

DUBLEKS PASLANMAZ ÇELİKLERDE OLUŞAN YÜKSEK SICAKLIK FAZLARINA GENEL BİR BAKIŞ

Alptekin KISASÖZ
Ahmet KARAASLAN

Yıldız Teknik Üniversitesi
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖZET

Dubleks paslanmaz çelikler, korozyona karşı yüksek dayanımlarının yanında, mekanik özelliklerinin de yüksek olmasıyla öne çıkmaktadırlar; yapıda ferrit ve östenit fazlarının bir arada bulunmasıyla, hem mekanik özellikler hem de korozyona karşı dayanım değeri aynı anda gelişmektedir. Dupleks paslanmaz çelikler sahip oldukları üstün özellikler ile petrokimya ve gemicilik sektörlerinde geniş kullanım alanı bulurlar.

Bu çalışmada, bugüne kadar dupleks paslanmaz çelikler hakkında yapılan çalışmalardan bir derleme yapılmış ve özellikle bu çeliklerin ısıtılı işlemlerinde ve yüksek sıcaklık uygulamalarında ortaya çıkan fazların etkileri ortaya konmuştur.

2. DUBLEKS PASLANMAZ ÇELİKLER

Paslanmaz çeliklerin korozyon dayanımı Eşitlik 1'de verilmiş olan ve oyuklanma direnci PRE (Pitting Resistance Equivalent) olarak tanımlanan eşitlik ile belirlenir [2].

$$PRE = \% Cr + 3.3 \% Mo + 16 \% N$$

Alaşım	UNS No	EN No	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	Diğer (%)
2304	S32304	1.4362	0,030	21,5-24,5	3,0-5,5	0,1-0,6	0,05-0,6	Cu:0,01-0,6
2205	S31803	1.4462	0,030	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,20	
255	S32550	1.4507	0,04	24,0-27,0	4,5-6,5	2,9-3,9	0,10-0,25	Cu:1,5-2,5
2507	S32750	1.4410	0,030	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,32	
Z100	S32760	1.4501	0,030	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-4,0	0,2-0,3	Cu:0,5-1,0 W:0,5-0,1

Tablo 1: Bazı dupleks paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri [5]

1. PASLANMAZ ÇELİKLER

Paslanmaz çelikler, düşük karbon ve yüksek krom içeriğine sahip malzeme türleridir. Kromun yanı sıra Ni, Mo, N gibi alaşım elementleri de içermektedir. Paslanmaz çeliklerin paslanmazlık özelliği kazanabilmesi için en az % 12 oranında krom içermeleri gerekmektedir. Paslanmaz çelikler, özellikleri ve bileşimleri açısından 5 ana grupta toplanırlar [1]:

- Martenzitik paslanmaz çelikler
- Ferritik paslanmaz çelikler
- Östenitik paslanmaz çelikler
- Çökeltme sertleşmeli paslanmaz çelikler
- Çift fazlı (dupleks) paslanmaz çelikler

Bu çeliklerin içinde dupleks paslanmaz çelikler son yıllarda özellikle öne çıkmaktadırlar. Dupleks paslanmaz çelikler, ferrit ve östenit yapısını birarada içeren paslanmaz çeliklerdir ve isim Latince'de "iki parçadan oluşan" anlamına gelir. Yapıdaki ferrit, mekanik dayanım ve gerilmeli korozyon çatlağına karşı dayanım sağlarken, östenit yapısı süneklik ve genel korozyon dayanımı sağlar. Dupleks paslanmaz çeliklerin, diğer paslanmaz çelik türlerine göre sağladığı en önemli üstünlük; yüksek mekanik özellikleri sayesinde kullanım yerinde diğer paslanmaz çeliklere göre daha ince kesitli parça kullanımına olanak tanımlar. Sınırlamaları ise, kaynak sonrası ısı etkisi altındaki bölgede (IEAB) yapılan ferritleştirme işlemi ile oyuklanma korozyon dayanımının düşmesi ve ısıtılı yaşlanma sonucunda oluşan gevreklik nedeniyle kullanım sıcaklıklarının 260-300 °C ile sınırlanmasıdır [2]. Dupleks paslanmaz çelikler östenit ve ferrit fazlarını % 50 oranlarında içerirler. Sağladıkları üstün mekanik özellikler ve korozyon dayanımı nedeniyle petrokimya ve gemicilik sektörü ile borulama hatlarında kullanılırlar [3, 4].

PRE değeri ne kadar yüksek ise malzemenin oyuklanma korozyonuna karşı gösterdiği direnç de o kadar yüksek olur.

Dubleks paslanmaz çelikler kimyasal bileşimlerine ve korozyona karşı gösterdiklere dirence göre 4 gruba ayrılırlar [1].

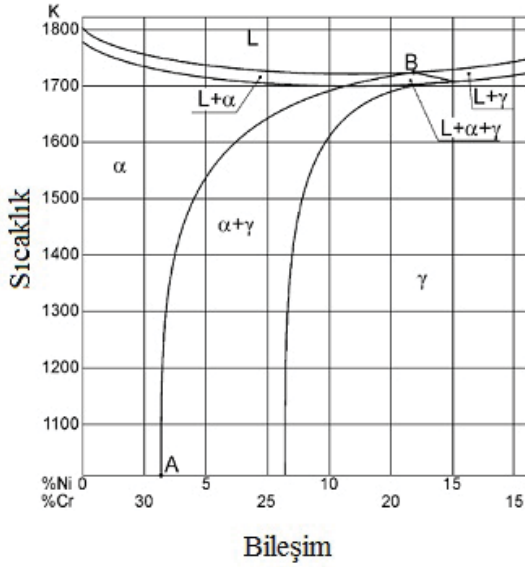
- %23 Cr içerenler, Mo içermeyenler (PRE≈25)
- %22 Cr ve Mo içerenler (PRE≈30-36)
- %25 Cr ve 0-%2,5 Cu içerenler (PRE≈32-40)
- Süper dubleks paslanmaz çelikler (PRE>40)

Endüstride yaygın olarak kullanılan dubleks paslanmaz çelik türlerinin kimyasal bileşimleri ve mekanik özellikleri Tablo 1 ve 2'de verilmiştir.

Dubleks paslanmaz çeliklerin karbon içeriği % 0,03-0,04 aralığındadır. Paslanmaz çelik bileşiminde alaşım elementi olarak yer alan kromun, karbona karşı olan ilgisi yüksektir. Krom, demir kafesi içerisinde çözünmek yerine karbon ile $Cr_{23}C_6$ karbürlerini oluşturmayı tercih eder. Bu oluşum nedeniyle, demir kafesi içerisinde çözünmüş olarak yer alan krom miktarı azalır ve malzemenin paslanmazlık özelliği ortadan kalkar. Bu nedenle, paslanmaz çeliklerin düşük karbon içeriğine sahip olması istenir. Dubleks paslanmaz çelik bileşiminde %6 civarında nikel bulunmaktadır. Krom, ferrit yapısını kararlı hale getirirken, nikel ise östenit oluşumunu kararlı hale getirir. Dubleks paslanmaz çelik yapısında bulunan nikel, östenit oluşumuna neden olarak %50 ferrit, %50 östenit yapısının elde edilmesini sağlar. Molibden, malzemedeki ferrit yüzdesini artırırken, malzemenin mekanik dayanımını da artırır. Azot ise korozyon direncinin ve östenit yüzdesinin artırılmasına yardımcı olur.

Alaşım	Akma Dayanımı (N/mm ²)	Çekme Dayanımı (N/mm ²)	Uzama (%)	Çentik Darbe Direnci (J)	PRE
2304	400	630-800	25	60	25
2205	460	640-840	25	60	32-34
255	490	890-960	25	60	
2507	530	730-930	20	60	>40
Z100	530	730-930	25	60	

Tablo 2: Bazı dubleks paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri [5]



Şekil 1: %68 Fe içeren paslanmaz çeliğin faz diyagramı [4]

Dubleks paslanmaz çelikler sahip oldukları yüksek korozyon dayanımı ile birlikte yüksek mekanik dayanıma da sahip olurlar. Bu özelliği sayesinde yalnızca korozyon dayanımın gerekli olduğu yerlerde değil, mekanik dayanımın gerekli olduğu yerlerde de kullanılırlar.

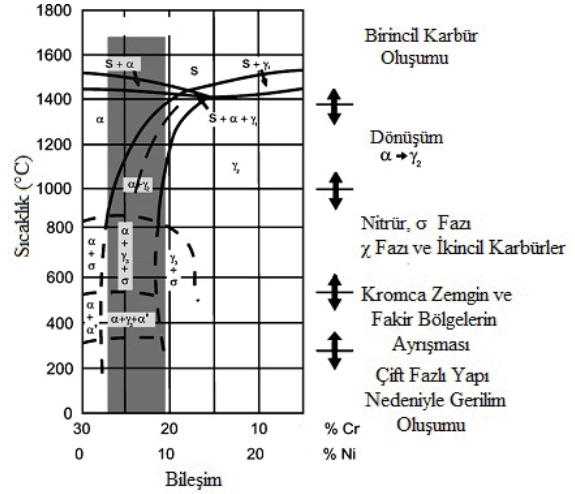
3. DUBLEKS PASLANMAZ ÇELİKLERİN KULLANIMI VE YÜKSEK SICAKLIK FAZLARI

Dubleks paslanmaz çeliklerin gemcilik sektöründe kullanımında 3 temel özelliğe göre tasarım yapılmaktadır. Bu özellikler makro ve mikro yapı özellikleri, mekanik özellikler ve korozyon dayanımı olarak sıralanmaktadır.

Dubleks paslanmaz çeliklere uygulanan ısı işlemlerde işlem sıcaklığı ve soğuma şartları oluşan birincil ve ikincil fazlar üzerinde önemli bir rol oynar. Bu malzemelere uygulanan ısı işlemler sırasında oluşan ferrit-östenit oranına, tane sınırlarında çöken intermetalik fazlara dikkat edilmeli, işlem bu oluşumlar göz önünde bulundurularak tasarlanmalıdır [4].

Dubleks paslanmaz çeliklere uygulanan ısı işlem ve soğutma hızı; özelliklerin, faz yapılarının ve dağılımların ortaya çıkmasında rol oynayan en önemli etkenlerdir. Şekil 1'de görüldüğü gibi malzemenin sahip olduğu bileşime ve uygulanan ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak oluşan fazların dengesi değişmektedir. Isıl işlemin yüksek sıcaklıklarda uygulanması, ferrit-östenit faz dağılımının istenen yüzdelere sapmasına neden olur. Soğutma hızının düşük olması ikincil östenit, σ ve χ gibi intermetalik

fazlar ile ferrit tanesi içerisinde kromca zengin ve fakir ayrışma bölgelerinin oluşumuna neden olurken, soğutma hızının yüksek olması istenen östenit yüzdesinin elde edilememesine ve nitrür gibi istenmeyen yapıların ayrışmasına neden olur [1, 6]. % 70 demir içeren dubleks paslanmaz çeliğin soğuması sırasında oluşan fazlar Şekil 2'de görülmektedir.

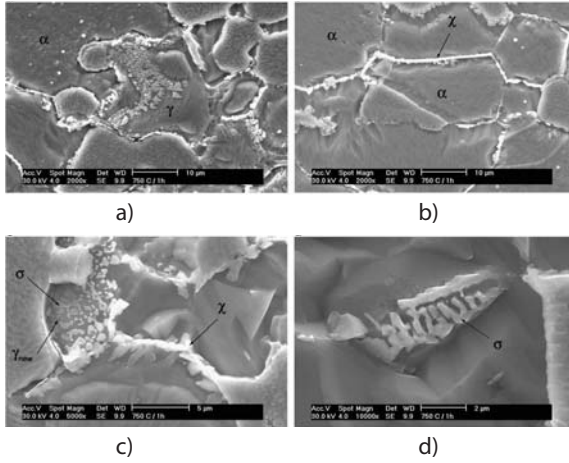


Şekil 2: % 70 Fe içeriği için soğuma sırasında oluşan fazlar [7]

σ fazı, Fe-Cr-Ni faz sisteminde 600-950 °C sıcaklıkları arasında oluşan Fe-Cr elementlerine sahip olan, birim kafesinde 30 atom bulunduran intermetalik fazdır. Ayrıca Mo, Si ve W'de içerebilmektedir. İzotermal (eş-ısı) soğuma koşullarında ferrit yapısı, ötektoid tepkime ile ikincil östenit ve kromca zengin $M_{23}C_6$ karbür yapısına dönüşür. Bu dönüşüm sırasında oluşan karbür yapılarının üzerinde ve östenit-ferrit arayüzeyinde σ fazı oluşur.

Arayüzeyde oluşan karbür yapıları, belirli süre sonra ferrit taneleri içine doğru büyümeye başlar. Karbürlerin tane içine doğru büyümesi, ikincil östenitin oluşumunu tetikler. İkincil östenitin oluşumu ile ferrit taneleri içinde kromca zengin bölgeler oluşur ve böylece, ikincil östenit oluşumu, karbürlerin büyümesine yardımcı olur ve karbürlerin üzerinden ise σ fazının oluşumu gerçekleşir. Bu faz, kromu bünyesinde tutarken, nikeli yayındırma eğilimi gösterir. Bu durum, ikincil östenit ve σ fazının bir arada oluşumunu ve büyümesini açıklayan oluşumdur. Ötektoid tepkime ile ferrit fazı tükenene kadar parçalanma devam eder. İkincil östenit, birincil östenite göre daha fazla nikel içerir, krom ve molibden içeriği ise birincil östenite göre daha düşüktür [3, 8].

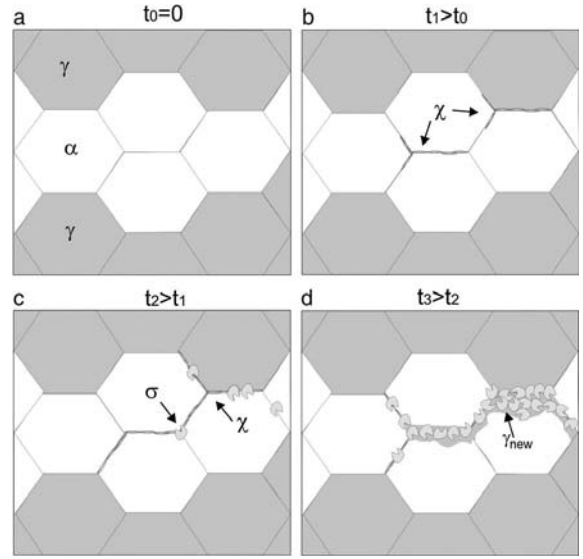
Dubleks paslanmaz çeliklerde oluşan en önemli intermetalik fazlardan biri de σ fazı ile birlikte görülen χ fazıdır. σ fazı Fe-Cr ikili sisteminde oluşurken, χ fazı Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Ni-Mo ve Fe-Cr-Ni-Ti sistemlerinde oluşmaktadır. χ fazı, $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ ile $Fe_{36}Cr_{12}Mo_3Ti_7$ yapısı arasında değişen kafes sistemine sahip olup, elektron/atom boyut oranı ise 6,3 ile 7,8 arasında değişen intermetalik yapıdır. χ fazı, σ fazı ile aynı yapıdadır. Fakat χ fazı, yapısında C atomunu çözebilme ve daha yüksek Mo içeriğine sahip olabilmektedir. İki fazın mikroskop altındaki SEM görüntüsü Şekil 3'te verilmiştir [9-11].



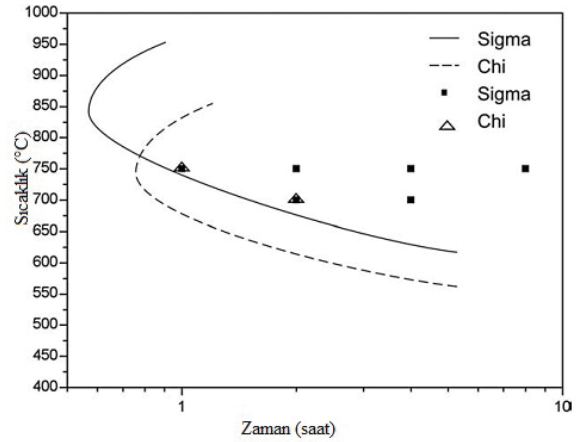
Şekil 3: Çeşitli büyütme ölçeklerinde χ ve σ fazı görüntüleri [9]

Şekil 4'te χ ve σ fazlarının oluşumu gösterilmektedir. χ fazı ferrit-östenit arayüzeyinde çekirdeklenir. Çekirdeklenen χ fazı zamanla büyür ve σ fazı da çekirdeklenmeye başlar. Çekirdeklenen σ fazı ile birlikte, ikincil östenit oluşumu da görülür ve büyüyen σ fazları, χ fazlarını sarar. Bir sonraki aşama da ise σ fazları, χ fazlarını sararak yapısına katar ve büyümesini sürdürür.

Dubleks paslanmaz çeliklerde 400-1000 °C arasındaki sıcaklıklarda ikincil fazların oluşumu oldukça baskındır. 750 °C altındaki sıcaklıklarda χ fazının oluşumu, σ fazının oluşumuna göre çok daha kısa sürede gerçekleşmekte, 700-900 °C arasındaki sıcaklıklarda ise karbürlerin ve σ fazının oluşumu görülmektedir. 475 °C civarındaki sıcaklıklarda ise ferrit fazı içinde kromca zengin ve fakir bölgelerin ayrıştığı görülür. σ ve χ fazlarının oluşumu Şekil 5'te de verilmiştir. σ fazı, χ fazına göre daha yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır. Dubleks paslanmaz çelik yapısında oluşan ikincil fazlar, malzemenin mekanik ve korozyon dayanımında olumsuz etki yaratırlar [12].



Şekil 4: σ ve χ fazlarının gelişimi [9]



Şekil 5: Paslanmaz çeliklerde σ ve χ fazlarının oluşumu [9]

Bugüne kadar yapılan araştırmalar, dubleks paslanmaz çeliklerde ikincil fazların oluşumunun kimyasal bileşime, fazların dağılımına, yerleşimine ve morfolojisine göre değişiklik gösterdiğini ortaya çıkarmıştır.

Bu araştırmalar, ikincil fazların oluşumu ile östenit-ferrit dengesinin bozulduğunu ve böylece malzemenin mekanik ve korozyon özelliklerinin olumsuz yönde etkilendiğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Kaluç E., Taban E., "Paslanmaz Çelikler, Geliştirilen Yeni Türleri ve Kaynak Edilebilirlikleri", 2007, TMMOB, İstanbul.
- [2] Ciofu F., Nioata A., Dobrota D., "Welds in the Duplex Stainless Steel", 2010, Fascicle of Management and Technological Engineering, Volume 19.
- [3] Badji R., Bouabdallah M., Bacroix B., Kahloun C., Bettahar K., Kherrouba N., "Effect of Solution Treatment Temperature on the Precipitation Kinetic of σ Phase in 2205 Duplex Stainless Steel Welds", 2008, Materials Science and Engineering, pp. 447-454.
- [4] Nowacki J., Lukojc A., "Structure and Properties of the Heat-Affected Zone of Duplex Steels Welded Joints", 2005, Journal of Materials Processing Technology 164-165, pp. 1074-1081.
- [5] http://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cts=1331197528856&ved=0CEYQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.oerlikon.com.tr%2Ffiles%2Fdubleks_paslanmaz_celiklerin_kaynagi.pdf&ei=1nVYT96nJpCXOtC-hZEN&usg=AFQjCNHSeUI3FTHoVPO-QL5Z-GR-VrZoA
- [6] Chen T.H., Yang J.R., "Effects of Solution Treatment and Continuous Cooling on σ Phase Precipitation in a 2205 Duplex Stainless Steel", 2001, Materials Science and Engineering A 311, PP. 28-41.
- [7] Pohl M., Storz O., Glogowski T., "Effect of Intermetallic Precipitations on the Properties of Duplex Stainless Steel", 2007, Materials Characterization 58, pp. 65-71.
- [8] Jimenez J.A., Carsi M., Ruano O.A., Penalba F., "Characterization of a δ/γ Duplex Stainless Steel", 2000, Journal of Materials Science 35, pp. 907-915.
- [9] Escriba D.M., Materna-Morris E., Plaut R.L., Padilha A.F., "Chi-Phase Precipitation in a Duplex Stainless Steel", 2009, Materials Characterization 60, pp. 1214-1219.
- [10] Michalska J., Sozanska M., "Qualitative and Quantitative Analysis of σ and χ Phases in 2205 Duplex Stainless Steel", 2006, Materials Characterization 56, pp. 355-362.
- [11] Sieurin H., Sandström R., "Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steel 2205", 2007, Materials Science and Engineering A 444, PP. 271-276.
- [12] Deng B., Wang Z., Jiang Y., Sun T., Xu J., Li J., "Effect of Thermal Cycles on the Corrosion and Mechanical Properties of UNS S31803 Duplex Stainless Steel", 2009, Corrosion Science 51, pp. 2969-2975.