



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SEMENTASYON VE NİTRASYONLA SERTLEŞTİRİLMİŞ ÇELİKLERİN KOROZYON DAVRANIŞLARI AÇISINDAN İNCELENMESİ

34768

Metalurji Müh. Ahmet SAĞIN

F.B.E. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda
hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nişan SÖNMEZ

İSTANBUL 1994

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
1. GİRİŞ	1
1.1. Demirde Alaşım Elemanları ve Arıtılamayan Elemanların Çözülebilirliği ve Demirde Katı Çözeltilerin Oluşumu İçin Atomal Mekanizma Sistematiği	1
2. SEMENTASYON	3
2.1. Demir Karbon Sistemi	3
2.1.1. Demir Alaşımlarında Karbürler	3
2.2. Sementasyon Çelikleri	4
2.3. Sementasyon İşlemi	10
2.3.1. Gaz Sementasyonu	11
2.3.1.1. Gaz Sementasyonunun Mekanizması	13
2.3.2. Katı Ortam Sementasyonu	14
2.3.3. Sıvı Ortam Sementasyonu	17
2.4. Korozyon Dayancına Kimyasal Bileşimin Etkisi	18
2.5. Sonuçlar	24
3. NİTRASYON	26
3.1. Demir-Azot Sistemi ve Nitrasyon Çelikleri	26
3.2. Nitrasyon İşlemi	28
3.3. Nitrasyon Çeşitleri	30
3.3.1. Gaz Nitrasyonu	31
3.3.2. Sıvı Ortamda Nitrasyon	32
3.3.3. Plazma Nitrasyonu	35
3.3.3.1. Plazma Nitrasyonu İşlemi Görmüş 4140 Çeliğinin Korozyon Davranışına Nitrojenin Etkisi	38
3.4. Nitrasyon ve Sementasyonla Sertleştirmenin Karşılaştırılması	41
3.5. Azot İmplantasyonunun Malzemenin Korozyon Dayancına Etkileri	43

3.5.1. Nitrasyonun Demirin Anodik Davranışına Etkisi ve Oyuklanma Korozyonu Açısından Azotun Önemi	47
3.5.2. Selektif Çözünürlük ve Bölgesel Korozyon Dayancı Üzerine Azotun Etkisi	56
3.6. Sonuç	67
EKLER :	
EK- I	70
EK- II	72
EK- III	74
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	93

TEŞEKKÜR

Tüm çalışmalarımda ve tezimin hazırlanması sırasında yardımlarını hiçbir zaman eksik etmeyen çok değerli hocam Sayın Doç.Dr. Nişan SÖNMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ahmet SAĞIN
Haziran,1994

ÖZET

Yapılan bu çalışmanın esası, ısıt işlemler literatüründe sementasyon ve nitrasyon olarak adlandırılan ve yüzeylerin (demir esaslı malzemelerin yüzeylerinin) yüksek bir sertliğe çıkarılarak aşınma dayancının yükseltilmesi durumunun korozi ortamlarda koruyucu bir tabaka işlevini yüklenip yüklenmeyeceklerini, ya/da ne ölçüde yüklenebileceklerini belirlemektir. Bunu belirlemek için yapılmış olan çalışmaların çıkış noktası şudur : Gerek sementasyon ve gerekse de nitrasyon işlemlerinde demir esaslı malzemenin (çeliklerin) yüzeyden başlayarak, işlem faktörlerine bağlı olarak değişik derinliklere kadar inebilen bölgeler içinde malzemenin çıkış bileşimi farklılaştırılmaktadır. Dolayısıyla, sementasyon işleminde karbon elemanının yoğunluğu bölgesel olarak yükseltilmekte, nitrasyonda ise çıkış bileşiminde bulunmayan ve ancak arıtılamayan gazlar dizisinden olarak istenmediği halde dokuda kalabilmiş olan azot elemanının bölgesel bir karışımı yapılmaktadır. Dokuya giren ve yüzeyden itibaren ayarlanabilir derinliklere kadar yayınabilen azotun oluşturduğu nitrür bağlantıları, oksijenle birleşmeye hazır demir elemanı oranını düşürdüğünden çıkış dokusuna göre korozyona daha yüksek dayançlı bir yüzey amaçlanmaktadır. Standardlarda nitrasyon işlemine uygun çelikler olarak verilen bir dizi nitrasyon çeliklerinin bileşiminde amaçlanan özellikte tabakalar elde edilebilmiştir. Bu durumun doğal bir sonucu olarak da nitrürleşmiş yüzeyler korozi ortamlarda çalışacak belli makina elemanlarının (ayrıca takım yüzeylerinin) korozyondan korunmasında bir yöntem olarak görülmeye başlanmıştır. Sement edilmiş yüzeylerdeki, karbonca zenginleştirildikten sonra sertleştirilen ve martenzitik bir dokuya geçilen tabakalarda ise nitrasyondaki kadar doyurucu sonuçlar henüz alınamamıştır.

Bu konudaki çalışmaların metaller dünyasına açtığı en önemli perspektif, uygun elemanlar yayındırarak zenginleştirilmiş yüzeylerin (yüzey sertleştirilmesi amacı olmadan) giderek daha yüksek korozyon dayanımları vereceği yolundaki izlenimlerdir. Literatür araştırmaları, çalışmaların gelecekte bu yönde yoğunlaşacağını göstermektedir.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Grundgedanke dieser Arbeit ist die Feststellung ob die gehärteten Schichten die Verschleissfestigkeit der Werkstoff - oberflaechen (naemlich die Oberflaechen der Eisenwerkstoffen), die durch Einsaetzen und Nitrieren gewonnen sind. In diesem Sinne möchte man wissen ob diese Schichten in Korrosieven Atmosphaeren die genannte Funktion erledigen können. Um das zu bestimmen, geht man aus folgendem Sichtpunkt aus : Beim Einsaetzen und auch beim Nitrieren veraendert man die Chemische Zusammensetzung der Eisenwerkstoffen bis bestimmten Schichtdicken, die von dem Behandlungsfaktoren sehr nahe anhaengen. Auf dieser Weise erreicht die Kohlenstoffkonzantration in bestimmten Schichtdickin auf eine höhere Niveau, dagegen aber beim Nitrieren bringt man die Stickstoffkonzantration, die in der Ausgangszusammensetzung des Stahls gar nicht befindet, auf difussionsweise auf eine höhere Prozent, Der difussible Stickstoff bildet Stickstoffverbindungen, so das Eisenprozent erniedrigt wird und eine korossionsfeste Schicht erzielt. In Werkstoffnormen sind eine Reihe von Stahlzusammensaetzungen gegeben, mit denen man beim Nitrieren, Schichten mit gewünschten Eigenschaften gewinnen kann. Auf dieser Weise ist man in der Meinung die nitrierten Oberflaechen (meistens Werkzeugoberflaechen) als korrosionsbestaendige Schichten zu sehen und vom genannten Verfahren Nutzen zu ziehen. Die Einsatzschichten dagegen, die zuerst mit Kohlenstoff gesaettigt und nachher mit einer Waermebehandlung im Martensitischen Gefüge umgewandelt sind, werden aus dem Sichtpunkt der Korrosionsbestaendigkeit noch nicht so gut bewertet wie Nitrierschichten.

Die bestandenen Arbeiten in diesem Gebiet schlagen eine wichtige Behauptung für die Metallwelt sagend, dass die mit bestimmten Elementen durch Diffundieren gesaettigten Schichten eine hohe Korrosionsbestaendigkeit (ohne Haertungseffekt) verleichen werden. Der Überblick in technischen Literaturwelt zeigt, dass man in Zukunft in der Richtung viel Mühe geben wird.

1. GİRİŞ

1.1. DEMİRDE ALAŞIM ELEMANLARI VE ARITILAMAYAN ELEMANLARIN ÇÖZÜLEBİLİRLİĞİ VE DEMİRDE KATI ÇÖZELTİNİN OLUŞUMU İÇİN ATOMAL MEKANİZMA SİSTEMATİĞİ

Genelde ergiyik halde metaller birbirleri içinde çözülebilirler ve istisnai olarak birkaçında tam ya da kısmi çözülmezlik mevcuttur (Fe - Pb ve Fe - Ag). Ancak katı halde yabancı atomların kafeste yerleşebilmeleri nisbeten güçtür. Esas olarak 2 olasılık vardır : Bir kafes atomunun yabancı atomla yer değiştirmesi (yer alan) veya kafesteki ara yerlere yabancı atom girmesi (arayer) şeklinde. Metallerde kafes yapısı, relatif olarak sıkı paket nizamlı olduğundan birinci durum için mümkün olduğunca benzer atom yapısı ve 2.nci durumda mümkün olduğunca daha küçük yarıçaplı atom olması gerekir. Bu nedenle katı halde karışık kristal oluşumu için "Büyüklik Faktörü" oldukça fazla önem taşır.

KHM'li kafes için tetraedrik ve oktaedrik boşluklar olmak üzere 2 hacim vardır (Oktaedrik içinde boşluk daha küçüktür). Ancak pratikte arayer atomları tetraedrik boşluktaki dört atoma göre komşu 2 atom arasından daha kolay kayar.

KYM'li kafeste küp kenarlarının ortasındaki merkezde bir boş hacim mevcuttur. KYM'li kafes sıkı paket nizamlı olmasına karşın hacim merkezliye göre daha büyük boşluklara sahiptir.

Yer alan atomlarda "tercihli büyüklik faktörü" olarak atom çapları arasında % 15'lik fark bulunmuştur. Bunun anlamı : Eğer farklılık % 15'den büyükse yer alan atomlu karışık kristal oluşumu pek az atom yüzdelerinde sınırlanır.

Kafeste oluşan gerilmelerin görünümü alaşım elemanının hangi demir kafesinde tercihli olacağını açıkça belirler. Basıncın yüksek olması büyük atom hacimli yabancı atomların demir kafesine girmesini kolaylaştırır. O halde böyle elementler γ -kafesi mevcudiyetinin dayanıklı olduğu sahayı genişletirler. Tersi olarak, demire göre k  k atom çaplı alaşım elemanları belirli ölçüde negatif bir basınçta katı çözeltiye girebilirler. Bundan dolayı α -fazının stabilitesini yükseltirler (1).



2- SEMENTASYON

2.1. DEMİR KARBON SİSTEMİ

Demir ile elementer karbon (grafit) ve Demir ile demirkarbür (sementit) arasında 2 ayrı denge durumu vardır. Demir -Grafit sistemi stabildir. Teknik olarak öneme sahip bileşim sahasında, karbon yüksek sıcaklıklarda ergiyik içerisinde sınırsız çözülebilir. Soğuma da farklı kristalleşmeler olur.

Grafitin teşekkülü için difüzyon yolu, sementitin oluşumuna göre çok daha büyük olduğundan teknikteki normal soğuma hızlarında genel olarak karbür oluşumu gerçekleşir.

Fe_3C karbürü, diğer fazlara nazaran daha stabil demir-karbon fazıdır. Ortorombik olarak kristalleşir, ancak kolayca parçalanarak hegzagonal sıkı paket sisteme dönüşebilir (2).

2.1.1. Demir Alaşımlarında Karbürler

Kritik soğuma hızının farklılığı büyük ölçüde alaşım elemanlarının karbürlerine bağlıdır. Özellikle yüksek alaşımlı çeliklerde ısıcağa dayanıklılık karbür teşekkülünden dolayıdır. Sertleştirme işleminde çözülmeden kalabilen karbürler, takım çeliklerinde kesme kabiliyetini ve aşınma dayanımını büyük ölçüde arttırır. (ikinci kademede ayrışan özel karbürler sıcak iş ve hız çeliklerinde meneviş dayanımını ve sıcakta sertliği korurlar).

Karbürler çok komplike bağlantı durumuna uyan en uygun örneklerdendir. Ve elbette metalik bağlantı karakteri vardır. Ancak bazen kimyasal bağlantı bulunur.

Kübik	Hegzagonal	Ortorombik
Sert ve Stabildirler	Stabilitesi biraz düşüktür.	Çabuk çözünürler (600°C'dan itibaren)
TiC		
ZrC	Mo ₂ C	Fe ₃ C
VC	MoC	Fe ₂ C
	W ₂ C	Cr ₇ C ₃
	WC	Mn ₇ C ₃
Karbon atomu kafes ara yerinde bulunur	Bazı hegzagonal tipler oldukça stabildir. Kolay çözülmezler. Metal atomları sıkı paket oluştururlar.	
Bazı karbürler üçlüdür	Fe ₃ W ₃ C (FeMo) ₆ C (Fe Cr) ₃ C	

Alaşımli çeliklerde karbür oluşturan elemanlar ya düşük alaşımlı ferritle beraber sementite intikal ederler veya ferritin yanında özel karbürler halinde bulunurlar. Cr, Mo, W karbür yapan elemanlardır.

2.2. SEMENTASYON ÇELİKLERİ

Çok iyi parlatılabilir haldedirler. Daha doğrusu yüzey hatası olmaması için ultra arıtılmış kaliteli olarak üretilirler.

Sementasyon işleminden sonra, çekirdekte karbon miktarı % 0.10 ile % 0.20 iken yüzeyde yaklaşık % 0.8 kadardır. Çekirdekteki karbon miktarına uygun sertleştirme sıcaklığı, alaşımsız çeliklerde yaklaşık 900°C kadardır ve bu sıcaklıktan soğutmada cidar bölgesinde kaba tane-

li martenzit oluşur. Buna karşılık cidar bölgesine uygun olan, alaşımsız çeliklerdeki yaklaşık 800°C 'dan soğutmada, çekirdek tam olarak östenitik hale gelmediğinden, en yüksek dayanım ve sünekliliği ulaşılamaz.

Bu yöntem, örneğin 20 Mo Cr5 ve 18 Cr Mn Ti gibi ince taneli çelikler için uygundur. Ve alaşımlı sementasyon sıcaklığında tane kabalaşması meydana getirmezler. Alaşımsız sementasyon çelikleri (C 10 ve C 15) de yalnızca aşınmaya zorlanmaları halinde, direkt olarak sertleştirilebilirler. Genelde işlem sıcaklığından oda sıcaklığına kadar yavaş soğutma yapılır ve böylece normal tavlama benzeri çok ince taneli yapıya ulaşılır.

16 Mn Cr5, 20 Mn Cr5 ya da 18 Cr Ni 8 gibi alaşımlı sementasyon çeliklerinde, çekirdek sertleştirilmesi için östenitleştirme sıcaklığı cidar sertleştirme sıcaklığından 10 ile 20°C daha yüksektir.

Dolayısı ile cidar bölgesinin biraz aşırı ısıtılması ile birlikte optimal çekirdek özelliklerine ulaşılabilir. Buna karşılık, alaşımsız sementasyon çeliklerinde ve düşük alaşımlı 15 Cr 3 çeliğinde, cidar sertleştirme sıcaklığından ani soğutma tercih edilir.

Alaşımsız çelikler ve 15 Cr 3 normal olarak suda, alaşımlı çelikler yağda ani soğutulurlar. Sıcak banyoda (180 ile 250°C) sertleştirmede deformasyon çok azdır.

Ani soğutma sırasında yaklaşık $150-210^{\circ}\text{C}$ da meneviş yapılır. Daha yüksek sıcaklıklar (300°C , a dek) yalnızca 20 Mo Cr 5 için emniyetlidir, 300°C 'da menevişli 56 HRC'lik değer aşınma dayancı için oldukça iyidir. Ulaşılabilecek çekirdek dayanımı, aynı boyu t için karbon ve alaşım elemanı miktarının artmasıyla artar. Alaşımsız çeliklerde sertleşme derinliği az olduğu için daha çok 10 mm çapa dek seçilir. 20 Mn Cr 5 ve 18 Cr Mn Ti 5 çeliğinde 80 mm çapa kadar sertleşebilirlik vardır. Daha kalın kesitte 18 Cr Ni 8 kullanılır.

Sementasyon çeliklerinin kaynak edilebilirliği çok iyidir. Alaşımlılarda ön ısıtma ve kaynak sonrası tavlama gerekir.

Tablo 1.1. Sementasyon Çelikleri (a)

Sementasyon Çeliği

Kimyasal Bileşim

Malzeme Standard No	Kısa Gösteriliş DIN	C %	Si %	Mn %	P ≤ %	S ≤ %	Cr %	Mo %	Ni %	B %
1.0301	C 10	0,07-0,13	≤ 0,40	0,30-0,60	0,045	0,045	-	-	-	-
1.0401	C 15	0,12-0,18	≤ 0,40	0,30-0,60	0,045	0,045	-	-	-	-
1.1121	Ck 10	0,07-0,13	≤ 0,40	0,30-0,60	0,035	0,035	-	-	-	-
1.1141	Ck 15	0,12-0,18	≤ 0,40	0,30-0,60	0,035	0,035	-	-	-	-
1.5732	14 NiCr 10	0,10-0,17	0,15-0,35	0,40-0,70	0,035	0,035	0,55-0,85	-	2,25-2,75	-
1.5752	14 NiCr 14	0,10-0,17	0,15-0,35	0,40-0,70	0,035	0,035	0,55-0,85	-	3,25-3,75	-
1.5860	14 NiCr 18	0,10-0,17	0,15-0,35	0,40-0,70	0,035	0,035	0,90-1,30	-	4,25-4,75	-
1.5919	15 CrNi 6	0,14-0,19	0,15-0,40	0,40-0,60	0,035	0,035	1,40-1,70	-	1,40-1,70	-
1.5920	18 CrNi 8	0,16-0,20	0,15-0,40	0,40-0,60	0,035	0,035	1,80-2,10	-	1,80-2,10	-
1.6523	21 NiCrMo 2	0,17-0,23	≤ 0,40	0,65-0,95	0,035	0,035	0,40-0,70	0,15-0,25	0,40-0,70	-
1.6587	17 CrNiMo 6	0,15-0,20	≤ 0,40	0,40-0,60	0,035	0,035	1,50-1,80	0,25-0,35	1,40-1,70	-
1.7012	13 Cr 2	0,10-0,16	0,15-0,35	0,40-0,60	0,035	0,035	0,30-0,50	-	-	-
1.7015	15 Cr 3	0,12-0,18	0,15-0,40	0,40-0,60	0,035	0,035	0,40-0,70	-	-	-
1.7131	16 MnCr 5	0,14-0,19	≤ 0,40	1,00-1,30	0,035	0,035	0,60-1,10	-	-	-
1.7139	16 MnCrS 5	0,14-0,19	≤ 0,40	1,00-1,30	0,035	0,02/0,035	0,60-1,10	-	-	-
1.7147	20 MnCr 5	0,17-0,22	≤ 0,40	1,10-1,40	0,035	0,035	1,00-1,30	-	-	-
1.7149	20 MnCrS 5	0,17-0,22	≤ 0,40	1,10-1,40	0,035	0,02/0,035	1,00-1,30	-	-	-
1.7262	15 CrMo 8	0,13-0,17	0,15-0,35	0,80-1,10	0,035	0,035	1,00-1,30	0,20-0,30	-	-
1.7264	20 CrMo 5	0,18-0,23	0,15-0,35	0,90-1,20	0,035	0,035	1,10-1,40	0,20-0,30	-	-
1.7271	23 CrMoS 3 3	0,20-0,25	0,15-0,35	0,70-0,90	0,035	0,035	0,70-0,90	0,30-0,40	-	+
1.7311	20 CrMo 2	0,18-0,23	0,15-0,35	0,60-0,80	0,035	0,02/0,04	0,50-0,70	0,30-0,40	-	-
1.7321	20 MoCr 4	0,17-0,22	≤ 0,40	0,70-1,00	0,035	0,035	0,30-0,60	0,40-0,50	-	-
1.7323	20 MoCrS 4	0,17-0,22	≤ 0,40	0,70-1,00	0,035	0,02/0,035	0,30-0,60	0,40-0,50	-	-
1.7325	25 MoCr 4	0,23-0,29	0,15-0,40	0,60-0,90	0,035	0,035	0,40-0,60	0,40-0,50	-	-
1.7326	25 MoCrS 4	0,23-0,29	0,15-0,40	0,60-0,90	0,035	0,02/0,035	0,40-0,60	0,40-0,50	-	-

Tablo 1.1. Sementasyon Çelikleri (b)

Sementasyon Çelikleri

			Piyasa arz şekli Sementasyon sonrası, çekirdekte													
G	BF	BS	R _e			R _m			A			Z			Çentik darbe dayancı	
			Akma sınırı			Çekme dayancı			Kopma uzaması L ₀ = 5 d ₀			Büzülme				
			ø 11mm	ø 30mm	ø 63mm	ø 11mm	ø 30 mm	ø 63mm	ø 11mm	ø 30mm	ø 63mm	ø 11mm	ø 30mm	ø 63mm		ø 11mm
Brinell Sertliği			≥ Nmm ²			Nmm ²			≥ %			≥ %			≥ J	
≤ HB 30	HB 30	HB 30														
131	-	80-128	390	295	-	640-780	490-640	-	13	16	-	35	45	-	60	60
143	-	103-140	440	355	-	740-880	590-780	-	12	14	-	35	45	-	48	48
131	-	80-128	390	295	-	640-780	490-640	-	13	16	-	40	50	-	89	89
143	-	103-140	440	355	-	740-880	590-780	-	12	14	-	35	45	-	69	69
205	180-210	175-220	735	685	685	980-1270	880-1180	830-1080	9	11	11	40	45	45	69	69
230	187-230	170-210	835	785	735	1030-1320	930-1230	880-1180	9	10	10	40	45	45	55	55
245	205-245	180-225	930	885	785	1270-1420	1180-1370	1080-1320	7	7	8	35	40	40	41	41
217	170-217	152-201	685	635	540	960-1270	880-1180	780-1060	8	9	10	35	40	40	41	41
235	187-235	170-217	835	785	685	1230-1470	1180-1420	1080-1320	7	7	8	30	35	35	41	41
197	152-201	145-182	785	590	490	980-1270	780-1080	690-930	9	10	11	35	40	40	41	41
229	179-229	158-207	835	785	685	1180-1420	1080-1320	980-1270	7	8	8	30	35	35	41	41
170	131-170	-	685	635	-	690-930	540-690	-	14	17	-	35	40	-	48	48
174	125-174	118-160	510	440	-	780-1030	690-880	-	10	11	-	35	40	-	41	41
207	156-207	140-187	835	590	440	880-1180	780-1080	640-830	9	10	11	35	40	40	34	34
207	156-207	140-187	835	590	440	880-1180	780-1080	640-830	9	10	11	35	40	40	41	41
217	170-217	152-201	735	685	540	1080-1370	980-1270	780-1080	7	8	10	30	35	35	34	34
217	170-217	152-201	735	685	540	1080-1370	980-1270	780-1080	7	8	10	30	35	35	27	27
207	170-207	-	635	590	440	880-1180	780-1080	640-930	9	10	11	35	40	40	41	41
217	179-217	-	735	685	540	1080-1370	980-1270	780-1080	7	8	10	30	35	35	27	27
217	170-217	182-201	835	785	-	1180-1470	1080-1370	-	7	8	-	30	35	-	27	27
207	149-207	140-187	635	590	-	880-1180	780-1080	640-880	9	10	-	35	40	40	41	41
207	156-207	140-187	635	590	-	880-1180	780-1080	-	9	10	-	35	40	-	41	41
207	156-207	140-187	635	590	-	880-1180	780-1080	-	9	10	-	35	40	-	48	48
217	170-217	152-201	735	685	540	1080-1370	980-1270	780-1080	7	8	-	30	35	35	34	34
217	170-217	152-201	735	685	540	1080-1370	980-1270	780-1080	7	8	-	30	35	35	27	27

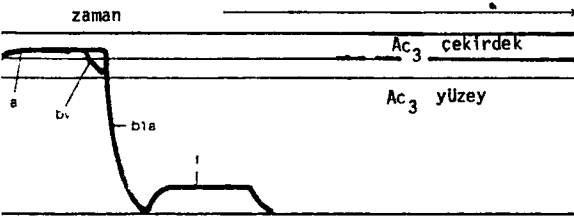
Tablo 1.1. Sementasyon Çelikleri (c)

yon Çelikleri

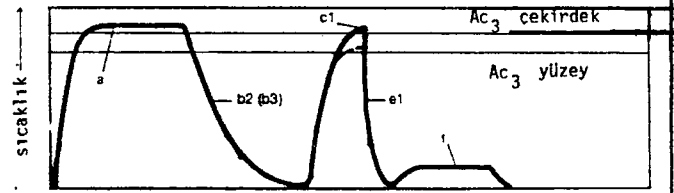
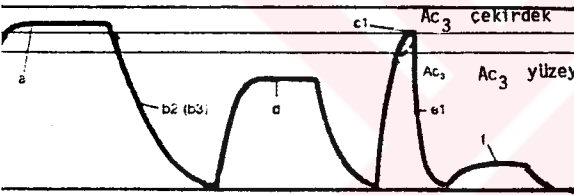
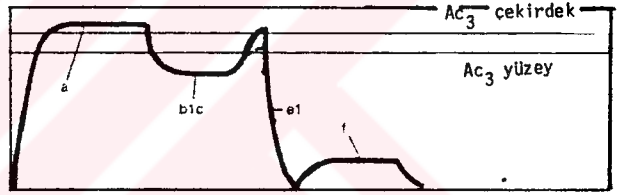
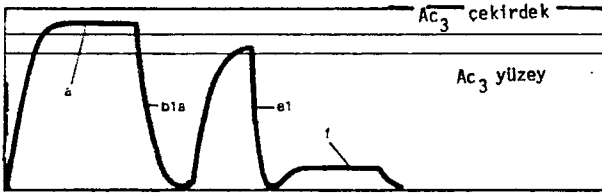
Sıcak şekillendirme °C	G Yumuşak Tavlama °C	BF Isıl İşlem °C	BG Isıl İşlem °C	Sementasyon İşlem Türü			a Sementasyon °C	b Sementasyon sonrası soğutma					c Çekirdek Sertleşmesi °C	d Ana tavlama °C	e Cidar Sertleşmesi			f menevişleme en az 1 saat °C
				Doğrudan Sertleşme	Birkez Sertleşme	İki kez sertleşme		Su 1a	Yağ 1a=1b	Sıcak banyo (160-250°C) 1c	Tuz banyosu Sementasyon Sandığı 2	Hava 3			Su °C	Yağ °C	Sıcak banyo °C	
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	●	-	900-850	●	-	●	-	●	880-820	-	-	-	-	150-180
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	●	-	900-850	●	-	●	-	●	880-820	-	-	-	-	150-180
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	●	-	900-850	●	-	●	-	●	880-820	650-700	770-800	●	-	150-180
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	●	-	900-850	●	-	●	-	●	880-820	650-700	770-800	●	-	150-180
1150-850	610-650	830-860	900-950	-	●	●	850-900	(●)	-	-	-	●	850-880	620-650	780-800	-	●	170-210
1150-850	610-650	830-860	900-950	-	●	●	850-900	(●)	-	-	-	●	830-860	600-630	780-800	-	●	170-210
1150-850	610-650	830-860	900-950	-	●	●	850-900	(●)	-	-	-	●	830-860	600-630	780-800	-	●	170-200
1150-850	650-700	850-850	900-1000	-	●	●	900-950	-	●	●	-	●	840-870	630-650	800-830	(●)	●	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	-	●	●	900-950	-	●	●	-	●	840-870	630-650	800-830	(●)	●	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	●	-	900-950	-	●	●	-	●	840-870	630-650	800-830	(●)	●	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	-	●	●	900-950	-	●	●	-	●	840-870	630-650	800-830	(●)	●	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	-	●	●	850-880	-	●	●	-	●	850-880	630-650	760-780	-	-	150-180
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	●	-	800-950	●	●	-	-	●	870-900	-	-	-	-	150-180
1150-850	650-700	850-850	900-1000	(●)	●	(●)	900-950	-	●	●	●	●	850-880	-	810-840	(●)	●	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	(●)	●	(●)	900-950	-	●	●	●	●	850-880	-	810-840	(●)	●	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	(●)	●	(●)	900-950	-	●	●	●	●	850-880	-	810-840	(●)	●	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	(●)	●	(●)	900-950	-	●	●	●	●	850-880	-	810-840	(●)	●	170-210
1050-850	680-700	850-900	900-1000	(●)	●	●	840-880	-	●	●	●	●	820-850	650-680	810-830	-	●	150-180
1050-850	680-700	850-900	900-1000	(●)	●	-	840-880	-	●	●	●	-	820-850	650-680	810-830	-	●	150-180
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	-	-	900-950	-	●	●	-	-	850-880	-	-	-	-	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	-	-	900-950	-	●	●	-	-	890-920	-	-	-	-	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	-	-	900-950	-	●	●	-	-	890-920	650-680	810-840	(●)	●	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	-	-	900-950	-	●	●	-	-	890-920	-	-	-	-	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	-	-	900-950	-	●	●	-	-	890-920	650-680	810-840	(●)	●	170-210
1150-850	650-700	850-850	900-1000	●	-	-	900-950	-	●	●	-	-	890-920	-	-	-	-	170-210

Tablo 1.1. Sementasyon için Uygulama Örnekleri (d)

Sementasyon için uygulama örnekleri



Doğrudan Sertleştirme

Sementasyon Sonrası
havada soğutma ve SertleştirmeAra tavlama sonrası
birkez sertleştirmeEş ısıt dönüşüm sonrasında
birkez sertleştirmeSementasyon sonrası doğrudan
sertleştirme ve ikinci sertleştirme

⑥ - Yumuşak Tavlama

⑥G - Belirli bir doku eldesi için
Isıl İşlem⑥F - Belirli bir çekme dayancının
elmesi için ısıtma işlemi

Çekirdek dayanımı aynı boyut için karbon ve alaşım elemanı arttıkça yükselir (3).

2.3. SEMENTASYON İŞLEMİ

Özellikle az karbonlu çelikler için kullanılan bir sertleştirme yöntemidir. Karbon atom halinde difunde olmaktadır. Difüzyon sıcaklığı Ac_3 civarında veya üzerinde tutulur ve sertleşecek bölgede ötektoid bileşimini tutturmak için çaba sarf edilmektedir. Karbon oranı % 0.83'ü geçer ise çok fazla sementit oluşmakta ve gevrekleşme olmaktadır. Derinlik karbonlayıcı maddeye ve sıcaklığa bağlı olarak 1 saat sonra yaklaşık 0.4 mm veya 4 saat sonunda 1 mm'ye ulaşmaktadır.

Üç ana grupta sementasyon işlemi uygulama alanı bulmuştur. Bu gruplama sementasyon işlemi için seçilen karbon verici ortam cinslerine göre belirlenmiştir. Bunlar; katı, sıvı ve gaz ortamlarıdır.

Katı Ortam	Sıvı Ortam	Gaz Ortam
Odun kömürü, kok, linyit % 60 + % 40 Baryum karbonat Baryum karbonat: Gaz Oluşumunu teşvik edici aktif maddedir. Malzeme iyice sıkıştırılmalı ve süre uzun tutulmalıdır.	Klorlu Siyan Tuzu Çok uzun süre ısıtmak gerekmez. Parça deformasyonu azdır.	Şehir gazı. Metan aşırı ayrışıp çelik yüzeyine birikmemesi için jeneratörden geçirilir. Karbon CO olacak biçimde oksitlenir. Çok iyi homojenlik. Daha az enerji ve zaman gerektirir.

Karbon difüzyonu ardından hemen sertleştirme yapılır. Orta merkez uzun ısıtmanın nedeni ile iri taneli, çevresi ise aşırı yüksek sıcaklıktan sertleştirildiğinden iri taneli martenzitik bir yapıya sahip olmaktadır.

İç yapının ince taneli olması için en kullanışlı metod parçaları sandık içinde soğutmak ve parça çekirdeğinin normal tavlamasını yapmaktır. Daha sonra cidarlar sertleştirme sıcaklığına dek ısıtılır ve sertleştirilir ise oldukça iyi netice alınabilmektedir (4).

2.3.1. Gaz Sementasyonu

Genelde doğal gaz, işlenmiş gaz ve propan çeşitleri kullanılmaktadır. Bütan ise normal bütan olarak kullanılmaktadır. Safılık gerektiğinde propan ve doğal gaz tercih edilmektedir. Doğal gazdan elde edilen propan çok daha iyi sonuç vermektedir. Homojen bir sementasyon için fırın gazının sirkülasyonu şarttır. Taşıyıcı olarak endotermik gaz veya saflaştırılmış egzotermik bir gaz kullanılmaktadır. Taşıyıcı gaz bölü karbürleyici gaz oranı 8/1 veya 30/1 olarak ayarlanmaktadır.

Başarılı bir sonuç için sıcaklık, süre ve atmosfer kontrolü şarttır.

Sıcaklık Etkisi: Karbonun östenitteki difüzyon hızı işlem hızı için bir sınırlama getirmektedir. Sıcaklığın artışı ile difüzyon hızı çok fazla artmaktadır. 927°C 'daki difüzyon hızı 871°C 'da olandan % 40 daha fazladır.

En çok kullanılan sıcaklık 927°C civarındadır. Derinlik artışını sağlamak için $954 - 982^{\circ}\text{C}$ 'a çıkılabilir. Düşük sıcaklıkta yapılan işlem ile daha hassas ancak daha az derinlik elde edilmektedir. Bu noktada önemli olan sıcaklığın homojen bir aralıkta sabitlenmesidir.

İşlem Süresinin Etkisi :

$$\text{Derinlik} = \frac{31.6 \sqrt{t}}{10^{(6700/T)}} \quad \text{F.E.Harris}$$

Burada adı geçen t ve T şu aşağıdaki büyüklükleri temsil etmektedir :

t = Süre (saat olarak)

T = Mutlak sıcaklık (F + 460)

Burada F Fahrenheit olarak sıcaklığı belirtmektedir. Özel sementasyonlar için :

$$\text{Derinlik} = K \sqrt{t}$$

$$\text{Derinlik} = 0.025 \sqrt{t} \quad 1700 \text{ F } (927^{\circ}\text{C}) \text{ için}$$

$$\text{Derinlik} = 0.021 \sqrt{t} \quad 1650 \text{ F } (899^{\circ}\text{C}) \text{ için}$$

$$\text{Derinlik} = 0.018 \sqrt{t} \quad 1600 \text{ F } (871^{\circ}\text{C}) \text{ için}$$

Östenitin karbona doymasının engellenmesi söz konusu ise derinliklerin Harris'in saptadıklarından daha az olması gerekmektedir.

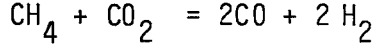
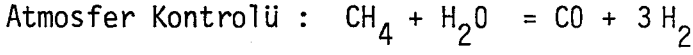
$$\text{Sementasyon Süresi} = \text{Toplam süre} \left(\frac{C-C_i}{C_o-C_i} \right)^2 \quad \text{F.E.Harris}$$

$$\text{Difüzyon Süresi} = \text{Toplam Süre} - \text{Sementasyon Süresi}$$

Burada adı geçen Toplam Süre'den kasıt üstteki formülde yer alan "t" ile aynı büyüklük değeridir.

C_o = Yüzeydeki karbon bileşimi (Sementasyon Sonunda Ulaşılan Değer)

C_i = Merkezdeki karbon bileşimi



Yukarıda denklemleri verilen reaksiyonlar oldukça yavaş işleyen reaksiyonlardır. Genelde sementasyon sıcaklığında yüzey karbon bileşimi ile aşağı yukarı aynı olan bir taşıyıcı gaz kullanmak tavsiye edilmektedir.

Oluşturulan karbon gradienti ile yüzey karbon içeriği belirlenir. Çözeltideki karbon içeriği soğutma sonrasındaki (verilen çelik türü için) artık östenit miktarını gösterir. Artık östenit miktarı çözünmüş karbon miktarının bir fonksiyonudur. Ötektik bileşime çok yakın noktalarda maximum sertleşebilirlik yakalanabilir (5).

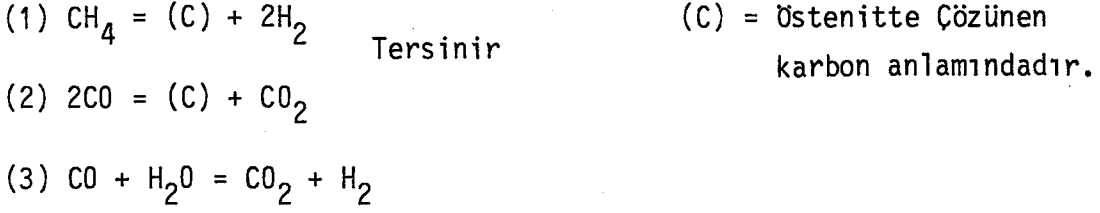
2.3.1.1. Gaz Sementasyonunun Mekanizması

Sementasyon olayı östenitteki katı ergiyik içinde oluşmaktadır. Bu fazın karbon içeriği sınırlamaları sıcaklığa ve çeliğin bileşimine bağlıdır. Östenitte karbon alış hızı difüzyon sabitine ve bileşim gradient karakteristiğine bağlıdır. Difüzyon sabiti ise sıcaklığın ve karbon içeriğinin bir fonksiyonudur.

% Ağırlık	Wells ve Mehl	Harris
0.22	1.60×10^{-7}	1.32×10^{-7}
0.44	1.85×10^{-7}	1.74×10^{-7}
0.66	2.12×10^{-7}	2.17×10^{-7}

Karbon Gradienti yüzey ile merkezdeki karbon bileşim aralığı ile belirlenir. Belirli bir sıcaklık için difüzyon hızı karbon içeriğinin artışı ile yükselmektedir. En genel olarak yüzey karbon içeriği % 1-1.3, merkez karbon bileşimi ise % 0.12 - 0.25 olarak seçilmektedir.

Gaz sementasyonunda önemli reaksiyonlar :



(1) ve (2) No'lu reaksiyonlar metan ve karbonmonoksitten östenite giren karbonu temin etmek için olan reaksiyonlardır.

$$\text{Log } K = \frac{8370}{T} - 5.770 \quad (1) \text{ Nolu reaksiyon için} \quad \text{F.E.Harris}$$

T = Mutlak sıcaklık (Kullanılan işlem sıcaklığı, $^{\circ}\text{C}$ olarak)
 $T = ^{\circ}\text{F} + 460 = ^{\circ}\text{C}$

$$\text{Log } K = \frac{-15.966}{T} + 9.060 \quad (2) \text{ nolu reaksiyon için.}$$

Yukarıda adı geçen "K" denge sabitini tanımlamaktadır (5).

2.3.2. Katı Ortam Sementasyonu

Hem gaz hem de katı ortamda yapılan sementasyonda karbon veren kaynak karbonmonoksittir. Ancak burada karbonmonoksit kaynağı katı maddelerden elde edilir. Katalizör ya da enerji verme açısından baryum-karbonat (BaCO_3) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) kullanılmaktadır.

Avantajları :

- (1) Çok çeşitli fırın tipi kullanılabilir çünkü hazırlanmış özel bir atmosfer gerekmez.
- (2) Verimli ve ekonomiktir. Hem az sayıda parçaya hem de çok miktarda parçaya uygulanabilir.
- (3) Sementasyon sıcaklığından yavaş olarak yapılacak bir soğutma bu sistemde çok kolay olmaktadır.
- (4) Gazla yapılanlara göre özel sementasyonlar için çok çeşitli seçenekler sağlamaktadır.

Dezavantajları :

- (1) Kullanılan materyallerin partikül boyutu nedeni ile diğer yöntemler daha temizdir.
- (2) Çok ince sementasyon derinlikleri için uygun değildir.
- (3) Karbon gradienti kontrolü sağlanamaz.
- (4) Direkt soğutmaya ya da kalıpta soğutmaya uygun değildir.
- (5) Katı materyalin ve konteynerin yüzünden ısıtma ve soğutma hızı düşmektedir. Bu nedenle de daha uzun işlem sürelerine ihtiyaç gerektirmektedir.

Kullanılan Karbürleyici Bileşikler :

Yukarıda adı geçen bu bileşikler % 10-20 alkali veya diğer kömüre bağlı karbonatlardan oluşmakta olup, tekrar tekrar kullanılabilirler. Enerji verici olarak baryumkarbonat, kalsiyumkarbonat ve sodyumkarbonat kullanılmaktadır. Küçük parçaların sementasyonu için 6-8 Mesh tane boyutlu ortamlar kullanılmaktadır. Karbürleyici bileşiklerin seçimi yanma hızına, soğutma durumlarına ve ekonomikliğe göre yapılmaktadır.

Atmosferin karbon potansiyeli karbürleyici bileşiklerle saptanmaktadır. Aynı biçimde yüzeyde oluşan karbonun miktarı da CO/CO_2 oranının büyümesi ile yükselmektedir. Enerji vericiler ve karbürleyici bileşiklerce karbonmonoksit oluşumu arttığında daha çok karbon yüzeye girmektedir.

Sementasyon sıcaklığı genel olarak $816-954^{\circ}C$ civarında olarak seçilmektedir. $1093^{\circ}C$ civarına da çıkıldığında olur ancak tane kabalaşmasına dikkat edilmelidir.

Sementasyon hızı sıcaklığın yükselmesi ile artmaktadır. Hız faktörü $816^{\circ}C$ 'da 1.0 iken $871^{\circ}C$ 'da 1.5'e çıkmaktadır. $1093^{\circ}C$ da ise 2.0'a ulaşılmaktadır. Hız sementasyon işleminin başında çok daha fazladır (5)

Yüzey Karbon İçeriği :

Östenitin karbon çözündürme kabiliyetine bağlıdır. Ayrıca bağımlılık gösterdiği diğer bir kavram da sıcaklık seçimidir. Ötektoid bileşim elde edilmesi arzulandığında $816^{\circ}C$ civarında bir sıcaklık seçilmelidir. Yüzeyde daha çok karbon istenirse sıcaklık arttırılmalıdır.

Sementasyon işlemi konvansiyonel bileşikler ile yapıldığında sementasyon sıcaklığına dek yavaş ısıtma çelik yüzeyinde artık (fazladan) karbür oluşmasına neden olmaktadır. Bu olay özellikle karbür yapıcı element içeren çeliklerde görülmektedir.

Katı ortam sementasyonunda gerekenin üzerinde karbürleme etkisi olmaktadır. Bunun ayarlanması için enerji vericiler kontrol altında tutulmalıdır.

Bu yöntemde çok ince, çok komplike şekilli parçalar destekler arasına uygun biçimde yerleştirilmez ise her sıcaklık kademesinde distorsiyona rastlanabilmektedir (5).

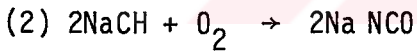
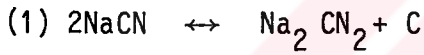
2.3.3. Sıvı Ortamda Sementasyon

Sıvı ortamda sementasyon işlemi ergimiş siyanür banyosunda Ac_1 'in üzerindeki bir sıcaklıkta çeliği belirli bir süre tutarak çözeltiden karbonun çeliğin bünyesine difüzyon etmesi ile yapılmaktadır. Bu işlem çok ince parçalara uygulanmamaktadır. Ancak düşük sıcaklıklarda ince parçalar için bu işlem yapılabilmektedir.

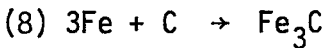
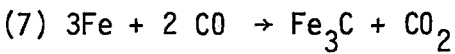
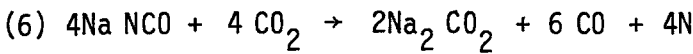
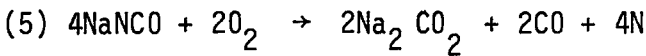
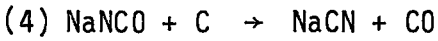
Sıvı ortamda yapılan sementasyon işlemi düşük sıcaklıklı ve yüksek sıcaklıklı olmak üzere 2 tip banyoda yapılmaktadır.

Düşük sıcaklıklı banyolar genellikle $843-899^{\circ}C$ aralığında çalışmaktadır. Ancak bazı özel hallerde ise $788-927^{\circ}C$ aralığında da çalışılmaktadır. Yüksek sıcaklıklı banyolar ise genelde $899-954$ ve $982-1038^{\circ}C$ aralıklarında kullanılmaktadırlar. Bu banyoların içeriği genellikle siyanür ve baryum kloritdir.

Kimyasal Reaksiyonlar :



(3) veya



2.4. KOROZYON DAYANCINA KİMYASAL BİLEŞİMİN ETKİSİ

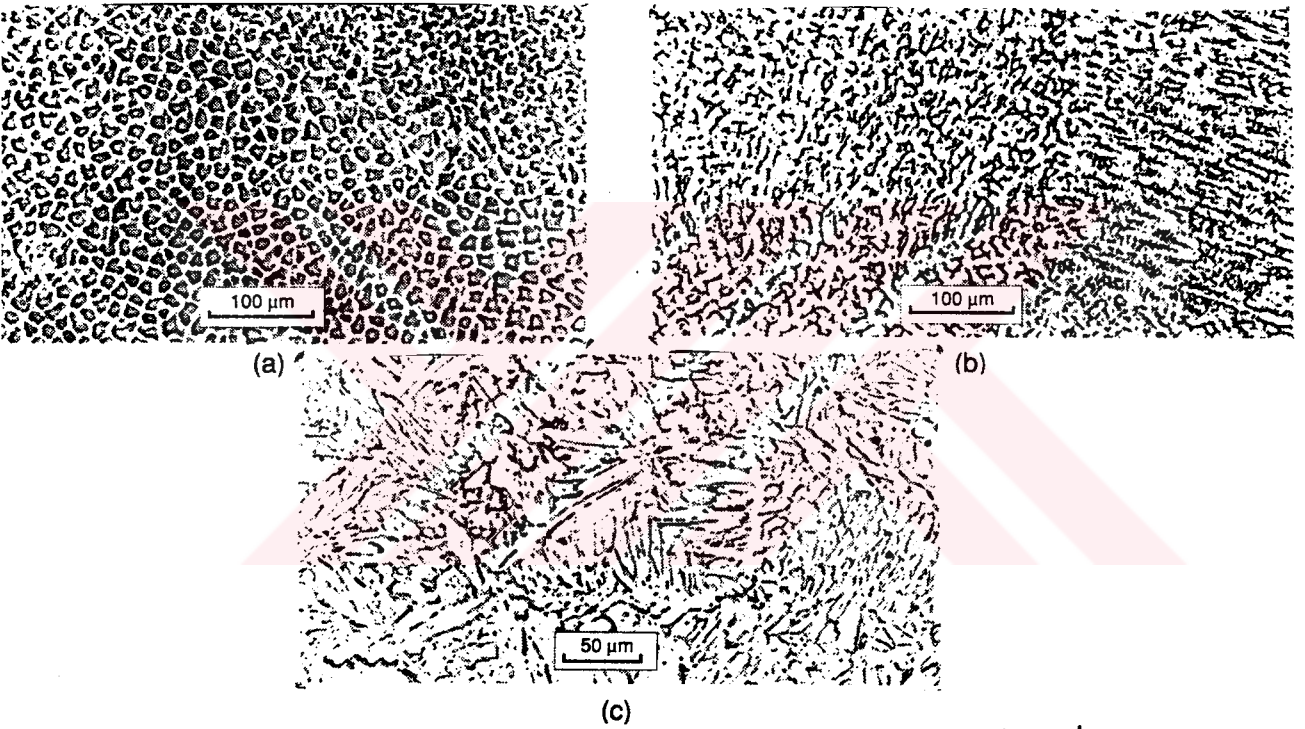
% 17-28 krom, % 6-60 Nikel, % 0-9 molibden ve % 0-0.37 Azotlu paslanmaz çelik kaynak metalinin korozyon dayancı incelenmiştir. Kritik çukurcuklanma sıcaklıkları FeCl_3 içerisinde incelenmiştir. Pasif film parçalanma potansiyelleri % 3'lük NaCl içinde 50°C 'da potansiyodinamik tarayıcılardan izlenmiştir. Potansiyostatik testler ise klorür içermeyen redox potansiyelli asidik ortamı temsil eden % 30'luk H_2SO_4 içinde 25°C 'da yapılmıştır. Alaşım elemanlarının segregasyonu nedeni ile kaynak metali çukurcuklanma dayancı aynı bileşime sahip temel çeliğine göre daima düşük çıkmaktadır. Bu fark yüksek Cr, Mo ve N miktarları ile artmaktadır. Bu segregasyon aynı zamanda H_2SO_4 içinde vuku bulan genel korozyon dayancını da azaltmaktadır. Kimyasal bileşim üzerinde çalışıldığında, kaynak metalinin çukurcuklanma dayancının esas olarak molibden içeriğine ve segregasyona bağlı olduğu saptanmıştır. Molibden ve nitrojen birlikte kaynak metalinin korozyon dayancını özellikle sülfirik asit ortamında arttırmaktadır.

En yeni alaşımlar tipik olarak % 20 ; 25 Cr, % 20;25 Ni, % 4-7 Mo veya % 0-0.2 N içermektedir. Bu yukarıda adı geçen ve buna benzer bileşimli kaynak metalleri seçici olarak (bölgesel) çukurcuklanma korozyonuna klorürlü ortamlarda dayanabilmektedirler. Çukurcuklanma saldırısı alaşım elemanlarının kaçınılmaz olan segregasyonu sonucu oluşmaktadır. Bu durum katılaşmada dendridleşme durumunda Cr ve Mo'ce azalması ile oluşmaktadır. Nikel bazlı yüksek molibdenli (% 8-10 Mo) malzeme çok kullanılan bir endüstriyel uygulama haline gelmiştir. Bu adı geçen malzeme ile paslanmaz çelik kaynaklanarak segregasyon azaltılmış ve dendrid hücrelerinin yüksek seviyede alaşımlı olması sağlanmaktadır. Bu yaklaşım mükemmel bir çözüm olamamaktadır. Zira bu malzeme çok pahalıdır. Daha önemlisi kaynak işleminde zorluklara neden olmaktadır.

FeCl_3 kritik çukurcuklanma sıcaklık testi (CPT) ASTM G 48-76 baz alınarak yapılmıştır. CPT numunenin devamlı çukurcuklanma sergilemediği en yüksek sıcaklık olarak tanımlanmıştır. Temel çelik malzemeden ve kaynaklı dokudan alınan numuneler % 10'luk $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde sa-

bit sıcaklıkta denenmişlerdir. Potensiyodinamik testler ASTM G61-86' da belirtildiği gibi yapılmıştır.

Yapılan metalurjik incelemeler sonunda birçok kaynak malzemesi kusursuz olarak bulunmuştur. Ancak kaynak sarf malzemelerinden 14 ve 15 Nolu elektrodlar azot çözünürlüğünü arttırıcı Mn içeriğine rağmen bir miktar gözeneklilik göstermiştir. 4, 19 ve 20 no'lu malzemeler katılaşma çatlakları veya mikroçatlak sergilemektedir. Kaynak metallerinin çoğunluğu birincil östenit fazında katılaşmaktadır (Şekil 1a).



Şekil 1. Kaynak metal mikroyapıları (a) numune 10: $Ni'_{eq}/Cr'_{eq}=0.83$,
(b) numune 17 : $Ni'_{eq}/Cr'_{eq}= 0.60$, ve (c) numune 22:
 $Ni'_{eq}/Cr'_{eq}= 0.39$

1, 17 ve 23 no'lu malzemeler birincil ferrit/ötektik östenit biçiminde katılaşmaktadır (Şekil 1b).

22 nolu malzeme birincil ferrit şeklinde katılaşmaktadır. Sonradan da katı hal dönüşümü ile östenite dönüşmektedir (Şekil 1c).

Ferrit seviyeleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Ana metal ve kaynak metalleri kimyasal bileşimleri :

İşleme	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N	PI	Ni' _{eq} /Cr' _{eq}	FN
3	0.030	0.010	0.036	0.58	1.53	11.3	16.7	2.35	0.03	0.050	25.1	NA	NA
4	0.010	0.005	0.014	0.27	1.62	25.6	19.3	4.1	1.61	0.041	33.4	NA	NA
4	0.012	0.008	0.032	0.56	1.69	24.2	20.1	4.5	1.47	0.074	35.9	NA	NA
4	0.016	0.011	0.029	0.62	0.50	18.0	19.8	6.2	0.71	0.184	42.7	NA	NA
	0.030	0.016	0.021	0.48	1.66	12.1	18.0	3.07	0.07	0.052	28.8	0.60	7
	0.017	0.016	0.022	0.92	1.30	24.7	21.0	4.7	1.5	0.051	37.2	0.91	0
	0.025	0.015	0.012	0.40	1.94	27.5	24.7	4.9	1.7	0.080	41.9	0.93	0
	0.023	0.009	0.015	0.57	6.3	24.9	20.2	4.8	1.7	0.374	40.9	1.18	0
	0.028	0.016	0.013	0.40	2.09	23.8	20.3	4.8	1.6	0.065	37.0	0.94	0
	0.046	0.006	0.016	0.31	4.2	21.6	25.6	2.04	—	0.150	34.3	0.90	0
	0.028	0.015	0.007	0.31	1.81	Bal	21.0	9.19	0.03	0.022	51.6	1.80	0
	0.043	0.008	0.020	0.49	4.9	25.2	20.2	6.13	2.13	0.099	41.7	0.99	0
	0.019	0.013	0.030	0.29	1.03	19.7	19.8	6.18	0.70	0.192	42.7	0.94	0
	0.020	0.006	0.020	0.26	5.42	19.2	19.7	6.77	0.70	0.230	45.0	0.83	0
	0.020	0.008	0.030	0.26	5.20	19.2	20.1	6.18	0.70	0.360	45.2	0.90	0
	0.042	0.008	0.020	0.36	5.10	12.6	21.2	2.19	0.60	0.300	32.3	0.78	0
	0.025	0.006	0.025	0.40	5.75	11.2	23.2	2.46	0.70	0.350	35.9	0.68	0
	0.05	0.011	0.023	0.45	1.35	20.4	25.6	7.2	1.30	0.45	49.9	0.62	0
	0.05	0.008	0.020	0.29	1.90	14.2	20.1	4.6	1.50	0.010	35.4	0.60	10
	0.025	0.010	0.020	0.31	3.1	12.1	20.8	4.50	1.60	0.28	39.3	0.64	0
	0.028	0.010	0.020	0.29	2.3	25.4	28.2	4.60	1.55	0.02	43.6	0.77	0
	0.029	0.010	0.020	0.31	1.9	25.0	27.4	7.90	1.60	0.03	53.9	0.69	0
	0.030	0.009	0.018	0.80	1.2	6.0	19.0	2.7	0.07	0.17	30.1	0.39	35
	0.028	0.007	0.021	0.87	0.65	9.5	19.4	0.09	0.60	0.05	20.3	0.53	9

Diğer tüm elektrodlar tam östenitik yığıntı (oda sıcaklığında) vermektedir.

Suutala bu paslanmaz çeliklerin birincil katılaşma yapılarını Ni'_{eq} ve Cr'_{eq} 'ye göre bağliyerek açıklamaya çalışmaktadır.

$$Ni'_{eq} = Ni + 0.3 Mn + 22 C + 14.2 N + Cu \quad (1)$$

$$Cr'_{eq} = Cr + 1.37 Mo + 1.53 Si + 2 Nb + 3 Ti \quad (2)$$

Ni'_{eq}/Cr'_{eq} oranı 0.7 den küçük olduğunda tekil-faz olarak östenit yapısının oluşacağı beklenebilmektedir.

Tablo 2'de aşağıdaki oran ile alaşım elemanlarının tasnifi tekil faz ve östenit/ferrit yığıntısı ile verilmiştir.

Tablo 2: Kaynak metali mikroanaliz sonuçları :

Numune No	Element, wt%			
	Cr	Mo	Ni	N
2	21.0	4.7	24.7	0.05
	21.0	3.7	29.0	0.10
	22.1	5.9	20.0	0.03
	1.05	1.60	0.69	0.30
7	21.0	9.2	bal	0.02
	20.8	8.8	—	—
	21.2	10.2	—	—
	1.02	1.16	—	—
8	20.2	6.1	25.2	0.10
	20.0	5.5	27.0	0.20
	21.0	7.0	22.0	0.05
	1.05	1.27	0.81	0.25
11	20.1	6.2	19.2	0.36
	19.7	4.9	19.8	0.80
	20.3	7.5	18.6	0.30
	1.03	1.53	0.94	0.38
18	20.8	4.5	12.5	0.25
	19.9	3.1	12.8	0.81
	21.4	6.1	12.0	<0.01
	1.07	1.98	0.94	0.01
22	19.4	0.04	9.5	0.05
	19.4	<0.1	10.2	0.22
	21.0	0.2	6.5	<0.01
	1.08	1.50	0.64	0.44

$$S = \frac{CI}{CD} \quad \text{veya} \quad \frac{CF}{CA}$$

C = Elementin kütle bileşimi

I ve D = interdendritik bölge bileşimini veya dendrit/hücre çekirdeklerini

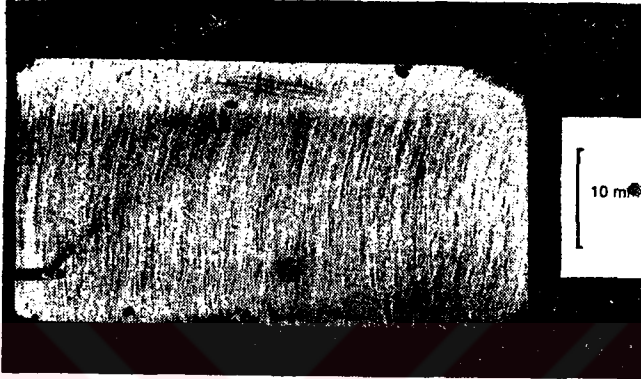
F ve A = Ferrit ve östenitteki bileşimi belirtmektedir.

En büyük segregasyon/bölünme oranı azot içindir. Ni_{eq}'/Cr_{eq}' oranının en büyük olduğu noktada segregasyon ya da bölünme derecesi bir maximum vermektedir.

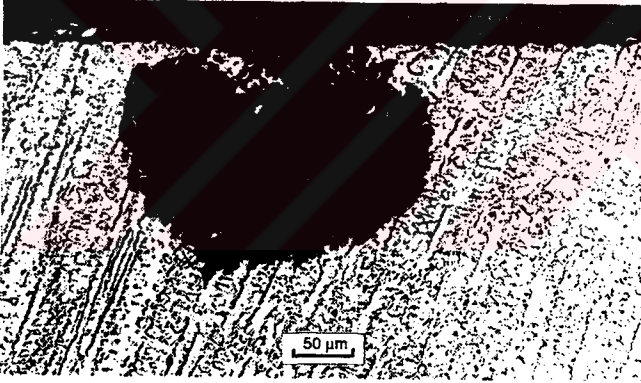
Çukurcuklanma dayancı malzemelerin kimyasal bileşimi ile ilişkilidir. Bu ilişki çukurcuklanma parametrelerinin ve çukurcuklanma endexinin $(PI)^3$ fonksiyonu olarak açıklanmaya çalışılmıştır.

$$PI = Cr + 3.3 Mo + 13 N$$

Tablo 1'de birkaç temel çelik ve kaynak malzemesi için PI değerleri verilmiştir. Ana malzemeler kaynak metallerine göre (aynı çukurcuklanma indexine sahip olan) fark edilir biçimde yüksek çukurcuklanma dayancı göstermektedir. Şekil 2'de $FeCl_3$ çözeltisindeki saldırı durumunu belirtmektedir.



(a)

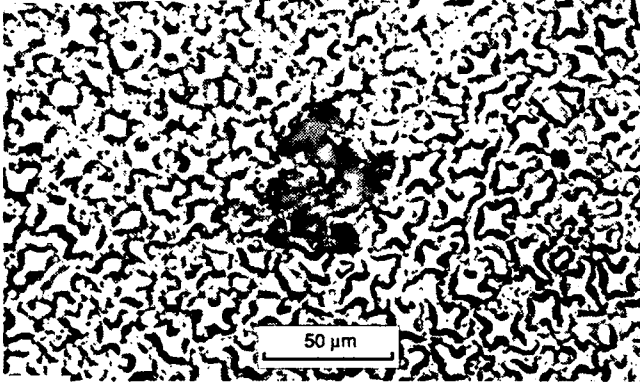


(b)

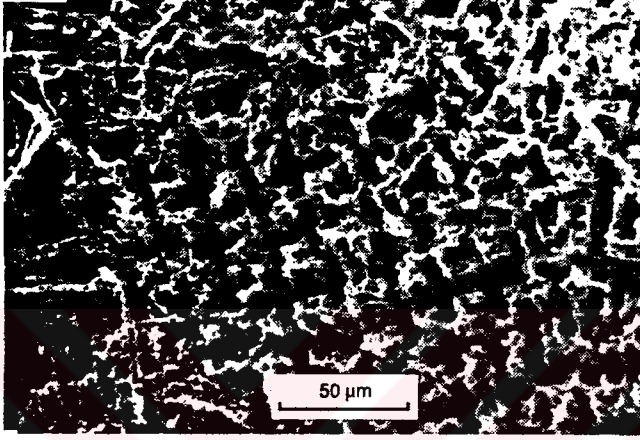
Şekil 2- Ferrik Klorid içindeki numunelerde çukurcuklanma

(a) numune 2 ve (b) numune 5

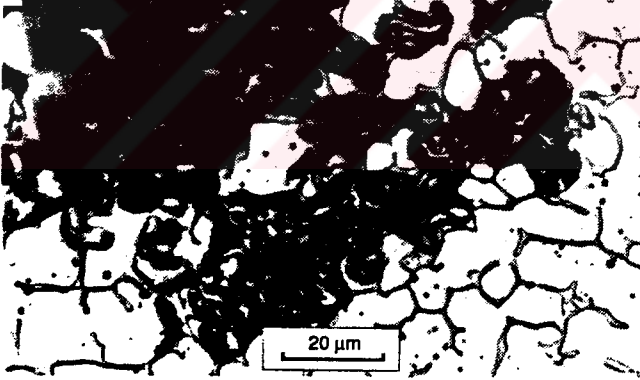
Metalografik incelemelerden görülen çukurcuklanmanın metalik olmayan inklüzyonlarla pek alakalı olmadığıdır. Birincil östenit şeklinde katılaşma gösteren kaynak metallerinde en şiddetli saldırı hücre/dendrit bölgesinde meydana gelmektedir. Şekil 3'de interdendritik kaynak metalinin nerelerde tercihen saldırıya uğradığı ve nerelerdeki ilk katılaşma bölgelerinin tamamen zarar görmeden kaldığı belirtilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3. Çukurcuk oluşumunun ilk evreleri: (a) numune 3, dendrid ve hücre saldırısı, (b) numune 2, dendrid üzerine saldırı ve (c) numune 1, interdendritik bölgeye saldırı.

Bu şekil birincil ferrit/ötektik östenit oluşumu gösteren kaynak metalllerinde görülmekte olan tipik bir görüntüdür.

Deneylerde elde edilen sonuçlar diğer işlemlerin dendrid bölgelerinin östenitik kaynak metalinde çok geniş bir bileşim aralığında tercihli çukurcuk etkisine olan hassasiyetini göstermesi açısından bizi aynı yere getirmektedir. Kaynak metalinin alaşım içeriği ana metalinkinden yüksek olmalıdır ki böylece aynı çukurcuklanma dayancı elde edilebilsin. Nitrojenin dendrid bölgesinde segregasyon yapmasından dolayı, nitrojen katılaşmadaki Molibden segregasyonunun negatif etkilerini yumuşatabilmektedir. Azotun pozitif yöndeki etkileri genelde daha çok olarak ana metalde görülmektedir. Tüm koşullar incelendiğinde çukurcuklanma dayancının en kuvvetle bağlı olduğu etken Mo olarak görülmektedir. Buna karşın azotun çukurcuklanma dayancına etkisi tamamen miktarına bağlı olarak gelişmektedir.

2.5. SONUÇLAR

Yüksek alaşımlı paslanmaz çelik kaynak metalinin klorürlü ortamlardaki çukurcuklanma dayancı her zaman için aynı tür bileşime sahip ana metalinkinden düşük olmaktadır. Bunun nedeni Cr, Mo ve N gibi alaşım elemanlarının segregasyona uğramalarıdır.

Segregasyon aynı zamanda H_2SO_4 içindeki genel korozyon dayancını da düşürmektedir. Ne var ki bu etki klorürlü ortamlardakinden azdır.

Cr ve Mo interdendritik bölgelerde segregasyona uğramaktadır. Azot ise dendritik bölgede segrege olmaktadır.

Ni'_{eq}/Cr'_{eq} oranının artması ile birlikte tam östenitik malzemede Cr, Mo ve N segregasyonu azalmaktadır.

Tüm bileşim aralığı incelendiğinde kaynak metalinin çukurcuklanma dayancı üzerinde ana etkiyi Molibden içeriğinin ve segregasyonunun yaptığı görülmektedir (11).

Bir çeliğin korozyona karşı hassasiyet derecesi birçok mikroyapısal karakteristiğin fonksiyonudur. Bunlar tane boyutu, plastik deformasyon, tane sınırı karbürlerinin varlığı ve kimyasal bileşimidir. Kimyasal bileşimde önemli olan azot, karbon, krom içeriğidir. Karbon miktarındaki azalmanın hassasiyetin (korozyona eğilimin) uzun zamana yayılmasını sağlamaktadır. Karbon miktarlarındaki azalmanın bu korozyon dayancına faydalı etkisi bulunmaktadır.

Tane boyutunun etkisi olarak bir teorik model türetilmiştir. Bu modele göre karbür çökeltileri ve korozyon hassasiyeti tane büyüklüğünün karesinin bir fonksiyonudur. Tane sınırı birim alanı her zaman tane sınırı saldırı büyüklüğü (ölçüsü) ile ilgili olamamaktadır. Teorik olarak ise çözünen madde miktarı ile orantılı olmak durumundadır.

Karbon içeriğinin düşük olması ile sadece malzemenin hassaslaşma sıcaklığı düşürülmektedir. Yoksa sementasyonun korozyon davranışını etkileyici çok önemli bir katkısı bulunmamaktadır (15).

3. NİTRASYON

3.1. DEMİR - AZOT SİSTEMİ VE NİTRASYON ÇELİKLERİ

Demir - azot sistemi, azotun demir içerisinde çözülebilirliğinin çok az olması ve ergiyik halden soğumada elde edilemeyen, ancak katı halde difüzyonla sağlanan birçok nitür oluşması nedeniyle özel bir görünüm taşır. Bundan dolayı demir - azot sistemi yalnız katı durumu ifade etmektedir.

N_2 iktiva eden üç demir fazı mevcuttur. γ' -fazı, Fe_4N bileşimin-dedir ve kübik yüzey merkezli yapıdır. İleri bileşim sahalarında ϵ -fazı da görülür. Bu kafeste demir atomları hegzagonal sıkı paket sistemdedir ve azot atomları oktaedrik kafes yüzeylerinde bulunur.

Ani soğutulmuş demir - azot alaşımlarının menevişlenmesinde metastabil γ'' -fazı da görülebilir. Bileşimi Fe_8N ya da $Fe_{16}N_2$ dir ve demir azot sisteminde martenzit kafesinde üst yapı olarak tanımlanır. Denge halinde azot bağlantılarının çözülebilirliği gaz formundaki azota nazaran daha fazladır.

Aşırı Doymuş α - karışık kristalinden N_2 Ayrışması :

N_2 'nin demir içinde çözülebilirliği mevcut azot fazına bağlıdır. Nitrojende en yüksek çözülebilirlik mevcut metastabil faz $Fe_{16}N_2$ veya Fe_8N 'de vardır. Ancak her durumda sıcaklığa bağlılık görülmektedir. Bundan dolayı, ferritin dönüşüm sıcaklığı altından ani soğutma ile karbonda olduğu gibi aşırı doymuş karışık kristal meydana gelir. Karbon benzeri olarak belirgin bir yaşlanma (dinlenme) görünümü için 1 ppm N_2 yeterlidir. 10-20 ppm açık etki gösterir. Aşırı doymuş ferritin dinlendirilmesinde her iki azot bağlantısı $Fe_{16}N_2$ (α'') ve Fe_4N (γ') rol oynar. 250°C'a kadar olan düşük sıcaklıklarda metastabil α'' -fazı oluşur. Matrix içerisinde ya da dislokasyonlarda plaka formunda nitürler oluşur. α'' fazı tetragonal hacim merkezlidir. Ayrışma, düşük sıcaklıkta, azotun yüksek aşırı doymasında ve matrix içerisinde pek az dislokasyon yoğunluğunda oluşur.

Tablo 2.1. Nitrasyon Çelikleri

Kısa Gösteriliş DIN	Kimyasal Bileşim									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Al
	%	%	%	≤ %	≤ %	%	%	%	%	%
34 CrAl 6	0,30-0,37	0,15-0,35	0,60-0,90	0,035	0,035	1,20-1,50	-	-	-	0,80-1,10
34 CrAlS 5	0,30-0,37	0,15-0,40	0,60-0,90	0,100	0,07/0,11	1,00-1,30	-	-	-	0,80-1,20
34 CrAlMo 5	0,30-0,37	≤ 0,40	0,50-0,80	0,025	0,030	1,00-1,30	0,15-0,25	-	-	0,80-1,20
41 CrAlMo 7	0,38-0,45	≤ 0,40	0,50-0,80	0,030	0,035	1,50-1,80	0,25-0,40	-	-	0,80-1,20
31 CrMo 12	0,28-0,35	≤ 0,40	0,40-0,70	0,025	0,030	2,80-3,30	0,30-0,50	≤ 0,30	-	-
31 CrMoV 9	0,28-0,34	≤ 0,40	0,40-0,70	0,025	0,030	2,30-2,70	0,15-0,25	-	0,10-0,20	-
15 CrMoV 5 8	0,13-0,18	≤ 0,40	0,80-1,10	0,025	0,030	1,20-1,50	0,80-1,10	-	0,20-0,30	-
39 CrMoV 13 8	0,35-0,42	0,15-0,40	0,40-0,70	0,030	0,035	3,00-3,50	0,80-1,10	-	0,15-0,25	-
34 CrAlNi 7	0,30-0,37	≤ 0,40	0,40-0,70	0,025	0,030	1,50-1,80	0,15-0,25	0,85-1,15	-	0,80-1,20

Nitrasyon Çelikleri

6	Mekanik özellikler												İslah edilmiş durumda	Nitrasyon Sonrası Sertlik	
	Yumuşak Tavlama			Çekme Dayancı			Kopma uzaması $L_0 = 5d_0$			Çentik Darbe Dayancı (DVM)					
	akma sınırı														
	HB 30	≤ 40 mm	≤ 100 mm	≤ 250 mm	≤ 40 mm	≤ 100 mm	≤ 250 mm	≤ 40 mm	≤ 100 mm	≤ 250 mm	≤ 40 mm	≤ 100 mm			≤ 250 mm
	≤	N/mm ²			N/mm ²			%			J				
217	540	-	-	780	-	-	14	-	-	41	-	-	90C		
217	440	-	-	930	-	-	12	-	-	-	-	-	90C		
248	600	-	-	1000	-	-	14	-	-	40	-	-	95C		
262	735	735	-	980	-	-	12	12	-	34	34	-	95C		
248	835	800	700	1130	1200	1100	10	11	12	48	40	50	80C		
248	1030	800	700	1230	1200	1100	9	11	12	34	40	50	80C		
248	-	750	700	-	1100	1050	-	10	12	-	35	40	80C		
262	1080	-	-	1420	1270	1050	8	-	-	27	-	-	80C		
248	-	650	600	1470	1050	1000	-	10	13	-	35	40	95C		

Çelikleri

Isıl İşlem									
Sıcak Şekillendirme	Ⓔ Yumuşak tavlama	İslah sıcaklığı			menevişleme	İşlem sonrası gerilim giderme	nitasyon	karbo nitasyon	
°C	°C	Su °C	Yağ °C	hava °C	°C	°C	°C	°C	
1050-850	650-700	900-950	(900-950)	-	580-650	550-580	500-520	570-580	
1050-850	650-700	900-950	(900-850)	-	580-660	550-580	500-520	570-580	
1050-850	650-700	900-940	900-840	-	570-650	550-570	500-520	570-580	
1050-850	650-700	-	880-920	-	570-650	550-570	500-520	570-580	
1100-900	650-700	-	870-910	-	570-700	550-570	500-520	570-580	
1050-850	680-720	840-880	840-880	-	570-680	550-580	500-520	570-580	
1050-850	680-740	940-980	940-980	-	600-700	550-570	500-520	570-580	
1050-850	650-700	-	920-960	920-960	570-650	550-570	490-510	570-580	
1050-850	650-700	-	850-840	-	570-660	550-580	500-520	570-580	

250°C'in üzerinde γ' - nitrürü oluşur (ayrışır). Matrix içinde plakalar halinde oluşurlar. Tercihli çekirdek oluşum yerleri münferid dislokasyonlar ve alt tane sınırı dislokasyonlarıdır.

Düşük sıcaklıklarda N_2 ayrışmasına göre daha geç olarak karbon ayrışması görülür. Yüksek sıcaklıklarda ise bu olayın tersi izlenir.

α'' - fazının çekirdek oluşumu incelendiğinde; N_2 atomlarının difüzyonu ile ferritin (100) düzlemi boyunca azot zenginleşmesi olur. N_2 atomları belirli bir doğrultuda dizilirler ve böylece kafesin tetragonal genişlemesine etki ederler.

γ'' - dönüşümü kübik hacim merkezli düzenin kübik yüzey merkezli düzene katlanarak geçmesinden dolayı, α - kafesinin martenzitik dönüşümü olarak alınabilir (2).

Martenzitik Yapının Menevişlenmesinde N_2 'nin Durumu :

Teknik sertleşebilir çelikler daima azot ihtiva ederler. Alüminyum gibi kuvvetli nitrür oluşturan elementlerin mevcudiyetinde azotun sınırsız olarak bağlanması ve nitrürlerin östenitleştirme ile daha sonraki sertleştirmeyi etkilemesi mümkündür. Azotun östenit karışık kristali içerisinde çözülmüş halde bulunması, elbetteki martenzitik yapıda da katı çözelti içerisinde kalmasına neden olur (2).

3.2. NİTRASYON İŞLEMİ

500-550°C'da azot (N_2) çeliğin bünyesine difüzyon olayı ile girmektedir. Alaşımsız çelikde oluşan demir-nitrür iri tanelidir. Ve çeliği istenildiği kadar sertleştiremez. Bu nedenle nitrasyon çelikleri azotla çok küçük taneli özel nitrür oluşturacak alaşım elemanları ile alaşımlandırılır. Ve bunların kafes sistemlerinde oluşacak gerilmeler de parça cidarının aşırı sertleşmesine neden olmaktadır. En iyi etki yaklaşık % 1 oranında Alüminyum ve % 1-2 oranında krom ile sağlanmaktadır. Yüzeyde Al_2O_3 bulunması istenmediğinde ve çok iyi yüzey kalitesi istendiğinde şu aşağıdaki çelikler kullanılmaktadır:

32 Al CrMo 4 (HV = 1100 kp/mm²)

31 Cr Mo V 9 (HV = 900 kp/mm²)

0.3 mm kalınlığında tabaka elde etmek için 500°C 20 saat süre gerekmektedir. İşlem sıcaklığının artması ile işlem süresi kısalmaktadır. Östenit azotu ferritten daha iyi çözündürebilir ve çatlama-ya meyilli gevrek demir nitrür oluşturmaktadır. Ayrıca ekonomik olarak düşük sıcaklıklardaki nitrasyon işlemlerinde çok ince taneli nitrürler oluşturulabilir. Nitrüleme sıcaklığı 500 den 550°C'a arttırıldığında iri taneli nitrürlerin Vickers Sertliği 100 birim kadar düşmektedir.

Korozif amaçlı yapılan nitrasyon işleminde 600-850°C birkaç dakika veya bir kaç saatlik süre yeterli olmaktadır.

Nitrasyon işleminin Avantajları :

Sementasyona göre daha yüksek sertlik değerine ulaşılmaktadır. Ulaşılan bu sertlik değeri 500°C dek dayanım göstermektedir. Suda ani soğutmak yerine fırında soğutma yapılırsa parçanın deforma olması engellenebilmektedir. Bu nedenle nitrasyon öncesinde parçaya taşlama ve parlatma yapılabilir. Oluşacak tabakanın yüzeye iyi tutunabilmesi için işlem sıcaklığı meneviş sıcaklığının biraz altında tutulmalıdır.

Dezavantajı :

Sementasyonla sertleştirme işlemine göre işlem süresi oldukça uzundur. Ayrıca nitrürlenmiş tabaka çok incedir. Nitrüleme maddesi olarak azot gazı içeren (NH₃) amonyak gazı ile gaz sızdırmayan bir fırında veya siyanür banyosu kullanılmaktadır (4).

Nitrasyon sertleştirme metodları içinde en yaygın olanıdır. Azot çeliğin bünyesine arayer atomu olarak girmektedir. Azot çözünürlük sınırına kadar arayer olarak girip oktaeder olarak dahi boş yerlere oturur. Sıcaklığın artması ile birlikte çözünürlük biraz daha artmaktadır. Azot çözünemediği takdirde çökelmektedir. Demir ve kendine afinite-

si yüksek alaşım elemanları ile nitrür oluşturmaktadır. Eğer Azot verilme-ye devam edilirse yapıdaki karbürleri karbonitrüre dönüştürmektedir. İşlem sıcaklıkları 480 - 570°C civarında seçilmektedir. Plazma nitras-yonunda biraz daha düşük işlem sıcaklığı kullanılmaktadır. Difüzyon ta-bakası azotun arayer olarak oturduğu tabakadır. Tane sınırında ayrıca nitrür çökeltisi oluşturabilir. Bu çökelti-lerde tokluğu yok etmektedir-ler. Oluşan nitrürlerin iri olmaması gereklidir.

$$X^2 = D / t$$

X = Yüzeyden içeri mesafe, derinlik

D = Azotun demir içindeki difüzyon sabitidir.

t = İşlem süresidir.

Nitrasyon sonunda oluşan film şu katmanlardan oluşmaktadır: Bağlantı tabakası, difüzyon tabakası, nitrürlü bölge. Difüzyon tabakasının çok ka-lın olması kesinlikle istenmez zira bu bölgede azot tane sınırında çökelmektedir (6).

3.3. NİTRASYON ÇEŞİTLERİ

Nitrasyonla sertleştirme işlemi gaz nitrasyonu, Tuz Banyosu nitras-yonu, Toz nitrasyonu ve Plazma nitrasyonu gibi kullanılan azot veri-ci ortama göre çeşitlere ayrılmaktadır.

Gaz Nitrasyonu : İşlem sıcaklığı 510 - 550°C derecedir. Bu kulla-nımdan dolayı taşıyıcı metalin meneviş dayanımı olması şarttır. İşlem sü-resi 30-100 saat civarındır. Oluşturulan tabaka kalınlığı 0.8 mm'ye kadar-dır. Azot veren ortam olarak NH_3 ve Azot gazıdır.

Tuz Banyosu Nitrasyonu : Çelik zehirleyici bir elektrolit içine daldırılmaktadır. Banyo siyanat veya siyanür katkılı tuz banyosudur. Bu-rada azot verici alkali siyanattır. Azot verince alkali karbonata dönüşmektedir. Banyo içine rejeneratör katılarak karbonat tekrar siyana-ta indirgenmektedir. İşlem sıcaklığı 580°C derece civarındadır.

Toz Nitrasyonu : Azot verici katı madde veya azot - karbon verici aktivatör kullanılır. İşlem sıcaklığı $450-570^{\circ}\text{C}$ civarındır. İşlem süresi ise 4-5 saat kadardır. Kullanılan ortam kalsiyum siyanür ve aktivatördür.

Nitrasyon tabakası çatlarsa çatlak çok hızlı ilerler, bu nedenle termal yorulma daha hızlı olmaktadır. Bu tür bir kaplama gören malzemenin aşınma dayanımı çok iyi ancak termal şok dayanımı oldukça zayıf olmaktadır. Oluşan film tabakası çok ince olduğu takdirde kaplama taşıyıcı metalin mekanik özelliklerini almaktadır (6).

3.3.1. Gaz Nitrasyonu

Gaz nitrasyonda çok sert nitrür tabakasına ulaşmak mümkündür. Çok sert nitrürler alüminyum, titan molibden, vanadyum ve kromla, çok yüksek olmayan sıcaklıklarda elde edilir. Bu durum için en uygun sıcaklık sahası $500 \pm 10^{\circ}\text{C}$ dir. Azotun, alaşım elementleriyle düşük sıcaklıklarda meydana getirdiği bağlantılar, ferrit kristalinde difüzyonu olumsuz olarak etkilediğinden, çok derin nüfuz derinliklerine ulaşmak zordur. Difüzyon hızı çok düşük olduğundan, süre de oldukça fazladır. Bu tarz nitrasyon işleminde, kırılğan ve kolayca dökülen tabaka da oluşmaz. Alaşım nitrürleri ferrit içerisinde yerleşirler. 590°C 'nin altında olmak koşuluyla daha yüksek sıcaklıklarda, ferrit kristalleri içerisine daha yüksek miktarda azot yerleşmesi olur, difüzyon hızı artar, fakat sertlik düşer. Banyo nitrasyonda da olduğu gibi, daha düşük sertliğe karşın, bu durumda aşınmaya karşı dayanıklılık oldukça yüksektir.

Gaz nitrasyonda, azot içeren gaz olarak genellikle amonyak (NH_3) kullanılır. Parçalar, kontrol atmosferli gaz sızdırmaz fırın içerisinde (amonyak akımlı) $500-520^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yavaş olarak ısıtılırlar. Gereken işlem süresi sonunda, tekrar yavaş olarak soğutulurlar. Bu sıcaklıkta bekleme esnasında amonyak bağlantısı demirin katalizör etkisi ile parçalanır ve bu esnada hidrojen azotun yanında, NH bağlantısı da bulunur. Azot atom olarak (atomal hidrojenle birlikte) ferrit kafesine nüfuz ederken, NH bağlantısı da molekül halinde tane sınırlarına nüfuz eder. Diğer taraftan, atomal azot çok hızlı olarak molekül azot halinde bağlandığını-

dan, belirli bir dissosiasyon derecesine erişilir. Bundan dolayı, sükunetteki gaz atmosferde değil, bir gaz akımında çalışılır. Diğer taraftan, yüksek dissosiasyon derecelerinde teşekkül eden yüksek miktardaki hidrojen bir sakınca teşkil eder. Kullanılan gaza ilavelerle, ayarlama yapmak gereklidir. Yüksek verimli ve kısa süreli olarak geliştirilen özel bir nitrasyon yönteminde, yüksek dissosiasyon dereceleri uygulanarak, NH bağlantısından atomal azotu arttıracak şekilde bir ayrışma meydana getirilir. Bu yüksek enerji ile azotlaşma atmosferi olarak, amonyak yerine moleküler azot (N_2)'da kullanılabilir. Burada atomal hidrojen teşekkül etmeksizin, moleküler azot, atomal azota dönüşür.

Nitrasyondan önce, yüzey tabakasında oksitlenmiş, karbonu azalmış ve yağlı durum olmamalıdır. Parçaların ıslah edilerek dayanımının artırılması mümkündür. Böylece yüksek çekirdek dayanımı elde edilmesinin yanında nitrasyon için de uygun ince taneli yapı oluşturulur. Ayrıca, ötektoid öncesi ferritin de engellenmesi böylece sağlanabilir. Bu durum, alaşım elemanı az ferritin kırılğan nitrür tabakası meydana getirmesini yok edeceği için önemlidir.

Eğer parçalarda, nitrasyondan önce büyük gerilmeler varsa, nitrasyon sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta gerilim giderme tavlama yapılmalıdır. Nitrasyon yapılmaması istenen kısımlar kalay, bakır, nikel ve benzeri metallerle kaplanırlar. Koruma, ince demir talaşı ve özel nitrasyon pastaları ile de mümkündür.

3.3.2. Sıvı Ortamda Nitrasyon

Banyo nitrasyon, yüksek miktarda siyanat içeren siyanürlü tuz banyolarında yapılır. Burada, yüksek sıcaklıklarda siyanürden (CN) karbon ayrışmasına benzer olarak, düşük sıcaklıkta azot ayrıştırılarak çeliğe verilir. Banyo nitrasyonun gaz nitrasyona nazaran üstün tarafı, banyo nitrasyonunda 500°C gibi düşük sıcaklıklarda daha yüksek sertliğe ulaşılabilmesi ve küçük nüfuz derinliklerinde, eşit derinliğe daha kısa sürede ulaşılabilmesidir (hızlı ısınma). Parçaların tuz banyosuna daldırılıp alınması da, gaz fırınlarındaki nitrasyona nazaran daha kolaydır. Ayrıca, koruyucu kaplama yapılmaksızın bölgesel olarak kısmi daldırılarak, bölgesel

nitrasyon yapılabilir. Ancak kusur olarak, hızlı ısınmanın daha çok deformasyon doğurma tehlikesi vardır. Hız çeliklerinin dışında, banyo nitrasyonu yüksek yüzey sertliklerine ulaşmak amacıyla daha az kullanılır. Daha çok, yüksek aşınma dayanımlı yüzey elde edilmek istenir ya da değişken eğilme gibi zorlamalarda yüksek sürekli dayanım için tercih edilir.

Banyo nitrasyonda, yalnızca azot difüzyonu değil, aynı zamanda karbon difüzyonu da olacağından, ϵ -nitürü yerine ϵ -karbonitürü teşekkül eder. ϵ -karbonitürü, karbon atomlarının da alınmasından oluşmaktadır. Karbon alınması, aşınma dayanımını da yükseltir. Aşınmaya dayanıklı, fakat ince olan karbonitür bağlantı tabakası, azot difüzyonunu yüksek sıcaklıklarda engeller. Azot bu bölgede 570°C gibi (590°C 'nin üzerine çıkılmaz) yüksek sıcaklıklarda nitür olarak bulunmaz, aksine ferrit kafesine yerleşir. Azot atomu, ferrit kafes aralığından büyük olduğu için, kafeste biraz genişleme olur. Bu bölgede difüzyon biraz hızlı seyreder, 570°C 'de 10 saatte 0,5 ila 0,8 mm derinliğe ulaşılır. Bu durum, özellikle nitür teşekkül ettiren alaşım elemanları fazla olmadığına meydana gelir. Bundan dolayı banyo nitrasyonu, hem alaşımsız ve hem de düşük alaşımlılar için uygundur. Alaşım nitürü teşekkül ettiren elemanların miktarı arttıkça, difüzyon süresi de uzar. Bu durumda, ferrite yerleşen azot miktarı da azalır, ancak bu durumun nitrasyon çeliklerinde fazla önemi yoktur. Nüfuz eden azotun, ferrit kafesine yerleşmesi önemli bir sertlik artması sağlamaz. Buna karşın, aşınma direnci oldukça artar. Eğer çelikler, bu yumuşak nitrasyondan sonra, örneğin su içerisinde hızlı soğutulursa, azot çözülmüş olarak kalır. Yavaş soğumada ise, iğnesel formda demirnitür (Fe_4N) olarak ayrışır. Çelik hızlı soğutmadan sonra yaşlandırılırsa, çok yavaş olarak ince yapılı çökelme meydana gelir. Bu çökelme, pek az ısıtmada hızlanır. Isıtma sıcaklığı ne kadar yüksek ise, çökelme o kadar çabuk olur ve o kadar kaba iğneler teşekkül eder. Yüzeyin aşınma direnci, sıcaklıkla ve zamanla artar. Eğer kaba iğneler oluşursa, tekrar azalır. Aşınma direncinin dışında, değişken eğme dayanımı gibi sürekli dayanım değerleri yumuşak nitrasyonda anlam taşır. Alaşımlı çeliklerde bu etki, azotun alaşım elemanı ile bağlantı yapmadığında görülür. Sürekli dayanımın büyüklüğü, malzemeye, nitrasyondan sonra ani soğutmaya ve yaşlandırmaya bağlıdır. Ferrit kafesinde çözülmüş azotun nitür iğneleri formunda çökmesi, sıcaktakine benzer şekilde, soğuk şekillendirme ile de olur. Değişken zorlamada bu olay

görülr. Oda sıcaklığında sürekli dayanımın yükselmesi, hemen zorlamanın başlangıcında olur ve bu anda nihai değere ulaşır. Normal mikroskop altında, yapıdaki nitrür çökelmesi gözlenmez. Daha çok azot atomları ve bağlantı atomlarının küreselleşmesi mevcuttur.

Banyo nitrasyon, % 25-50 siyanür ve % 50 siyanat içeren siyanür banyolarında yapılır. Parçaların daha önce ıslah edilmesi yararlıdır. Banyo sıcaklığı genellikle 500 ila 580°C arasındadır. Nitrasyon süresi, normal olarak 2 saattir. Nitrasyondan sonra, parçalar suda ani soğutulurlar. Büyük gerilmelerden sakınmak için 80°C'ye kadar ısıtılmış banyolar kullanılabilir. Parçalar, yüksek sıcaklıklarda uzun süre bekletilmemelidirler. Bazan havada soğutma da uygulanabilir. Bu nitrasyon, yüksek yüzey basınçlarının mevcut olmadığı, özellikle aşınmaya dayanıklılık istenen yerlerde kullanılır. Ayrıca, değişken eğme ve değişken burulma zorlamalarında sürekli dayanım da yüksektir. Yumuşak nitrasyon, korozyon dayanımını yükseltmek için de kullanılabilir. Yüksek polimer (plastik) malzemelerin ekstrüzyon kalıplarında da yumuşak nitrasyon tercih edilir.

Yumuşak nitrasyonda, nitrasyon için banyoda siyanat bulunması zorunludur. Tenifer yönteminde, siyanüre havanın oksijeni etki ettirilerek, siyanat teşekkül eder. Yeterli siyanat miktarına ulaşabilmek için, Tenifer banyolarına hava da verilebilir. Havanın yağsız ve susuz olması ve potaya demir olmayan metal borularla verilmesi gerekir.

Yumuşak nitrasyonun değişik bir uygulaması olan sülfonitrasyon'da (kükürt-iyon yöntemi) değişik konsantrasyonu olan banyoda, çelik yüzeyine ilave olarak kükürt nüfuz ettirilir. Yöntem, alaşımsız, düşük ve yüksek alaşımlı (östenitik çelikler dahil) çeliklere uygulanabilir. Burada difüzyon bölgesinde, kükürtlü bağlantılar da oluşur. Difüzyon, 560-580°C sıcaklıkta uygulanır. Bu yöntemle, özellikle takımlarda aşınma direnci yükseltilebilir. Mat yüzey ve iyi kayma özellikleri, sülfonitrasyonla sağlanabilir.

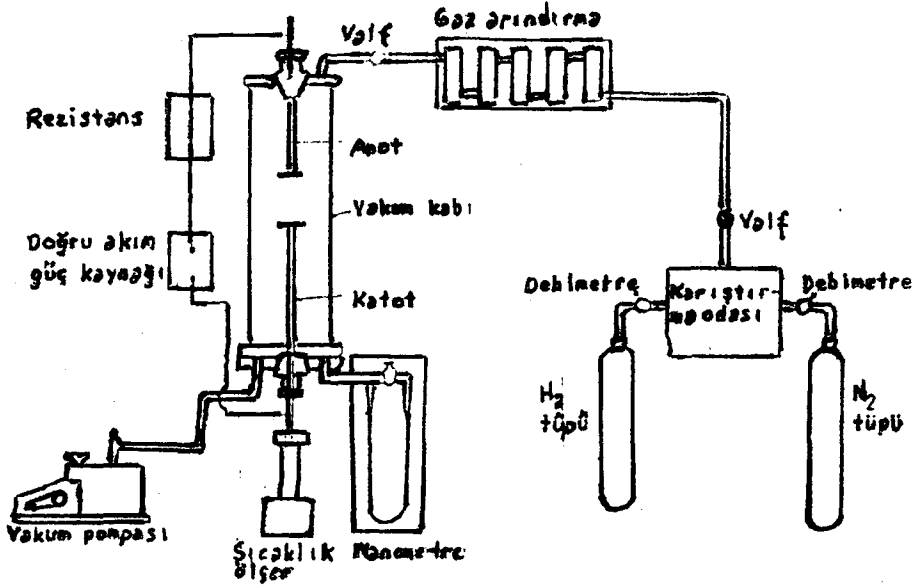
Nitrasyon işlemi, her tür çelik malzemeye, hatta demir esaslı döküm malzemelere uygulanabilir. Buna karşın, özellikle yüksek yüzey sertliği istenen ve ıslah edildikten sonra nitrasyon uygulanabilen ince taneli çelikler geliştirilmiştir.

3.3.3. Plazma Nitrasyonu

Çeliklerin yüzeyine azot verilerek uygulanan nitrasyon işleminde uygulama süresinin çok uzun olması, araştırmacıları sürekli meşgul etmiştir. Bu araştırmalardan endüstriyel olarak kullanılabilenlerden biri, plazma nitrasyon ya da iyon nitrasyon adı verilen yöntemdir ve 1960'lı yıllardan beri kullanılmaktadır.

Plazma nitrasyon işlemi, metal yüzeyinde ve yüzeye çok yakın bölgelerde azot difüzyonu termo-kimyasal reaksiyonlarla gerçekleşir. Azot difüzyonuyla teşekkül eden nitrürler ve özelliklere etkisi, alışılmış nitrasyon yöntemlerine benzerdir. Bu reaksiyonların oluşması için gerekli azot, azot gazının ya da azot içeren bir gaz veya gaz karışımının yüksek gerilimli doğru akım (DC) gerilimi ile iyonlara ayrıştırılması ile elde edilmektedir. Plazma nitrasyonda gaz olarak genellikle, azot ya da amonyak kullanılmaktadır. Nitrür partiküllerinin oluşması için gerekli olan aktifleştirme enerjisi ise, fırın cidarı ile parça arasında oluşturulan yüksek gerilim ile azot verilecek parçaya doğru ivmelendirilen iyonların parça yüzeyini bombardımanı sonucunda açığa çıkmaktadır.

Plazma nitrasyon işleminde kullanılan sistem, Şekil 4'de de görüldüğü gibi vakum fırını, gaz dağıtım sistemi ve elektrik güç kaynağı olmak üzere üç ana donanımdan meydana gelir. Güç kaynağının kapasitesi, nitrasyon yapılacak yüzey alanına bağlıdır ve 400-800 V arasında doğru akım olarak ayarlanabilen trasformatörde akım yoğunluğu 1 mA/cm^2 seviyesinde tutulmaya çalışılır. Vakum pompasıyla 1 torr basınca kadar vakum sağlanabilmelidir, ancak 1 ila 10 torr basınçta çalışılır. Gaz jeneratöründe üretilen gazda N_2/H_2 oranı genellikle % 2 ila 25 aralığında bileşim ayarı yapılabilmelidir. Nitrasyon yapılan yüzeyin sıcaklığı, uygulama esnasında ölçülebilmelidir.



Şekil 4. Plazma nitrasyon sistemi.

Nitrasyon yapılacak parçanın yüzeyi yağ ve kirlerden temizlendikten sonra, vakum fırınına katot (negatif) olacak şekilde yerleştirilir. Fırın duvarları anot olarak (pozitif) görev yapar. Fırın, 0,01 mbar basıncına kadar bir rotasyon pompası ile vakuma alınır. Fırın duvarları ile iş parçası arasında 100-1500 V arasında bir doğru akım (DC) uygulandıktan sonra, fırın içerisine azot ya da amonyak gazı, fırın basıncı 1-10 mbar düzeyine gelene kadar yavaş yavaş verilir. Başlangıçta 1000 V değerine kadar yükselen gerilim farkı, artan gaz miktarı ile azalarak 600-700 V civarında istenilen basınç ve sıcaklık sağlandığında sabit duruma gelir. Bu sırada, iyonlanmış gazın akkor ışını, katodik pozisyonda olan iş parçasını tamamen sarmış ve parıltılı boşalım adı verilen ayrılmış gaza ait iyonların parça yüzeyine bombardımanı başlamıştır. Bu iyon bombardımanı ile iş parçasında mükemmel bir yüzey temizliği sağlanır. Nitrasyon için gerekli azot difüzyonu ise, difüzyon için gerekli sıcaklığa ulaşıldığında başlar.

Birçok ülkede yaygın kullanılan bu nitrasyon yöntemi, pompalar, hidrolik makina parçaları, hadde ve kuvvet taşıma dişlileri, motor, otomotiv endüstrisi, sıcak ve soğuk iş takım endüstrisi gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Plazma nitrasyon uygulanan yüzeylerde elde edilen sertlik profili, diğer nitrasyon yöntemlerine benzer. Ancak gerek yüzeyde ve gerekse yüzeye yakın bölgelerde, işlem daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için daha yüksek yüzey sertlikleri elde edilebilir. Örneğin, soğuk şekillendirilmiş ve yaşlandırılmış çeliklerde 1300 VSD yüzey sertliği elde edilebilmektedir. Aynı nedenle, ölçü değişimi ve deformasyon en az iyon nitrasyonda meydana gelir. Isıl işlem sonrası hassas boyut tamlığı nedeniyle, bu yöntemde nitrasyon yapılmış dişlilerde en az gürültü meydana gelir. Ayrıca nitrasyon uygulanmış yüzeyde geçiş bölgesinin çok ince olması da, yorulma dayanımının artmasına katkıda bulunur.

Plazma nitrasyon yönteminin diğer nitrasyon yöntemlerine göre sağladığı üstünlükler şöyle özetlenebilir :

1. Yalnızca iş parçasının ısıtılması ile enerji tasarrufu sağlanır ve ısı verim yüksektir.
2. İşlem süresi, alışılmış nitrasyon yöntemlerine göre oldukça kısadır (Aynı nitrasyon sıcaklığı ve derinliği için yaklaşık 1/2 ila 1/3 süre).
3. Düşük deformasyon riski ve düşük ölçü değiştirmesi sağlanır.
4. Yöntem, düşük basınçlarda çalıştığından gaz tasarrufu sağlar.
5. Yüzey bitirme işlemlerine daha az gereksinim duyulur, sert ve daha az kırılğan olan yüzey elde edilir.
6. Nitrasyon yapılmak istenmeyen yüzeylerin, mekanik olarak maskelemesi mümkündür.
7. Duman gazı ya da diğer atıklarla çevreyi kirletmez, sağlığa zararlı değildir.
8. Otomasyona daha kolay uyar ve otomatik kontrollerle ayarlanabilirliği çok iyidir.
9. Tüm girinti, delik ve çıkıntılar ile birlikte, tüm dış yüzeye homojen azot difüzyonu yapılabilir.

10. Reaksiyon fırınında hareketli parçalar olmadığından, fırın bakım masrafları daha düşüktür.
11. Büyük parçalar için de ekonomiktir, örneğin 8 m boyunda plastik ekstrüzyon helezonları ya da 6 ton ağırlığında lastik haddelerine kolaylıkla nitrasyon işlemi uygulanabilir.

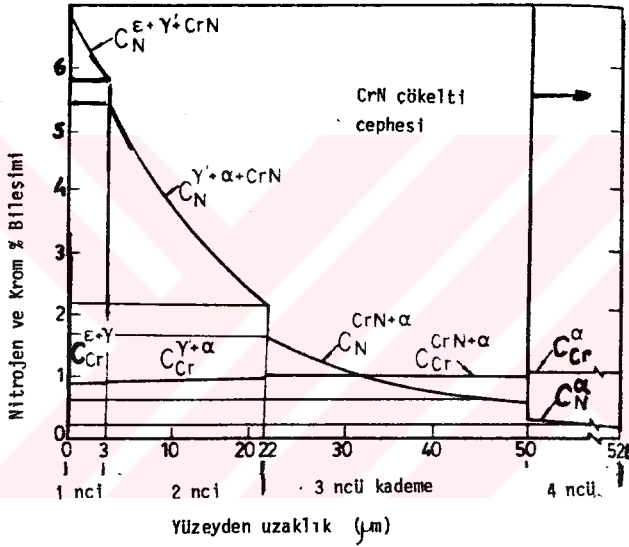
Sistemin dezavantajları ise :

1. İlk tesis yatırım maliyeti yüksektir.
2. Fırın hacmine bağlı olarak, 40 KW ila 1000 KW arasında enerji gereksinmesi vardır.
3. Parçalar, fırına yerleştirilmeden önce çok iyi temizlenmelidir.
4. Aynı şarjda, yalnızca aynı boyutta ve kesitte parçalara nitrasyon uygulanabilir. Aynı şarjda çok farklı kesitlerde sistem başarılı değildir (1).

3.3.3.1. Plasma Nitrasyonu İşlemi Görmüş 4140 Çeliğinin Korozyon Davranışına Azotun Etkisi

4140 alaşımı ticari bir hücrede 560°C'da 10 saat süre ile plazma nitrasyonuna tabi tutulmuş ve klorid ortamında potansiyostatik polarizasyon ile korozyon davranışı incelenmiştir. Demirin nitrürlenerek azot alması sonucu anodik çözünmesine azot etkisi incelenmiştir. Bu inceleme elektrod potansiyeli ve ortamın pH'ı cinsinden ölçülmüştür. Neticeler göstermiştir ki nitrür tabakası içindeki azot atomları elektrokimyasal olarak NH_4^+ 'e indirgenebilmektedir. Bu da 4140 çeliğinin $\text{pH} < 4$ ortamlarında anodik çözünmesini kolaylaştırmaktadır. Diğer taraftan NH_4^+ iyonu (çukurcuk içindeki) asitliği nötürleme kabiliyetine sahiptir ve böylece $\text{pH} > 6$ ortamında Cl^- içindeki çukurcuk çekirdeğinin otokatalitik etkisini geciktirmektedir. Benzer bir çalışma ile nitrasyon ile pasivasyonun etkisinin uzadığı saptanmıştır. Bu çalışmada nitrürlenmiş 4140 çeliğinin elektrokimyasal reaksiyonları sulu NaCl çözeltisi içinde incelenmiştir.

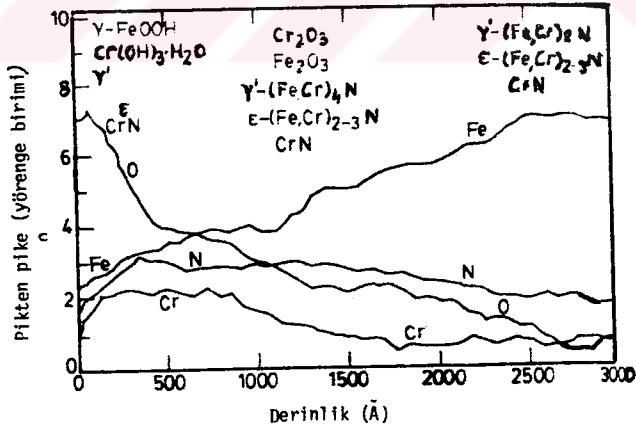
Mikroyapı analizi sonuçlarına göre nitrürlenmiş 4140 çeliğinin mikroyapısı 4 tabaka şeklinde gözlemlenmektedir. En dış katman yani 1 tabaka γ' $(\text{Fe,Cr})_4\text{N}$, ϵ - $(\text{Fe,Cr})_{2-3}\text{N}$ ve CrN ihtiva eden bir karışımdan oluşmaktadır. Bu tabaka kalınlıkları yaklaşık 2-3 μm kadar olmaktadır. İkinci tabaka ise demir matrix içinde birincil γ' ve çok az bir oranda da CrN'den oluşmaktadır. Kalınlığı 18-22 μm kalınlık civarındadır. Üçüncü tabaka çökelti bölgesidir. Demir matrix içinde CrN ihtiva etmektedir ve yüzeyden 50 μm aşağıya dek uzanmaktadır. CrN üçüncü tabaka boyunca çökelmemektedir ve çökelti sınırı 3. ve 4. tabakalar arası sınırı tayin etmektedir. (Şekil 5).



Şekil 5. Nitrürlenmiş 4140 çeliği için azot ve krom tabakalarının derinlik-bileşim profilleri.

Nitrürlenme işleminin ardından parlak metalik yüzey görüntüsü mat-gri gözenekli bir tabakaya dönüşmüştür. Termodinamik tahminler göstermektedir ki; metastabil γ' ve ϵ fazı bozunum eğilimi gösterip γ' gazı içinde boşluk oluşturmaktadır. Bu da genelde yüzeye yakın olan bölgede olmaktadır. Bu boşluklar birleşerek yüzeye dik kanallar oluşturmaktadırlar. 9000 Å 'ün üzerindeki derinliklerdeki nitrür tabakasında oksijen mevcuttur. Bir teoriye göre havadaki oksijen nitrür bölgesindeki bu sözü edilen kanallar boyunca difunde ederek Fe_3O_4 oluşturmaktadır. Bu oksid kanalları bloke ederek taşıyıcı metal ve ortam arasındaki direkt teması kesilmek-

tedir. Bu oks-nitrür tabakası konvansiyonel nitrürlenmemiş çelikte görülen gözenekli Fe_3O_4 den çok daha yoğundur. Sonuç olarak oks-nitrür katmanı korozyon direncini arttırmaktadır. Nitrasyon sonucu pasivasyon bölgesinde genişleme ve çukurcuklanma bölgesinde ise belirgin bir azalma izlenmektedir. Sonuç olarak; 4140 çeliğinin pasifleşme özelliği ve çukurcuklanma direnci plazma nitrasyonu ile artmaktadır. Molibdenin etkisine benzer biçimde azot alaşımlama ile bünyedeki azot çukurcuk korozyon çekirdeklerindeki aktif çözünmeyi yavaşlatıcı bir rol oynamaya başlamaktadır. % 1 oranında azot asidik çukurcukları nötralize etme gücü yetersiz kalmaktadır. Demir tercihli olarak yavaş yavaş nitrür tabakasındaki gözenekli kanallar boyunca çözünmektedir. Bunun nedeni test öncesi hava ortamındaki oksijendir ve Fe_3O_4 oluşturmaktadır. Ancak krom ve azot zenginleşmesi ile kanallarda bu sorun çözülmektedir. Çözünen azot NH_4^+ 'e dönüşmekte ve böylece kanallardaki pH yükselmektedir. Koruyucu nitrür tabakaları $(\text{Fe,Cr})_4\text{N}$, $(\text{Fe,Cr})_{2-3}\text{N}$ ve CrN 'den oluşmaktadır. İç tabakalarda ise $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 bulunmaktadır. Orta kısımda ise arta kalan nitrürler ve bu nitrürlerin beraberinde ise $\text{Cr}(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $\gamma\text{-FeOOH}$ en dış katmanda yer almaktadır (Şekil 6).



Şekil 6. % 0.5 NaCl çözeltisinde 25°C 'da korozyona uğratılan 4140 çeliği için koruyucu oks-nitrür tabakasının derinlik profili.

- Nitrasyon sonunda 4140 çeliğinin genel korozyon bölgesi azalmakta ve tersine olarak ta pasivasyon bölgesi ise daralmaktadır.
- Nitrürlenmiş 4140 çeliğinin anodik çözünmesinde yavaşlama gözlemlenmiştir. Ve buna neden olarak da krom ve azotta zenginleşme bulunmuştur.
- 4140 çeliğinin nitrasyon sonrasındaki pasifleşmesinde görülen kuvvetlenme Fe_3O_4 ile nitrasyon ile gelen azotun ortak hareket etmesi (oksi-nitrür) bulunmuştur.
- Plazma-nitrasyonu uygulanan 4140 çeliği için mükemmel pasifleşme pH > 6'da görülüyorken, nitrürlenmemiş numunelerde ise pH > 11 iken mükemmel pasifleşme görülmektedir (12).

3.4. NİTRASYON VE SEMENTASYONLA SERTLEŞTİRMENİN KARŞILAŞTIRILMASI

Uygulanabilecekleri Çelik Türü: Sementasyon işlemi yalnızca düşük miktarda karbon içeren (% 0,1 - 0,22 C) alaşımsız ve düşük alaşımlı çeliklere uygulanabilirken, nitrasyon işlemi alaşımsız, düşük alaşımlı, yüksek alaşımlı, ferritik, perlitik ya da östenitik her tür çeliğe uygulanabilir. Sementasyon işleminde çekirdek dayanımında sınırlı düzeyde iyileşme sağlanabilirken, ıslah edilmiş çeliklere de nitrasyon uygulanabilmesi, yüksek yüzey sertliği yanında uygun çekirdek yapısının da seçilmesine olanak sağlar.

Yüzey Sertliği : Nitrasyonla elde edilebilecek yüzey sertliği, sementasyonla elde edilebilecek değerden oldukça yüksektir. Sementasyonla sertleştirmede ancak 850-900 VSD (yaklaşık 64-67 RSD-C) yüzey sertliğine ulaşılabilirken, gaz nitrasyonda 1100 VSD ve plazma nitrasyonla 1300 VSD değerine, ani soğutma olmaksızın ulaşılabilir. Ayrıca, nitrasyon uygulanmış parçalarda 500°C'ye kadar olan tekrar ısıtılmalarda sertlikte bir azalma olmaz iken, ani soğutma sertleştirmesinde menevişlemede ve 180-200°C' de önemli düşme görülür.

Sertliğe alaşım elemanları ile önemli ölçüde katkı sağlanabilir.Örneğin, Al alaşımlı çeliklerde, Cr-Mo'li çeliklerin nitrasyonuna oranla daha yüksek sertlik elde edilirken, Cr-Mo'li çeliklerde daha dayanıklı tabaka elde edilir.

Etkili Sertleşme Derinliği : Sementasyonla yüzey sertleştirmede etkili sertleşme derinliği genellikle 0,1 - mm arasındadır. Nitrasyonda sıcaklık da düşük olduğundan, fazla sertleşme derinliklerine genellikle gidilemez ve en çok 0,7 mm uygundur. Nitrasyonda en düşük sertleşme derinliği olarak ise, özellikle bilenmiş takımlarda körlenme süresinin arttırılması amacıyla 0,01 mm kalınlığında yapılan nitrasyon işlemi belirtilebilir.

Deformasyon : Eğer parçalarda ısıtıl işlem öncesinden gelen iç gerilmeler varsa, özellikle gaz nitrasyonunda deformasyon görülebilir. Ancak, işlem sıcaklığına yavaş ısıtma ve soğutma, gerilme ve deformasyon oluşturmaz. Nitrasyon işleminde, sementasyon ile sertleştirmede görülen dönüşüm nedeniyle gerilmeler olmaz. Bundan dolayı, nitrasyon görmüş parçalar parlatılabilir ya da hassas taşlanabilirler. Azot difüzyonu nedeniyle hacim değişimi, sementasyondaki hacim ve form değişimlerine nazaran çok azdır, ancak ihmal edilemez ve imalatda göz önünde bulundurulmalıdır.

Çekirdek Dayanımı : Sementasyon çeliklerinin çekirdeğinde karbon miktarı çok düşük olduğu için, yüzeyi sertleştirilen parçalarda istenilen sünekliliğin sağlanması mümkündür. Ancak dayanımda pek az bir artış söz konusudur. Çift sertleştirme uygulandığında bile yüksek sertleştirme sıcaklığından ıslah edilmiş çekirdek yapısı, ikinci sertleştirmede ıslah için öngörülebilecek sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklara ısınacağından, çekirdek malzemesinin tam olarak ıslahı olanaksızdır. Buna karşın, nitrasyonda ıslah çelikleri kullanılabilir ve istenilen ıslah işlemi uygulandıktan sonra nitrasyon işlemi yapılarak, ıslah edilmiş çekirdek yapısı bozulmaksızın yüksek yüzey sertliğine ulaşılabilir. Böyle bir işlemde ıslah amacıyla yapılacak meneviş sıcaklığı, nitrasyon sıcaklığının 20-30°C üzerinde seçilir. Çekirdekte yüksek dayanım ve yüksek süneklilik sağlanabilir. Nitrasyondan önce çeliklerin ıslahı, ince nitrasyon tabakalarında ve kısa nitrasyon sürelerinde, cidar ve çekirdek arasında daha iyi bağ kurulmasını sağlar. Bu nedenle, bu tarz işlem yalnızca ıslah çeliklerinde değil, aynı zamanda takım çeliklerinde de benzer şekilde uygulanabilir.

Korozyon Dayanımı : Çeliklerdeki korozyon dayanımı, yüzeyde azot zenginleştirilmesi ile oldukça iyileştirilebilir. Özellikle normal atmosfer korozyonuna dayanıksız olan çeliklerde, korozyon dayanımı önemli ölçüde arttırılabilir. Eğer nitrasyon tabakasında, sertlik ve aşınma dayanımı değil, daha çok korozyon dayanımı öngörülüyorsa, 530-570°C arasında yumuşak nitrasyon ya da 600-850°C arasında ostenitik sahada nitrasyon yapılır. Bekleme süresi, sıcaklık yüksek olduğu için kısadır. Bu süre, yüksek sıcaklıklarda 30 dakika ile düşük sıcaklıklarda 2 saat arasında değişir.

Aşınma Dayanımı : Çelikte aşınma dayanımı, genel olarak yüzey sertliğinin artması ile doğru orantılıdır. Sementasyon çeliklerinde de bu durum geçerlidir, ancak nitrasyon işleminde daha yüksek yüzey sertliklerine ulaşılabildiğinden, aşınma dayanımı da daha yüksektir. Gaz ortamda yapılan sert nitrasyonda, banyodaki yumuşak nitrasyona nazaran daha yüksek aşınma dayanımı sağlanır. Yüksek azot miktarı da aşınmayı azaltır. Birbiri üzerinde sürtünme yapan çeliklerde, yalnızca bir tanesi nitrasyon görmüş bile olsa, aşınmanın önemli ölçüde azalması için yeterlidir.

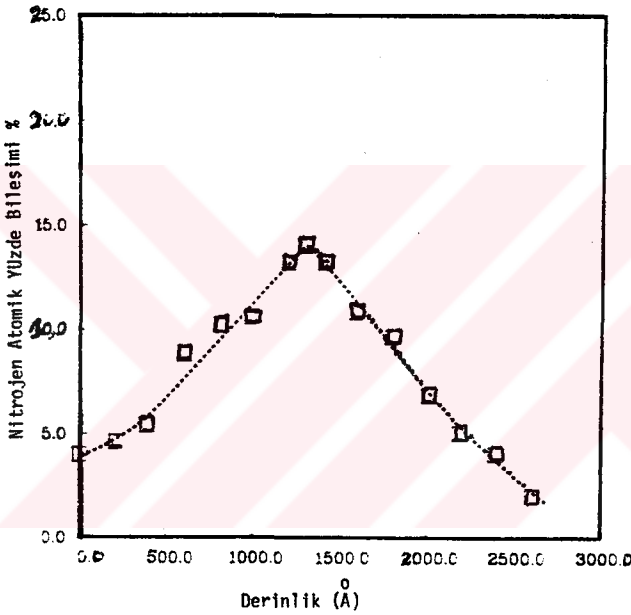
Değişken Zorlamalara Dayanım : Eğme ve burulma zorlamalarında en büyük gerilmeler dış cidar bölgesinde olduğundan, değişken zorlamalara dayanım banyo nitrasyonunda iyileştirilebilir. Nitrasyondan önce oluşmuş yüzey hataları da, yüzeyde dayanımın artmasını sağlar. Nitrasyondaki pek az hacim artışı nitrasyon tabakasında basma gerilmeleri oluşturacağından, bu gerilmeler ön gerilme olarak yararlı etki yaparlar ve toplam çekme gerilmelerini azaltarak kırılma riskini küçültürler (1).

3.5. AZOT İMPLANTASYONUNUN MALZEMENİN KOROZYON DAYANCINA ETKİLERİ

Burada, azot - implantasyonu görmüş AISI 316 paslanmaz çeliğinin oksidasyon davranışı geliştirilmiş aşınma ve sürtünme dayancı açısından incelenmiştir. Azot - implantı söz konusu çeliğin oksit kalınlığını arttırmıştır. İşlem sıcaklığı 200-500°C'dir. Bu artışın nedeni krom ihtiva eden nitrürlerdir. Azot implantı ile 200°C'da spinel oksit olu-

şumunu sağlamıştır. Spinel oksit aşınma dayançlı oksit olarak bilinmektedir. Bu nedenle bünyede bulunuşu ile aşınma dayancını arttıracığına inanılmaktadır (Şekil 7).

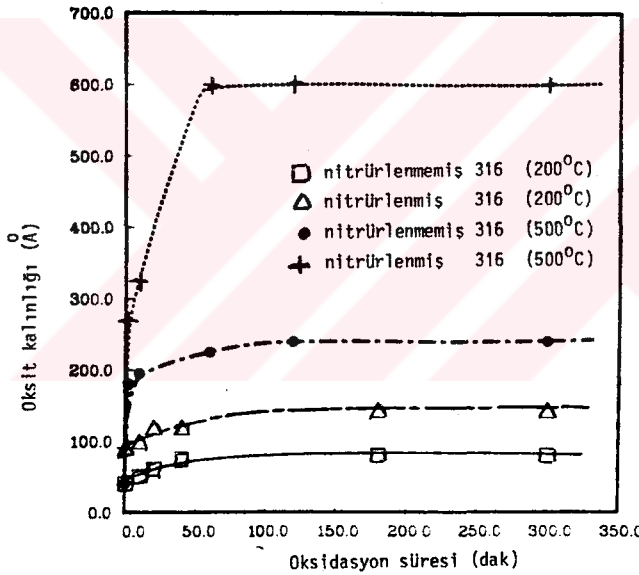
Genel olarak oksidasyon metallere zarar verici olarak düşünüldüğünden yapılan tüm çalışmalar oksidasyon direncini arttırma yönünde olmuştur. Ancak durum her zaman bu biçimde değildir. Bazı özel durumlarda aşınma sırasındaki oksit oluşumları ki bunlara "oksidasyon aşınımı" denmektedir, metalin aşınma direncini iyileştirici faktörler olarak bulunmuşlardır.



Şekil 7. AISI 316 SS içindeki implantasyon yolu ile giren azotun derinlik-bileşim profili.

1967'de Quinn tarafından öne sürülen oksidasyon aşınım teorisi gerçek temas bölgelerindeki sıcaklık artışı temas yüzeylerinde oksidasyona neden olur temeline dayanmaktadır. Oksidasyonun devamı halinde oksitte sonuç olarak bir kalınlaşma olmaktadır. Eğer oksit kalınlığı kritik bir değere ulaşırsa, oluşan film kırılır ve aşınım hasarı oluşur. Böylece aşınma hızı oksidasyon hızı ile ilgili olabilir.

Son on yıl boyunca iyon implantasyonunun aşınım direnci özelliklerinde geliştirici bir potansiyel teşkil ettiği görülmüştür. Birçok örnek arasında azot çok daha geniş anlamda kullanılmaktadır. Çünkü azot kullanımı gaz fazındaki kaynakların ekonomik avantajları ile metallerin sertleştirilmesindeki oldukça verimli etkisini birleştirmektedir. Metallere azot implantasyonu ile ilgili birçok çalışma aşınma dayancında bir artışı göstermiştir. Aşınma özelliklerindeki iyileşme genellikle nitrür oluşumu ile bağlantılı ve/veya implantasyon ile bünyeye girmiş olan iyonların etkisi ile sertlikle görülen artış ile ilgilidir. Ne var ki azot implantasyonlu çelik üzerinde aşınma yüzeyinden 500 Å kadar bir mesafede oksijen gözlemlenmiştir. Bu da bize oksidasyonel aşınımın gerçekten olabileceğini belirtmektedir.



Şekil 8. Oksitleyici hava ortamında 200 ve 500°C da implantasyon (azot) görmüş ve implantasyona uğramamış AISI 316SS çeliğinin oksidasyon karakteristiği.

Azot implantasyonu 200°C'da oksit kalınlığını arttırmış ve süreksiz Fe_3O_4 oksidinin oluşumunu kolaylaştırmıştır. Bu sonuç implantasyon nedeni ile oksid varlığının olup olmadığı sorusuna bir cevap niteliği taşımaktadır. Yapılan incelemelere göre implantasyon görmemiş AISI 316 paslanmaz çeliğinde demir 200°C'da Fe_2O_3 biçiminde oksitlenmektedir.

İmplantasyon görmüş numunelerde ise 200°C 'da demirin Fe_3O_4 biçiminde oksitlendiği saptanmıştır. Normalde bu tür Spinel oksitler 300°C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda oluşmaktadır. O halde söylenebilir ki, azot implantasyonu ile spinel oksit oluşumu daha düşük sıcaklıklara çekilmiş olmaktadır. 500°C 'daki oksidasyon sonrasında implantasyon görmemiş numunelerde yüzeyin $40 \text{ \AA}$ altında Fe_2O_3 varlığı belirmiştir. Yapıda dublex oksit oluşumu belirmektedir. Bu oksitler dış katmanda Fe_2O_3 oksidi ve içeride yani metale daha yakın olan bölgede ise spinel oksit bulunmaktadır.

Azot implantasyonu geçirmiş numuneler Spinel oksit ve Cr_2N içerir durumdadırlar. Dearnaley'in ortaya attığı iddiaya göre, implantasyon sırasında saçılma nedeni ile tercihen yüzeyde oluşmuş olan basamaklar ve köşelerdeki oksit çekirdeklenme bölgelerinin sayılarının artışı ile oksidasyon hızının artacağı ve böylece de iyon implantasyonunun oksidasyon hızını bu biçimde arttırmış olabileceği belirtilmektedir.

Ne var ki oksidasyon hızındaki artışın muhtemel nedeni krom ihtiva eden nitrürlerin oluşumlarıdır. Zira azot - implantasyonu sonunda yüzeydeki serbest krom içeriği düşmektedir. Bu korumlu nitrürlerin oluşmasıyla birlikte serbest krom içeriğinin düşmesi sağlandığından oluşan oksitlerin kararlılığı da azalmakta böylece de oksidasyon hızı artmaktadır. 200°C 'da CrN ve 500°C 'da da Cr_2N 'in varlığı saptanmıştır.

Azot - implantasyonu geçirmiş AISI 316 paslanmaz çelikleri hem 200°C hem de 500°C 'da hızlı bir birincil süreksiz oksit büyümesi göstermektedir. 200°C 'daki spinel oksit oluşumu ve 500°C 'da spinel oksit hacim yüzdesindeki artış AISI 316 paslanmaz çeliğinin aşınma dayanımını arttıran etkenlerdir (14).

3.5.1. Nitrasyonun Demirin Anodik Davranışına Etkisi ve Nitrasyonun Demir Bazlı Alaşımların Çukurcuklanma Korozyonu Açısından Önemi

Azotun östenitik paslanmaz çeliğin birçok değişik özelliği üzerinde faydalı etkisi olduğu çok iyi bilinmektedir. Yapılan birçok araştırma azot ilavesi ile pasivasyon ve çukurcuk dayancında birçok gelişme kaydedildiğini göstermektedir. Azotun en önemli etkisi molibdenli rulman paslanmaz çeliği üzerinde görülmektedir. Molibden ve azot arasında muhtemel bir etkileşim söz konusudur. Bölgesel korozyon sorununu nitrojenin nasıl hafiflettiği üzerine mekanizmayı açıklayan birçok fikir bulunmaktadır. Özet olarak, azotun etkisi şu aşağıdakilerden bir veya birkaçının olabilmesi ile açıklanabilir:

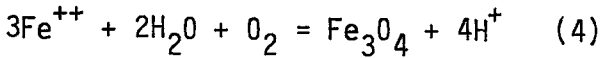
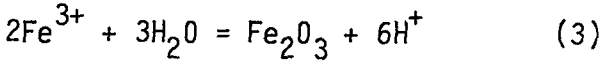
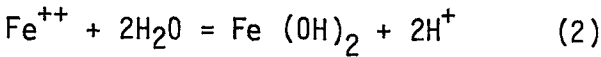
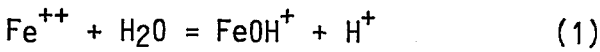
- Alaşımı yapısal olarak homojenize eder.
- Çözeltinin kimyasal yapısını değiştirir: Örneğin; pH değerini azaltan amonyum iyonlarının oluşumunu değiştirerek veya aktif bir oksitleyici ile birleşerek örneğin; serbest klorin veya bromin ile birleşerek daha az aktif kloramin veya bromamin oluşturarak kimyasal yapıda değişim sağlar.
- Faydalı elementlerin yüzey filminde zenginleşmesine neden olan yüzey segregasyonunu arttırır.
- Kristalografik yüzeylerdeki kıvrım ve basamakları bloke ederek anodik çözünmeyi yavaşlatıcı elemental azot zenginleşmesini gerçekleştirir.

Çukurcuk büyümesini azaltıcı etkisi üzerine yoğunlaşıldığında, azotun çukurcuk korozyonu üzerine olan rolü ile ilgili birçok fikir bulunmaktadır. Çukurcuklanma potansiyelinin hemen altındaki potansiyellerde akım dalgalanmaları gözlemlenmiştir. Bu da bize kararsız çukurcukların tekrar pasifleştiklerini göstermektedir. Strehblow ve Ives'e göre oyuklanmanın ilk evrelerinde oyuklanma bölgesi ile oyuklanmamış yüzey arasındaki fark çukurcuk bölgesindeki yüksek bölgesel akım yoğun-

luğudur. Williams et al paslanmaz çeliklerin çukurcuk korozyonu için bir "geri beslemeli" model tasarlamıştır. Çukurcuklanma için itici güç bölgesel akım yoğunluğudur. Bu yoğunluk kayda değer bir potansiyel gradyenti sağlayacak kadar geniş (büyük) olmalıdır.

Azotlu paslanmaz rulman çeliğinde azot içeriği katı çözeltideki maximum çözünürlük ile sınırlıdır. Konvansiyonel metodlarla üretilen paslanmaz çelikler için bu değer % 0.1 - 0.45 ağırlık yüzdesi kadardır. Yapılan araştırmaların sonuçlarına göre anodik polarizasyon sırasında azotun alaşım yüzeyinde segregasyona uğradığı görülmüştür. Yine bir başka incelemeden alınan sonuçlara göre azot bileşiminin ana bünyede olandan 7 kat kadar zenginleştirilebileceği saptanmıştır. Bu tür bir bileşim seviyesinde kararlı arafaz nitrürlerinin oluşması beklenmelidir. Paslanmaz çeliğin oyuklanma dayanımına azotun etkisi tartışılacaksa öncelikle yüzey nitrürlerinin incelenmesi şarttır. Araştırma sonuçlarının bize neleri açıkladığını tartışabilmek için çukurcuk oluşumunun ilk safhalarını dikkate almak gerekmektedir. Zayıf bölgelerde pasif film parçalanmaya başladığında metal büyük bir hızla çözünmeye başlamaktadır. Metal iyonlarının hidroliz etkisi ile çukurcuk bölgesinin yakınlarındaki bölgesel çözeltinin asitliği artmaktadır.

Söz konusu durum şu reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir:



Çukurcuk bölgesindeki anodik çözünme asitleşmenin artışı ile hızlanmaktadır. Kapalı devre gibi hızlı çözünme ile de asitlik daha da artmaktadır. Bu otokatalitik etki çukurcuk oluşumu ve gelişmesi için uygun ortamı hazırlamaktadır. Paslanmaz çeliğin üzerindeki pasif film yüzeyinde azot

zenginleştikçe demirin anodik çözünmesi yavaşlamaktadır. Bunu demir nitrürler oluşturarak yapmaktadır. Bu durum otokatalitik işlemi kesinlikle yavaşlatıp oluşan bir çukurcuğun onarımına imkan yaratmakta ve yeni çukurcuklanmalara da engel olmaktadır. Farklı derişiklikteki (0.1 M ve 1 M) hidroklorik asit içinde denenen demir ve nitrasyon görmüş demir için çizilen polarizasyon eğrileri farklılıklar göstermektedir. Nitrürleşmiş demirin anodik çözünme hızı saf demirinkinin üzerinde seyretmektedir.

Ancak bu durum "kütle taşınımı sınır akımı" na ulaşılan dek devam etmektedir. Bunun anlamı şu şekildedir; bir kere çukurcuk oluştuğunda ve çukurcuk çözeltisinin pH'ı çok düşük bir değere düştüğünde demir nitrür artık daha fazla dayanamaz. Bu adı geçen nitrür çözünmeye başlar ve çözünürken krom, molibden gibi yararlı elementlerin anodik segregasyonunu hızlandırmaktadır. Ancak aynı zamanda çok daha dirençli bir yüzey tabakası (çukurcuk bölgesinde) inşa etmeye başlamaktadır. Çukurcuğun kendini onarması bu noktadan itibaren bölgesel molibden ve krom zenginleşmesine bağlı hale gelmektedir.

Deneyisel çalışmalar için hazırlanan numuneler 0.5 mm çaplı demir tel malzemeden seçilmiştir. Kullanılan numunelerin kimyasal analizi şu aşağıdaki gibidir :

Co	Cu	Cr	Si	Zn	Ca	Mg
100	70	60	60	7	1	0.7

Yukarıda verilen değerler numune bünyesinde bulunmakta olan impürîtelerin "ppm" olarak miktarını belirtmektedir.

Numuneler amonyak ortamında 600°C da 48 saat süre ile nitrürleşmişlerdir. Numuneler test için 0.05 M sodyumklorür ve 0.1 - 1 M hidroklorik asit çözeltilerine daldırılmışlardır (7).

Çukurcuklanma Dayançlı Olarak Tasarlanmış Azot İhtivalı Paslanmaz Alaşımın Özellikleri :

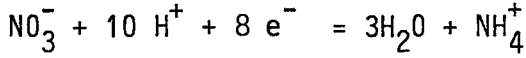
Nikel, Krom, molibden, mangan ve azot ihtiva eden birçok çeşit deneysel paslanmaz çeliklerin ve birçok ticari paslanmaz çeliklerin ve de nikel bazlı alaşımların çukurcuklanma dayanımları son zamanlarda özellikle krörürlü ortamlarda araştırılmaktadır. Alaşım 30 olarak bilinen ve ağırlık yüzdesi olarak 20 Ni, 24 Cr, 6 Mo, ~ 50 Fe, 0-44 N ihtiva eden alaşımımız bölgesel korozyon için iyi kabul edilebilir dayanç göstermektedir. En iyi dayanç ticari Fe-Cr-Ni-Mo alaşımında görülmektedir. Bu alaşım, çok daha pahalı olan Ni -Mo -Cr içeren alaşım C-276'nın dayan-cına eşit dayanç göstermektedir. Bu yazıda sülfirik asid ve klorürlü ortamda yapılan elektro-kimyasal test sonuçları ayrıca gerilmeli korozyon çatlaması ($Mg Cl_2$ ortamında) ve ısıtıl işlem neticesinde tane sınırı aşınımı alaşım C-30 için açıklanmıştır.

Azotun pasivasyonu geliştirici etkisi Osozawa ve Okata tarafından incelenmiş ve 0.1 N NaCl+ 0.25 N Na_2SO_4 ortamlarında teste tabi tutulmuş 17 Cr -16 Ni çeliğinin durumuna bakılarak bünyesindeki azotun çukurcuklanma potansiyelini beklenene göre çok daha soy yöne doğru yükselttiği saptanmıştır. 21 Cr -22 Ni -1,5 Molibdenli çeliği % 4 NaCl çözeltisinde 40°C'da test ederken % 2 Krom ilavesi yapılmış ancak pasifleşen bölgede kayda değer bir değişim gözlemlenememiştir. Ancak % 0.2 azot ilavesi gibi çok az miktarda katılan azot ile çukurcuk bölgesinde oldukça önemli miktarda azalma görülmüştür.

Tüm bu verilerden araştırmacılar azotun rolünün çukurcuklanma oluşumunun ilk evresinde saldırgan ortamın sağlanmaya daha yeni yeni baş-landığı bir durumda etken olduğunu anlamışlardır.

Azot içerikli bir çeliğin % 20 ferrik-klorür çözeltisindeki korozyon testi sonrasında çözelti içindeki amonyum iyonları araştırılmıştır. Bu araştırma araştırmacıları çelikteki azotun çözülmesi ile çukur-cukta proton yutarak, pH değerinin düşmesini önleyerek oyuk daha fazla büyümeden çukurcuğu pasifleştirmeye yardımcı olduğunu düşünmeye yönelt-

miştir. Sodyum-nitrat gibi bazı inhibitörler de çukurcuklanma dayancını aynı biçimde proton yutarak gerçekleştirmektedirler.



Mekanizma sadece proton yutma reaksiyonundan daha komplike olabilir zira azot - krom, N-Cr ve Mo arasında da etkileşimler işi daha da karışık bir hale sokmaktadır.

Ayrıca azotun NH_4^+ olarak çözünmesi katodik bir reaksiyondur ve bir oksitleme potansiyelinde durması gerekir. Mo ilavesi ile çukurcuklanma potansiyeli çok çok daha pozitif hale gelir. Ancak azotun ilavesi ile elde edilen avantaj bundan çok daha fazladır (13).

CF-Tipi Paslanmaz Dublex Çelik Dökümünde Çukurcuklanma Korozyonu Üzerinde Azot'un Etkileri :

Son 10-15 yıl içinde azot, östenitik yapıli dövme paslanmaz çelikler için önemli bir alaşım elemanı olmuştur. Başlangıçta östenitik yapı elde edilmesinde nikel karşı daha ekonomik oluşu nedeniyle azot kullanımına başlanmıştır. Bu uygulamanın gündeme gelmesindeki bir diğer neden düşük karbonlu östenitik dövme çeliklerin enerji santrallerinde giderek daha fazla kullanılması olmuştur. Özellikle kaynar sulu reaktörleri, basınçlı su reaktörlerinin boru donanımlarında kullanılmaktadır. Düşük karbonlu çeliklerin kullanım mecburiyeti kaynakdan doğan korozyon probleminden kurtulmak içindir. Azotun alaşım elemanı olarak ilave edilmesi, düşük karbonlu alaşımlarda normal karbonlu alaşımların mukavemetini vermek için kullanılan genel uygulamadır. Bu tür denemelerin biriken sonuçları azotun dövme çelikler üzerinde korozyon özelliklerini etkilediğini göstermiştir. Azot ilavesi iç granüler yapıyı iyileştirmesi ve çukurcuklanma korozyonuna tesiri dolayısıyla kuvvetle tavsiye edilmektedir.

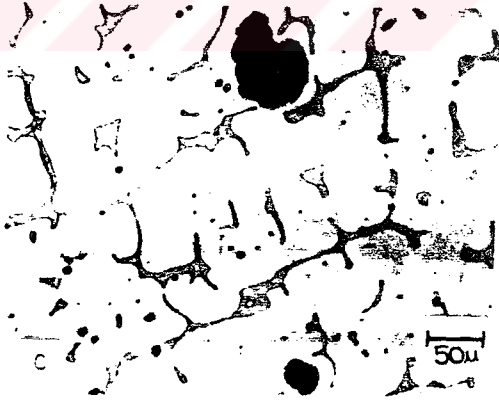
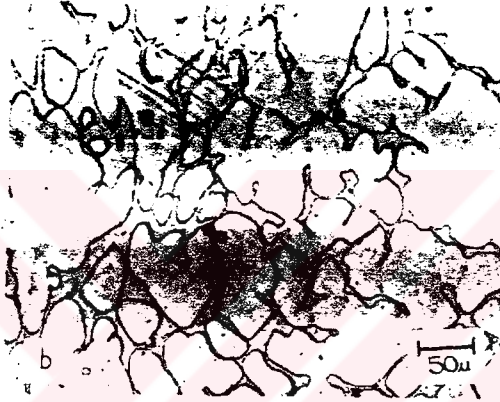
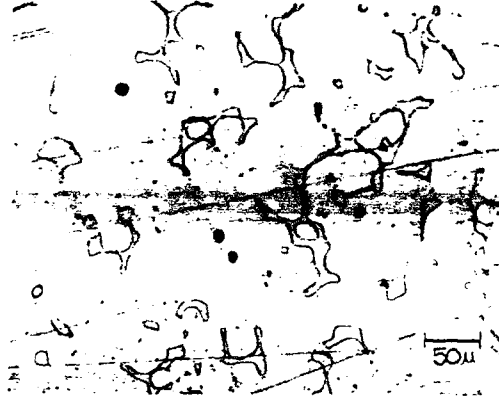
Yüksek alaşımlı döküm endüstrisi çeşitli kategorilerdeki korozyona dayanıklı dökümlerde yüksek performanslı alaşımlar elde etmek için azot

ilave etmektedir. Ne yazık ki yüksek alaşımlı duplex döküm malzemesinin korozyon özellikleri üzerinde azotun tesirleri hakkında fazla detay bulunmamaktadır. Bu husus dikkate alınarak, duplex çeliklerin dökümünde azot ilavesinin, korozyon mukavemeti etkisinin ölçülmesi ve bir gelişmenin meydana çıkması halinde bunun aydınlatılması için bir araştırma başlatılmıştır. Bu yazıda CF tipi alaşımlarda çukurcuklanma korozyonu açısından bazı neticeleri açıklamak üzere hazırlanmıştır. CF tipi alaşımların döküm eşdeğeri AISI 304 ile eşdeğerdir. CF alaşımlarında büyük farklılık genellikle mikroyapıda % 5 ile % 25 arasında ferrit bulunması olup, AISI 304 normal olarak tam östenitiktir.

Değişik kimyasal bileşimde bir grub alaşımın çukurcuklanma korozyonuna dayanıklılığını mukayese etmek için, genel ölçülerde her bir alaşımın kimyasal yapısı normalizasyonu ile ilgili bir takım fonksiyonel relasyonlara ihtiyaç vardır. Normalizasyon ifadesi değişik araştırmacılar tarafından değişik tekniklerin ortaya atılmasına sebep olmuştur. Genellikle terminler toplam Cr, Mo ve N miktarlarının tesbitini kapsar. Bu fonksiyonları yaratan değerler genellikle "etkili krom miktarı" olarak veya Cr olarak isimlendirilirler. Kromdan daha yüksek değerler daha yüksek alaşımlı malzemeyi dolayısıyla daha pozitif çukurcuklanma mukavemetini gösterir.

Her defasında oyukların özellikle östenit fazında veya Ferrit-östenit sınırında ortaya çıktığı görülür. Ferrit fazında hiç oyulma korozyonu görülmemiştir. Benzer alaşımlarda Cr'un ferrit ve östenit oluşumundaki takribi sınırında olduğu ve alaşımdaki bütün azot ve karbonun da östenitik olduğu varsayımı yapılmaktadır.

Deneydeki alaşımlar için azot esas değişken eleman olup Cr ve Mo esas itibarıyla sabit alınmaktadır. Sadece 0.05 ile 1.06 arasında karbon oranı değişmektedir. Bu alaşımlar için bu neticeyi azotun karbür formasyonunu geciktirmesinin nedeni olduğu söylenemez. Benzer şekilde azot miktarının artması ile ferrit ve östenit fazları arasında kromun olaya katkısını hızlandırması nedeniyle olduğu da söylenemez. Çünkü azot östenitik dövme çeliklerde de çukurcuklanma korozyon dayanımını iyileştirmektedir. Dü şüncemize göre nitrojen H^+ ile reaksiyona



Şekil 9. CPPT sonrası mikroyapılar: (a) Çukurcuklanma başlangıcı (düşük azot) 200 X östenitte küçük çukurcuklar, (b) çukurcuk başlangıcı (yüksek azot) 200 X, (c) çukurcuk ilerlemesi 200 X

Burada ortaya konan tartışmanın ışığı altında, alaşımların yüzeyinde veya yüzeye yakın bölgesinde krom bakımından zenginleşmesinde azotun rolü olduğunu ifade etmek mümkündür. Atomik yapıda nasıl bir mekaniz-

manın işlediği bilinmektedir. Kromun, azota olan ilgisi nedeniyle azot, östenitte krom difüzyonunu yavaşlatmaktadır. Bu nedenle aşınma sırasında maden/oksijen karşılaşmasında azot birikmekte, krom ise pasif filmde tutulmaktadır (yüzey tabakalarına yakın). Zira Krom/azot interaksiyonu hem difüzyona hem de çözünmeye mani olmaktadır.

Bu araştırma azot ihtiva eden alaşımlarda, azot ilavelerinin neticesi olarak çukurcuklanma korozyonuna olan dayanıklılığın ne şekilde değiştiğini göstermek üzere gözlemlere ve bazı kritik incelemelere dayanılarak yapılmıştır.

Alaşımda bulunan azot miktarının artması ile krom miktarının solusyonda azalması, kromun yüzeyde toplanmasına sebep olmaktadır. Böylece, azotun katı çözeltideki mevcudiyeti yüzeyde krom oranının artmasına sebep olmakta ve bu da çukurcuklanma korozyonu mukavemetini arttırmaktadır.

Azotun varlığı karşısında bu akım yükselmesi özellikle demir iyonları nedeniyledir. Oyuk yüzeyi relatif olarak krom bakımından zenginleşmekte, azotun olmamasına nazaran daha kolaylıkla repassive olabilmektedir. Pasif gerilim bölgesinde, yüksek azot alaşımları, düşük azot alaşımlarına nazaran çok küçük akım gezintilerine sebep olmaktadır.

Son olarak, atomik yapıda azotun kroma karşı ilgisi, krom çözünümlünü hızlandırmakta ve küme etkisini ortaya çıkarmaktadır. Azot, östenitte krom difüzyonunu yavaşlatmakta, ve korozyon esnasında metal/oksit arakesitinde azot birikimi olmaktadır (10).

girerek amonyum iyonları oluşturmakta ve bu da lokal olarak pH değerini arttırmakta olduğu ifade edilebilir. Fakat bu yeterli açıklama değildir zira test solusyonunun pH değeri 0.5 yakındır. Bu bakımdan başka bir mekanizma etken olmaktadır.

Yüksek azot alaşımlarının, burada CF-4 ile temsil edilmektedir, müşterek özelliği yayılma noktasında ortaya çıkan oyukların kısmen passivasyonudur. Bu özellik yüksek azot alaşımlarında gözüken müşterek bir özelliktir. Artan azot miktarının fonksiyonu olarak açık devre geriliminin düşmesinin muhtemel sebebi, bu ortamdaki katodik ve/veya anodik reaksiyondur. Bundan dolayı netice olarak nitrojen anodik reaksiyonu değiştirmektedir. Azot miktarı katodik reaksiyonları etkilememektedir. Azot demirin aktif çözünürlüğünü hızlandırmakta, kromun çözünürlüğünü ise yavaşlatmaktadır. Böylece metal dış yüzü krom bakımından daha zenginleşmiştir. Yüksek azot alaşımlar için ortaya çıkan anodik halka, demirin öncelikli olarak çözüldüğünü göstermektedir.

Referans olarak alınan alaşımlarda oluşan oyukların yerleri Azot oranının fonksiyonudur. Relatif olarak düşük azot alaşımlarında (CF-11 ile CF-13) oyukların oluşumu büyük ölçüde ferrit;östenit sınırındadır. Şekil- 9 standart oyulma korrozyonu sonrasındaki muhtelif mikro yapıları göstermektedir. Bunların değerlendirilmesinde östenit bölgesinde oyulma korrozyonuna karşı dayanıklılığın iyileştiği, katı azot çözeltisi nedeniyle ferrit-östenit sınırının korozyona daha müsait olduğu söylenebilir.

Çukurcuklanmanın meydana geldiği yer ve çukurcuklanma yoğunluğu Azot miktarının bir fonksiyonu olarak gözükmemektedir. Yüksek azot alaşımlarında çukurcuk sayısı az fakat büyüklükleri daha fazladır. Bu durum oyukların ortaya çıktığı gerilim ile ilgili olabilir. Azot pasif filmin yapısını iyileştirirken çukurcukların oluşması için alçak nitrojen alaşımlarına nazaran daha yüksek gerilime ihtiyaç vardır. Bundan dolayı çukurcuk çapları daha büyük oluşmaktadır.

3.5.2. Selektif Çözünürlük Üzerine Azotun Etkisi

Birçok duplex paslanmaz çeliklerin pazarında azotun oldukça önemli bir alaşım elemanı olarak yeri vardır. Azot östeniti stabilize etmek ve klorürlü ortamlarda korozyon dayancını yükseltmek amacıyla ilave edilmektedir. Her ne kadar nitrojenin bu iki faydası biliniyorsa da, Azotun pek fazla bilinmeyen diğer faydaları ise şöyledir; azot korozyon tarzını değiştirir ve 1038°C gibi yüksek sıcaklıktan soğutulma durumunda alaşımın özelliklerini geliştirmektedir. Yüksek azotlu ve düşük azotlu duplex paslanmaz çeliklerin farkı içerdikleri fazların korozyon direncine olan etkileri ile ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı araştırmacılar birçok FeCrNi duplex paslanmaz çeliğini 1N sülfrik ve % 4 hidroklorik asit ortamında incelemişlerdir. Araştırmacıların öne sürdükleri şu şekildedir : Ferrit daha aktif olan fazdır. Ve duplex paslanmaz çeliklerin korozyon hızı ferrit ve östenit arasındaki galvanik etkileşimin sonucudur. Diğer başka araştırmacılar ise her iki fazın da ortam ve ısı işleme dayanarak korozyona uğradıklarını savunmaktaydılar. Bu makalenin amacı bu tip farklılıkların sadece bileşim ve ısı işleme değil aynı zamanda da azot içeriği ile de olabildiğini göstermektir.

Ticari bir alaşım olan Ferralium (Alaşım 255) temel bileşim olarak seçilmiştir. Deneyisel alaşım olan Alaşım 13684 herhangi bir bilinçli ilave azot katkısı olmaksızın ergitilmiş ve işlenmiştir. Östenit ile ferritin hacim oranlarının yaklaşık olarak her iki alaşım için aynı kalmasını temin etmek için Alaşım 255'deki % 6'lık Nikel oranı ile aynı oranda % 6 Nikel ihtiva eden Alaşım 13684'ün Nikel oranı % 12'ye çıkartılmıştır. Azotun östenitik paslanmaz çeliklerin çukurcuklanma dayancını iyileştirdiği bilindiğinden; Alaşım 13684 içindeki Molibden miktarının düşük azot seviyesini telafi edebilmesi için arttırılması gereği hissedilmiştir.

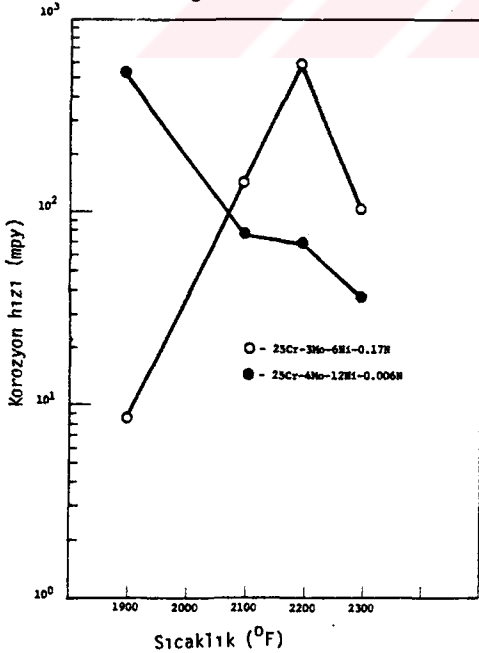
Ne var ki molibden seviyesi çok da yukarılara çıkarılamamaktadır, zira belirli bir değerden sonra sigma fazı oluşum tehlikesi baş göstermektedir. Bu nedenle % 4'lük bir molibden seviyesi hedef seçilmiştir.

Sonradan gösterileceği gibi, molibdendeki bu artış azottaki azalmayı karşılamaya yetmeyecektir. Alaşımların kimyasal kompozisyonları Tablo 3'de verilmiştir. Numuneler değişik sıcaklıklarda temperlenip suda soğutulmuşlardır.

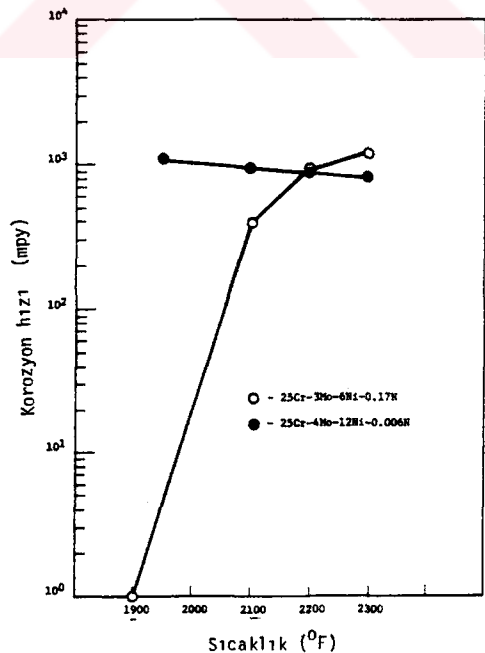
Tablo 3- Duplex Paslanmaz Çeliklerin Kimyasal Bileşimleri

	C	Cr	Cu	Fe	Mo	N	Ni	Sr
Ferrallium Alaşım 255	0.02	25.6	1.9	bal	3.4	0.17	5.7	0.7
Alaşım 13684	0.025	25.2	2.2	bal	4.01	0.006	11.8	0.5

Şekil 10 ve 11'de 1038⁰C'da ve üzerindeki sıcaklıklarda yapılan temperlemenin korozyon dayancı üzerine olan etkisi gösterilmektedir. Kaynar vaziyetteki % 10'luk sülfrik asit ortamındaki yüksek azotlu Alaşım 255'in korozyon hızı temperleme sıcaklığının artışı ile birlikte oldukça şiddetli biçimde artmaktadır. Düşük azotlu alaşımda ise bu etki tamamen tersinedir. Oksitleyici klorür çözeltisi içinde (% 10'luk FeCl₃) yüksek azot içerikli alaşımların korozyon hızı yine benzer biçimde temperleme sıcaklığının artışı ile şiddetli olarak artmaktadır.



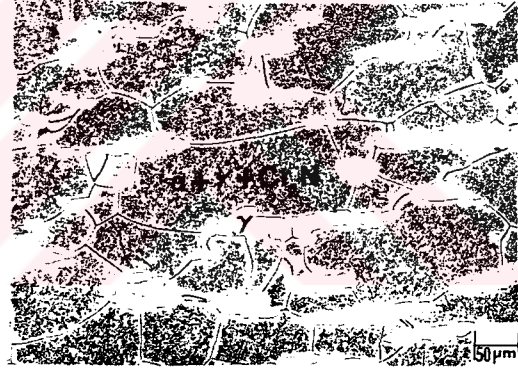
Şekil 10-% 10'luk sülfrik asit içinde (kaynar durumda) ısıtılmasının korozyon hızına etkisi



Şekil 11-% 10'luk ferrikklorür içinde 30⁰C'da ısıtılmasının korozyon hızına etkisi.

Düşük azot içerikli alaşımda ise korozyon hızı daha yavaş bir biçimde yükselmektedir. Belki de eğer daha az saldırgan bir çözelti kullanılacak olsa, temperleme sıcaklığının artışı ile çukurcuklanma hassasiyetinde bir azalma saptanabilecektir. Eğer alaşım usulünce temperlenirse azotun çukurcuklanma dayancı üzerine kuvvetli ve pozitif iyileşme yaptığı unutulmamalıdır.

Çıkan bu sonuçların analizinde mikroyapısal değişimlerin araştırılması ile korozyon tarzları önem kazanmaktadır. Her iki durumda da ferrit fazı miktarı ve ferrit fazı tane boyutu sıcaklığın artışı ile artmaktadır. Ancak iki çok önemli fark mevcuttur. Yüksek azot içerikli alaşımda; 1260°C 'da östenit hemen hemen tümüyle ferrite dönüşmüş ve ani soğutma ile küçük çökeltiler biçiminde tekrar dönüşmüştür. Bu çökeltiler ferrit tanesi içinde ve ferrit-ferrit tane sınırı boyunca yerleşmişlerdir (Şekil 12).



Şekil 12-Yüksek azot içerikli duplex paslanmaz çeliklerin mikroyapısına tavlama sıcaklıklarının etkisi (a) 1260°C , (b) 1204°C , Numuneler tav sonrası suda ani soğutulmuştur.

İnce uzun adacıklar biçimindeki çok ufak östenit varlığını bunu kanıtlamaktadır. Düşük temper sıcaklıklarında ferrit taneleri ile birlikte nokta benzeri çökeltilere ilaveten ayrıca dönüşmemiş östenit adacıkları da bulunmaktadır. Adı geçen nokta benzeri çökeltiler östenit ve nitrür kombinasyonlarıdır. Ne varki düşük azot içerikli paslanmaz çeliklerde 1260°C 'da östenit tamamen çözünmemektedir. 1260°C 'da östenitin kararlılığı verilen düşük azot içeriğinde oldukça şaşırtıcıdır. İlave olarak, ani soğutma sonrasında nokta benzeri çökeltiye rastlanmamaktadır. Bu noktasal çökeltiler ergimiş ve katılaşmış yapıda (Şekil 13) bile bulunmamaktadır.



Şekil 13- Azot içeren duplex paslanmaz çeliklerin tipik kaynak metal mikroyapıları. N = 0.006 % Alaşım (13684)

Bu da bize bu noktasal çökeltilerin bazılarının nitrür olduğunu kanıtlamaktadır ve bu azotta ferritin östenite dönüşümünü hızlandırmaktadır. Bundan dolayı, düşük azot içerikli alaşımın oda sıcaklığındaki yapısı temperleme sıcaklığındaki yapısını temsil etmektedir. Yüksek azot içeren alaşımda ise mikroyapı temperleme sıcaklığından soğuma sırasında gelişmektedir.

Yüksek azotlu alaşımda çok hızlı su soğutma bile bu soğuma sırasındaki yeni fazın oluşumunu bastırmaya yetmemektedir. Duplex paslanmaz çeliklerde korozyon tarzı ortamın ve ısıtılmanın bir fonksiyonudur. Fosforik ve sülfirik asit ortamlarında korozyon daha çok östenit veya östenit-ferrit sınırlarının östenitik kısımlarında oluşmaktadır. Hidroklorik asit ve diğer klorürlü ortamlarda ise korozyon ferrit veya östenit-ferrit sınırının ferritik kısmında oluşmaktadır. Ancak düşük azotlu alaşımda korozyon daima östenitte görülmektedir.

Tablo 4. Korozyonun mikro yapısal türleri.

	Alaşım	Çözelti	Korozyon Bölgesi
Ferrallium	Alaşım 255 (0.17% N)	10% H ₂ SO ₄ 10% FeCl ₃	Östenit, Ferrit tane sınırı Ferrit
	Alaşım 13684 (0.006% N)	10% H ₂ SO ₄ 10% FeCl ₃	Östenit Östenit

Yüksek azotlu duplex paslanmaz çeliklerde oksitleyici klorur çözeltilerinde çukurcuklanma korozyonunun özellikle kaynak metali üzerinde etkin olduğu saptanmıştır. Düşük azotlu duplex paslanmaz çeliklerinde ise bu tür çözeltilerde korozyonun öncelikle ana-metal üzerinde etkin rol oynadığı saptanmıştır.

Sonra kaynak-metaline sıçramaktadır. Ayrıca düşük azotlu alaşımın çok daha şiddetli korozyona uğradığı aşıkardır.

Elde edilen birçok gözlem rasyonel olarak şu temeller üzerine oturulabilir :

- Ferrit ve östenit arasındaki alaşım elemanlarının dağılımı ve
- Yüksek sıcaklıktan soğutma sonrasındaki ferrit içinde oluşan krom nitrür çökeltileri.

Krom ve molibdenin ferritte bölünme eğilimi yarattığı çok iyi bilinmektedir. Nikel, karbon ve azot ise östenitte toplama eğilimi göstermektedir. Bu bölünme katsayıları birçok araştırmacı tarafından saptanmıştır. Ni, Cr ve Mo için verilen bu katsayılar pek de birbirinden farklı değildir. Alaşım elemanı ihtivası ve ferrit yüzdesi ne olursa olsun nitrojen diğer elementlerin dağılması için pek de etkin sayılmamaktadır. Ne var ki azotun bölünmesi pek geniş olarak incelenmemiştir.

Tsuge azotun östenitte dağılması ile korozyon dayancının klorürlü ortamlarda ferrit ile mukayese edildiğinde östenitte çok daha arttığını savunmaktadır.

% 22 Cr - % 3 Mo'li duplex paslanmaz çelik Na Cl çözeltisine daldırıldığında ilk çukurcuklanma tercihen östenitte görülmekteyken, % 0.16 nitrojen ilaveli diğer duplex çelikte ise ilk çukurcuklanma hem östenitte hem de ferritte görülmektedir. Azotun dağılması bize neden çukurcuklanmanın klorürlü ortamda tercihen ferrite ve klorürsüz ortamda da selektif olarak östenitte oluştuğunu açıklamaktadır.

Yüksek sıcaklıktaki temperleme sonrasında, azotun zararlı etkisi öncelikle ferritketi krom nitrürlerin çökelmeleri neticesinde ortaya çıkmaktadır. Yüksek sıcaklığa maruz kaldığında ferrit içeriği ferritteki azot çözünürlüğü boyunca artmaktadır. Azotun çözünürlüğü yüksek sıcaklıkta (östenit içinde) düşmektedir. Bunun sonucunda ferrite doğru azot dağılımında artma olmaktadır.

Ani soğutmada azotun süper doymunluğu östenit plakalarının ve krom nitrürlerin oluşumu ile hafiflemektedir. Bu da bize neden kromca zengin bölgelerin ki bu bölgeler ferrit ve ferrit sınırlarındaki bölgelerde saldırının tercihen yapıldığını göstermektedir. Eğer azot içeriği çok düşükse sözü edilen çökeltilen oluşamaz ve oluşan son ferrit korozyon dayancı açısından çok güçlü hale gelir. Bu alaşımların 1038°C dan yüksek sıcaklıklarda temperlenmesinin faydalı etkisi basit olarak yüksek krom ve molibden seviyesi de hesaba katılarak ortaya çıkan yüksek hacim yüzdesinin sonucudur (8).

Bölgesel Korozyon Dayancı Üzerine Azotun Etkisi

Duplex paslanmaz çeliklerde en önemli elementlerden biri olan azotun çeşitli ortamlarda çukurcuklanma korozyonu dayancı ve gerilmeli korozyon çatlaması üzerine olan etkileri birçok araştırmaya konu olmuştur. Azot miktarındaki artışla birlikte ana metalin dayancı artmaktadır. Bu artış düşük krom ve molibden içerikli γ -fazının α -fazı ile mukayese edildiğinde dayancının iyileşmesi sonucudur. 1350°C ve üzerine ısıtılmış ısıl etkileşim bölgesinin korozyon dayancının iyileştirilmesi açısından azot oldukça önemli bir elementtir. Bu iyileşmenin nedeni ise azo-

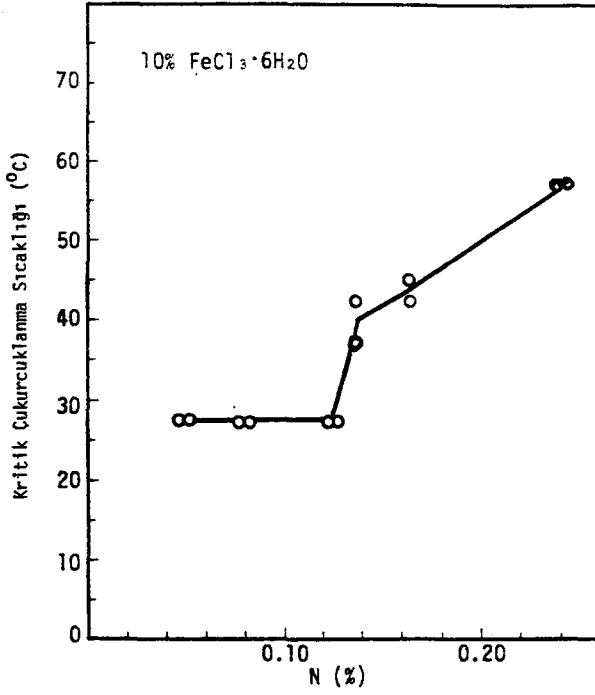
tun kaynak sonrası soğuma işlemi sırasında γ -fazının oluşumunu hızlandırması ve ayrıca krom karbür veya nitrürlerin tane sınırlarında çökelmesine mani olmasıdır. % 22 Cr, % 5,5 Ni ve % 3 Mo kompozisyonlu malzeme % 0,08 azot içeriğinden daha az azot bulunduğunda, ısı etkililişim bölgesinde (HAZ) taneler arası korozyona yüksek hassasiyet gösteren γ -fazının miktarı oldukça azalmaktadır.

Ayrıca saf $\text{CO}_2.\text{Cl}^-$ ortamında bile hiç H_2S içermemesine rağmen taneler arası gerilmeli korozyon çatlakları oluşmaktadır. 700°C 'da yapılan yaşlandırmada ana metal içinde azotun diğer fazın çökeltme davranışı üzerindeki etkisi çok azdır.

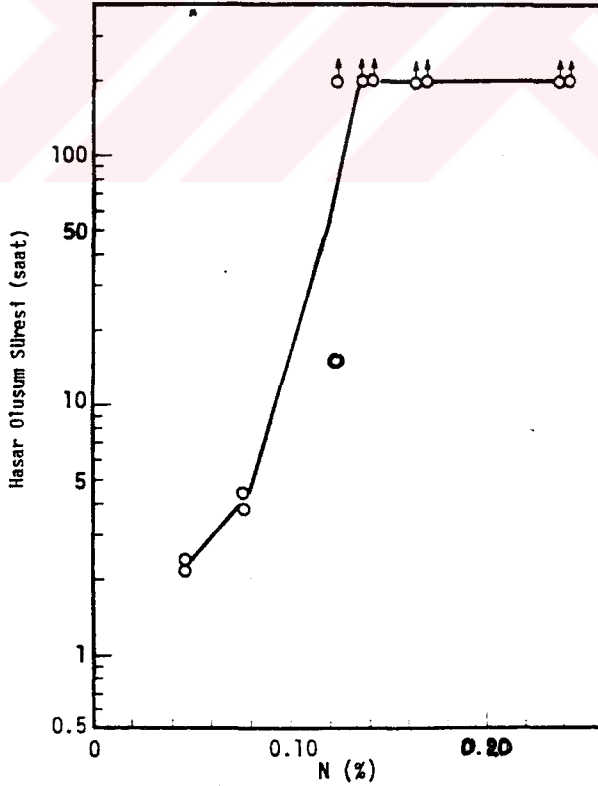
Burada % 22 Cr içeren duplex dokulu paslanmaz çeliğin korozyon dayancı üzerine azot içeriğinin etkisi incelenmektedir. Bu adı geçen çeliğin dayancı ana metale göre ve düşük-yüksek sıcaklıkta ısı etkililişim bölgesine göre mukayeseli olarak incelenmektedir. Burada "yüksek sıcaklık" kavramı 1350°C ve üzerindeki sıcaklık değerlerini tanımlamaktadır.

% 22 kromlu malzemenin % 5'lik NaCl çözeltisi içindeki çukurcuklanma potansiyeli % 0.12 azot içeriği ile artmaktadır. Az miktarda H_2S ilavesi çukurcuklanma dayancını kötüleştirmektedir. Ancak azotun pozitif etkisi halen görülebilmektedir.

FeCl_3 çözeltisinden alınan sonuçlar Şekil 14'de gösterilmektedir. NaCl çözeltisindeki benzer biçimde kritik çukurcuklanma sıcaklığı (CPT) % 22 kromlu duplex paslanmaz çeliğinde azot katkısı ile birlikte artmaktadır. CPT değerini 30°C dan yüksek elde edebilmek için azot içeriğinin % 0.12 den fazla olması gerekmektedir. (FeCl_3 çözeltisi içinde). Gerilmeli korozyon çatlama testi akma dayancının (0.2 sınırının) % 90'ı olan 441 MPa gerilim altında yapılmıştır.



Şekil 14. FeCl_3 çözeltisindeki 22 Cr dublex paslanmaz çeliğinin kritik çukurcuklanma sıcaklığı üzerinde azot içeriğinin etkisi.



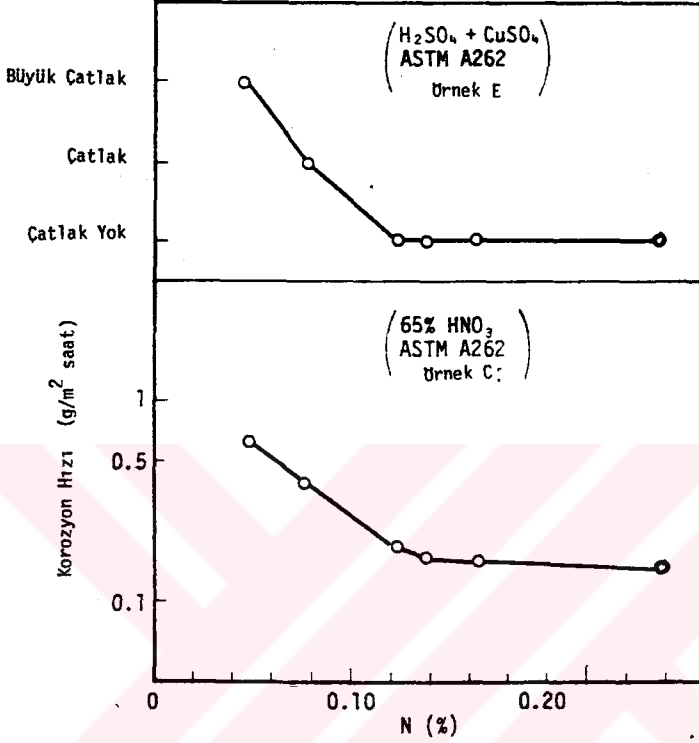
Şekil 15. 22 Cr dublex paslanmaz çeliğinin gerilmeli korozyon çatlama hassasiyeti üzerine azot içeriğinin etkisi (100°C , 20 % NaCl , 1 atm H_2S , 45 kg/mm^2)

Şekil 15'de azot içeriğinin gerilmeli korozyon çatlağı hassasiyeti üzerine olan etkisi % 20'lik NaCl çözeltisi ve 1 atmosferlik H_2S ortamında gösterilmektedir. Azot miktarının artışı ile birlikte ilk hasar görüntülerinin görülme süresi artmaktadır. % 0.14 azotun üzerindeki azot içeriğinde hasar görülmemektedir. Sadece 200 saatin üzerindeki testlerde çok ufak çatlaklara rastlanılmaktadır. Bu sonuçlar azotun gerilmeli korozyon çatlama dayancı ve çukurcuklanma dayancı üzerine faydalı bir alaşım elemanı olduğunu göstermektedir.

Düşük sıcaklık ısı etkileşim bölgesinin korozyon dayancı; Isıtma durumları azottan bağımsız olarak incelendiğinde hiçbir durumda taneler arası saldırı gözlemlenmemiştir. $900^{\circ}C$ 'lık yüksek sıcaklıktaki yaşlandırmadan $180^{\circ}C$ 'a inildiğinde σ -fazının çökmesi ile birlikte şekil alabilirlikte kötüleşme ortaya çıkmaktadır. Yapılan incelemelere göre taneler arası saldırı sadece $\alpha - \gamma$ tane sınırında değil aynı zamanda $\alpha - \alpha$ tane sınırlarında da görülmektedir. 1 saat ve $700^{\circ}C$ ısıtma sonucunda tane sınırında $Cr_{23}C_6$ oluşmaktadır. 30 saat $700^{\circ}C$ 'da ise az miktarda Cr_2N görülmektedir. Bu sonuçlara göre taneler arası korozyonun nedeni esas olarak $Cr_{23}C_6$ çökeltileridir. Düşük sıcaklıklarda nitrojenin çukurcuklanma üzerinde etkisinin az olduğu görülmektedir. $Cr_{23}C_6$ çökeltisi ile birlikte taneler arası korozyon hassasiyeti artmaktadır.

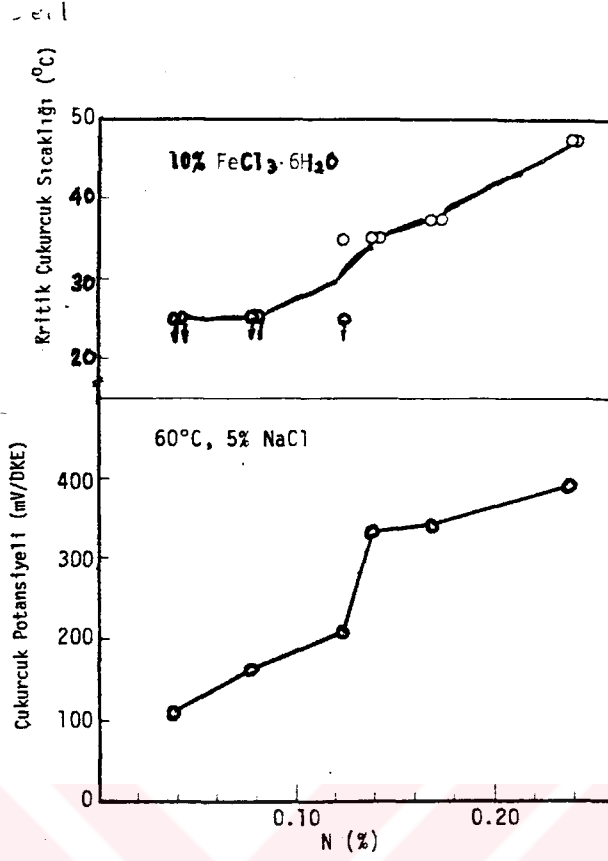
Yüksek sıcaklık ısı etkileşim bölgesinin korozyon dayancı: Gerilmeli korozyon çatlağı sadece 1375 santigradtaki sıcaklık değerinde oluşmaktadır. Sıcaklık $1350^{\circ}C$ 'a ulaştığında dublex faz tek α -fazına dönüşmektedir. Soğutulduğunda ise iğnesel formulu γ -fazı çökeltmektedir. Bundan dolayı azotun çukurcuklanma dayancını arttırıcı rolü östenit fazının iyileştirilmesi ile etkili olabileceği görülmektedir. Yine görülmektedir ki azot içeriği taneler arası korozyona özellikle $700^{\circ}C$ civarında yaşlandırılmış olan malzemelerde pek etkili olamamaktadır. Bu korozyonun dayandığı olgu oluşan $Cr_{23}C_6$ çökeltileridir. Yukarıda bahsedildiği gibi, çözeltiye giren çözünmüş azotun kendisi de çukurcuklanma dayancını arttırmaktadır. % 22 Cr, % 5.5 Ni ve % 3 Mo bazlı kompozisyon için gereken ve sonuçta korozyon dayancını yüksek sıcaklık ısı etkileşim bölge-

sinde arttırmak amacıyla dual faz eldesi için en az % 0.12 veya daha yüksek azot gerekmektedir. Bu nedenle 1375 santigrad azotun rozyon davranışına etkisini inceleme imkanını veren sıcaklık olarak seçilmiştir.



Şekil 16. 22 Cr dublex paslanmaz çeliğinin ısıtma etkileşim bölgesinde taneler arası korozyonu üzerine azot içeriğinin etkisi.

Şekil 16 % 22 kromlu dublex paslanmaz çeliği için taneler arası korozyona azot içeriğinin etkisini göstermektedir. % 0.077 azot dan daha az azot içeren alaşımlar taneler arası saldırıya açık bir durum göstermektedir. Bu alaşımların yapısı ısıtma sonrasında α -fazı içermektedir. Sonradan da $Cr_{23}C_6$ ile Cr_2N çökmesi izlenmektedir. Şekil 17'e göre azot $NaCl$ ve $FeCl_3$ ortamlarında çukurcuklanma dayan-cını iyileştiren bir elementtir.



Şekil 17. 22 Cr dublex paslanmaz çeliğinin ısıtıl etkileşim bölgesinin çukurcuklanma korozyon dayancına azot içeriğinin etkisi

Azot ana metalin çukurcuklanma korozyon dayancını iyileştiren faydalı bir element olarak bulunmuştur. Azotun bu faydalı etkisi östenit fazının korozyon dayancını iyileştirmesi ile ortaya çıkmaktadır. Kaba bir varsayımdan yola çıkılarak denebilir ki azot içeriği % 0.18'in altına indiğinde çukurcuklanma korozyonu özellikle östenit fazında başlamaktadır. % 0.137 azot içeren alaşımlarda çukurcuk korozyonu östenit fazında görülmektedir. Azot miktarı % 0.164'e çıkarıldığında çukurcuklanmanın az miktarda seyrek olarak ferrit ve östenit fazlarında olduğu görülmektedir (9).

3.6. SONUÇ

Azot implantasyonu ile yüzeyde CrN ve Cr_2N oluşmaktadır.

Azot iyon implantasyonu sonucu krom içeren nitrürlerin oluşması 200 ve 500°C'da hava ortamındaki AISI 316 çeliği üzerindeki oksit kalınlığındaki artışın izahıdır.

Hava ortamında 200 ve 500°C'da nitrojen implantasyonu spinel oksitlerinin oluşumunu hızlandırır.

Azot implantasyonu görmüş AISI 316 çeliğindeki aşınım azalması muhtemelen bu implantasyonun oksit oluşumunu özellikle aşınma dayancı etkisi olan spinel oksitlerin oluşumunu öncelikle sağlaması sonucu olmaktadır.

Demirin 0.05 M NaCl çözeltisi içindeki polarizasyon dayancı nitrürleme sonunda 30 kat daha fazla olmaktadır.

Nötr çözeltilerde oluşması muhtemel çukurcuğun erken safhalarında, nitrürler demirin anodik çözünmesini geriletmekte ve çukurcuk bölgesindeki bölgesel asitliği yavaşlatmaktadır. Bu nedenle de otokatalitik işlemi de gerileterek çukurcuk oluşumunu frenlemektedir.

Asidik çözeltilerde nitrürlenmiş demir saf demire göre çok daha yüksek bir hızda çözünmektedir.

Demir bazlı alaşımlarda çukurcuk oluşumu sırasında nitrürleme yararlı alaşım elemanlarının (krom, molibden gibi) yüzey segregasyonunu zenginleştirerek çukurcuk oluşumunu yavaşlatabilmektedir.

0.05 M nötr NaCl çözeltisinde denenen nitrürlenmiş demir (genellikle Fe_4N ve Fe_2N) normal demirinkine göre çok daha yüksek serbest korozyon potansiyeli göstermektedir. Demirin anodik çözünürlük hızı nitrürlenmiş demirinkinden daha fazladır.

Çeşitli çukurcuklanma parametrelerine bakılarak önceden saptanan çukurcuklanma dayancı yüksek azotlu alaşımlarda çok daha yüksek olmaktadır.

Yüksek azotlu alaşımların çukurcuklanma dayançlarındaki gelişmeden sorumlu olan arafazda azot zenginleşmesidir.

Düşük azotlu duplex paslanmaz çeliklerde tüm ortamlarda korozyon tercihen östenitte oluşmaktadır. Yüksek azotlu duplex paslanmaz çeliklerde ise korozyon selektif olarak bazı ortamlarda (sülfrik ve fosforik asit gibi) östenitte ve hidroklorik ve oksitleyici klorürlü ortamlarda ise ferritte meydana gelmektedir.

Klorürlü ortamlarda azotun östenite dağılması nedeni ile korozyon dayancı artmaktadır. Klorürsüz ortamlarda ise yüksek krom ve molibden içerikli ferritin korozyon dayancı çok daha iyidir.

1050°C 'ın üzerindeki yüksek sıcaklıklara daldırma sırasında krom nitrür çökeltileri (ferrit içindeki) krom tüketimine neden olmaktadır. Ve ferritin korozyon dayancını düşürmektedir. Düşük azot içerikli paslanmaz çeliklerde yüksek sıcaklığa daldırma sonrası ferrit miktarındaki artış korozyon dayancını da arttırmaktadır.

Azotun, sözü edilen bu karmaşık etkileri yalnızca östenit ve ferrit oranlarına bakılarak korozyon davranışını nasıl etkilediği tam olarak saptanamazken, ısıt işlemlerle çok daha iyi sonuçların elde edilebilmesi olanaklıdır.

% 22 kromlu duplex paslanmaz çeliğinin korozyon dayancı incelenmiş ve şu sonuçlar elde edilmiştir :

Azot içeriğindeki artış ile çukurcuklanma ve gerilmeli korozyon çatlak dayancı artmaktadır. Bu iyileştirme azotun çözünmesi ile östenit fazının dayancını iyileştirmesi sonucu olmaktadır.

Düşük sıcaklık ısıt etkileşim bölgesinde (HAZ) azot içeriğinin taneler arası korozyona olan etkisi oldukça düşüktür.

1350°C ve üzerindeki sıcaklıklarda yüksek sıcaklık ısııl etkileşim bölgesinde % 22 krom, % 5.5 Nikel ve % 3 Mo'li alaşımda korozyon dayancını arttırmak için gereken azot miktarı % 0.12 civarındadır. Azot miktarı % 0.077'den düşük olduğunda düşük miktarda östenit fazlı ısııl etkileşim bölgesi taneler arası korozyon için yüksek hassasiyet göstermektedir.



EKLER :

EK - I

SEMENTASYON ÇELİKLERİ

Standart No	Kullanım Yerleri
1.0301	Düşük çekirdek sertliği gerektiren makina ve inşa parçalarında ve daha az aşınma zorlamasına maruz kalan manivela, mil, pres ve ıstampa parçası olarak kullanılmaktadır.
1.0401	Makina ve inşa aletlerinde, manivela, mafsal, civata, mil, makara, şaft, dişli çark, ölçü aleti ve benzer aletlerde.
1.1121	Düşük çekirdek sertliği olan aşınmaya zorlanan yerlerde: Manivela, mil, pres ve ıstampa, daktilo, dikiş makinası gibi.
1.1141	Düşük çekirdek sertlikli küçük makina imalatında: Manivela, mafsal, perno, mil gibi.
1.5732	Daha az aşınmaya zorlanan makina imalatında : Dişli çark, hareket aktarma organları, mafsal, perno, mil, manivela gibi.
1.5752	Yüksek aşınmaya zorlanan yerlerde : Dişli çark, mahruti dişli, düz dişli, kardan mafsalı, perno, mil gibi.
1.5860	Ani ve sürekli zorlanmalara karşı hassas olmayan yerlerde: Dişli, dişli çark, krank mili, tahrik dişlisi gibi.
1.5919	Dişli çark, zincir çarkı, mil ve bundan başka yüksek zorlanmalara maruz kalan dişlilerde kullanılmaktadır.
1.5920	Yüksek aşınma maruz dişlilerde, öncelikle düz dişliler, büyük boyutlu dişli çarklarda.
1.6523	Sert ve aşınma dayanımı yüksek olması istenen dişli,perno, mil, tevzi manşonu gibi yerlerde kullanılmaktadır.

Standart No	Kullanım Yerleri
1.6587	Çok yüksek zorlanmaya maruz kalan dişlilerde ve bilhassa düz dişli, kalın parçalarda.
1.7012	Yüksek düzeyde aşınmaya zorlanan daktilo, hesap makinası ve benzer kuvvetli aşındırıcı inşa aletlerinde kullanılır.
1.7015	Kaymalı yatak, makara, ölçü aleti, piston civatası, diferansiyel dişlileri, dişli çark, mil gibi.
1.7131	Dişli, düz dişli çark, hareket aktarma organları, kardan mafsalı, mil, perno gibi.
1.7139	Standard numarası 1.7131'de belirtilen benzer yerlerde kullanılmaktadır (Bu çelikteki kükürt daha az ve homojen yayılmıştır bu nedenle işlenmesi iyileşmiştir).
1.7147	Dişli ve mafsal parçası, dişli çark, düz ve mahruti dişli, mil, perno gibi kalın ve yüksek çekirdek sertliği aranan yerlerde.
1.7149	1.7147 standard no'lu çelikte belirtilen yerlerde kullanılmaktadır. Burada da kükürt dağılımı homojenleştirilerek işlenebilirlik iyileştirilmiştir.
1.7262	Şiddetli aşınmaya zorlanan disklerde ve dişli çarklarda, krank mili, perno, mil gibi yerlerde.
1.7264	Dişli, arka dingil dişlisi, dişli çark, düz dişli gibi taşıt ve inşaat aletlerinde kullanılmaktadır.
1.7271	Yüksek dayançlı dişli çark, kalın parçalarda, ve benzer biçimde zorlanan doğrudan sertleştirilen taşıt parçalarında kullanılır.
1.7311	Pinyon dişli gibi görece yüksek mukavemet gerektiren parçalar.

EK-II

NİTRASYON ÇELİKLERİ

Standard No	Kullanım yeri
1.8504	Sıcak buhar armatürlerinde, valf millerinde, biyel ve maximum kalınlığın 80 mm olduğu ölçü aletlerinde.
1.8506	Yüksek yüzey sertliği gerektiren ve maximum kalınlığın 60 mm olduğu genel aşındırma elemanlarında kullanılır.
1.8507	Sıcak buhar armatürlerinde, 350-500°C gibi sıcaklıklarda sürekli sertlik dayanımı arzulanan ve 80 mm'ye dek olan kalınlıklarda kullanılır.
1.8509	1.8507 standard no'lu çelik gibidir. Ancak daha yüksek yüzey sertliği ve 100 mm kalınlığa kadar elverişlidir.
1.8515	Ağır ve aşınma zorlamasına maruz kalan ve yüksek yüzey sertliği istenen 250 mm kalınlığa kadar olan parçalarda kullanılır.
1.8519	Sıcak buhar armatürlerinde, valf millerinde, krank milinde ve 100 mm kalınlığa kadar olan parçalarda.
1.8521	250 mm kalınlığa kadar olan aşınmaya zorlanan makina parçalarında.
1.8523	Maximum 40 mm'ye kadar kalınlıkta olan aşınma zorlamasına maruz kalan her tür makina parçasında.
1.8550	Ağır makina parçalarında, biyel dolma pistonu, mil gibi özellikle büyük boyutlu ve kalın kesitli parçalarda kullanılmaktadır.

EK - II

Standart

No

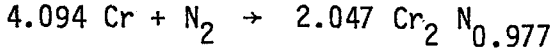
Kullanım Yerleri

1.7321	Her tür dişli, mafsal, dingil, mil, perno, tevzi manşonu
1.7323	gibi doğrudan sertleştirilen parçalarda kullanılır.
1.7325	Standard no'ları 1.7323 ve 1.7326 olan çeliklerde kükürt
1.7326	dağılımı işlenebilirliği iyileştirmek amacıyla homojen
	duruma getirilmiştir.

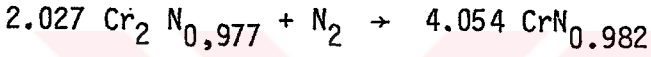


EK-III NİTRÜRLERİN OLUŞUMU, KARARLILIĞI VE DEĞİŞİK ORTAMLARDAKİ KİMYASAL DAYANÇLARI :

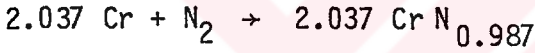
Ferrokrom amonyak ortamında 973 K'de nitrürleşmiş ve sonuç olarak CrN ve demir nitrürler elde edilmiştir. CrN ve Cu_2N 'in oluşum entalpi ve entropileri araştırılmış ve şu aşağıdaki değerler elde edilmiştir.



$$\Delta H^0, - 56.0 \text{ kcal} ; \Delta S^0, 29.4 \text{ cal/K}$$



$$\Delta H^0, - 48.6 \text{ kcal}, \Delta S^0, 36.7 \text{ cal/K}$$



$$\Delta H^0, - 51.0 \text{ kcal} ; \Delta S^0, - 31.1 \text{ cal/K}$$

Cr_2N_x in düşük limitli bileşimi sıcaklıkla çok fazla çeşitlilik göstermektedir.

Mills CrN - Cr_2N_x 'in ayrışma basınçlarını hesaplamıştır.

$$\log P = \frac{-10620}{T} + 8.03$$

P = denge basıncı

T = sıcaklık (K)

Cr_2N_x için ise

$$\log P = \frac{-11680}{T} + 5.79$$

Böylece CrN'den Cr_2N_x 'e ayrışma için sıcaklığın 1322 K'den yukarıda ve 1 atmosfer nitrojen basıncında olması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

EK - III

Duparc ve Mills'in saptamalarına göre CrN Cr_2N 'e göre asitin olumsuz etkisine karşı çok daha dayanıklıdır. Demir ılık konsantre hidrolkorik asit içinde ve ılık % 40'lık nitrik asit içinde şiddetli olarak çözünmektedir.

Ayırıcı (ortam)	Etkisi
% 10 (ağırlık) HCl	Soğuk ortamda krom çözünmektedir. Ancak yüksek sıcaklıkta ve yüksek klorür ortamlarında çözünme artmaktadır.
Konsantre HCl	Demir $FeCl_3$ oluşturacak şekilde etkilene göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda yüksek klorür krom çözünümünü hızlandırır.
% 10 (ağırlık) H_2SO_4	Soğukta geçici bir pasivasyon olabilmektedir. Çözünme ise ilk olarak Cr^{2+} iyonlarında başlar.
% 10 (ağırlık) HNO_3 } konsantre HNO_3	Sistem HNO_3 (seyreltik veya konsantre) tarafından oksit filminin oluşumuna izin vermek suretiyle pasifleşmektedir.
% 10 (ağırlık) HNO_3 + 1 g $NaCl$	Öncelikle tercihlili olarak demir etkilenebilir, ancak 20 dakika sonra belirgin olarak Cr çözünümü meydana gelmektedir.
Konsantre HCl + konsantre HNO_3	Cr ve Fe birlikte çözeltiye alınmaktadır (Korozyona uğramaktadır).

EK - III

Ayraç (ortam)	Etkisi
Fe_2N % 10 (ağırlık) HCl } konsantre HCl	Asidik ortamlarda demir nitrürler klorür iyonları tarafından etkilenebilmektedir ve FeCl_4^- iyonunu oluştururlar.
Fe_2N % 10 (ağırlık) HNO_3 } konsantre HNO_3	Demir nitrür HNO_3 tarafından ortam soğuk iken pasifleşmektedir. Sıcakta ise çok ileri düzeyde oksidasyon görülmektedir.
CrN % 10 (ağırlık) HCl } konsantre HCl	Asidik ortamlarda CrN sadece klorür iyonları tarafından yavaş olarak etkilenebilmektedir.
CrN % 10 (ağırlık) HNO_3 } konsantre HNO_3 } % 10 (ağırlık) HNO_3 + % 10 (ağırlık) HCl	Nitrik asit kromu pasifleştirmektedir. Sadece kaynar çözeltide bu pasivasyon sona ermektedir.
Cr_2N Konsantre HCl	Cr_2N 'in hidrolizi CrN 'de olduğundan çok daha hızlıdır. (Özellikle yüksek sıcaklıklarda).
Cr_2N % 10 (ağırlık) HNO_3 + % 10 (ağırlık) HCl	Sistem pasifleşmektedir. Hidroliz sıcaklaştığında olmaktadır. Isıtıldığında krom çözünmesi artmaktadır. CrN 'e göre çok daha kolay hidrolize uğramaktadır.

EK - III

Ortam		Etkisi
Nitr�rl�nmiş Fe-70 % Cr	Konsantre HCl	CrN matrix'in hidrolizi yavaştır.
Nitr�rl�nmiş Fe-% 70 Cr	% 5 (ađ.) FeCl ₃ ��zeltisi	Krom nitrür ısıtılma sonucunda ortam tarafından etkilenmektedir.
Nitr�rl�nmiş Fe-% 70 Cr	% 10 (ađ.) HNO ₃	Bu ortamda tercihli olarak demir etkilenirken krom pasifleşmektedir.
Nitr�rl�nmiş Fe-% 70 Cr	Konsantre HNO ₃	Sistem pasifleşmiştir.
Nitr�rl�nmiş Fe-% 70 Cr	% 10 (ađ.) HNO ₃ + % 10 (ađ.) HCl	Bu ortamda tercihli olarak demir çözeltiye geçmektedir. Sistem nitrik asitin pasifleştirici gücü ile klorür iyonlarının saldırgan etkisi arasında kararsız kalmaktadır. Krom çözünüm hızı bağıl olarak daha düşük kalmaktadır.

Nitr rl rin   z n m  :

Sonuçlardan anlaşıldığına göre; yüksek konsantrasyonlu nitrik asitte demir ve krom nitr rl rin pasivasyonuna imkan oluştuğundan dolayı nitrürlü matrixten çok zayıf bir demir çözünmesi olmaktadır. Halbuki yüksek klorür iyon konsantrasyonlarında nitr rl rin hidrolize uğramaları sebebi ile kabul edilemez miktarlarda krom kayıpları olmaktadır.

Yapılan incelemelerin sonunda şu aşağıdaki saptamalar bulunmuştur :

Optimum demir çözünmesi % 30 HNO₃ + konsantre HCl   zeltisi içinde (9'a 1 oranında karışım) 300 K'de görülmektedir. Dahası, sıcaklığın artışı ile ve nitrik asit oranının artışı ile birlikte demirin   z nme

EK - III

miktarı azalmaktadır zira nitrik asit demiri pasifleştirmektedir. Diğer yandan, klorür konsantrasyonunun artışı ile kromun çözünmesi artmaktadır. Zira klorür iyonları pasivasyonu yok etmektedir.

Demir nitrür ile krom nitrür karşılaştırıldığında; krom nitrürün kararlılığının demir nitrürünkünden yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak yaklaşık % 6-40 (ağırlık) krom içeren alaşımlarda CrN ve Cr_2N 'in oluştuğu saptanmıştır.

Ferrokrom malzemenin nitrürlenmesi ile ilgili olarak şunlar söylenebilir :

1- Düşük nitrürleme sıcaklıklarında CrN çökeltilerinin oluşumu gözlenmektedir (Amonyak veya azot ortamından),

2- Yüksek sıcaklıklarda ve yüksek krom içeriklerinde Cr_2N ve CrN birlikte görülmektedir. Ve 1273 K'in üzerinde CrN oluşmamaktadır. CrN termal dayancı daha yüksektir (amonyak ortamında Cr_2N 'e göre).

3- Ferrit içeriği ile birlikte ilk nitrasyon hızı artmaktadır.

4- Birçok araştırmacı çift fazlı hexagonal nitrür bağlantısını $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}_{1-x}$ saptamışlardır. Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte Fe içeriği azalmaktadır ve 1473 K'in üzerinde Cr_2N 'in stabilliğini yitirdiği saptanmıştır.

5- 923 K'in altında $\text{Fe}_2\text{H}_{1-x}$ ve Fe_4N karışımı olan çökeltiler oluşmaktadır. Nitrasyon sıcaklığı yükseldikçe Fe_4N oranı azalmaktadır ve 1173 K'de Fe_4N tümüyle yok olmaktadır.

CrN asit saldırısına çok daha dayanıklıdır. Demir nitrürler ise HCl ortamında artmış amonyum tuzu vererek hidrolize uğramaktadır.

EK - III

Nitrasyon

Sıcaklığı

Oluşan Bileşikler (72 saat sonunda)

873 K	Cr_2O_3 , Cr, Fe_2O_3 , Fe_4N , CrN, Fe
973 K	Cr_2O_3 , CrN, Fe_2O_3 , Fe_4N , Cr
1072 K	Cr_2O_3 , CrN, Fe_2N_{1-x} , Cr_2N
1173 K	Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_2N_{1-x} , Cr_2N
1233 K	Cr_2N

Ortam

Ortamın Etkisi

Nitrürlenmiş Ferrokrom	Konsantre HCl	CrN matrixin hidrolizi yavaştır. Ayrışan Fe miktarı çok fazla değildir.
Nitrürlenmiş Ferrokrom	% 5 $FeCl_3$ çözeltisi	Gaz. karışımı N_2/H_2 dir. Isıtılma durumunda kromnitrürler çözünmektedir.
Nitrürlenmiş Ferrokrom	% 10 HNO_3	Bu ortam demire etki ederken kromu pasifleştirmektedirler.
Nitrürlenmiş Ferrokrom	Konsantre HNO_3 % 10 HNO_3 + % 10 HCl	Nitrik asit pasifleşme etkisi yaparken klorür iyonları ters yönde etki yapmaktadır. Kromun çözünüm hızı bağlı olarak düşüktür.

EK - III

Amonyak ortamında kromun nitrasyonu

Sıcaklık K	Oluşan fazlar
873	Cr, CrN
973	Cr, CrN
1073	Cr, CrN, Cr ₂ N
1173	Cr ₂ N

Amonyak ortamında demirin nitrasyonu

Sıcaklık K	Oluşan fazlar
773	Fe ₄ N, Fe ₂ N _{1-x}
873	-
973	Fe ₂ N _{1-x} , Fe ₄ N
1073	Fe ₂ N _{1-x}

Azot gazı ortamında ferrokromun nitrasyonu

Sıcaklık K	Fazlar
873	Cr ₂ O ₃ , Cr, Fe ₂ O ₃ , Fe ₄ N, CrN, Fe
973	Cr ₂ O ₃ , CrN, Fe ₂ O ₃ , Fe ₄ N, Cr
1073	Cr ₂ O ₃ , Crn, Fe ₂ N _{1-x} , Cr ₂ N
1173	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ N _{1-x} , Cr ₂ N

EK - III

Cr - C Sistemi :

Cr_3C_2 , Cr_7C_3 ve $Cr_{23}C_6$ tipi vardır.

Hızlı soğutmada metastabil Cr_7C_3 oluşurken yavaş soğutmada ise $Cr_{23}C_6$ oluşmaktadır.

Karbonun krom içindeki çözünürlüğü % 0.3 - 0.4 (max) $1500^{\circ}C$ civarındadır.

$800 - 600^{\circ}C$ $Cr_3C_2 \rightarrow$ tüm mineral asitlere dayanmaktadır. ancak ergimiş potasyumnitrat ve sodyum peroksit ile oksitlenmektedir.

$1200 - 1300^{\circ}C$ $Cr_7C_3 \rightarrow$ Alkol içerikli çözeltilerde çözünürken sulu ortamlarda nötr bir durum göstermektedir. HCl içinde ise çözünmektedir.

$1250 - 1300^{\circ}C$ $Cr_{23}C_6$

$Cr_{23}C_6 \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow Cr_3C_2$

Bu sıralama ile asit ortamlara dayanıklılık artmaktadır. En dayanıksız $Cr_{23}C_6$ en dayanıklısı ise Cr_3C_2 dir. Dayanıklılığının sırrı karbon atomlarının zigzaglı zincir bağlarıdır.

Oksitleyici ortamlarda ise $Cr_3C_2 \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$ sırası ile dayanç artış göstermektedir. Bunun nedeni karbür yüzeyinde oluşan pasif filmdir. En düşük karbür $Cr_{23}C_6$ da bu film çok dayanıklıdır.

$900^{\circ}C$ da 1 saat sürede karbürlerin Oksidasyon dayanıcı

Karbür	Cr_3C_2	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$	TiC	Nb(Ta) C	ZrC	VC	WC
Ağırlık kaybı (g/m ³)	0.66	1.1	1.1	12.1	205	460	435	1140

EK - III

Demir Karbür (Fe_3C) : Sulandırılmış asitler 80°C 'ın üzerinde Fe_3C 'yi çözmektedir. Klorürlü ortamlarda 100°C civarında etkileşim olmaktadır.

Kobalt Karbür (Co_3C) : Aynı demir karbür gibi sulandırılmış mineral asitlerde ısıtılma ile çözünmesi artmaktadır.

Nikel Karbür (Ni_3C) : Konsantre ve sulandırılmış asitlerde çözünmektedir. HCl 'de çözünme görülmektedir.

H.Wall'a göre; karbonitrür kalınlığı arttıkça korozyon direnci de artmaktadır. Sonradan yapılan oksidasyon ile korozyon dayancı daha da artmaktadır.

El Gammal'a göre; azot alımının artışı ile taneler arası korozyonun hızı azalmaktadır.

EK - III

Amonyak ortamında ferrokromun nitrasyonu

Sıcaklık, K	Fazlar
873	CrN, Fe ₄ N
923	
973	
1023	CrN, Fe ₄ N, Fe ₂ N _{1-x}
1073	
1103	CrN, Cr ₂ N, biraz Fe ₂ N _{1-x}
1173	
1233	Cr ₂ N

Karbürlerin oluşumu ve kararlılığı :

Krom üç tane stabil karbür oluşturmaktadır.



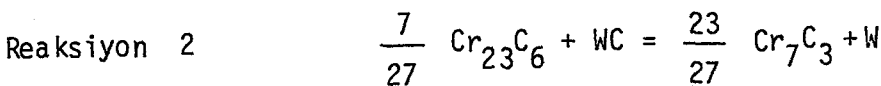
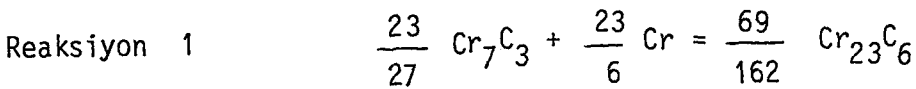
Cr₇C₃ için ΔG_f^0 Joule/mol

Sıcaklık °K ΔG_f^0 (Joule/mol)

1500-1720 -151461 - 34.3 T

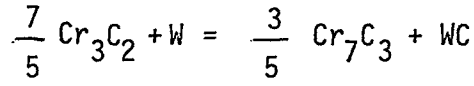
1100-1250 -143930 - 38.1 T

920-1080 - 99370 - 35.6 T



EK - III

Reaksiyon 3



Reaksiyon 1, 2, 3

Standard Entalpi Değişimi

T, K

 ΔH_{298} kJ

Reaksiyon 1

920	- 8.10
950	- 7.80
968	- 7.68
997	- 7.60
1035	- 7.70
1095	- 7.72
1128	- 7.82
1250	- 7.51

Reaksiyon 2

920	1.58
1077	1.35
1117	1.82
1153	1.64
1178	1.44
1207	1.76

EK - III

T, K	ΔH_{298} kJ
Reaksiyon 3	
958	- 4.78
1071	- 4.82
1083	- 4.78
1118	- 4.92
1125	- 5.04
1137	- 5.02
1164	- 5.28

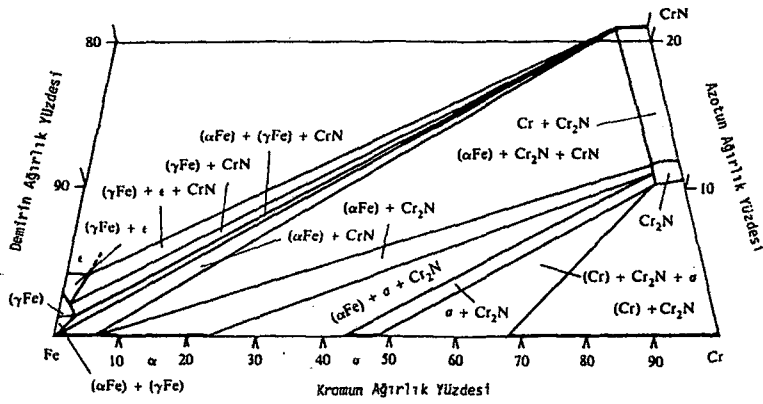
Cr_3C_2 'nin oluşum Standard Serbest Enerji Değişimi

Sıcaklık (K)	ΔG_f^0 (Joule/mol)
1200 - 1400	- 86944 - 18.8 T
1300 - 1400	- 108366 - 16 T
880 - 1100	- 30125 - 33.5 T
1073 - 1303	- 43514 - 30.8 T
973 - 1233	- 79500 - 1.25 T

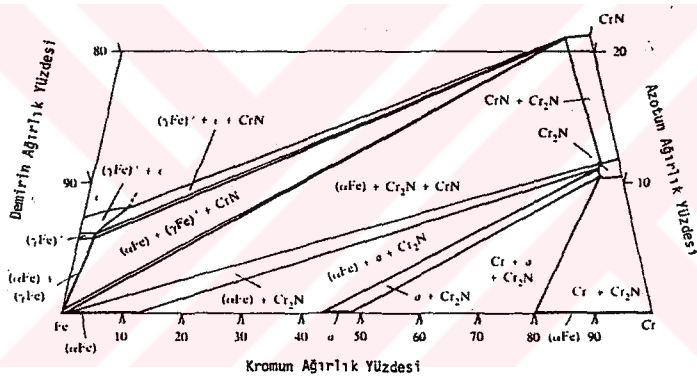
Faz	Yapı
$Cr_{23}C_6$	Kübik
Cr_7C_3	Hexagonal
Cr_3C_2	Rombik
$Mn_{23}C_6$	Kübik
$Mn_{15}C_4$	Hexagonal

EK-III

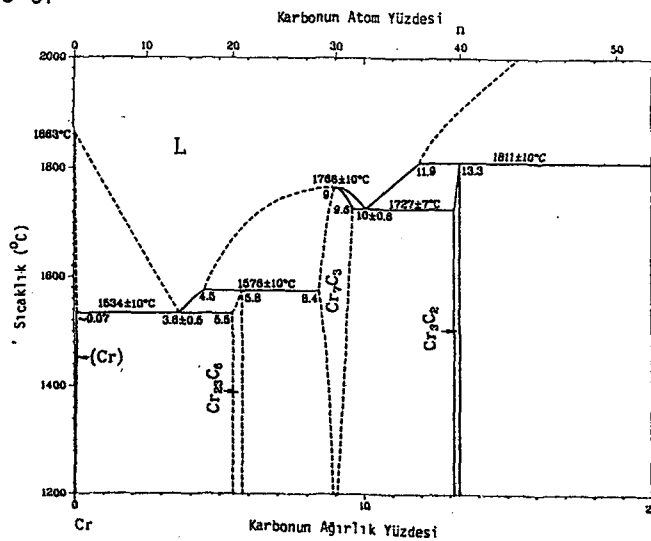
Cr-Fe-N (700°C'da)

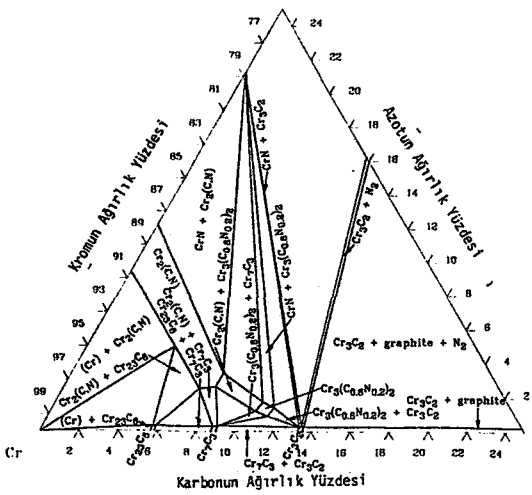


Cr-Fe-N (567°C'da)

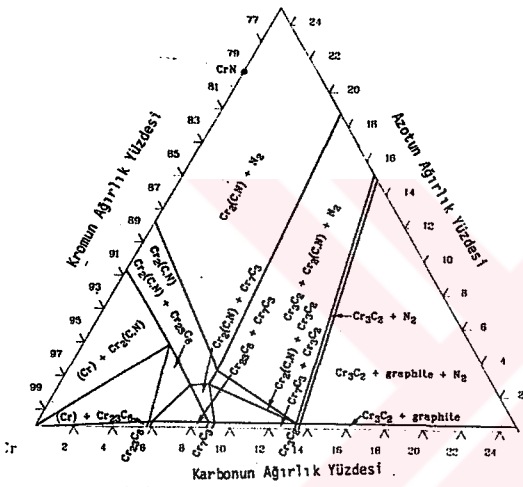


C-Cr



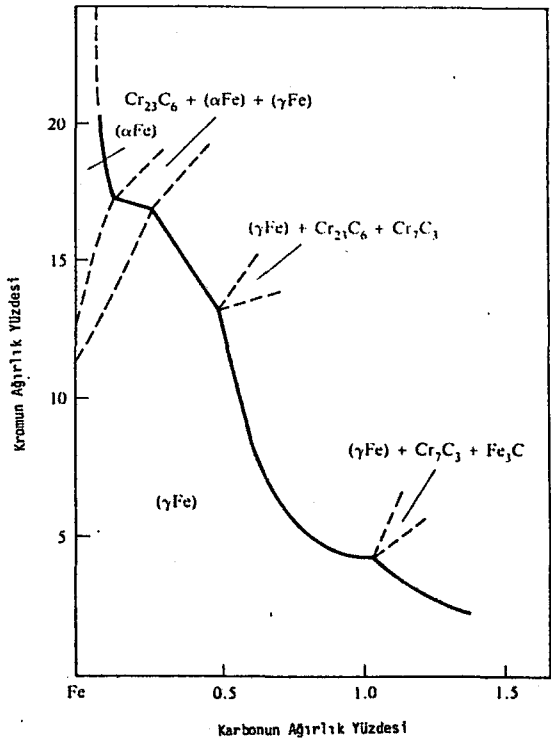


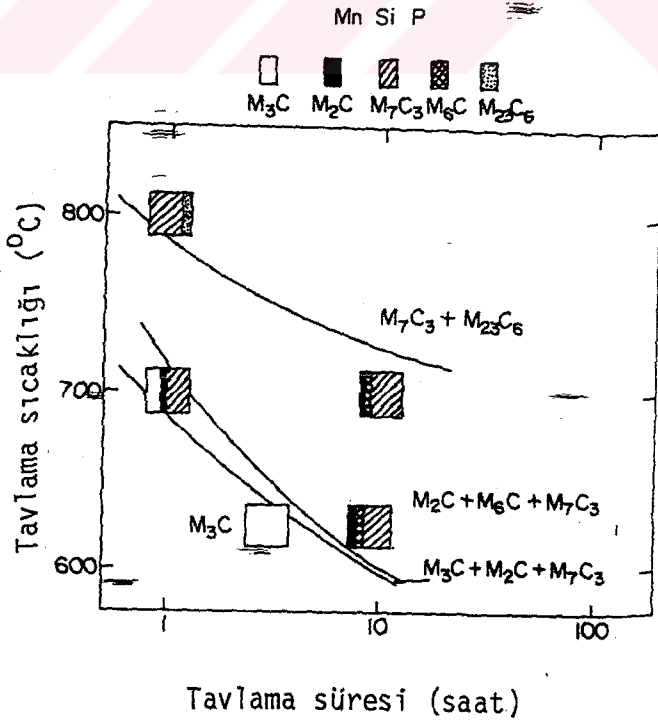
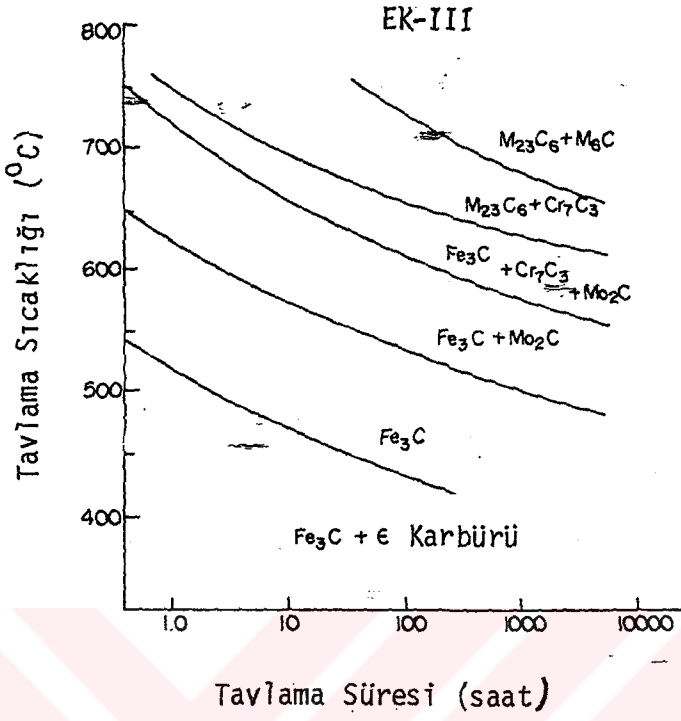
C-Cr-N (1100°C'da)



en pressure: ≤0.1 MPa.

C-Cr-Fe (1100°C)





KAYNAKLAR

1. Topbaş,M.A. Prof., Lisansüstü öğretimi Isıl işlemler Ders Notları, Cilt I, 1992, Sayfa 16-17-26-27.
2. Topbaş,M.A. Prof., Lisansüstü öğretimi Isıl işlemler Ders Notları, Cilt II, 1992, Sayfa 45-48.
3. Topbaş,M.A., Prof., Endüstriyel Malzemeler, I.Fasikül, 1990, Sayfa 3.22-3.25.
4. Domke,W. 1977, Malzeme Bilgisi ve Malzeme Muayenesi, Çevirisi: Gürleyik,M.Y. 1988, K.T.Ü.Trabzon, 1988, Page: 78;80
5. Metals Hand;Book, 1976. Heat Treating, Cleaning and Finishing. Eighth Edition. A.S.M. Volume 2, Page: 93-114, 115-118, 133-145, 146-163.
6. Karagöz,Ş. Prof., Yüzey Kaplamaları Ders Notları ,1991
7. Lu,Y.C., and Luo, J.L., and Iues,M.B., 1991. Effect of nitriding on the anodic behaviour of iron and its significance in pitting corrosion of iron-based alloys. Jour. Corrosion. National Association of Corrosion Engineers, Vol 47, No.11, 835-839.
8. Sridhar,N. and Kolts,J., 1987. Effects of nitrogen on the selective dissolution of a duplex Stainless Steel. Jour. Corrosion. National Association of Corrosion Engineer, Vol 43, No.11: 646-651.
9. Tsuge,H., Tarutani,Y. and Kudo,T., 1988. The effect of nitrogen on the localized corrosion resistance of duplex Stainless Steel Simulated Weldments. Periodical. Corrosion, N.A.C.E., Vol 44, No.5: 305-314.
0. Pawel,S.J. Stansbury,E.E. and Lundin,C.D. 1989. Role of nitrogen in the pitting resistance of cast duplex CF-type Stainless Steels. Jour. Corrosion. N.A.C.E. Vol.45, No.2: 125-133.

11. Marshall, P.I. and Gooch, T.G., 1933. Effect of composition on Corrosion resistance of high-alloy austenitic Stainless Steel weld metals. Jour Corrosion. N.A.C.E., Vol.49, No.6: 514-526.
12. Chyou, S.D. and Shih, H.C., 1991. The effect of nitrogen on the corrosion of plasma-nitrided 4140 Steel. Jour. Corrosion. N.A.C.E., Vol.47, No.1: 31-34.
13. Bandy, R. and Van Rooyen, D., 1985. Properties of nitrogen-containing Stainless alloy designed for high resistance to pitting. Jour. Corrosion. N.A.C.E. Vol.41, No.4: 228-233.
14. Hong, H., Carter, W.B. and Hochman, R.F. 1988. Effect of nitrogen implantation on the oxidation behaviour of AISI 316 Stainless Steel. Jour. Corrosion. N.A.C.E. Vol.44, No.9: 611-614.
15. Pascali, R., Benvenuti, A. and Wenger, D., 1984. Carbon Content and grain size effects on the sensitization of AISI type 304 Stainless Steels. Jour. Corrosion. N.A.C.E. Vol.40, No.1 : 21-32.
16. Stahlschlüssel C.W. Wegst. Verlag Stahlschlüssel Wegst GMBH D-7142 Marbach, 1992. s.12-15.
17. A.W. Kirby and D.J. Fray, 1989. Possible route for chromium production from ferrochromium powder, 3: dissociation behaviour of chromium nitride. Metallurgical Transactions B Vol: 20B April 1989 C-96, C-98.
18. A.W. Kirby and D.J. Fray, 1989. Possible route for chromium production from ferrochromium powder, 2: removal of iron from nitrided ferrochromium by leaching. Metallurgical Transactions B Vol: 20B April 1989, C-89, C-95
19. A.W. Kirby and D.J. Fray, 1989. Upgrading Ferrochromium to Chromium by Nitriding, Leaching and Dissociation. Metallurgical Transaction B Vol: 20B, April 1989, 219-226

20. A.W.Kirby and D.J.Fray, 1989. Possible route for Chromium production from ferrochromium powder, 1: nitriding, Metallurgical Transaction B Vol: 18B February 1989, page: C33- C40.
21. R.G.Colters and G.R. Belton, 1984. High Temperature Thermodynamic Properties of the Chromium Carbides Cr_7C_3 and Cr_3C_2 Determined Using a Galvanic Cell Technique. Metallurgical Transactions B Vol: 15B, September 1984, page: 517-521.
22. Metals Handbook, Vol.8, Metallography, Structures and phase diagrams.
23. Physical Chemistry of Metals, Lawrence Darken, Robert Gurry, 1953 International Student Edition, Page: 372-395, 396-421
24. T.Ya. Kosolapova, USSR, 1971, Karbides : Properties, production and Applications Page: 18-28-39-45-54-147-153-236-246.
25. Metallurgical Transactions A Vol 20A, August 1989, Page: 1561-1563 Carbide Stability Diagrams in 2.25 Cr-1 Mo Steels.
26. Wall,H. (Germany). "Effect of nitrocarborizing and subsequent oxidation on properties of parts. Metalloved. Term. Obrab. Met. 1991 (7), 9-10 (Russ)
27. El Gammal, Tarek; Yostos, Badr, El Sabbahy, Fawzy Nagy "Nitrogen pick-up of steels through a plasma process". (Inst. Eisen huettenkd., RWTH, Aachen, Germany), Steel Res. 1992, 63 (6), 234-41 (Eng).

Y.E. YUSSEF
 LABORANTARION MEMEZA

ÖZGEÇMİŞ :

- 1968 İstanbul doğumlu
- 1987 İstanbul Kadıköy Anadolu Lisesi mezunu
- 1987 - 91 Yıldız Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü
Lisans Programı mezunu
- 1991 - .. Yıldız Teknik Üniversitesi
Yüksek Lisans Metalurji Anabilim Dalı'na giriş

Bitirme Tezi

Konusu Dökümde Akıcılığın Metalurjik ve Konstraktif
Yoldan Arttırılması

Yabancı

Dilleri İngilizce ve Almanca