

## Dubleks Paslanmaz Çeliklerin Kaynağında Yayınabilir Hidrojenin Deneysel Tayini

Ramazan KAÇAR

*Karaelmas Üniversitesi, Karabük Teknik Eğitim Fakültesi,  
Karabük-TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 05.04.2000

### Özet

Çeliklerin kaynağında hidrojen kırılabilirliği riski, birbirleri ile ilgili bazı faktörlerle bağıntılıdır. Bunlardan en önemlisi kaynak ilave metalinden kaynaklanan hidrojendir. Kırılabilirliğe izin verilmeyen bir kaynak tasarımında, kaynak yönteminde kullanılan kaynak ilave metalindeki hidrojen miktarını standart bir metotla tayin etmek gerekir. Bu çalışmada, ferritik çeliklerin kaynak metalindeki hidrojen miktarını tayin etmede kullanılan ölçüm metotlarından, Oerlikon/Yanaco hidrojen gaz analiz metodu üzerinde değişiklik yapılarak dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen çıkışının zaman ve sıcaklık ile ilişkisi 200, 400, 600 ve 950°C'de deneysel olarak araştırılmış ve İngiliz standardı (BS 6693) esas alınarak teorik olarak hesaplanmıştır.

Kaynak metalinden yayınabilen hidrojen çıkışının 400°C'de 24 saat süren bir ısı işleminden sonra tamamlandığı teorik ve deneysel olarak bulunmuştur. Sonuç olarak dubleks paslanmaz çeliklerin kaynağında uzun dönem için potansiyel tehlike oluşturabilecek olan yayınabilen hidrojen miktarı Oerlikon/Yanaco metodunda değişiklik yapılarak kolayca belirlenebilir.

**Anahtar Sözcükler:** Dubleks paslanmaz çelik, Hidrojen difüzyonu, Hidrojen ölçümü, Oerlikon/Yanaco metodu

## Determination of Diffusible Hydrogen in Duplex Stainless Steel Welds

### Abstract

The risk of hydrogen cracking in steel welds depends on a number of interrelated factors, the most important of which is the hydrogen content that originates from the welding consumable. In designing a welding procedure to avoid cracking, it is necessary to define the hydrogen level associated with a given welding consumable, using standard methods. In this study, the Oerlikon/Yanaco hydrogen gas analysis method, which is widely used to determine the hydrogen content of ordinary ferritic steel welds, was modified, and thus the time-temperature relationship of hydrogen evolution from duplex stainless steel weld metal at 200, 400, 600 and 950°C was investigated experimentally and determined theoretically on the basis of BS 6693 samples.

It was found that diffusible hydrogen evolution from weld metal heated at 400°C for 24 hours was completed experimentally and theoretically. In conclusion, the diffusible hydrogen amount which is potentially hazardous in the long term in duplex stainless steel weld metal can be easily determined by modification of the Oerlikon/Yanaco methods.

**Key Words:** Duplex stainless steel, Diffusion of hydrogen, Hydrogen measurement, Oerlikon/Yanaco methods

## Giriş

Hidrojenin çeliklerin özellikleri üzerinde zararlı etkisi yıllardır bilinmektedir. Gecikmiş kırılma, soğuk kırılma ya da dikiş altı kırılma olarak da bilinen hidrojen kırılma kaynağı problem-leri içerisinde en önemlilerden birisidir. Hidrojen, ark kaynağında kaynak metaline ark bölgesinde ayrılan hidrojen bileşiklerinden yayılır. Hidrojen diğer elementlerin içerisinde en küçük çapta atoma sahip olduğu için demir içerisinde hemen çözünür ve oda sıcaklığında dahi yayılma yeteneğine sahiptir. Hidrojenin yayılabilirliği ve çözünürlüğü katılaştıran metalin kristal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır (Grong 1993).

Çift fazlı sistemlerde yayılma ve çözünabilirlik farklarından dolayı hidrojenin yapı içerisindeki yayılımını analiz etmek oldukça zordur. Dupleks paslanmaz çeliklerde de bu problem geçerlidir. Dupleks paslanmaz çeliklerin mikroyapısı ferrit matris tarafından sarılan ostenit tanelerinden oluşur. Dupleks paslanmaz kaynak metalinde ise kolon şeklindeki ferrit taneleri ana metal yüzeyine dik vaziyette uzanır. Dupleks paslanmaz çeliklerin kaynak işleminde hidrojen atomunun ferrit matris içerisindeki hızlı yayılımından dolayı ostenit tanelerine ulaşır ve yüksek çözünabilirliğinden dolayı ostenit taneleri içerisinde veya ferrit-ostenit tane sınırlarında yüksek miktarda hapsolünür. İçerisinde % 44 ostenit fazı bulunan bir dupleks paslanmaz çelikte hidrojen yayılımının ferritik çeliklere oranla 400 kat fazla olduğu belirtilmiştir (Turnbull ve Hutchings 1994).

Deney parçalarındaki hidrojen oranının teorik olarak bilinmesi deneysel verilerin yorumlanmasına temel oluşturur. Malzemedeki hidrojenin yayılma katsayısı bulunduğu ortam için çok önemlidir. Ferritik paslanmaz çelikler (AL 29-4-2) de 25°C'de hidrojenin yayılma katsayısı  $1,1 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, ostenitik paslanmaz çeliklerden (AISI 301) de ise 25 °C'de  $3,1 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s olarak belirtilmiştir (Fekken ve arkadaşları 1986, Jargelius ve Fan Cun-Gan 1991, Perng ve Altsteter 1987, Porter ve Easterling 1992). Hidrojenin bu paslanmaz çeliklerdeki farklı yayılma katsayısı dupleks paslanmaz çeliklerin yayılma katsayısının açıklanmasında önemli bir faktör olarak düşünülür. Dupleks paslanmaz çeliklerin yapısı ferrit ve ostenit fazlarının kombinasyonundan oluştuğu için bu çeliklerde hidrojenin atomunun yayılma katsayısı ferritik ve ostenitik paslanmaz çeliklerin arasındadır. Dupleks paslanmaz çeliklerin karmaşık

mikroyapısından dolayı hidrojen atomunun yayılma katsayısı Sentance (1991) tarafından Arrhenius denkleminde yararlanılarak belirtilmiştir.

$$D = 2.5 \times 10^{-7} \exp(-40160/R \times T) \quad (1)$$

Bu eşitlikte; D: Yayılma katsayısı (cm<sup>2</sup> /s), D<sub>0</sub>: Yayılma sabiti (cm<sup>2</sup>/s), Q: Aktivasyon enerjisi (J/mol), R: gaz sabiti, (8,314 J / mol K) T: mutlak sıcaklıktır (°K).

Hidrojen atomunun üç değişik paslanmaz çelik malzemede farklı sıcaklık ve sürelerdeki yayılma mesafesi basitçe Einstein denkleminde yararlanılarak hesaplanabilir.

$$X \cong \sqrt{2Dt} \quad (2)$$

Bu denklemde; X: hidrojen atomunun yayılma mesafesi (cm), D: hidrojenin yayılma katsayısı (cm<sup>2</sup> / s), t: zaman (s).

Ferritik çeliklerin kaynak metalindeki yayılabilen hidrojeni deneysel olarak ölçmek için İngiltere de standart bir metod geliştirilmiştir (BS 6693: 1988). Bu standart metodun temelini; plaka malzeme üzerine yapılan tek dikiş kaynak metalinden çıkan hidrojeni, oda sıcaklığında, bir cam tüp içerisindeki cıva üzerinde 14-21 gün biriktirme esası oluşturur. Cıvanın insan sağlığına zararlı etkisinden ve ölçüm zamanının uzun olmasından dolayı Oerlikon/Yanaco hidrojen gaz kromatografi adı verilen bir metod geliştirilmiştir. Bu metotta kaynak metalinden hidrojen çıkışı 150°C'de 6 saat gibi kısa sürede tamamlanmaktadır.

White ve arkadaşlarına göre (1992) ferritik çeliklerin kaynak metalinden hidrojen çıkışı standart cıva yönteminde 14-21 günde tamamlandığı için, dupleks paslanmaz çelik kaynak metalinden oda sıcaklığında hidrojen çıkışı 21 gün hacimsel olarak izlenmiştir. Standart sıcaklık ve basıncıdaki 100 g kaynak metalindeki hidrojen çıkışı çok düşük bulunmuştur (yaklaşık olarak 100 g kaynak metalinde 0.1 - 0.2 ml). Ayrıca Oerlikon/Yanaco metodu kullanılarak 150°C'de 12 günde ölçülen hidrojenin önemsiz bir miktarda olduğu bulunmuştur (Walker ve Gooch 1991).

Hidrojenin çelik içerisindeki yayılımını sıcaklığa bağımlı olarak artar. Fakat Oerlikon/Yanaco hidrojen gaz analiz cihazının ısıtıcı bloğunun maksimum kullanılabileceği sıcaklık 200°C olduğundan dupleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojeni ölçmek için yüksek sıcaklıkta çalışan bir sistem gereklidir. Bu amaçla, kaynaklı deney

parçasının silika veya pyrex cam ile kapsülendirilip daha sonrada vakumlanıp yalıtılması düşünülmüş, bu şekilde deney parçasının yüksek sıcaklıklarda ısı işlem görmesi mümkün olmuştur. Böylece yüksek sıcaklıklarda deney parçasından hidrojen çıkışının tamamlanması ve kapsül içerisinde toplanması sağlanmıştır. Daha sonra bu kapsül Oerlikon/Yanaco hidrojen gaz analiz cihazının numune tutucusu içerisinde kırılarak dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden çıkacak hidrojen belirlenmiştir.

Literatürde buna benzer çalışmaların yapıldığı görülmüştür. 2205 dubleks kaynak metalindeki hidrojen çıkışının zaman ve sıcaklıkla ilişkisi ilk önce Lundin ve arkadaşları (1992) tarafından AWS standardı kullanılarak araştırılmıştır. Hidrojen miktarının 950°C ve 600°C sıcaklıkta 1-4 saat süren ısı işlem sonucunda tekrar edebilir değerlere ulaştığı belirtilmiştir. Benzer bir çalışmada Kuroda ve Lundin (1994) tarafından yapılmış ve bu sıcaklıklarda aynı sonuçların 30 dakika süreli ısı işlem neticesinde elde edildiği belirtilmiştir. Bir başka çalışmada Kikucki ve arkadaşları (1992) tarafından yapılmış ve bu sıcaklıklarda hidrojen çıkışının tekrar edilebilir yakın değerlere ulaştığı ancak miktarının artan ısı işlem süresi ile azaldığı belirtilmiştir. Van der Mee ve arkadaşları (1994) tarafından yürütülmüş bir çalışmada ise dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojenin Oerlikon/Yanaco gaz analiz cihazı ile ölçülebilmesi için 400°C'de 72 saat süren bir ısı işlem gerektirdiği belirtilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar bir uyumsuzluk içerisindedir. Bunu ortadan kaldırmak için bu çalışmada, ferritik çeliklerin kaynak metalindeki hidrojen miktarını hızlı bir şekilde tayin etmede kullanılan ölçüm metotlarından, Oerlikon/Yanaco hidrojen gaz analiz cihazı üzerinde değişiklik yapılarak öncelikle yüksek sıcaklıkta çalışabilecek bir sistem geliştirilmiş ve daha sonra bu sistemden yararlanılarak dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen çıkışının sıcaklık ve zaman ile ilişkisi 200, 400, 600 ve 950°C'de farklı sürelerde deneysel olarak araştırılmış ve İngiliz standardı (BS 6693) esas alınarak teorik olarak hesaplanmıştır.

## Deneyel Metot ve Malzemeler

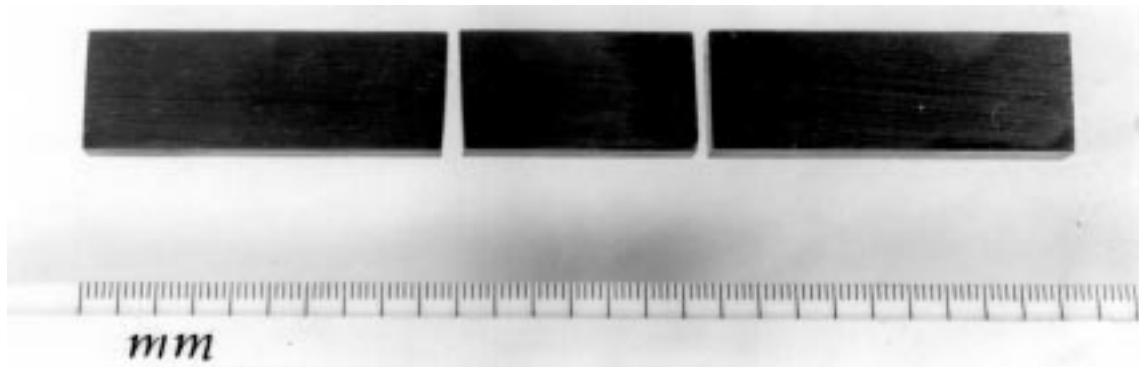
### Deney parçaları

Deneyel işlemlerde kullanılacak üçlü deney parçası BS:6693 (1988) standardına göre kimyasal bileşimlerinde % 0,02 karbon ve % 0,06'dan fazla kükürt içermeyen 2205 tip dubleks paslanmaz çelik plakadan kesilmiş ve frezede işlenerek hazırlanmıştır. Deney parçalarının kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

Deneyel işlemlerde kullanılacak deney parçası Şekil 1'de görüldüğü gibi üç kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; başlangıç, merkez ve bitiş kısımlarından meydana gelmektedir.

**Tablo 1.** Ana metalin kimyasal bileşimi

Kimyasal bileşim (% Ağırlık)							
Karbon	Manganez	Silisyum	Kükürt	Fosfor	Krom	Nikel	Molibden
0,022	1,29	0,42	< 0,003	0,015	21,56	5,65	2,97



**Şekil 1.** BS 6693 deney parçaları

Başlangıç ve bitiş kısımlarının boyutları 10 x 15 x 40 mm, merkez kısmının ise 10 x 15 x 30 mm dir. Deney parçaları kullanılmadan önce, 1000°C sıcaklıkta bir saat vakum işlemine tabi tutularak ana metaldeki hidrojen gazı alınmış ve daha sonra yüzeyleri oksitlerden arındırılmak için zımpara ile parlatılmıştır. Her bir merkez deney parçası arka tarafından numaralandırılarak, ağırlığı onbinde bir gram hassasiyetinde bir terazi ile tartılmıştır.

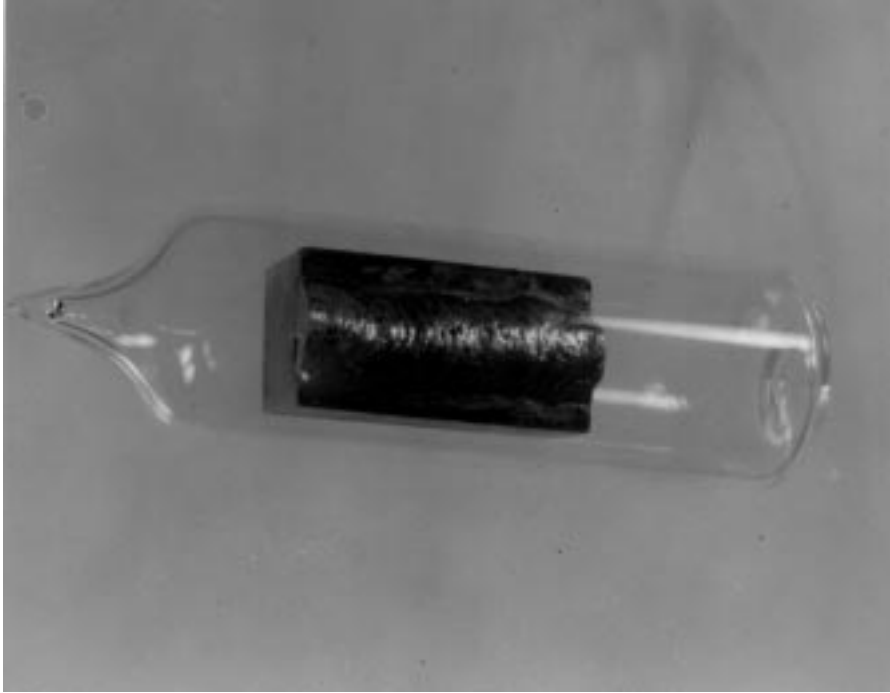
#### Elektrik ark kaynak elektrodu ve kaynak dikişinin çekilmesi

Bu çalışmada BS 2493 (1985) yayınabilir hidrojen tayini testi, standardının önerilerine uygun, 4 mm çaplı Ultramet 2205 rutil tip ticari dubleks paslanmaz çelik elektrik ark kaynak elektrodu kullanılmıştır. Kaynak işlemi, BS 2493’de belirtildiği gibi üretici firmanın önerdiği maksimum kaynak akımından, 15 Amper düşük kaynak akımı kullanılmıştır. Daha sonra üçlü deney parçası BS 6693’te belirtildiği gibi hazırlık yapılarak kaynatılmıştır. Kaynak işlemi esnasında kaynak hızı, merkez deney parçası üzerine gelecek deposit kaynak metali ağırlığı  $\approx 4$  g olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaynak işlemi tamamlandığında deney parçası suda

soğutulduktan sonra sıvı azotun içerisinde bekletilmiştir. Kaynak dikişinin yüzeyindeki curular temizlendikten sonra merkez deney parçası diğerlerinden kırılarak ayrılmıştır. Kaynaklı merkez deney parçası daha sonra sıvı azotun içerisinde analiz için bekletilmiştir.

#### Kaynaklı deney parçasının silika ve pyrex cam ile kapsüllemesi

Dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden yayınabilen hidrojen çıkışının yüksek sıcaklıkta tamamlanabilmesi için kaynak metali silika ve pyrex cam kullanılarak ayrı ayrı kapsüllemiştir. Bu amaçla iç çapı 20 ve dış çapı 22 mm olan silika tüp veya pyrex cam kullanılmıştır. Tüpün bir ağzı oksii-asetilen alevinde kapatıldıktan sonra deney parçası silika veya pyrex tüpün içerisine yerleştirilmiş ve tüpün diğer ağzı alevde boyun verecek şekilde çekilmiştir. Tüp daha sonra boyun kısmının ağzından vakum pompasına bağlanarak içerisindeki hava  $10^{-2}$ mbar oranında boşaltıldıktan sonra tüpün ucu oksii-asetilen alevi ile sızdırmaz bir şekilde kapatılmıştır. Silika ile kapsüllemiş bir deney parçası Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Silika ile kapsüllemiş bir deney parçası

### Silika veya pyrex cam ile kapsüllenmiş deney parçasına ısıl işlem uygulanması

Silika ve pyrex cam tüple kapsüllenmiş deney parçalarının 400°C, 600°C ve 950°C sıcaklıkta bekletilmesi için normal bir ısıl işlem fırını kullanılmıştır. Fırın içerisinde adı geçen sıcaklıkta kaynak metalinden hidrojen çıkışının tamamlanması için farklı sürelerde bekletilmiştir. Daha sonra silika tüp oda sıcaklığına kadar suda, pyrex cam ise havada soğutulmuştur.

Daha önce belirtildiği gibi Oerlikon/Yanaco gaz analiz cihazının ısıtıcı bloğu normalde 150°C sıcaklıkta kullanılmasına elverişli olmasına rağmen deney parçalarının bazıları 200°C'de 6 saatten 100 saate kadar değişen sürelerde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu cihaz 100 saatten fazla bu sıcaklıkta tutulmadığı için daha uzun süre ısıl işleme tabi tutulacak deney parçaları silika ve pyrex cam ile kapsüllendikten sonra fırında ısıl işleme tabi tutulmuşlardır.

### Yayınabilen hidrojenin oerlikon\yanaco gaz kromatografi yöntemi ile ölçümü

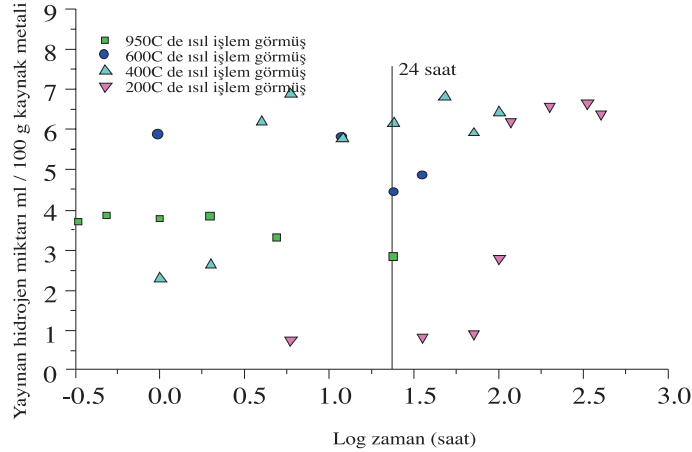
Kaynak metalindeki yayınabilen hidrojenin ölçülmesi için çeşitli cihazlar geliştirilmiştir. Bu cihazlardan en çok kullanılanlarından biri Oerlikon/Yanaco hidrojen gaz analiz cihazıdır. 200°C, 400°C, 600°C ve 950°C sıcaklıkta farklı sürelerde ısıl işlem gören deney parçaları Oerlikon/Yanaco hidrojen gaz analiz cihazının AWS tip 108 mm boyunda ve

40 mm çapında numune tutucusuna yerleştirildikten sonra tutucunun içerisine iki dakika süre akan argon gazı verilerek, argon atmosferi ile analiz cihazına bağlanmıştır. Analiz işlemine geçmeden önce çalışma sıcaklığı ve ortamın basıncı ölçülerek sıcaklık ve basınç ayarlama tablosundan cihazın kalibrasyonu yapılmış ve tutucu içerisindeki silika veya pyrex kapsül, cihazın numune tutucusu elde sallanarak kırılmıştır. Tüp içerisinde biriken hidrojen gazı argon gazı yardımıyla analiz cihazından geçirilerek kaynak metalindeki yayınabilen hidrojen miktarı standart sıcaklık ve basınçta ml olarak ölçülmüştür. 200°C'de 100 saatten az ısıl işleme tabi tutulan deney parçaları ise kapsüllenmeden direkt olarak cihazın numune tutucusu içerisine yerleştirilmiş daha sonra argon atmosferinde iki dakika tutulduktan sonra ısıl işlem uygulanmıştır. Daha sonra kaynak metalindeki hidrojen miktarı normal bilinen yolla ölçülmüştür.

### Bulgular

#### Dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinde hidrojen çıkışının sıcaklık ve zaman ilişkisinin tayini

Kaynak metalindeki hidrojen gazının yayınımlı, sıcaklık ve zaman ilişkili bir işlem olduğu için dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen çıkışı öncelikle 950°C sıcaklıkta tayin edilmiştir. 950°C'de farklı sürelerde hidrojen çıkışları Tablo 2 ve sonuçlarda grafiksel olarak Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Dupleks kaynak metalinden zamana bağlı olarak çeşitli sıcaklıklarda hidrojen çıkışı

**Tablo 2.** 950°C'de analiz edilen deney parçaları verileri

Numune no	Başlangıç ağırlık g	Deposit ağırlık g	H ml / 100 g	Şartlar
1	35,1468	3,5972	3,67	950°C de 20 dakika
2	35,3632	4,1831	3,83	950°C de 30 dakika
3	34,8919	3,5652	3,70	950°C de 60 dakika
4	33,7335	4,7596	3,80	950°C de 120 dakika
5	33,7415	4,2205	3,23	950°C de 300 dakika
6	34,2440	4,5492	2,83	950°C de 1440 dakika

Dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden hidrojen çıkışı 950°C'de tekrar edilebilir bir sonuç vermediği için 600°C'de kaynak metalindeki hidrojenin zaman ve sıcaklıkla ilişkisi araştırılmıştır.

Bu amaçla dört deney parçası bu sıcaklıkta 1-36 saat arasında değişen sürelerde ısıtılma tabi tutulmuştur. Deney parçaları ile ilgili veriler Tablo 3, sonuçlarda grafiksel olarak Şekil 3'de gösterilmiştir.

**Tablo 3.** 600°C'de analiz edilen deney parçaları verileri

Numune no	Başlangıç ağırlık g	Deposit ağırlık g	H ml / 100 g	Şartlar
1	35,2036	4,0631	5,84	600°C de 1 saat
2	35,2506	3,7160	5,80	600°C de 12 saat
3	35,0219	4,7841	4,41	600°C de 24 saat
4	35,3387	4,2231	4,86	600°C de 36 saat

Tablo 3 ve Şekil 3'den görüldüğü gibi 600°C'de 1 saatlik ısıtılma işleminden sonra ölçülen hidrojen miktarı 5,84 ml'ye ulaşmıştır. Sonuçlar 950°C'deki hidrojen çıkışına oranla oldukça yüksektir.

Kaynak metalindeki hidrojen çıkışının sıcaklık ve zamanla ilişkisi daha sonra 400°C sıcaklıkta da

araştırılmıştır. Bu maksatla dokuz tane deney parçası hazırlanarak kapsüllendikten sonra fırında 1-100 arasında değişen sürelerde ısıtılma tabi tutulmuştur. Deney parçaları ile ilgili veriler Tablo 4'de ve sonuçlar grafiksel olarak Şekil 3'de gösterilmiştir.

**Tablo 4 .** 400°C'de dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden hidrojen çıkışı

Numune no	Başlangıç ağırlık g	Deposit ağırlık g	H ml / 100 g	Şartlar
1	35,0532	4,8848	2,28	400°C de 1 saat
2	34,8766	5,1754	2,60	400°C de 2 saat
3	35,4042	4,2960	6,17	400°C de 4 saat
4	34,0564	4,6593	6,85	400°C de 6 saat
5	35,1831	4,2384	5,75	400°C de 12 saat
6	35,3121	4,0728	6,13	400°C de 24 saat
7	35,3332	4,4176	6,79	400°C de 48 saat
8	35,3803	3,8033	5,89	400°C de 72 saat
9	35,3322	3,3892	6,42	400°C de 100 saat

Tablo 4 ve Şekil 3'den görüldüğü gibi dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden hidrojen çıkışı 24 saat sürelik ısıtılma uygulanmasından sonra tekrar edilebilir sonuç vermiştir. Literatürde daha önce kaynak metalinden bu sıcaklıkta hidrojen çıkışı için 72 saatlik bir ısıtılma süresine ihtiyaç duyulduğu belirtildiği için ilave bir çalışma daha yapılarak bizim uyguladığımız ısıtılma süresi ile onların ısıtılma

süresi karşılaştırılmıştır. Bunun için altı adet deney parçası hazırlanıp silika ile kapsüllendikten sonra üç tanesi 400°C'de 24 saat diğer üç tanesinde 400°C'de 72 saat süren ısıtılma tabi tutulmuştur. Deney parçaları ile ilgili veriler ve sonuçlar Tablo 5 ve Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo 5 ve 6'dan görüldüğü gibi kaynak metalinden çıkan hidrojen miktarının ortalamaları kabul

edilebilir sınırlar içerisinde (5,84 ml / 100 g 400°C'de 72 saat süren bir ısıtma işlemi, 6,26 ml / 100 g 400 °C'de 24 saat süren bir ısıtma işlemi sonucunda elde edilmiştir). Benzer bir sonuçta deney parçaları silika yerine pyrex cam ile kapsülendikten sonra alınmıştır.

Dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen çıkışının sıcaklık ve zamanla ilişkisi daha düşük sıcaklık olan 200°C'de tayin edilmiştir.

Bunun için sekiz tane deney parçası 6-400 saat arasında değişen sürelerde ısıtma işlemine tabi tutulmuşlardır. Deney parçaları ile ilgili veriler Tablo 7 sonuçları ise grafiksel olarak Şekil 3'de gösterilmiştir.

Tablo 7 ve Şekil 3'den görüldüğü gibi dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen çıkışı 200 °C'de 120 saatlik bir ısıtma işleminden sonra tekrar edilebilir bir sonuç vermiştir.

**Tablo 5.** Silika ile kapsülenip 400°C'de 72 saat ısıtma işlemi görmüş dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen miktarı

Numune No	Başlangıç ağırlık (g)	Son Ağırlık (g)	Deposit Ağırlık (g)	H ml / 100 g	Şartlar Silika ile kapsülenmiş
1	35,3663	39,1030	3,7367	5,52	400°C de 72 saat
2	35,2324	39,3311	4,0987	5,53	400°C de 72 saat
3	33,8685	37,5206	3,6521	6,48	400°C de 72 saat
Numune no	Kaynak metali ağırlığı g		Kaynak metalindeki hidrojen miktarı ml / 100 g		
1	3,7367		5,52		
2	4,0987		5,53		
3	3,6521		6,48		
Ortalama	3,82		5,84		
Standart sapma	0,24		0,55		
% hata	6,19		9,44		

**Tablo 6.** Silika ile kapsülenip 400°C'de 24 saat ısıtma işlemi görmüş dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen miktarı

Numune no	Başlangıç ağırlık (g)	Son Ağırlık (g)	Deposit Ağırlık (g)	H ml / 100 g	Şartlar Silika ile kapsülenmiş
4	35,0646	38,5652	3,5006	5,73	400°C de 24 saat
5	35,0330	39,1123	4,0793	5,63	400°C de 24 saat
6	35,2140	38,5687	3,3547	7,43	400°C de 24 saat
Numune no	Kaynak metali ağırlığı g		Kaynak metalindeki hidrojen miktarı ml / 100 g		
4	3,5006		5,73		
5	4,0793		5,63		
6	3,3547		7,43		
ortalama	3,64		6,26		
standart sapma	0,38		1,01		
% hata	10,51		16,15		

### Dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden hidrojen yayılımının teorik olarak hesaplanması

BS 6693 standardının deney parçasındaki kaynak dikşinden hidrojen atomunun yayılımı ile atmosfere çıkabilmesi için alması gereken yol yaklaşık olarak 5 mm dir. Hidrojen atomunun üç değişik paslanmaz çelik malzemede farklı sıcaklık ve sürelerdeki

yayılımı mesafesi basitçe denklem 1 ve 2 den ve literatürdeki verilerden yararlanılarak hesaplanmış ve sonuçları Tablo 8'de gösterilmiştir.

### Hidrojen miktarını ölçmek için seçilen metodun tekrar edilebilirliği

Kaynak metalindeki hidrojeni ölçmek için deney

parçalarına uygulanan 400°C'de 24 saat süren ısı işlemin yeniden tekrar edilebilir bir metot olup olmadığını test etmek için sekiz deney parçası daha hazırlanarak pyrex cam ile kapsüllendikten sonra

400°C'de 24 saat süren ısı işleme tabi tutularak daha sonra Oerlikon/Yanaco hidrojen gaz analiz cihazında analiz edilmiştir. Deney ile ilgili veriler ve sonuçlar Tablo 9'da gösterilmiştir.

**Tablo 7.** 200°C'de dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden hidrojen çıkışı

Numune no	Başlangıç ağırlık g	Deposit ağırlık g	H ml / 100 g	Şartlar
1	34,7694	3,2140	0,74	200°C de 6 saat (O/Y)
2	35,4094	3,9895	0,82	200°C de 36 saat (O/Y)
3	34,6010	4,0866	0,89	200°C de 72 saat (O/Y)
4	34,8916	3,5412	2,77	200°C de 100 saat (O/Y)
5	35,8578	4,2202	6,19	200°C de 120 saat
6	35,2525	3,2090	6,57	200°C de 200 saat
7	34,9209	4,1338	6,64	200°C de 332 saat
8	35,8124	4,0596	6,37	200°C de 400 saat

**Tablo 8.** Paslanmaz çeliklerde hidrojen yayını

Isıl işlem süresi	Hidrojen atomunun yayını mesafesi ( mm)		
	Ferritik paslanmaz çelik AL 29-4-2	Ostenitik paslanmaz çelik AISI 301	Dubleks paslanmaz çelik 2205
400°C' de 24 saat	39,6 mm	3,27 mm	5,73 mm
400°C' de 4 saat	-	-	2,34 mm
950°C' de 1 saat	-	-	2,29 mm

Tablo 9'dan görülebildiği gibi kaynak metalindeki hidrojen miktarı 100 g kaynak metalinde 5,10 - 7,10 ml arasında değişmektedir. Ortalama hidrojen miktarı, standart sapma ve % hata kabul edilebilir sınırlar içerisinde (  $\pm$  % 20).

Deney parçalarının bu yöntemle analizinden sonra kaynak metalinde hidrojen kalıp kalmadığını araştırmak için önceden hali hazırda analiz edilmiş iki deney parçası yeniden pyrex cam ile kapsüllendikten sonra seçilen bu metotla tekrar analiz edilmiştir. Deney parçaları ile ilgili veriler ve sonuçlar Tablo 10'da gösterilmiştir.

Tablo 10'dan görülebildiği gibi seçilen metotla deney parçalarının analizinden sonra kalan hidrojen çok önemsiz bir miktardadır.

### Bulguların Değerlendirilmesi

#### Dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinde hidrojen çıkışının sıcaklık ve zamanla ilişkisinin tayini

Hidrojen yayını sıcaklık ve zaman bağımlı bir işlem olduğu için 950°C sıcaklıkta kaynak metalin-

den hidrojen çıkışının minimum zamanda tamamlanacağı düşünülmüştür. Tablo 2 ve Şekil 3'den görüldüğü gibi 950°C sıcaklıkta ölçülen hidrojen miktarı 30 dakikalık ısı işlem süresi neticesinde maksimum 3,83 ml'ye ulaşmıştır. Isıl işlem süresinin artması ile birlikte hidrojen miktarının düştüğü görülmektedir. Literatürde benzer sonuçlar verilmesine rağmen Tablo 8'den görüldüğü gibi hesaplanan teorik veriler dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen yayını miktarının tamamlanması için 950°C'de 1 saatten daha uzun süre ısı işleme gerek duyulmaktadır.

600°C'de de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 3'den görüldüğü gibi, 600°C'de 1 saatlik ısı işleminden sonra hidrojen miktarı 5,84 ml'ye ulaşmıştır. Daha uzun süren ısı işlem neticesinde ise aynı 950°C'de olduğu gibi hidrojen miktarında bir azalma görülmüştür. Ancak sonuçlar 950°C'de ölçülen hidrojen miktarına oranla oldukça yüksektir. Bu sonuçlar 950°C'de hidrojen çıkışının tamamlanmadığını veya kaynak metalinden çıkan hidrojenin ısı işlem sırasında kaybolduğunu göstermektedir. Bu yüksek sıcaklıkta hidrojenin silika ve pyrex cam ile reaksiyona girerek azaldığı düşünülmektedir.



Hidrojen miktarındaki benzer azalmanın 1 saatlik ısıtım işleminden sonra olduğu Lundin ve arkadaşları (1992), Kikucki ve arkadaşları (1992) ve Kurodo ve Lundin (1994) tarafından da belirtilmiştir. Kurodo ve Lundin (1994) bu sıcaklıklarda silika ile hidrojen arasında bir reaksiyon olabileceğini veya hidrojenin silika tüpün duvarlarından sızmış ola-

bileceğini veya karbonun hidrojenle birleşerek  $CH_4$  oluşturabileceğini belirtmişlerdir.

Bu sebeplerden dolayı bu sonuçlar sunu göstermiştir ki  $950\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $600\text{ }^\circ\text{C}$  gibi yüksek sıcaklıklarda Oerlikon/Yanaco yöntemi ile dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki yayınabilir hidrojen ölçümü güvenilir sonuç vermez.

**Tablo 9.** Kaynaktaki hidrojeni ölçebilmek için seçilen yöntemin yeniden tekrar edilebilirliği.

Numune no	Başlangıç ağırlık (g)	Son Ağırlık (g)	Deposit Ağırlık (g)	H ml / 100 g	Şartlar
1	34,7923	38,1435	3,3512	5,73	$400\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat
2	35,0090	38,5795	3,5705	7,01	$400\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat
3	34,3076	38,3093	4,0017	5,10	$400\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat
4	35,0542	38,4975	3,4433	7,81	$400\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat
5	35,0619	38,6540	3,5930	6,36	$400\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat
6	35,5868	39,0875	3,5007	6,88	$400\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat
7	35,5909	38,9635	3,3726	6,42	$400\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat
8	35,1923	38,3230	3,1297	7,10	$400\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat
		Kaynak metali ağırlığı g		Kaynak metalindeki hidrojen miktarı ml / 100 g	
ortalama		3,50		6,55	
standart sapma		0,25		0,85	
% hata		7,20		13	

**Tablo 10.** Seçilen yöntemle analiz edilen deney parçasının yeniden analizi.

Numune no	Başlangıç ağırlık (g)	Son Ağırlık (g)	Deposit Ağırlık (g)	H ml / 100 g	Şartlar
1	35,5868	39,0875	3,5007	0,66	$400\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat
2	35,0885	39,2048	4,1163	0,56	$400\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat

Tablo 4 ve Şekil 3'den görüldüğü gibi dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden hidrojen çıkışının deneysel olarak tekrar edilebilir değerlere ulaşılabilmesi için  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de en az 4 saatlik bir ısıtım işlemine gerek duyulmaktadır. Ancak Tablo 8'den görüldüğü gibi teorik hesaplamalar, BS 6693 standardı dubleks paslanmaz çelik deney parçasının kaynak metalindeki hidrojenin  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık olarak 5 mm yayınabilmesi için 24 saatlik bir ısıtım işlemine gerek duyulduğunu, 4 saatlik bir ısıtım işleminin yeterli olmayacağını göstermiştir. Tablo 4 ve Şekil 3 deki  $400\text{ }^\circ\text{C}$  deki 4 saatlik ısıtım işleminden sonra elde edilen deneysel verilerin tekrar edilebilir değerlere ulaşmasının nedeni olarak kaynak dikişinin hızlı soğumasından dolayı kaynak metali mikroyapısındaki ferrit miktarının ostenite oranla daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hidrojenin ferrit içerisindeki yayınımlı ostenite oranla daha hızlı olduğu için

elde edilen deneysel veriler  $400\text{ }^\circ\text{C}$  4 saatlik ısıtım işleminden sonra tekrar edilebilir değerlere ulaşmasına rağmen % 50 ferrit ve % 50 ostenit içeren bir mikroyapıda bu süre teorik olarak yeterli gelmemiş (Tablo 8) ve deneysel olarak da yeterli olmayacağı düşünülmektedir. Bunun için dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen analizinin yapılabilmesi için  $400\text{ }^\circ\text{C}$  24 saatlik bir ısıtım işleminin yapılması uygun bulunmuştur.

Daha öncede belirtildiği gibi buna benzer bir çalışmada dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojenin Oerlikon/Yanaco gaz analiz cihazı ile ölçülebilmesi için  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 72 saatlik bir ısıtım işlemi gerektirdiği belirtilmiştir. Bunun için deneysel çalışmada bu ihtimal araştırılmış ve BS 6693 deney parçası için 24 saatlik bir ısıtım işleminin yeterli olacağı bulunmuştur (Tablo 5 ve Tablo 6). Teorik hesaplamalarda bu tezi doğrulanmaktadır (Tablo 8).

Ayrıca bu yöntemin tekrar edilebilirlik testinde

tablo 9'dan görüldüğü gibi 100 g kaynak metalindeki hidrojen miktarı 5,10 - 7,10 ml arasında değişmektedir. Ortalama hidrojen miktarı, standart sapma ve % hata kabul edilebilir sınırlar içerisindedir (  $\pm$  % 20). Ayrıca dubleks kaynak metaline 400°C'de 24 saatlik bir ısı işlem uygulandıktan sonra kaynak metalinde kalan hidrojenin önemsiz bir miktarda olduğu bulunmuştur (Tablo 10). Bu sonuç dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen miktarının basitçe Oerlikon/Yanaco cihazından yararlanılarak ölçülebileceğini göstermektedir.

Tablo 7'den görüldüğü gibi deney parçalarının silika veya pyrex cam ile kapsüllenmeden doğrudan Oerlikon /Yanaco hidrojen gaz analiz cihazında 200°C'de 100 saat kadar süren ısı işlem görme neticesinde elde edilen sonuçlar oldukça düşüktür. Bu da deney parçalarının standart Oerlikon/Yanaco yöntemine oranla normalden daha uzun süre bekletilmesine rağmen hidrojen çıkışının tamamlanmadığı veya ısı işlem süresince cihazın numune tutucusunun plastik contasından hidrojen gazının sızdığı ihtimalini gözönüne getirmektedir.

Oerlikon/Yanaco gaz analiz cihazının numune tutucusundan 200 °C'de ısı işlem sırasında hidrojen gazının kaybolmasından dolayı dubleks kaynak metalindeki yayınabilir hidrojen ölçümü için uygun olmadığı bulunmuştur. Dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden hidrojen çıkışının tamamlanması için 200°C'de en az 120 saatlik bir ısı işlem gereklidir. Bu işlem Oerlikon/Yanaco metodunda değişiklik yapılmadan ve deney parçaları silika veya pyrex cam ile kapsüllenmeden gerçekleştirilemez. Kapsüllenen deney parçalarının ısı işleminin ise uzun süre almasından dolayı dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki yayınabilir hidrojeni ölçmek için bu yöntem verimli bulunmamıştır.

## Sonuç ve Öneriler

Yapılan deneysel çalışmalar şunu göstermiştir

ki 950°C ve 600°C gibi yüksek sıcaklıklarda Oerlikon/Yanaco yöntemi ile dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki yayınabilir hidrojen ölçümü güvenilir sonuç vermez. Yapılan teorik hesaplama ise 950°C'de 1 saatlik ısı işlem süresinin literatürdeki sonuçların aksine yetmeyeceğini göstermiştir.

Dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden hidrojen çıkışının tamamlanması için 200°C'de en az 120 saat süren bir ısı işlem gereklidir. Bu işlem için standart ferritik çeliklerin kaynak metalindeki hidrojeni hızlı bir şekilde ölçmede kullanılan Oerlikon/Yanaco metodu küçük bir değişiklik yapılmadan kullanılamaz.

Bütün teorik ve deneysel veriler dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojeni Oerlikon/Yanaco cihazından yararlanarak ölçmek için en uygun ısı işlem süresinin 400°C'de 24 saat olduğunu göstermiştir. Oerlikon/Yanaco metodunda küçük bir değişiklik yapılarak dubleks paslanmaz çelik kaynak metalindeki hidrojen ekonomik ve kısa sürede ölçülebilir. Bu da hidrojen kırılabilirliği riskinden kaçınmak için kaynak metalinden gelen hidrojeni belirlemede endüstriye büyük kazançlar sağlayacaktır.

Dubleks paslanmaz çelik kaynak metalinden çıkan hidrojeni Oerlikon/Yanaco cihazında analiz etmeden önce 200 ve 400°C gibi sıcaklıklarda toplamak için silika yerine daha ekonomik olan pyrex cam kullanılabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda camın ergime derecesinin düşük olmasından dolayı silika kullanılmalıdır.

## Teşekkür

Bu deneysel çalışma Leeds Üniversitesi Malzeme okulunda Karaelmas Üniversitesinin sağlamış olduğu burs neticesinde yürütülmüştür. Adı geçen kuruluşlara finansman ve desteklerinden dolayı teşekkür edilir.

## Kaynaklar

Altstetter. C.J., Perng. T.P., "Comparison of hydrogen gas embrittlement of austenitic and ferritic stainless steels", Metallurgical Transactions A, 18A, 123-134, 1987.

Low alloy steel electrodes for manual metal arc welding, British Standards Institution. BS 2493:1985.

"Diffusible hydrogen determination in ferritic steel weld metal", British Standards Institution. BS 6693:Parts 1-5: 1988.

Easterling. K.E, Porter. D.A., "Phase Transformations In Metals And Alloys", Second Edition, Published by Chapman & Hall, 1992.

Cun-Gan F., Jargelius R.F.A., "The influence of hydrogen on the mechanical properties and microstructure on stainless steels", Proceedings of International Conference on Stainless Steels, Chiba, 692-699, 1991.

Fekken U, Van Nassau L., Vermey M., "Hydro-

- gen induced cracking in austenitic ferritic stainless steel", Proc. Duplex stainless steels'86 conference, The Hague, Netherlands, 268-279, 1986.
- Gee. R., Tongue. R. White. D., "A study of the significance of measured values of diffusible hydrogen at low levels", Proc. 3rd International Conference on Trends in Welding Research, Tennessee, June 1992.
- Gooch. T.G., Walker. R.A., "Hydrogen cracking of welds in duplex stainless steel", Proc. Duplex Stainless Steel'91 Conference, Beaune, France, 2, 1053-1063, 1991.
- Grong Q, Metallurgical Modelling of Welding, The Institute of Materials, London, 1993.
- Hutchings R.B., Turnbull A., "Analysis of hydrogen atom transport in a two phase alloy", Materials Science and Engineering, 177A, 161-171, 1994.
- Kikuchi. Y, Khan. K.K., Lundin. C.D., "Measurement of diffusible hydrogen content and hydrogen effects on the cracking potential of duplex stainless steel weldments (part 1)", Transaction of Japan Welding Research Institute, 20(2), 95-104 1992.
- Kurado T., Khan K.K., Lundin. C.D., Qiao. P., Wang Y., Zhou G., "Measurement of diffusible hydrogen and hydrogen effects on the weldability of 2205/2209 Duplex stainless steel", Proceedings of the 3rd International Conference on Trends in Welding Research, Gatlinburg, Tennessee, USA, ASM International, 743-749, 1-5, 1992.
- Kuroda. T., Lundin. C.D., "Hydrogen cracking of duplex stainless steel weldment", Japan Society Material Science, 43 (488), 562-566, 1994.
- Sentance. P., "Hydrogen embrittlement of cold worked duplex stainless steel oil field tubulars", Proc. Duplex Stainless Steel'91 Conference, Beaune, France, 2, 895-903, 1991.
- Van der Mee. V., Meelkeer. H., Van Nassau. L., "How to avoid hydrogen cracking in super duplex stainless steel weldments", 4th International Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow, Scotland, 1, Paper 119, 13-16 November 1994.