FARKLI KALİTELERDEKİ DÜŞÜK C'lu Cr-Mo ÇELİKLERİNİN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

2014 YÜKSEK LİSANS TEZİ METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Habip DOĞAN

FARKLI KALİTELERDEKİ DÜŞÜK C'lu Cr-Mo ÇELİKLERİNİN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Habip DOĞAN

Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi Olarak Hazırlanmıştır

> KARABÜK Ocak 2014

Habip DOĞAN tarafından hazırlanan "FARKLI KALİTELERDEKİ DÜŞÜK C'lu Cr-Mo ÇELİKLERİNİN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yavuz SUN

Tez Danışmanı, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dak

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 16/ 01/ 2014

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

Başkan : Doç. Dr. Bilge DEMİR

Üye : Doç. Dr. Hayrettin AHLATCI (K

Üye : Doç. Dr. Yavuz SUN

İmzası (KBÜ) (KBÜ) (KBÜ)

...../...../2014

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof.Dr.Mustafa BOZ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

"Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim."

Habip DOĞAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI KALİTELERDEKİ DÜŞÜK C'lu Cr-Mo ÇELİKLERİNİN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Habip DOĞAN

Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

> Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yavuz SUN Ocak 2014, 106 sayfa

Bu tez çalışmasında; %2.25 Cr ve %1 Cr içeren Cr-Mo çeliklerinin mikroyapı ve korozyon özelliklerinde Cr içeriğinin ve ısıl işlemin etkisi incelenmiştir.

Orijinal ve ısıl işlem uygulanmış çeliklerin mikroyapı karakterizasyonu optik ışık mikroskobu (LOM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen çeliklerin oda sıcaklığı mekanik özellikleri sertlik ölçümleri ile belirlenmiştir. Metalografik olarak hazırlanan çeliklerin sertlik ölçümleri 500 g yük altında Vickers batıcı uca sahip Schimadzu HMV2 model mikrosertlik test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik test sonuçları sertlik değerlerinde farklılıklar sergilemiştir.

Korozyon deneyleri 35 g/l NaCl ve 27 ml/l HCl çözeltisi içerisinde belirli boyutlardaki numunelerin daldırılması ile ağırlık kaybı ölçülerek ve aynı çözeltide

potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Korozyon test sonuçlarına gore korozyon miktarı incelenen çeliklerin Cr içeriği ve ısıl işlem ile değişiklik göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Cr-Mo celikleri, korozyon, , mikroyapı ve mekanik özellikler.Bilim Kodu: 915.1.092

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren Sayın Doç. Dr. Yavuz SUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen, Konya Selçuk Üniversitesi öğretim üyesi, çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ACARER ve Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Arş.Gör. Engin ÇEVİK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Sevgili aileme maddi ve manevi hiçbir yardımı esirgemeden yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Soufo
Sayıa

KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
YÜKSEK SICAKLIK ÇELİĞİ	3
2.1. YÜKSEK SICAKLIK CrMo ÇELİKLERİ	
2.2. CrMo ÇELİK ÇEŞİTLERİ	
2.2.1. 0,5 Mo Çeliği	4
2.2.2. 1Cr-0,5Mo çeliği	4
2.2.3. 2,25Cr-1Mo Çeliği	4
2.2.4. %5,7 ve %9Cr'lu çelikler	4
2.2.5. Cr-Mo-V Çelikleri	4
2.2.6. Modifiye edilmiş Cr-Mo-V Çelikleri	5
2.3. KROM-MOLİBDEN ÇELİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE KULLANILDIKLARI YERLER	5
2.4. YÜKSEK SICAKLIK ÇELİKLERİNE UYGULANAN ÇÖKEL SERTLEŞMESİ	ME 11
2.5. CrMo ÇELİKLERİNDEKİ ÇÖKELTİLER	
2.5.1. Karbürler	16

	<u>Sayfa</u>
2.5.2. Krom Karbür Oluşumu	16
2.5.3. Sigma (σ) Fazı Oluşumu	16
BÖLÜM 3	23
KOROZYON	23
3.1. KOROZYON TÜRLERİ	26
3.1.1. Üniform Korozyon (Homojen Korozyon)	26
3.1.2. Çukur Korozyon	27
3.1.3. Galvanik Korozyon	28
3.1.4. Çatlak (Aralık) Korozyonu	28
3.1.5. Kabuk Altı Korozyon	29
3.1.6. Filiform Korozyonu	29
3.1.7. Seçimli Korozyon	30
3.1.8. Taneler Arası Korozyon	30
3.1.9. Erezyonlu Korozyon	31
3.1.10. Aşınmalı Korozyon	32
3.1.11. Gerilmeli Korozyon	32
3.1.12. Yorulmalı Korozyon	32
3.1.13. Kaçak Akım Korozyonu	33
3.1.14. Mikrobiyolojik Korozyon	33
3.2. KOROZYON HIZININ ÖLÇÜMÜ	34
3.2.1. Kütle Azalması Yöntemi	34
3.2.2. Lineer Polarizasyon Yöntemi	34
3.2.3. Alternatif Akım Empedans Ölçme Yöntemi	35
3.2.4. Tafel Ekstapolasyon Yöntemi	36
3.3. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN KOROZYON DİRENCİNE ETKİSİ	39
3.3.1. Karbon (C)	40
3.3.2. Krom (Cr)	40
3.3.3. Nikel (Ni)	41
3.3.4. Molibden (Mo)	41
3.3.5. Mangan (Mn)	41
3.3.6. Silisyum (Si)	42

3.3.7. Vanadyum (V)	
3.3.8. Tungsten (W)	
3.3.9. Bakır (Cu)	
3.4. KOROZYONUN ÖNEMİ	
3.5. KOROZYONU ÖNLEME TEKNİKLERİ	
3.5.1. Ortamın Değiştirilmesi	
3.5.2. Malzeme Seçimi	
3.5.3. Tasarım	
3.5.4. İnhibitör	
3.5.5. Kaplamalar	
3.5.5.1. Metalik Kaplamalar	
3.5.5.2. İnorganik Kaplamalar	
3.5.5.3. Kimyasal Dönüşüm ile Kaplamalar	
3.5.5.4. Organik Kaplamalar	
3.5.6. Anodik Koruma	
3.5.7. Katodik Koruma	
3.6. KOROZYON TESTLERİ	
3.6.1. Elektrokimyasal Teknikler	
3.6.2. Üç Elektrot Sistemi ve Önemi	51
BÖLÜM 4	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	
4.1. ANA MALZEME	
4.2. NUMUNE HAZIRLAMA	
4.3. ISIL İŞLEMLER	53
4.4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	55
4.4.1. Mikroyapı Karakterizasyonu	55
4.4.2. Mekanik Özellik Karakterizasyonu	56
4.5. KOROZYON DENEYLERİ	56
BÖLÜM 5	61
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	

5.1. MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU VE SERTLİK DENEYLERİ	61
5.2. KOROZYON DENEYLERİ SONUÇLARI	74
5.2.1. Daldırma Deneyi	74
5.2.2. Potansiyodinamik PolarizasyonDeneyi	82
BÖLÜM 6	86
GENEL SONUÇLAR	86
KAYNAKLAR	88
EK AÇIKLAMALAR A. MİKROYAPI VE SERTLİK DENEYİ VERİLERİ	93
EK AÇIKLAMALAR B. POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON	
GRAFİKLERİ	102
ÖZGEÇMİŞ	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Petrokimya endüstrisinde kullanılan malzemelerin ağırlıklarına göre dağılımı	5
Şekil 2.2.	Cr ve CrMo eklenmiş çeliklerin su verilip temperlendikten sonra akma dayanımlarına etkisi	6
Şekil 2.3.	Cr ve CrMo eklenmiş çeliklerin su verilip temperlendikten sonra kırılma tokluğuna etkisi	6
Şekil 2.4.	Cr ve Mo eklenmiş çeliklerin mekanik özelliklerindeki değişimler	7
Şekil 2.5.	Sıcaklığın etkisiyle mikroyapı değişimleri	8
Şekil 2.6.	Aşırı doymuş katı çözeltinin elde edilme olanakları	1
Şekil 2.7.	Çökelme formlarının şematik görüntüsü	3
Şekil 2.8.	X 22CrMoV 121 çeliğinde karbürlerin çökelmesi 1	4
Şekil 2.9.	10 NiCrWTi 3615 çeliğinde intermetalik bağlantıların çökelmesi 1	5
Şekil 2.10.	X 10 NiCrWTi 3615 çeliğinde intermetalik bağlantıların çökelmesi 1	5
Şekil 2.11.	Alaşım elementlerinin karbür yapma eğilimleri 1	17
Şekil 2.12.	980 °C'de yeniden östenitlenen numunelerde çökeltilerin karakteri ve kompozisyonu	8
Şekil 3.1.	HCI ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal olaylar	25
Şekil 3.2.	Homojen korozyonun şematik şekilde gösterimi2	27
Şekil 3.3.	Oyuklaşma ile oluşan bir korozyon hücresi	27
Şekil 3.4.	Galvanik korozyonun şematik gösterimi	28
Şekil 3.5.	Aralık korozyonu şematik gösterimi	29
Şekil 3.6.	Filiform korozyonun şematik gösterimi	30
Şekil 3.7.	Seçimli korozyonun şematik gösterimi.	30
Şekil 3.8.	Taneler arası korozyonun meydana geldiği bölge	31
Şekil 3.9.	Erezyonlu korozyonun şematik gösterimi	31
Şekil 3.10.	Gerilmeli korozyonun şematik gösterimi	32
Şekil 3.11.	Yorulmalı korozyonun şematik gösterimi	33
Şekil 3.12.	Lineer polarizasyon yöntemi ile Rp bulunması	35
Şekil 3.13.	Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	37

Şekil 4.1.	Boru numune ve metacut metkom kesme diski ile kesilmiş 10 mm kalınlıktaki malzeme	53
Şekil 4.2.	Metacut metkon kesme cihazı	53
Şekil 4.3.	Isıl işlemlerde kullanılan Magma Therm marka sıcaklık kontrollü elektrikli direnç fırını	54
Şekil 4.4.	Mikroyapı incelemelerinde kullanılan Leica DM ILM model optik ışık mikroskobu	55
Şekil 4.5.	Schimadzu marka HMV model mikrosertlik cihazı	56
Şekil 4.6.	Potansiyostatik yöntemle çalışan statik korozyon deney düzeneği	57
Şekil 4.7.	Statik korozyon hücresi	58
Şekil 4.8.	Potansiyodinamik/Polarizasyon deneylerinde kullanılan potansiyostatik yöntemle çalışan statik korozyon deney düzeneği	59
Şekil 4.9.	MBTU marka ultrasonik temizleme cihazı	60
Şekil 4.10	Precisa marka XS220A model 0.1 mg hassasiyete sahip dijital terazi	60
Şekil 5.1.	2,25 Cr'lu Orijinal çeliğin optik mikroskop görüntüsü (40x)	61
Şekil 5.2.	2,25 Cr'lu Orijinal çeliğin SEM görüntüsü	62
Şekil 5.3.	2,25 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış 650 °C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x)	63
Şekil 5.4.	2,25 Cr'lu 900 °C'de östenitleme işlemi uygulanmış 650 °C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x)	63
Şekil 5.5.	2,25 Cr'lu 960 °C'de östenitleme işlemi uygulanmış 650 °C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x)	64
Şekil 5.6.	2,25 Cr'lu 1sıl işlem görmüş çeliğin SEM görüntüsü (Ös 960 °C Ts 710 °C)	65
Şekil 5.7.	1 Cr'lu Orijinal çeliğin optik mikroskop görüntüsü (40x)	66
Şekil 5.8.	1 Cr'lu Orijinal çeliğin SEM görüntüsü	66
Şekil 5.9.	1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış 650 °C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x)	67
Şekil 5.10	1 Cr'lu 900 °C'de östenitleme işlemi uygulanmış 650 °C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x)	67
Şekil 5.11	1 Cr'lu 960 °C'de östenitleme işlemi uygulanmış 650 °C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x)	68
Şekil 5.12	1 Cr'lu 1sıl işlem görmüş çeliğin SEM görüntüsü (Ös 0 °C Ts 710 °C)	69
Şekil 5.13	2,25 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi	70

Şekil 5.14.	2,25 Cr'lu 900 °C'de östenitlenmiş çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi	. 71
Şekil 5.15.	2,25 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi	71
Şekil 5.16.	1 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi	. 72
Şekil 5.17.	1 Cr'lu 900 °C'de östenitlenmiş çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi	. 73
Şekil 5.18.	1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi	.73
Şekil 5.19.	72 saat solüsyonda tutulan 2,25 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin alan kayıpları	. 74
Şekil 5.20.	72 saat solüsyonda tutulan 2,25 Cr'lu 900 °C'de östenitlenmiş çeliklerin alan kayıpları	. 75
Şekil 5.21.	72 saat solüsyonda tutulan 2,25 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin alan kayıpları	. 76
Şekil 5.22.	72 saat solüsyonda tutulan 1 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin alan kayıpları	. 77
Şekil 5.23.	72 saat solüsyonda tutulan 1 Cr'lu 900 °C'de östenitlenmiş çeliklerin alan kayıpları	. 77
Şekil 5.24.	72 saat solüsyonda tutulan 1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin alan kayıpları	. 78
Şekil 5.25.	2,25 Cr'lu çeliklerin korozyon deneyi sonrası kesitlerinden alınan SEM görüntüleri	. 79
Şekil 5.26.	2,25 Cr'lu Ös 900°C-Ts 650°C çeliğin korozyon deneyi sonrası kesitinden alınan EDS analizi	. 79
Şekil 5.27.	2,25 Cr'lu orijinal çeliğin korozyon deneyi sonrası kesitinden alınan EDS analizi	. 80
Şekil 5.28.	1 Cr'lu çeliğin korozyon deneyi sonrası kesitinden alınan SEM görüntüleri	81
Şekil 5.29.	1 Cr'lu Ös 960°C-Ts 690°C çeliğin korozyon deneyi sonrası kesitinden alınan EDS analizi	. 81
Şekil 5.30.	2,25 Cr'lu 960°C'de östenitlenmiş farklı sıcaklıklarda 12 saat temperlenmiş çeliklerin icorr değerlerine bağlı korozyon grafiği	. 82
Şekil 5.31.	2,25 Cr'lu 900°C'de östenitlenmiş farklı sıcaklıklarda 12 saat temperlenmiş çeliklerin icorr değerine bağlı korozyon grafiği	. 83
Şekil 5.32.	2,25 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış farklı sıcaklıklarda 12 saat temperlenmiş çeliklerin icorr değerine bağlı korozyon grafiği	. 83

Şekil 5.33. 1 te	Cr'lu 960°C'de östenitlenmiş farklı sıcaklıklarda 12 saat emperlenmiş çeliklerin icorr değerine bağlı korozyon grafiği 8-	4
Şekil 5.34. 1 te	Cr'lu 900°C'de östenitlenmiş farklı sıcaklıklarda 12 saat mperlenmiş çeliklerin icorr değerine bağlı korozyon grafiği	4
Şekil 5.35. 1 te:	Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış farklı sıcaklıklarda 12 saat mperlenmiş çeliklerin icorr değerine bağlı korozyon grafiği	5
Şekil Ek A.1. görüntüleri	2,25 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin optik mikroskop	4
Şekil Ek A.2. görüntüleri	2,25 Cr'lu 900 °C'de östenitlenmiş çeliklerin optik mikroskop	5
Şekil Ek A.3. mikroskop gör	2,25 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin optik rüntüleri	б
Şekil Ek A.4. görüntüleri	1 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin optik mikroskop	7
Şekil Ek A.5. görüntüleri	1 Cr'lu 900 °C'de östenitlenmiş çeliklerin optik mikroskop	8
Şekil Ek A.6. görüntüleri	1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin optik mikroskop 9	9
Şekil Ek B.1.	2,25 Cr'lu 960°C'de östenitlenmiş çeliklerin polarizasyon eğrileri 10	3
Şekil Ek B.2.	2,25 Cr'lu 900°C'de östenitlenmiş çeliklerin polarizasyon eğrileri 10	3
Şekil Ek B.3. eğrileri	2,25 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin polarizasyon	4
Şekil Ek B.4.	1 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin polarizasyon eğrileri 10	4
Şekil Ek B.5.	1 Cr'lu 900°C'de östenitlenmiş çeliklerin polarizasyon eğrileri 10	5
Şekil Ek B.6. eğrileri	1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin polarizasyon 10	5

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Çökelmeyle sertleştirilebilen demir alaşımları ve çökelme fazları	12
Çizelge 2.2.	Krom karbür çökelmesinin karbon içeriği, zaman ve sıcaklığa bağlılığı.	17
Çizelge 3.1.	Çeliğe alaşım elementlerinin etkileri	43
Çizelge 3.2.	Ortama göre malzemenin kullanımı	45
Çizelge 4.1.	Çeliklerin kimyasa bileşimleri	52
Çizelge 4.2.	Çeliklerin gruplara ayrılması	54
Çizelge 5.1.	2.25 Cr'lu ısıl işlem görmüş çeliğin EDS analizi (Ös 0°C Ts 710°C)	55
Çizelge 5.2.	İncelenen çeliklerin oda sıcaklığındaki orijinal sertlik değerleri	59
Çizelge Ek A sertlik değer	A.1. 2,25Cr'lu numunelerin farklı ısılişlem koşullarından sonraki leri10)0
Çizelge Ek A sertlik değer	A.2. 1 Cr'lu numunelerin farklı ısılişlem koşullarından sonraki leri10)1

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- $Cr_{e\varsigma} \hspace{0.1in}: krom \hspace{0.1in} e\varsigma de \v gerlili \v gi$
- Cr : krom
- Mo : molibden
- V : vanadyum
- Nb : niobyum
- Ti : titanyum
- ^oC : santigrat derece
- J : joule(enerji birimi)
- Ni : nikel
- µm : mikrometre
- NaCl : sodyum klorür
- HCl : hidroklorik asit
- Fe : demir
- N : azot
- Na : sodyum
- Ni : nikel
- C : karbon
- G : ağırlık kaybı (gr)
- d : malzeme yoğunluğu (gr/cm3)

KISALTMALAR

- SEM : Scanning electron microscopy (Taramalı elektron mikroskobu)
- EDS : Electron diffraction scanning (Elektron diffraksiyon taraması)
- ITAB : Isı tesiri altında kalan bölge
- AISI : American iron and steel institute (Amerika demir ve çelik enstitüsü)
- DIN : Deutch industrie normen (Alman endüstri normları)
- TS : Türk standardı

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bilim insanlarının üzerinde çalıştığı önemli konulardan biri de enerji ve verimliliğinin arttırılmasıdır. Günümüzde enerji santralleri önemli enerji üretim tesisleridir. Bu tesislerin verimli ve uzun ömürlü olması ise üretim ve iletim hatlarında kullanılacak olan malzemeler ile mümkündür. Enerji santrallerinde bir malzemenin güvenli bir şekilde kullanımı için, malzeme, belirli bir ömre sahip ve çalışma koşullarına uygun olmalıdır.

Enerji santralleri ve petrokimya endüstrisi için yüksek kaliteli malzemeler kullanılsa da sürünme ve yorulma ve bunun gibi durumlara bağlı olarak metalurjik bozulmanın farklı formları yüksek sıcaklıkta uzun süreli operasyonlar sırasında parçaları ve bileşenleri etkileyebilir. Buhar türbinleri, enerji santralleri ve petrokimya tesislerinin ömrünü uzatmak ve yüksek güvenilirliği garanti altına almak ömür değerlendirme teknolojisi, planlanmış tamir faaliyetleri, dönüşüm, modifikasyon yapma ve sabit bir güç kaynağı elde etmek için yapı bileşenlerinin geliştirilmesini gerekmektedir.

Petrol rafineleri, kimya endüstrisi ve elektrik güç üretim istasyonlarının imalatında Krom-Molibden alaşımlı (Cr-Mo) çelikler kullanılmaktadır. Petrol endüstrisinde kullanılan 2,25Cr-1Mo-V çeliği yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışmaktadır. Düşük termal genleşme katsayısına sahip bu çelikler, yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışacak daha yüksek sürünme ve korozyon direnci için tasarlanır. Bu çeliklerin özellikleri Cr, Mo ve Ti ve Nb gibi güçlü karbür yapıcı elementlerin ilavesi ile kontrol edilir. Bütün metalik malzemelerde olduğu gibi, uzun süre servis sıcaklığında gerilmeye maruz kalması ile Cr-Mo çeliklerin mekanik özellikleri bozunma sergiler. Yüksek sıcaklık uygulamalarındaki bu çeliklerin özelliklerindeki ana bozunma sebebi sürünme deformasyonu ile ilişkilidir.

Günümüze kadar bu çeliklerden imal edilmiş ve halen kullanılmakta olan tesislerde karşılaşılan en önemli problemler ise, temper gevrekliği, yeniden ısıtma çatlağı, korozyon, oksidasyon, sülfürleşme, hidrojen atağı ve özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarda karşılaşılan Tip IV hasarı (Type IV failure) olarak sıralanır. Malzemenin mikroyapısı ve bileşenleri malzemenin mekanik özelliklerini özellikle sürünme, yüksek sıcaklıkta çekme ve darbe dayanımını ve kaynak kabiliyetini etkilemektedir.

Literatürde, ve kaynaklı bağlantılarının mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmada, petrol endüstrisinde, özellikle hidrokrakır tesislerin imalatında kullanılan 2,25Cr-1Mo-V çeliğinin aşınma ve korozif aşınma özelliklerine etkisi incelenecektir.

Bu çalışma, daha sonra yapılacak olan özellikle ömür tayini konusundaki çalışmalara ışık tutacaktır. Bu çalışma ile ayrıca, Ülkemizde aşınma ve korozif aşınma alanında faaliyet gösteren firmalarla, 2,25Cr-1Mo-V çeliklerini üreten ve kullanan firmalara edinilen bilgi ve deneyimler aktarılarak bu alanda uluslararası piyasada rekabet gücünün arttırılması amaçlanmaktadır. Bu çalışma endüstriyel ölçekte oluşturacağı katma değerin yanında, bilimsel açıdan da önemli sonuçları olacaktır.

Bu çalışmada 2,25Cr 1Mo ve 0,1V içeren çeliklerin farklı ısıl işlem koşullarına bağlı olarak farklı mikroyapıya sahip olmaları sağlanmış ve bu farklı mikroyapının bu malzemenin aşınma ve korozif aşınma davranışları üzerine etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2

YÜKSEK SICAKLIK ÇELİĞİ

Sıcağa dayanıklı çelik olarak, genellikle 400 °C'nin üzerinde kullanılan alaşımsız ve alaşımlı çelikler anlaşılır. Tüm sıcağa dayanıklı malzemeler içerisinde, daha fazla kullanım alanına sahip olduklarından ve büyük ölçüde standartlaştırıldıkları için, sıcağa dayanıklı çelikler sıcakta kullanılan diğer malzemelere nazaran daha fazla önem taşır. Sıcağa dayanıklı çelikleri, alaşımsız ve düşük alaşımlı çelikler, sıcağa dayanıklı krom çelikleri ve yüksek sıcaklığa dayanıklı östenitik çelikler olarak, üç ana gruba ayırmak mümkündür. Böylece, bu amaçla kullanılabilecek çelik türlerinin alaşım tipleri hakkında da sınıflandırma yapılmış olmaktadır.

2.1. YÜKSEK SICAKLIK CrMo ÇELİKLERİ

Krom-Molibden çelikleri, petrol rafineleri, kimya endüstrisi, elektrik güç üretim istasyonları için ısı değiştiriciler, ısıtma kazanları, basınçlı kazanlar, hidrokraking tüpleri ve boru imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çeliklerin en önemli avantajı krom ve molibden ilavesi ile geliştirilmiş sürünme dayanımı ve krom ilavesi ile iyileştirilmiş korozyon direncine sahip olmalarıdır. Krom-molibden çeliklerin sürünme dayanımı ferrit matris içerisinde karbon, molibden ve kromun oluşturduğu katı eriyik mukavemetlenmesi ve karbürlerin neden olduğu çökelme sertleşmesinden kaynaklanmaktadır.

2.2. CrMo ÇELİK ÇEŞİTLERİ

Krom-molibden çelikleri 0,5Mo'li çelik, 1Cr-0,5Mo çeliği, 2,25Cr-1,0Mo çeliği, %5, 7 ve 9Cr'lu çelikler, Krom-Molibden-Vanadyum çelikleri ve modifiye edilmiş Krom-Molibden çelikleri olarak gruplandırılır.

0,5Mo'li çelik, %0,15 C içerir ve 455 °C'de boru ve ısıtıcı tüp imalatında kullanılır. Bu sıcaklığın üzerinde, küreselleşme ve grafitleşme oluşması muhtemel hasarları artırabilir. Bu çeliklerin daha yüksek sıcaklıklarda kullanımı grafitleşmeden dolayı durdurulmuştur. Kromlu çelikler grafitleşmeye karşı yüksek dirençli ve bu nedenle 455 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanım için tercih edilebilir.

2.2.2. 1Cr-0,5Mo Çeliği

1Cr-0,5Mo çeliği, 510 °C veya 540 °C servis ortamında çalışacak boru, krakır ve boyler tüplerin imalatı için kullanılır. Buna benzer olarak 1,25Cr-0,5Mo çeliği 590 °C'de kullanılır [1,2].

2.2.3. 2,25Cr-1,0Mo Çeliği

2,25Cr-1,0Mo çeliği, 0,5Mo, 1Cr-0,5Mo ve 1,25Cr-0,5Mo çeliklerinden daha iyi oksidasyon ve sürünme direncine sahiptir. Hidrojen içermeyen ortamlarda 650 °C sıcaklıklarda, hidrojen içeren ortamlarda ise 480 °C'de kullanılır [2].

2.2.4. %5, 7 ve 9Cr 'lu Çelikler

%5, 7 ve 9Cr 'lu çelikler, düşük krom içeren çeliklere göre daha düşük sürünme direncine sahiptir. Bu çeliklerin krom miktarı arttıkça oksidasyon direnci de artar [2-4].

2.2.5. Cr-Mo-V Çelikleri

Krom-Molibden-Vanadyum Çelikleri, daha yüksek karbon içeren bu çelikler normalize ve temperlenmiş yada su verilmiş ve temperlenmiş halde kullanılırlar. Yüksek akma ve sürünme dayanımından dolayı bu çelikler cıvata, gaz türbinlerindeki kompresör tekerleri, buhar türbini rotorları, ve 540 °C'de çalışacak diğer parçaların imalatında kullanılır. En yaygın düşük alaşım kompozisyonu %1Cr, %1Mo ve %0,25V içerir.

2.2.6. Modifiye Edilmiş Cr-Mo Çelikleri

Modifiye edilmiş Krom-Molibden çelikleri kendi arasında üç grupta incelenebilir. Bunlar; V, Ti ve B ile modifiye edilmiş 3Cr-1Mo çeliği, V ve Nb ile modifiye edilmiş 9Cr-1Mo çeliği ve V, Ti ve B ile modifiye edilmiş 2,25Cr-1Mo çeliğidir [3]. 1960'larda günümüze petrokimya endüstrisinde kullanılan malzemelerin kullanım ağırlıklarına göre dağılımı Şekil 2.1.'de görülmektedir [5].



Şekil 2.1. Petrokimya endüstrisinde kullanılan malzemelerin ağırlıklarına göre dağılımı [5].

2.3. KROM-MOLİBDEN ÇELİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE KULLANILDIKLARI YERLER

Petrokimya endüstrisinde ve güç jeneratör istasyonlarında sıklıkla kullanılan düşük alaşımlı yüksek dayanımlı Cr-Mo çelikleri, düşük termal genleşme katsayısına sahiptirler ve yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışacak daha yüksek sürünme ve korozyon direnci için tasarlanır. Bu çeliklerin özellikleri Cr, Mo ve Ti ve Nb gibi güçlü karbür yapıcı elementlerin ilavesi ile kontrol edilir. Bütün metalik malzemelerde olduğu gibi, uzun süre servis sıcaklığında gerilmeye maruz kalması ile Cr-Mo çeliklerin mekanik özellikleri bozunma sergiler. Yüksek sıcaklık uygulamalarındaki bu çeliklerin özelliklerindeki ana bozunma sürünme deformasyonu ile ilişkilidir [6].



Şekil 2.2. Cr ve CrMo eklenmiş çeliklerin su verilip temperlendikten sonra akma dayanımlarına etkisi [7].

%1 Cr eklenmesiyle akma dayanımı %50 artmış ve %25 Mo eklenmesiylede malzemenin çapı 100 mm'den 500 mm'ye çıkartılmıştır.



Şekil 2.3. Cr ve CrMo eklenmiş çeliklerin su verilip temperlendikten sonra kırılma tokluğuna etkisi [7].



Şekil 2.4.' de Cr ve CrMo eklenen çeliklerin farklı karbon içeriklerindeki mekanik özellikleri görülmektedir.

Şekil 2.4. Cr ve Mo eklenmiş çeliklerin mekanik özelliklerindeki değişimler [7].

Yüksek dayanım ve yüksek çentik darbe enerjisi için istenen kimyasal bileşim diyagram sağ üst köşesinden anlaşılmaktadır. %1 Cr ilavesiyle sade karbonlu çelikte mekanik özelliklerde iyileşme gözlenirken ilave olarak %0,25 Mo eklenerekte yüksek dayanım ve tokluk değerlerine ulaşılmıştır.

Sıcağa dayanıklı çeliklerde ve süper alaşımlarda olduğu gibi, yüksek sıcaklıklarda malzeme karakteristiğini iyileştirmek için çok sık izlenen yol, hem sıcakta dayanımı ve hem de oksidasyon dayanımını iyileştiren alaşımlama işlemidir. Baz komponentlerin seçilmesiyle, esas olarak ergime sıcaklığı ve sürünme dayanımını etkilemenin yanında, alaşımların kullanım sıcaklığını ergime sıcaklığının yaklaşık % 80`ine kadar arttırabilen özel elementler ilavesi de mümkündür. Yapısal olarak, katı çözelti ve ince disperse olmuş fazlar, farklı düzene sahiptirler ve müştereken etki yaparlar.

Alaşım elementi ilavesiyle rekristalizasyon sıcaklığı ne kadar fazla yükseltilebilirse, sürünme karakteristiği üzerine katı çözelti teşekkülünün etkisi o kadar iyi olur. Alaşım atomları tercihli olarak dislokasyonların çevresinde toplanırlar ve bunların difüzyon katsayısı ne kadar düşükse, dislokasyonlan o kadar kuvvetli engellerler (katı çözelti dayanıklaşması). Bu bakışa göre, östenitik ana yapılı çeliklerde de, östenitteki difüzyon katsayısı aynı sıcaklıktaki ferrite nazaran daha düşük olduğundan, daha üstün durumdadırlar.

CrMo çeliğinin sürünme dayanımı, normalize durumda, ferrit, beynit ve/veya martenzitik bir mikroyapıda kararlı çökeltirlerin oluşumuna bağlıdır. Çökeltiler tane sınırlarında blok oluşturarak kayma düzlemlerinin kaymasını engelleyerek arzu edilen sürünme dayanımını sağlarlar. Sürünmede, başlangıç olarak, çökelmiş karbürlerin yapısal dönüşümlerini, birleşmesini ve karbürlerin çözünmesini içerir. Bu olay, sürünmenin ileri safhasında boşlukların ve mikro çatlakların oluşmasıyla sonuçlanır (Şekil 2.5) [1]. Geçmişte birçok çalışma, mikroalaşım elementinin östenitte çözünmesini belirlemek üzerine yapılmıştır. Son yıllarda, bileşenlerin kalan ömrünün tahmininde metodolojilerin geliştirilmesi için endüstri büyük önem vermiştir. Bundan dolayı da bu çeliklerin sürünme, yüksek sıcaklıkta çekme ve darbe dayanımları ile bu dayanımlara etki eden mikroyapı ve bileşenleri üzerine literatürde bir çok çalışma mevcuttur [6-8,9,10].



Şekil 2.5. Sıcaklığın etkisiyle mikroyapı değişimleri [1].

Rafinerilerde, hem hidrojenin desülfürizasyonu hem de daha ağır hidrokarbonların daha hafif moleküllere parçalanması için reaktörler ve basınçlı kaplara gereksinim duyulur. Bu işlem yüksek sıcaklıklarda (450 °C) ve yüksek basınçta (100 kg/cm²) hidrojen atmosferinde gerçekleşir. CrMo alaşımlı çelikler yüksek sıcaklıklara ve basınca karşı kullanılırlar ve bu gereksinimleri karşılamak için geliştirilirler. Beşinci kuşak çelikler olan Vanadyumla modifiye edilmiş CrMo çelikleri ilk olarak 1995'de kullanılmıştır. Günümüz rafineri ihtiyaçlarında kullanılan bu çelikler geniş et kalınlıklı ekipmanlar için ya dövmeyle ya da levhadan üretilir.

% 2.25-3.8 krom içeren CrMo alaşımları 1920'de Almanya'da 28-70 MPa basınç aralıklarında çalışacak Hidrogenation plant reaktörde kullanılmış ve Birinci nesil çelik olarak adlandırılmıştır.

İkinci nesil çelikler 1960'ların ortalarından 1970'lere kadar modifiye edilerek 10 °C'de 54 J tokluğa sahiptir ve modern hidro proses reaktörlerin imalatında kullanılmıştır. Temper gevrekliği için herhangi bir gözlemde bulunulmamıştır.

Üçüncü nesil çelikler, 1970-1980 arası, impüritelerin kontrolü vurgulanmış ve J faktörü, temper gevrekliğin kontrolü için 180'e sınırlandırılmıştır. Tokluk -18 °C'de 54 J değerlerine kadar çıkartılmıştır.

Dördüncü nesil çelikler, 1980-1990 arası, iyileştirlmiş temper gevrekliği J faktörünün 100'e sınırlandırılmasıyla karakterize edilmektedir. Tokluk özellikleri -32 °C'de 54 J'e kadar iyileştirilmiştir.

Beşinci nesil çelikler, 1990'ların ortalarından başlayarak geliştirilmiş tokluk değerleri -40 °C de 54 J 'e kadar çıkartılmıştır. Ek olarak 2.25Cr-1Mo-0.25V çeliği aşağıda belirtilen iyileştirilmiş özellikleriyle çelik tedarikçileri tarafından geliştirilmiştir.

- Yüksek sıcaklıklarda yüksek çekme özellikleri
- İyileştirilmiş hidrojen atağı direnci
- Geliştirilmiş sürünme dayanımı özellikleri
- Hidrojen ayrışmasına düşük hassasiyeti [11].

CrMo çeliğinin esas metalin yanı sıra kaynak metali ve ITAB da büyük önem arz eder. CrMo çeliğinin gerek kaynak metali ve ITAB'ında ve gerekse ısıl işlem süresince karbür çökeltileri, hidrojen hasarında ve sürünme direncinde önemli rol oynar. Bu nedenle, kaynak ve ısıl işlem süresince çökelti gelişimini ölçmek için mikroyapının kontrolü ve mikroyapı ve mekanik özellikler arasında teorik ilişki kurulması çok önemlidir.

Niyobyum, titanyum ve vanadyum içeren modifiye edilmiş CrMo çeliklerinde mikro alaşım elementleri tane inceltmek ve dayanım arttırmak için kullanılır. Bu mikroalaşım elementleri karbürler, nitrürler ve karbonitrürleri oluştururlar. Çökeltilerin tipleri karbon ve azot ile diğer alaşım elementlerin miktarlarına bağlıdır. Titanyum nitrür (TiN) en kararlı olanlarıdır ve demirin ergime sıcaklığının üzerinde çözünme sıcaklığına sahip olarak bilinir. Titanyumkarbür içeren diğer çökeltiler daha düşük çözünme sıcaklığına sahiptir fakat bu, alaşım elementi miktarıyla değişir. Alaşım miktarına ve ısıl işleme bağlı olarak farklı miktarlarda farklı tip çökeltiler oluşur. Bunlar; M_7C_3 , M_5C_2 , Mo_2C , NbC, NbN, VN, M_6C , $M_{23}C_6$ ve Cr_3C olarak yazılan karbür ve nitrürlerdir [12,16]. Ayrıca yine sürünme direncinin önemli olduğu uygulamalarda kullanılan %15 Cr ve W ve Co içeren çeliklerde dayanım artırma mekanizmasında etkin rol oynayan γ -fazı bulunmaktadır [4].

Nawrocki vd. geleneksel 2,25Cr-1Mo çeliğini HCM₂S olarak adlandırılan yeni ferritik çelikle gerilim giderme çatlağı hassasiyeti karşılaştırmasını yapmışlardır [13]. Çalışmada Gleeble termal simülatörü kullanarak iri taneli ITAB yapısı elde etmişlerdir. Bu mikroyapı üzerinde metalografik ve mekanik karakterizasyon çalışmalar neticesinde HCM₂S yeni ferritik çeliğin 2,25Cr-1Mo çeliğine göre gerilim giderme çatlağına karşı daha duyarlı olduğu yazarlar tarafından ifade edilmektedir. Yazarlar bunun nedeninin HCM₂S yeni ferritik çeliğin içerisinde bulunan güçlü karbür yapıcı alaşım elementlerinden V' un varlığına atfetmektedirler. C.G. Pigrova da, düşük alaşımlı Cr-Mo-V çeliğinde 450-700 °C arasındaki sıcaklıklarda temperlenmesiyle demir ve kromca zengin M₃C ve vanadyumca zengin MC karbürlerin oluştuğunu rapor etmiştir [12].

2.4. YÜKSEK SICAKLIK ÇELİKLERİNE UYGULANAN ÇÖKELME SERTLEŞTİRMESİ

Östenitik çeliklerde, çökelme sertleştirilmesi uzun zamandan beri teknik olarak kullanılmakta ve bu konuda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Çizelge 2.1.'de, çeliklerde çökelme sertleştirilmesinde bulunması gerekli olan alaşım elementleri içeren çelik bileşimleri ve çökeltiler örnek olarak verilmiştir.

Çeliklerde çökelme sertleşme olanağı sınırlıdır ve düşen sıcaklıkla birlikte katı çözelti içersinde alaşım elementlerinin çözünebilirliğin azalmasına dayanır. Çözeltiye alınmış katı çözelti, ani soğumayla aşırı doymuş halde geldikten sonra, dinlendirme yapılarak çökelen partiküllerle dayanım arttırılır. Şekil 2.6'de aşırı doymuş katı çözelti elde etme olanakları verilmiştir. Çökelme ile dayanım arttırmada erişilebilecek özellikler için, yöntemin yanında özellikle çökelen partiküllerin büyüklüğü, sayısı, formu ve dağılımı oldukça önemlidir. Aşırı doymuş çözeltinin durumu, özellikle boş yerler, dislakasyonlar, küçük ve büyük açı tane sınırları gibi kafes hatalarının sayısı ve dağılımı, çökelme seyrinin büyük ölçüde etkiler. Ayrıca, gerekli çözme tavlamasının sıcaklığı ve ani soğutmanın hızı da önemlidir.

Şekil 2.6.'de şematik olarak I'den III'e kadar ikili soğutma sisteminde soğutmanın koşullarını, sıcaklık değerine göre, aynı soğutma hızlarında ve değişik boşyer konsantrasyonunda vermektedir. Burada belirtilen II işleminde, massiv (b) ya da martensitik (c) dönüşüm meydana gelir. I'de ise yüksek dislakasyon yoğunluğu mevcuttur. belirtilen II işleminde, massiv (b) ya da martensitik (c) dönüşüm meydana gelir. I'de ise yüksek dislakasyon yoğunluğu mevcuttur.



Şekil 2.6. Aşırı doymuş katı çözeltinin elde edilme olanakları [14].

	Bileşim Ağırlığı									Çökelmeler		
elik	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Co	Mn	Si	Р	С	Diğer	-
Q Q												
	Fe-Cr-Ni Martensitik Alaşımlar											
1	4	17	-	-	-	-	-	-	-	0,05	4Cu 0,3 Nb	Cu
2	6	15	-	-	0,75	-	-	-	-	0,03		Ti bağlantısı
3	3,5	14	2	-	0,4	-	-	-	-	0,03		Chi ve Lavas fazı
4	12	5	3	0,3	-	-	-	-	-	0,02		Bilinmiyor
	Fe-Cr-Ni Yarı Östenitik Alaşımlar									Khm(Ni,Al)		
5	7	17	0	1,2	-	-				0,05		Düzenli Durum
6	7	17	2,5	1,2	-	-				0,5		Beta-NiAl,Ni ₃ Al
	Fe-Cr-Ni Östenitik Alaşımlar											$M_{23}C_6$, Cr_2N
7	12	20					2	2	02	0.4	0.1 N	Ni. Ti o fazı
/	12	20	-	-	-	-	2	2	0,2	0,4	0,1 1	11311,0-1421
8	20	20	-	-	3	-	2	-	-	0,06	0,1 Zr	TiB ₂ ,TiC,M ₂₃ C ₆
9	20	20	-	1	2	-	2	-	-	0,06	0,8 B 0 1 Zr	Ni ₃ Ti,σ-fazı TiC M ₂₂ C AIN
				Fe-	Cr Ma	artens	sitik A	\laş	amla	ır	0,1 21	
								-				
10	20	-	-	0,2	1,5	0				0,02	0,4 Nb	Ni ₃ Ti
11	18	-	5	-	0,4	8				0,02		Ni ₃ TiNi ₃ Mo, Fe ₂ (Ni ₃ Co)
	Fe-Ni Yarı Östenitik Alaşımlar											
12	25	-	-	2,5	1,5					0,2	0,4 Nb	Ni ₃ Ti,Laves-Fe ₂ Ti
	Fe-Cr Martensitik Alasımlar											
				- •								
13	-	14,5	5	-	-	13,5				0,15	0,5 V	Laves –Fe ₂ Mo,Chi - fazı

Çizelge 2.1. Çökelmeyle sertleştirilebilen demir alaşımları ve çökelme fazları [14].



Şekil 2.7. Çökelme formlarının şematik görüntüsü [14].

Sertleştirilmiş çeliğin özelliklerine, dönüşümün her etabı ayrı etki yapar. Denge fazının teşekkülüne kadar, değişik kademeler meydana gelir ;

Aşırı doymuş \Rightarrow toplanma \Rightarrow bölge \Rightarrow Metastabil \Rightarrow Dengekatı çözeltioluşumugeçiş fazıfazı

En sondan evvelki etaptaki aşamalar, çoğu zaman yüksek dayanıma sahiptir. Kuskusuz her çökelmede, tüm ara kademeler görülebilir. Örneğin, çeliklerde son teşekkülü pek az durumlarda ortaya çıkmaktadır.

Şekil 2.7'de, çökelmelerin morfolojik seyrişematik olarak verilmiştir. Ia-Id₂ sıra işleminde sürekli çökelme, lokalize olarak tane sınırlarında ya da matrikste meydana gelmektedir. Örneğin, Ib durumu Şekil 2.8.'de verilmiştir. Burada, 710 °C'de 3,5 saat çökelme işleminden sonra, tane sınırlarında kaba M_7C_3 karbürü ve matriks içersinde $M_{23}C_6$ karbürü meydana gelir.

Süreklilikte, bir geçiş fazı olabilir ya da olmaz (Ib ve Ic). Koherant metastabil geçiş fazının mevcut olmasında, daha çok diğer formlardaki koherant olmayan denge fazlarının ortaya çıkmasıyla yok olur. Metastabil γ' -fazı η -fazının teşekkülü ile yok olur. Kaba lokalize olmuş partiküller, G-fazı olarak tanımlanır. Lokalize fazların görülmesi, genellikle matrikste fakirleşme ile bağlantılıdır ve çevresinde ince dağılmış sürekli çökelme meydana gelir. Bu duruma gerçek bir örnek olarak, Şekil 2.9.'nun yanında Şekil 2.10'de verilmiştir. Şekil 2.10.'de, tane sınırlarında çok kuvvetli olarak γ '-fazı çökelmektedir.

Artan sıcaklıkla birlikte, denge fazı düzene girer ve kabalaşır (Id₂). Metastabil koherant faz yardımıyla kafes gerilmeleri, hücresel ya da süreksiz çökelme meydana getirebilir. Bu esnada matris rekristalize olur (Id₂ ila f) ve nihai olarak (yüksek sıcaklıkta yada çok uzun dinlendirme sürelerinde) keza denge fazı da düzene girer (Ig).



Şekil 2.8. X 22CrMoV 121 çeliğinde karbürlerin çökelmesi [14].



Şekil 2.9. X 10 NiCrWTi 3615 çeliğinde intermetalik bağlantıların çökelmesi [14].



Şekil 2.10. X 10 NiCrWTi 3615 çeliğinde intermetalik bağlantıların çökelmesi [14].

Sürekli çökelme, eğer sürekli olmayan çökelme çekirdeği teşekkül ederse mükemmelden sapar. Bu durumda, II formunda çökelme gerçekleşir. Matristeki rekristalizasyonun yanında, bileşim değişmeleriyle martenzit dönüşümü de meydana gelebilir. Bu durum, öncelikle karbon ve kromun çökelmesiyle martensit noktasının yükseldiği, östenitik esas yapılı alaşımlarda görülür.

Çökelme olaylarında partikülün gelişmesi difüzyon kontrollüdür. Çeliklerin çökelme sertleştirmesinde en etkili partikül boyutları, çoğu zaman mikroskobik tetkik

edilebilir değerin altındadır. Çökelme sertleştirilmesi etapları, ışık mikroskobunda yalnızca hafif dağlama ile çok zor ayırt edilebilir duruma getirilebilir, bu nedenle tetkikler elektron mikroskoplarında yapılır [14].

2.5. CrMo ÇELİKLERİNDEKİ ÇÖKELTİLER

2.5.1. Karbürler

Krom gibi ferrit oluşturan elementler (krom) aynı zamanda karbür yapıcıdırlar. Karbür yapıcıların çoğunluğu da demire bağlı olarak ferrit oluşturucu özelliktedirler. Karbür oluşturan elementlerin karbona olan afiniteleri sırayla aşağıdaki gibidir(soldan sağa artar). Cr, W, Mo, V, Ti, Nb, Ta, Zr [15].

2.5.2. Krom Karbür Oluşumu

Isının etkisi altında kalan bölgenin 427-871 °C sıcaklığa kadar ısınan bölümünde yer alan tane sınırlarında çökelen ve taneler arası korozyonu hızlandıran krom karbürler burada "Hassas Yapı" oluşmasına neden olurlar. Bu oluşum sırasında bir miktar krom, çözeltiden tane sınırlarına doğru yer değiştirir ve bunun sonucunda bu bölgesel alanlarda krom miktarında azalma olacağı için korozyon dayanımı düşer [16].

2.5.3. Sigma (σ) Fazı Oluşumu

"Sigma Fazı", çok sert (~700-800 Vickers), manyetik olmayan ve gevrek yapıya sahip metallerarası bir bileşiktir. Röntgen ışını ile yapılan analizde bileşiminin yaklaşık olarak % 52 krom ve % 48 demirden oluştuğu ancak bunun yanında molibden gibi diğer alaşım elementlerini de içerebildiği görülmüştür. Çökelme başlamadan önce sıcaklık ve değişen bir kuluçka periyodu vardır. Sıcaklık ve çeliğin karbon içeriğine göre en kısa sürede çökelmenin başladığı bir sıcaklık vardır ki buna kritik sıcaklık adı verilir. (Çizelge 2.2) [16].

Karbon içeriği (%)	Kuluçka	Periyodu	Kritik Sıcaklık (°C)
	(dakika)		
0,03	11		650
0,05	7		650
0,06	2,5		670
0,08	0,3		750

Çizelge 2.2. Krom karbür çökelmesinin karbon içeriği, zaman ve sıcaklığa bağlılığı [16].

Genelde CrMoV çeliklerindeki farklılıklar, karbürlerin tanımlanmasında bir rehber olarak hareket edebilir. Pilling and Ridley temperlenmiş numunelerde dört faklı karbür morfolojisi olduğunu bunların;

- östenit ve çıta sınırlarında M6C, M23C6, and M7C3 gibi granular çökeltiler
- matriste, düz çubuk şekilli M₂₃C₆, Mo₂C çökeltileri
- matriste iğne şekilli (Mo₂C) çökeltilerin toplanması
- Matriste M(C+N) gibi paralelkenar şekilli çökeltiler [17].



Şekil 2.11. Alaşım elementlerinin karbür yapma eğilimleri.
M_6C çökeltilerin varlığı kalan ömrün tahmininde önemli bir faktördür. Bu nedenle, karbürlerin büyümesi malzemenin mikroyapı yaşlanmasına referans veri olarak kullanılır. Bazı çalışmalar, hızlandırılmış sürünmenin özellikle östenit tane sınırlarında çökeltilerin irileşmesiyle ve dayanım artırıcı ince çökeltilerin azalmasıyla ilişkili olduğunu bunun da zararlı çökeltilerin oluşumuna neden olduğunu açıklamışlardır. Böyle kavramları yorumlamak için çökeltilerin stokiyometrik gelişim silsilesini düşünmek gerekir. Bazı yayınlarda, baskın M_7C_3 karbürünün $M_{23}C_6$ ve/veya M_6C karbürlerine irileşerek zamanla dönüşümü genel bir kanıdır [8,18].

980 °C'nin altında, daha düşük yeniden östenitleme sıcaklığında, 50-300 nm boyutlarında çok sayıda çökeltiler vardır. Çökelti morfolojisi, düzensiz küreler, köşeleri yuvarlatılmış küp ve düz yüzeyli küboid şekillerindedir. (Şekil 2.12) [19].



Şekil 2.12. 980 °C'de yeniden östenitlenen numunelerde çökeltilerin a) ve b) karakteri ve c) kompozisyonu [19].

Bazısı diğerine yapışır bir partikül karakterinden daha fazlasını sergiler. Analiz sonuçları bu partiküllerin V, Nb ve Ti içerdiğini göstermektedir (Şekil 2.12). Partiküllerin bu morfolojisinden çökeltinin merkezinin yüzeyiyle karşılaştırıldığında

Titanyumca zengin olduğu sonucu çıkartılabilir. Bu muhtemelen TiN'ün başlangıç çökelti olmasından kaynaklanmaktadır. Niyobyum ve Vanadyum daha dış tabakada oluşur ve TiN yüzeyinde şapka-kapak şeklinde büyür. Gerçekte, Ti, V ve Nb benzer kristal yapıya sahip oldukları için, mikro alaşımlı çeliklerde yardımcı çökelti (biri diğeri boyunca çökelen) çok yaygındır ve bir çok çalışma ile kompleks çökelti olarak gözlenmiştir [20-21]. Östenitleme sıcaklığının artışıyla çökeltilerin boyutu ve miktarı azalır [19]. 980-1200 °C arasındaki sıcaklıklarda titanyum, niyobyum karbür veya karbonitrürleri çökelir [22-23].

Östenitleme sıcaklığı 1200 °C'ye çıkartıldığında, birçok partiküller çözünür ve östenit katı çözeltisine dönüşür. Bu sıcaklıkta sadece TiN vardır. Sadece Vanadyumla alaşımlandırılmış çeliklerde, östenitleme sıcaklığı 1000 °C'yi aştığında, vanadyum çökeltileri matriste tamamen çözünür. Fakat kompleks alaşımlı çeliklerde (Ti, Nb ve V'li) bu durum böyle değildir.

980 °C'de su verilip 650 °C'de temperlenen çökeltilerin şekil ve boyutları çok farklılık arz eder [19].

TiN partiküllerinin çevresi Nb ve V (N, C) için tercihli çekirdeklenme yeridir. Bunlar TiN'de V ve Nb (C, N)'ün co-precipitation ile sonuçlanır. Bundan dolayı soğuma yada temperleme prosesi süresince V ve N karbonitrürlerinin hacim oranını azaltır. TiN üzerinde bu bileşenlerin çekirdeklenmesi ve büyümesi, partiküllerin boyutunu arttırır ve muhtemelen tane inceltici etkilerini azaltır. Bu yüzden termal işlem süresince kompozisyon kontrolü için etkili kompozisyon fikri önerilir. Pratik üretimde daha düşük tane irileşme sıcaklığı ve mekanik özelliklerdeki iniş çıkış problemleri TiN morfolojisi ve kararlılığı ile ilgili olabilir.

2,25 CrMoV çeliğinden yapılan cıvatalarda uzun süre (25,000 saatten fazla) 540 ^oC'ye maruz bırakıldıktan sonra oluşan gevrekleşmeyi açıklamak amacıyla mikroyapı ve sertliklerini ve yorulma dayanımlarının incelemişlerdir [24]. Çalışmada, 2,25 CrMoV çeliğinin uzun süre bu sıcaklıkta maruz bırakılması taneler arası kırılmalara yol açtığı, buna östenit tane sınırlarında fosfor segregasyonunun sebep olduğu bulunmuştur. Bu fosfor segregasyonuna 0,3 pct nin altında molibden içeren karbürün Fe₃Mo₃C (M₆C) oluşmasıyla ferritin içerisindeki molibdenin tüketilmesi eşlik etmiştir. Yazarlar çalışmada, gevrekleşen cıvatalar 680 °C'de yeniden ısıtılarak tane sınırlarındaki fosfor segregasyonu kaldırılarak dolayısıyla tane sınırlarındaki gevrekleşmeyi kaldırdıklarını rapor etmişlerdir. Bununla birlikte ferritteki molibden içeriğinin 0,2 pct' nin altına azaltılmasıyla indirgenmiş molibden ile fosfor temizlenmiştir ve cıvataların gevrekleşme eğilimi yeniden yükselmiştir. Yeniden östenitleştirme, ısıtma ve su verme işlemlerinden sonra bile, cıvataların servis ömrünün orijinal durumdan daha kısa olduğu bulunmuştur.

Baltusnikas vd. termik santrallerde kullanılan ASTM A182-96 kalite % 0.12 C, 1.1 Cr, 0.54 Mn, 0.26 Mo, 0.26 Si, 0.17 V, 0.019 S ve 0.015 P kompozisyona sahip 12Cr1Mo çeliğinin 600–650–700 °C'de laboratuvar koşulları altında uzun ısıtma işlemine maruz bırakıldığında oluşan mikroyapıları incelemişlerdir [25]. Numunelere, 550 °C' de 227000 saat ve 700 °C'de 576 saat yaşlandırma işlemi uygulanmış ve kullanım sırasında perlit sıcaklığın etkisiyle tamamen parçalanmıştır. Fe'ce zengin M₃C karbürleri daha termodinamik dönüşümler ile Cr ve Mo' ce zengin ayrıcalıklı karbürlere dönüştüğü belirlenen çalışmada ayrıca, 600 °C'de 48 saat temperlemeye maruz bırakılan numunelerde Fe₃C gözlendiği rapor edilmiştir. M₂₃C₆ karbürleri (metal içerisinde, demir, molibden, krom ve vanadyum) hemen hemen hiç değişmeden kaldığı ancak bir miktar M₇C₃ tespit edilmiştir. 654 saat sonra izotermal yaşlanma sonrası M₂₃C₆ ve M₇C₃ difraksiyon pik yoğunluğu artarken, Fe₃C önemli ölçüde azaltıldığı belirlenmiştir.

Dobrzański vd. düşük alaşımlı CrMoV çeliğinin servis şartlarında uzun süre sıcaklık altında sürünme ortamına maruz kalması sonrasında malzemenin mekanik özellikleri ve yapısal değişimlerini incelemişler [22]. Mikroyapı incelemelerinde ilk durumda 0,5 Cr - 0,5 Mo - 0,25 V içeren düşük alaşımlı çelikte ferrit ile beynit karışımı ile bazı yerlerde küçük miktarda perlit vardır. Son durumda mikroyapı da çökelme prosesleri ile dağıtılmış homojen olmayan ferrit vardır. Temel faz bileşenlerinin çökelmesi ile M₂₃C₆ karbürünün oluşmasıyla az miktarda M₆C ve az miktarda MC tipi diğer karbürler oluşmuştur.

P. Bała, J. Pacyna ve J. Krawczyk 35MnCrMoV8-6-4-1 orta karbonlu çeliğin temperleme sırasında mikro yapıdaki faz dönüşümleri ve sertlik değişimleri

incelenmiş [26]. Çalışmada, numuneler önce östenitleştirme sıcaklığına çıkarıldıktan sonra su verme işlemi yapılmış daha sonra 210, 320 ve 420 °C'lerde temperleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Isıtma sırasında numunelerde üç temel dönüşüm belirlendiği ve bunların karbür çökelmesi, M₃C çökelmesi ve kalıntı östenit olduğu makalede rapor edilmiştir. Çalışmada ayrıca, temperleme sıcaklığının yükselmesi malzemelerin sertliğinde düşüşe sebep olduğu belirtilmektedir.

A. Zieliński vd. düşük alaşımlı CrMoV çeliğinin yüksek sıcaklıklardaki uzun süreli sürünme sonucu yapısal özelliklerdeki değişimi ve servis ömrünün nasıl değiştiğini incelemişlerdir [27]. Yapılan çalışmada, yazarlar, ilk durumda Cr-Mo-V düşük alaşımlı çeliğinin metalografik incelemesinde, çok ince ferritik-perlitik yapılar ile tane sınırlarında ince çökeltiler ve ferrit taneleri içerisinde dağıtılmış homojen olmayan karbür çökeltileri gözlemlemişlerdir. 100,000 saatlik sürünme koşullarından sonra numune taramalı elektron mikroskobuyla incelenmiş ve perlit ve beynit bölgelerinde bozulmalar göze çarpmıştır. Ferrit tane sınırlarında bazı bölgelerde karbürlerin zincir formu şeklinde çökeldiği gözükmüştür. Benzer mikro yapılar 172,000 saatten sonrada gözükmüştür. Diğer yandan 186,000 saatlik uzun sıcaklıklardaki sürünme etkisinin karakteristiği yapıldığında önemli yapısal bozulmalar olduğu yapıdaki ferrit ile karbür çökelmesi ferrit tane içlerinde ve perlit bölgelerinde oluştuğunu ve ferrit tane sınırlarında önemli zincir çökelmeler oluştuğunu çalışmalarında rapor etmişlerdir.

Cheruvu vd. da, Zieliński vd. gibi, buhar tribünlerinin servis sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kalmasıyla sıcaklığın etkisiyle oksidasyon ve hidrojen gevrekliği, sürünme ve temper gevrekliğini araştırmıştır [19]. Yazar, Cr–Mo-V ve 2,25Cr-1Mo dökme çeliğinin 200,000 saati aşan çalışma koşullarından sonra alınan örnek numuneler üzerinde çalışmıştır. Test sonuçlarında, servis sıcaklığında çok hassas olan iki çelikte de tokluk ve dayanımlarında önemli derecede bozulmalar olmuştur. Cr-Mo-V çeliğine 454 °C'yi aşan sıcaklıklarda yumuşatma tavlamasının uygulanması ile süneklik ve tokluğunda artış olduğu gerilimin kaybolduğu görülmüştür. 2,25 Cr-1Mo çeliğinin servis sırasında yumuşatma işlemine rağmen yüksek sıcaklıklara maruz kalması sebebiyle süneklik ve tokluğunun azaldığı göze çarpmıştır. Bu çeliğin tokluğundaki azalma düzeltilememiştir. 427 °C civarlarında

yüksek olmayan servis sıcaklıklarında bile temper gevrekliğinin oluşması nedeniyle sıcaklığın etkisiyle kırılgan sert yapılar oluşabileceğini savunan yazar Cr–Mo-V çeliğinde servis sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kalmasıyla temper gevrekliği görülmediğini ifade etmektedir.

2.25Cr–1Mo çeliğinde yorulma hasarı ve özelliklerinin incelenmesi [28-29,30], yüksek sıcaklıklarda deformasyon hızının ve sıcaklığın etkisi [31], tane sınırı kalıntılarında yeniden ısıtmanın etkisi [32] ve, yine tane sınırlarındaki hasar oluşum prosesi (oyuklanma-boşlukların oluşumu) [6], servis ortamının mekanik özelliklere etkisi kademeli soğutma ile elde edilen mikroyapının mekanik özelliklere etkisi üzerine literatürde çalışmalar mevcuttur. Ancak bu çalışmalarda çökeltilerin mekanik özelliklerin mekanik özelliklerine etkisinden bahsedilmemiştir. Sadece J. Dobrzański et al. M₆C, M₂₃C₆ ve MC karbürlerin oluşumundan bahsetmişler ancak bunların mekanik özelliklerine etkisini ileriki dönemlerde yapılacak yayınlarda sunulacağını rapor etmişlerdir [22].

BÖLÜM 3

KOROZYON

Korozyon, metal ve alaşımların kimyasal ya da elektrokimyasal olarak termodinamik bakımdan doğada kararlı olduğu bileşiklerine dönüşme eğilimidir. Metal ve alaşımların çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini küçültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi şeklinde gerçekleşen doğal bir olaydır [33].

Korozyon kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere başlıca iki şekilde meydana gelmektedir;

- Kimyasal korozyon: Metal ve alaşımlarının ortamla veya gazlarla doğrudan reaksiyonudur (kuru korozyon). En tipik örneği oksitlenme olayıdır. Oksitlenme özellikle yüksek sıcaklıklarda daha da etkilidir. Türbin kanadı, yüksek sıcaklıkta çalışan makineler vb. makine elemanları kimyasal korozyona uğrarlar. Demirin en belirgin kimyasal korozyon ürünleri oksitleridir (Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeO).
- Elektrokimyasal korozyon: Metal ve alaşımlarının sulu ortamlar içindeki korozyonudur. Elektrokimyasal korozyonun meydana gelebilmesi için elektrik akımının iletilebileceği bir elektrolit ortamının bulunması gerekir. Elektrolit asit, baz ve tuzların sudaki çözeltileridir. Örneğin, bir metal elektrot kendi tuzunun sulu çözeltisine daldırıldığında atomların son yörüngesindeki elektronlar serbest hale geçer, bunun sonucunda;

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^{-}$$
 (3.1)

yüklü metal iyonu meydana gelir [34].

Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu (Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışında) veya dış akımların etkisiyle yürür. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde korozyon hızı, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur [34].

Sulu ortamda elektron alışverişi ile gerçekleşen oksidasyon (elektron verme) ve redüksiyon (elektron alma) reaksiyonlarına elektrokimyasal reaksiyonlar denir. Atmosferde, su içinde, toprak altında oluşan korozyon reaksiyonları bu tip reaksiyonlara örnek teşkil eder. Atmosferde ve toprak altındaki metallerin yüzeyinde de değişik kalınlıkta su filmi vardır. Su içinde hava ve onun bileşeni olan O₂ gazı belli oranda çözündüğünden O₂ gazı metal yüzeyinde redüklenerek yani elektron alarak iyonik hale dönüşür. Metal de elektronlarını O₂'ne vererek oksitlenirse katı halden sulu iyon hale dönüşerek kimyasal olarak değişikliğe uğrar. Sulu ortam-metal ara yüzeyinde metalin kimyasal şeklini değiştirmesine korozyon denir [35].

Sulu çözelti kimyasında korozyon elektrokimyasal tepkimelerle gerçekleşir. Bu tepkimelerde anotta metal yükseltgenir, katot da ise çözeltideki reaktif indirgenir.

$$M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-}$$
 Yükseltgenme (anodik tepkime) (3.2)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
 Indirgenme (katodik tepkime) (3.3)

Bu tepkimeler metal yüzeyinde aynı anda ve aynı hızda gerçekleşirler. Yani korozyon sırasında anottaki yükseltgenme hızı katottaki indirgenme hızına eşittir. Şekil 3.1'de HCl ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal olayların şematik gösterimi görülmektedir [35].



Şekil 3.1. HCl ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal olaylar [35].

Metal yüzeyinden ayrılan metal atomu iyonuna dönüşürken iki elektronunu metal bırakır. Bu elektronlar hidrojen iyonları indirgenme sırasında kullanılırlar. Metal atomunun elektron vererek metal iyonuna dönüşmesi anodik tepkime olarak adlandırılır. Katodik tepkime ise hidrojen oluşumu reaksiyonudur. Katodik tepkimelere başka örneklerde verilebilir;

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$
 Oksijen indirgenmesi (3.4)

$$M^{3+} + e^- \rightarrow M^{2+}$$
 Metal iyonu indirgenmesi (3.5)

$$M^{2+} + 2e^{-} \rightarrow M$$
 Metal çökmesi [36]. (3.6)

Asidik ortamlarda en genel tepkime hidrojen çıkışıdır. Diğer katodik tepkimeler ise çok seyrek gerçekleşebilir. Bir alaşım korozyona uğradığında içerisindeki her metal kendi iyonlarına dönüşerek çözeltiye geçeceğinden birden fazla yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir. Aynı şekilde eğer HCl çözeltisi içerisinde çözünmüş O₂ bulunuyorsa hem hidrojen çıkışı hem de O₂ indirgenmesi gerçekleşir. Korozyon sırasında yükseltgenme hızı indirgenme hızına eşit olacağından bu tepkimelerden birinin artışı diğerinin de artmasına neden olacaktır. Yani oksijen içeren HCl çözeltisi içermeyenden daha çok korozif olacaktır [35].

3.1. KOROZYON TÜRLERİ

Mühendislik açısından daha önemli olan bölgesel korozyon 3 ana başlık altında incelenir:

- Gözle görülebilen korozyon (Makro Korozyon)
- Mikroskopla görülebilen korozyon (Mikro Korozyon)
- Karışık korozyon (Mikro + Makro Korozyon)

Çizelge 3.1. Bölgesel korozyon (sınıflanmış olarak) [36].

I – Makro korozyon	II – Mikro korozyon	III - Makro + Mikro korozyon
a) Galvanik korozyon	a) Taneler arası korozyon	a) Erozyonlu korozyon
b) Seçimli korozyon	b) Gerilmeli korozyon	b) Titreşimli korozyon
c) Kabuk altı korozyonu	c) Yorulmalı Korozyon	c) Hidrojen çatlaması
d) Aralık korozyonu		
e) Çukur korozyonu		
f) Filiform korozyonu		

3.1.1. Üniform Korozyon (Homojen Korozyon)

Metal yüzeylerinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Üniform korozyonu sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede kalır [37].



Şekil 3.2. Homojen korozyonun şematik şekilde gösterimi [36].

3.1.2. Çukur Korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucunda çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktasından kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur tipi korozyon çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir [37].



Şekil 3.3. Oyuklaşma ile oluşan bir korozyon hücresi [36].

Çukurun dibi bir anot görevi görürken, çukur ağzındaki yüzeyler katot görevi görmektedirler. İyonik akım elektrolitten geçerken, elektronik akım metalden geçer (Şekil 3.3) [36].

3.1.3. Galvanik Korozyon

İki farklı metalin bağlantısından ileri gelen bir korozyon çeşididir. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı ise anot olur. Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot olan metal korozyona uğrar [37].



Şekil 3.4. Galvanik korozyonun şematik gösterimi [38].

3.1.4. Çatlak (Aralık) Korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi gerçekleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeylerinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir [37].



Şekil 3.5. Aralık korozyonunun şematik gösterimi [36].

3.1.5. Kabuk Altı Korozyonu

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk (birikinti) altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon kabuk altının rutubetli olmasından ve yeteri kadar oksijen alamamasından kaynaklanır. Çünkü kabuk altında sıvı hareketi yoktur. Bu durum çatlak korozyonuna benzer bir ortam oluşturur. Kabuğun altı anot, kabuk çevresi ise katot olur [37].

3.1.6. Filiform Korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir [37].



Şekil 3.6. Filiform korozyonun şematik gösterimi [38].

3.1.7. Seçimli Korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır [37].



Şekil 3.7. Seçimli korozyonun şematik gösterimi [38].

3.1.8. Taneler Arası Korozyon

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür (Şekil 3.8) [37].



Şekil 3.8. Taneler arası korozyonun meydana geldiği bölge [33].

3.1.9. Erozyonlu Korozyon

Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni, oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Erozyonlu korozyon olayı daha çok hareketli akışkanların bulunduğu ekipmanlarda, (borular, dirsekler, valfler vb.) söz konusu olabilir [37].



Şekil 3.9. Erozyonlu korozyonun şematik gösterimi[38].

3.1.10. Aşınmalı Korozyon

Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınması ile birlikte yürüyen korozyon olaylarına aşınmalı korozyon denir. Aşınmalı korozyon daha çok metallerin yığın halinde uzun mesafelere taşınmaları sırasında ve gevşek bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülür [37].

3.1.11. Gerilmeli Korozyon

Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması, korozyonun başlaması için uygun bir ortam oluşur. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturmaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur [37].



Şekil 3.10. Gerilmeli korozyonun şematik gösterimi [38].

3.1.12. Yorulmalı Korozyon

Periyodik olarak yükleme-boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisiyle çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına neden olur [37].



Şekil 3.11. Yorulmalı korozyonun şematik gösterimi [38].

3.1.13. Kaçak Akım Korozyonu

Doğru akım ile çalışan raylı taşıt araçları, doğru akım taşıyan yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makineleri zemin içine kaçak akım yayarlar. Bu kaçak akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar [37].

3.1.14. Mikrobiyolojik Korozyon

MIC (mikrobiyolojik etkiden kaynaklanan korozyon veya mikrobiyolojik korozyon), mikroplar, bakteriler ve mantarlar tarafından başlatılan veya hızlandırılan korozyondur. Mikrobiyolojik korozyon, normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp, bazı mikro canlıların korozyonun reaksiyon hızını artırması şeklinde kendini gösterir [37].

3.2. KOROZYON HIZININ ÖLÇÜMÜ

Kimyasal olaylarda korozyon hızı kütle kaybı yöntemiyle, elektrokimyasal olaylarda ise tafel ekstrapolasyon yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi, alternatif akım empedans ölçme yöntemi ile ölçülür [34].

3.2.1. Kütle Azalması Yöntemi

Kütle kaybından korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözeltide çözünerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekir [34].

$$Korozyon hızı = \frac{kütle azalması}{metalin yüzey alanı x zaman}$$
(3.7)

Bu yöntemde korozyon akımı Faraday yasası ile şöyle bulunabilir:

$$I_{\rm corr} = \frac{\Delta m.F.n}{\Delta t.M}$$
(3.8)

Burada Δm kütle kaybını, M metalin molar kütlesini, F Faraday sabitini, n söz konusu metalin çözünmeye geçme değerini ve Δt ise zaman aralığını göstermektedir [34].

3.2.2. Lineer Polarizasyon Yöntemi

Akım potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal kısmının eğiminden polarizasyon direnci bulunup, aşağıda ifade edilmiş Stern- Geary eşitliği kullanılarak korozyon hızı bulunur (Şekil 3.12) [34].



Şekil 3.12. Lineer polarizasyon yöntemi ile Rp bulunması [35].

Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi I_{corr} ile ağırlık azalması arası ilişki aşağıdaki denklemle verilir;

$$I_{corr} = \Delta m.F.n / \Delta t.Mk$$
(3.9)

Burada; Δm ağırlık azalması, F Faraday sabiti; n alınan verilen elektron sayısı, Mk metalin atom gramının kütlesi, Δt zaman aralığıdır [35].

$$\mathbf{I}_{corr} = \frac{\beta a.\beta c}{2.303(\beta a + \beta c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{\beta a\beta c}{2.303(\beta a + \beta c)} \cdot \frac{1}{Rp} = \frac{B}{Rp}$$
(3.10)

 I_{corr} korozyon akımını, βa ve βc sırasıyla anodik ve katodik tafel sabitlerini, Rp polarizasyon direncini gösterir [35].

3.2.3. Alternatif Akım Empedans Ölçme Yöntemi

Yöntemin esası, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile empedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin

uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmıştır. Bulunan polarizasyon direnci (Rp) değeri Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak, korozyon hızı hesaplanır [34].

3.2.4. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Çözelti ortamında malzeme belirli bir potansiyele sahiptir. Akım çekmezken oluşan bu potansiyel değeri açık devre potansiyeli olarak adlandırılır. Açık devre potansiyeli daha negatif veya daha pozitif yapılan taramalar bu bölgede yüzeyde meydana gelen reaksiyonlar hakkında bilgi verir. Bu davranışlar incelenerek deneye tabii tutulan malzemenin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili sonuca varırız. Elde edilen bu katodik ve anodik eğriler vasıtasıyla β -Anodik ve β -Katodik eğriler ile E_{corr} potansiyel korozyon ve I_{corr} akım korozyon değerleri tespit edilir. Tespit edilen bu veriler vasıtasıyla malzemenin belirlenen ortamda belirlenen koşullarda elektrokimyasal özellikleri ve korozyon hakkında yorum yapılır.

Korozyon metal ve çözelti arasında anodik ve katodik reaksiyonların oluşup dengeye gelmesiyle oluşur. Anodik reaksiyonda açığa çıkan elektron katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Bu yolla korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metalin anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımı ölçülerek yapılır. Bu yöntemle korozyon olaylarında anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılmadığından, iki kutup arasındaki akım dolaylı olarak ölçülür. Bu ölçüm korozyon hızı olarak kabul edilir [33].

Bu yöntemde de akım-potansiyel ölçümü vardır. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanır ve diğerinin değişimi kayıt edilir. Sabit potansiyelde akım değerlerinin ölçülmesi potansiyostatik yöntem, değiştirilen potansiyellere karşılık gelen akım şiddetlerinin ölçülmesi ise potansiyodinamik yöntemdir [33].

Korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik tafel eğrileri deneysel olarak belirlenir. Bu eğrileri çizebilmek için, çalışılacak potansiyel aralığı korozyon hızının belirleneceği yönteme göre seçilir. Şekil 3.13'te görülen E - log i polarizasyon eğrisi

elde edilir. Şekilden de görüldüğü gibi uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrisinde lineer bölge oluşuyor. Uygulanan dış akımın lineer olarak değiştirdiği bu bölgelere "Tafel Bölgesi" denir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik ya da anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri tafel eğimleri olarak bilinir (Şekil 3.13). Bu eğrilerin ekstrapolasyonu alındığında kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli, buna karşılık gelen akım ise korozyon akımıdır. Korozyon akımı korozyon hızı hakkında bilgi verir [33].

Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilip korozyon hızı bulunur. Yani tafel ekstrapolasyonu yönteminde anodik ve katodik tafel eğrilerinin çizgisel olan kısımları azaltılıp kesim noktalarından korozyon hızı ve korozyon potansiyeli bulunur [33].

Şekil 3.13. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [33].

Anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda gerçekleştiğinden elektrot potansiyeli karma bir potansiyel değere yani E_{corr} 'a ulaşır. Buna karşılık gelen akımda I_{corr} korozyon akımı olur [33].

Korozyon hızının elektrokimyasal olarak ölçülmesi sırasında karşılaşılan en büyük sorunlardan biri, korozyon potansiyelindeki akımın ölçülmesidir, çünkü bu potansiyelde dışarıdan bir ölçüm cihazı tarafından kaydedilebilecek herhangi bir akım olmaz. Sonuç olarak, korozyon akımını (I_{corr}) ölçmek için yapılan herhangi bir elektrokimyasal yöntem, korozyon potansiyeli dışındaki potansiyellerdeki akımları ölçerek gerçekleştirilir. Böylece, korozyon potansiyelindeki akım yaklaşık olarak tahmin edilir, daha doğrusu yaklaşık olarak hesaplanabilir. Bu hesaplamalar için çeşitli formüller geliştirilmiştir [34].

Metal çözünmesi akım yoğunluğunu veren eşitlik:

$$I_{anot} = i_0 \exp(\beta \eta n F/RT)$$
(3.11)

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde:

$$\eta_{anot} = b_{anot} \log (i_{anot} / i_0)$$
 eşitliği ortaya çıkar. (3.12)

Burada banot tafel katsayısıdır:

$$b_{anot} = 2,303 \text{ RT}/\beta nF \qquad (Anot için) \qquad (3.13)$$

Katot söz konusu olduğunda:

$$b_{anot} \rightarrow b_{katot}$$
; $i_{anot} \rightarrow i_{katot}$ olacaktır [36]. (3.14)

Katodik ve anodik reaksiyonlar bir korozyon işlemi olarak birleştirildiğinde, metal çözünümünden kaynaklı anodik akım, redüksiyon nedeniyle oluşan eşit katodik akım ile dengelenmelidir [34].

Bu durumda I_{corr} korozyon akımıdır ve sadece tek bir potansiyelde gerçekleşebilir, o da E_{corr} , yani korozyon potansiyelidir. E_{corr} 'un değeri temel bir termodinamik anlama sahip değildir [34].

Korozyon potansiyeli genellikle anodik ve katodik reaksiyonların tafel analizine uygun şartlarda devam ettiği tafel bölgesindedir. Dolayısıyla, hem katodik, hem de anodik reaksiyonların polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinden uzakta potansiyellerde belirlenir. Dış devrede ölçülen akım her zaman $i_{anot} + i_{katot}$ toplamıdır ve korozyon potansiyelinde (E_{corr}) sıfıra denk gelir. Bu fikirden yola çıkarak, korozyon potansiyeli ölçümü ile korozyon akımı aşağı yukarı belirlenebilir. Bunun için i₀ değişim akım yoğunluğu (exchange current), tafel katsayıları (b_{anot}, b_{katot}), denge potansiyeli (E_e) gibi metal çözünme reaksiyonuna dair veriler, deneyler sonucu bulunmalıdır [34].

$$E_{corr} = (E_e)_{anot} + b_{anot} \log (I_{corr}/i_0)$$
(3.15)

$$I_{corr} = i_0 \exp \left[2,303 \left(E_{corr} - (E_e)_{anot} \right) / b_{anot} \right]$$
(3.16)

Ölçümlerde Gamry Potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Potansiyostat çözeltideki IR gerilim düşüşünü dengeleyen ve çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkını istenilen değerde sabit tutan bir cihazdır. Potansiyostat vasıtasıyla akım-potansiyel eğrileri elde edilmektedir. Yapılan deneysel çalışmada karşıt ve çalışma elektrotlarının yanında bir referans elektrotunun yerleştirildiği bir hücre potansiyostata bağlanır. Çalışma elektrotu ile referans elektrotu arasındaki potansiyel fark potansiyostat ile sabit tutulur.

3.3. ALAŞIM ELEMETLERİNİN KOROZYON DİRENCİNE ETKİSİ

Maksimum % 2,06 karbon iceren demir karbon alaşımları celik olarak adlandırılır. Celikler halen gunumuzde en yaygın kullanılan malzeme grubunu oluşturmaktadır. Celikler yalın karbonlu olabileceği gibi, ceşitli özellikle rin geliştirilebilmesi icin bazı alaşım elementleri icerebilirler. Celik bunyesinde bulunan elementler; istenerek katılan alaşım elementleri ve bunların yanında uzaklaştırılmak istenen, özellikle rekotu yonde etkili elementlerdir. Çeliklerin alaşım elementleri ve etkileri şunlardır:

3.3.1. Karbon (C)

Çeliklerin temel alaşım elementi olan karbon, çeliklerin uretim işlemleri sırasında yapıdaki yerini alır. Karbon miktarı, çeliklerin mekanik ozellikl erini en cok etkileyenfaktordur. Karbon, celiğin akma ve cekme mukavemetini artırır, yuzde uzamayı, şekillenebilirliği ve kaynak kabiliyetini azaltır. İşlenebilirliğin on planda olduğu çeliklerde karbon miktarı duşuk tutulmalı, dayanım değerlerinin yuksek olması gerektiği durumlarda ise celiğin karbon iceriği yuksek olmalıdır. Duşuk karbonlu yumuşak çeliklerin şekillendirilmesi sırasında meydana gelebilecek en önemli problem mavi gevrekliktir. Bu olay karbon (ve/veya azot) atomlarının kucuk caplı olması nedeniyle kolay yayınmalarından kaynaklanır ve işleme sırasında kırılganlık yaratır.

Mavi Gevreklik: Yumuşak celikler 270 –350 oC arasında şekillendirilirlerse kucuk caplı atomlar hızlı bir şekilde yayınır. Yayınan atomlar dislokasyonları kilitleyerek malzemenin akma sınırı noktasını yukseltir. Dolayısıyla malzeme daha gevrek davranır. Sozu edilen sıcaklıklar arasında celiğin aldığı renk mavi olduğu icin bu olaya mavi gevreklik denir [39].

3.3.2. Krom (Cr)

Krom paslanmaz çeliklerin temel alaşım elementidir. Krom, korozyon ve oksidasyon direnci sağlar. Sertleşebilme kabiliyetini artırır. Yuksek karbonlu çeliklerde aşınma direncini yukseltir. Krom karbon ile tane sınırlarında biriken Cr 23C6 bileşiğini oluşturur. Oluşan bu bileşik paslanmaz çeliklerde tane sını rlarındaki krom miktarını paslanmazlık sınırı olan %12 nin altına ceker. Bu bileşik yuksek sıcaklıklarda karbon yayınımının hızlanması ile kolayca meydana gelir ve kaynaklı paslanmaz çeliklerde , kaynak dikişi yakınlarında kaynak bozulmalarına neden olur [40].

3.3.3. Nikel (Ni)

Nikel darbe tokluğunu ve tavlı çeliklerde dayanımı artırır. Nikel östenitik paslanmaz çeliklerin kromdan sonra ikinci en önemli alaşım elementidir. Östenitik paslanmaz çeliklerde ki nikel miktarı % 7–20 arasındadır. Nikel östenit kar arlaştırıcı bir elementtir ve östenitik paslanmaz çeliklerin , adından da anlaşılacağı gibi oda sıcaklığında bile kafes yapısı YMK dir. YMK kafes yapısı östenitik paslanmaz celiklere yuksek şekillendirilebilme ozelliği kazandırır [40].

3.3.4. Molibden (Mo)

Tane buyumesini onler, sertleşebilme kabiliyetini artırır. Meneviş gevrekliğini giderir. Meneviş sıcaklığından yavaş soğumalarda bazı alaşımların tane sınırlarında karbur cokelmesi meydana gelir, bu da kırılganlığa neden olur. Molibden bu olumsuz etkiyi ortadan kaldırır. Ayrıca molibden çeliklerin surunme ve aşınma direncini yukseltir. Alaşımlı takım çeliklerin de önemli bir alaşım elementidir.

Paslanmaz çeliklerde özellikle oyuklanma korozyonunu engellediği icin korozyon direncini önemli olcude artırır. Bazı mikro alaşımlı çeliklerde nitrur veya karbonitrur oluşturan alaşım elementi olarak molibden kullanılır [39].

3.3.5. Mangan (Mn)

Mangan da karbon gibi uretim işlemlerinde celik yapısında yer alan bir elementtir ve celiğin dayanımını arttıran etki gösterir. Bunun yanında sertleşebilme ve kaynak kabiliyetini de artırır, östenit kararlaştırıcı bir elementtir. Manganın en önemli ozelliği kukurtle MnS bileşiği yapması ve demir kukurt FeS bileşiği oluşumunu engellemesidir. FeS sıcak kırılganlığa neden olur [40].

3.3.6. Silisyum (Si)

Silisyum oksijen giderici olarak kullanıldığı icin celik icinde yer alır. Celiğin akma, cekme dayanımını ve elastikiyetini artırır. Celik yapısındaki silisyum miktarı azaldıkca tufal yapma oranı artar. Silisyum ucuz bir alaşım ele mentidir, yaygın olarak yuksek elastikiyet gerektiren yay çeliklerin de kullanılır. Ayrıca elektriksel akım zaiyatını onleyen bir elementtir. Silisyum miktarı fazla olan filmaşinler cok kucuk caplara indirilmeleri zordur. Cunku silisyum, malzeme tel haline getirilirken teli sertleştirir ve kopmalara neden olur. Filmaşinlerde bu yuzden duşuk silisyum tercih edeler [40].

3.3.7. Vanadyum (V)

Tane kucultme etkisi yaparak çeliklerin akma ve cekme dayanımlarını oldukça artırır. Ayrıca sertleşebilme kabiliyetini a rtırır, menevişleme ve ikinci sertleşmede olumlu etkileri vardır. Alaşımlı takım çeliklerin de kullanım yeri olan bir alaşım elementidir.Vanadyum, tane kucultucu ve karbur yapıcı etkisi ile mikro alaşımlı çeliklerde niyobyum ve titanyum ile birlikte kulla nılan bir mikro alaşım elementidir. Mikro alaşımlı çeliklerde alaşım elementleri toplamı % 0,25'i gecmez. Bu elementler tek, ikili ve uclu kompozisyonlar halinde mikro yapı icerisinde oluşturdukları karbonitrur cokeltileri ile tane boyutunu inceltmelerinin yanı sıra cokelti sertleşmesi mekanizmasıyla dayanımı artırırlar [40].

3.3.8. Tungsten (W)

Aşınma direncini artıran, sıcakta sertliğin muhafazasını sağlayan bir alaşım elementidir. Özellikle hız çeliklerin de olmak uzere alaşımlı takım çeliklerin de yaygın olarak kullanılan bir alaşım elementidir [41].

3.3.9. Bakır (Cu)

Akma ve cekme dayanımını arttırır, yuzde uzamayı ve şekillenebilirliği azaltır. Soğuk cekilebilirliği kotu yonde etkiler. Bu yuzden bileşimlerde ki bakır oranın olabildiğince duşuk olması ist enir. Korozyon dinencini yukselten etki gosterir [41].

h									
Özellikler / Alaşım Elementleri	С	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	v	Cu
Çekme Mukavemeti	Ŷ	1	Ŷ	↑	↑	Ŷ	1	↑	↑
Uzama	>	→	\rightarrow	\downarrow	1	\rightarrow	\rightarrow	↑ (\downarrow
Kritik Soğuma Hızı	>	\downarrow	Ŷ	\downarrow	\downarrow	\rightarrow	\rightarrow	\downarrow	\rightarrow
Sertleşme Derinliği	Â	↑ (↑	↑ (↑ (Â	Ŷ	↑ (\downarrow
Sicakta Mukavemet	Â	1	1	↑ (↑ (Â	Ŷ	↑ (↑
Meneviş Dayanıklılığı	\rightarrow	\rightarrow	ŕ	↑ (\rightarrow	Ŷ	1	↑ (\rightarrow
Aşınma Mukavemeti	Ŷ	↑ (ŕ	↑ (↑ (Â	↑	↑ (\rightarrow
Tufallaşmaya Dayanıklılık	>	\rightarrow	Ŷ	1	1	Ý	\rightarrow	1	1
Talaş Kaldırabilirlik	¥	\downarrow	\downarrow	Ŷ	\downarrow	Ý	\downarrow	↑ (\rightarrow
Korozyon Dayanıklılığı	Ŷ	\rightarrow	↑	1	1	^	\rightarrow	1	↑

Çizelge 3.1. Çeliğe alaşım elementlerinin etkileri [41].

3.4. KOROZYONUN ÖNEMİ

Korozyon, metalik malzeme kullanılan her alanda beklenen doğal bir olaydır. Sebep olduğu maddi kayıplar yanında çevreyi kirleten, insan hayatını tehlikeye sokan bir değişimdir. Korozyon olayı endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açık tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir [42].

Günümüzde korozyon kontrolü çok önemli bir konu olduğu halde pratikte yeteri kadar üzerinde durulmamaktadır. Bununla birlikte korozyon endüstriyel yatırım ve üretim maliyetlerini etkileyen en önemli faktördür. Korozyon nedeni ile ülkeler malzeme, enerji, emek ve bilgi kaybına uğramaktadırlar. Korozyonun doğrudan

sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dahil edilmesi gerekir. Korozyonun sebep olduğu dolaylı kayıplar beş maddede toplanabilir [42].

Tesisin servis dışı kalması: Korozyon sonucu meydana gelen arızanın tamiri için geçen süre içinde tesis devre dışı kalarak üretim durabilir. Örneğin bir doğal gaz borusunun veya ana su borusunun korozyon sebebiyle bir kaç gün devre dışı kalması ile meydana gelen kayıplar hesap edilemeyecek kadar büyüktür. Ayrıca söz konusu tesiste işletmedeki duraklamadan kaynaklanan prestij kaybı da korozyonun sebep olduğu kayıp olarak hesaba katılmalıdır.

Ürün kaybı: Bir deponun, tankın veya boru hattının korozyon sonucu delinmesi halinde, olayın farkına varılıncaya kadar geçen süre içinde ürün kaybı söz konusu olur. Bu kayıplara korozyon kaybı olarak bakmak gerekir. Ürün kaybının yanında çevre kirlenmesi ve eğer ürün yanıcı bir madde ise yangın tehlikesi de vardır. Örneğin benzin istasyonlarındaki yakıt tanklarının delinmesi sonucu yeraltına pek çok yakıt kaçağı olmaktadır.

Ürün kirlenmesi: Çözünen korozyon ürünleri, elde edilen kimyasal madde içine karışarak kirlenmesine sebep olur. Özellikle gıda, ilaç ve sabun gibi ürünlere pas bulaşması ile kalitesi bozulur. Örneğin kurşun borular, içme suyu içine zehirli kurşun bileşiklerinin karışmasına sebep olur.

Boya ve kaplamalar: Metalleri korozyondan korumak üzere kullanılan boyalar, kalay ve çinko ile yapılan kaplamalar da korozyon kaybı olarak kabul edilmelidir. Üretilmekte olan boyaların büyük bir kısmı korozyonu önlemek amacı ile kullanılmaktadır.

Korozyon için alınan aşırı önlemler: Çoğu zaman korozyon hızının ne büyüklükte olacağı başlangıçta tam olarak bilinemediği için, tasarım sırasında gerektiğinden daha kalın malzemeler veya çok pahalı malzemelerin kullanılması yoluna gidilmektedir.[42]

44

3.5. KOROZYONU ÖNLEME TEKNİKLERİ

Korozyon kayıplarını mümkün olduğunca azaltmak amacıyla aşağıda verilen çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [42].

3.5.1. Ortamın Değiştirilmesi

Metallerin korozyona uğrama hızı büyük ölçüde bulunduğu ortamla alakalıdır. Ortamdaki nem miktarı, asitlik – baziklik durumu, havanın, oksijenin veya suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, sıcaklığın değiştirtmesi, kaçak akımlar ve çeşitli bakteriler korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı etken olarak karşımıza çıkar.

3.5.2. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Çizelge 4.1'de hangi korozif ortamlarda hangi malzemenin kullanılabileceği özetlenmiştir.

Metal	Korozif Ortam
Paslanmaz Çelik	Nitrik Asit
Nikel ve Nikel Alaşımları	Kostik
Monel	Tuz Asidi
Hastelloylar	Sıcak Tuz Asidi
Kurşun	Sulu Sülfürik Asit
Alüminyum	Hava
Kalay	Damitik Su
Titan	Sıcak Kuvvetli Oksitleyici Çözeltiler
Tantal	En Dayanımlı
Çelik	Derişik Sülfürik Asit

Çizelge 3.2. Ortama göre malzemenin kullanımı [42].

Korozyona sebep olan etkenlerden biri de birbiriyle potansiyel farkı bulunan metallerin bir arada kullanılmasıdır. Bu durum korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı bir

etkendir. Mesela çok yapılan bir hata olarak, çelik saçtan yapılan panoların üzerine konulan paslanmaz çelik cıvata ve contalar bulundukları bölgede galvanik korozyona sebep olmaktadır. Bu tip durumlarda ana yüzeyde cıvatalar ya da contalar plastik cıvatalar ile izole edilmelidir.

3.5.3. Tasarım

Bir yapının dizaynı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olmaktadır. Tasarımda mekanik dayanım gereksinimi yanında, korozyona karşı dayanım da düşünülmelidir. Bütün durumlarda bir bileşenin dizaynı malzemenin yapısına dayanmalıdır. Korozif malzemelerin depolandığı sistemlerde korozif ortamın (su vb) birikmesini engellemeye yönelik tasarımlar uygulanmalıdır. Ayrıca arasında sıvı birikintisine sebep olabilecek çok ince aralıklardan kaçınılmalıdır.

3.5.4. İnhibitör Kullanımı

Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

3.5.5. Kaplamalar

3.5.5.1. Metalik Kaplamalar

- Elektrolizle kaplama
- Kaplanacak metalden daha soy bir metal ile kaplama (nikel, krom ve akımsız krom kaplama gibi)
- Katodik koruma sağlayan koruyucu kaplama (çinko kaplama, çinko bakımından zengin boyalar, alüminyum kaplama)
- Bazı metal kaplama yöntemleri (püskürtme, giydirme, buhar çöktürülmesi ve difüzyon)

3.5.5.2. İnorganik Kaplamalar

Asit, baz gibi kimyasal maddelerin taşınmasında inorganik enamel kaplamalar uygundur. Genellikle feldspat, kaolin, boraks, soda ve litarj karışımı kullanılır.

Enamal kaplamalar mükemmel kaplama özelliği vermelerine karşın, mekanik çarpmalarına ve sıcaklık değişmelerine karşı dayanıksızdır ve çabuk kırılabilir.

3.5.5.3. Kimyasal Dönüşüm İle Kaplama

- Anodik işlem
- Fosfatlaştırma
- Kromatlaştırma

3.5.5.4. Organik Kaplamalar

Bu tip kaplama metal ve çevresi arasında oldukça ince bir koruyucudur. Boya, vernik, lak ve benzer kaplamalar kuşkusuz büyük yapılardaki birçok metali korozyona karşı savaşta diğer yöntemlerden daha iyi korur.

3.5.6. Anodik Koruma

Anodik koruma, pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik yönde polarize edilerek pasif hale getirilmesi ilkesine dayanır. Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımları gibi aktif-pasif geçişi gösteren metallere özenle denetlenen anodik akım uygulanırsa belirli bir potansiyelden sonra metal pasifleşir ve metalin çözünme hızı azalır. Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanarak olanaklıdır.

3.5.7. Katodik Koruma

Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Zemine gömülü ve boyu yüzlerce kilometreyi bulan boru nakil hatlarından evlerde kullanılan sıcak su hazırlama tesislerine kadar hemen hemen her alanda başarılı uygulamaları vardır. Bundan da öteye zemin, su ve deniz suyu gibi değiştirilmesi veya korozifligini sınırlama işlemine genellikle olanak bulunamayan ortamlarda, geniş yüzeyli çelik yapılar (zemine ve suya terk edilen çelik boru hatları, depolar, deniz taşıma araçları, su veya zemine gömülü köprü ayakları vb.) korozyona karşı korumak için alternatifsiz bir yöntemdir [43].

Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Katodik koruma, bu korunacak metali daha aktif bir metal ile (galvanik anot veya kurban anot) eşleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir. İlk yöntemde koruma için gerekli doğru akım korunan metal ve galvanik anot çiftinin oluşturduğu hücre tarafından üretilir. Galvanik anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarını kaybederler. Bunları uygun zaman aralıklarıyla yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır. İkinci yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir nitelikte olması gerekmez. Çünkü koruma için gerekli akım uygun bir dış kaynaktan çekilir. Yavaş çözünürlük yanında ekonomik olan malzemeler anot malzemesi olarak kullanılır.

Galvanik anotlu, katodik koruma sistemlerinde kullanılan anot malzemeleri genellikle çinko, alüminyum ve magnezyumdur. Dış akım kaynaklı katodik koruma sistemlerinde Fe-Si, Pb-Sb-Ag, Ti bazlı anotlar kullanılır.

Katodik korumanın ilk uygulamaları boru hatları üzerinde olmuştur. Günümüzde iskele ayakları, gemiler, su ve petrol depolama tankları, kimyasal maddeleri taşıyan kaplar, ısı değiştiriciler, betonarme demirleri vb. birçok metalik yapı katodik olarak korunmaktadır. Özellikle yüksek basınçlı petrol ve doğal gaz boru hatlarının emniyetle işletilebilmesi ancak katodik koruma yapılarak mümkün olabilmektedir [43].

3.6. KOROZYON TESTLERİ

Korozyon birçok şekilde ölçülebilir: Alaşım yüzeyi görsel olarak incelenerek, birçok çeşit elektrokimyasal test uygulanarak salınan elementlerin indirekt olarak elektron akımlarının ölçümüyle veya salınan parçaların direkt olarak spektroskopik yöntemlerle ölçülmesi ile. Esas olarak korozyon testleri şu şekilde sınıflanır :

Arazi testleri: Metalin uzun süreli olarak (yıllar içinde) korozyon davranışını bize birebir olarak gösterir, ancak pratik değildir.

Kupon testleri: Sisteme (örneğin su boruları içine) küçük kuponlar koyarak uzun süreli deneme.

Laboratuvar deneyleri:

- Hızlandırılmış deneyler (karşılaştırmalı deney)
- Elektrokimyasal deneyler, olarak ikiye ayrılır.

Elektrokimyasal deneyler çok kısa sürelidir ve termodinamik ve kinetik olarak malzeme davranışını ve korozyon hızını verir. Bu deney sonuçları bize tahminlerde ve yorumlarda bulunma imkanını tanır, ancak korozyon olayı oldukça karmaşık olduğu ve birçok fiziksel ve kimyasal faktörden etkilendiği için, kesin sonuçlar vermez. Elektrokimyasal deney sonuçları önce kupon, ardından da arazi testine tabi tutulmalıdır.

Burada çalışma konusuyla ilgisi olan elektrokimyasal deneyler ayrıntılı olarak açıklanırken, diğer yöntemlerden daha fazla bahsedilmeyecektir.[43]

3.6.1. Elektrokimyasal Teknikler

İn vitro elektrokimyasal tekniklerin, çok düşük korozyon hızlarını bile ölçebilecek kadar hassas oldukları bilinmektedir [44]. Klinik olarak bize tam doğru ve uygun bilgiler verip vermediği tartışma konusu olmasına rağmen, günümüzde bu teknikler

korozyon ölçümü yapılan çalışmaların temelini oluşturmaktadır, çünkü kolay ve hızlıdırlar. Bu yöntemlerden biri potansiyodinamik polarizasyon tekniğidir. Bu teknik bize anodik yük, açık devre, oyuklanma ve pasivasyon potansiyelleri ile ilgili ayrıntılı bilgiler verebilmektedir. Bunların dışında bize pasif bölgeyi ve oyuklanma korozyonuna karşı hassasiyeti de göstermektedir.

Açık devre potansiyeli, yani alaşımın belirli bir çevrede oluşan kendi potansiyeli, alaşımın galvanik bir eşleşmede anot mu yoksa katot mu olacağını belirlemek için yararlıdır. Potansiyodinamik polarizasyon tekniğinin bazı zaafları vardır. Kısa süreli bir test olduğu için, bir alaşımın uzun bir zaman dilimindeki korozyon davranışı hakkında bilgi edinmek için tek bir deney yeterli değildir. Bu nedenle, metal ve metal alaşımların düzenli düzenli deneysel yöntemi olarak yetersiz görünse de, bu sorunun üstesinden deneylerin birçok kez yapılarak, tekrarlanabilirliğinin kesinleştirilmesi ile gelinebilir ve böylece uzun zaman aralığındaki korozyon davranışı hakkında da sağlıklı öngörülerde bulunulabilir [45].

Elektrokimyasal korozyon ölçümlerinin en büyük avantajlarından biri, her bir etken faktörün ayrı ayrı incelenebilmesidir. Özellikle pasif tabakaların oluşumu ve davranışları daha iyi anlaşılabilir. Pasifliğin bozulması birden fazla korozyon çeşidiyle bağlantılıdır:

- Daha aktif fazların selektif çözünmesi,
- Oyuklanma korozyonu (pitting corrosion),
- Aralık korozyonu (crevice corrosion),
- Tanelerarası korozyon.

Korozyon davranışı başka faktörlerin yanında asidik bileşimine, pH'sına, temas süresine ve alaşımın durumuna bağlıdır [46].

Diğer önemli bir konu deney sırasında seçilecek tarama hızıdır. Esasen çok yavaş tarama hızları tercih edilir, çünkü yüksek tarama hızlarında bazı yavaş gelişen elektrokimyasal olaylar atlanarak gözden kaçırılabilir. Buna karşılık yüksek tarama hızları, deney için gereken süreyi kısalttıkları için, deney örneğinin yüzeyinde,

deneyi tekrarlamayı imkansız hale getirecek büyüklükte değişiklikler olmamasını sağlar. Bu nedenle optimum bir tarama hızı tespit edilmelidir [47].

3.6.2. Üç Elektrod Sistemi ve Önemi

Bir sistem durağan haldeyse ve önemli bir akım söz konusu değilse, test elektrot potansiyelini ölçmek için sadece bir referans elektrotunun kullanılması yeterlidir. Eğer galvanik veya elektrolitik hücre içinde ani akımlar oluyorsa, her iki elektrottaki reaksiyonlar dengede olmazlar ve her birinde sonuç olarak denge değerinden farklı bir potansiyel olur. Anot veya katodun elektrokimyasal reaksiyon sırasında potansiyelinin ölçülebilmesi ise ancak "referans" elektrot kullanılarak yapılır. "Referans elektrot/elektrot" sisteminin potansiyeli uygun cihazla, potansiyostat ile değiştirilerek anot ve katodun zamana bağlı "akım-potansiyel" eğrisi elde edilir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. ANA MALZEME

Bu çalışmada, yüksek korozyon, sürünme ve yorulma direnci ile birlikte yüksek darbe dayanımı kabiliyeti bakımından, CrMo çeliklerinden en çok kullanılan 2,25Cr'lu (10CrMo910) ve 1Cr'lu (13CrMo44) çelikler kullanılmıştır.

	Ağırlıkça (%) Kimyasal Bileşim							
	С	Mn	Р	S	Si	Cr	Мо	Fe
2,25Cr	0,15	0,47	0,03	0,03	0,45	2,25	1,0	Kalan
1Cr	0,15	0,5	0,03	0,03	0,35	1,00	0,5	Kalan

Çizelge 4.1. Malzemelerin kimyasal bileşimleri.

4.2. NUMUNE HAZIRLAMA

Şekil 4.1.'de yer alan boru şeklindeki malzemelerden Metacut Metkon marka kesme cihazı (Şekil 4.2) ile 10 mm kalınlığında dairesel numuneler (Şekil 4.1) kesilerek metalografik işlemleri yapmak, malzemelerin ilk mikroyapı fotoğraflarını incelemek ve ilk sertlik değerlerini belirlemek amacıyla hazırlanmıştır.

Şekil 4.1. Boru numune ve metacut metkon kesme diski ile kesilmiş 10 mm kalınlıktaki malzemeler.

Şekil 4.2. Metacut metkon kesme cihazı.

4.3. ISIL İŞLEMLER

2,25 Cr'lu (10CrMo910) ve 1Cr'lu (13CrMo44) malzemelerinden her malzemeden 60 adet olmak üzere numuneler hazırlanmış, elde edilen 60'ar numuneler 20'şer li olmak üzere 3 gruba ayrılmıştır. Numuneler ısıl işleme tabi tutulmadan önce sertlik
değerleri kaydedilmiştir. Hazırlanan ilk 20 adet numuneye östenitleme işlemi uygulanmamıştır. İkinci 20 adet numune grubu 900 0 C'de 1 saat östenitleme işlemine tabi tutulmuştur. Üçüncü 20 adetlik gruba ise 960 0 C'de 1 saat östenitleme işlemi uygulanmıştır. Çizelge 4.2'de belirtilen şekilde gruplandırılmıştır. Östenitleme işlemi uygulanmamış (20 adet) 900 0 C'de 1 saat östenitlenmiş (20 adet) 900 0 C'de 1 saat östenitlenmiş (20 adet) 900 0 C'de 1 saat östenitlenmiş (20 adet) 900 0 C'de 1 saat östenitlenmiş (20 adet) ve 960 0 C'de 1 saat östenitlenmiş numuneler 5'erli gruplara ayrılmış ve 650 0 C'de 4,8,12,16 ve 24saat 670 0 C'de 4,8,12,16 ve 24saat, 690 0 C'de 4,8,12,16 ve 24saat ve 710 0 C'de 4,8,12,16 ve 24 saat temperleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem her iki malzeme içinde ayrı ayrı yapılmıştır. İşlemler Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği malzeme laboratuarındaki ısıl işlem fırınında gerçekleştirilmiştir. (Şekil 4.3)

Çizelge 4.2. Malzemelerin gruplara ayrılması.

Malzeme	Östenitleme İşlemi	900 ⁰ C'de 1 saat	960 ⁰ C'de 1 saat			
	Uygulanmamış	Östenitlenmiş	Östenitlenmiş			
2,25 Cr	20 adet	20 adet	20 adet			
1Cr	20 adet	20 adet	20 adet			



Şekil 4.3. Isıl işlemlerde kullanılan Magma Therm marka sıcaklık kontrollü elektrikli direnç fırını.

4.4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Hem orjinal hem de ısıl işlemine tabi tutulmuş 2.25Cr'lu ve 1Cr'lu çelik malzemeler, aşağıda açıklandığı gibi mikroyapı ve mekanik özellik karakterizasyon çalışmalarına tabi tutulmuştur.

4.4.1. Mikroyapı Karakterizasyonu

Mikroyapı çalışması, standart metalografik prosedüre göre numuneleri hazırladıktan sonra optik ışık mikroskobunda (Şekil 4.4) ve taramalı elektron mikroskobunda (SEM) gerçekleştirilmiştir. Metalografik prosedür, numuneleri 180, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh zımparalarla zımparalama ve ardından elmas solüsyonla parlatma işlemini içermektedir. Mikroyapı resimleri, Leica DFC290 model kamera sistemli Leica DM ILM model optik ışık mikroskobunda mikroyapı görüntüleri alınmıştır.



Şekil 4.4. Miroyapı incelemelerinde kullanılan Leica DM ILM model optik ışık mikroskobu.

4.4.2. Mekanik Özellik Karakterizasyonu

Mekanik özellik karakterizasyonu, sertlik deneyleriyle yapılmıştır. Sertlik ölçümleri metalografik olarak hazırlanmış tüm incelenen numuneler üzerinde Vickers batıcı ucu ile Schimadzu marka HMV Model mikrosertlik cihazında 500 gr yük altında Vickers sertlik değeri (HV) cinsinden sertlik değerlerinin belirlenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Sertlik değerleri, en az 10 ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir. Şekil 4.5.'de sertlik deney cihazı görülmektedir.



Şekil 4.5. Schimadzu marka HMV model mikrosertlik cihazı.

4.5. KOROZYON DENEYLERİ

Korozyon deneyleri, yuzeyleri 1200 mesh SiC zımpara ile temizlenen numuneler, oda sıcaklığında, konsantrasyonu 35 g NaCI ve 27 ml HCl içerisine 1 litreyi tamamlayacak şekilde saf su olan solüsyon içerisinde potansiyastat kullanılarak ve daldırmak suretiyle yapılmıştır. Korozyon incelemelerinde DC105 Korozyon Analiz yazılımına sahip bilgisayar kontrollü Gamry model PC4/300mA

potansiyostat/galvonostat kullanılmıştır. Deney hücresi olarak 400 ml beher kap ve sıcaklık kontrollu ısıtıcı kullanılmıştır (Şekil 4.6). Deneyler oda sıcaklığında yapılmış olup, deney suresince elektrolit karışımını sağlamak icin hucre icerisine mini mikser monte edilmiştir. Statik korozyon duzeneği resmi Şekil 4.7'te verilmiştir. Deney hucresi icerisine, calışma elektrotu olarak deney numuneleri, karşı elektrot gorevini yapan 6 mm capında karbon elektrot ve referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot (SCE) yerleştirilmiştir. Calışma elektrotu ile karbon elektrot yuzeyleri karşılıklı gelecek şekilde belirli uzaklıkta, referans elektrot ise calışma elektrotuna olabildiğince yakın yerleştirilmiştir.



Şekil 4.6. Potansiyostatik yöntemle calışan statik korozyon deney düzeneği.



Şekil 4.7. Statik korozyon hucresi.

Deney çalışmalarının tumunde, oncelikle sistemden akım gecmeksizin, solüsyon içerisine çalışma elektrotunun ve referans elektrotunun daldırılmasından itibaren ikisi arasındaki korozyon potansiyellerinin mV olarak değişimi ilk 45 dk sureyle, zamana karşı ölçülmüştür. Denge potansiyeline (Ekor) ulaştıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, -1.4'dan +0,8 V'a kadar 1 mVs-1 tarama aralığında katodikten anodik yöne doğru potansiyeli tarayarak kaydedilmiştir. Tüm deneyler, her bir numune çeşidi için en az ikişer defa olmak üzere polarizasyon eğrileri birbirlerini doğrulayıncaya kadar tekrar edilerek sonuçların daha güvenilir olmasına çalışılmıştır. Tafel eğrilerinden korozyon potansiyeli (Ekor), korozyon akım yoğunluğu (I kor) ve korozyon hızı (CR) hesaplanmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Potansiyodinamik /Polarizasyon deneylerinde kullanılan potansiyostatik yöntemle çalışan statik korozyon deney düzeneği.

Daldırılmak suretiyle yapılan korozyon deneylerinde, yüzeyleri 1200 mesh SiC zımpara ile temizlenen numuneler, oda sıcaklığında, konsantrasyonu 35 g NaCI ve 27 ml HCl içerisine 1 litreyi tamamlayacak şekilde saf su olan çözeltiye daldırılarak yapılmıştır. Korozyon deneyleri sırasında belirli zaman aralıklarında çözeltiden çıkarılan numuneler, sırasıyla damıtılmış su ve alkol içinde ultrasonik olarak temizlenmiştir (Şekil 4.9).

Ultrasonik temizleme işleminden sonra numuneler 0,1 mg hassasiyete sahip elektronik terazide tartılmıştır (Şekil 4.10). Deney sonuçları, numunelerin birim yüzey alanı başına düşen ağırlık kaybına göre gr/mm2 biriminde değerlendirilmiştir.



Şekil 4.9. MBTU marka ultrasonik temizleme cihazı .



Şekil 4.10. Precisa marka XS 220A modal 0.1 mg hassasiyete sahip dijital terazi.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU VE SERTLİK DENEYLERİ

2,25Cr'lu çeliklerin orijinal optik mikroskop görüntüsü Şekil 5.1.'de SEM görüntüsü Şekil 5.2.'de görülmektedir. 2,25Cr'lu ısıl işlem görmüş çeliklerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.3- Şekil 5.5.'te yer almaktadır.



Şekil 5.1. 2,25Cr'lu Orijinal çeliğin optik mikroskop görüntüsü (40x).



Şekil 5.2. 2,25 Cr'lu orijinal çeliklerin SEM görüntüsü.

Orijinal çeliklerin tane sınırlarında görülen açık renkli karbürlerin Cr_7C_3 tipi karbürler olduğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra tane içlerinde görülen çökeltilerin ise Mo₂C ve $Cr_{23}C_6$ ve tipi karbürlerin olabileceği literatürde belirtilmiştir.[48]

Çelikler farklı ısıl işlem koşullarında ısıl işleme tabi tutulmuştur, Şekil 5.3- Şekil 5.5'te sadece 650°C'de 12 saat temperlenmiş çelikler üzerinden inceleme yapılmıştır. Diğer ısıl işlem koşullarından elde edilen optik mikroskop görüntüleri "Ek"te verilecektir.



Şekil 5.3. 2,25Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış, 650°C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x).



Şekil 5.4. 2,25Cr'lu 900°C'de 1 saat östenitleme işlemi uygulanmış, 650°C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x).



Şekil 5.5. 2,25Cr'lu 960°C'de 1 saat östenitleme işlemi uygulanmış, 650°C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x).

Şekil 5.3 - Şekil 5.5 incelendiğinde orijinal ve ısıl işlem görmüş çeliklerin mikroyapısında açık renkli matrisin (Ferritik) yanında genellikle tane sınırlarına çökelmiş daha koyu renkli karbürler ($Cr_{23}C_6$) görülmektedir. Bunun yanı sıra ferritik yapıda olan malzemede ısıl işlem sonrası mikroyapılarda perlit oluşumu gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra çeliklerin tane boyutlarının küçüldüğü ve karbürlerin yapı içerisine homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir.



Şekil 5.6. 2,25Cr'lu ısıl işlem görmüş çeliğin SEM görüntüsü (Ös 960°C' Ts 710°C).

Bölge	С	0	Cr	Mn	Fe	Мо
1	15.01	-	15.66	1.33	62.81	5.20
2	11.84	0.8	15.80	-	66.19	5.37
3	8.61	-	12.82	-	73.89	4.68

Çizelge 5.1. 2,25Cr'lu ısıl işlem görmüş çeliğin EDS analizi (Ös 960°C' Ts 710°C).

Şekil 5.6 incelendiğinde küçük ve açık renkte tane sınırlarına ve matrise uniform bir dağılım sağlayan krom karbür çökeltileri net bir şekilde görebilmektedir. Şekil 5.6'da belirtilen 1, 2 ve 3 nolu bölgelerden alınan ve Çizelge 5.1'de verilen EDS sonuçları da bu sonucu desteklemektedir. Çeliklerin tane sınırlarında görülen açık renkli karbürlerin Cr_7C_3 tipi karbürler olduğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra tane içlerinde görülen çökeltilerin ise Mo₂C ve $Cr_{23}C_6$ ve tipi karbürlerin olabileceği öngörülmektedir. 1Cr'lu çeliklerin orijinal optik mikroskop görüntüsü Şekil 5.7.'de SEM görüntüsü Şekil 5.8.'de görülmektedir. 1Cr'lu ısıl işlem görmüş çeliklerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.9 - Şekil 5.11.'de yer almaktadır.



Şekil 5.7. 1 Cr'lu orijinal çeliğin optik mikroskop görüntüsü (40x).



Şekil 5.8. 1 Cr'lu orijinal çeliğin SEM görüntüsü.



Şekil 5.9. 1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış 650°C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x).



Şekil 5.10. 1 Cr'lu 900°C'de 1 saat östenitleme işlemi uygulanmış 650°C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x).



Şekil 5.11. 1Cr'lu 960°C'de 1 saat östenitleme işlemi uygulanmış 650°C'de 12 saat temperlenmiş çelik (40x).

Orijinal çeliklerin optik mikroskop ve sem görüntüleri ile şekillerde belirtilen ısıl işlem koşullarında ısıl işleme tabi tutulan malzemeler karşılaştırıldığında tane boyutlarında küçülmeler gözlemlenmiştir. Yine açık renkli matrisin yanında krom karbür çökeltileri görülmektedir.



Şekil 5.12. 1 Cr'lu ısıl işlem görmüş çeliğin SEM görüntüsü (Ös 0℃ Ts 710℃).

1 Cr'lu çeliklerin gerek orijinal gerekse ısıl işlem uygulanmış optik mikroskop (Şekil 5.7, Şekil 5.9-Şekil 5.11) ve SEM (Şekil 5.8, Şekil 5.12) görüntüleri incelendiğinde mikroyapının diğer çelik tipi ile aynı olduğu sadece krom içeriğinin düşük olmasından dolayı yapıdaki karbür miktarının daha az olduğu görülmektedir. Cr miktarının düşük olmasından dolayı ısıl işlem uygulandıktan sonra tane içlerinde karbür çökelmesi çok az miktarda ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde ısıl işlem sonrası tane boyutunda bir azalma sözkonusudur.

Çizelge 5.2'de orijinal çeliklerin vickers sertlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.2. İncelenen çeliklerin oda sıcaklığındaki orijinal sertlik değerleri.

2,25Cr'lu Numune	1Cr'lu Numune			
228 ± 3 HV	$162 \pm 3 \text{ HV}$			



Şekil 5.13. 2,25Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi.

2,25Cr'lu 960 °C'de 1 saat östenitlenmiş çeliklerin sertlik grafiği incelendiğinde en iyi sertlik değerinin 650 °C'de temperleme ısılişlemi uygulanmış malzemeden elde edildiği görülmektedir. Yine 670 °C,690 °C ve 710 °C sıcaklıklarda temperlenmiş çeliklerdeki sertlik değişimi de orijinal sertlik değerinin üzerinde çıkmıştır. Yani bu durum çeliklerde sertliği arttırıcı krom-karbür fazlarının ortaya çıktığının göstergesidir.



Şekil 5.14. 2,25Cr'lu 900 °C'de östenitlenmiş çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi.

2,25Cr'lu 900 °C'de 1 saat östenitlenmiş çeliğin sertlik grafiği incelendiğinde sertlik değerlerinin orijinal sertliğe yakın olduğu çok belirgin değişiklikler göstermediği tesbit edilmiştir.



Şekil 5.15. 2,25Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi.

2,25Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin sertlik grafiği incelendiğinde sertlik değerlerinin orijinal sertlik değerinin biraz altında olduğu gözlenmiştir ancak sertlik değerlerinin süre ile çok fazla değişmediği tespit edilmiştir.



Şekil 5.16. 1 Cr'lu 960 °C'de 1 saat östenitlenmiş çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi.

1 Cr'lu 960 °C'de 1 saat östenitlenmiş çeliklerin sertlik grafiği incelendiğinde 650 °C'de temperleme ısıl işlemi uygulanmış çeliğin sertlik değeri orijinal sertlik değerinin biraz üzerinde çıkmıştır diğer sertlik değerleri ise orijinal çeliğin sertlik değerine yakın değerler verirken süre uzadıkça serlik değerlerinde belirgin bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 5.17. 1 Cr'lu 900 °C'de 1 saat östenitlenmiş çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi.

1 Cr'lu 900 °C'de 1 saat östenitlenmiş çeliklerin sertlik grafiği incelendiğinde sertlik değerlerinin bütün sıcaklıklarda ve sürelerde orijinal sertlik değerinin altında çıkmıştır.



Şekil 5.18. 1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin sertlik değerlerinin zamana göre değişimi.

1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin sertlik grafiği incelendiğinde sertlik değerlerinin orijinal sertlik değerlerinin üzerinde olduğu ve zamana bağlı olarak küçük değişiklikler sergilediği gözlemlenmiştir.

5.2. KOROZYON DENEYLERİ SONUÇLARI

5.2.1. Daldırma Deneyi

Daldırma deneyinde 2.25 Cr'lu 960 °C'de 1 saat östenitlenmiş 710 °C'de 12 saat temperlenmiş, 900 °C'de 1 saat östenitlenmiş 650 °C'de 12 saat temperlenmiş ve östenitleme işlemi uygulanmamış 650 °C 'de temperlenmiş malzemeler kullanılmıştır. Korozyon deneylerinin yapıldığı solüsyon 35 g NaCI ve 27 ml HCl içerisine 1 litreyi tamamlayacak şekilde saf su ilave edilerek hazırlanmıştır. Numuneler hazırlanan çözelti içerisinde 72 saat tutulduktan sonra alan kayıpları ölçülmüştür. Deney sonuçları Şekil 5.19 - 5.21'te verilmiştir.



Şekil 5.19. 72 saat solüsyonda tutulan 2,25 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin alan kayıpları.



Şekil 5.20. 72 saat solüsyonda tutulan 2,25 Cr'lu 900 °C'de östenitlenmiş çeliklerin alan kayıpları.

Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de alan kayıpları incelendiğinde orijinal çeliğe göre alan kayıplarının azaldığı görülmektedir. Çeliklere uygulanan östenitleme işlemi ile yapıda bulunan karbürler çözündürülmekte ve daha sonra temperlenerek karbürlerin yapıya homojen olarak dağılımları sağlanmaktadır (Şekil 5.6). Bu çeliklerde korozyon dayanımını sağlayan element kromdur. Ancak krom karbür ile birleşerek karbür oluşturduğunda tane sınırlarının yakınlarında krom konsantrasyonu düsük bölgeler olusur ve sonuç olarak da tane sınırı bölgelerin korozyona maruz kalması söz konusu olur.[49]



Şekil 5.21. 72 saat solüsyonda tutulan 2,25 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin alan kayıpları.

Şekil 5.21'de ise alan kaybı orijinal değerin üzerine çıkmıştır yani alan kaybı artmıştır. Bu çeliklerde östenitleme işlemi uygulanmadan direkt temperleme işlemi uygulanmıştır. Dolayısıyla karbürlerin çözünmesi sözkonusu değildir, doğrudan temperleme işlemi ile tane sınırlarındaki karbür miktarının arttığı ve tüm yapıya homojen dağıldığı düşünülmektedir. Bundan dolayı korozyon miktarı orijinal numuneye göre artış gösterdiği öngörülmektedir. (Şekil Ek A.3)

1 Cr'lu 960 C'de 1 saat östenitlenmiş 690 C'de 12 saat temperlenmiş, 900 C'de 1 saat östenitlenmiş 670 C'de 12 saat temperlenmiş ve östenitleme işlemi uygulanmamış 710 C'de temperlenmiş malzemeler kullanılmıştır. Korozyon deneyleri aynı çözelti içerisinde ve aynı koşullarda yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 5.22 - 5.24'te verilmiştir.



Şekil 5.22. 72 saat solüsyonda tutulan 1 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin alan kayıpları.



Şekil 5.23. 72 saat solüsyonda tutulan 1 Cr'lu 900 °C'de östenitlenmiş çeliklerin alan kayıpları.

Bu çelikte krom miktarı diğerinden daha düşük olduğu için alan kaybı değerleri 2,25 Cr'lu çeliğe nazaran daha azdır. Şekil 5.22 ve Şekil 5.23 incelendiğinde 1Cr'lu malzemenin alan kayıpları orijinal çeliğin alan kaybının bir miktar üzerinde çıkmıştır. Orijinal çeliğin mikroyapısı incelendiğinde (Şekil 5.7) tane sınırlarında ve bir miktar matriste dağılmış halde karbür çökeltileri görülmektedir. Ancak ısıl işlem uygulandıktan sonra karbürler tane sınırlarında daha fazla yer almaktadır.(Şekil 5.12) Bu yüzden uygulanan ısıl işlemle beraber 1 Cr'lu çeliğin korozyon miktarı artış göstermiştir.



Şekil 5.24. 72 saat solüsyonda tutulan 1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin alan kayıpları.

Şekil 5.24 incelendiğinde 1Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin alan kayıpları orijinal çeliğin alan kaybının altında çıkmıştır. Genel bir tabirle orijinal malzemeye göre alan kaybı azalmıştır. Bu çeliklerde östenitleme işlemi uygulanmadığından temperleme işlemi sırasında tane içerisindeki karbürlerin incelerek yapıya homojen bir şekilde dağıldığı düşünülmektedir. Bu yüzden alan kaybı değerleri düşük çıkmıştır. Ancak SEM görüntülerinde tane içine dağılmış ince karbürler görüntüye getirilememiştir.



Şekil 5.25. 2,25 Cr'lu çeliklerin korozyon deneyi sonrası kesitlerinden alınan SEM görüntüleri.

	Bölge	С	0	Cr	Fe	Мо
3	1	4.60	36.00	0.23	58.87	0.30
	2	6.74	38.40	0.42	54.45	-
140 SE WAG 1000 x HW-10.0 kV WD 9.3 mm	3	2.90	1.21	1.47	93.93	0.49

Şekil 5.26. 2,25Cr'lu 900 °C - Ts 650 °C çeliğin korozyon deneyi sonrası kesitinden alınan EDS analizi.

A REAL PROPERTY OF	Bölge	С	0	Cr	Fe	Мо
	1	3.15	34.91	0.04	61.90	-
	2	5.81	34.28	1.41	58.49	-
141 BE MAG 1500 x HV 16.0 xV WO 9 Auum	3	3.43	0.31	1.47	94.18	0.60

Şekil 5.27. 2,25Cr'lu orijinal çeliğin korozyon deneyi sonrası kesitinden alınan EDS analizi.

Korozyona uğramış 2.25Cr'lu çeliklerin kesitlerinden alınan SEM görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 5.25 - Şekil 5.27'de verilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi yüzeye yakın kısımlarda korozyonun şiddetli olarak geliştiği açık bir şekilde görülmektedir. Bu bölgelerden alınan EDS sonuçlarında oksijen pikine rastlanmıştır.



Şekil 5.28. 1 Cr'lu çeliğin korozyon deneyi sonrası kesitlerinden alınan SEM görüntüleri.

Bölge	С	0	Cr	Mn	Fe
1	3.04	40.25	0.04	0.70	55.97
2	6.86	26.37	0.00	1.60	65.17
3	3.94	1.81	0.00	0.51	93.74

Şekil 5.29. 1 Cr'lu 960 ℃ - Ts 690 ℃ çeliğin korozyon deneyi sonrası kesitinden alınan EDS analizi.

Korozyona uğramış 1 Cr'lu çeliklerin kesitlerinden alınan SEM görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'da verilmiştir. Bu çelik 2,25 Cr'lu çelikle karşılaştırıldığında korozyonun daha az olduğu korozyona uğramış numune kesitlerinden görülmektedir. 2,25 Cr'lu çeliğin kesit görüntülerinde yüzeyde daha fazla korozyon ürününün olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.30'da görüldüğü gibi 1 Cr'lu çeliklerde yüzeye yakın bölgelerde tane sınırlarında ilerleyen çatlakların bulunduğu gözlenmiştir. EDS sonuçları incelendiğinde (Şekil 5.29) yüzeye yakın bölgelerde önemli miktarda oksijen pikine rastlanmıştır. Ancak korozyon bölgesine daha uzak iç kısımlarda (Şekil 5.29 3 nolu bölge) oksijene rastlanmamıştır.



5.2.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Deneyi

Şekil 5.30. 2,25Cr'lu farklı sıcaklıklarda 12 saat temperleme ısıl işlemi görmüş numunenin icorr değerlerine bağlı korozyon grafiği.



Şekil 5.31. 2,25Cr'lu farklı sıcaklıklarda 12 saat temperleme ısıl işlemi görmüş numunenin icorr değerlerine bağlı korozyon grafiği.



Şekil 5.32. 2,25Cr'lu farklı sıcaklıklarda 12 saat temperleme ısıl işlemi görmüş numunenin icorr değerlerine bağlı korozyon grafiği.

Icorr değerlerinin orijinal değerlerden düşük çıkması çeliğin daha az korozyona uğradığını, orijinal değerden yüksek çıkması ise daha fazla korozyona uğradığını göstermektedir. Şekil 5.30- Şekil 5.32 incelendiğinde daldırma deneyi sonuçlarını destekleyen bir durumun söz konusu olduğu görülmektedir.



Şekil 5.33. 1 Cr'lu farklı sıcaklıklarda 12 saat temperleme ısıl işlemi görmüş numunenin icorr değerlerine bağlı korozyon grafiği.



Şekil 5.34. 1 Cr'lu farklı sıcaklıklarda 12 saat temperleme ısıl işlemi görmüş numunenin icorr değerlerine bağlı korozyon grafiği.



Şekil 5.35. 1 Cr'lu farklı sıcaklıklarda 12 saat temperleme ısıl işlemi görmüş numunenin icorr değerlerine bağlı korozyon grafiği.

1 Cr'lu çeliklerin potansiyostatik korozyon deneyi, icorr değerlerine bağlı korozyon grafikleri incelendiğinde (Şekil 5.33- Şekil 5.35) daldırma deneyi verilerini destekleyen sonuçların elde edildiği görülmüştür.

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada 2,25Cr ve 1 Cr içeren çeliklerin 2,25 Cr'lu (10CrMo910) ve 1Cr'lu (13CrMo44) çeliklerin mikroyapıları ile, sertlik, korozyon, özellikleri incelenmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Isıl işlem sonucu mikroyapıda degişmeler gözlenmiştir. Bu değişimler uygulanan ısıl işlem koşullarına tabi tutulan numunelerde tane ufalması ve matristeki karbürlerin çözünmesi ve tane sınırlarına krom karbür çökelmesi şeklinde gözlenmiştir.
- Sertlik test sonuçlarına göre, orijinal numuneye yaşlandırma ısıl işlemi yapılmasıyla, 2,25 Cr'lu çeliklerin sertliği 228 HV'den 960 °C'de 1 saat östenitlenen çeliklerde 302 HV'ye yükselmiştir. 900°C'de 1 saat östenitlenen çeliklerde 202 HV'ye düşmüştür. Östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerde ise 195 HV'ye düşmüştür. 1 Cr'lu çeliklerin sertliği 162 HV iken 960 °C'de 1 saat östenitlenen çeliklerde kayda değer bir değişim olmamıştır . 900°C'de 1 saat östenitlenen çeliklerde 130 HV'ye düşmüştür. Östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerde ise 187 HV'ye yükselmiştir.
- 35 g NaCI ve 27 ml HCl içerisine 1 litreyi tamamlayacak şekilde saf su ilave edilerek hazırlanan solüsyon içerisine 72 saat daldırma suretiyle yapılan deneylerden sonra 2.25 Cr'lu ve 1 Cr'lu çeliklerin alan kayıpları hesaplanmıştır. 2,25 Cr'lu çeliklerde 960 °C'de 1 saat östenitlenen grupta korozyon dayanımı orijinal numuneden daha yüksek çıkmıştır yani orijinal numune daha fazla korozyona uğramıştır. 1 Cr'lu çeliklerde ise östenitleme işlemi uygulanmamış grupta korozyon dayanımı orijinal numuneden daha yüksek çıkmıştır dolayısıyla orijinal numune daha fazla korozyona uğramıştır.

 35 g NaCI ve 27 ml HCl içerisine 1 litreyi tamamlayacak şekilde saf su ilave edilerek hazırlanan solüsyon içerisinde yapılan potansiyostatik korozyon deneylerinde elde edilen sonuçlarda daldırma deneylerinde elde edilen verileri desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- 1. Dobrzanski, J., "Internal damage processes in low alloy chromium-molybdenum steels during high-temperature creep service", *Journal of Materials Processing Technology*, 157–158: 297–303 (2004).
- 2. Metals Handbook, "Properties and Selection of Metals, 8th Edition" *American Society for Metals,* 1: 617–652 (1961).
- Azevedo, C. R. F., Beneduce, Neto, F., Brandi, S. D. and. Tschiptschin, A. P., "Cracking of 2.25Cr–1.0Mo steel tube/stationary tube-sheet weldment of a heatexchanger", *Engineering Failure Analysis*, 15 (6): 695–710 (2008).
- Toda, Y., Seki, K., Kimura, K. and Abe, F., "Effects of W and Co on long-term creep strength of precipitation strengthened 15Cr ferritic heat resistant steels", *ISIJ International*, 43 (1): 112–118 (2003).
- 5. ATB Riva Calzoni SpA, "Presentation profile pressure vessel", *ATB Riva Calzoni SpA*, Rev.3: 1-9 (2006).
- Lima, C. R., Pinto, A. L. Furtado, H. C., de Almeida, L. H., de Souza, M. F. P., and May, Le., "Quantitative observations of precipitation in 2.25Cr–1Mo steel exposed to different creep conditions in a power station", *Engineering Failure Analysis*, 16 (5): 1493–1500 (2009).
- Internet: International Molybdenum Association, "Molybdenum Grade Alloy Steels and Irons", http://www.imoa.info/moly_uses/moly_grade_alloy_steels_ irons/ heat_treatable_engineering_steel.html (2010)
- 8. Biss, V. A. and Wada, T. "Microstructural changes in 1Cr-O.5Mo, steel after 20 years of service", *Metallurgical Transactions A*, 16 (1): 109-114 (1985).
- 9. Saito, K., Sakuma, A. and Fukuda, M., "Recent life assessment technology for exsting steam turbines", *JSME Int J Ser B*, 49 (2):192-197 (2006).
- Cheruvu, N. S., "Degradation of mechanical properties of Cr-Mo-V and 2.25Cr-1Mo steel components after long-term service at elevated temperatures", *Metallurgical Transactions A*, 20 (1): 563-645 (1989).
- Ghiya, S. P., Bhatt, D. V. and Rao, R. V., "Stress relief cracking in advanced steel", *Proceedings of the World Congress on Engineering*, London, UK, 1-3 (2009).
- 12. Thomson, R. C., "Characterization of carbides in steels using atom probe fieldion microscopy", *Materials Characterization*, 44 (1-2): 219–233 (2000).

- 13. Nawrocki, J. G., Dupont J. N., Robino, C. V., and Marder, A. R., "Stress relief cracking in advanced steel material- overview", *Proceedings of the World Congress on Engineering*, London, UK, 1-3 (2009).
- 14. Harman, F. M., "Çeliğin ısıl işleminin teorik ve pratik esasları", Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 155-170 (2003).
- İnternet: Mansuroglu, Y., "Alaşım Elementlerinin Çeliğe Etkisi", http://www.scribd.com/doc/45271649/Alasim-Elementlerinin-Çelige-Etkisi (2010).
- Gözütok, E., "Paslanmaz çeliklerin tig kaynağında argon-hidrojen gaz karışımının birleştirmelerin mekanik ve mikroyapı özelliklerine etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 15-23 (2009)
- 17. Bhadeshia, H. K. D. H. and Liu, W., "Creep-resistant steel, case study", *Graduate Institute of Ferrous Technology*, L (8): 1-19 (1999).
- 18. Varin, R. A. and Haftek, J., "Structural changes in a ferritic heat-resistant steel after long-term service", *Material Science and Engineering:* A, 62 (1): 129–136 (1984).
- 19. Fu, R. D., Wang, T. S., Zhou, W. H., Zhang, W. H. and Zhang, F. C., "Characterization of precipitates in a 2.25Cr–1Mo–0.25V steel for large-scale cast-forged products", *Materials Characterization*, 58 (10): 968–973 (2007).
- Kfim, C. S., Park, I. K. and Young Jhang, K., "Nonlinear ultrasonic characterization of thermal degradation in ferritic 2.25Cr–1Mo steel", *NDT&E International*, 42 (3): 204–209 (2009).
- Miller, M. K., Russell, K. F. and Keilova, E., "Atom probe tomography of 15Kh2MFA Cr–Mo–V steel surveillance specimens", *Micron*, 32 (8): 749–755 (2001).
- Dobrzański, J., Zieliński, A. and Krztoń, H., "Mechanical properties and structure of the Cr-Mo-V low-alloyed steel after long-term service in creep condition", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 23 (1): 39-42 (2007).
- 23. Smith, D. J., Walker, N. S. and Kimmins, S. T., "Type IV creep cavity accumulation and failure in steel welds", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 80 (9): 617–627 (2003).
- 24. Qu, Z. and Kuo, K. H., "Embrittlement of 21/4 CrMoV steel bolts after long exposure at 540 °C", *Metallurgical and Material Transactions A*, 12 (7): 1333 (1981).
- Baltušnikas., A., Levinskas, R. and Lukošiūtė, I., "Kinetics of carbide formation during ageing of pearlitic 12CrMov steel", *Lithuanian Energy Institute*, 54-109 (2007).
- Bała, P., Pacyna, J. and Krawczyk, J., "The kinetics of phase transformations during tempering of Cr-Mo-V medium carbon steel", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 20 (1-2): 79-82 (2007).
- 27. Zieliński, A., Dobrzański, J. and Krztoń, H., "Structural changes in low alloy cast steel Cr-Mo-V after long time creep service", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 25 (1): 341-364 (2007).
- Liaw, P. K., Saxena, A., Swaminathan, V. P. and Shih, T. T., "Effects of load radio and temperature on the near-threhold fatique crack propagation behavior in a CrMoV steel", *Metallurgical and Metal Transactions A*, 14 (7): 1631-1639 (1983).
- 29. Kobayashi, H., Todoroki, A., Oomura, T., Sano, T. and Takehana, T., "Ultrahigh-cycle fatigue properties and fracture mechanism of modified 2.25Cr–1Mo steel at elevated temperatures", *International Journal of Fatigue*, 28 (11): 1633–1639 (2006).
- Toda, Y., Seki, K., Kimura, K. and Abe, F., "Effects of W and Co on long-term creep strength of precipitation strengthened 15Cr ferritic heat resistant steels", *ISIJ International*, 43 (1): 112–118 (2003).
- Shastry, C. G., Parameswaran, P., Mathew, M. D., Bhanu S. R., K. and Mannan, S. L., "The effect of strain rate and temperature on the elevated temperature tensile flow behavior of service-exposed 2.25Cr-1Mo steel", *Materials Science and Engineering: A*, 465 (1-2): 109–115 (2007).
- Fu, R. D., Wang, T. S., Zhou, W. H., Zhang, W. H. and Zhang, F. C., "Effect of reheating processes on grain boundary heritance for 2.25Cr–1Mo–0.25V steel", *Materials Science and Engineering: A*, 438–440 (25): 1135–1138 (2006).
- Internet: Sarıtaş Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş., "Korozyon ve Türleri", http://www.saritas.com.tr/ktlg/pdf/Paslanmaz%20Celik%20Saritas%2006. pdf (2007).
- 34. Konuş, M. T., "Alüminyum-bakır-silisyum alaşımlarının sulu ortamlardaki korozyonuna lantanitlerin etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-5 (2005).
- 35. Yakar, E., "Elektropolimerizasyon yöntemiyle polipirol ve polianilin ile kaplanmış alüminyumun asidik korozyonunun önlenmesinde farklı anyonların etkileri", Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 14-31 (2006).

- Bilhan, H., "Çeşitli organik tükürük komponentlerinin diş hekimliğinde kullanılan farklı döküm alaşımları ve amalgam'ın korozyonu üzerine etkisi", Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 25-29 (2003).
- 37. Küçükkara, H., "Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen Al-SiCp kompozitlerin difüzyon kaynak kabiliyetlerinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 41-44 (2008).
- 38. Palta, A., "Yerinde kullanılmış magnezyum silisit partikül takviyeli alüminyummagnezyum-silisyum matrisli kompozitlerin aşınma ve korozyon davranışlarına titanyum ve bakırın etkisinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Karabük* Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 22-38 (2009).
- 39. Gulec, Ş. ve Aran, A., "Malzeme Bilgisi", *BEAE Matbaası*, Gebze, 1: 45–60 (1988).
- 40. Buyruk, N., "Çokelme sertleşmeli paslanmaz çeliklerin kaynak edilebilirliği", Lisans Tezi, *Z.K.Ü. Karabük Teknik Eğitim Fakültesi*, Zonguldak, 7–9 (1999).
- 41. Kaluc, E., ve Tulbentci K., "Paslanmaz Celikler ve Kaynaklanabilirliği", *Kocaeli Üniversitesi, Kaynak Teknolojisi Araştırma Eğitim ve Uygulama Merkezi,* 244 (1995).
- 42. Jiang, X. X., Li, S.Z., Tao, D. D. and Yang, J. X., "Accelerative Effect of Wear on Corrosion of Hing Alloy Stainless Steel", *Corrosion Science*, 846–862 (1993).
- 43. Doruk, M., "Korozyon ve Önlenmesi", **ODTÜ Mühendislik Fakültesi Yayını,** Ankara, 201–203 (1982).
- 44. Geis-Gerstorfer, J., "In vitro corrosion measurements of dental alloys", *J Dent*, 22: 247–51 (1994).
- 45. Bilhan, H., "Çeşitli organik tükürük komponentlerinin diş hekimliğinde kullanılan farklı döküm alaşımları ve amalgamın korozyon davranışları üzerine etkileri", Doktora Tezi, *İ.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, 53–60 (2003).
- Mülders, C., Darwish, M. and Holze, R., "The influence of alloy composition and casting procedure upon the corrosion behaviour of dental alloys: An in vitro study", *J Oral Rehabil*, 23: 825–831 (1996).
- 47. Al-Mobarak, N. A., Al-Mayouf, A. M. and Al-Swayih, A. A., "The effect of hydrogen peroxide on the electrochemical behavior of ti and some of its alloys for dental application", *Materials Chemistry and Physics*, 99: 333-340 (2006).
- 48. Ayvaz, S., "Cr-Mo çeliklerinin aşınma ve korozif aşınma özelliklerinin incelenmesi", *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 55-57 (2013).

49. Sun, Y., "Corrosion behaviours of high Cr-Ni cast cteels in the HCl solution", *Journal of Alloys and Compounds*, 498: 143-147 (2010).

EK AÇIKLAMALAR A.

MİKROYAPI VE SERTLİK DENEY VERİLERİ



Şekil Ek A.1. 2,25 Cr'lu 960°C'de östenitlenmiş çeliklerin optik mikroskop görüntüleri.



Şekil Ek A.2. 2,25 Cr'lu 900°C'de östenitlenmiş çeliklerin optik mikroskop görüntüleri.

2,25Cr'lu Östenitleme İşlemi Uygulanmamış Çelikler				
Temperleme Sıcaklığı 650 °C	Temperleme Sıcaklığı 650 ℃	Temperleme Sıcaklığı 650 ℃		
4 saat	12 saat	24 saat		
Temperleme Sıcaklığı 670 °C	Temperleme Sıcaklığı 670 °C	Temperleme Sıcaklığı 670 °C		
4 saat	12 saat	24 saat		
Temperleme Sıcaklığı 690 °C	Temperleme Sıcaklığı 690 °C	Temperleme Sıcaklığı 690 °C		
4 saat	12 saat	24 saat		
Temperleme Sıcaklığı 710 ℃ 4 saat	Temperleme Sıcaklığı 710 °C 12 saat	Temperleme Sıcaklığı 710 °C 24 saat		

Şekil Ek A.3. 2,25 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin optik mikroskop görüntüleri.

1 Cr'lu Östenitleme Sıcaklığı 960 ℃				
Temperleme Sıcaklığı 650 °C	Temperleme Sıcaklığı 650 ℃	Temperleme Sıcaklığı		
4 saat	12 saat	650 °C		
		24 saat		
Temperleme Sıcaklığı 670 °C	Temperleme Sıcaklığı 670 °C	Temperleme Sıcaklığı		
4 saat	12 saat	670 ℃		
TO MARTINE TO INVALUE AT A STATE	A CHINA CHINA DA ANNA MIN'NY FILIPANA AMIN'NY FILIPANA AMIN'NY FILIPANA	24 saat		
Temperleme Sıcaklığı 690 °C	Temperleme Sıcaklığı 690 ℃	Temperleme Sıcaklığı		
4 saat	12 saat	690 ℃		
		24 saat		
Temperleme Sıcaklığı 710 ℃	Temperleme Sıcaklığı 710 °C	Temperleme Sıcaklığı		
4 saat	12 saat	710 C 24 seet		
		24 saal		



Şekil Ek A.4. 1 Cr'lu 960°C'de östenitlenmiş çeliklerin optik mikroskop görüntüleri.

I Cr'lu Ostenitleme Sicakliği 900 C					
Temperleme Sıcaklığı 650 °C	Temperleme Sıcaklığı 650 °C	Temperleme Sıcaklığı 650 °C			
4 saat	12 saat	24 saat			
Temperleme Sıcaklığı 670 °C 4 saat	Temperleme Sıcaklığı 670 °C 12 saat	Temperleme Sıcaklığı 670 °C 24 saat			
Temperleme Sıcaklığı 690 °C	Temperleme Sıcaklığı 690 °C	Temperleme Sıcaklığı 690 °C			
4 saat	12 saat	24 saat			
Temperleme Sıcaklığı 710 °C	Temperleme Sıcaklığı 710 ℃	Temperleme Sıcaklığı 710 °C			
4 saat	12 saat	24 saat			



Şekil Ek A.5. 1 Cr'lu 900°C'de östenitlenmiş çeliklerin optik mikroskop görüntüleri.

1 Cr'lu Östenitleme İşlemi Uygulanmamış Çelikler			
Temperleme Sıcaklığı 650 °C	Temperleme Sıcaklığı 650 °C	Temperleme Sıcaklığı 650 °C	
4 saat	12 saat	24 saat	
Temperleme Sıcaklığı 670 °C	Temperleme Sıcaklığı 670 °C	Temperleme Sıcaklığı 670 °C	
4 saat	12 saat	24 saat	
Temperleme Sıcaklığı 690 °C	Temperleme Sıcaklığı 690 ℃ 12 soot	Temperleme Sıcaklığı 690 °C 24 soot	
<u>- sau</u>		24 sau	
Temperleme Sıcaklığı 710 °C 4 saat	Temperleme Sıcaklığı 710 ℃ 12 saat	Temperleme Sıcaklığı 710 °C 24 saat	
	12 saai	ar saai	



Şekil Ek A.6. 1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge Ek A.1. 2,25Cr'lu numunelerin farklı ısıl işlem koşullarından sonraki sertlik değerleri (HV).

Östenitleme Sıcaklığı 960 ℃				
Temperleme Sıcaklığı 650 °C				
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat
302	299	268	263	237
	Tempe	rleme Sıcaklığı 67	70 °C	
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat
278	239	237	233	228
	Tempe	rleme Sıcaklığı 69	0°℃	
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat
242	235	236	222	212
	Tempe	rleme Sıcaklığı 71	0°C	1
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat
232	226	223	215	208
	Östenit	leme Sıcaklığı 90	<u>0 °C</u>	
	Tempe	rleme Sıcaklığı 65	50 °C	1
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat
202	188	178	166	200
	Tempe	rleme Sıcaklığı 67	70 °C	
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat
209	197	171	190	185
Temperleme Sıcaklığı 690 °C				
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat
175	180	179	194	178
Temperleme Sıcaklığı 710 °C				
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat
162	178	178	161	172
Östenitleme İşlem Uygulanmamış				
Temperleme Sıcaklığı 650 ℃				

4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
195	190	184	183	181	
	Tempe	rleme Sıcaklığı 67	70 °C		
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
201	185	184	185	176	
	Temperleme Sıcaklığı 690 °C				
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
188	185	178	177	170	
Temperleme Sıcaklığı 710 °C					
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
177	177	168	167	162	

Çizelge Ek A.2. 1 Cr'lu çeliklerin farklı ısıl işlem koşullarından sonraki sertlik değerleri (HV).

Östenitleme Sıcaklığı 960 °C					
Temperleme Sıcaklığı 650 °C					
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
157	148	153	149	148	
	Tem	perleme Sıcaklığ	ı 670 ℃		
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
156	153	147	148	136	
	Tem	perleme Sıcaklığ	ı 690 ℃		
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
162	148	138	144	143	
	Temperleme Sıcaklığı 710 °C				
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
165	151	145	140	136	
	Öste	nitleme Sıcaklığı	900 °C		
	Tem	perleme Sıcaklığ	ı 650 ℃		
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
130	148	142	135	131	
	Temperleme Sıcaklığı 670 °C				
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
138	138	127	144	124	
Temperleme Sıcaklığı 690 °C					
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
139	125	135	131	134	
Temperleme Sıcaklığı 710 °C					
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat	
136	142	136	133	133	
Östenitleme İşlem Uygulanmamış					
Temperleme Sıcaklığı 650 °C					

4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat		
187	186	174	217	186		
	Temperleme Sıcaklığı 670 °C					
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat		
180	174	213	182	196		
	Temperleme Sıcaklığı 690 °C					
4 saat	4 saat 8 saat 12 saat 16 saat 24 saat					
171	163	185	173	178		
	Temperleme Sıcaklığı 710 °C					
4 saat	8 saat	12 saat	16 saat	24 saat		
168	166	164	154	171		

EK AÇIKLAMALAR B.

POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON DENEYİ GRAFİKLERİ



Şekil Ek B.1. 2,25 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin polarizasyon eğrileri.



Şekil Ek B.2. 2,25 Cr'lu 900°C'de östenitlenmiş çeliklerin polarizasyon eğrileri.



Şekil Ek B.3. 2,25 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin polarizasyon eğrileri.



Şekil Ek B.4. 1 Cr'lu 960 °C'de östenitlenmiş çeliklerin polarizasyon eğrileri.



Şekil Ek B.5. 1 Cr'lu 900°C'de östenitlenmiş çeliklerin polarizasyon eğrileri.



Şekil Ek B.6. 1 Cr'lu östenitleme işlemi uygulanmamış çeliklerin polarizasyon eğrileri.

ÖZGEÇMİŞ

Habip DOĞAN 1988 yılında Bursa'da doğdu; ilk ve orta öğrenimini Bursa'da tamamladı. Bursa Demirtaşpaşa Endüstri Meslek ve Teknik Lisesi'nden mezun oldu. 2006 yılında Karabük Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Döküm Öğretmenliği Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2010 yılında "iyi" derece not ortalaması ile mezun oldu. Bu dört yıllık eğitimi boyunca çeşitli seminerlere ve kurslara katılarak kendini geliştirdi. 2010 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başlamış olduğu yüksek lisans programını tamamladı.

ADRES BİLGİLERİ

- Adres: Bağlaraltı mh. A230.sk. no 20 Yıldırım / BURSA
- Tel: (507) 742 8550
- E-posta: <u>habibdogann@hotmail.com.tr</u>