İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

175821

# BORLAMA VE NİTROKARBÜRLEME YÜZEY İŞLEMLERİNİN CAM AMBALAJ ÜRETİMİNDE KULLANILAN DÖKME DEMİR KALIPLARIN PERFORMANSINA ETKİLERİ

**DOKTORA TEZİ**
**Y. Müh. C. Fahir ARISOY**
**(506972005 )**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Eylül 2005**
**Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Kasım 2005**

| | |
|---|---|
| **Tez Danışmanı :** | **Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN** |
| **Diğer Jüri Üyeleri** | **Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)** |
| | **Prof.Dr. Enver OKTAY (İ.Ü.)** |
| | **Prof.Dr. Niyazi ERUSLU (İ.T.Ü.)** |
| | **Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)** |

**KASIM 2005**

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince her türlü yardımlarını benden esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN' e teşekkürlerimi borç bilirim. Tez izleme komitemde yer alarak değerli fikir ve önerileri ile tezimin oluşmasına katkıda bulunan değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve değerli hocam Prof. Dr. Enver OKTAY' a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda laboratuvar imkanlarından yararlandığım Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. Cam Araştırma Merkezi yönetici ve çalışanlarına ve örneklerimin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Ferrodöküm San. Tic. A. Ş. yönetici ve çalışanlarına, Assab Korkmaz Çelik San. Tic. A. Ş. ısıl işlem bölümü yönetici ve çalışanlarına ve Alper Isıl İşlem San. Tic. A.Ş. firması yönetici ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince maddi ve manevi her türlü desteği veren değerli aileme ve tüm İ.T.Ü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü üyelerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2005 C. Fahir ARISOY

İÇİNDEKİLER


| | | |
|---|---|---|
| ÖNSÖZ | | ii |
| KISALTMALAR | | vii |
| TABLO LİSTESİ | | viii |
| ŞEKİL LİSTESİ | | ix |
| SEMBOL LİSTESİ | | xviii |
| ÖZET | | xix |
| SUMMARY | | xxii |
| 1. GİRİŞ | | 1 |
| 2. CAM | | 3 |
| 3. CAM AMBALAJ | | 9 |
| 3.1 | Cam Ambalaj Üretim Yöntemleri | 10 |
| 3.2 | Cam Üretiminde Kullanılan Kalıplar ve Aksesuar Parçaları | 12 |
| 3.3 | Üfleme - Üfleme Prosesi | 14 |
| 3.4 | Presleme - Üfleme Prosesi | 15 |
| 3.5 | Dar boyunlu Presleme- Üfleme prosesi | 16 |
| 4. CAM KALIPLARININ SAHİP OLMASI İSTENEN ÖZELLİKLERİ | | 17 |
| 5. CAM ÜRETİMİ KALIPLARINDA KULLANILAN MALZEMELER | | 19 |
| 5.1 | Paslanmaz Çelik Kalıp Malzemeleri | 20 |
| 5.2 | Bakır Esaslı Aluminyum Bronzu Kalıp Malzemeleri | 20 |
| 5.3 | Nikel Esaslı Kalıp Alaşımları | 21 |
| 5.4 | Seramik Esaslı Kalıp Malzemeleri | 21 |
| 5.5 | Dökme Demir Kalıp Malzemeleri | 21 |
| 6. DÖKME DEMİRLER | | 22 |

**6.1 Gri Dökme Demirler** 26

**6.2 Küresel Grafitli Dökme Demirler** 30

**6.3 Dökme Demir Cam Üretimi Kalıp Malzemelerinde Aranan Özelliklerin Sağlanması** 32

6.3.1 Kokil Döküm 33
6.3.2 Alaşım Elementleri 35
6.3.3 Isıl İşlem 35

**6.4 Isıl iletkenlik** 36

**7. CAM ÜRETİMİ KALIPLARININ ÜRETİM KOŞULLARI ALTINDAKİ DAVRANIŞI** 42

**7.1 Dökme Demir Cam Üretimi Kalıplarında Oluşan Hasarlar** 47

7.1.1 Karıncalanma 47
7.1.2 Pürüzlenme 48
7.1.3 Peteklenme: 49
7.1.4 Isıl Şok Hasarları 50
7.1.5 Yüzey Bozulmaları 50
7.1.6 Tufalleşme ve Büyüme 50
7.1.7 Boyutsal Farklılaşmalar 52
7.1.8 Cam Metal Yapışması 53

**8. OKSİDASYON** 54

**9. AŞINMA** 61

**10. CAM METAL ARASINDAKİ ETKİLEŞMELER** 66

**10.1 Cam-Metal Arayüzeyinde Islatma ve Yayılma** 66

**10.2 Cam-Metal Arayüzeyinde Meydana Gelen Reaksiyonlar ve Adhezyon** 71

10.2.1 Demirin Havadaki Oksijenle Oksitlenmesi 75
10.2.2 Demirin Camdaki Sodyum Tarafından Oksitlenmesi 75
10.2.3 Demir İyonlarının Camdaki Sodyum Tarafından Oksitlenmesi 77

**10.3 Cam Metal Yapışması** 81

**11. CAM ÜRETİMİNDE KULLANILAN METAL KALIPLARA UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ** 84

**12. TERMOKİMSAYAL ISIL İŞLEMLER** 86

**12.1 Sementasyon** **86**

12.1.1 Kutu Sementasyonu 87
12.1.2 Tuz Banyosu Sementasyonu 87
12.1.3 Gaz Sementasyon 87
12.1.4 Akışkan Yatak Sementasyonu 88
12.1.5 Vakum Sementasyonu 89
12.1.6 Plazma Semenasyon 89

**12.2 Karbonitrasyon** **89**

12.2.1 Tuz banyosu karbonitrasyonu 89
12.2.2 Gaz karbonitrasyon 90

**12.3 Nitrasyon** **90**

12.3.1 Gaz nitrasyon 90
12.3.2 Plazma Nitrasyon 91

**12.4 Nitrokarbürleme** **91**

**12.5 Borlama** **93**

12.5.1 Kutu Borlama 96
12.5.2 Pasta Borlama 97
12.5.3 Sıvı Borlama 97
12.5.3.1 Elektrolitik Sıvı Borlama 98
12.5.3.2 Elektrolizle Sıvı Borlama 98
12.5.4 Gaz Borlama 98

**12.6 Metal Difüzyonu** **99**

**13. DENEYSEL ÇALIŞMALAR** **100**

**13.1 Deneylerde Kullanılan Cihazlar** **100**

**13.2 Deney Örnekleri ve Hazırlanması** **101**

13.2.1 Örneklerin Nitrokarbürizasyonu 105
13.2.2 Örneklerin Borlanması 110

**13.3 Deneyler Sonuçlar ve İrdeleme** **112**

13.3.1 Üretim Koşullarına Benzer Koşullarda Performans Deneyleri 112
13.3.1.1 Mikroyapı ve Yüzey Özelliklerindeki Değişimler 116
13.3.1.2 Sertlik Ölçümü Sonuçları 121
13.3.1.3 X-Işınları Difraksiyon Analizi Sonuçları 125

13.3.1.4 Oluşan Hasarlar ve Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışmaları 126
13.3.2 TG-DTA Analizleri ve Sonuçları 136
13.3.3 Metal - Cam Yüzey Islatma Deneyleri ve Sonuçları 140
13.3.4 Metal - Cam Etkileşimlerinin Kimyasal Analizlerle Belirlenmesi 145
**14. SONUÇLAR VE GENEL İRDELEME 148**
**15. GENEL SONUÇLAR 153**
**KAYNAKLAR 156**
**EKLER 162**
**ÖZGEÇMİŞ 186**

## KISALTMALAR

**CE** : Karbon Eşdeğeri
**GPI** : Glass Packaging Institute
**IS** : Individual Section
**CVD** : Chemical Vapor Deposition

## TABLO LİSTESİ

**Sayfa No**

**Tablo 2.1.** Üç ana cam grubuna ait bileşimler..... 6
**Tablo 2.2.** E-camı, tungsten (sızdırmazlık) camı ve sodyum-direnç camlarının genel bileşimleri..... 7
**Tablo 2.3.** Üç ana cam grubuna ait farklı çalışma sıcaklıkları..... 8
**Tablo 6.1.** Farklı tiplerdeki alaşımsız dökme demirlerin bileşim değerleri..... 25
**Tablo 6.2.** Gri Dökme Demirlerin Ana Yapılarına Göre Sertlik Değerleri..... 29
**Tablo 6.3.** İkincil elementlerin grafit yapısına etkileri..... 30
**Tablo 6.4.** Sfero dökme demirlerin ana yapılarına göre sertlik değerleri..... 31
**Tablo 6.5.** Cam üretiminde kullanılan gri dökme demirler ve bazı özellikleri..... 33
**Tablo 6.6.** Farklı miktarlarda karbon içeren bazı çeliklerin. sıcaklığa bağlı olarak belirlenmiş ısıl iletkenlik değerleri..... 38
**Tablo 6.7.** Çeliklerde manganez içeriğinin ısıl iletkenliğe etkisi..... 38
**Tablo 6.8.** Yaygın olarak kullanılan bazı dökme demirlerin. kimyasal bileşimleri ve ısıl iletkenlik katsayıları..... 39
**Tablo 6.9.** Farklı grafit şekillerinin. ısıl iletkenliğe etkisi..... 40
**Tablo 6.10.** Dökme demirlerde yeralan yapıların bazı ısıl iletkenlik değerleri..... 41
**Tablo 9.1.** Cam üretimi kalıp malzemesi olarak kullanılan farklı dökme demir örnekleri ve bunların bazı özellikleri..... 64
**Tablo 10.1.** Yüzey gerilimi ölçüm yöntemleri..... 69
**Tablo 12.1.** Gaz sementasyonunda yaygın olarak kullanılan gaz atmosferi..... 88
**Tablo 12.2.** Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlemlerle ve sert malzemelerle karşılaştırılması..... 94
**Tablo 13.1.** Çalışmalarda kullanılan dökme demir malzemelerin kimyasal bileşimleri ve bazı özellikleri..... 101
**Tablo 13.2.** Alaşımlı dökme demir örneklerin kokil yüzeyinden itibaren kesit boyunca ölçülen sertlik değerleri, HRB..... 103
**Tablo 13.3.** Cam-metal etkileşmelerinde kullanılan cam örneğin bileşimi..... 104
**Tablo 13.4.** A tipi ve alaşımlı dökme demir örneklere uygulanan nitrokarbürizasyon işlemleri..... 105
**Tablo 13.5.** Dökme demirlere uygulanan nitrokarbürizasyon işleminde kullanılan farklı işlem koşulları ve elde edilen sertlik derinlikleri..... 110
**Tablo 13.6.** Üç farklı örneğin ıslatma açısı ölçümlerinde elde edilen açı değerleri..... 142
**Tablo 13.7.** 750°C 'de Ar atmosferinde yüzey işlemsiz, borlanmış ve nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin farklı sürelerle camla teması sonunda camda bulunan Fe miktarları..... 147

## ŞEKİL LİSTESİ

**Sayfa No**

**Şekil 2.1.** Zachariasen' e göre silisin atomsal yapısının a) kristal yapıdaki ve b) camsı yapıdaki temsili iki boyutlu resimleri. ..... 4
**Şekil 2.2.** Warre ve Biscoe' ye göre sodyum silikat camlarının iki boyutlu temsili resmi. ..... 5
**Şekil 2.3.** Kitlesel cam üretiminde kullanılan camın sıcaklık-viskozite ilişkisi. ..... 8
**Şekil 3.1:** Tipik bir cam ambalaj örneği ve bazı özellikleri ..... 10
**Şekil 3.2.** I.S. Makinası ..... 12
**Şekil 3.3.** Cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıp ve aksesuarları. ..... 13
**Şekil 3.4.** Üfleme - üfleme prosesi ..... 15
**Şekil 3.5.** Presleme - üfleme prosesi. ..... 15
**Şekil 5.1.** Yaygın olarak kullanılan bazı cam kalıbı alaşımlarının ısıl geçirgenliklerin sıcaklıkla değişimi. ..... 19
**Şekil 6.1.** (a) Fe- $Fe_3C$ faz diyagram faz diyagramı. ..... 23
**Şekil 6.2.** Kararlı demir ve karbon eşitliğini gösteren Fe-C faz diyagramı (düz çizgiler) ve bu diyagram üzerinde gösterilmiş kararsız Fe-$Fe_3C$ diyagramı (kesikli çizgiler). ..... 23
**Şekil 6.3.** Farklı dökme demirlere ait şematik mikroyapı görüntüleri (a) gri dökme demir (b) beyaz dökme demir (c) temper dökme demir (d) küresel grafitli dökme demir (e) vermiküler dökme demir. ..... 25
**Şekil 6.4.** Farklı ısıl işlemler uygulanmış bazı dökme demirlere ait mikroyapılar: (a) Beyaz dökme demir ısıl işlemden önce (× 100). (b) grafit küreleri ve ferritik matris içerisinde yer alan küçük MnS inklüzyonları ile ferritik temper dökme demir (× 200). (c) Temper martensitik yapı oluşturması için mekanik işlem görmüş perlitik temper dökme demir (× 500). (d) Ferritik matrisli tavlanmış sfero dökme demir (× 250). (e) Tavlama işlemi görmemiş, feritik matris (beyaz) içerisinde, perlitik yapı (koyu renkli bölgeler) gösteren küresel grafitli dökme demir (× 250). (f) Normalizasyon sonrası perlitik matriste küresel grafitli dökme demir (× 250). ..... 26
**Şekil 6.5.** (a) Lamel grafitli dökme demirde yapı içinde yer alan grafit lamellerinin temsili resmi ve (b) lamel grafitli dökme demirin mikro yapısı (x100) ..... 27
**Şekil 6.6.** ASTM A 247 'ye göre gri dökme demirlerde oluşan farklı grafit yapıları (x100). ..... 28
**Şekil 6.7.** ASTM A 247 ye göre grafit uzunlukları (x100). ..... 29
**Şekil 6.8.** Farklı derecelerde küreselleşmiş küresel dökme demir örnekleri: a) %99 küreselleşmiş b) %80 küreselleşmiş c) %50 küreselleşmiş. ..... 30
**Şekil 6.9.** Temperlenmiş küresel grafitli dökme demir yapıları: a) tam temperlenmiş ferritik yapı (x100), b)kısmen temperlenmiş perlitik ve ferritik yapı (x100), c) normalize perlitik yapı (x500). ..... 31

**Şekil 6.10.** Farklı lamel grafit tiplerinin oluştuğu karakteristik soğuma eğrileri. TE ötektik sıcaklığını belirtmektedir..... 34
**Şekil 6.11.** C ve Si miktarlarının mikroyapıya etkisi..... 35
**Şekil 6.12.** Dökme demirlere uygulanan bazı ısıl işlemler..... 36
**Şekil 6.13.** Bazı elementlerin demirin ısıl iletkenliğine olan etkileri..... 37
**Şekil 6.14.** Çelikte ısıl iletkenlik katsayısı ile alaşım elementlerinden W. Ni. Cr ve Mn arasındaki ilişki..... 37
**Şekil 6.15.** Çelik, sfero dökme demir ve lamel grafitli dökme demir içerisinde ısının düzlemsel olarak ilerleyişinin temsili resmi (ısı akışı ok yönündedir)..... 40
**Şekil 6.16.** Grafit yapısındaki küreleşmenin ısıl iletkenliğe ve elektrik iletkenliğe etkisi..... 41
**Şekil 7.1.** Soğutma uygulanan mandrenin cam damlası ile temas koşulları..... 42
**Şekil 7.2.** Mandren içerisinde hava kanalında oluşan hava akışı çizgilerinin 2 boyutlu modeli ve oluşan yavaşlamalar (yatay çizgilerdeki kesiklikler yavaşlamayı göstermektedir)..... 43
**Şekil 7.3.** Farklı temas sürelerine göre cam ve metal kalıpta arayüzeyden iibaren sıcaklık profili..... 44
**Şekil 7.4.** I.S. makinesinde üretim yapan kalıp parçalarının çalışma kademelerindeki yüzey sıcalıkları a) ebişörün üst kısmı b) ebişörün alt kısmı c) tampon..... 45
**Şekil 7.5.** I.S. makinesinde üretim yapan kalıp parçalarının çalışma kademelerindeki yüzey sıcalıkları a) müldebak b) finisör kalıbı yan yüzeyi c) müldefon..... 46
**Şekil 7.6.** Cam ile temas yüzeyinde iri grafit tanelerinin neden olduğu oyuklanma..... 48
**Şekil.7.7.** Perlit ağları tarafından oluşan peteklenme a) siyahlar perlit, b ve c) beyazlar perlit..... 49
**Şekil 7.8.** Dökme demir yapısında lamel perlit yapısı..... 52
**Şekil 7.9.** Dökme demirde küresel perlitik yapı..... 52
**Şekil 8.1.** Ellingham Diyagramları..... 55
**Şekil 8.2.** 600 °C 'nin üstünde demir üzerinde oluşan oksit yapısı..... 57
**Şekil 8.3.** Çelik üzerinde oluşan tufalin kesitinin şematik yapısı..... 58
**Şekil 8.4.** Lamel grafitli dökme demirde yüzeydeki grafit lamellerinde meydana gelen oksidasyon..... 59
**Şekil 8.5.** Lamel grafitli dökme demirde oksidasyonun grafit lamelleri boyunca yüzeyden içeriye doğru ilerlemesi..... 59
**Şekil 8.6.** Anayapı içerisinde garafitler lamelleri ve tane sınırları boyunca oksidasyonun ilerleyişi (ok ile gösterilen bölgeler tane sınırlarıdır)..... 59
**Şekil 8.7.** Lamel grafitler ve demir tane sınırında oluşan demir oksitin geri şaçılmalı elektron mikroskopisi görüntüsü..... 60
**Şekil 9.1.** Çalışma koşulları ve aşınma türleri arasındaki ilişkiyi gösteren akış şeması..... 63
**Şekil 9.2.** Özellikleri Tablo 9.1 'de verilen farklı bileşimlerdeki dökme demirlerin nisbi oksidasyon hızları ve nisbi aşınma hızları arasındaki ilişki..... 65
**Şekil 10.1.** Gaz, sıvı ve katı fazların bir arada bulunduğu bir sistemde yüzey gerilimleri ve ıslatma açısı..... 67
**Şekil 10.2.** Bir katı - sıvı - gaz sisteminde oluşan temas açıları..... 67

**Şekil 10.3.** Sesil damla şekilleri ve oluşan etkin kuvvetlere göre a) ıslatma durumu b) ıslatmama durumu. ..... 70
**Şekil 10.4.** Metal cam arayüzeyinde meydana gelebilecek kimyasal bağ yapıları, a) cam yapısında çözünmeyen metal oksit yapısı ve her iki yanında oksjene doymuş metal ve cam yapısı, b) arayüzeyde oluşan oksit yapısı tek bir tabakası hariç tümüyle cam içerisinde çözünmekte, c) arayüzeyin metal oksitle doymuşlukta olmadığı durum. ..... 73
**Şekil 10.5.** Ergimiş cam damlası ile demir metalinin teması sırasında meydana gelen yapı. ..... 74
**Şekil 10.6.** Camdaki MeO aktivitasyon gradyeninin, oksit çözünürlüğü camda devam etmesi ile belirli bir kalınlık için değişimi a) oksit gardyenin yayınma ile genişlemesi b) arayüzeyde ısıtma ile yayınımın meydana gelmesi ve doymuşluğun kaybolması. ..... 74
**Şekil 10.7.** $Na_2O$-$SiO_2$-FeO üçlü faz diyagramı sisteminin eşsıcaklık eğrileri. Karelerle (□) belirtilen bileşim çizgileri $Na_2O.2SiO_2$ camında etkin olarak FeO, $Na_2O$ değişiminin olduğu hattı göstermektedir. ..... 80
**Şekil 10.8.** Islatma açılarının $Na_2Fe_xSi_2O_{5+x}$ serisi cam içerisinde çözünen FeO miktarına bağlı olarak değişimi (I nolu 10-8 atm basınç altında grafit tüp içerisinde ve II nolu alümina tüp içerisinde). ..... 81
**Şekil 10.9.** Farklı kalıp malzemeleri ile soda-kireç-silis camının ölçülen yapışma sıcaklıkları. ..... 82
**Şekil 10.10.** Ergimiş camın farklı yüzey özelliklerinde TiAlN kaplanmış CrNi çelik alaşımı ile oluşturduğu ayrılma kuvvetleri ve adhezyonun başladığı sıcaklıklar. ..... 83
**Şekil 12.1.** Yüksek karbonlu çelikte yüzeyde oluşan nitrokarbür yapısı[44]. ..... 92
**Şekil 12.2.** Farklı karbon bileşimlerine göre yüzeyde oluşan borür tabakalarının morfolojisi ve kalınlıkları. ..... 94
**Şekil 12.3.** Konvansiyonel borlama sırasında borür tabakasının oluşum mekanizması (a) Çekirdeklenme aşaması (b) ve (c) <001> oryantasyonunda büyüme aşaması ..... 95
**Şekil 12.4.** Lia ve Van' ın çalışmaları ile oluşturulan Fe-B ikili faz diygramları. ..... 95
**Şekil 13.1.** Bir yüzeyi kokil olan kalıba dökülerek çil uygulanmış alaşımlı dökme demir örnekte kokil yüzeyden itibaren kesit boyunca ölçülen sertlik değerleri. ..... 103
**Şekil 13.2.** A tipi gri dökme demirin kesitinden alınan iki ayrı büyütmedeki mikroyapı görüntüsü (%5 nitalle dağlanmış). ..... 104
**Şekil 13.3.** D tipi alaşımlı dökme demirin kesitinden alınan iki ayrı büyütmedeki mikroyapı görüntüsü (%5 nitalle dağlanmış). ..... 104
**Şekil 13.4.** 7.5 saat + 13 saatlik iki kademe nitrokarbürizasyon işlemi görmüş A tipi gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış). ..... 106
**Şekil 13.5.** 10 saat + 13 saatlik iki kademe nitrokarbürizasyon işlemi görmüş A tipi gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış). ..... 106
**Şekil 13.6.** 7.5 saat + 13 saatlik iki kademe nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite

ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış). ..... 106
**Şekil 13.7.** 10 saat + 13 saatlik iki kademe nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış). ..... 107
**Şekil 13.8.** 7.5 saat + 13 saatlik ve 10 saat + 13 saatlik iki kademe nitrokarbürizasyon işlemi görmüş A tipi gri dökme demir ve alaşımlı dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden itibaren kesit boyunca alınmış mikrosertlik değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu sertlik profili. ..... 108
**Şekil 13.9.** Akışkan yatakta 6 saat nitrokarbürizasyon işlemi görmüş A tipi gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış). ..... 108
**Şekil 13.10.** Akışkan yatakta 6 saat nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış). . 109
**Şekil 13.11.** Akışkan yatakta 6 saat nitrokarbürizasyon işlemi görmüş A tipi gri dökme demirin ve alaşımlı dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden itibaren kesit boyunca alınmış mikrosertlik değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu sertlik profilleri ..... 109
**Şekil 13.12.** Borlanmış A tipi gri dökme demirin borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü. ..... 111
**Şekil 13.13.** Borlanmış alaşımlı gri dökme demirin borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü. ..... 111
**Şekil 13.14.** Borlanmış A tipi gri dökme demirin ve alaşımlı dökme demirin borürlü yüzeyinden itibaren içeriye doğru kesiti boyunca alınmış mikrosertlik değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu sertlik profili. ..... 111
**Şekil 13.15.** Cam metal yüzey teması performans deneylerinde kullanılan bilgisayar destekli pnömatik deney düzeneginin resmi (a) ve taşıyıcı kola monte edilmiş haldeki örnek (b) ..... 114
**Şekil 13.16.** Cam metal yüzey teması performans deneylerinde kullanılan bilgisayar destekli deney düzeneğinin şekli ve ana bileşenleri. ..... 115
**Şekil 13.17.** Peformans deneyleri süreçlerinde yüzeyi borlanmış alaşımlı dökme demir örnekte bulunan termal çift üzerinden, örneğin 6000-7000 çevrim aralığında 50 saniyelik bir süre için okunan sıcaklık değerleri. 115
**Şekil 13.18.** Borlanmış A tipi gri dökme demirin yüzeyinden içeriye doğru alınan kesitte oluşmuş hasarlar. a) 1000 cevrim sonrası, b) 2000 çevrim sonrası, c) ve d) 4500 çevrim sonrası ..... 118
**Şekil 13.19.** Borlanmış A tipi gri dökme demirin yüzeyinde grafitlerin yüzeye açıldığı alanlarda yoğunlaşan oksidasyon ve aşınmaya ait iki farklı bölgeden alınmış fotoğraf ..... 118
**Şekil 13.20.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 10000 çevrim sonunda yüzeyinin genel görünümü ve yüzeye yapışmış cam parçacıkları. ..... 119
**Şekil 13.21.** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 8000 çevrim sonunda yüzey yapısı a) köşelerde oluşan oksitli tabakanın dökülmesi b) dökülen oksit tabakalarının yarattığı boşluk ve yapıya penetre olmuş cam parçacığı. ..... 120

**Şekil 13.22.** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demire ait 5000 çevrim cam-metal temas deneyi sonundaki yüzeyinin fotoğrafı. ..... 120
**Şekil 13.23.** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demirin 5000 çevrim sonunda yüzeyinde oluşan ısıl yorulma hasarı. ..... 121
**Şekil 13.24.** Borlanmış alaşımlı dökme demir ile yapılan performans deneylerinde 10000 çevrim sonunda cam yüzeyinde oluşan demir oksit kalıntıları ..... 121
**Şekil 13.25.** Borlanmış A tipi dökme demirin deneylerden önceki ve 1000, 3500, 5000 ve 7000 çevrim sonunda elde edilen mikrosertlik dağılımlarına ait eğriler. ..... 122
**Şekil 13.26.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin deneylerden önceki ve 1000, 3500, 5000, 7000, 10000 çevrim sonunda elde edilen mikrosertlik dağılımlarına ait eğriler. ..... 123
**Şekil 13.27.** Nitrokarbürlenmiş Alaşımlı dökme demirin deneylerden önceki ve 1000, 2000, 3000, 4000, 6000 ve 8000 çevrim sonunda elde edilen mikrosertlik dağılımlarına ait eğriler. ..... 123
**Şekil 13.28.** Yüzeyi işlemsiz alaşımlı dökme demirin deneylerden önceki ve 1000, 2000 ve 5000 çevrim sonunda elde edilen mikrosertlik dağılımlarına ait eğriler. ..... 124
**Şekil 13.29.** Borlanmış A tipi gri dökme demir örneğin performans deneyleri sonunda oluşan hasarların borürlü yüzeyinden kesit alınarak elde edilen SEM görüntüleri. ..... 127
**Şekil 13.30.** Borlanmış A tipi gri dökme demir örneğin performans deneyleri sonunda yüzeyininde oluşan aşınma ve iç bölgelerdeki mikro çatlaklar. ..... 128
**Şekil 13.31.** Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 5000 çevrim sonunda yüzeyinden alınan kesite ait SEM görüntüsü ve yüzeyde oluşan tabaka. ..... 128
**Şekil 13.32.** Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 10000 çevrim sonunda yüzeyinden alınan kesit görüntüsü ve noktasal EDS analizi. ..... 129
**Şekil 13.33.** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinden önceki yüzey yapısı. ..... 130
**Şekil 13.34.** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 4000 çevrim sonunda yüzeyinden alınan kesite ait SEM görüntüsü ve yüzeyde oluşan tabaka. ..... 130
**Şekil 13.35.** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 8000 çevrim sonunda yüzeyinden alınan kesite ait SEM görüntüsü ve yüzeyin altında oluşan hasara yakın bölgede noktasal EDS analizi ..... 131
**Şekil 13.36.** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneyleri öncesi alınan kesitinde SEM görüntüsü. ..... 132
**Şekil 13.37.** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 3000 çevrim sonunda alınan kesitinde SEM fotoğrafı. ..... 132
**Şekil 13.38.** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 3000 çevrim sonunda alınan kesitinde SEM fotoğrafı. ..... 133

**Şekil 13.39.** Yüzeyde oluşan camsı fazın a)topoğrafik, b)bileşimsel SEM görüntüsü. ..... 134
**Şekil 13.40.** Örnek yüzeyinde oluşan camsı fazın EDS analizi ve analizin alındığı bölgeye ait fotoğraf. ..... 135
**Şekil 13.41.** Alaşımlı dökme demirin TG-DTA analizi ..... 137
**Şekil 13.42.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin TG-DTA analizi ..... 138
**Şekil 13.43.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin TG-DTA analizi sonunda örnekte oluşan heterojen yüzey ve boroksit tabakası. ..... 138
**Şekil 13.44.** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin TG-DTA analizi ..... 139
**Şekil 13.45.** Deneylerde kullanılan katı sıvı gaz sisteminde oluşan ıslatma açılarının ölçümlerini belirlemek amacıyla oluşturulmuş atmosfer kontrollü deney düzeneğine ait fotoğraf. ..... 140
**Şekil 13.46.** Deneylerde kullanılan katı sıvı gaz sisteminde oluşan ıslatma açılarının ölçümlerini belirlemek amacıyla oluşturulmuş atmosfer kontrollü deney düzeneği ve bileşenleri. ..... 141
**Şekil 13.47.** Örneklerin farklı fırın atmosferlerinde ıslatma açılarının sıcaklıkla değişimi. ..... 143
**Şekil 13.48.** Hava atmosferi şartlarında yapılan ıslatma deneylerinde gazlaşma oluşumu ve yayılma a) alaşımlı dökme demir 1000°C, b) borlanmış alaşımlı dökme demir 850°C, c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir 1000°C. ..... 144
**Şekil 13.49.** Argon gaz atmosferi şartlarında yapılan ıslatma deneylerinde, gazlaşma oluşumu ve yayılma a) alaşımlı dökme demir 1000°C, b) borlanmış alaşımlı dökme demir 1050°C (gazlaşma yok), c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir 1000°C. ..... 144
**Şekil 13.50.** Normal hava atmosferinde 950°C de 1 saat süre ile temas halinde bekletilen alaşımlı dökme demir-cam örneklerin kesitinden alınan SEM fotoğrafı ve çizgisel EDS analizileri, a) EDS analiz çizgisi b)Toplu elementel analiz sonucu, c) Fe, d) Na, e) Ca, f) O, g)Si ..... 146
**Şekil 13.51.** Ar atmosferinde 750°C 'de alaşımlı dökme demirle temas halinde olan cam örneğin yüzeyindeki kirlenme.a) yüzey işlemsiz b) borlanmış ..... 147
**Şekil B. 1.** Borlanmış A tipi gri dökme demirin borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü. ..... 162
**Şekil B. 2.** Borlanmış A tipi gri dökme demirin 1000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü. ..... 162
**Şekil B. 3.** Borlanmış A tipi gri dökme demirin 2000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü. ..... 162
**Şekil B. 4.** Borlanmış A tipi gri dökme demirin 3000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü. ..... 163
**Şekil B. 5.** Borlanmış A tipi gri dökme demirin 4500 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü. ..... 163
**Şekil B. 6.** Borlanmış A tipi gri dökme demirin 7000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü. ..... 163

**Şekil B. 7.** Borlanmış Alaşımlı dökme demirin borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü. ..... 164
**Şekil B. 8.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 1000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü. ..... 164
**Şekil B. 9.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 3500 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü. ..... 164
**Şekil B. 10.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 5000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü. ..... 165
**Şekil B. 11.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 7500 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü. ..... 165
**Şekil B. 12.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 10000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü. ..... 165
**Şekil B. 13.** Akışkan yatakta 6 saat nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış). . 166
**Şekil B. 14.** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 1000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü ..... 166
**Şekil B. 15.** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 2000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü ..... 166
**Şekil B. 16.** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 4000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü ..... 167
**Şekil B. 17.** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 6000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü ..... 167
**Şekil B. 18.** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 8000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü ..... 167
**Şekil B. 19.** Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirin 1000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü ..... 168
**Şekil B. 20.** Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirin 2000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü ..... 168
**Şekil B. 21.** Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirin 5000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikroyapı görüntüsü ..... 168
**Şekil B. 22.** Borlanmış A tipi dökme demirin performans deneylerinde 7000 çevrim sonunda camla temas eden yüzeyinden alınan x–ışınları difraksiyon paterni ..... 169
**Şekil B. 23.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin borlanmış yüzeyinin x–ışınları difraksiyon paterni ..... 169

**Şekil B. 24.** Borlanmış alaşımlı dökme demirin performans deneylerinde 10000 çevrim sonunda camla temas eden yüzeyinden alınan x–ışınları difraksiyon paterni..... 170
**Şekil B. 25.** Nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı dökme demirin performans deneyleri öncesi yüzeyden elde edilen x–ışınları paterni... 170
**Şekil B. 26.** Nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı dökme demirin performans deneylerinde 8000 çevrim sonunda yüzeyinden elde edilen x–ışınları paterni..... 171
**Şekil B. 27.** Yüzey işlemi görmemiş alaşımlı dökme demirin performans deneylerinde 5000 çevrim sonunda yüzeyinden elde edilen x–ışınları paterni..... 171
**Şekil B. 28.** Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin 700°C de 30 dakika fırında bekletilmesi sonucunda yüzeyde oluşan yapıya ait x–ışınları paterni..... 172
**Şekil B. 29.** Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 5000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi..... 173
**Şekil B. 30.** Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 10000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi..... 174
**Şekil B. 31.** Yüzeyi nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin performans deneyleriöncesi yüzeyinden alınan kesitinde çizgisel EDS analizi..... 175
**Şekil B. 32.** Yüzeyi nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 4000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi..... 176
**Şekil B. 33.** Yüzeyi nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 8000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi..... 177
**Şekil B. 34.** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneyleri öncesi alınan kesitinde çizgisel EDS analizi..... 178
**Şekil B. 35.** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 3000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi. ..... 179
**Şekil B. 36.** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 5000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi. ..... 180
**Şekil B. 37.** Argon gaz atmosferinde 600°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 181
**Şekil B. 38.** Argon gaz atmosferinde 650°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 181
**Şekil B. 39.** Argon gaz atmosferinde 700°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 181
**Şekil B. 40.** Argon gaz atmosferinde 750°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 181
**Şekil B. 41.** Argon gaz atmosferinde 800°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 182

**Şekil B. 42.** Argon gaz atmosferinde 850°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 182
**Şekil B. 43.** Argon gaz atmosferinde 900°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 182
**Şekil B. 44.** Argon gaz atmosferinde 950°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma ..... 182
**Şekil B. 45.** Argon gaz atmosferinde 1000°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma ..... 183
**Şekil B. 46.** Argon gaz atmosferinde 1050°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma ..... 183
**Şekil B. 47.** Normal hava atmosferinde 600°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 183
**Şekil B. 48.** Normal hava atmosferinde 650°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 183
**Şekil B. 49.** Normal hava atmosferinde 700°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 184
**Şekil B. 50.** Normal hava atmosferinde 750°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 184
**Şekil B. 51.** Normal hava atmosferinde 800°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 184
**Şekil B. 52.** Normal hava atmosferinde 850°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir. ..... 184
**Şekil B. 53.** Normal hava atmosferinde 900°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma. ..... 185
**Şekil B. 54.** Normal hava atmosferinde 950°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma. ..... 185
**Şekil B. 55.** Normal hava atmosferinde 1000°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma b) borlanmış alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma..... 185

## SEMBOL LİSTESİ

| | |
|---|---|
| **T** | : Sıcaklık |
| **CE** | : Karbon Eşdeğeri |
| **η** | : Viskozite |
| **λ** | : Isıl İletkenlik Katsayısı |
| **ΔG** | : Serbest Enerji Değişimi |
| **γ** | : Arayüzey Enerjisi |
| **Θ** | : Temas Açısı |
| a | : Aktivite Katsayısı |

# BORLAMA VE NİTROKARBÜRLEME YÜZEY İŞLEMLERİNİN CAM AMBALAJ ÜRETİMİNDE KULLANILAN DÖKME DEMİR KALIPLARIN PERFORMANSINA ETKİLERİ

## ÖZET

Cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıplar, havada yüksek sıcaklıktaki ergimiş camla temas ederek ürüne şekil vermektedir. Ergimiş cam ile temas eden kalıpların çalışma yüzeyleri mekanik gerilmelere ve ısıl çevrimlere maruz kalmaktadır. Bu etkilerle kalıp yüzeylerinde meydana gelen hasarlar, kalıpların kullanım ömürlerini sınırlar ve mamul kalitesini bozar.

Cam ambalaj üretimi kalıbı malzemelerinden beklenen özellikleri sağlayan kalıp metalleri arasında en ucuz ve kolay şekil verilebilen malzemeler gri dökme demirlerdir. Ancak bu kalıp malzemelerinin kalıp özelliklerinin geliştirilmesine yönelik olarak, farklı yüzey işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, termokimyasal borlama ve nitrokarbürleme işlemlerinin, cam ambalaj üretiminde kalıp malzemesi olarak kullanılan gri dökme demirlerin kullanım ömürlerine etkileri, cam üretimi kalıbı yüzeylerinde sıcak camın temasının etkisi ve meydana gelen hasarların oluşum mekanizmaları incelenmiştir.

Termokimyasal borlama ve nitrokarbürleme uygulamaları ile oluşturulan dökme demir örnekler laboratuvar ortamında, üretim koşullarına benzer şartlar oluşturularak, karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Metal-sıvı cam etkileşmesini sağlamak amacıyla, bir düzeneğin taşıyıcı koluna bağlı olan dökme demir örnekler, taşıyıcı kolun fırın içerisine aşağıya doğru hareketi ile ergimiş cam banyosuna temas ettirilmiş ve bir miktar bastırılarak camla temas halinde bir süre bekletilmiş, ardından yukarıya doğru hareket eden kolla sıvı camdan ayrılan dökme demir örnek fırından dışarı çıkarılmış ve belirli bir süre üflenen basınçlı hava ile soğutulmuştur. Hava üfleme işlemi bittiği anda bu hareket, sırası ile yeniden tekrarlanmış ve aynı hareketin tekrarlanması ile çevrimsel deney süreçleri sağlanmıştır. Bir çevrimi oluşturan bu hareket önceden belirlenen çevrim sayılarına ulaşılıncaya dek sürdürülerek, belirli çevrim sayılarında cam teması sağlanan örnekler deney düzeneğinden alınarak yüzey özellikleri karakterize edilmiştir.

Vakum fırınında 575 °C 'deki nitrokarbürleme işlemleriyle deneylere hazırlanan A tipi alaşımsız dökme demirde yüzey sertlik değeri ve sert tabaka kalınlığı alaşımlı dökme demire göre daha yüksektir. Sertlik değerleri ve sertlik derinlikleri artan işlem süreleri ile artmaktadır. Yüzeylerde oluşan sert tabaka grafit lamelleri ile kesintiye uğrayarak süreksizlik göstermektedir. Akışkan yataklı fırında 580°C 'deki

nitrokarbürleme işlemleriyle hazırlanan alaşımlı dökme demirde A tipi dökme demire göre daha yüksek yüzey sertliği değerlerine ulaşılmıştır.

Ar gazı atmosferinde 900°C 'de uygulanan borlama işlemleri ile A tipi dökme demir ve alaşımlı dökme demirlerde ulaşılan sert tabaka derinlikleri birbirine yakındır. Alaşımlı dökme demirde oluşan yüzey sertliği değeri A tipi dökme demire göre daha yüksektir.

Cam ambalaj üretimi koşullarına benzer koşullarda, yüzeyi borlanmış A tipi gri dökme demirde, iri grafit lamellerinin yüzeye açıldığı bölgelerde yoğun aşınmalar oluşmaktadır. Grafit lamellerinin yüzeye açıldığı bölgelerde, yüksek sıcaklıkta yanarak veya ergimiş camla teması sırasında yüzeyden koparak grafitsizleşmiş oyukların oluşması, kalıp yüzeyinde adhezif karakterli aşınmalarla malzeme kaybına yol açmaktadır.

Yüzeyi borlanmış A tipi gri dökme demirin başlangıç yüzeyinde FeB ve $Fe_2B$ olarak iki farklı borür tabakasının olması, özellikle kırılgan yapıdaki FeB fazının bulunduğu yüz bölgesinde borür tabakasından ayrılmalara yol açmaktadır. Metal yüzeyinin camla teması anında oluşan mekanik gerilimler hasar oluşumunu hızlandırmaktadır.

Yüzey işlemi yapılmış dökme demirlerde yüzey sertlik değerleri, cam ambalaj üretimi koşullarına benzer koşullardaki deney süreçlerinde, düşmektedir.

Cam ambalaj üretimi koşullarına benzer koşullardaki deneylerin sonunda, grafit yapısı daha ince olan borlanmış alaşımlı dökme demir, yüzey özelliklerini, bölgesel küçük hasarlar dışında, borlanmış A tipi dökme demirden ve nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirden farklı olarak, koruyabilmiştir.

Isıl gerilmeler ve cama temasla oluşan gerilmeler, hasar oluşumunda ikincil etki olarak, mikro çatlaklar oluşturmakta ve adhesif aşınmada yüzeyden malzeme kaybını hızlandıran kırılma ve ayrılmalara neden olmaktadır.

Borlanmış A tipi ve borlanmış alaşımlı dökme demirde, başlangıçta yüzeyde FeB fazı varken, cam ambalaj üretimi koşullarına benzer koşullardaki performans deneyleri sonunda, aşınmalarla yüzeyden ayrılmaların yanı sıra bor difuzyonuna bağlı olarak, yüzeyde $Fe_2B$ fazı vardır.

Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin yüzeyleri cam–metal yüzey temasları ile hızla oksitlenmekte, oluşan oksitli tabakalar kırılarak yüzeyden ayrılmakta ve yüzey düzgünlüğü azalmaktadır.

Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirde performans deneyleri süresince oluşan hasarlar, oksidasyon ve ısıl yorulmanın bir arada olduğu hasarlardır Yüzeyde, ilerleyen oksitlenme ile poroz yapıda yoğun oksit fazları oluşmaktadır.

Dökme demirlerde yüzeyde oluşan, mikro boşluklar, çizikler, kopmuş grafit bölgeleri gibi hasarların ergimiş camın penetre olduğu boşlukları oluşturması sonucunda, yüzeylerde adhesif aşınma meydana gelmektedir. Cam örneklerin yüzeyine kalıp

metalinden, adhesif aşınma ile, metaloksit kalıntıları geçmekte ve cam yüzeyini kirletmektedir.

Cam ambalaj üretimi koşullarına benzer koşullardaki performans deneylerinde borlanmış alaşımlı dökme demir, yüzey sertliğini ve yapısal özelliklerini uzun süre korurken, TG-DTA analizleri, yüzey işlemsiz dökme demirden daha hızlı oksitlendiğini göstermiştir. Özellikle 400°C 'lerde başlayan oksitlenme 780°C 'lerde oldukça hızlanmaktadır. Borlama ile elde edilen kalıp ömrünü arttıran iyileşme etkisi yüksek sıcaklıklara çıkıldığında kaybolmaktadır.

Borlanmış alaşımlı dökme demir örneklerin, 700°C 'de hava atmosferi şartlarında ve 800°C 'de Ar + hava gaz karışımında 30 dakika bekletildikten sonra yüzeylerinde, koruyucu özellik sağlayan, sıra ile, $FeBO_3$ ve parlak camsı görünümde bor oksitler oluşmuştur.

Nitrokarbürlemiş alaşımlı dökme demirler, yüksek sıcaklıklarda hızla oksitlenerek yüzeylerinde kalın bir demir oksit tabakası oluşturmaktadır. Nitrokarbürlemiş alaşımlı dökme demirlerin oksitlenmeye karşı dirençleri düşüktür.

Cam metal temasında oksijen, arayüzeyde gazlaşmaya ve camın köpürmesine neden olmaktadır. İnert Ar atmosferinde cam, borlanmış alaşımlı dökme demir yüzeyini ıslatmasına karşın, gaz çıkışı ve camda köpürmeye neden olacak reaksiyonlar oluşmamaktadır.

Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirde hava atmosferi koşullarında yapılan deneylerde camın köpürmeye başladığı sıcaklıklar inert gaz atmosferindeki sıcaklıklardan daha düşüktür.

Yüksek sıcaklıklarda argon gaz atmosferinde alaşımlı dökme demir ile temas halindeki cama zamana bağlı olarak metal-cam arayüzeyinden demir geçişleri olmaktadır. Borlanmış alaşımlı dökme demirden cama demir geçişi yüzey işlemsiz dökme demirden ve nitrokarbürlenmiş dökme demirden daha azdır.

**THE EFFECTS OF BORONISING AND NITROCARBURISING SURFACE TREATMENTS ON THE CAST IRON MOULD PERFORMANCE USED IN GLASS CONTAINER PRODUCTION**

## SUMMARY

The mould materials used in the glass container production form the glass product by contacting with molten glass in air at elevated temperatures. The performing surfaces, which contact with molten glass, subjected to the mechanical stresses and the thermal cyclic operations. These failures at the mould surfaces limit the service life of the moulds and affect the quality of glass products.

One of the most inexpensive and easily machinable materials is grey cast iron for the mould materials, which meet the desirable properties in the glass container production. However, these materials require further surface treatment applications to improve the surface properties.

In this study, the influences of the thermochemical boronizing and nitrocarburising treatments on the service life of grey cast iron mould materials and the effect of the hot glass contact and failure formation mechanisms on the glass forming mould surfaces were investigated.

Grey cast iron samples by practising thermochemical boronizing and nitrocarburising were investigated comparatively under the simulated glass forming conditions in the laboratory

The tests were carried out using a combined furnace with a pneumatic movable plunger set-up. The vertically movable holder was mounted on a plunger, which was driven by pneumatic cylinder in a linear bearing, to provide the interactions between hot glass and metal. The cast iron samples were attached at the tip of the holder of the experimental set-up. The plunger was moved up and down periodically. At the lower end position, the sample surface and hot glass contact in an exact immersion dept at certain time. Then the plunger lifted out of the furnace immediately, and compressed air was blown against the specimen surface within a nozzle. After the cooling with blown air, the same movement periods were cyclically repeated. This movement carried on until desired cycle number was reached. Than samples were pulled up from the plunger. After the cyclic experimental studies, the surface of the samples was investigated and characterised.

A-type unalloyed grey cast iron, which was prepared by nitrocarburising applications in the vacuum furnace at 570°C has a higher hardness value and higher hard layer thickness than the alloyed grey cast iron. Hardness values and hard layer thicknesses increase with the application time. The graphite flakes interrupt the formed hard layer at the surfaces. Alloyed grey cast iron, which was prepared by nitrocarburising

applications in the fluidized bad furnace at 580°C, has a higher hardness value than A-type unalloyed grey cast iron.

The hard layer thickness values of unalloyed A-type cast iron and alloyed cast iron, which both boronized at 900°C in argon atmosphere were similar. The hardness of alloyed cast iron surface is higher than the unalloyed cast iron.

The wear tracks, especially through the graphite flakes obtained on the surface of boronized A-type cast iron, which the similar production conditions of container were applied for. The formation of decarburised pittings at the surface that growth through the graphite flakes, due to the oxidation and the adhesion, propagates material losses causing intensive adhesive wear at the surface.

In early stages of the experiments, the existence of two different boride phases including $Fe_2B$, and brittle FeB phase layer cause a brittle fracture on the A-type grey cast iron. The mechanical stresses that occurred during the contact with hot glass surface accelerated the failure formation.

The surface hardness of thermochemical surface treated cast irons, decrease during the experimental processes under the similar production conditions.

Unlike the boronized A type cast iron and nitrocarburised alloyed cast iron, boronized alloyed cast iron, which has finer graphite structure kept the surface specifications, except some localised small failures.

Thermal and contact stresses create micro cracks and cause the acceleration of material losses from the surface of the material in adhesion, as a secondary factor.

While FeB phase formed initially on the surface of both boronized A type and alloyed cast iron, adhesion and brake from the surfaces as well as $Fe_2B$ formed on the surface related with the boron diffusion after the simulated glass container production experiments.

The surface of nitrocarburised-alloyed cast iron was rapidly oxidised, which then pulled out from the surface and the surface smoothness decreased.

Failures in as-cast alloyed cast iron are oxidation and thermal fatigue failures. The dense oxide phases occurred with the oxidation progressing on the surface.

Adhesive wear occurred on the surfaces because of the formation of micro holes, tracks that molten glass penetrates. Metal oxides transferred into the glass from mould surface and contaminated the glass surface.

Boronized alloyed cast iron, kept the surface hardness and structural specifications after the simulated glass container production experiments. However, TG-DTA analyses shown that boronized alloyed cast iron oxidised faster then as-cast alloyed cast iron. Oxidations, which started at 400 °C, accelerated in 780°C.

Protective $FeBO_3$ and transparent glassy boron oxide phases were investigated, respectively, on the surface of the alloyed cast iron samples boronized for 30 s in air+Ar gas mixture at 700°C and in air at 800°C.

The surface of nitrocarburised-alloyed cast iron was rapidly oxidised at elevated temperatures and occurred thicker oxide layer at the surfaces. Nitrocarburised-alloyed cast irons have lower oxidation resistance.

The oxygen at the glass-metal interface caused gasification and foaming. In Ar atmosphere the reactions did not occur, which causes gasification and foaming although the glass wetted the boronized cast iron surface.

The glass foaming temperature for the experiments done in air atmosphere was lower then the experiments done in Ar atmosphere for as-cast alloyed cast irons.

Iron diffusion occurred on the glass-metal interfaces depending on the time contacting with alloyed cast iron in Ar atmosphere. The iron diffusion from boronized alloyed cast iron to the glass was lower then the nitrocarburised and as-cast alloyed cast iron.

# 1. GİRİŞ

Cam; yüzyıllardan beri farklı amaçlarla insanlığın hizmetindedir. Cam üretim teknolojilerinde meydana gelen gelişmelerle birlikte ulaşılması daha kolay ve daha ekonomik bir ürün haline gelmiştir. Yiyeceklerin saklanmasında hijyenik ve uygun ortamlar sağlaması ile ambalaj ürünü olarak kullanımı her geçen gün artmaktadır. Camın ambalaj malzemesi olarak kullanılmasındaki en önemli nedenlerden biri tüketicinin istekleri doğrultusunda, estetik albenisi olan çok geniş şekil seçenekleri sunabilecek kadar kolay şekil verilebilir olmasıdır.

Günümüzde cam ambalajların şekillendirilmesinde seri olarak üretim yapabilen otomatik makinalardan yararlanılmaktadır. Hızlı olarak üretim yapan bu makinalarda cam ambalaja şeklini veren metal kalıplar kullanılmaktadır. Makinaya ergimiş halde gelen cam damlasının içi boşluklu bir ambalaj haline gelmesi, birincil kalıpta içindeki boşluğun oluşturulması ve kabaca ilk şeklinin verilmesinin ardından, ikincil kalıpta son şeklinin verilmesi olarak tanımlanabilir.

Cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıp malzemeleri, sürekli olarak sıcak camla temas etmekte ve cama kendi iç boşluğundaki şeklini vermektedir. Metal kalıp sıcak camın ısısını alarak soğutucu kanallara iletirken, camı soğutarak sertleşmesini sağlamaktadır. Otomatik makinalarda saniyenin kesitleri içerisinde yapılan bu şekil verme süreci sürekli olarak tekrarlanmaktadır. Bu şartlarda çalışan kalıp malzemeleri belirli bir süre sonunda cama şekil verme özelliklerini yitirerek, cam mamullerin bozuk olarak üretilmesine neden olmaktadır. Kalıp malzemelerinin yüzeylerinde oluşan hasarlar kalıp malzemesinin kullanım ömürlerini belirler.

Kalıp üretim maliyetleri, cam ürünün fiyatının oluşmasında en yüksek paya sahiptir. Bu nedenle üretilen kalıpların kullanım ömürleri, hem cam ürünün kalitesine, hem de ürünün ucuzluğuna etki etmektdir. Cam ambalaj üretimi kalıbı malzemelerinden beklenen özellikleri sağlayan kalıp metalleri arasında en ucuz ve en kolay şekil verilebilen malzemeler dökme demirlerdir.

Cam ambalaj üretiminde kullanılan dökme demir kalıpların, yüksek sıcaklıktaki cam damlası ile sürekli teması sonucunda yüzeyleri hasara uğramakta ve bu hasarların sonucunda kalıplar kullanılamaz hale gelmektedir. Metalik kalıp malzemelerinin kalıp özelliklerinin geliştirilmesine yönelik olarak, farklı yüzey kaplama işlemlerinin incelendiği birçok çalışma yapılmıştır.

Günümüze değin kalıp yüzeylerine borlama ve nitrokarbürleme termokimyasal yüzey işlemlerinin uygulandığına ilişkin bilgiler literatürde yer almamaktadır. Kalıp malzemelerinin performansının arttırılabilmesi için söz konusu konularda çalışmaların yapılması yararlı olacaktır.

Bu çalışmada, termokimyasal borlama ve nitrokarbürleme işlemlerinin, cam ambalaj üretiminde kalıp malzemesi olarak kullanılan gri dökme demirlerin kullanım ömürlerine etkilerinin ve cam üretimi kalıbı yüzeylerinde sıcak camın etkisinin ve meydana gelen hasarların oluşum mekanizmalarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Termokimyasal borlama ve nitrokarbürleme uygulamaları ile oluşturulan dökme demir örnekler laboratuvar ortamında, üretim koşullarına benzer şartlar oluşturularak, karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

## 2. CAM

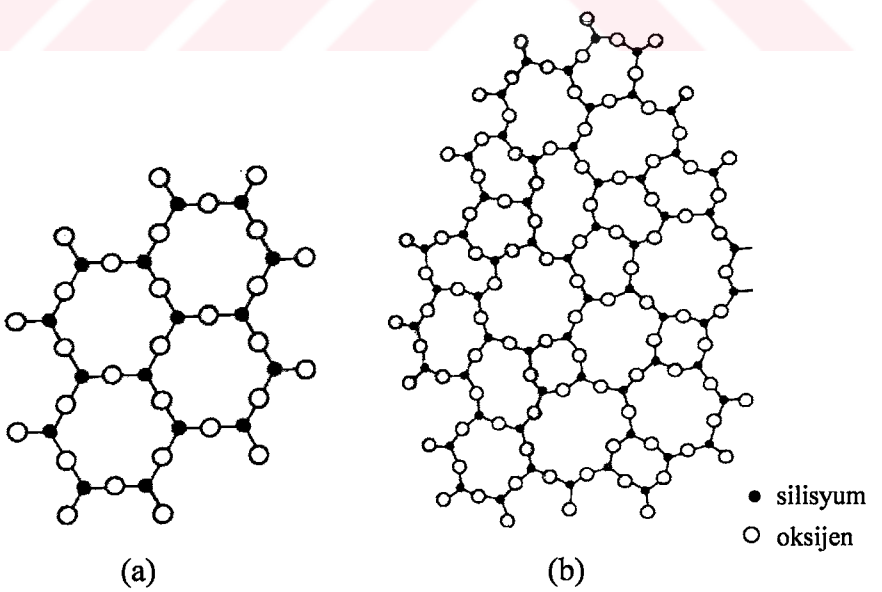
Cam ASTM C 162 'de, ergimiş halden katı hale kristalleşmeden soğumuş inorganik bir ürün olarak tanımlanmıştır [1]. Camın, genellikle üretimi yapılan bir malzeme olmasının yanısıra, doğada yaygın olarak bulunan bazı elementlerin bir araya gelmesiyle oluşmuş doğal formları da bulunmaktadır. Yapay camların kullanımı antik çağlara kadar uzanmaktadır. İlk cam kapların cam bloklardan oyularak elde edilmesi milattan önce 3000 'li yıllara dayanmaktadır. Milattan önce 1000 'li yıllarda akıcı hale getirilmiş cam, kum kalıplarda şekillendirilerek kullanılmıştır. Milattan önce 200 'lü yıllarda demir borular kullanılarak ergimiş camın şişirilmesi ile ortası boşluklu cam gereçlerin yapımı, cam üretimindeki en önemli gelişme olarak bilinmektedir. Devam eden 1000 yıllık süreçte cam üretimi tüm Avrupaya yayılmıştır. Ancak 18. ve 19. yüzyıllardaki gelişmelere dek cam şişe ve kavanozlar oldukça pahalı ürünler olmuşlardır [2].

Camın temel hammaddesi doğal kum, kuvars veya çakmaktaşından elde edilen silisdir. Silis çok yüksek sıcaklıkta, 1723 °C 'de ergir. Ergimiş silisten özel laboratuvar camlarını da içeren yüksek sıcaklığa dayanıklı ürünler üretilir.

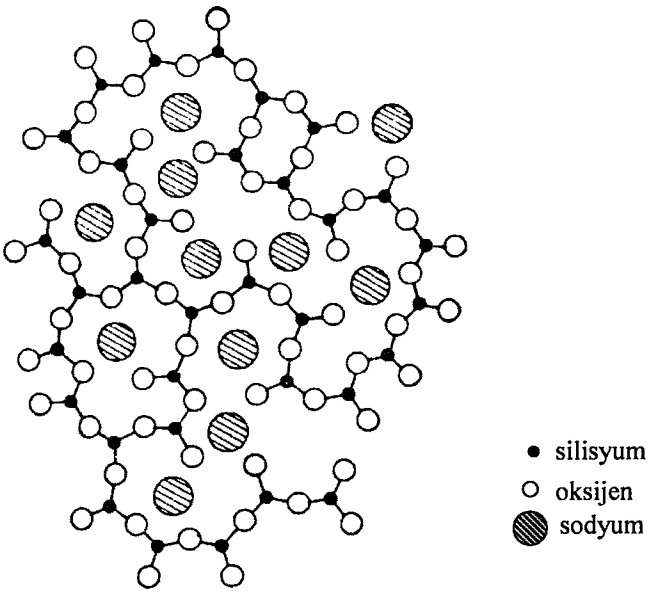
Birçok camda silis, farklı bileşimlerde başka hammaddelerle karıştırılır. Çoğunluğunu sodyum karbonat ve potasyum karbonatın oluşturduğu alkali flakslar, silisin ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürürler. Kalsiyum karbonat (kireçtaşı) kalsiyum-magnezyum karbonat (dolomit) ise sabitleyici olarak kullanılırlar ve camın suda çözünmesini önlerler. Bu temel bileşenler dışındaki diğer bileşenler ise farklı cam türlerini belirleyen fiziksel özellikleri yapıya kazandıran bileşenlerdir. Örneğin kurşun cama berraklık verirken ve camın yumuşaklığını arttırırken, alümina, sertliğini ve dayanıklılığına arttırır. Yaklaşık %6 oranında bor ilavesi ile borosilikat camları üretilir ve bor ilavesi camdaki sodyumun asit ortamlarında çözünmesini büyük oranda azaltır[2].

Silis ve silis camlarında atomsal yerleşimlerin temel prensipleri, ilk olarak Zachriasen ve Warren tarafından x-ışınları difraksiyon ölçümleri ile belirlenmiştir. Camlaşmış silika, rastgele dağılım gösteren $SiO_4$ tetrahedralinden oluşmuştur. Yapıda her bir silisyum atomu dört oksijen atomuyla çevrelenmiş ve her bir oksijen atomu iki silisyum atomuna bağlanmış durumdadır. Kısa mesafe düzeni $SiO_4$ 'ün temel yapısında tüm pozisyonlarda aynı olduğu halde, üç boyutta içerisinde düzenli olarak tekrarlayan $SiO_4$ tetrahedral birimi oluşmamaktadır. Şekil 2.1 'de düzenli olarak tekrarlayan $SiO_4$ tetrahedral yapısı ve Zachriasen tarafından belirlenen düzensiz $SiO_4$ yapısına ait temsili resim gösterilmiştir (üç boyut içerisinde her bir silisyum atomu dört adet oksijen atomuyla tetrahedral olarak çevrelenmiştir, iki boyutlu gösterimlerde ise silisyum atomları sadece üç atomla çevrelenmiş olarak verilmektedir)[3].

Metal oksit - silisyum oksit ($MO\text{-}SiO_2$) camlarında veya eriyiklerinde O/Si atomsal oran 2 'den büyüktür. Bu nedenle oksijen atomlarının bazıları iki silisyum atomu arasına bağlanırken, bazı oksijen atomları ise sadece bir silisyum atomu ile bir metal atomu arasına bağlanır. Şekil 2.1 ve Şekil 2.2 'de Warren ve arkadaşları tarafından x-ışınları difraksiyon ölçümleri kullanılarak belirlenen silis camlarının ve eriyiklerinin yapılarının temsili resmi iki boyutlu olarak verilmiştir[3].




**Şekil 2.1:** Zachariasen' e göre silisin atomsal yapısının a) kristal yapıdaki ve b) camsı yapıdaki temsili iki boyutlu resimleri[3].




**Şekil 2.2:** Warre ve Biscoe' ye göre sodyum silikat camlarının iki boyutlu temsili resmi[3].

Özel üretim cam tipleri ile birlikte birçok farklı tipteki camlar, kitlesel olarak üretilen en yaygın cam tipleri göz önünde bulundurulduğunda, üç ana grupta incelenebilir. Bu gruplar:

1. Soda-kireç camı: Ana bileşenler $SiO_2$, $Na_2O$, CaO
2. Borosilikat camı: Ana bileşenler $SiO_2$, $Na_2O$, $B_2O_3$
3. Kurşunlu kristal camı: Ana bileşenler $SiO_2$, PbO, $K_2O$

dir[4].

Soda-kireç camları tüm cam üretiminin yaklaşık % 90 'ını teşkil eder ve yüksek kimyasal dayanıklığı istenen, ancak yüksek sıcaklık dayanımı beklenmeyen cam ambalaj kaplarının üretiminde kullanılır. Camın bileşiminde boroksitin bulunması üretilen cam malzemenin mutfak fırınlarında kullanılmasını mümkün hale getirmiştir. Camın bileşimi genellikle farklı cam üreticilerine ve kullanılan hammaddelere göre farklılıklar göstermektedir [2]. Böse ve arkadaşlarının viskozite ölçüm çalışmalarında kullandığı, üç ana cam grubunu temsil edecek bileşimler Tablo 2.1 'de verilmiştir[5].

**Tablo 2.1:** Üç ana cam grubuna ait bileşimler[5].

| Bileşik | Cam Tipi | | |
|---|---|---|---|
| | Soda-kireç camı | Borosilikat camı | Kurşunlu kristal camı |
| $Na_2O$ | 13.35 | 4.00 | 4.87 |
| $K_2O$ | 3.24 | 1.33 | 8.42 |
| MgO | 2.60 | 0.68 | - |
| CaO | 5.08 | 1.01 | 0.03 |
| BaO | 2.03 | 2.32 | - |
| PbO | - | - | 24.25 |
| $B_2O_3$ | - | 13.00 | - |
| $Al_2O_3$ | 4.02 | 3.78 | 0,03 |
| $SiO_2$ | 69.45 | 73.15 | 62.15 |
| $TiO_2$ | - | 0.03 | - |
| $ZrO_2$ | 0.01 | 0.11 | 0.08 |
| $Fe_2O_3$ | 0.04 | 0.12 | 0.07 |
| $P_2O_5$ | 0.03 | 0.02 | - |
| $SO_3$ | 0.10 | 0.01 | 0.05 |
| Toplam | 99.95 | 99.56 | 99.94 |

Kitlesel olarak üretimi yapılan diğer özel cam tipleri ise kullanım alanlarına ve koşullarına göre, bu bileşimlerden çok farklı olmamakla beraber, bazı farklılıklar içerirler. Özel tip camlar olarak adlandırılan bu camlar:

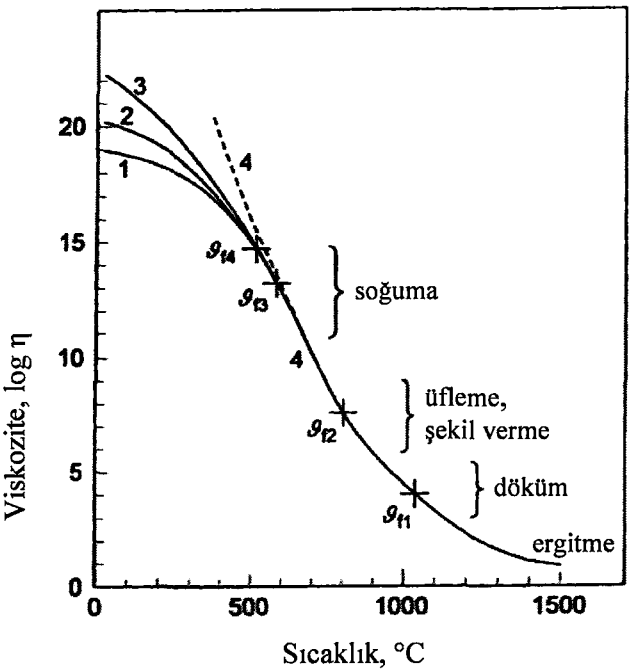
1. E camı: Ana bileşenler $SiO_2$, CaO, $Al_2O_3$
2. Tungsten (sızdırmazlık) camı: Ana bileşenler $SiO_2$, $Na_2O$, $B_2O_3$
3. Sodyum-direnç camı: Ana bileşenler $SiO_2$, $Na_2O$, $B_2O_3$, $Al_2O_3$ 'dır

E-camında özellikle $Na_2O$ düşüktür ve $Al_2O_3$ ve CaO yüksektir. Bu durum işleme esnasında çabuk sertleşen ve kimyasal açıdan çok dayanıklı bir cam elde edilmesini sağlar. Bu nedenle cam çabuk uzayabilir ve elyaf üretimi için uygundur. Tungsten sızdırmazlık camı, tungstenli ampullerde kullanılır ve ısıl genleşmesi oldukça düşüktür. Sodyum-direnç camı sadece %8 $SiO_2$ içeriği ile ender rastlanan bir bileşime sahiptir. Bunun yanında $Al_2O_3$ ve $B_2O_3$ miktarları oldukça yüksektir. Sodyum-direnç camları sodyum buharlı lambaların içindeki sodyum buharına dayanıklıdır, fakat suda çözünen bir yapıya sahiptir[4]. Tablo 2.2' de bu özel tip camların genel bileşimleri verilmiştir.

**Tablo 2.2:** E-camı, tungsten (sızdırmazlık) camı ve sodyum-direnç camlarının genel bileşimleri[4].

| Bileşik | Cam Tipi | | |
|---|---|---|---|
| | E-camı | Tungsten (sızdırmazlık) camı | Sodyum-direnç camı |
| $Na_2O$ | 0.50 | 4.00 | 14.00 |
| $K_2O$ | - | 1.50 | - |
| MgO | 4.50 | - | - |
| CaO | 17.50 | - | 6.00 |
| $B_2O_3$ | 8.50 | 17.00 | 48.00 |
| $Al_2O_3$ | 14.50 | 2.00 | 24.00 |
| $SiO_2$ | 54.50 | 75.50 | 8.00 |
| Toplam | 100 | 100 | 100 |

Cam ne sıvı ne de katı halde bulunur. Moleküllerinin düzensiz yerleştiği amorf halde ve yeterli mekanik dayanımı sağlayacak kohezyon kuvvetlerine sahip, camsı hal olarak adlandırılan yapıda bulunur. Ana yapısı, silisyum atomunun dört oksijen atomu ile çevrelendiği tetrahedral yapıdaki silisyum-oksijen yapısıdır. Böyle bir yapıda, silisyum atomunun her zaman dört oksijen atomu ile çevrelenmiş olmasına rağmen, büyük grupların biraraya geldiği yapılarda düzensiz yerleşme eğilimi ortaya çıkar. Kayma düzlemleri olmadan deformasyonu mümkün kılacak kristal sınırları tarafından oluşturulan bu amorf yapı, camın kırılgan ve rijit olmasına yol açar. Oda sıcaklığında cam katı malzemelerin birçok özelliğine sahiptir, ancak gerçekte viskozitesi çok yüksek aşırı soğumuş bir sıvıdır. Cam oda sıcaklığında bile, çok uzun zaman süreçleri içinde, akışkandır. Eski pencere camlarıyla yapılan araştırmalarda, bu camların alt bölgelerindeki kesitlerinin üst bölgelere göre bir miktar daha yüksek olduğunun belirlenmesi, bu olayın bir kanıtı olarak gösterilmektedir[2]. Viskozite camın ergitilmesinde, dökülmesinde, şişirilmesinde, çekilmesinde ve soğumasında oldukça önemli bir özelliktir. ISO 7884 'de camların viskosite değerleri belirlenmiştir[6]. Şekil 2.3 'de kitlesel cam üretiminde kullanılan normal bir camın sıcaklığa bağlı viskozite ilişkisi ve endüstriyel uygulamalarda önemli olan viskozite bölgeleri gösterilmiştir. Eğri üzerindeki 1, 2 ve 3 numaralı eğriler soğuma hızına bağlı olarak düzensiz viskozite eğrileridir, 4 numaralı eğri ise düzenli viskozite eğrisidir, $v_{f1}$.çalışma sıcaklığını, $v_{f2}$ Littleton noktası olarak adlandırılan yumuşama sıcaklığını, $v_{f3}$ tavlama sıcaklığını ISO 7884 'e göre göstermektedir[5, 6].




**Şekil 2.3:** Kitlesel cam üretiminde kullanılan camın sıcaklık-viskozite ilişkisi[5].

Camın bileşimi, camın viskozitesi, dolayısı ile çalışma prosesi sıcaklığı üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Örneğin bileşimde silisin yükseltilmesi uygun viskozite değerinin oluştuğu sıcaklığı arttırırken, soda miktarının yükseltilmesi gerek duyulan viskoziteye daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmasını sağlar. Genellikle, ergime sıcaklığında $10^2$ Poise civarında bir viskozite olağandır. Tablo 2.3 'de. üç ana cam tipinin çalışma sıcaklıkları verilmiştir[4].

**Tablo 2.3:** Üç ana cam grubuna ait farklı çalışma sıcaklıkları[4].

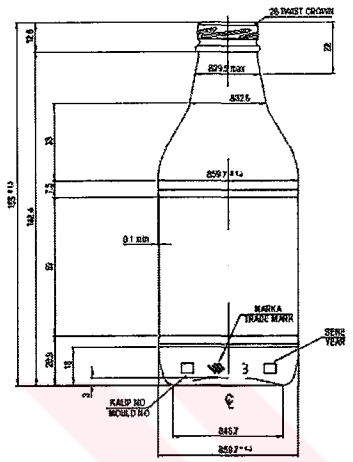
| Cam grubu | Tavlama noktası sıcaklığı, °C | Çalışma sıcaklığı aralığı, °C | Ergime sıcaklığı, °C |
|---|---|---|---|
| Soda–kireç camı | 560 | 700°C-1200 | 1370 |
| Borosilikat camı | 570 | 790°C-11450 | 1600 |
| Kurşunlu kristal camı | 440 | 605°C-1200 | 1430 |

# 3. CAM AMBALAJ

Cam; kimyasal rijitliği kolay temizlenebilmesi ve sağlamlığı ile yüzyıllardan beri yiyeceklerin korunmasında, depolanmasında ve taşınmasında kullanılmıştır. Camın ambalaj malzemesi olarak kullanılmasındaki en önemli nedenlerden biri de, son kullanım yeri ile ilişkili olarak tüketicinin istekleri doğrultusunda, estetik albenisi olan çok geniş şekil seçenekleri sunabilecek kadar kolay şekil verilebilir olmasıdır. Günümüzde yeni tip cam ambalajların tasarımı CAD/CAM (computer-aided drafting and computer-aided manufacture) teknikleri ile yapılabilmekte ve bu sayede gerilim analizleri ve dayanım/ağırlık faktörleri daha hızlı belirlenebilmektedir. Cam ambalajların temel yapısını temsil edebilecek bir örnek Şekil 3.1' de verilmiştir[7]. Genellikle cam ambalajın yapısı, içine konacak olan ürünün yapısı tarafından belirlenir ve her ambalaj belirli bir karakteristik yapıya sahiptir. Bunlar genellikle küçük ağzı olan ve kolay doldurulabilen sıvı ürün ambalajları ile doldurma ve boşaltmanın kolay olması için daha geniş ağızlı olan katı ürün ambalajlarıdır. Yüzlerce farklı cam ambalaj tipi olmasına rağmen, kafa kısımları tüm farklı ürünler için standardize edilmiş, boyut özellikleri ve tolerans ölçütleri Amerika Birleşik Devletleri' ndeki Glass Packaging Institute (GPI) tarfından belirlenmiştir[2].

Cam ambalajın tasarımı belirlendikten sonra üretimde kullanılacak olan kalıpların oluşturulması safhasına geçilir. Genellikle kalıplar dökme demirden yapılırlar ve üç ana parçadan oluşur. Bunlar taban bölümü, düşey olarak iki parçaya ayrılan gövde bölümü ve yine düşey olarak iki parçaya ayrılabilen boyun veya kafa bölümüdür. Kalıp üretim maliyetlerinin oldukça yüksek olmasından dolayı, cam ambalajın tasarım ve boyutlarında yapılacak değişiklikler ancak üretim miktarlarının yüksek olduğu durumlarda mümkün olabilmektedir. Genellikle müşteriler kullanacakları ambalajları standard üretim modellerinden seçerlerken çok büyük miktarlarda siparişler için ek maliyet getirecek olan özel modeller de tüketicilere sağlanabilmektedir[2].

GPI, birçok üretici tarafından kabul görmüş olan, cam ambalaj tolerans limitlerini oluşturmuştur. Tolerans değerleri, genellikle kalıplarda meydana gelen aşınma sonucunda ortaya çıkan ambalaj ölçülerinde meydana gelen büyümelerdir. Birbirine yakın tolerans değerleri tartışılır bulunsa da, kalıpların yenileri ile değiştirilmesi zorunluluğu ile sık karşılaşılması, maliyetlerin oldukça yükseltmesine neden olmaktadır[2].



Dolu hacmi : 250 cc
Kod No : 517225
Renk : Yeşil, beyaz
Ağırlık : 135 gr
Silme Hacim : 265 cc
Çap : 59,7 mm
Yükseklik : 155
Kafa Şekli : 26 mm Twist Crown

**Şekil 3.1:** Tipik bir cam ambalaj örneği ve bazı özellikleri[7].

## 3.1 Cam Ambalaj Üretim Yöntemleri

Cam ambalaj üretiminin makinalaşması geniş ölçüde 1892 'de olmuş, takip eden yıllarda birçok gelişme kaydedilmiştir. 1903 yılında ilk tam otomatik şişe üretim makinası Michael J. Owens tarafından Edward D. Libbey 'e ait Toledo tesisinde tasarlanmış ve imal edilmiştir. Ardından Hartford-Empire Company tarafından üfleme-üfleme makinası geliştirilmiştir. IS makinası olarak bilinen bu makina, şimdilerde "ayrılabilen parçalı" (ingilizcesi individual section) anlamını veren kelimelerle bağdaştırılsa da aslında IS makinası ismini mucitleri olan Ingersall ve Smith'den almaktadır[2].

Cam ambalaj üretiminde kullanılan tipik cam tipi soda kireç camıdır. Cam bileşimi oluşturulurken bileşime uygun cam kırığı da ilave edilir ve harman oluşturularak ergitme fırınına şarj edilir. Ergime fırınları ortalama 1500 °C 'de çalışırlar ve sarj edilen hammadde ergime zonlarında sıvı faza geçer, oluşan gazlar sistemden ayrılır ve ergimiş camın bileşimi homojen hale gelir. Sıcaklığının homojen olduğu ve uygun viskozitede olan cam, fırının son kısımlarına ilerler. Bu bölgelere ulaşmış olan camın

sıcaklığı 1250-1350 °C 'den ortalama 1150 °C 'ye düşmüştür. Fırının son bölümünü de aşan cam, küçük brülörler ile ısıtılan cam besleme oluğuna ulaşır ve bu bölgenin de sonunda cam damlasını oluşturan bir kol ve düşey mandrenden oluşan makinaya gelir. Cam sürekli ve viskoz olarak aşağıya akarken yatay eksende çalışan çelik makaslarla kesilir ve cam damlası olarak adlandırılan lapamsı ergimiş cam oluşur. Oldukça hızlı çalışan cam ambalaj makineleri için oluşan cam damlasının sıcaklık ve şekli, hatasız bir üretim için oldukça önemlidir ve damla sıcaklığı 1100°C civarında iken belirlenen sıcaklık için hassasiyet ±1°C üzerine çıkmamaktadır[2].

Günümüzde, silindirik şekildeki cam damlasının şişe veya kavanoza dönüştüğü pek çok şekil verme makinası geliştirilmiştir. Bu makinalardan en çok tercih edileni, ayrılabilen farklı parçalardan oluşan I.S. makinalarıdır. Bu makinalar, cam damlasını içi boş bir taşıyıcı kaba dönüşürken, aynı zamanda da cam damlasının ısısını da transfer ederek ürünün kendi ağırlığı ile deforme olmasını engeller. Çalışma süreci tam otomatik olup, proses düz bir hat üzerinde geliştirilir. Kalıplar sabittir ve açılıp kapanarak hareket ederler [2,8]. Şekil 3.2 'de günümüzde tüm dünyada endüstriyel standard haline gelmiş olan I.S. makinasının resmi görülmektedir. Bu makinalarda üretim son derece hızlı yapılabilmektedir. Örneğin çift damla girişli 16 parçalı bir I.S. makinasında günde yarım milyon şişe üretilebilmektedir.

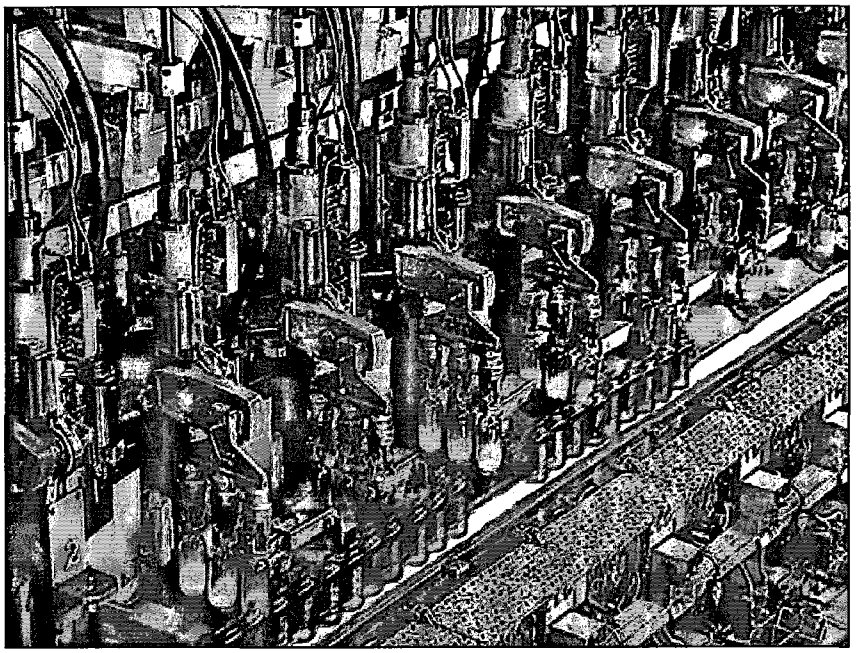
I.S. makinalarında cam ambalaj üretiminde temel üç üretim prosesi vardır. Bunlar:

1. Üfleme - üfleme prosesi,

2. Presleme - üfleme prosesi,

3. Dar boyunlu presleme - üfleme prosesidir

Genel bir kural olarak üfleme - üfleme prosesi ve dar boyunlu presleme - üfleme prosesi, şişe gibi dar boyunlu mamüllerin üretiminde, presleme - üfleme prosesi ise kavanoz gibi geniş ağızlı mamüllerin üretiminde uygulanır [2,8]. Her iki prosesin genel prensipleri aşağıda verilmiştir.



**Şekil 3.2:** I.S. Makinası

## 3.2 Cam Üretiminde Kullanılan Kalıplar ve Aksesuar Parçaları

Cam ambalaj imalatında kullanılan makinalarda (IS Makinası) çeşitli imalat prosesleri vardır. Bu proseslerde kalıp ve aksesuar parçaları kullanılmakta olup, bunların görevleri aşağıdaki gibidir[8,9].

Üfleme-Üfleme prosesinde kullanılan kalıp parçaları şunlardır:

Huni : Damlanın ebüşör merkezine düşmesini sağlar.

Ebüşör : Hazırlayıcı kalıp parçasıdır. Huniden gelen cama ilk formunu verir.

Parizon : Ebüşörde ilk şeklini almış cam.

Tampon : Birinci görevi yerleştirme havasını vermek, ikinci görevi parizonun dibini yapmaktır.

Müldebak : Kafa kısmını şeklini oluşturan kalıp parçasıdır.

Ring : Ürünün ağız yüzeyini şekillendirir.

Mandren : Ağız delici. İlk boşluk şeklini veren kalıp parçasıdır.

Kovan : Mandrene yataklık eder.

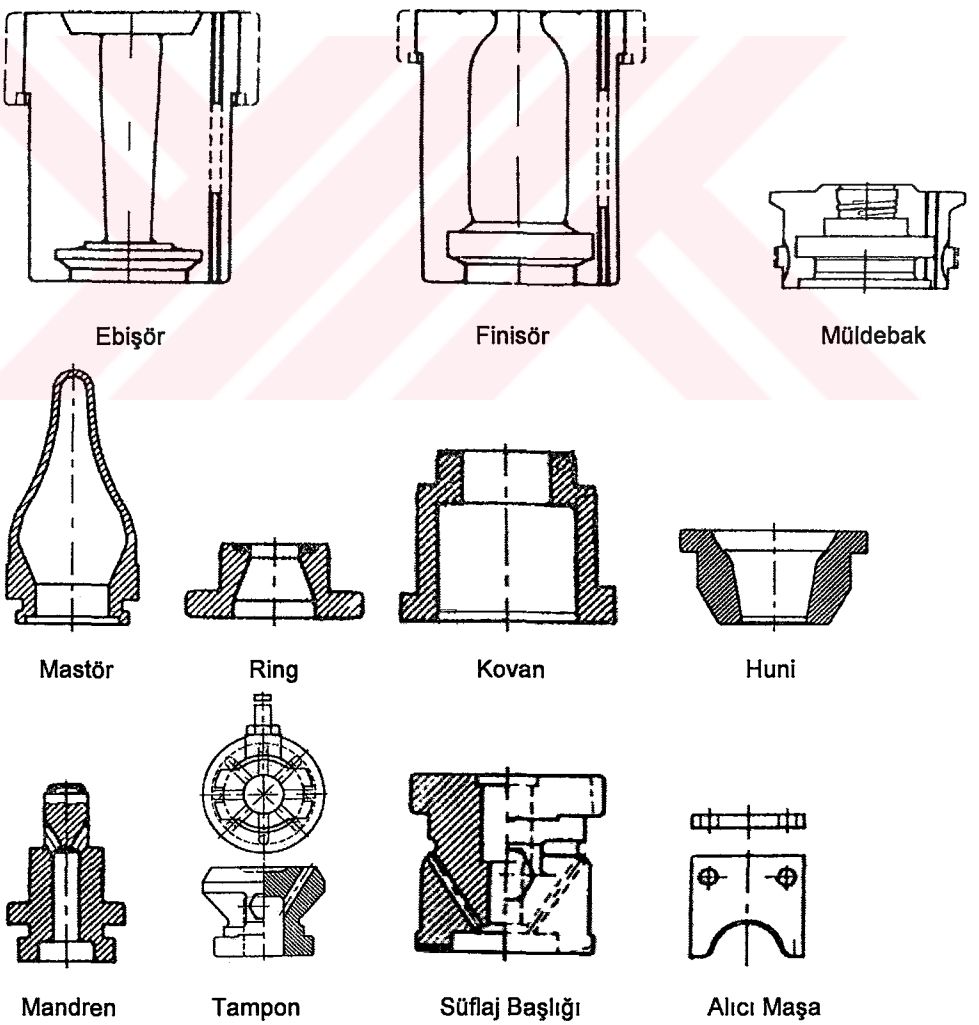
Finisör : Tamamlayıcı kalıp parçasıdır. Ebüşörde ilk şeklini alan cam parizon finisörde son şeklini alır. Finisörün iç duvarı, cam ürünün dış şekline sahiptir.

Müldefon : Dip yapıcı kalıp parçasıdır.

Süflaj Başlığı : Parizonu şişirip finisörün şeklini alması için gerekli havayı vermeye yarar.

Alıcı Maşa : Şişeleri kalıp finisör içinden almaya yarar.

Şekil 3.3 'de cam ambalaj üretiminde kullanılan çeşitli kalıp ve kalıp aksesuarları gösterilmiştir.




**Şekil 3.3:** Cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıp ve aksesuarları.

### 3.3 Üfleme - Üfleme Prosesi

Üfleme - üfleme prosesinde üretim süreçleri aşağıda sırasıyla verilmiştir.

1. Cam damlası besleyiciden ebüşöre yüklenir ya da iletilir. Damla kalıba yukarısındaki ağız bölgesinden yüklenir. Ardından ebüşörün üzerindeki açıklık tampon ile kapatılır.

2. Tampondaki deliklerden verilen basınçlı hava, camı kalıbın ring kısmına doğru iterek şişe ağzının tam teşekkülü için yerleştirir. Ring kalıbının merkezinde içeri doğru bir mandren bulunur. Bu parça şişe ağzının kapalı kalmamasını sağlar, çapı; şişe ağzının iç çapını ve kafanın et kalınlığını belirleyecek şekildedir.

3. Mandren geri çekilir ve basınçlı hava camı tampona karşı geriye doğru şişirir. Ebüşör kalıbının iç boşluğu, parizon adı verilen mamulün taslak şeklini oluşturur.

4. Ebüşör kalıbı açılır ve müldebak tarafından tutulmakta olan parizon, finisör kalıbına transfer edilir. Transfer metodu makina tipine göre farklılıklar gösterir. Ancak her makinede parizon, yükleme aşamasından finisör kalıbına transfer sırasında şişenin kafa kısmı (ring) yukarıda olacak şekilde 180 derece çevrilir.

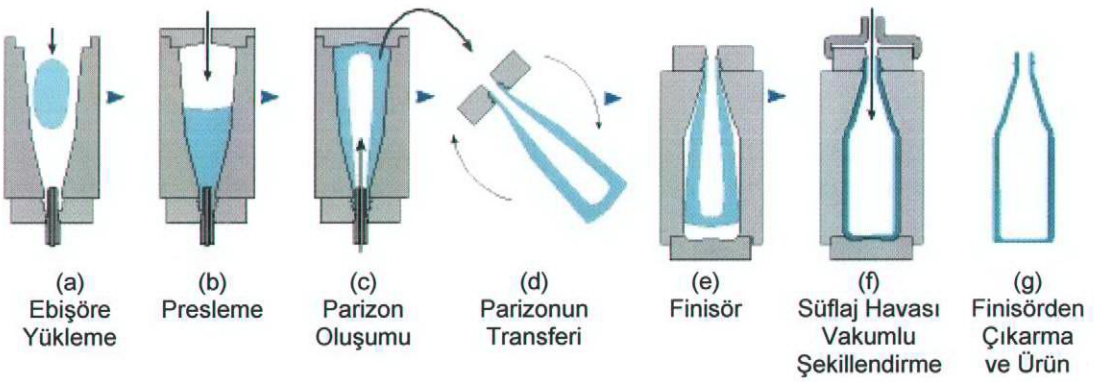
5. Finisör kalıbı parizonun etrafını saracak şekilde kapanır, müldebak açılır ve parizon, finisörün tepesine oturan kafanın (ring) alt kısmı ile tutularak finisör içinde asılı kalır. Parizon burada asılı iken parizonun yüzeyi ana cam gövdesinden ısı transferi ile tekrar ısınır.

6. Süflaj başlığı finisörün üzerine gelir, üfleme tüpü parizonun boynundan aşağı doğru iner ve basınçlı hava ile camı, üfleme kalıbının duvarlarına doğru şişirir.

7. Süflaj başlığı kalkar ve finisör açılır. Alıcı maşa üfleme kalıbı dışında ve dip tablası üzerinde duran şişeyi kaldırarak plaka üzerine nakleder buradan da makina konveyörüne transfer edilir. Finisörden konveyöre transfer metodu makina tipine göre farklıdır. Ancak her durumda şişelerin üzerinden yeterli

miktarda ısıyı almak için bazı soğutma şekilleri uygulanır. Bu soğutma; makinadan tavlama fırınına transfer edilen ürünün taşınması esnasında deforme olmamasını sağlayacak mertebededir[2,8].

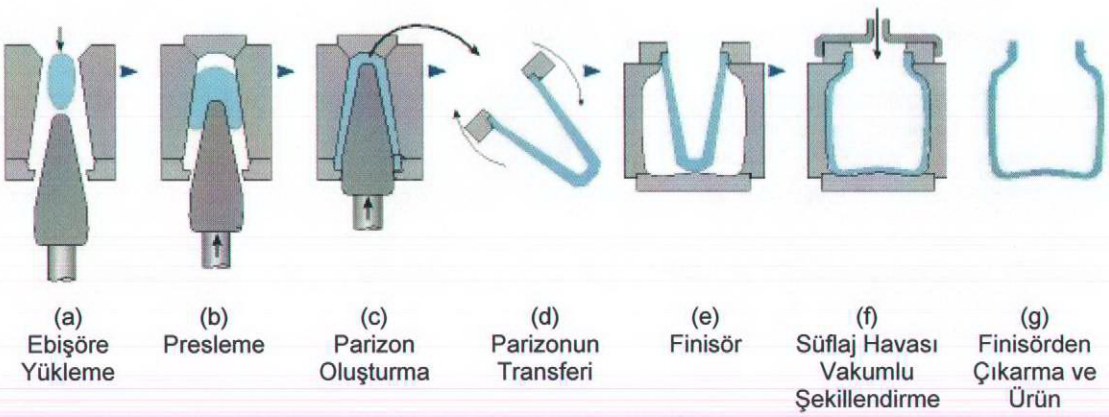
Şekil 3.4 'de bu prosese ait üretim aşamaları gösterilmiştir.




**Şekil 3.4:** Üfleme - üfleme prosesi[2,8].

### 3.4 Presleme - Üfleme Prosesi

Bu proseste de bir ebüşör ve finisör kalıbı kullanılır. Cam makinaya aynı yöntem ile yüklenir ve ebüşörün üstü tampon vasıtası ile kapatılır. Ancak parizon üfleme yerine soğutmalı bir mastör vasıtası ile preslenerek şekillendirilir. Mastör ebüşöre ring merkezinden girer. Presleme işleminden sonra mastör geri gelir ve proses, üfleme-üfleme prosesindeki gibi devam eder. Şekil 3.5' de presleme - üfleme prosesinin akış şeması görülmektedir[2,8].




**Şekil 3.5:** Presleme - üfleme prosesi[2,8].

### 3.5 Dar boyunlu Presleme- Üfleme prosesi

Diğerlerine göre yeni geliştirilmiş bir prosestir ve yeterince yüksek mukavemete sahip fakat nispeten düşük ağırlıklı şişelerin imalinde kullanılmaktadır. Dar boyunlu presleme-üfleme prosesinde parizon, ebişöre yüklenen cam damlasına mastör tarafından uygulanan basınçla oluşturulur. Burada mastör ve parizon ebişörün boşluğunu tamamen doldururken cam damlasının ebişör kalıbının içindeki tüm boşluğa eşit olarak yayılması sağlanır ve cam damlasının ısısının büyük bir bölümü metal kalıp vasıtasıyla camdan transfer edilir. Bu sayede parizon kendi ağırlığı ile deforme olmadan, üflemenin yapılacağı finisöre transfer edilebilir[10]. Finisöre transferin ardından, üfleme-üfleme proseseinin son aşaması ile aynı olan, üflemenin ardından dar ağızlı ürün son şeklini almış olur. Ürün, tüm gövdede diğer proseslere göre daha eşit duvar kalınlığı dağılımı göstererek, yüksek mukavemet değerlerine ulaşabilmektedir[2].

# 4. CAM KALIPLARININ SAHİP OLMASI İSTENEN ÖZELLİKLERİ

Cam sanayinde, bir kalıbın dizaynında ana kriter, uzun ömürlü kalıplarla, verimli ve hızlı ürünler üretmektir. Kriterler içerisinde şüphesiz dizaynın ekonomikliği de yer almaktadır. Bu nedenle kalıp tasarımda çalışma şartlarına uygun malzeme seçimi çok önemlidir.

Cam kalıp malzemesinin seçiminde üretilecek cam mamülün kalite seviyesi, şekillendirme makinasının üretim hızı ve kalıp ömrü göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlardan birincisi olan mamül kalitesi; kalıp yüzeyinin parlatılabilme özelliği ve çalışma koşullarındaki sıcaklıklar karşısında boyutsal kararlılığı ile yakından ilgilidir. Kalıp malzemesinin üretim hızı, malzemenin ısıl iletkenlik özelliği ile ilişkilidir. Kalıp ömrünü de, kalıbın çatlama, aşınma, yüzeyin bozulması gibi nedenlerle oluşacak hasarlar belirler. Bu üç ana konudaki olumsuzluklar ürün maliyetini artırmaktadır[4,11].

Bir cam kalıbının taşıması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir:

1. ucuz ve kolay temin edilebilir olması
2. homojen ve ince yapılı malzemeden üretilmiş olması
3. yüksek parlatılabilirlik özelliğine sahip olması
4. yüzey parlaklığını yüksek sıcaklıklarda koruyabilmesi
5. düşük toleranslarda iyi işlenebilmesi
6. mekanik özelliklerin yeterli olması
7. şeklini çarpılma olmadan koruyabilmesi
8. düşük ısıl genleşmeye sahip olması
9. cam - metal yapışma sıcaklığının yüksek olması

10. ısıl çatlamalara karşı dirençli olması

11. yüzey bozulmalarına karşı dirençli olması

12 oksidasyon ve korozyona dirençli olması

13. ısıl iletkenliğin yüksek olması

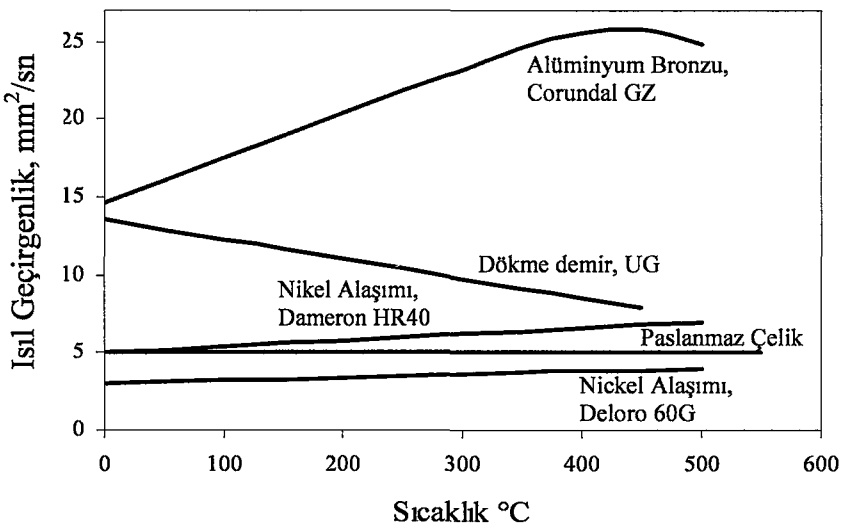
14. kaynaklanabilirliğinin iyi olması

Bu özellikleri en iyi şekilde karşılayan bir kalıp malzemesi mükemmel olarak tarif edilebilir; ancak bu özelliklerin bazıları birbiri ile zıtlık gösterdiğinden, sonuçta mutlaka ürüne göre bir optimizasyon söz konusu olmaktadır[4,11].

# 5. CAM ÜRETİMİ KALIPLARINDA KULLANILAN MALZEMELER

Cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıplarının genel olarak, yüzey özellikleri ve parlaklıklarının iyi, termal şok direnci yüksek, yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararalılığa sahip, oksidasyona ve oksit ilerlemesine direncinin yüksek ve işlenebilirliğinin yüksek olması istenir. Kalıp parçalarının camla temas eden yüzeyleri, beklenenden erken hasara uğramadan, çalışma ömrünü rahatlıkla sürdürebilmelidir. Kalıp malzemesinde cam şekillendirme süreçlerinde, ısı birikiminin önlenebilmesi için kalıpta ısı yayınımının yüksek olması istenir. Bu özellik malzemenin ısıl iletkenliğinin, özgül ısısının ve yoğunluğunun biraraya gelmesiyle oluşur. Farklı kalıp malzemelerine ait ısıl geçirgenlik değerleri Şekil 5.1 'de verilmiştir[12].

Beklenen özellikleri karşılaması ve ucuzlukları ile cam kalıplarının imalatında dökme demirler en en çok kullanılan malzemelerdir. Paslanmaz çelikler, bakır esaslı alüminyum bronzları nikel esaslı alaşımlar ve seramikler de yüksek maliyetlerinin yanısıra kullanılmaktadırlar[8].




**Şekil 5.1:** Yaygın olarak kullanılan bazı cam kalıbı alaşımlarının ısıl geçirgenliklerin sıcaklıkla değişimi[12].

## 5.1 Paslanmaz Çelik Kalıp Malzemeleri

Paslanmaz çelikler farklı alaşım elementleri ve farklı bileşimlerle oldukça geniş bir çelik türünü ifade etmektedir. Ancak sadece ostenitik ve martensitik yapıda AISI 430 (Cr: %12-%14) ve AISI 310 (Cr: %25-Ni: %20) paslanmaz çelikler, özel kalıp parçalarında kısıtlı olarak kullanılmaktadır[12,13]. Bu alaşımların yüksek sıcaklık dirençleri oldukça yüksek ancak ısıl iletkenlikleri 0.03 ile 0.05 $cm^2/s$ arasındaki değerlerle oldukça düşüktür[13]. Beklenen özelliğin, yüksek sıcaklıkta yüksek oksidasyon direnci olduğu kalıp parçaları için tercih edilirler. Örneğin mastör gibi yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık gerektiren parçalarda kullanılırlar. Ancak bunların ısıl iletkenlikleri dökme demirlerden çok düşük olduğundan özel soğutma sistemleri kullanılır[8]. Genellikle züccaciye üretimi kalıpları paslanmaz çelikten imal edilirler. Şişe üretiminde kullanımları genel olarak, yüksek sıcaklık dayanımlarının ve aşınma özelliklerinin yüksek olmasının istendiği küçük mastörlerle sınırlıdır[12].

## 5.2 Bakır Esaslı Aluminyum Bronzu Kalıp Malzemeleri

Bu alaşımlar özellikle bakırın yüksek iletkenliğinden faydalanmak amacıyla tercih edilirler. Şişe imalatında yüksek devir yakalayabilmek amacıyla müldebak gibi kalıp parçalarında kullanılırlar[8]. Bu malzemelerin en yaygın olarak kullanılanı, % 14-16 Ni, % 8-10 Al ve % 8-10 Zn içeren ve Corundal GZ, Minox, ABX ve XX gibi ticari isimlerle anılan alüminyum bronzudur. Bu malzemenin üretimindeki en önemli yenilik, ring yapımında kullanılan çubukların sürekli dökümü olmuştur. Şekil 5.1 'den görüleceği gibi bu malzemenin en belirgin avantajı kalıp malzemelerinin çalıştığı sıcaklıklarda gösterdiği yüksek ısıl geçirgenliğidir[13]. Bu özelliği üretim koşullarında diğer malzemelere göre camdan daha fazla ısının transfer edilebileceği anlamına gelmektedir ve bu nedenle tercih edilmektedir. İçeriğindeki nikel miktarının düşürülmesi yönünde yapılan çalışmalarla % 1 Ni içeren AB1 ve % 4 Ni içeren AB2 alaşımları geliştirilmiştir. Ancak bu alaşımlar cam üretimi şartlarında oyuklanmaya daha hassasdırlar[12].

## 5.3 Nikel Esaslı Kalıp Alaşımları

Yüksek sertliklerinden dolayı işlenebilirliğinin oldukça kötü olamasının yanı sıra, ana malzeme ile benzer özelliklerdeki kaynak malzemesi sayesinde iyi bir kaynaklanabilirliğe sahip bu alaşımların kalıp malzemesi olarak kullanımı, son yıllarda kabuk kalıp yöntemi ve hassas döküm yöntemleri ile üretimlerin yaygınlaşması ile oldukça artmıştır. Nikel alaşımları bor ve/veya krom ilavesi ile sertleştirilebilmektedir. Tipik bileşimleri % 7.5 Cr, % 0.3 C, % 5.0 Fe, % 4.0 Si, %1.2 B ve kalanı Ni olacak şekildedir. Üretilen alaşımlar sıcak toz püskürtme tekniklerinde kullanılan toz bileşimlerine benzer özelliktedirler. Günümüzde nikel esaslı alaşımlar, tampon, süflaj başlığı, müldefon ve ring gibi bir çok kalıp parçasının imalinde kullanılmaktadır[12,13].

## 5.4 Seramik Esaslı Kalıp Malzemeleri

Seramikler; metal kalıp malzemelerine alternatif olarak geliştirilmekte olan malzemelerdir. Üretim esnasında oluşan termomekanik gerilimlerin bu malzemelerde erken hasar oluşturmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Brauns ve arkadaşları metal kalıp malzemelerine alternatif olabilecek seramik malzeme geliştirilmesine yönelik olarak ZrO, SiC, $Al_2O_3$, $Si_3N_4$, AlN ve bir MgO, $Al_2O_3$, $SiO_2$ karışımı olan kordiyeritten üretilen mastörlerin, üretim şartlarındaki davranışlarını sonlu elemanlar yöntemi kullanarak incelemişlerdir. ZrO, $Al_2O_3$ ve kordiyerit, ısıl iletimlerinin düşük olması nedeniyle mastörler yüzeylerinde ısı biriktirerek 700 °C 'ye ulaşan sıcaklar ile çok yüksek sıcaklık gradyanı oluşturmuş ve kalıplar için iyi bir aday olamayacaklarını gösterirlerken, SiC, $Si_3N_4$ ve AlN iyi ısıl iletkenlikleri ile I. S. Makinelerindeki üretimler için uygun davranış göstermişlerdir[14].

## 5.5 Dökme Demir Kalıp Malzemeleri

Gri dökme demirler, özellikle alaşımlı dökme demirler cam üretiminde tüm kalıp parçalarında kullanılabilen uzun dayanımları olan malzemelerdir. Küresel grafitli dökme demirler, ısıl iletiminin düşük olmasından dolayı sadece ebüşör, tampon, mandrende kullanılmaktadır. Cam kalıplarında, beyaz ve temper dökme demirlerin kullanım alanı yoktur[11,12].

# 6. DÖKME DEMİRLER

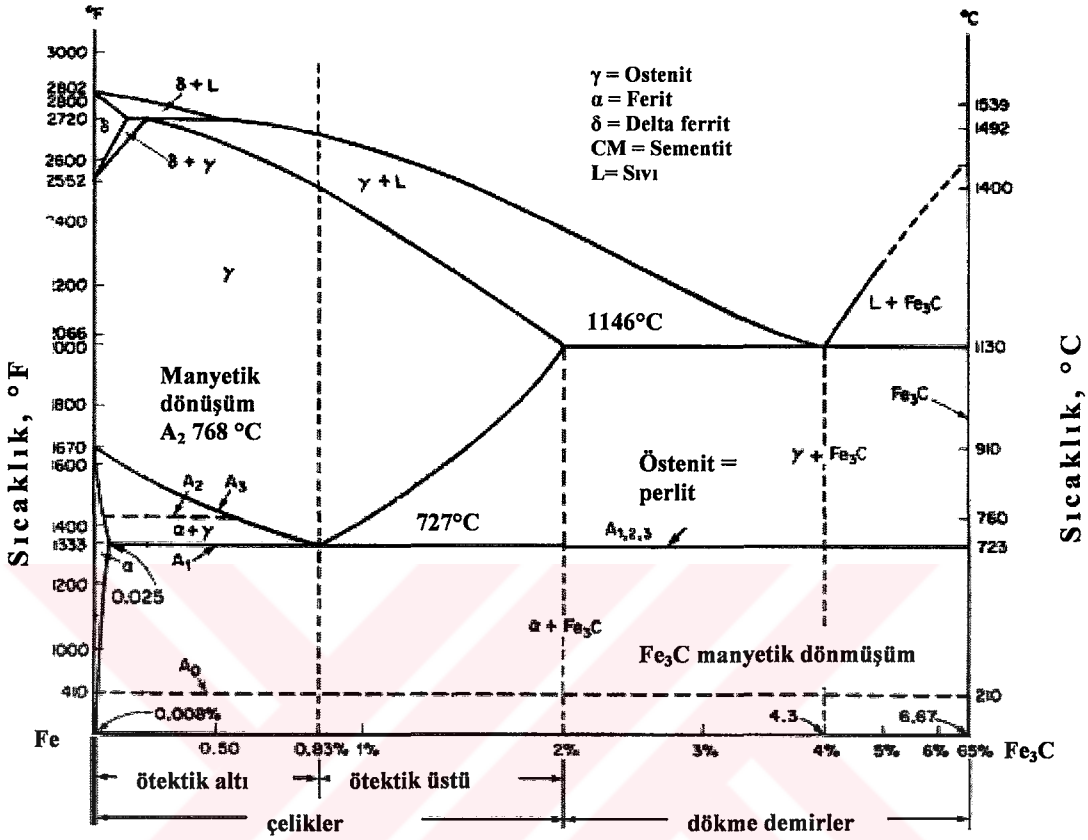
Dökme demirler, çeliklerde olduğu gibi, oldukça geniş bir demir alaşımı grubunu tanımlar. Dökme demirler ötektik reaksiyonuyla katılaşan, çok bileşenli demir alaşımlarıdır. Bileşimlerinde ana elementler olarak Fe, C ve Si vardır. Dökme demirlerin C ve Si içerikleri çeliklerden oldukça yüksektir ve bu yüksek karbon miktarları çeliklerden farklı olarak yapı içerisinde zengin karbon fazı oluştururlar.

Bileşimine, soğuma hızına ve ergitme işlemine bağlı olarak dökme demirler termodinamik olarak yarı kararlı Fe-$Fe_3C$ (sementit) veya kararlı Fe-C (grafit) sisteminde katılaşır. Yarı kararlı Fe-$Fe_3C$ sisteminde ötektik noktasında karbonca zengin olan faz $Fe_3C$ iken, kararlı Fe-C sisteminde karbonca zengin olan faz grafittir. Kararlı ve yarı kararlı her iki ikili sistemde de dökme demir, % 2 den daha fazla karbon içeren bir demir karbon alaşımı olarak tanımlanabilir. Silisyum ve diğer alaşım elementlerinin varlığı ostenit fazı içerisinde maksimum karbon çözünürlüğünü önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Böyle bir durumda % 2 den daha az karbon içeren demir alaşımları da ötektik reaksiyon göstererek katılaşabilirler ve bunlar da dökme demir grubuna dahil edilirler[15]. Şekil 6.1 'de Fe-$Fe_3C$ faz diyagram ve genişletilmiş Fe-C faz diyagramı, Şekil 6.1 'de ise kararlı Fe-C faz diyagramı ve kararsız Fe-$Fe_3C$ diyagramı birarada gösterilmiştir[16]. Dökme demir yapısında bulunan karbon, silisyum, fosfor gibi alaşım elementlerinin bileşim değerlerindeki farklılaşmalar, ergime sıcaklığı, katılaşma sıcaklığı ve ötektik bileşim gibi özeliklerini etkileyerek dökme demirin mekanik özelliklerini değiştirir. Bu etkinin derecesini belirleyebilmek amacıyla Karbon Eşdeğeri (Ceş) olarak tanımlanan bir parametre oluşturulmuştur ve

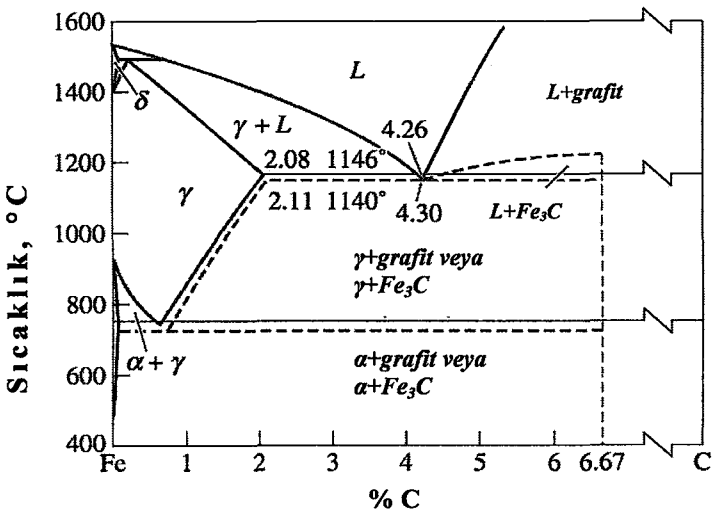
$$Ceş = \%C + 0.3(\%Si) + 0.33(\%P) - 0.0027(\%Mn) + 0.4(\%S) \qquad \textbf{(6.1)}$$

olarak ifade edilir. Karbon eşdeğerinin % 4.25 olması dökümün ötektik, karbon eşdeğerinin % 4.25 den düşük olması dökümün ötektik altı, karbon eşdeğerinin

% 4.25 den yüksek olması ise dökme demirin ötektik üstü bileşimde olduğu anlamına gelir[15].




**Şekil 6.1:** (a) Fe- $Fe_3C$ faz diyagram faz diyagramı[16].




**Şekil 6.2:** Kararlı demir ve karbon eşitliğini gösteren Fe-C faz diyagramı (düz çizgiler) ve bu diyagram üzerinde gösterilmiş kararsız Fe-$Fe_3C$ diyagramı (kesikli çizgiler)[16].

Dökme demirlerin sınıflandırılması ilk önceleri kırık yüzeylerine baklılarak yapılmaktaydı. Buna göre iki, iki farklı tip tanımlanmıştır:

1. Beyaz dökme demir: Kırık yüzeyi parlak beyaz renkte görüntü verir. Kırık, $Fe_3C$ ötektiğinden yarı kararlı katılaşmanın sonucu oluşan demirkarbür taneleri boyunca oluşur ve bunun sonucunda parlak kristalin kırık yüzeyi oluşur.

2. Gri dökme demir: Kırık yüzeyi gri renkte görüntü verir. Kırık, kararlı grafit ötektiğinden katılaşma sonucu oluşan lamel grafitler boyunca meydana gelir.

Metalografik tekniklerin gelişerek yaygınlaşması ile mikroyapısal özelliklere göre sınıflandırma mümkün olmuştur:

1 Grafit yapılarına göre: lamel (yapraksı) grafitli, küresel grafitli (sfero), vermiküler (kompak grafitli), temper (malleable-rozet grafitli) dökme demirler,

2 Ana matris yapılarına göre: ferritik, perlitik, ostenitik, martensitik, beynitik (östemperlenmiş) dökme demirler

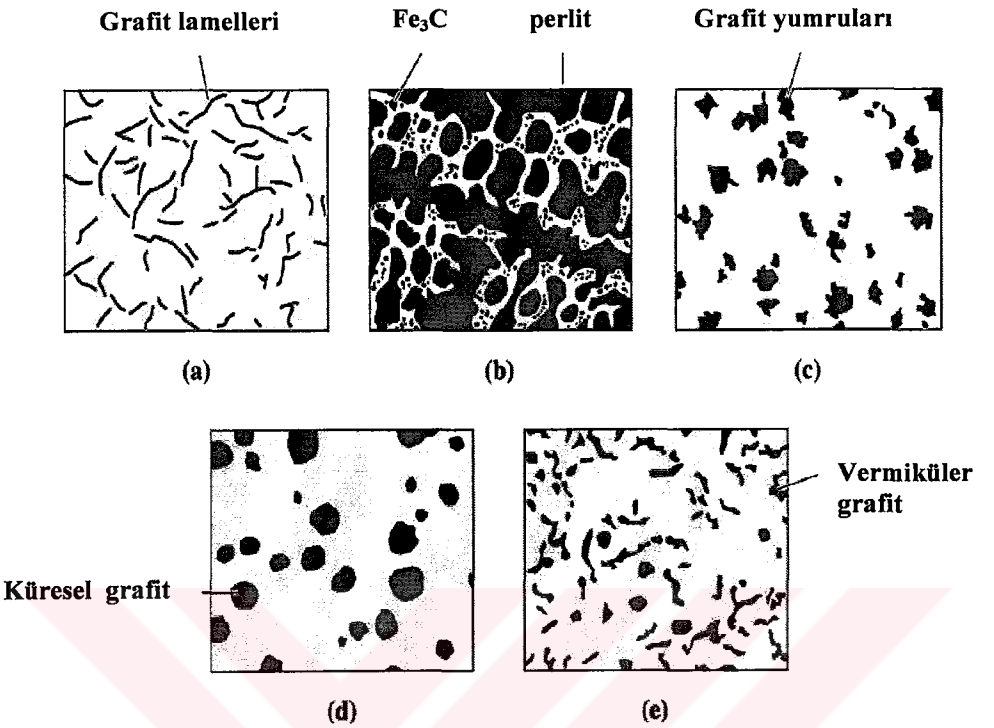
olarak sınıflandırılmışlardır. Ancak bu sınıflandırma dökümcüler tarafından nadiren kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan sınıflandırma ticari bir sınıflandırmadır ve dökme demirleri iki ana grupta toplar:

1 Sade dökme demirler: Genel kullanım için kullanılan dökme demirler. Bunlar az alaşımlı veya alaşımsızdır.

2 Özel alaşımlı dökme demirler: Özel kullanımlar için kullanılan dökme demirler, genellikle yüksek alaşımlıdır.

Özel alaşımlı dökme demirler, % 3 ün üzerinde içerdiği yüksek alaşım elementi bileşimleri ile sade dökme demirlerden ayrılırlar. Bu tip dökme demirlere, alaşım elementleri özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında, korozyon ve aşınma direnci kazandırırlar. Şekil 6.3' de farklı dökme demirlere ait mikroyapılar şematik olarak

verilmiştir[16]. Şekil 6.4 'de farklı ısıl işlemler uygulanmış bazı dökme demirlere ait mikroyapılar gösterilmiştir[16].

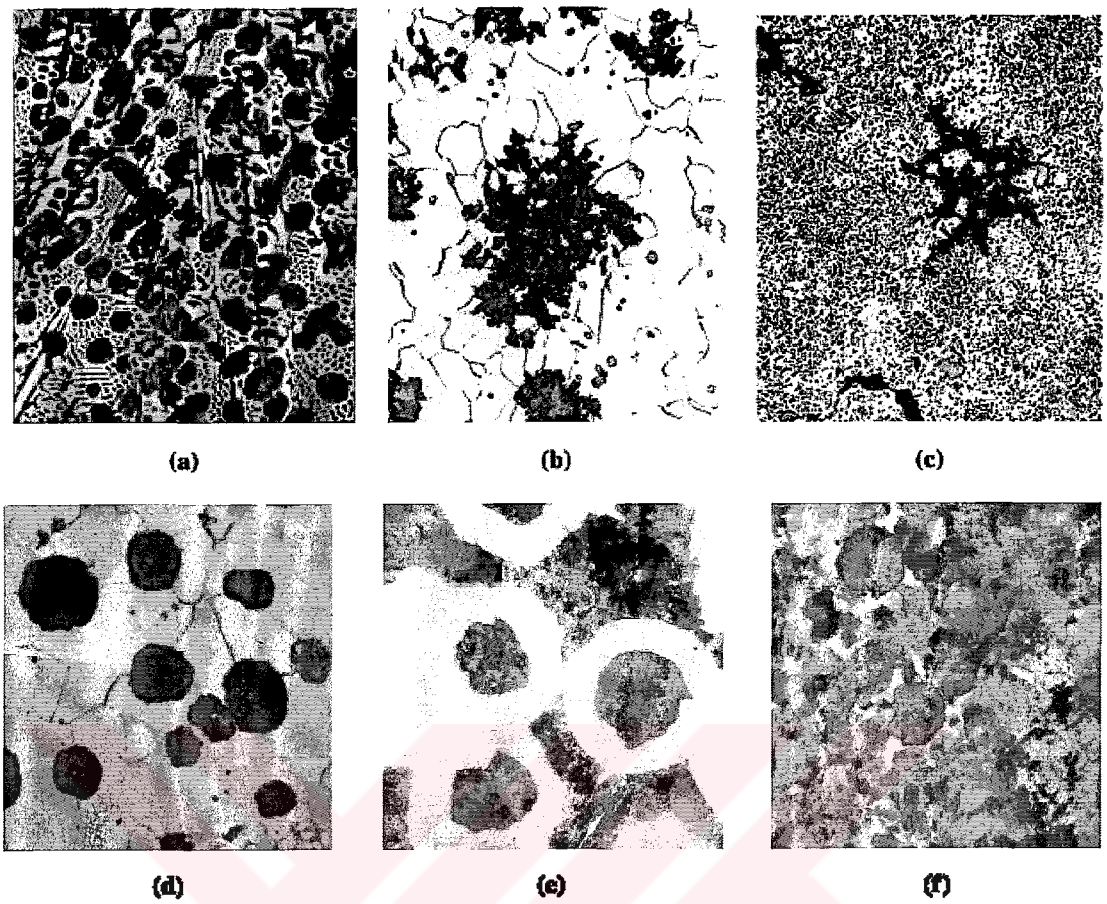



**Şekil 6.3:** Farklı dökme demirlere ait şematik mikroyapı görüntüleri (a) gri dökme demir (b) beyaz dökme demir (c) temper dökme demir (d) küresel grafitli dökme demir (e) vermiküler dökme demir[16].

Dökme demirlerin içerdiği karbon, silisyum, manganez, fosfor ve kükürtün bileşim içerisindeki oranları, meydana gelen grafit morfolojilerine direkt etki edebilmektedir. Tablo 6.1 de farklı alaşımsız dökme demir tiplerinin tipik bileşim aralıkları verilmiştir.

**Tablo 6.1:** Farklı tiplerdeki alaşımsız dökme demirlerin bileşim değerleri[15]

| Dökme demir tipi | Element, % ağırlıkça | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Mn | P | S |
| Gri dökme demir | 2.5-4.0 | 1.0-3.0 | 0.2-1.0 | 0.002-1.0 | 0.02-0.25 |
| Vermiküler dökme demir | 2.5-4.0 | 1.0-3.0 | 0.2-1.0 | 0.001-0.1 | 0.01-0.03 |
| Küresel grafitli dökme demir | 3.0-4.0 | 1.8-2.8 | 0.1-1.0 | 0.001-0.1 | 0.01-0.03 |
| Beyaz dökme demir | 1.8-3.6 | 0.5-1.9 | 0.25-0.8 | 0.006-0.2 | 0.06-0.2 |
| Temper dökme demir | 2.2-2.9 | 0.9-1.9 | 0.15-1.2 | 0.02-0.2 | 0.02-0.2 |



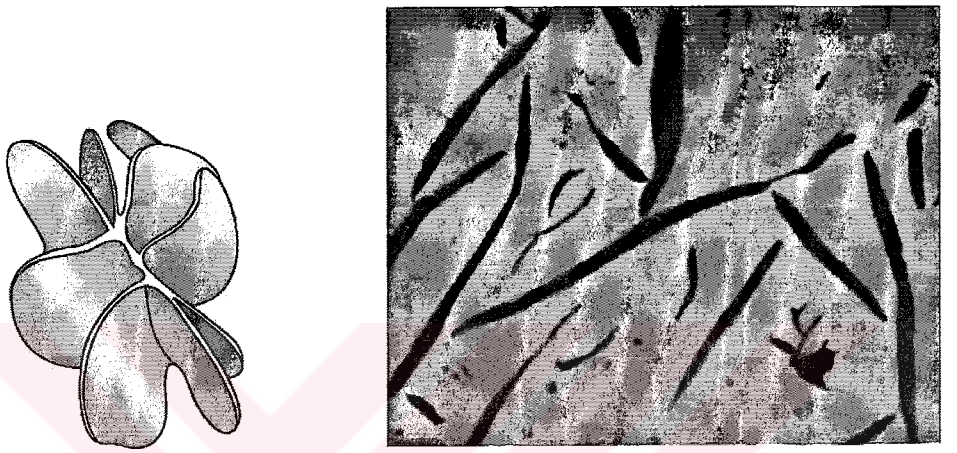

**Şekil 6.4:** Farklı ısıl işlemler uygulanmış bazı dökme demirlere ait mikroyapılar: (a) Beyaz dökme demir ısıl işlemden önce (× 100). (b) grafit küreleri ve ferritik matris içerisinde yer alan küçük MnS inklüzyonları ile ferritik temper dökme demir (× 200). (c) Temper martensitik yapı oluşturması için mekanik işlem görmüş perlitik temper dökme demir (× 500). (d) Ferritik matrisli tavlanmış sfero dökme demir (× 250). (e) Tavlama işlemi görmemiş, feritik matris (beyaz) içerisinde, perlitik yapı (koyu renkli bölgeler) gösteren küresel grafitli dökme demir (× 250). (f) Normalizasyon sonrası perlitik matriste küresel grafitli dökme demir (× 250)[16].

## 6.1 Gri Dökme Demirler

Dökme demirler yapılarında, silisyum ve ötektik sıcaklığında ostenitin yapısında katı eriyik olarak barındırabileceğinden daha fazla karbon içeren demir alaşımlarıdır. Gri dökme demirler, ostenit içerisindeki çözünmüş karbonun lamel (yapraksı) grafitler olarak katılaştığı dökme demirlerdir. Gri dökme demirler genellikle % 2.5 ile %4 arasında karbon, %1 ile %3 arasında silisyum ve istenilen mikroyapıya göre manganez içerirler. Manganez içeriğinin % 0.1 kadar düşük olduğu bileşimlerde mikroyapısı ferritik olan, % 1.2 kadar yüksek olduğu bileşimlerde mikroyapısı

perlitik olan gri dökme demirler oluşur. Kükürt ve fosfor da yapı içersinde kalıntı empüriteleri oluştururlar[15].

Cam kalıp malzemesi olarak gri dökme demirlerde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta grafit büyüklükleri ve dağılımı ile anayapıdır. Şekil 6.5 'de ötektik katılaşma ardından meydana gelen grafit lamelinin temsili resmi ve lamel grafitli gri dökme demire ait mikroyapı fotoğrafı gösterilmiştir[16].



(a) (b)

**Şekil 6.5:** (a) Lamel grafitli dökme demirde yapı içinde yer alan grafit lamellerinin temsili resmi ve (b) lamel grafitli dökme demirin mikro yapısı (x100)[16].

ASTM A 247 'de gri dökme demirlerde oluşan farklı grafit yapıları belirlenmiştir. Buna göre:

1. A-tipi yapı, uniform dağılımda rastgele yönlenmiş grafit yapısı,

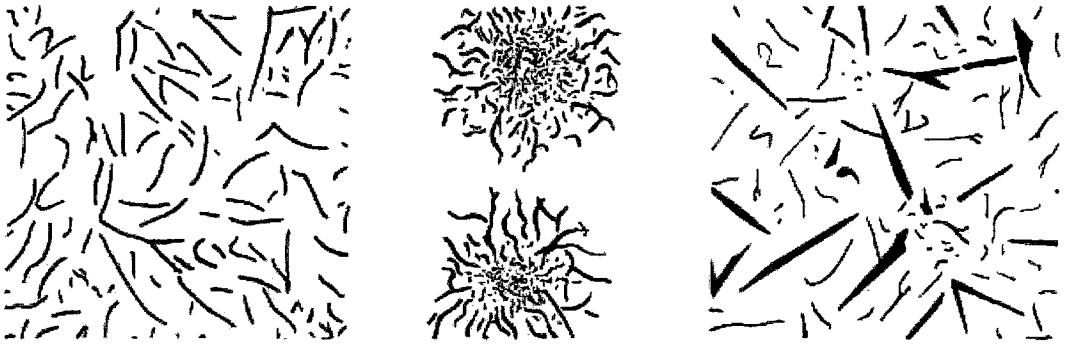
2. B-tipi yapı, rozet şeklinde gruplaşmış rastgele yönlenmiş grafit yapısı,

3. C-tipi yapı, rastgele dağılmış ve irileşmiş büyük grafit yapısı,

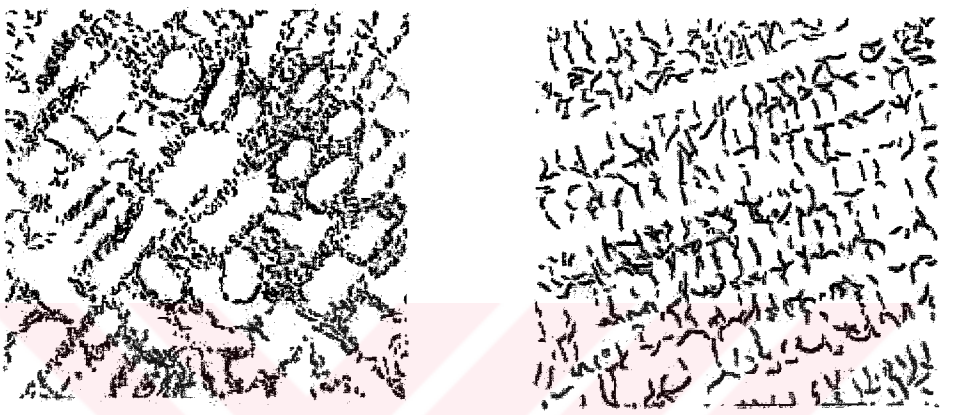
4. D-tipi yapı, interdendritik segregasyon gösteren rastgele yönlenmiş grafit yapısı,

5. E-tipi yapı, interdendritik segregasyon gösteren tercihli yönlenmiş grafit yapısı

göstermektedirler[17]. Şekil 6.6 'da bu yapılar gösterilmiştir.



A-tipi B-tipi C-tipi

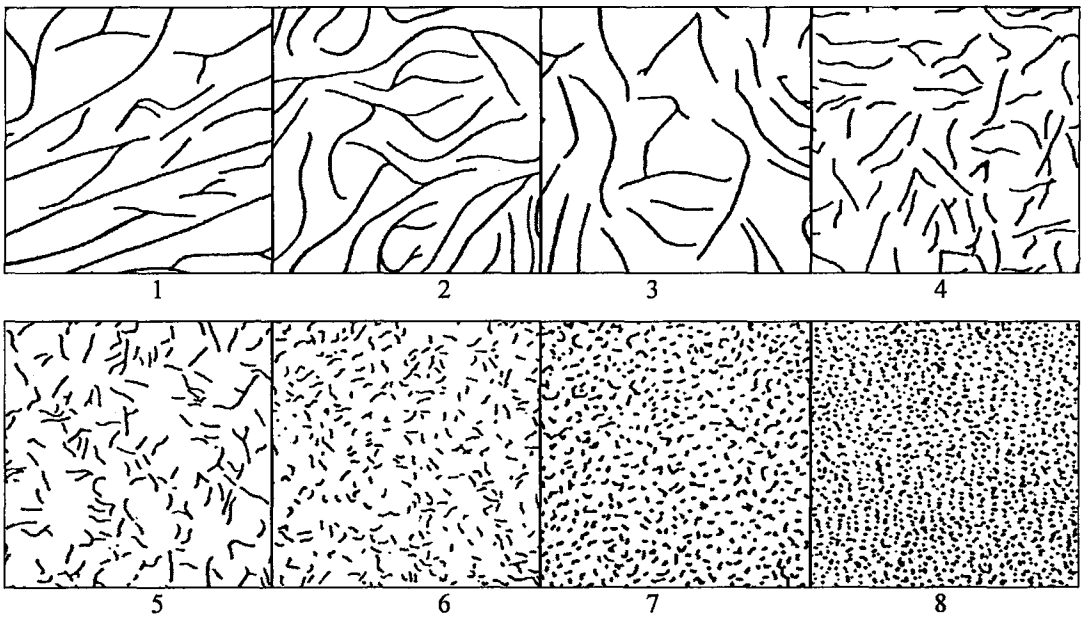


D-tipi E-tipi

**Şekil 6.6:** ASTM A 247 'ye göre gri dökme demirlerde oluşan farklı grafit yapıları (x100)[17].

Cam kalıp malzemesi olarak kullanılan dökme demirlerde, cam ile temas eden yüzeyde D-tipi grafit dağılımı bulunması gerekmektedir. Aşırı soğumuş olarak da tanımlanan bu grafit dağılımı, iyi bir yüzey düzgünlüğü elde etmek ve oksitlenme direncini arttırmak için gereklidir. C-tipi bir grafit dağılımı ve bunun içinde bulunan aşırı büyük grafitler (kish grafitler), pürüzlü yüzey ve karıncalanma meydana getirirler. Yüzey düzgünlüğü açısından gri dökme demirlerde bulunan lamel grafit boyutlarının da önemi vardır. Kalıp malzemesi olarak kullanılan dökme demirlerin yüzeylerinde grafit boylarının ASTM A 247 'ye göre 7-8 olması gerekir[11].

Şekil 6.7 'de ASTM A 247 'ye göre belirlenmiş grafit uzunlukları verilmiştir.




**Şekil 6.7:** ASTM A 247 ye göre grafit uzunlukları (x100)[17].

Gri dökme demirler zamanla boyutsal olarak değişirler. Perlit, grafit ve ferrite dönüşerek genleşmeye yol açar. Yüksek sıcaklıklarda grafit oksitlenerek yine genleşmeye yol açar. Sıcaklık 400°C nin altındaysa bu dönüşümler ciddi bir sorun yaratmaz. Dökme demir cam kalıplarında ana yapının ferritik olması istenir. Bu, iyi bir ısıl iletkenlik, işleme kolaylığı ve yüksek sıcaklıktaki boyutsal değişmeler açısından önemlidir. Gri dökme demirler ana yapılarına göre Tablo 2.1 'de verilen sertlik düzeylerine erişebilirler[15].

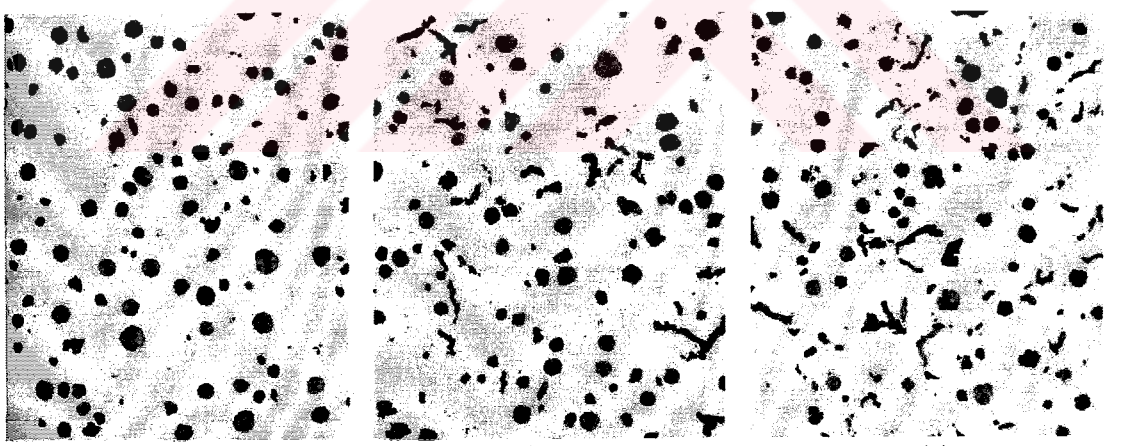
**Tablo 6.2:** Gri Dökme Demirlerin Ana Yapılarına Göre Sertlik Değerleri

| ANA YAPI | SERTLİK, HB |
|---|---|
| Ferritik | 110-140 |
| Perlitik (%30-40) | 140-190 |
| Perlitik (%60ve yukarısı) | 250 |
| Martensitik | 600 |

Gri dökme demirlerin tokluğu çok düşüktür. Şok yüklemeler altında kullanılamazlar. En üstün özelliklerinden biri aşınma dirençleridir. İç yapılarındaki grafit, metal-metal yüzeylerin sürtünmesinde yağlama görevi görür[11,18].

## 6.2 Küresel Grafitli Dökme Demirler

Küresel grafitli dökme demirler, sfero, nodüler, ya da sünek dökme demir olarak da bilinirler. Gri dökme demirlerden tek farkı içerdikleri grafitin küresel biçimde olmasıdır. Grafitlerin küresel biçimde olması, sfero dökme demirlere, daha fazla tokluk ve daha iyi mekanik özellikler sağlar. Toplam karbon miktarı gri dökme demirlerle aynıdır. Katılaşma sırasında grafitlerin küresel biçimde oluşmasını sağlayan, dökümden önce potaya ilave edilen Mg ya da Ce gibi elementlerdir. Bu elementlerin kükürde karşı ilgileri çok fazla olduğundan, küreleştirme işleminin iyi bir şekilde yapılabilmesi için eriyik metalin kükürt oranının % 0.015'in altında olması gerekir. Alaşım elementlerinden, çil oluşumu ve matris yapısına etki edenler birincil alaşım elementleri olarak, grafit yapısı ve küreleşmeye etki eden elementler ise ikincil alaşım elementleri olarak adlandırılırlar. Tablo 6.3 'de ikincil elementler ve grafit şekline olan etkileri verilmiştir. Küreleşme bileşimdeki alaşım elementi miktarlarına göre farklılıklar göstererek, belirli oranlarda oluşabilir. Şekil 6.8 'de farklı derecelerde küreselleşme gösteren dökme demir yapıları gösterilmiştir[18].



(a) (b) (c)

**Şekil 6.8:** Farklı derecelerde küreselleşmiş küresel dökme demir örnekleri: a) %99 küreselleşmiş b) %80 küreselleşmiş c) %50 küreselleşmiş[18].

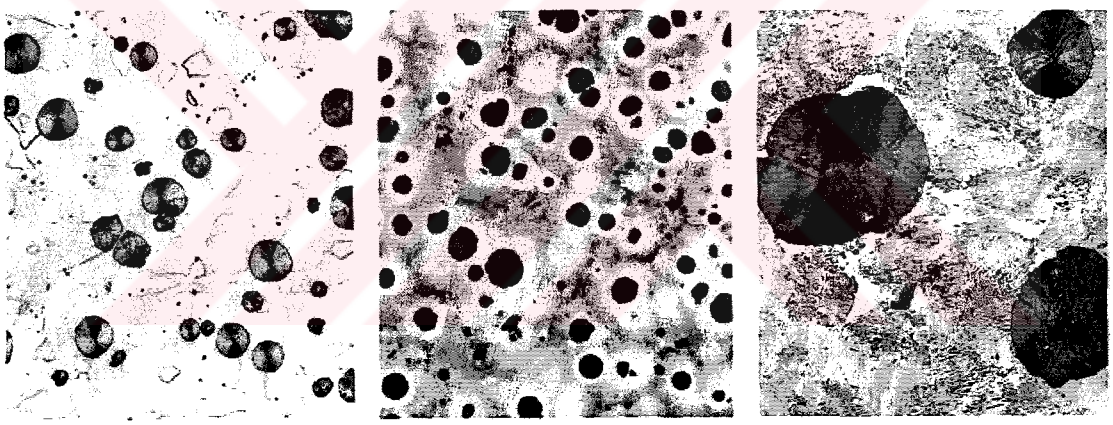
**Tablo 6.3:** İkincil elementlerin grafit yapısına etkileri[15,18].

| Element sınıfı | Element |
|---|---|
| Küreleştirici | Magnezyum, kalsiyum, nadir toprak metalleri (seryum, lantanyum, v.b.), yitriyum |
| Küreleşmeye Etkisiz | Demir, karbon, alaşım elementleri |
| Küreleşmeyi azaltıcı | Aluminyum, titanyum, arsenik, bizmut, telür, kurşun, kükürt, antimon |

Döküm malzemenin yapısındaki ferrit ve perlit miktarları, malzemenin kimyasal bileşimi ile soğuma hızına bağlıdır. En fazla %10 perlit içerenler, ferritik küresel dökme demir olarak adlandırılır. Küresel dökme demirler uygulanan ısıl işlemlere göre ana yapıları ferritik, perlitik veya martensitik olabilir. Küresel dökme demirler ana yapılarına göre Tablo 6.4 'de verilen sertlik değerlerine erişebilirler[11]. Oluşan yapılara ait mikroyapı fotoğrafları Şekil 6.9 'da gösterilmiştir[18].

**Tablo 6.4:** Sfero dökme demirlerin ana yapılarına göre sertlik değerleri[11].

| Ana Yapı | Sertlik, HB |
|---|---|
| Ferritik | 130 |
| Ferritik (alaşımlı) | 210 |
| Perlitik | 200 |
| Perlitik (alaşımlı) | 275 |
| Martensitik | 320 |
| Östenik | 130-160 |



(a) (b) (c)

**Şekil 6.9:** Temperlenmiş küresel grafitli dökme demir yapıları: a) tam temperlenmiş ferritik yapı (x100), b)kısmen temperlenmiş perlitik ve ferritik yapı (x100), c) normalize perlitik yapı (x500)[18].

Çoğunlukla mastörlerde kullanılan sfero dökme demirler, gri dökme demirlere göre daha iyi oksitlenme direnci, ısıl şok direnci ve mekanik özelliklere sahiptirler. En önemli dezavantajları ise, gri dökme demirlerden %20 daha düşük ısıl iletkenliğe sahip olmalarıdır. Bu yüzden ısıl iletkenliğin önemli olduğu kalıp parçalarında malzemenin bu özelliğinin dikkate alınması gerekmektedir[11,13].

Grafit küreciklerin, büyüklüklerinin, kalıp imalatı sırasında son parlatma ile sağlanan yüzey düzgünlüğü açısından büyük önemi vardır. Dış yüzeyde, parlatma ya da imalat sırasında, grafitler koparak yüzeyde boşluklar bırakırlar. Yüzeyden kopan grafitlerin

bıraktığı boşluklara camın girmesi ile, boşlukların büyümesi, yırtılma, oksitlenme gibi sorunlar ortaya çıkar ve cam mamulün kalitesinde kötüleşme görülür. Bu nedenle yapıdaki grafit küreciklerinin büyüklükleri ASTM A 247 ye göre 5-6 olmalıdır. Aşılama (inoculation) ve kokil döküm, grafit küreciklerini küçültmede ya da birim alana düşen sayılarını arttırmada en sık kullanılan yöntemlerdir[11].

Kalıpların imalatı sırasında, yetersiz Mg ilavesi, kükürt fazlalığı ya da diğer bazı nedenlerden grafit şekilleri bozuk ve küreleşmemiş olabilir. Bu durumda yapıda Şekil 6.8.(b) 'de gösterilen grafit şekillerinden birini ya da karışımlarını görmek mümkündür. Şekil 6.8.(b) 'de gösterilen grafit şekillerinden 1. tip tercih edilendir. Yapıda 2. tipin bulunması mekanik özellikler üzerinde çok az etki yapar. Yüzde 10'a kadar 3. tip, geri kalan 1. ve 2. tip grafitler kabul edilebilir sınırlar içindedir. 4. ve 5. tipler istenmeyen şekillerdir ve mekanik özellikleri büyük ölçüde düşürürler[11]. Grafitlerden ayrı olarak, ana yapının ferritik olması gerekir. Gri dökme demirlere göre düşük ısıl iletkenliğe sahip sfero dökümler perlitik yapıya sahipse ısıl iletkenlik daha da düşer[11].

## 6.3 Dökme Demir Cam Üretimi Kalıp Malzemelerinde Aranan Özelliklerin Sağlanması

Kalıp malzemelerinin kullanılabilirliğini belirlemede en önemli etkenlerden biri, mikroyapısının uygunluğudur. Kimyasal kompozisyonu aynı olsa bile, değişik mikroyapıya sahip kalıplar kullanım sırasında çok değişik performanslar gösterebilir. Kalıplarda istenen mikroyapı özelliklerini sağlamak için kokil uygulaması, alaşımlama ve ısıl işlem yöntemleri kullanılmaktadır[11]. Günümüzde kalıp imalinde gri dökme demirler ve küresel grafitli dökme demirlerin birçok tipi, alaşımlı veya alaşımsız olarak, kullanım alanı bulmaktadır. Tablo 6.5' de yaygın olarak kullanılan bazı dökme demirler ve bu dökme demirlere ait özellikler verilmiştir.

Kalıp metali seçiminde en önemli nokta; kalıplarda aranan özelliklerin sağlanmasında yalnızca kimyasal bileşimin yeterli olamayacağı, bunun yanında döküm şartları, mikroyapı, sertlik, ısıl işlem gibi noktaların da önemli olacağı ve malzeme seçiminin işletme ve imalat şartlarına göre yapılması gerektiğidir.

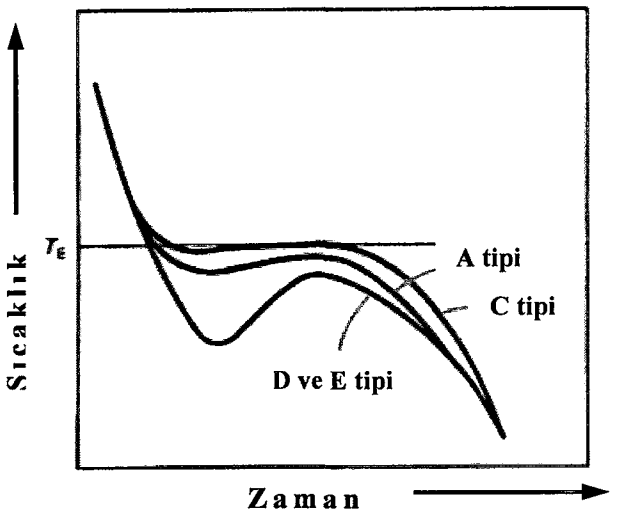
**Tablo 6.5:** Cam üretiminde kullanılan gri dökme demirler ve bazı özellikleri[11].

| Üretici Firma | Kimyasal Bileşim | | | | | | | | | | Sertlik HB | Diğer |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Mn | S max | P max | Cr | Ni | Ti | Mo | V | | |
| FD | 3.40 3.60 | 1.80 2.20 | 0.60 0.80 | 0.05 | 0.05 | - | - | - | - | - | 165 ±15 | Alaşımsız Tavlama |
| FD | 3.40 3.60 | 1.80 2.20 | 0.60 0.80 | 0.05 | 0.05 | 0.25 0.30 | 0.60 0.70 | - | - | - | 165 ±15 | Cr.Ni 'li Tavlama |
| FD | 3.40 3.60 | 1.80 2.20 | 0.60 0.80 | 0.05 | 0.05 | - | - | 0.1 | 0.50 - | 0.15 | 165 ±15 | Ti.Mo.V'lu Tavlam |
| Heye Glas | 3.50 3.60 | 2.00 2.10 | 0.60 0.70 | 0.08 | 0.35 | 0.12 | 0.30 | - | 0.36 | - | 160 | |
| OMCO (EF1) | 3.40 3.70 | 1.80 2.20 | 0.55 0.85 | 0.07 | 0.12 | - | - | - | - | - | 140-160* | Ferritik.alaşımsız Düşük imalatlarda |
| OMCO (EF6) | 3.50 3.60 | 2.00 2.20 | 0.60 0.75 | 0.04 | 0.05 | - | 0.20 0.30 | - | 0.40 0.50 | - | 140-160* | Ferritik.Camla temas eden parçalarda |
| OMCO (EF30) | 3.40 3.70 | 1.80 2.20 | 0.55 0.85 | 0.07 | 0.12 | - | - | 0.20 0.30 | 0.30 0.45 | 0.10 0.20 | 150-170* | Ferritik |
| OMCO (EF35) %Al 3.00 | 3.00 3.60 | 0.70 | 0.20 0.40 | 0.07 | 0.12 | - | - | - | - | - | 180-200* | Yüksek Al Uzun süreli imalatlar için |
| OMCO (EF1A) | 3.00 3.20 | 2.40 2.60 | 0.55 0.66 | 0.07 | 0.05 | - | - | - | - | - | 130-150 | Müldebak. Ufak kalıp aksesuarları |
| OMCO (EF7) | 3.50 3.60 | 2.05 2.15 | 0.75 0.85 | 0.07 | 0.05 | - | 0.30 0.40 | - | - | - | 120-140 | Ebişörlerde |
| OMCO (EF8) | 3.50 3.60 | 2.05 2.15 | 0.75 0.85 | 0.07 | 0.05 | - | 0.30 0.40 | 0.05 0.10 | 0.55 0.65 | 0.10 0.15 | 130-150 | Monoblok ve İnce cidarlı kalıplar |
| J. Radley | 3.40 | 2.23 | 0.72 | 0.025 | 0.024 | 0.11 | 0.18 | - | - | - | 126-131 | - |
| J. Radley | 3.44 | 2.23 | 0.79 | 0.031 | 0.029 | 0.12 | 0.18 | - | - | - | 145-149 | - |
| Metra | 3.47 3.55 | 2.20 2.33 | 0.65 0.90 | 0.05 | 0.05 | 0.10 0.25 | 0.20 0.30 | - | - | - | 130-145 | - |
| Ferrlegieringer | 3.30 3.35 | 1.80 2.30 | 0.50 0.70 | 0.05 | 0.10 | 0.15 0.25 | 0.60 0.80 | 0.05 0.10 | - | - | 160-180 | Müldebak Finisör Mastör Müldefon |
| Ferrlegieringer | 3.40 3.45 | 1.80 2.20 | 0.50 0.70 | 0.05 | 0.10 | - | - | 0.05 0.10 | 0.40 0.50 | - | 160-180 | Ebişör Mastör Müldefon |
| Kresnyi Mai | 3.50 3.70 | 1.80 2.30 | 060 0.80 | 0.05 | 0.13 | - | - | 0.10 0.20 | 0.40 0.60 | - | 150-160 | Ferritleme Tavlaması |
| OMCO** (omnod) | 3.60 3.80 | 2.60 2.80 | 0.10 max | 0.015 | 0.015 | - | - | - | - | - | 160-180 | (Küresel grafitli) Ufak kalıplarda |

* Kokil yüzeyinden 5 mm içeriden alınan sertlik değeridir.
** Küresel grafitli dökme demir

### 6.3.1 Kokil döküm

Kokil uygulaması yönteminde döküm sırasında kalıp içine daha ince tane yapısına sahip olması istenen bölgelere metal (dökme demir veya bakır gibi) kokil parça konur. Kokil bölgesi döküm esnasında diğer bölgelere göre daha hızlı soğuyarak ince tane yapısının oluşması sağlanır[11,15]. Oluşan bu ince tane yapısına sahip bölgeye çil bölgesi ve kokil yüzeyden içeriye doğru derinlemesine devam ettiği mesafeye de çil derinliği denilmektedir. Kokilli döküm yüzeyinde belirli bir derinliğe kadar aşırı soğumuş D-tipi grafit lamelleri oluşur. Şekil 6.10: da farklı lamel grafit tiplerinin oluştuğu karakteristik soğuma eğrileri gösterilmiştir[15].




**Şekil 6.10:** Farklı lamel grafit tiplerinin oluştuğu karakteristik soğuma eğrileri. TE ötektik sıcaklığını belirtmektedir[15].

Oluşan çil bölgesinin tane yapısının ince sıkı ve derin olması gerekir. Bu özelliklerin elde edilebilmesi birkaç faktöre bağlıdır:

1 Çil derinliğinin parça kesitine oranı: eğer bu oran çok büyük ise yapıda sert sementitler oluşur. Oranın az olduğu durumda ise grafitler yeteri kadar ufak ve istenilen türde olmayabilir.

2 Ergitme Metodu: Çil derinliği indüksiyon fırınındaki dökümlerde kupol ocağında yapılan dökümlere göre daha derin olur.

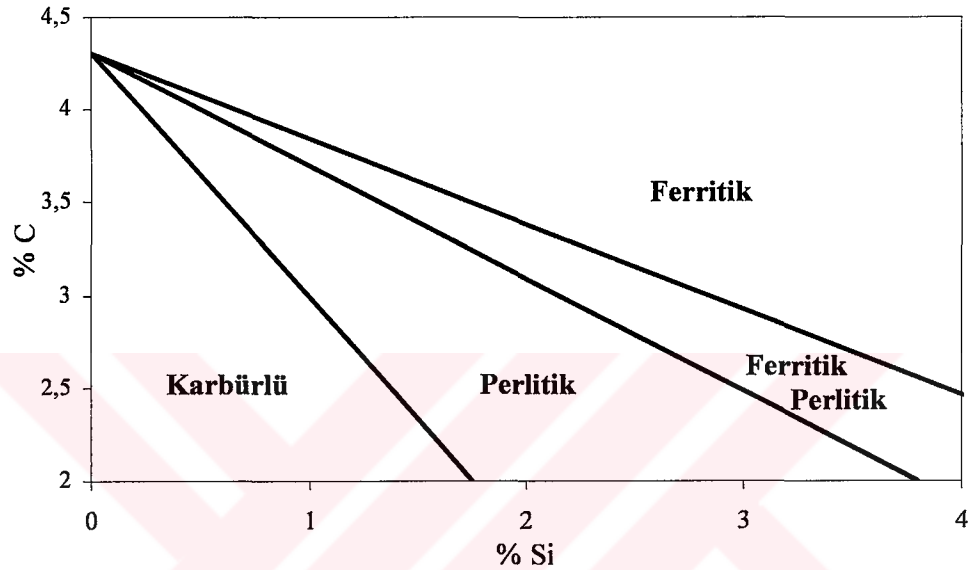
3 Döküm sıcaklığı ne kadar yüksek ise çil derinliği o kadar fazla olur.

4 Hammadde: Çil derinliği kullanılan hammadde ile de etkilenir. İri grafit içeren pik demir, hematit gibi hammaddelerin oranı arttıkça çil derinliği azalır. Çelik hurda oranının artmasıyla da artar.

5 Aşırı soğuma (undercooling): Döküm sırasında aşırı soğuma etkisi arttıkça D tipi grafit elde etme olasılığı artar (Şekil 6.10)[11].

### 6.3.2 Alaşım Elementleri

C, Si, Mn gibi ana alaşım elementlerinin dışında diğer tüm alaşım elementleri (Cr, Ni, V, Mo, Cu, Ti) yapıda perlit oluşturmaya yatkındır. Titanyum yapıda D tipi grafit oluşmasını sağlar. Mikroyapıdaki ferrit ve perlit oranları ise karbon ve silisyum miktarları ile ayarlanabilir. Şekil 6.11 'de görüldüğü gibi. yapıda ferrit oluşması için maksimum karbon ve silisyum değerleri gerekmektedir[11].




**Şekil 6.11:** C ve Si miktarlarının mikroyapıya etkisi[11].

### 6.3.3 Isıl İşlem

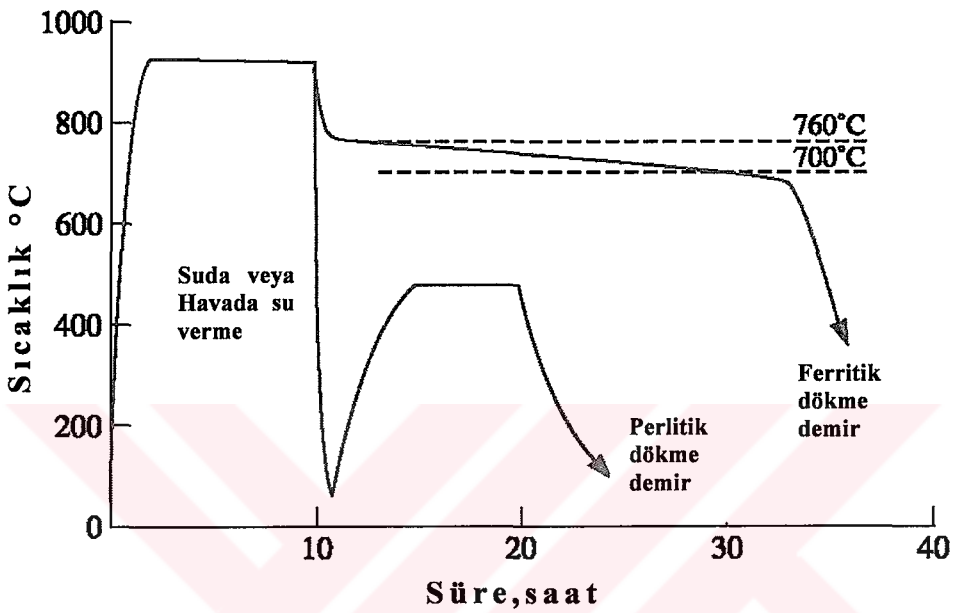
Dökme demirlere çoğunlukla uygulanan ısıl işlem yöntemleri şunlardır.

Gerilim Giderme: Dökümden sonra parçaların içinde kalan gerilimleri gidermek amacıyla 550°C'ye kadar ısıtma yoluyla yapılır. Dökümlerin yapısında herhangi bir değişiklik olmaz. Gerilim giderme tavından sonra ısıl şoklardan meydana gelen çatlamalar azalır.

Ferritleştirme Tavı: Döküm parçaların 950°C 'de büyüklüklerine göre 9-10 saat tutulması ve çok yavaş soğutulması ile yapılır. Amaç yapıyı tamamen ferritik hale getirmektir. Bu ısıl işlem türü çatlama gibi kalıp sorunlarının önlenmesinde en etkili olanıdır.

Normalizasyon Tavı: Yaklaşık 850 °C 'den dökümlerin suda, havada veya fan havasında soğutulmasıyla yapılır. Amaç yapıdaki perliti daha ince hale getirmek, böylelikle mekanik özellikleri iyileştirmektir[11].

Şekil 6.12 'de dökme demirlere uygulanan perlitleştirme ve ferritleştirme ısıl işlemleri şematik olarak gösterilmiştir.




**Şekil 6.12:** Dökme demirlere uygulanan bazı ısıl işlemler[16].

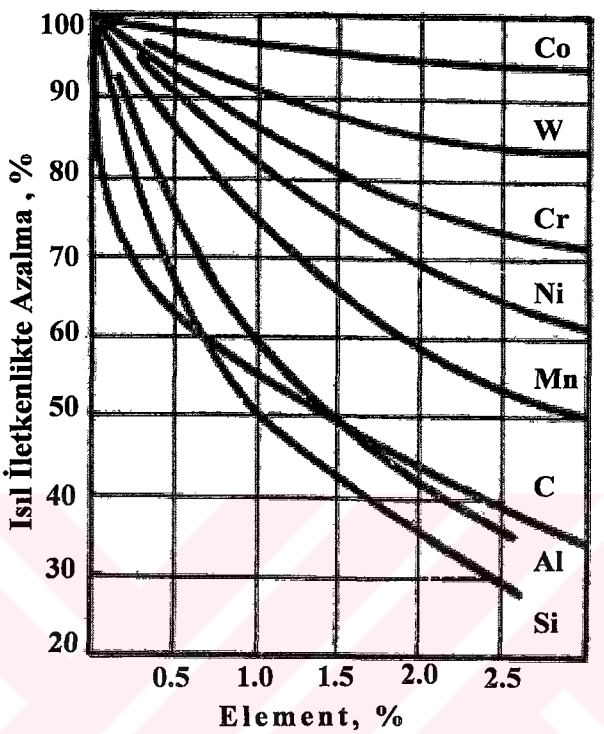
## 6.4 Isıl iletkenlik

Isıl iletkenlik, belirli bir sıcaklıkta belirli bir bölgeden transfer edilen ısı enerjisinin belirlenmesiyle elde edilen değerdir. Isıl iletkenliğin yüksek olması, yapı üzerindeki ısıl gradyenin düşük olması, bunun sonucunda ısıl gerilimlerin düşük olması anlamına gelir[15].

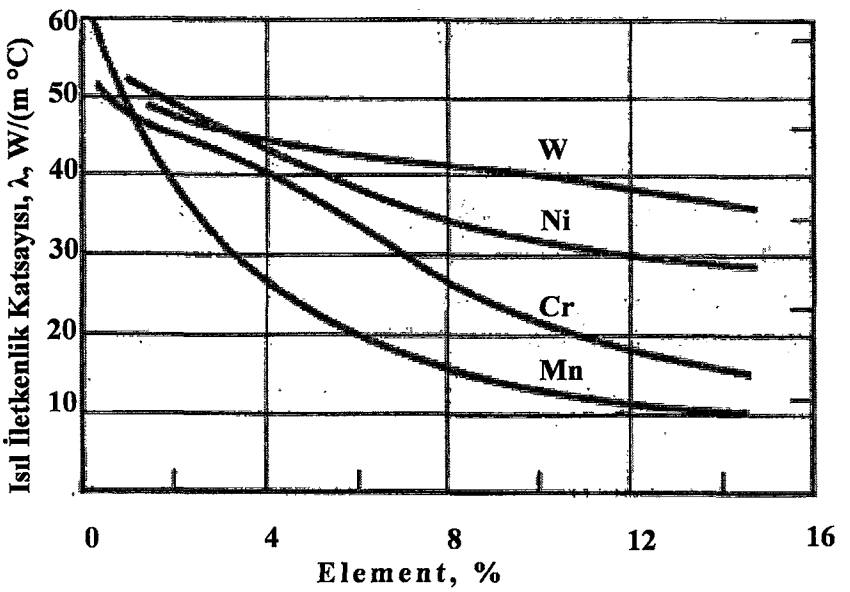
Demirin ısıl iletkenlik değerleri elektrolitik olarak üretilmiş saf demir için 94.4 W/(m °C), yine karbon ve diğer empürite elementleri oldukça düşük olan Armco demir (%C: 0.023, % Si: %0.007, %Mn: 0.025, %P: 0.007 ve %S: 0.007)için 78.4 W/(m °C) olarak belirlenmiştir[19].

Çeliklerde. bileşimde bulunan empürite ve alaşım elementileri, ısıl iletkenliği düşürücü yönde etki etmektedir. Şekil 6.13. ve Şekil 6.14 de farklı elementlerin ısıl iletkenliğe olan etkileri gösterilmiştir. Çeliklerin içerdikleri karbon miktarı arttıkça

ısıl iletkenlikleri düşmektedir (Tablo 6.6). Manganez içeriği de çeliklerde ısıl iletkenliği azaltıcı yönde etki etmektedir. Manganez içeriğindeki 3 ile 5 kat arasındaki artış ısıl iletkenliği %12 oranına kadar azaltmaktadır[19].




**Şekil 6.13:** Bazı elementlerin demirin ısıl iletkenliğine olan etkileri[19].




**Şekil 6.14:** Çelikte ısıl iletkenlik katsayısı ile alaşım elementlerinden W, Ni, Cr ve Mn arasındaki ilişki[19].

Isıl iletkenlik sadece çeliğin bileşimiyle etkilenmemektedir, tane boyutu da çeliklerde ısıl iletkenliği etkilemektedir. Farklı sıcaklıklardan soğutulmuş, vakumda yeniden ergitilmiş elektrolitik demirde tane büyüklüklerine göre farklı ısıl iletkenlik katsayısı değerleri; santimetre kareye düşen tane sayıları ortalama 11, 175 ve 644 için ısıl iletkenlik katsayısı değerleri sırasıyla. 93, 90 ve 84 W/(m°C) olarak belirtilmiştir[19].

Isıl iletkenlik dökme demirler için de bileşime, tane yapısına, grafit şekiline bağlı olarak farklılıklar gösterir.

Tablo 6.8 'de farklı bileşimler için belirlenmiş ısıl iletkenlik katsayısı değerleri verilmiştir[19]. Çeliklerde olduğu gibi. dökme demirlerde de alaşım elementlerinin bileşimdeki oranları arttıkça bu katsayı düşmektedir. Grafit yapısı, tüm metalografik yapılar içerisinde en yüksek ısıl iletkenliğe sahip yapı olarak bilinir. Dökme demirlerde matris içerisinde grafit yapısının bulunuyor olması, çelik içinde çözünmüş olarak bulunan karbonun ısıl iletkenliği düşürücü yöndeki etkisinin aksine, ısıl iletkenliği arttırıcı yönde etki etmektedir. Dökme demirlerde grafitleşmenin iyileştirilmesi, genel olarak ısıl iletkenliği de geliştirir. Alaşım elementlerinden silisyum, ısıl iletkenliği azaltırken nikel ile birlikte katılaşma sırasında grafitleşmeye aynı yönde etki etmektedirler[11,15].

**Tablo 6.6:** Farklı miktarlarda karbon içeren bazı çeliklerin. sıcaklığa bağlı olarak belirlenmiş ısıl iletkenlik değerleri[19].

| Çelik | Isıl letkenlik katsayısı. λ, W (m °C) | | |
|---|---|---|---|
| | Sıcaklık | | |
| | 18°C | 100°C | 300°C |
| Saf Demir | 67.6 | 63.4 | |
| % 0.1 C lu Çelik | - | 54.6 | 1.33 |
| % 0.6 C lu Çelik | - | 41.9 | 0.68 |
| % 1 C lu Çelik | 45.4 | 43.4 | 1.01 |
| % 1.5 C lu Çelik | - | 36.1 | 2.32 |

**Tablo 6.7:** Çeliklerde manganez içeriğinin ısıl iletkenliğe etkisi[19].

| Çeliğin Mn içeriği. % | 0.11 | 0.31 | 0.60 | 1.10 | 1.60 | 3.00 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Isıl letkenlik katsayısı. λ, W/(m °C) | 63.1 | 54.4 | 49.0 | 47.9 | 41.4 | 30.2 |

Dökme demirlerin ısıl iletkenliklerine etki eden diğer bir önemli faktör yapı içerisindeki grafitin şeklidir. Isıl iletiminin meydana geldiği sıcaklık gardyeninde, ısı

yüksek sıcaklık bölgesinden düşük sıcaklık bölgesine akarken, ısı enerjisinin akış yönünde grafit tanelerinden geçerek metal matris içerisinde yol almaktadır. Tablo 6.9 'da verilen farklı grafit yapılarının ısıl iletkenlik değerleri incelendiğinde; vermiküler ve lamel grafitli dökme demirin birbirine yakın değerlerde olduğu ve her ikisinin ısıl iletkenlik katsayılarının küresel grafitli dökme demirden yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni lamel grafitli dökme demirler ve tam küreleşmemiş dökme demirlerde grafit tanelerinin, küreselleşmenin olduğu dökme demirlere göre daha fazla temas halinde olmasıdır. Şekil 6.15 'de bu olay temsili olarak resmedilmiştir. Lamel garfitli dökme demirde ve vermiküler grafitli dökme demirde karbon eşdeğeri arttıkça ısıl iletkenlik artmaktadır[15].

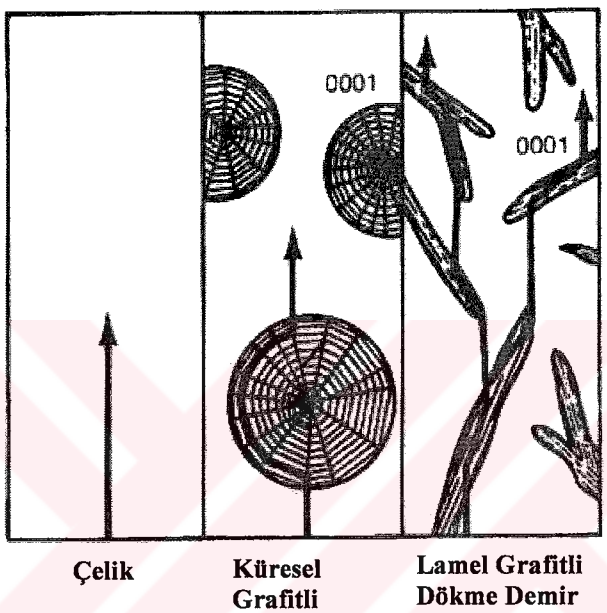
**Tablo 6.8:** Yaygın olarak kullanılan bazı dökme demirlerin. kimyasal bileşimleri ve ısıl iletkenlik katsayıları[19].

| Dökme Demir | Bileşim. % | | | | | | | | Isıl İletkenlik katsayısı. λ, W/(m °C) Sıcaklık.°C | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Mn | Ni | Cr | Mo | Cu | Al | 0 | 100 | 200 | 300 | 400 |
| Sade d.demir | 2.61 | 2.64 | 0.45 | - | - | - | - | - | 48.5 | 46.1 | 44.1 | 42.8 | 41.9 |
| | 3.11 | 2.26 | 0.39 | - | - | - | - | - | 49.0 | 46.5 | 44.5 | 43.2 | 42.4 |
| | 3.20 | 1.56 | 0.72 | - | - | - | - | - | 53.2 | 50.6 | 48.6 | 46.5 | 45.1 |
| Mo. Cr alaşımlı | 3.12 | 2.31 | 0.39 | - | 0.59 | 0.77 | - | - | 50.3 | 49.7 | 47.7 | 46.5 | 45.6 |
| Mo alaşımlı | 2.56 | 2.20 | 0.63 | - | - | 0.58 | - | - | 50.5 | 49.4 | 47.7 | 46.5 | 45.4 |
| Cr. Ni alaşımlı | 2.8 | 2.51 | 0.68 | 4.71 | 0.54 | - | - | - | 44.0 | 42.3 | 41.3 | 40.5 | 39.0 |
| | 3.41 | 1.03 | 0.65 | 1.49 | 0.54 | - | - | - | 49.2 | 48.6 | 47.0 | 45.8 | 44.3 |
| Mn. Ni alaşımlı | 3.10 | 2.51 | 3.11 | 1.00 | - | - | - | - | 42.9 | 42.0 | 41.4 | 40.7 | 40.6 |
| Ni alaşımlı | 2.41 | 1.80 | 0.62 | 13.7 | 3.37 | - | 6.41 | - | 35.9 | 33.8 | 32.4 | 31.5 | 31.3 |
| Ni. Cr. Si alaşımlı | 1.91 | 6.42 | - | 18.6 | 2.02 | - | - | - | 30.4 | 29.3 | 27.9 | 26.7 | 26.3 |
| Cr. Al alaşımlı | 2.70 | 0.96 | 0.58 | - | 0.95 | - | - | 7.30 | 34.4 | 33.0 | 32.4 | 31.4 | 30.1 |
| Cu alaşımlı | 3.18 | 1.58 | 0.69 | - | - | - | 1.58 | - | 48.7 | 47.1 | 44.4 | 43.8 | 41.1 |
| | 3.18 | 1.59 | - | - | - | - | 0.99 | - | 45.8 | 44.4 | 43.1 | 41.9 | 41.0 |
| | 3.18 | 1.49 | - | - | - | - | 1.98 | - | 48.1 | 46.0 | 43.5 | 41.4 | 38.8 |
| | 2.20 | 1.50 | - | - | - | - | 0.53 | - | 44.5 | 43.1 | 41.8 | 41.0 | 39.6 |
| | 3.16 | 1.44 | - | - | - | - | 3.10 | - | 47.6 | 46.0 | 44.0 | 42.6 | 41.1 |
| | 3.15 | 1.58 | - | - | - | - | 1.43 | - | 45.7 | 44.4 | 43.1 | 41.4 | 40.2 |
| Gri dökme demir | 3.16 | 1.54 | - | - | - | - | - | - | 47.6 | 45.9 | 44.1 | 43.1 | 41.6 |
| | 3.00 | - | - | - | - | - | - | - | 58.7 | - | - | - | 46.3 |
| | 3.08 | 1.24 | 0.94 | - | 0.08 | - | 0.36 | - | 54.5 | 53.0 | 51.0 | 48.6 | 45.8 |
| | 3.25 | 1.91 | 0.97 | - | 0.07 | - | 0.81 | - | 49.7 | 46.5 | 46.4 | 43.9 | 41.9 |
| | 3.32 | 1.52 | 2.43 | - | 0.01 | - | 0.71 | - | 51.3 | 49.0 | 47.0 | 44.4 | 42.3 |
| | 3.19 | 1.42 | 0.96 | - | 0.20 | - | - | - | 55.0 | 53.2 | 51.0 | 48.6 | 42.4 |
| Vermi-küler d.demir | 2.8 | 0.39 | 0.10 | - | 0.09 | - | 0.06 | - | - | 47.6<br>16.7* | 42.7 | 45.3 | 45.4 |

(*) 1400°C de.

**Tablo 6.9:** Farklı grafit şekillerinin. ısıl iletkenliğe etkisi[15].

| Grafit şekli | Karbon eşdeğeri | Isıl iletkenlik,W / m °C, sıcaklıklara göre | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 100°C | 200°C | 300°C | 400°C | 500°C |
| Lamel | 3.8 | 50.24 | 48.99 | 45.22 | 41.87 | 38.52 |
| | 4.8 | 53.39 | 50.66 | 47.31 | 43.12 | 38.94 |
| Vermiküler | 3.9 | 38.10 | 41.00 | 39.40 | 37.30 | 35.20 |
| | 4.1 | 43.54 | 43.12 | 40.19 | 37.68 | 35.17 |
| Küresel | 4.2 | 32.34 | 34.75 | 33.08 | 31.40 | 29.31 |



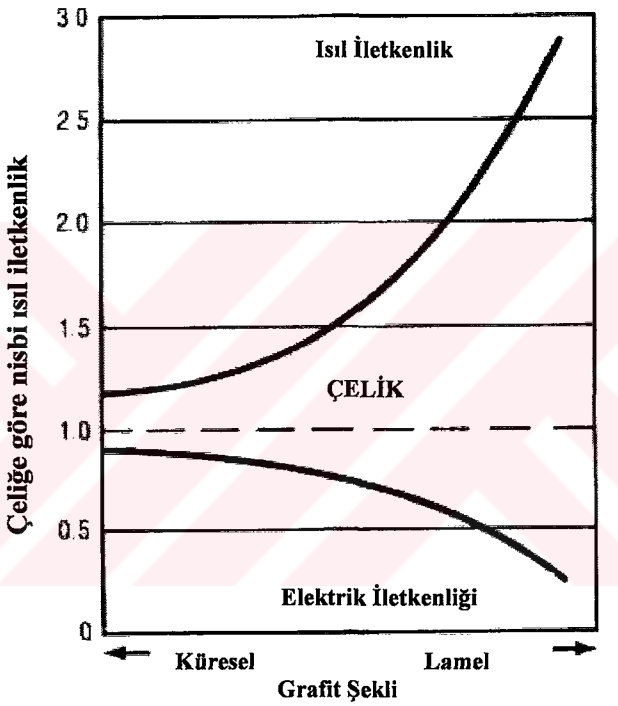

**Şekil 6.15:** Çelik, sfero dökme demir ve lamel grafitli dökme demir içerisinde ısının düzlemsel olarak ilerleyişinin temsili resmi (ısı akışı ok yönündedir)[15].

Dökme demirlerde sementit yapısı ısıl iletkenliği düşürmektedir. Perlitik matriste de lamel sementit yapısı bu yönde etki etmekte ve ısıl iletkenliği bir miktar düşürmektedir. Grafit yapısında, birim kafes yapısında ısı akışı yönünün taban düzlemi yönünde olması, taban düzlemine paralel yönde olduğu duruma göre yapının ısıl iletkenliğini yaklaşık dört kata kadar arttırmaktadır (Tablo 6.10.)[15].

Grafit şekli lamelden küresele doğru gittikçe dökme demirin ısıl iletkenlik değerleri azalmaktadır. Şekil 6.16 'da bu etki çeliğe göre kıyaslamalı olarak gösterilmiştir[15].

**Tablo 6.10:** Dökme demirlerde yeralan yapıların bazı ısıl iletkenlik değerleri[15].

| Malzeme yapısı | Isıl iletkenlik. W/(cm K) | | |
|---|---|---|---|
| | 0-100°C | 500°C | 1000°C |
| Grafit, Taban düzlemi yönünde | 2.93-4.19 | 0.84-1.26 | 0.42-0.63 |
| Grafit, Taban düzlemine dik yönde | ~ 0.2 | - | - |
| Ferritik matris | 0.71-0.80 | 0.42 | 0.29 |
| Perlitik matris | 0.50 | 0.44 | - |
| Sementit | 0.0071-0.084 | - | - |

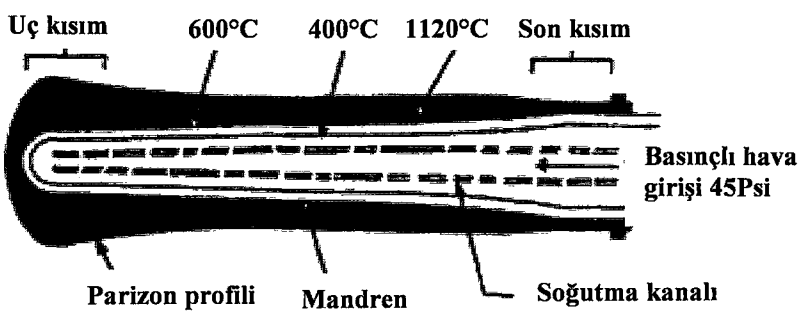



**Şekil 6.16:** Grafit yapısındaki küreleşmenin ısıl iletkenliğe ve elektrik iletkenliğe etkisi[15].

# 7. CAM ÜRETİMİ KALIPLARININ ÜRETİM KOŞULLARI ALTINDAKİ DAVRANIŞI

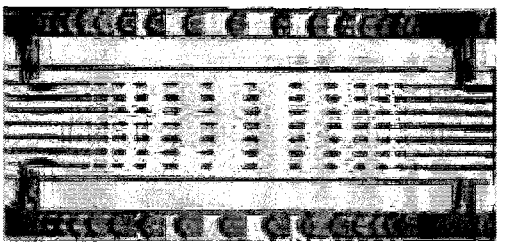
I.S. makinalarında boşluklu cam ürünlerin şekillendirildiği presleme üfleme prosesinde. kalıp bileşenleri ergimiş cama belirli zaman aralıklarıyla çevrimsel olarak temas ederek hızlı olarak ve yüksek sıcaklık dalgalanmalarına maruz kalırlar. Tipik bir presleme üfleme çevrimi sadece birkaç saniye sürmektedir. Metal kalıp malzemeleri oldukça hızlı gelişen bu zor koşullarda herhangi bir kaplama veya özel koruyucu işlem olmaksızın kullanıldığında çok hızlı olarak yüzey özelliklerini yitirerek kullanılamaz hale gelmektedir.

I.S. makinalarında en kritik parça. ilk boşluklu şeklin verildiği parizonun oluşumu sırasında sıcak camla ilk teması sağlayan mandrendir. Miktarı makina tarafından ölçülerek kesilen cam damlası parizon kalıbı olan ebişöre gelir ve diğer bir kalıp bileşeni olan tampon kalıbın üst kısmını kapatır. Ring bölümünün orta kısmından hızla hareket eden mandren cam damlasının içine doğru ilerleyerek ortası boşluklu ve kalıp içinde homojen olarak dağılım gösteren parizonu oluşturur. Bu süre içerisinde ürünün ağız kısmı ring tarafından çevrelenerek oluşturulmuş olur. Oluşan parizonun et kalınlığı yaklaşık 1 cm kadardır[14]. Dar boyunlu presleme üfleme prosesinde mandren yüksek hızlarda aşınmaya, ısıl çarpılmalara maruz kalmakta ve ürünün iç yüzeyini kirleterek mukavemetinin düşmesine neden olmaktadır. Şekil 7.1 'de ortalama 700 °C sıcaklıklarda çalışan bir madren yüzeyinde oluşan yüksek çalışma sıcaklıkları ve mandren geometrisi gösterilmektedir [10].




**Şekil 7.1:** Soğutma uygulanan mandrenin cam damlası ile temas koşulları[10].

Sarwar ve arkadaşlarının yaptığı bilgisayarlı akışkanlar dinamiği modellemesi çalışmalarında. soğutma havasının akışı sırasında mandren içerisinde bazı bölgelerde hava akışının yavaşladığı ve fazla ısınan bu bölgelerin daha hızlı aşındığını belirlenmiştir. Soğutucu havanın soğutma kanalı içerisinde yavaşladığı alanlar oluşturması "tıkanma etkisi" olarak isimlendirilmiştir[10]. Şekil 7.2:de bu çalışmada kaydedilen soğutma havası akışı 2 boyutlu olarak modellenmiş olarak verilmiştir.

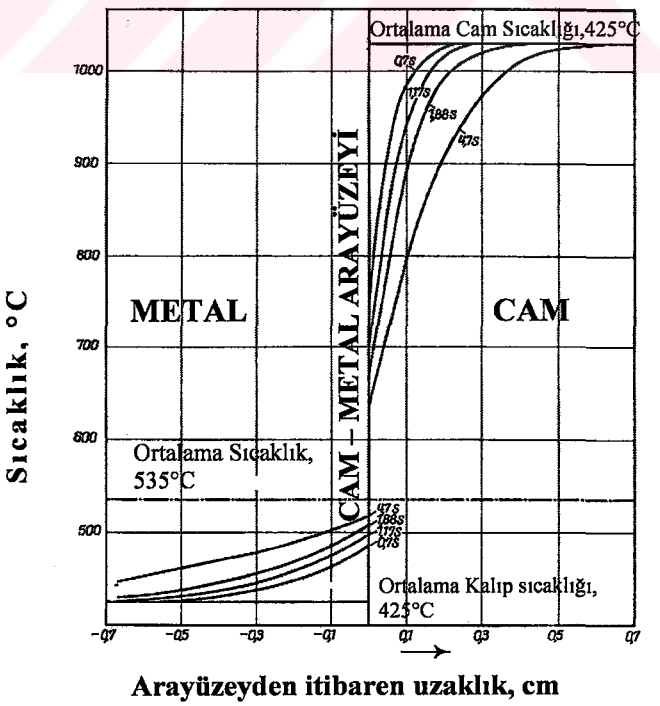


**Şekil 7.2:** Mandren içerisinde hava kanalında oluşan hava akışı çizgilerinin 2 boyutlu modeli ve oluşan yavaşlamalar (yatay çizgilerdeki kesiklikler yavaşlamayı göstermektedir)[10].

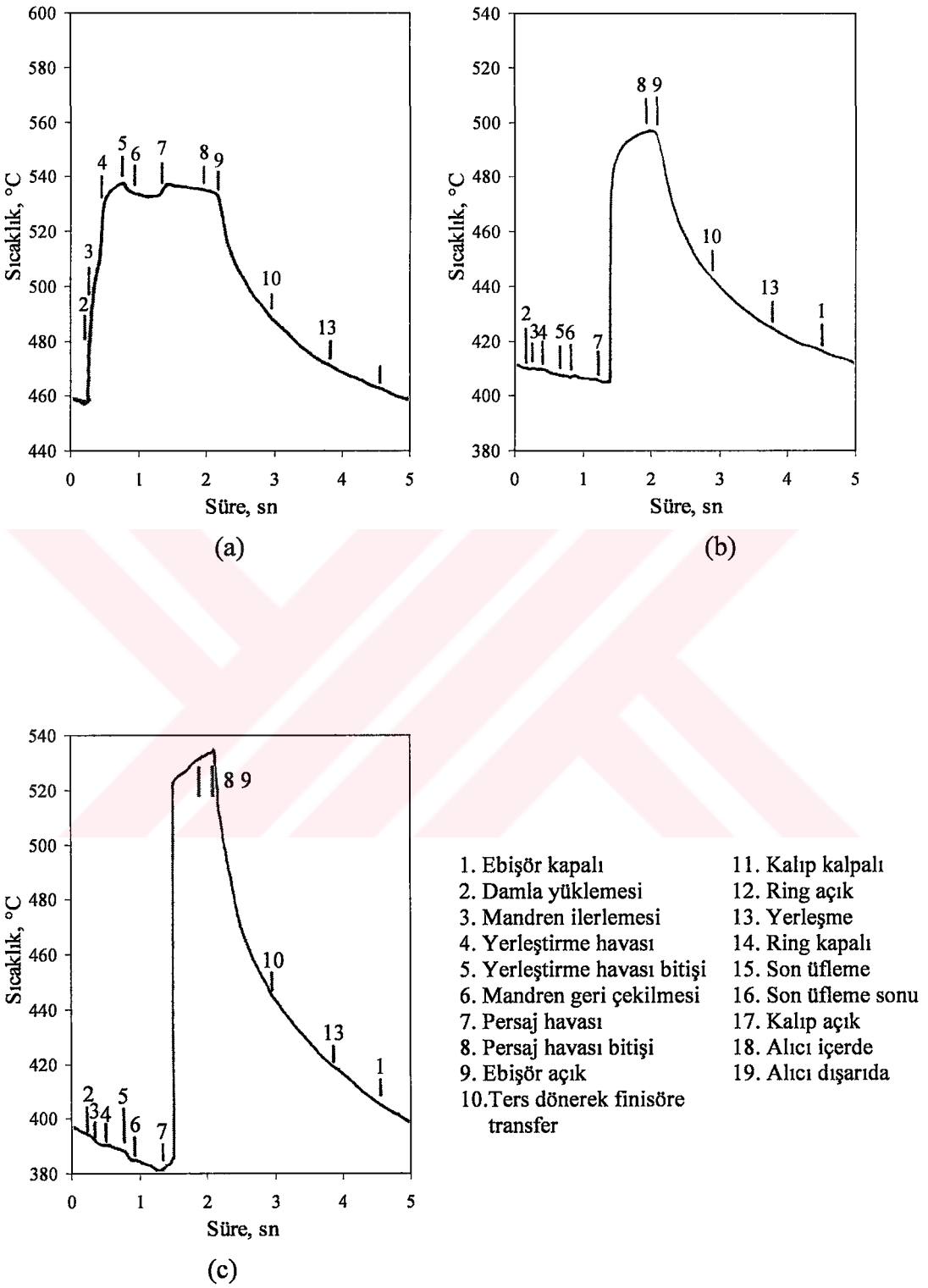
Parizon oluşumu işleminin ardından parizon kalıbı açılır ve parizon serbest kalır. hızlı olarak soğutulmuş olan ağız kısmından tutulan parizon 180° dönerek finisör kalıba yerleşir. Parizonun 180° 'lik dönüş hareketi cam damlasının parizon kalıbının iç yüzeyi ve mandrenin dış yüzeyi ile temas etmesi sonucu oluşan ısı transferi ile camın rijitliğinin artması ile mümkün olabilmektedir. Oluşan parizonun yüzeylerininde meydana gelen rijitlik, son şişirmenin yapılacağı finisöre kontrolsüz şekilde deforme olmaksızın ulaşmasını sağlamaktdır. Rotasyon sırasında havada hareket eden parizonun hava ile temasında konveksiyonla soğumasının yanısıra, parizonun daha az soğumuş olan iç kısımlarından dış kısımlarına doğru bir ısı akışı oluşmaktadır. Bu yeniden ısınma etkisinin bir sonucu olarak parizon yüzeyinde viskozite değeri yeniden düşer ve parizon kendi ağırlığı nedeniyle bir miktar bükülür. Bu etki nedeniyle iki ayrı kalıplamanın olduğu üretim prosesinde özellikle finisörün parizonu çevreleyip şişirdiği kademede zamanlama hatasız olarak ayarlanmaktadır[14].

Cam ambalaj üretiminin I.S. makinelerindeki üretim süreçleri oldukça karmaşıktır. Makinenin zamanlaması, kalıp sıcaklığı ve hava basıncları, cam sıcaklığı ve özellikleri gibi birçok faktör üretim süreçlerini etkilemektedir. Literatürde kalıp

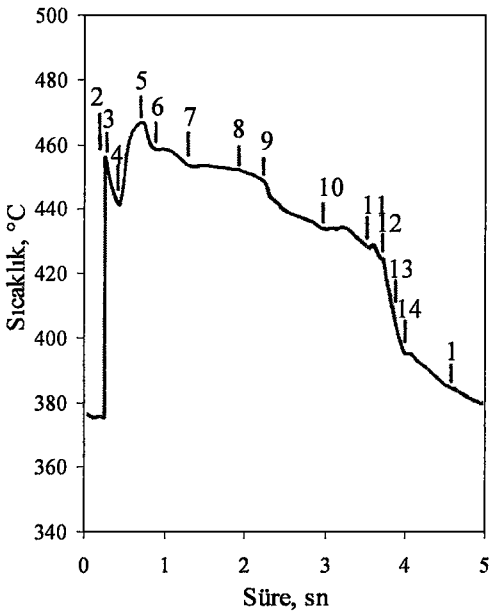
parçalarının üretim sırasında ulaştığı sıcaklıkların belirlenmesi için yapılmış bir çok çalışma mevcuttur. Kalıp parçalarının yaklaşık 1000 °C 'deki cam ile temasında elde edilen yüzey sıcaklık değerleri genellikle 500 °C ile 750 °C aralığında verilmektedir[14,10,20]. Hareket halindeki kalıp parçalarının sıcaklık değerlerinin belirlenmesindeki güçlüklerden dolayı, bu konuda yapılan çalışmalarda genellikle sonlu elemanlar metodları kullanılarak hesaplanan sıcaklık değerleri verilmektedir[14]. Costa 'nın yapmış olduğu çalışmada cam ve kalıp parçasında ortalama kalıp sıcaklığı 535 °C olarak belirlenmiştir. Şekil 7.3 'de Costa 'nın çalışmasında, kalıp-cam temas sürecinde temas arayüzeyinden itibaren cam kalıp ve cam boyunca hesaplanmış sıcaklık değerleri, temas sürelerine bağlı olarak gösterilmiştir[20]. Shetterly ve arkadaşları, bu süreçleri incelemek amacıyla gerçek zamanlı olarak üretim makinasında çalışan farklı kalıp parçalarının iç yüzeylerine sıcaklık algılayıcıları yerleştirerek yaptığkları çalışmalarda kalıp parçalarının çalışma sıcaklıklarını belirlemişlerdir. Şekil 7.4 'de I.S. makinasında üretim yapan kalıp parçalarından ebişör ve tamponun çalışma sıcaklıkları, Şekil 7.5 'de ise müldebak, finisör kalıbı ve müldefonun çalışma sıcaklıkları bir çevrim içerisindeki yer alan çalışma kademelerine göre gösterilmiştir (orjinal metindeki "zamanlama tamburu açısal pozisyonu" değeri süreye çevrilerek gösterilmiştir)[21].



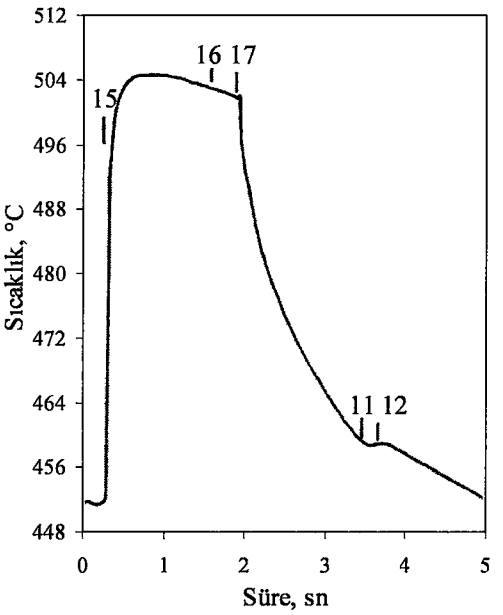

**Şekil 7.3:** Farklı temas sürelerine göre cam ve metal kalıpta arayüzeyden iibaren sıcaklık profili[20].



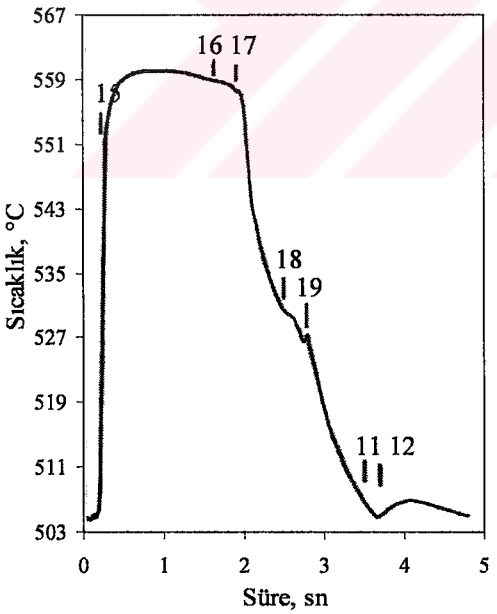

**Şekil 7.4:** I.S. makinesinde üretim yapan kalıp parçalarının çalışma kademelerindeki yüzey sıcalıkları a) ebişörün üst kısmı b) ebişörün alt kısmı c) tampon[21].




(a)




(b)




(c)

1. Ebişör kapalı
2. Damla yüklemesi
3. Mandren ilerlemesi
4. Yerleştirme havası
5. Yerleştirme havası bitişi
6. Mandren geri çekilmesi
7. Persaj havası
8. Persaj havası bitişi
9. Ebişör açık
10. Ters dönerek finisöre transfer
11. Kalıp kalpalı
12. Ring açık
13. Yerleşme
14. Ring kapalı
15. Son üfleme
16. Son üfleme sonu
17. Kalıp açık
18. Alıcı içerde
19. Alıcı dışarıda

**Şekil 7.5:** I.S. makinesinde üretim yapan kalıp parçalarının çalışma kademelerindeki yüzey sıcalıkları a) müldebak b) finisör kalıbı yan yüzeyi c) müldefon[21].

## 7.1 Dökme Demir Cam Üretimi Kalıplarında Oluşan Hasarlar

Dökme demir kalıp parçalarında oluşan hasarların neredeyse tamamı, cam ambalaj üretimi sırasındaki ortam koşullarının kalıbı olumsuz olarak etkilemesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıkların ve hızlı soğumanın oluşturduğu ısı farklılıkları kalıp malzemesi üzerinde ısıl gerilimler yaratmaktadır. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda meydana gelen oksidasyon, kalıp yüzey özelliklerini bozmakta bunun da ürün yüzey kalitesini kötü yönde etkilemesiyle kalıpların kullanım ömürleri azalmaktadır. Bu hasarlardan bazıları, örneğin karıncalanma, cam ambalaj üretim süreçlerindeki aşınmanın neden olduğu bir hasar olduğu gibi, kalıbın üretimi süreçlerinden, aslında bir aşındırma uygulaması olan, yüzey parlatma işlemleri sırasında oluşarak kalıp ömrünü azaltıcı etken olmaktadır. Kalıp, cam üretimi sürecindeki kullanımı sırasında, bu hasarlı bölgelerde gelişen hızlı aşınma nedeniyle ürün yüzey kalitesini bozarak ürünün mukavemetini düşürmekte ve kalıp ömrünü beklenenden önce tamamlamaktadır[11,13].

### 7.1.1 Karıncalanma

Karıncalanma, genellikle dökme demir cam kalıp malzemelerinde, işleme ve parlatma sırasında ortaya çıkan bir sorundur. Kalıp üretiminde, kalıbın parlatma işleminin son aşamalarında ortaya çıkan karıncalanma ile kullanılamaz duruma gelen bir kalıp düşünüldüğünde, kalıp maailyetleri açısından karıncalanma kalıp üretiminde çok önemli hale gelmektedir. Karıncalanmış olan kalıpların bu şekilde kullanılmaları durumunda ise ömürleri ve elde edilen ürün kalitesi büyük ölçüde düşmektedir.

Dökme demir cam kalıplarında çıkan karıncalanma problenminin nedeni, kalıp işleme ve/veya parlatma sırasında yüzeyden kopan iri grafitlerin meydana getirdiği oyuklanmalardır (Şekil 7.6). Ayrıca yüzeyin hemen altında bulunan iri grafitler de kullanılmış kalıpların bakımı esnasında sonradan parlatılması sırasında. yüzeyden kopmalara yol açabilmektedir. Düzgün bir yüzey elde edebilmek için grafitlerin küçük ve "D" tipi olması gerekmektedir. Cam ile temas eden kalıp yüzeyinde bu durum çok önemlidir ve yapıdaki grafit dağılımının homojen olması gerekmektedir. Cam ile temas eden kalıp yüzeyinde bu durum çok önemlidir ve yapıdaki grafitlerin homojen olması gerekmektedir. Yapıda bulanabilecek olan iri kish grafitler, grafitlerin inhomojen olarak irili ufaklı dağılımı, ya da grafitlerin D tipi

görünümünde olup, boylarının büyük olması yüzey düzgünlüğünü bozan, karıncalanmaya neden olan faktörlerdir. Küresel grafitli dökme demirlerde karıncalanma olayı, gri dökme demirlerdeki gibi grafit kopmaları nedeniyle olmaktadır. Küresel grafitli dökme demirlerde grafit kürelerinin çok küçük olması gerekmektedir[11]. Karıncalanmanın oluştuğu bir diğer süreç de cam üretimi sürecindeki camla temas koşullarıdır. Cam üretimi sırasında meydana gelen oksidasyon ve grafit parçacıklarının yüzeyden kopmaları nedeniyle oyuklanmalar meydana gelmektedir. Camla temas sırasında oluşan bu oyuklar ilerleyen sürelerde gittikçe irileşmekte, özellikle bakım sırasında uygulanan yüzey işlemleri ile belirginleşmektedir. Dökme demirin yüzeyinin grafitçe zengin olması, yüzeyde aşırı bir oksidasyonun oluşmasını engelleyecek yönde etki eder. Bu nedenle oksidasyon. yüzey hasarlarının ana nedeni değilken, yüzeyden grafitlerin ayrılması bu koruyucu etkinin azalacağını göstermektedir[13].



**Şekil 7.6:** Cam ile temas yüzeyinde iri grafit tanelerinin neden olduğu oyuklanma[13].

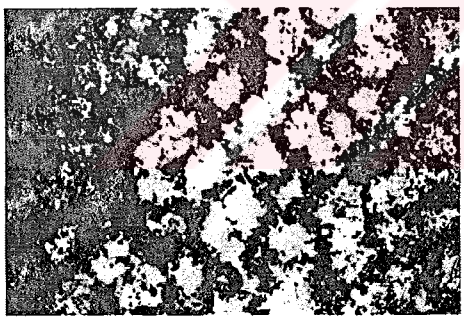
### 7.1.2 Pürüzlenme

Dökme demir cam kalıp malzemelerinde cam temas yüzeylerinin makro incelemesinde görülebilecek bölgesel çukurluklar, cam üründeki dış yüzey kalitesini büyük ölçüde düşürürler. Metalografik incelemeler pürüzlenmenin, karıncalanma probleminde olduğu gibi, grafit yapısının istenen şekilde olmayışı nedeniyle yüzeyde meydana gelen grafit kopmalarından ortaya çıktığını göstermiştir. Cam temas

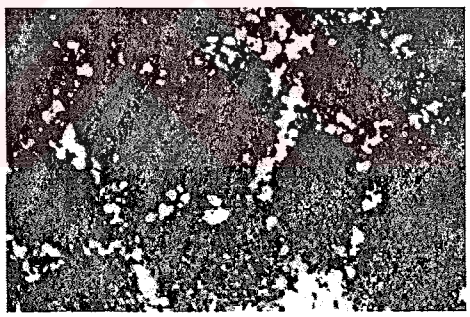
yüzeyinde uygun yapıda grafit dağılımı sağlandığı durumlarda ise, faz grafit bölgelerinin nispeten daha hızlı aşınması nedeniyle aynı sorun ortaya çıkabilmektedir. Düşük sertlikteki grafitli bölgeler, sert olan ferritli bölgelere göre daha fazla aşınarak çukurlanmayı, dolayısıyla pürüzlenmeyi meydana getirmektedir[11].

### 7.1.3 Peteklenme:

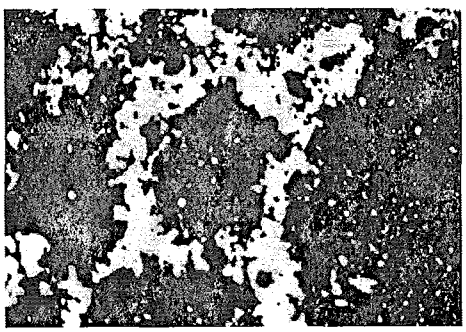
Dökme demir cam kalıp malzemelerinde karşılaşılan diğer bir sorun da peteklenmedir. Bu, kalıpların cam ile temas yüzeylerinde, parlatma sırasında oluşabilen peteksi görünümdeki pürüzlü yüzeydir. Görünümünden dolayı bu problem peteklenme olarak adlandırılmaktadır. Metalografik incelemeler petek şeklinde dizilmiş olan perlitik yapının bu görünüme neden olduğunu göstermiştir. Sertliği nedeniyle parlatma sırasında daha az aşınan perlit ağı pürüzlü yüzey meydana getirerek ürün kalitesini etkilemektedir. Bu nedenle yapıda ferritleme tavlaması ısıl işlemi ile perlit ağının yok edilmesi, bu tip bir hasarın oluşmasını önleyebilmektedir[11].



(a)



(b)



(c)

**Şekil.7.7:** Perlit ağları tarafından oluşan peteklenme a) siyahlar perlit, b ve c) beyazlar perlit[11].

### 7.1.4 Isıl Şok Hasarları

Yüksek yoğunluktaki grafit dağılımı, cam-metal yapışmasını önlemesinin yanında, mikroskobik çatlakların, ısıl çatlaklara dönüşmesini engeller. Tekrarlanan ısınma ve soğuma durumlarında, kalıplarda mikroskobik çatlaklar oluşur. Cam damlasının kalıba teması ile oluşan ısıl şoklar, ısıl gerilim ve hemen ardından büzülme, kalıbın iç yüzeyinde yüksek gerilimler yaratır. Malzeme, bu gerilimden kurtulabilmek için çatlamaya başlar. Derinlemesine ilerleyen bu çatlaklar yapıdaki grafitlerle karşılaşınca durur. Grafitlerin yoğunluğu ne kadar fazla ise çatlakların büyüme ve derine doğru ilerleyebilme olasılığı da o derece düşüktür. Çatlakların ilerleyebilme olasılığı aşırı soğumuş, yani ASTM- D türü grafitlerde en azdır.

Grafit yoğunluğunu arttırmanın yolu boylarını küçültmek veya sayılarını arttırmaktır. Silisyumsuz demir-karbon sıvı alaşımı % 4,3 e kadar çözünmüş karbon içerir. Silisyum ilavesiyle karbonun çözünürlüğü azalır. Bu yüzden grafit yoğunluğunu silisyumu azaltarak arttırmak mümkündür[11].

### 7.1.5 Yüzey Bozulmaları

Sıcaklık, aşınma ve korozyondan ayrı olarak yüzey bozulmaları oluşturabilir. Damla ile temas eden kalıbın iç yüzeyi ani olarak genişler. İnce taneli mikro yapı bu şok etkisine karşı yastık görevi yapar. Yüksek yoğunlukta ve yüzeye paralel şekilde uzanmış grafitler çatlama olaylarını azaltır. Derine doğru uzamış taneler ise yüzey bozulmalarını azaltır[11].

### 7.1.6 Tufalleşme ve Büyüme

Kalıplarda tufalleşme genellikle, yüzeyden başlayarak derine doğru ilerler. Cam üretimi kalıplarının, genellikle 425°C-500°C aralığında verilen çalışma sıcaklığında, büyüme ve tufallenme sadece cam ile temas eden yüzeyde olur. Yüzeylerde aşınma sonucu, oksidasyon için aktif bölgeler meydana gelir.

Pratik olarak büyüme problemi yüksek sıcaklıklarda grafitleşme ve oksitlenmenin birleşmesinden oluşur. Silisyum miktarının fazla olması büyüme problemine olumsuz etki yapar. Silisyum, karbon, nikel, titanyum, aluminyum gibi elementler

grafitleşme etkisini arttırırlar. Karbonun grafitleştirme gücü silisyumun üç katı kadardır.

Grafit dağılımının oksitlenme ve tufallenme üzerinde etkisi vardır. D türü grafit dağılımına sahip bir yapı, A türü dağılımlı yapıdan daha az oksitlenir. Oksidasyona karşı Cr, Ni, Mo gibi alaşım elementleri pik malzemeye ilave edilir ve yüksek aşırı soğumayla yüzeyden pul pul dökülmeleri önleyen ince taneli ve sık dokulu yapı sağlanır[11,13].

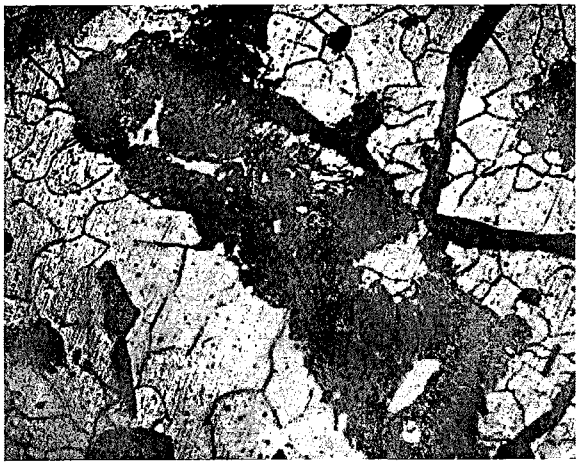
Dökme demirlerde, mevcut yapının daha kararlı bir yapıya dönüşmesi sonucunda kalıcı olarak hacimde meydana gelen artış, büyümeyi meydana getirir. Örneğin dökme demirde matriste bulunan perlit yapısı, normal olarak serbest grafit ve ferrit yapısına dönüşecektir. Perlit yapısı sıralanmış demir karbür ve ferrit yapısından oluşmuştur ve dökme demirin, 720°C den belirli bir hızda soğutulması ile oluşur. Örneğin havada nihai soğutma işlemi yapılmadan önce 900°C den en az 500°C ye çevrimsel soğutma kademesini içeren bir temperleme işleminde böyle bir yapı oluşturulur. 700°C civarının 100°/saat lik bir hızda geçildiği bir soğutma rejiminde matris yapısı tamamı ferritik olacaktır[13].

Yapıdaki perlitin kararlılığı karbürleri stabilize eden krom, molibden, vanadyum gibi alaşım elenmentleri ile sağlanır. Alaşımsız dökme demirde bulunan perlit yapısı oldukça kararsızdır ve cam üretim makinalarında kullanıldığı süre içerisinde ferrit ve grafite bozunarak, oda sıcaklığında boyutsal ölçümlerde görülebilecek miktarlarda boyutsal artışlara neden olur[13].

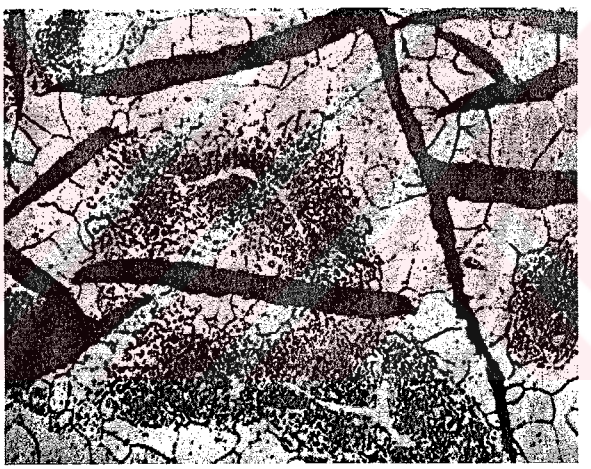
Yapıda alaşım elementlerinin varlığı perlitin tamamen bozunmasını önlemektedir ve alaşım elementlerinin varlığında perlit bozunmadan, demir karbür lamellerinin küreleştiği bir yapıya dönüşmektedir. Şekil 7.8 ve Şekil 7.9' da bu yapılar gösterilmiştir. Kısmi olarak küreleşmiş perlit kümeleri dökme demir kalıplarda sıklıkla görülmektedir. Özellikle, alaşım elementlerinin katılaşma sırasında segrege olduğu bölge olan, kalıp metalinin en son katılaştığı bölgelerde bu yapı oluşmaktadır[13].

Cam üretimi dökme demir kalıp malzemelerinde farklı aşınma bölgeleri oluşturarak kalıp ömrünü kısaltan perlitik yapının varlığı hiç istenmezken, normal ticari koşullar

altında kalıpların % 100 ferritik yapıda üretilmesinin gerçekleştirilmesi asıl önemli noktadır[11,13].



**Şekil 7.8:** Dökme demir yapısında lamel perlit yapısı[13].



**Şekil 7.9:** Dökme demirde küresel perlitik yapı[13].

### 7.1.7 Boyutsal Farklılaşmalar

Kullanım sırasında kalıp malzemelerinde meydana gelen boyut değişimlerinin temelde iki önemli nedeni vardır. Bunlardan ilki kalıpta daha çok ısınmış olan bölgelerin daha soğuk olan bölgelere göre farklı ısıl genleşme göstermesidir (örneğin camla temas eden yüzeyi ile kalıbın dış yüzeyi). Bu durum birleşim yüzeylerinde eğilmeler oluşturarak ve bu bölgelerde tabakalar halinde dökülmelere neden olarak kendini gösterir. Makine üretim pratiğinin değişmesi veya malzeme yapısındaki farklılaşmalar bu ısıl genleşme karakterini etkiler. Eğer genleşmeler beklenenden

daha fazla oluşuyorsa, kalıbın çarpılmasını önleyerek kalıp parçalarının doğru olarak kapanması sağlanmalıdır[13].

Bu tip çarpılmalar oda sıcaklığında yapılan boyutsal ölçümlerde herhangi bir değişimin görülmemesi ile dökme demirde meydana gelen diğer bir boyut değişimi nedeni olan tufalleşme ve büyümeden kolayca ayırt edilebilir[13].

Kalıbı, ısındığında ve soğuduğunda meydana gelen ısıl gerilimlerden koruyabilmek, kalıpta ısıl genleşmenin düşük olmasını sağlayabilmekle mümkündür. Bu tip boyutsal farklılaşmaların önlenmesi, kalıbı boşluklu bölgelerde ve boşluk kenarlarında meydana gelebilecek kırılmalardan koruyacaktır[13].

### 7.1.8 Cam Metal Yapışması

Dökme demirlerde, cam-metal yapışmasının önlenmesi için grafitin yağlayıcı etkisinden dolayı grafit yoğunluğunun fazla olması istenir. Çok ince D tipi grafit dağılımı, bu özellik için uygun dökümdür. Eğer yapıda iri karbürler bulunuyorsa, karbürlerin yapışma sıcaklığının demire göre daha düşük olmasından dolayı cam-metal yapışması sorun yaratabilir. Cam ile temas eden kalıp yüzeyinin bu özellikte olmaması yapışma problemini doğurabilir[11]. Bu ise, kalıpların daha sık yağlanmasını gerektirdiğinden mamule yansıyan yağ lekesi probleminin doğmasına neden olur[22].

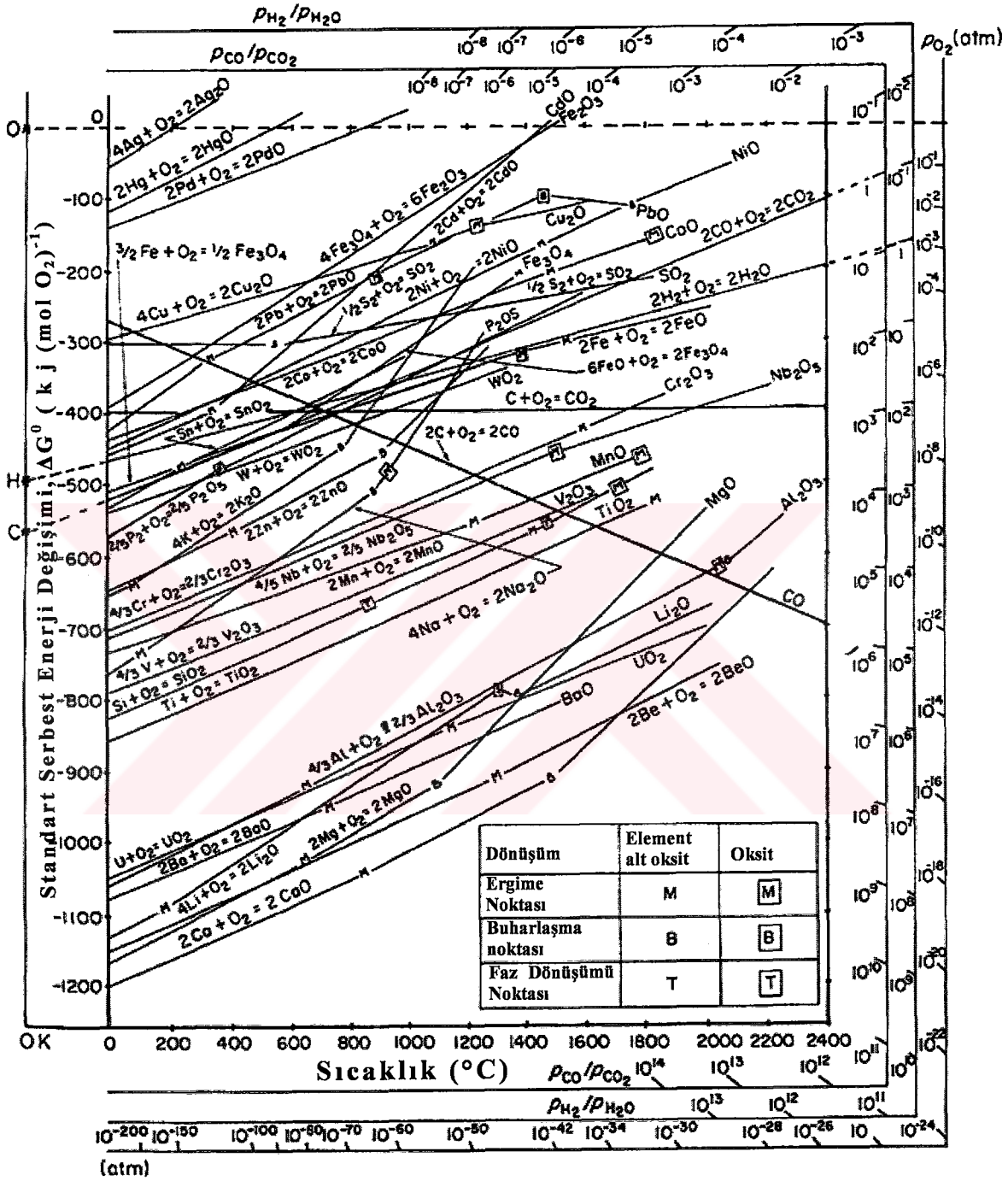
## 8. OKSİDASYON

Oksitlenme veya kuru şartlarda meydana gelen korozyon, metallerle, karbon dioksit, oksijen, kükürt gibi oksitleyici gazlar veya karışımları arasında ortam sıcaklıklarında veya yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bir reaksiyondur. Metal oksitlenmesi en genel tanımlamasında; oksijen ile birlikte oksit bileşiklerinin oluşumu ve bunların gelişimi olarak tanımlanır[23].

Reaksiyonların oluşum serbest enerjileri ($\Delta G°$) ile sıcaklık (T) arasındaki ilişki Şekil 8.1 'de verilen $\Delta G°$-T Ellinghamm diyagramlarında gösterilmiştir[24]. Neredeyse bütün oksitlerin oluşum standart serbest enerjilerinin artan sıcaklıkla birlikte artmasına (daha pozitif değerler almaları) rağmen kararlılıkları artan sıcaklıkla birlikte düşmektedir. Metal yüzeylerinde oksidasyonla oluşan oksit tabakasının sıcaklık yükseldikçe artması, kinetik yaklaşımların önemini göstermektedir. Oksit oluşum hızının tanımlanması oksidasyon sürecinin, sıcaklık, süre, metalin yüzey durumu, oluşan oksit tabakasının sürekli olup olmadığı, oksit içindeki gerilim ve oluşan oksit tabakasının gazlaşması gibi birçok faktöre bağlı olmasından dolayı oldukça zordur. Genellikle oksit tabakası kalınlığın, zaman ile tabaka kalınlığı arasında matematiksel bir ilişkinin ifade edilebileceği bir boyuta ulaştığında, oksidasyonun gelişiminin sıcaklığa bağlı olarak devam edeceği söylenebilir[23].

Yüzeydeki ince oksit filmi ile oksit tabakası arasında belirgin bir ayrım hattı yoktur. Kalınlığı 1 μm ye ulaşan oksit tabakası, oksit filmi olarak ifade edilir. Kalınlığı yaklaşık 200 nm den daha küçük ince film, oksit çekirdeklenmesinin ilk kademelerini oluşturur. Oluşan oksit tabakasının kalınlığı 1μm nin üzerinde ise oksit tabakası tufal olarak adlandırılır. Tufal terimi ağır oksitleyici koşullar altında oluşan ve çıplak gözle görülebilecek kadar kalın oksit tabakalarını tanımlamakta da kullanılmaktadır. Tufalin tanımlamasında çıplak gözle görülebilirlik, ince filmlerin yüzeyinde oluşan girişimsel renklenmelerden dolayı özel bir ayırım tanımlaması

değildir. Yüzeyde oluşan kararma da farklı bir oksit oluşumu değildir ve yüzeyde oluşan oksit tabakası nedeniyle oluşan renk farklılaşmasını gösterir[23].




**Şekil 8.1:** Ellingham Diyagramları[24].

Oksitlenmenin ilk kademesi, metalin temiz olan yüzeyine oksijenin kimyasal adsorbsiyonudur. Oksijen molekülleri metal yüzeyinde adsorbe edilir, daha sonra metal atomları ile elektronlarını paylaşacak olan bu oksijen molekülleri atomik hale

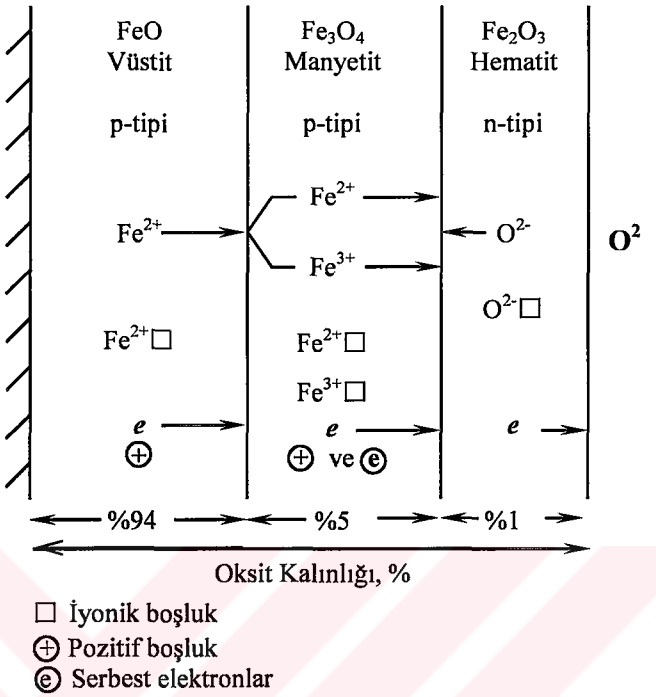
geçerler. Bazı metal atomlarında da adsorbe edilmiş oksijen atomları düzlemlerine doğru hızlı bir hareketlenme meydana gelir. Bu oluşum 1 nm kalınlığında oldukça yüksek yüksek bir kararlılığa sahip, yüzeye bağlı ve sürekli bir tek tabakayı meydana getirir. Bu oksit filminin ilerlemesi, oksijenin kimyasal adsorbsiyonu ve elektronların, metal ve oksijen iyonlarının yayınımı ile devam eder. Oksit oluşumunun bu kademedesinde, çekirdeklenme için tercih edilen yüksek enerjili epitaksiyel bölgelerde oksit birikimin oluşması ile oksitlenmenin ilerleyişi durur. Çekirdek bu durumda metalin ve oksijenin yüzey yayınımı ile yatay olarak büyümeye başlar ve homojen kalınlıkta ve sürekli bir ideal tabaka meydana gelir[23].

Tane yapısı içinde oluşan çekirdeklerin yanal olarak büyümelerinde, tane sınırları iyonların yayınımı için tercih edilen bölgeleri oluşturur ve varlıları oksit büyüme hızını daha da arttırır. Birçok çekirdek ortam sıcaklığından ve metalin kristallografik yönlenmesinden etkilenir. Örneğin FeO oluşumu için maksimum sayıdaki çekirdek (001) demir düzlemlerinin üzerinde bulunur. Film yapısındaki yönlenme, tane yapısı ile benzerlikler taşır ve büyüme hızı yönlenmeye bağlı olarak farklılıklar gösterir. Bu nedenle polikristalin bir malzemede yapısında tercihli yönlenme görülmez ve farklı kalınlık ve yönlerde oksit taneleri meydena gelir.

Oluşan oksit tabakasının koruyucu bir tabaka olması, bu tabakanın metal yüzeyine sıkıca bağlanmış, en az seviyede hatalı bölge içeren, ısıl ve mekanik gerilimler altında bütünlüğünü koruyabilen, sürekli bir oksit tabakası olması ile mümkündür[23].

Saf bir metalin yüzeyinde bulunan oksit tabakası sadece tek bir bileşimde oluşur. Bunun yanında birden fazla valans durumu gösteren metallerde, özellikle geçiş matallerinde, birden fazla farklı bileşimde oksit yapısı oluştuğundan, toplam reaksiyonun hızını tanımlamak oldukça zordur. Şekil 8.2' de gösterilen demirin 600°C nin üzerinde oksidasyonu bu olaya güzel bir örnektir. Şekilde oksidasyonun gelişiminin ideal bir anında, bir miktar oksijen p-tipi FeO ve $Fe_3O_4$ yapısı boyunca yayınmaktadır. Oksit yapısında 570°C nin altında FeO kararsız yapıdadır ve bu nedenle hemen hemen yok gibidir. 200°C ile 570°C arasındaki sıcaklıklarda, reaksiyon hızı parabolik olarak ilerler. Oksijen $Fe_2O_3$ tabakasından geçerek içerilere doğru yayınır ve $Fe_3O_4$ tafbakasında belirli bir mesafeye kadar ulaşırken belirli bir

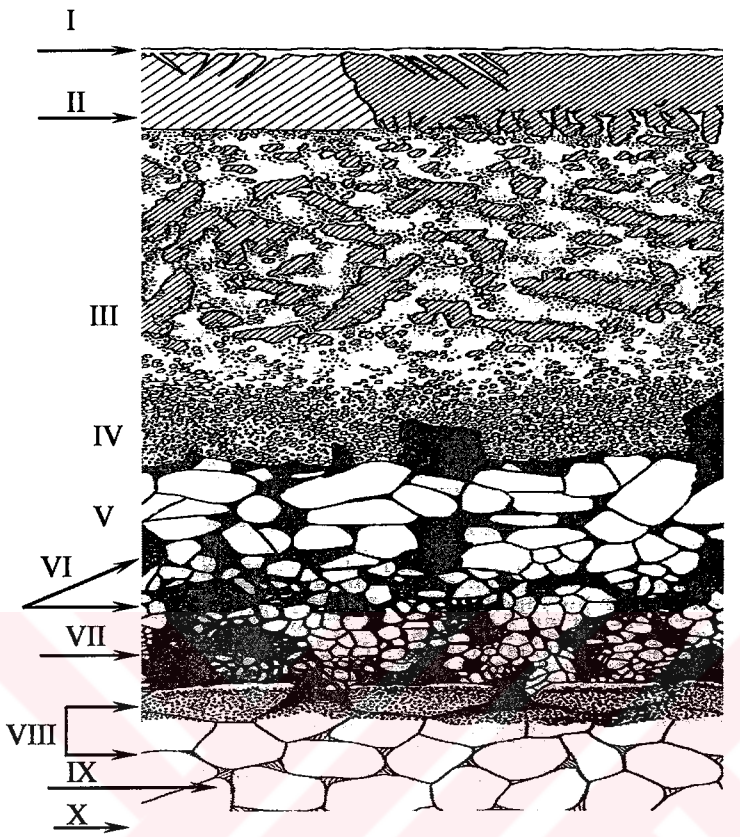
miktar oksijen yapı içerisinde metal yüzeyine dek penetre olabilir. 200°C nin altında oksitlenme hızı parabolikten logaritmiğe dönüşür[23].




**Şekil 8.2:** 600 °C 'nin üstünde demir üzerinde oluşan oksit yapısı[23].

Hava atmosferinde yüksek sıcaklıklarda çelik yapısında oluşan tufal tabakasını, hematit ($Fe_2O_3$) dış yüzeyde toplam kalınlığın %5 ile %10 oranını, manyetit ($Fe_3O_4$) ise alt bölgelerde toplam kalınlığın %90 ile %95 oranını teşkil ederek oluştururlar. Hava atmosferinde oluşan oksit tufali küçük porlar içerir. %72 oranında demir içeren bu tabaka katı halde metal yüzeyine bağlanmıştır ve plastik şekil değişimlerinde metal ile çok iyi uyumluluk gösterir. Çelik yüzeyinde yüksek sıcaklıklarda oluşan oksitli tabakaların şematik kesit yapısı Şekil 8.3 'de gösterilmiştir[19].

Dökme demirlerde oksidasyon çeliklere benzer şekilde meydana gelir. Çeliklerden farklı olarak dökme demirlerin yapısında bulunan grafit, yapı içerisinde bir yandan demirin oksitlenmesini kısmen oksidasyonun hızlı olarak oluşmasını engellerken, diğer yandan oksijen atomlarının grafitler boyunca metalik yapı içerisine penetre olmasına neden olurlar[27].




| | |
|---|---|
| I | Hematit, $Fe_2O_3$ |
| II | Manyetit, $Fe_3O_4$ |
| III | Vüstit FeO ve aşırı $O_2$ soğuk bölgelerde $Fe+Fe_3O_4$ şeklinde |
| IV | $Fe^{2+}+O^{2+}$ = FeO Reaksiyon bölgessi |
| V | Demire doymuş vüstit, metalle ilk bağlanma bölgesi |
| VI | Porlar |
| VII | Çeliğin alaşım elementlerinin ve empüritelerin oksitleri |
| VIII | Dekarbürize bölge |
| IX | Perlit |
| X | Ferit |

**Şekil 8.3:** Çelik üzerinde oluşan tufalin kesitinin şematik yapısı[19].

Cursio ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, lamel grafitli dökme demirlerde yüksek sıcaklıklarda oksidasyonun, grafitler boyunca ilerlediği ve mikroyapıda bulunan lamel grafitin yapıyı bir ağ şeklinde sararak oksidasyonu devam ettiren alanlar yarattığını ve bunun da küresel grafitli dökme demirlere göre daha hızlı bir aşınma oluşturduğunu belirtmişlerdir. Şekil 8.4 'de grafit lamellerinin yüzeye açıldığı bölgeler boyunca uğradığı oksidasyon hasarı gösterilmiştir. Şekil 8.5 'de grafit lamelleri boyunca yapıya penetre olarak iç bölgelere ilerleyen oksidasyon gösterilmiş Şekil 8.6 'da anayapı içerisinde garafitler lamelleri ve tane sınırları boyunca oksidasyonun ilerlemesi gösterilmiştir. Şekil 8.7 'de lamel grafit ve demir tane

sınırında oluşan varlığı EDS ile belirlenmiş demir oksitin geri şaçılmalı elektron mikroskopisi görüntüsü verilmiştir[25].



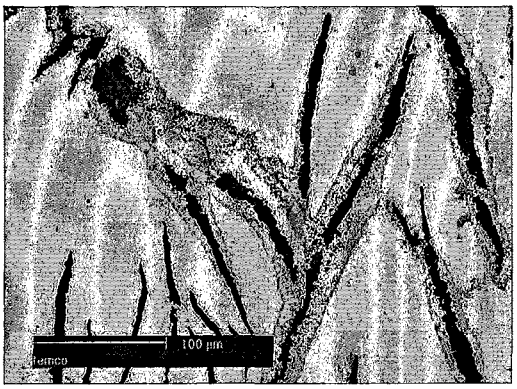
**Şekil 8.4:** Lamel grafitli dökme demirde yüzeydeki grafit lamellerinde meydana gelen oksidasyon[25].



**Şekil 8.5:** Lamel grafitli dökme demirde oksidasyonun grafit lamelleri boyunca yüzeyden içeriye doğru ilerlemesi[25].



**Şekil 8.6:** Anayapı içerisinde garafitler lamelleri ve tane sınırları boyunca oksidasyonun ilerleyişi (ok ile gösterilen bölgeler tane sınırlarıdır)[25].




**Şekil 8.7:** Lamel grafitler ve demir tane sınırında oluşan demir oksitin geri şaçılmalı elektron mikroskopisi görüntüsü[25].

# 9. AŞINMA

Birbirleriyle temasta olan ve karşılıklı olarak hareket halinde bulunan katıların temas yüzeylerinde hasarlar meydana gelir. Mekanik etkilerle yüzeyde meydana gelen bu hasarların sonucunda oluşan malzeme kayıpları aşınmayı oluşturur. Aşınma, eğer temas eden yüzeyler arasında yapışmanın bir sonucu olarak oluşuyorsa bu tür aşınma adhesyon aşınması olarak adlandırılır.

Yüzeyde oluşan aşınma, yüzeyde belirli bir zamana bağlı olarak gelişen ve tekrarlayan gerilimler veya gerilim dalgalanmaları altında meydana geliyorsa yorulma aşınması mekanizması ile gerçekleşir.

Sert parçacıklardan oluşan bir tabaka veya bir tabaka oluşturmadan akış halinde olan sert parçacıklar, katı yüzeyinde çoğu zaman oldukça hızlı bir aşınma olan abrazyon aşınmasını meydana getirirler.

Oluşumları birbirlerine yakın mekanizmalarla gelişen diğer iki aşınma tipi ise, çarpan parçacıkların yüzeyde meydana getirdiği erozif aşınma ve hızlı akan sıvıların yüzeyde meydana getirdiği kavitasyon aşınmasıdır.

Bazı tabakaların içerdiği parçacıklar, temas ettiği diğer yüzeyleri kimyasal olarak etkileyerek, bu yüzeylerde aşınma meydana getirirler. Korozyon aşınması olarak adlandırılan bu aşınma, yüzeylerin bazı yağlayıcılarla korunması ile belirli bir zamana yayılarak ilerler. Atmosferin içerdiği oksijen korozif bir elementtir ve bir çok katı yüzeyini kimyasal olarak etkiler. Bunun sonucunda oksitlenme aşınması olarak adlandırılan aşınma türü oluşur.

Birbirine temas halindeki ve karşılıklı olarak hareket eden parçaların hareket mesafeleri, örneğin bir kaç mikrometre gibi bir mesafeyle kısıtlanmışsa, arada bulunan tabaka yüzeye zamanla hasar verici hale gelir. Bu şartlar altında gelişen aşınmaya fretting aşınması denir.

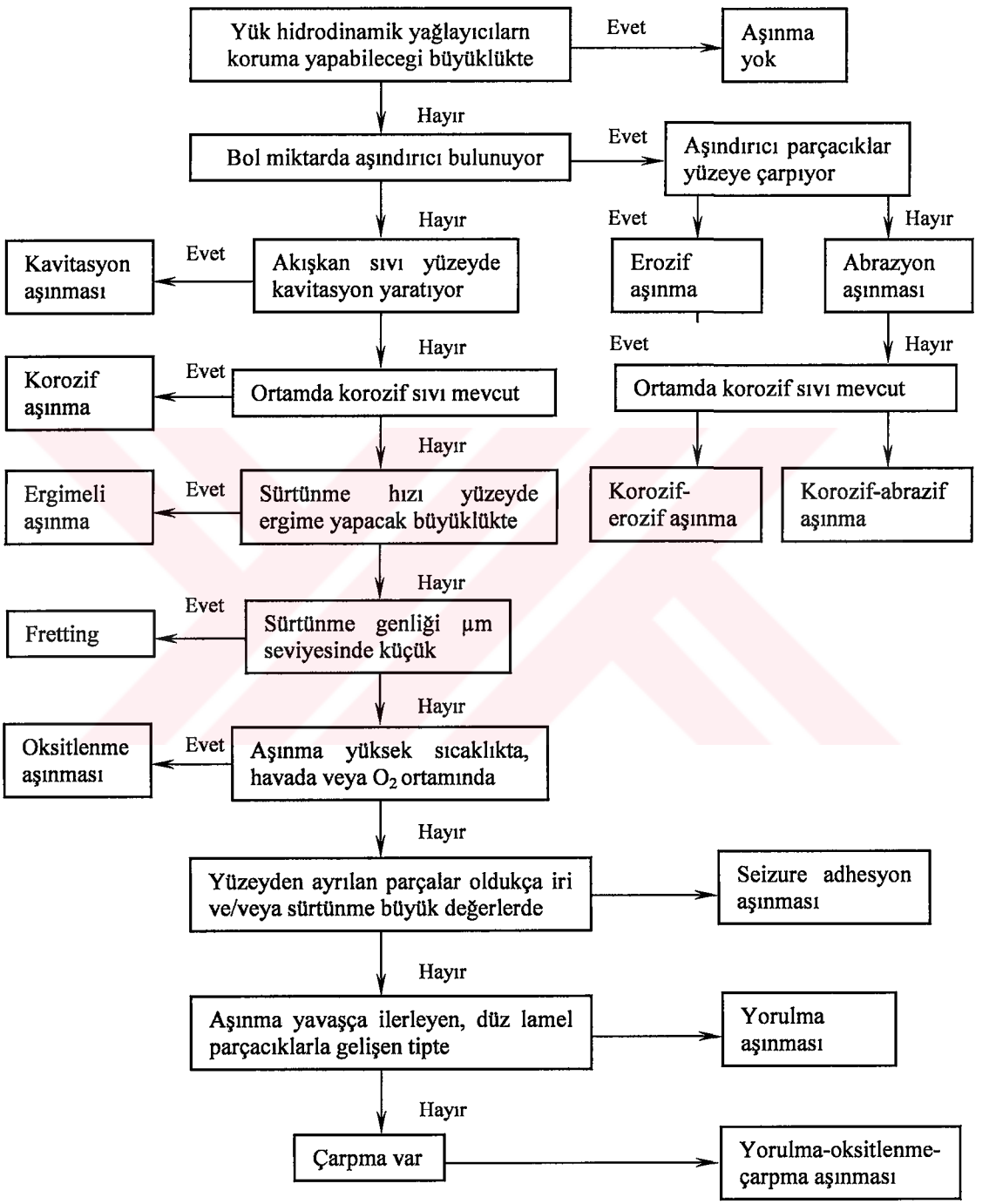
Bunların dışında bir çok aşınma mekanizması vardır. Katılar arasında neredeyse tüm yüzey etkileşimleri aşınmaya sebep olur. İki katı arasındaki çarpışmanın neden olduğu çarpma aşınması bu etkileşimlere örnek olarak verilebilir. Çarpma anında oluşan temas yükleri ve yüksek hız nedeniyle katı yüzeyinde temas noktasında ergimiş bir bölge oluşur. Bu durumda ergime aşınması meydana gelirken yüksek arayüzey sıcaklılarında difüzyon (yayınma) aşınması meydana gelir. Farklı çalışma koşullarına bağlı olarak gelişen aşınma tipleri Şekil 9.1' deki akış şemasında gösterilmiştir[26].

Aşınma genel adı ile tariflenen hasarlar, farklı ortam koşullarında hasar uğrayan malzemenin ve hasarı yaratan koşul-etken malzemenin birlikte meydana getirdikleri etkileşimlerdir.

Dökme demirlerde aşınma karakteri, dökme demirin tipine, bileşimine ve ısıl işlem karakteristiğine göre farklılıklar göstermektedir. Genel anlamda ferrit ve grafit miktarı arttıkça aşınmaya karşı direnç azalır, perlit miktarının artmasıyla da fazlalaşır. Burada göz önünde tutulması gereken nokta, artan sertlik ile, kalıpta diğer aranan özelliklerin (işlenebilirlik, ısıl çatlama direnci gibi.) kötüleşmesidir. Bu nedenle, örneğin az miktardaki kısa süreli üretimlerde düşük, uzun süreli imalatta yüksek sertlikte kalıp kullanmak gibi bir optimizasyon durumu söz konusudur. Alaşım elementlerinin ise hemen hepsinin sertliği arttırıcı etkisi vardır. Ancak bu elementlerin miktarları yapıda işlemeyi zorlaştırıcı ölçüde sementit yada alaşım karbürleri oluşturmamalıdır[11].

Atmosferik koşullarda meydana gelen aşınma genellikle karmaşık olan birçok farklı etkileşimin sonucudur. Bazı çalışmalarda yüzey oksitlenmesinin yüzeyi koruyucu bir katman oluşturduğu ve aşınmanın adhesif karakterli olarak ilerlemesini önleyerek oluşan aşınmayı daha arttırıcı bir etki yaratmadığı belirtilmektedir. Oksit tabakasının oluşmadığı, vakum altında yapılan metal aşınmalarında, aşınmanın daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Liu ve arkadaşları yapmış oldukları deneylere göre dökme demirlerin yüzeylerinde oksit tabakası oluşumunun aşınma hızını, grafit ve matris yapısına bağlı olarak değiştirdiğini belirtilmişlerdir. Buna göre yüzey oksidasyonu, gri dökme demirlerde aşınmayı azaltırken, küresel grafitli dökme demirlerde aşınmayı arttırdığı belirtilmektedir. Vermiküler dökme demirlerde ise yüksek sertlik

ve yüksek mukavemet değerlerinin aşınma hızını arttırdığı düşük mukavemet ve sertlik değerlerinin aşınma hızını düşürdüğü belirtilmektedir[27].



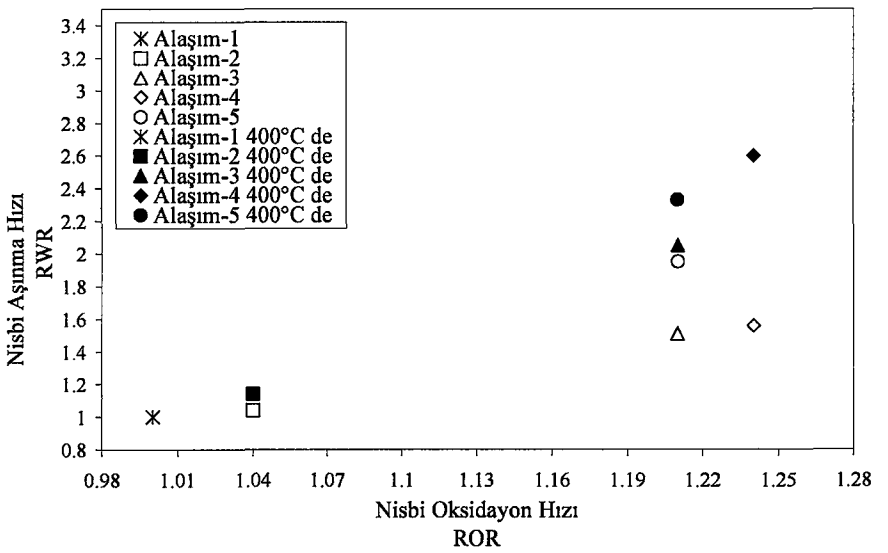

**Şekil 9.1:** Çalışma koşulları ve aşınma türleri arasındaki ilişkiyi gösteren akış şeması[26].

Oksitlenme aşınması cam üretimi kalıp malzemelerinde, kullanım ömürünü belirleyen en önemli hasar şeklidir. Cingi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı kimyasal bileşimlere sahip ve ASTM D tipinde grafit yapısındaki cam üretiminde kullanılan dökme demir kalıp malzemelerinin birbirlerine göre abrasif aşınma davranışları ve oksitlenme davranışları yüksek sıcaklıklar için incelenmiştir. Çalışmada özellikleri Tablo 9.1: 'de verilen bu dökme demir malzemelerinin, Şekil 9.2 'de verilen nisbi oksidasyonları ve nisbi aşınma karakterleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafikte görüldüğü gibi, küçük miktarlarda Mo, Ni ve Cu ilavesinin hem oksidasyon direncini, hem de abrasif aşınma direncini arttırdığı belirlenmiştir. Bu alaşım elementleri gri dökme demirde, alaşımsız dökme demirlere göre oksidasyon direncini yaklaşık % 20 oranında artırmaktadır. Yine alaşımlı gri dökme demirin, oda sıcaklığındaki aşınma direnci alaşımsız gri dökme demire göre % 50 oranında daha yüksek olduğu belirlenirken, 400°C deki aşınmalar için bu nisbi oran %100 ün üzerine çıktığı belirlenmiştir[28].

**Tablo 9.1:** Cam üretimi kalıp malzemesi olarak kullanılan farklı dökme demir örnekleri ve bunların bazı özellikleri[28].

| Örnek No | d. demir-1 | d. demir-2 | d. demir-3 | d. demir-4 | d.demir-5 |
|---|---|---|---|---|---|
| %C | 3.50 | 3.57 | 3.66 | 3.63 | 3.51 |
| %Mn | 0.65 | 0.72 | 0.63 | 0.68 | 0.69 |
| %P | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.03 |
| %S | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.03 |
| %Si | 2.25 | 2.23 | 1.98 | 2.01 | 2.12 |
| %Ti | 0.09 | 0.11 | 0.18 | 0.19 | 0.15 |
| %Cr | – | – | 0.06 | 0.15 | 0.19 |
| %Ni | – | – | 0.30 | 0.54 | 0.38 |
| %Mo | – | 0.43 | 0.67 | 0.61 | 0.41 |
| %Cu | – | – | 0.15 | 0.38 | 0.12 |
| %V | – | – | 0.10 | 0.14 | – |
| CE | 4.26 | 4.32 | 4.33 | 4.31 | 4.22 |
| Matris yapısı | Ferit | Ferrit | Ferit | Ferrit | Ferit |
| Grafit tipi | D | D | D | D | D |
| Grafit ASTM No | 6 | 7 | 6 | 6 | 7 |
| Çil derinliği, mm | 6 | 7 | 8 | 8 | 11 |
| Sertlik, HB | 131 | 140 | 152 | 160 | 156 |

Cam kalıpları, ya şişe imalatı sırasında ya da imalat sonrası uygulanan temizleme sırasında aşınmaya maruz kalır. Temizleme kum veya çelik bilya püskürtülerek yapılmaktadır. Bu da aşınma açısından göz önünde tutulması gereken bir parametredir[11].




**Şekil 9.2:** Özellikleri Tablo 9.1 'de verilen farklı bileşimlerdeki dökme demirlerin nisbi oksidasyon hızları ve nisbi aşınma hızları arasındaki ilişki[28].

# 10. CAM METAL ARASINDAKİ ETKİLEŞMELER

Ergimiş cam damlasının, metal kalıplarda şekillendirilerek cam ürünlerin üretiminde, kalıp ile sıcak cam arasındaki etkileşmeler kalıp ömrü üzerine önemlidir. Özellikle düşük viskozitedeki camın, kalıp metal yüzeyine temas ettiği ilk andan başlamak üzere, yüksek sıcaklılara maruz kalan metalin yüzeyi, hem atmosfer koşullarından, hem de metal doymuşluğu açısından kalıp için oldukça reaktif durumda olan camdan etkilenmektedir.

Çıplak kalıp metalinin camla temasında cam, bulunduğu sıcaklığa bağlı olarak hayli düşük viskozitede bir sıvı özelliği gösterdiğinden, metal yüzeyinde meydana gelen tüm etkileşmeler katı-sıvı-gaz bileşenlerinin bir arada bulunduğu ve birbirleriyle arayüzeyler oluşturduğu bir sistem içerisinde olur.

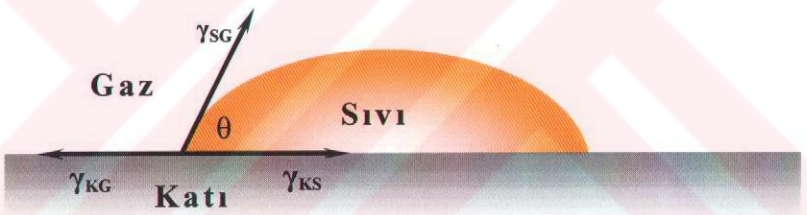
Bahsedilen yüksek sıcaklıklar, aynı zamanda kalıp metalinin, üretim ortamında havada bulunan oksijenle reaksiyona girerek, yüzeyinde ince oksit tabakalarının meydana gelmesine de yol açar. Kalıp metalinin camla etkileşmesinde, üretim süreçlerinde oksitlenmiş bu yüzeylerin cam ile oluşturacakları reaksiyonlar, kalıp yüzeyinin özelliklerinin bozulmasına neden olmaktadır.

## 10.1 Cam-Metal Arayüzeyinde Islatma ve Yayılma

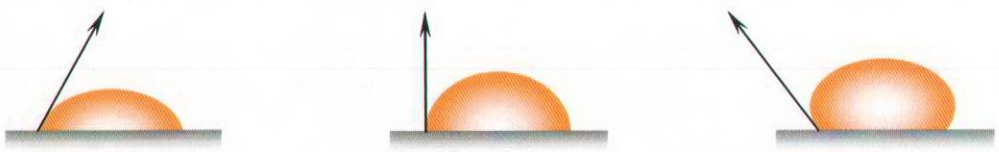
Sıvı, katı ve gaz bileşenlerinin bulunduğu bir ortamda, sıvıların katı yüzeylerle teması sırasında, temastaki sıvı yüzeyi katı düzlemi ile temas açısı olarak adlandırılan bir açı oluşturur (Şekil 10.1). Gaz, sıvı ve katı yüzeylerin bir arada bulunduğu ıslatma sisteminde arayüzey enerjileri $\gamma$ ile ifade edilir. Islatma açısının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ile sıvı-katı arası çekim kuvvetlerinin büyüklüklerinin farkına bağlıdır. Bu fark ne kadar büyük ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur. Diğer bir ifade ile büyük bir temas açısı sıvı katı çekim kuvvetlerinin küçük olmasının, küçük bir temas açısı ise bu kuvvetlerin büyük olmasının bir göstergesidir. Sıvının katı yüzey üzerindeki

etkisini tanımlayan ıslatmanın derecesi, oluşan ıslatma açısının büyüklüğü ile orantılıdır[29].

Genel anlamda ıslatmanın bu tanımından yola çıkılarak temas açısı 90° 'den küçük ise sıvının katıyı ıslattığı, 90° 'dan büyük ise ıslatmadığı söylenir. Şekil 10.2(a) 'da katı yüzeyini ıslatan, (b) 'de 90° 'lik ıslatma sınırında olan (c) 'de ise ıslatmayan sıvının davranışına ait örnekler gösterilmektedir. Sıvı ile katı arasında oluşan açı temas açısı olarak adlandırılır (Θ) ve sıvının ıslatma özelliğinin bir ölçüsüdür. Mükemmel bir ıslatma için temas açısının 0° olması gerekir. Bu durumda sıvı katı yüzey üzerine ince bir film halinde yayılır. Açının 180° olması durumu pratikte gözlenmez. Damla üzerine etki eden yerçekimi kuvveti damlayı katı yüzeyine çeker. Eğer açı 90° 'den küçük ise sıvının katı yüzeyi ıslattığı, 90° 'den büyük ise ıslatmadığı söylenebilir. 20° 'nin altında bir temas açısı güçlü bir ıslatmayı, 140° 'den büyük açı ise güçlü bir ıslatmama özelliğini gösterir. Temas açısı sıvı ve katı yüzeyin fonksiyonudur. Suyun temiz cam yüzeyde temas açısı yaklaşık 0° 'dir[30].




**Şekil 10.1:** Gaz, sıvı ve katı fazların bir arada bulunduğu bir sistemde yüzey gerilimleri ve ıslatma açısı.



(a) sıvının katıyı ıslatması (b) 90° lik ıslatma sınırı (c) ıslatmama

**Şekil 10.2:** Bir katı - sıvı - gaz sisteminde oluşan temas açıları.

Sıvı damlası tarafından katı yüzeyde oluşan ıslatma, arayüzey enerjilerini içeren bir termodinamik eşitlikle tanımlanır. Tek kristal veya cam yüzeyde oluşan denge,

Young – Dupré eşitliği ile ifade edilir,

$$\gamma_{KG} - \gamma_{KS} = \gamma_{SG} Cos\Theta \qquad \textbf{(10.1)}$$

Eşitlikte $\gamma$; arayüzey enerjileri, $\Theta$; katı-sıvı ve sıvı-gaz arayüzey çizgileri arasındaki ölçülen açı değeridir. Ölçülen $\gamma_{KG}$ ve $\gamma_{KS}$ değerleri, kristal yüzeyindeki kristolografik yönlenmeye bağlıdır. Çok kristalli yüzeylerde, yüzey enerjisi herbir tanenin yönlenmesine bağlı olarak oluşur. $\gamma_{KG}$, $\gamma_{KS}$ değerleri tüm yüzey için her bir arayüzey için oluşan sınır değerlerin ortalama değeridir ve bu değer ve malzemede her bir yönlenme için izotropik sabit olarak değerlendirilir[31].

Yüzey gerilimini veya arayüzey enerjisini belirlemenin birçok yöntemi vardır. Bunlar sesil damla, Wilhelmy levhası, dinamik Wilhelmy, tek fiber Wilhelmy, Du Noüy halkası, asılı damla, maksimum kabarcık basıncı, damla ağırlığı ve kılcal yükselme yöntemleridir. Ancak çoğunlukla varolan bu yöntemlerden hangisinin tercih edileceği, yapılan ölçümlerin doğruluğu, uygulama kolaylığı ve ölçülen değerlerde düzeltmeler yapılabilme olanakları dikkate alınarak belirlenmektedir. Örneğin sesil (bir yere bağlı, tutunmuş, sabit) damla yöntemi, yüksek sıcaklıktaki bir metalin yüzey damla profilinden yüzey geriliminin ölçülmesine oldukça uygun ve yüksek doğrulukta sonuç veren bir yöntem olarak kullanılabilmektedir. Bu yöntemin kullanımında dikkat edilmesi gereken bir nokta, damlanın fırın içerisinde uzun süre kalması durumunda damla yüzeyinde kirlenmelerden dolayı ölçüm ve kayıt sırasında profilde bozulmalar meydana gelebileceğidir[29].

Ölçüm metodunun seçimi, büyük oranda sıvının doğasına bağlıdır. Saf sıvıların yüzeyleri saniye kesirleri ile ifade edilecek sürelerde çok hızlı olarak kesin sonuç verecek denge durumuna ulaşırlarken; ikili çözeltiler veya yüzey aktif ajanların sulu çözeltileri gibi eriyikler denge durumuna çoğunlukla birkaç dakikayı alan uzun süreler içinde ulaşırlar. Bu nedenle yüzey gerilimi ölçüm yöntemi bu süre içerisinde yeni bir yüzey oluşmasına imkan vermeyecek bir yöntem olmalıdır[29]. Tablo 10.1' de yüzey geriliminin belirlenmesinde kullanılan farklı yöntemler, saf sıvılar ve çözeltiler üzerinde uygunabilirlikleri açısından değerlendirilmiştir.

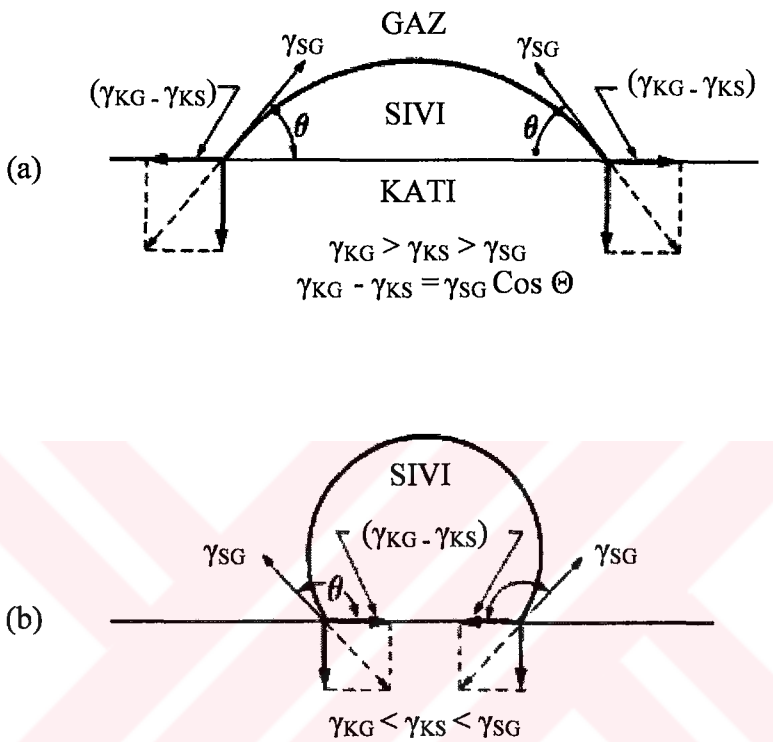
**Tablo 10.1:** Yüzey gerilimi ölçüm yöntemleri[29].

| Yöntem | Uygunluk | |
|---|---|---|
| | Saf sıvılar | Çözeltiler |
| Sesil damla profili | Çok uygun | Belirli süre beklenmesi durumunda çok uygun |
| Wilhelmy levhası | Çok kolay ve hızlı uygulama mümkün, atmosferik koşullardan etkilenmekte | Belirli süre beklenmesi durumunda doğruluğu yüksek |
| Du Noüy halkası | Uygun | Uygun değil |
| Asılı damla profili | Çok uygun fakat deneysel kullanım alanı sınırlı | |
| Maksimum kabarcık basıncı | Başarı ile uygulanması zor | Bekleme süresinden etkilendiğinde kötü |
| Damla ağırlığı | Atmosferik kirlenmeler önlendiğinde çok uygun | Bekleme süresinden etkilendiğinde kötü |
| Kılcal yükselme | Çok uygun | Temas açısının 0° dan farklı olduğunda uygun değil |

Sesil damla deneyinde, sıvı fazın katı yüzey üzerinde oluşturduğu damlanın profili, ortam koşullarına uygun olarak seçilen farklı görüntüleme teknikleri ile kayıt edilir. Oluşan ıslatma açıları kaydedilen görüntü kayıtları üzerinden okunarak, ıslatma ve sıvının yüzey üzerinde yayılma karakteristikleri belirlenir[29,32].

Islatmanın oluştuğu ve oluşmadığı yatay eksen boyunca sesil damlasının arayüzeye dik kesitleri Şekil 10.3 'de gösterilmiştir. Şekildeki her durumda meydana gelen ıslatma tipi katı ve sıvı fazın davranışı ile meydana gelmektedir. Temas yüzeyinde herhangi bir kimyasal reaksiyonun meydana gelmediği koşullarda, ıslatma kararlı haldeki keskin temas açısı olan $\Theta$ ile tanımlanır ve bu açı $\gamma_{KG} > \gamma_{KS} > \gamma_{SG}$ şartının sağlandığı her durumda meydana gelir. Bu durum sıvı cam damlasının metal yüzeyinde gösterdiği tipik durumdur. Yine herhangi bir kimyasal reaksiyonun meydana gelmediği koşullar altında, ıslatmanın olmadığı kararlı haldeki geniş açı, $\Theta$ ile tanımlanır ve bu açı $\gamma_{KG} < \gamma_{KS} < \gamma_{SG}$ şartının sağlandığı her durumda meydana gelir. Bu durum sıvı metal damlasının cam veya seramik yüzey üzerinde gösterdiği tipik durumdur. Burada $\gamma_{KS}$ arayüzey enerjisinin her iki durumda da $\gamma_{KG}$ ile $\gamma_{SG}$ arasında olduğu gözönünde bulundurulmalıdır. Örneğin, yüzey enerjisinin yüksek olduğu bir faz düşük yüzey enerjili bir fazla temas haline geçtiğinde yüzey enerjisi düşebilir. Islatma $\gamma_{KG}$ yüzey enerjisinin sıvı tarafından azaltılması ile tanımlanır ve ıslatmayı meydana getiren etken, sıvı damlasının profilinde dış sınır çizgisine etki

eden $(\gamma_{KG} - \gamma_{KS})$ enerjisidir. Karşı kuvvet $\gamma_{SG}$ yüzey gerilimidir ve sıvın oluşturduğu yapı, en düşük serbest enerjiye sahip olan küresel yapıdadır. Yatay kuvvetlerin kararlı hal dengesine (10.1) de verilen Young-Dupré eşitliği uyarınca ulaşılır[32].




**Şekil 10.3:** Sesil damla şekilleri ve oluşan etkin kuvvetlere göre a) ıslatma durumu b) ıslatmama durumu[32].

Kimyasal reaksiyonun olmadığı, kararlı veya yarı kararlı bir dengenin oluştuğu durumlarda, ıslatma için gerekli enerji $\gamma_{SG}$ yüzey gerilimini hiçbir zaman aşamaz ve sıvı damlasının yayılması veya genişlemesi meydana gelemez. Islatmanın oluşmadığı $(\Theta > 90^\circ)$, $\gamma_{KG}$ yüzey enerjisinin $\gamma_{SG}$ yüzey geriliminden büyük olduğu durumda, aynı zamanda da $\gamma_{KS}$ yüzey enerjisinin $\gamma_{KG}$ yüzey enerjisinden ve $\gamma_{SG}$ yüzey geriliminden büyük olduğunda, sıvı ve katı arasında yüzeylerin birbirine çok yakın olduğu arayüzey yapısı meydana gelir. Reaksiyonun olmadığı böyle bir durumda katı yüzeyde herhangi bir kirlenme oluşmaz. Diğer taraftan $\gamma_{KS}$ yüzey enerjisinin $\gamma_{KG}$ yüzey enerjisi ile $\gamma_{SG}$ yüzey gerilimi arasında ve ıslatma açısının $\Theta < 90^\circ$ olduğu durumlarda gerçek arayüzey oluşur. Buna ilave olarak eğer, $\gamma_{SG}$, $\gamma_{KG}$ den büyükse

ve $\gamma_{KS}$ bunların arasında bir değerde ise bu durumda da yine tam arayüzey meydana gelir. Fakat bu durum, sıvı damlasının profiline etki ederek ıslatmayı meydana getiren etken olan $(\gamma_{KG} - \gamma_{KS})$ değerinden farklı olarak sıvının katıyı ıslatamayacağı ve yüzeydeki düzensizliklere penetre olamayacağı bir hal meydana getirir ve bu nedenle bazı teknolojk uygulamalarda oluşması istenmez[32].

Arayüzeyde reaksiyon meydana geldiğinde ıslatmayı sağlayan kuvvet olan reaksiyonun serbest enerjisi (ΔG), birim arayüzey alanı ve birim süre ile artar. Bu durumda Young-Dupré eşitliği ;

$$\gamma_{KG} - \left(\gamma_{KS} + \frac{-dG_R}{dA.dt}\right) = \gamma_{SG} Cos\Theta \qquad \textbf{(10.2)}$$

şeklini alır.

Bir katı çözelti oluşumu reaksiyonunda, eğer bir faz diğerine göre daha doymamış durumda ise doymamış çözücü olan fazın bileşimi değiştirirken çözünen fazın bileşimi değişmez. Bu durumda çözücü olan faz aktif faz çözünen faz da pasif faz olarak adlandırılır. Her iki faz da birbirlerine göre doymamış ise veya arayüzeyde bir bileşik oluşturuyorlarsa, iki faz da aktif faz olarak adlandırılır. Eğer ıslanmanın artmasına neden olan reaksiyon kuvveti, $\gamma_{SG}$ gerilimini aşıyorsa yüzeyde yayılma meydana gelir. Böyle bir durumda, $\gamma_{KG}$ değeri $\gamma_{SG}$ değerinden büyük veya küçük olmasına bakmaksızın, her iki durumda da yayılma olur. Yayılma veya sıvı hareketinin dinamik aşaması, sıvının tamamı reaksiyona girinceye dek devam eder[32].

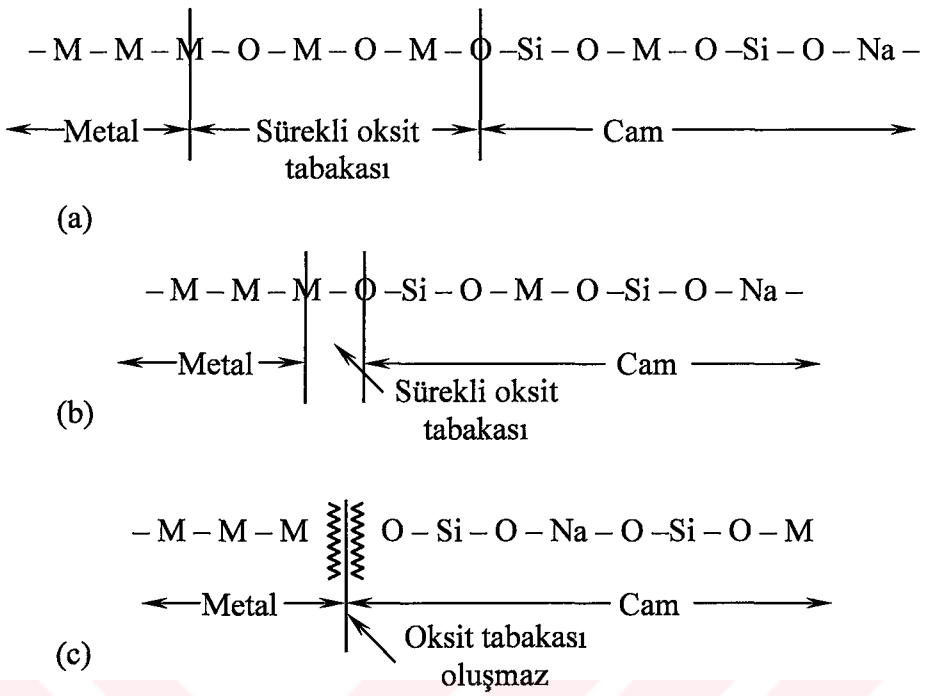
## 10.2 Cam-Metal Arayüzeyinde Meydana Gelen Reaksiyonlar ve Adhezyon

Temas halindeki metal-metal ve seramik-seramik yüzeylerinde, en düşük serbest enerji düzeyindeki bileşime ulaşmak için, kolaylıkla katı eriyik veya bileşik oluşumu meydana gelir. Bu durumda oluşan reaksiyon sırasında herhangi bir valans değişimi meydana gelmez. Meydana gelen en basit reaksiyon bir fazın diğer fazın içinde çözünerek yüzeyde doymuşluk denge değerine hızla ulaştığı reaksiyondur. Bu

reaksiyonun gelişimi yayınma ile devam eder ve tüm reaksiyonla oluşan bağ yapısına yayınma bağı denir[32].

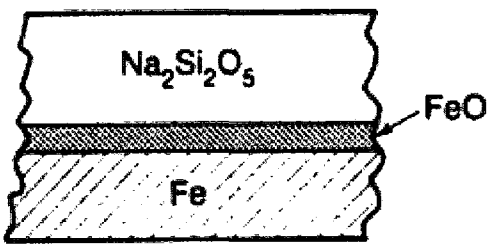
Cam-metal ve seramik metal arayüzeyleri için ise bu durumun oluşması, arayüzeyde metalin oksidasyonu ve cam veya seramik katyonlarının redüksiyonunun meydana gelmesinden dolayı mümkün değildir. Oksit fazın oluşması katyonların metal tarafından redüksiyonundan açığa çıkan oksijenin metali oksit formlara dönüştürmesi ile meydana gelir. Arayüzeyin oluşan ilk oksitler ve sonradan gelişen moleküler veya multimoleküler oksit tabakaları ile doymuşluğa ulaşması, oksit tabakasının hem metal hem de cam veya seramik yapısına uyumlu olması nedeniyle arayüzeyde belirli bir denge durumunun ve sonucunda kimyasal bağlanmanın meydana gelmesine neden olur. Bu nedenle bazı ticari metal-cam temas uygulamalarında, temas sırasında oluşabilecek yapı ile uyumlu oksit yapılarını, ön oksitleme ile uygulama öncesinde metal yüzeyinde oluşturulmaktadır[32].

Metal cam arayüzeyinde meydana gelebilecek kimyasal bağ yapısı Şekil 10.4 de şematik olarak gösterilmiştir. Şeklin a) satırında verilen metal ve cam yapısı kesitinin temsili şeklinde, cam yapısında çözünmeyen metal oksit yapısı ve her iki yanında oksjene doymuş metal ve cam yapısı verilmiştir. Böyle bir temas yüzeyinde oluşan elektronik yapı arayüzey boyunca kimyasal bağ yapısı oluşturur. Böyle bir yapı topluluğu oluşan oksitin fiziksel ve ısısal özelliklerinden etkilenir. Şeklin b) satırında, arayüzeyde oluşan oksit yapısı tek bir tabakası hariç tümüyle cam içerisinde çözünmektedir. Bağlanmanın meydana gelmesi gerekli olan özellikler yine mevcuttur. Ancak yapının tüm özellikleri mevcut farklı oksit tabakasından etkilenmemekte ve cam içerisinde meydana gelen çözünme-yayınma sayesinde bileşim gradyanı daha ince bir hat olarak oluşmaktadır. Şeklin c) satırında arayüzeyin metal oksitle doymuşlukta olmadığı bir durum gösterilmiştir. Bu şartlar altında, arayüzey boyunca bağ enerjileri dengesi bulunmadığından, kimyasal bağ oluşturacak elektronik bir yapı oluşamaz ve sadece van der Waals bağ yapısı meydana gelir. Ancak uygulamada oluşacak gerilimlerle yüzey boyunca kırılma veya ayrılma meydana gelebilir[32].



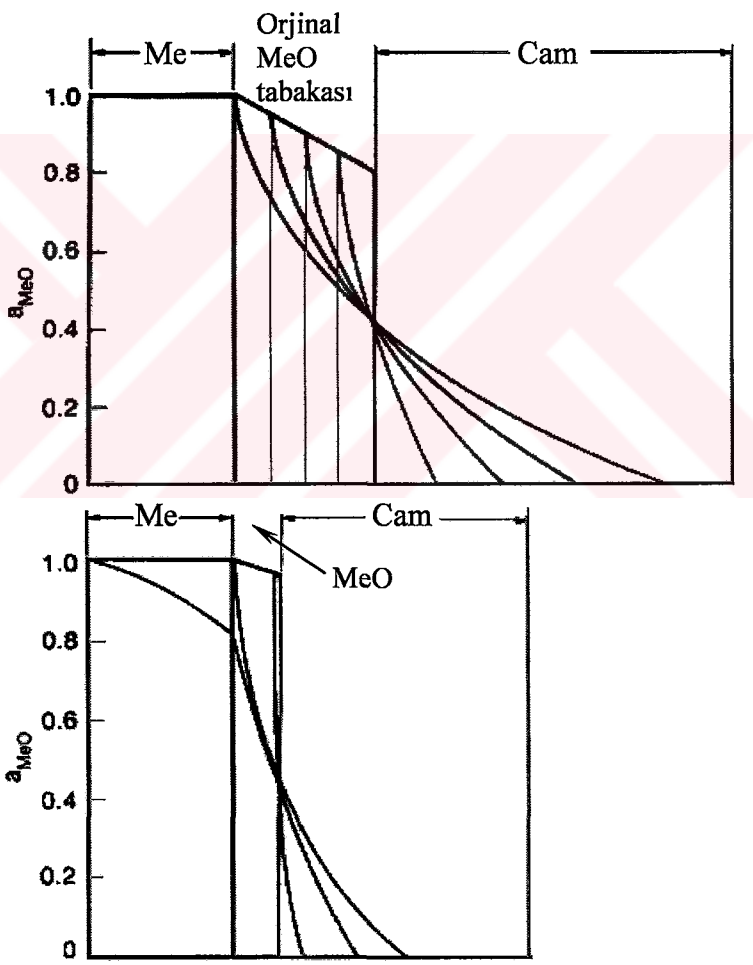

**Şekil 10.4:** Metal cam arayüzeyinde meydana gelebilecek kimyasal bağ yapıları, a) cam yapısında çözünmeyen metal oksit yapısı ve her iki yanında oksjene doymuş metal ve cam yapısı, b) arayüzeyde oluşan oksit yapısı tek bir tabakası hariç tümüyle cam içerisinde çözünmekte, c) arayüzeyin metal oksitle doymuşlukta olmadığı durum[32].

Ergimiş cam damlası ile demir metalinin teması sırasında demir yüzeyi oksitlenir ve cam damlası bu yapıyı ıslatır ve kendi yapısında çözerek demirin cam içerisine geçmesine neden olur. Demir oksitin cam içerisinde çözünme hızı, yayınma hızından daha yüksek olduğundan, oksit arayüzeyindeki cam çok kısa sürede doymuşlığa ulaşır ve böylece kimyasal bağ yapısı meydana gelir (Şekil 10.5). Oksit yapısı, oksit doymuşluğuna ulaşmış olan metal yüzeyi ile de kimyasal olarak bağlanmış durumdadır. Arayüzeylerde oksit yapısına doymuşluğun olması, kimyasal bağlanma için gerekli olan $Fe_xO$ için aktivitenin bir olduğu anlamına gelir. Çözünmüş oksit cam içine yayınarak bir bileşim gradyeni oluşturur bu durum Şekil 10.6' da gösterilmiştir. Eğer oksit fazı, arayüzeyde tamamen çözünmüşse ve yüzeyde bir doymuşluk oluşturmuşsa, ısıtmanın devam etmesi durumunda, bu doymuşluk, çözünmüş olan oksitin cam içine yayınması ile zamanla kaybolur.




$$xFeO + Na_2Si_2O_5 \rightarrow Fe_xNa_2Si_2O_{5+x}$$

**Şekil 10.5:** Ergimiş cam damlası ile demir metalinin teması sırasında meydana gelen yapı[32].




**Şekil 10.6:** Camdaki MeO aktivitasyon gradyeninin, oksit çözünürlüğü camda devam etmesi ile belirli bir kalınlık için değişimi a) oksit gardyenin yayınma ile genişlemesi b) arayüzeyde ısıtma ile yayınımın meydana gelmesi ve doymuşluğun kaybolması[32].

### 10.2.1 Demirin Havadaki Oksijenle Oksitlenmesi

1000 °C sıcaklıkta yüzeyi oksijene doymuş olan bir demiroksit tabakasında, ($Fe_xO$ tabakası - FeO olarak bahsedilecek), FeO nun oluşumunda, $1.5x10^{-10}$ Pa olan oksijen kısmi basıncı değerinin üstünde, oksijen oksit tabakasında yayınarak (10.3) nolu reaksiyon gereğince demiri oksitler.

$$Fe^0 + \tfrac{1}{2}O_2 = FeO_{(k)} \qquad \textbf{(10.3)}$$

Bu reaksiyon koruyucu gaz atmosferinin bulunmadığı hava atmosferinde kolaylıkla meydana gelmektedir[33].

FeO' e doymuş demir yapısında FeO' in kısmi oksijen basıncı $a(FeO) = 1$ değerini alırken, doygunluğa ulaşmamış ve FeO' in yapıda hiç bulunmadığı durumlarda bu değer $a(FeO) = 0$ değerini alacaktır. Oksite doymuşluğa ulaşmamış demir yüksek bir sıcaklığa alümina bir pota içerisinde (koruyucu atmosfer oluşmadan) ısıtılırsa yüzeyde oksijen adsorblanır ve oksit tabakası büyümeden demir içerisine yayınır. Doymuşluğa ulaştığında $a(FeO)$ değeri bire ulaşır ve oksit tabakası büyümeye başlar. $a(FeO)$ değerinin büyümesi ile oluşan FeO nedeniyle demirin yüzey enerjisi düşer[33].

Eğer Oksijene doymuş demir grafit bir pota içerisinde (redükleyici atmosferde) ısıtılırsa, yüzeyde var olan tüm FeO, (10.3) nolu reaksiyonun ters yönünde hareket ederek bozunacaktır. Yüzeyde tüm oksit tabakasının bitmesi ile $a(FeO)$ gittikçe düşerek oksijen demir içerisine, yüzey boyunca, yayınacaktır. Bu durum, saf demir yüzeyinde olduğu gibi yüzey enerjisini arttırmaktadır[33].

### 10.2.2 Demirin Camdaki Sodyum Tarafından Oksitlenmesi

Ergimiş cam damlası ile demir metalinin teması sırasında cam-metal arayüzeyinde redoks (redüksiyon - oksidasyon veya yükseltgenme - indirgenme) reaksiyonları oluşmaktadır. Hagen ve Ravitz' in yaklaşık $2x10^{-3}$ Pa vakum altında ve 935°C ile 1000°C sıcaklık aralığında yaptıkları çalışmada, demirin sodyum disilikat ile reaksiyona girdiğini ve reaksiyon sürecinde FeO ve Na buharı oluştuğunu göstermişlerdir. Reaksiyonun kademeleri,

$$xFe^0 + Na_2Si_2O_5 = xFeO_{(arayüzey)} + Na_{2-2x}Si_2O_{5-x} + 2xNa^0{}_{(g)} \uparrow \quad \textbf{(10.4)}$$

veya

$$xFe_{(k)} + xNa_2O_{(cam)} = xFeO_{(arayüzey)} + 2xNa^0{}_{(g)} \uparrow \quad \textbf{(10.5)}$$

$$\Delta G = \Delta G^0_{1000} + RT \ln \frac{a(FeO)^x_{arayüzey} (P_{Na})^{2x}}{a(Na_2O)^x_{cam}} \quad \textbf{(10.6)}$$

ardından

$$xFeO_{(arayüzey)} + Na_{2-2x}Si_2O_{5-x} = Na_{2-2x}Fe_xSi_2O_5 \quad \textbf{(10.7)}$$

veya

$$xFeO_{(arayüzey)} = xFeO_{(cam)} \quad \textbf{(10.8)}$$

toplam reaksiyon

$$xFe^0 + Na_2Si_2O_5 = Na_{2-2x}Fe_xSi_2O_5 + 2xNa^0_{(g)} \uparrow \quad \textbf{(10.9)}$$

basitleştirilmiş olarak

$$xFe_{(k)} + xNa_2O_{(cam)} = xFeO_{(cam)} + 2xNa_{(g)} \uparrow \quad \textbf{(10.10)}$$

şeklindedir.

Reaksiyon (10.4) için 1000°C de serbest enerji ($\Delta G^0_{1000}$) değeri: 291 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. $\Delta G^0_{1000}$ değeri pozitif bir değer olduğundan, reaksiyon sadece, (10.6) de verilen denge sabiti eşitliğindeki aktivasyon bölümünün, $\Delta G^0_{1000}$ yi negatif yöne döndüreceği değerlere ulaştığında mümkün olur. (10.6) 'da verilen eşitliğin reaksiyon adımları olan (10.4) ve (10.5) reaksiyonlarda aktivasyon bölümü 1 den

küçük bir sayıdır ve $\Delta G^0_{1000}$ değeri negatif çıkmaktadır. Diğer reaksiyon adımı olan (10.7) ve (10.8) nolu reaksiyonlarında $\Delta G^0_{1000}$ değeri, doğruluğu deneysel olarak da belirlenmiş olarak, negatiftir. Bu durum (10.4) nolu reaksiyonun tüm reaksiyonu kontrol eden adım olduğunu göstermektedir. (10.9) ve (10.10), toplam reaksiyonları $a(FeO)_{arayüzey}$ veya $a(FeO)_{metal}$ ve $P_{Na}$ değerlerinin küçük olduğu ve $a(Na_2O)_{cam}$ değerinin büyük olduğu durumlarda oluşurlar. Gerçekte, eğer $a(FeO)$ değeri metal içerisinde 1 değerinden küçükse, arayüzeyde iki faz arasında bulunan $a(FeO)$ değeri termodinamik itici güç oluşturur ve arayüzeyde bulunan FeO in bir kısmı demir içerisine yayınır. Aslında, FeO in cam içerisinde çözünürlüğünün demire göre çok yüksek olması (ağırlıkça yaklaşık %0,01 e göre %40) nedeniyle FeO in tümü (10.7) reaksiyonunca cam içerisinde çözünür. (10.6) nolu eşitlikte FeO ve $Na_2O$ in aktivasyon katsayısı değerlerin 1 olduğu varsayıldığı standart şartlarda $\Delta G$ değerinin 0 olduğu denge değerleri hesaplandığında $P_{Na}$ kısmi basınç değeri $1.3x^{10\text{-}4}$ olarak bulunmaktaıdr. Hagen ve Ravitz' in deneylerinde kullandıkları fırınlarda bu basınç değeri, ortam basıncı bu değerin üzerine çıkarak sodyumun gazlaşmasıyla cam içerisinde habbeler (baloncuk) oluşmuştur[33].

Termodinamik yaklaşımda bu reaksiyonların hepsi (10.6) 'da verilen eşitliğin, uygulama şartları olan ortam sıcaklığı, süre, toplam ortam basıncı, $P_{Na}$, $P_{O2}$, cam ve metal yapısı ve bileşimine bağlı olarak, negatif olması durumunda oluşmaktadır. Aynı zamanda reaksiyonun hızı da uygulama koşullarından etkilenir. Bu reaksiyonun kendiliğinden oluşması için en düşük sıcaklığın, sodyumun buharlaşma sıcaklığı olan 827°C olduğu söylenebilir[33].

### 10.2.3 Demir İyonlarının Camdaki Sodyum Tarafından Oksitlenmesi

Bazı demir oksitler, demirdeki $a(FeO)$ değerinin 1 den küçük olması veya camda çözünen demir oksitin $a(FeO)_{arayüzey}$ değerinin 1 olduğu durumlarda $Na_2O.2SiO_2$ camlarıyla (10.4) de verilen redoks reaksiyona girerek çözünmeye başlarlar. Eğer $Fe^{2+}$ iyonu (10.4) reaksiyonu sonucunda cam yapısına girdiyse sonradan oluşan redox reaksiyonları (10.11), (10.15) ve(10.18) nolu reaksiyonlardır. Eğer $Fe^{2+}$ iyonu cam içersine FeO şeklinde girdiyse bu reaksiyonların ikinci tipi olan (10.12), (10.16) ve (10.19) nolu reaksiyonlar meydana gelir.

$$Na_{2-4x}Fe^{2+}_{2x}Si_2O_5 = Na_{2-6x}Fe^{3+}_{2x}Si_2O_5 + 2xNa^0_{(g)} \uparrow \quad (10.11)$$

veya

$$Na_2Fe^{2+}_{2x}Si_2O_{5+2x} = Na_{2-2x}Fe^{3+}_{2x}Si_2O_{5+2x} + 2xNa^0_{(g)} \uparrow \quad (10.12)$$

veya

$$2xFeO_{(cam)} + xNa_2O_{(cam)} = xFe_2O_{3(cam)} + 2xNa^0_{(g)} \uparrow \quad (10.13)$$

$$\Delta G = \Delta G^0_{1000} + RT \ln \frac{a(Fe_2O_3)^x_{cam} (P_{Na})^{2x}}{a(FeO)^{2x}_{cam}\, a(Na_2O)^x_{cam}} \quad (10.14)$$

ardından

$$xFe + Na_{2-6x}Fe^{3+}_{2x}Si_2O_5 = Na_{2-6x}Fe^{2+}_{3x}Si_2O_5 \quad (10.15)$$

veya

$$xFe + Na_{2-2x}Fe^{3+}_{2x}Si_2O_{5+2x} = Na_{2-2x}Fe^{2+}_{3x}Si_2O_{5+2x} \quad (10.16)$$

veya

$$xFe_{(k)} + xFe_2O_{3(cam)} = (3x - y)FeO_{(cam)} + yFeO_{(metal)} \quad (10.17)$$

Arayüzeydeki $a(FeO)$nun değeri metal içerisinde 1 e eşit olduğunda (10.17) nolu reaksiyon eşitliğinde x değeri 0 olur. Eğer herhangibir $a(FeO)_{arayüzey}$ değeri oluşursa, örneğin $a(FeO) < 1$ olduğu durumda y değeri sıfırdan farklı bir değer alır ve cam içerisinde (10.8) reaksiyonuna göre çözünür. Bu durum yüzeydeki FeO in (10.17) nolu reaksiyonla x miktarından etkilenmeksizin cam içerisine eşit miktarda girdiğini göstermektedir. Toplam reaksiyon

$$xFe + Na_{2-4x}Fe^{2+}_{2x}Si_2O_5 = Na_{2-6x}Fe^{2+}_{3x}Si_2O_5 + 2xNa^0_{(g)} \uparrow \quad \textbf{(10.18)}$$

veya

$$xFe^0 + Na_2Fe^{2+}_{2x}Si_2O_{5+2x} = Na_{2-2x}Fe^{2+}_{3x}Si_2O_{5+2x} + 2xNa^0_{(g)} \quad \textbf{(10.19)}$$

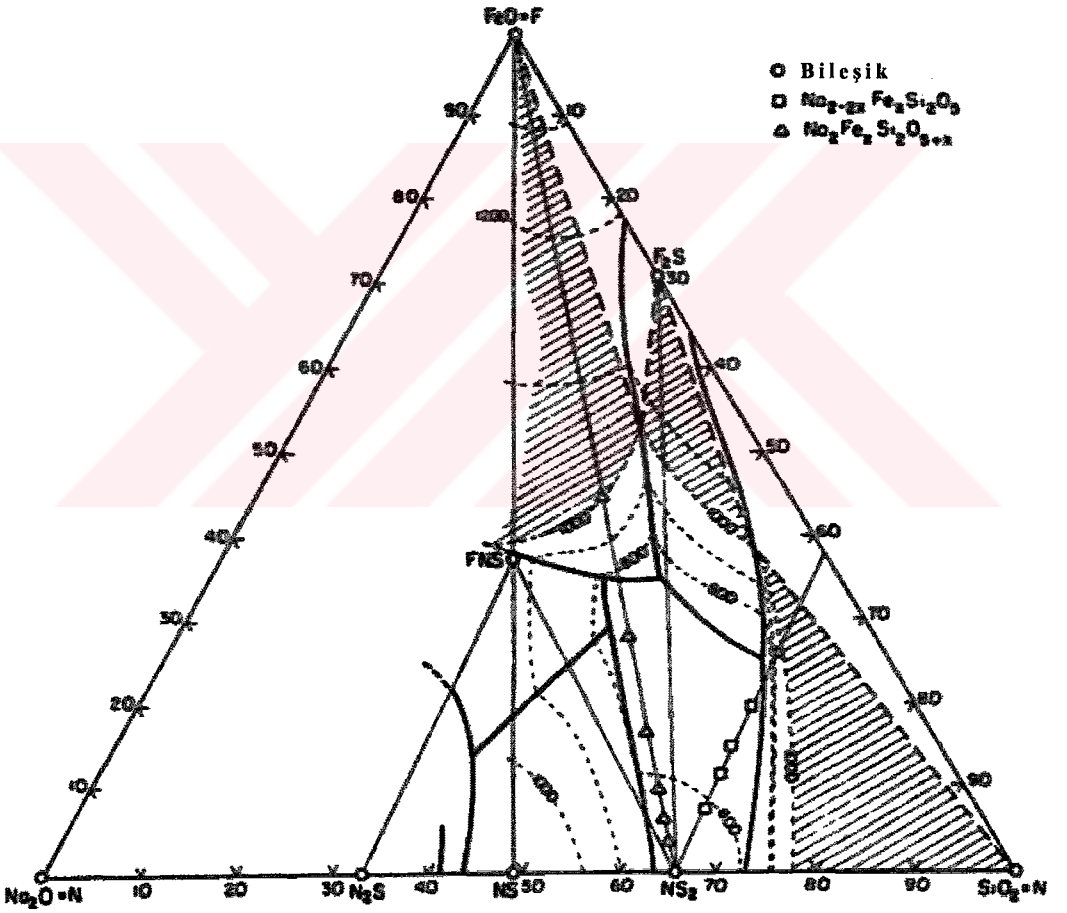
basitleştirilmiş olarak

$$Fe_{(k)} + xNa_2O_{(cam)} = xFeO_{(cam)} + 2xNa_{(g)} \uparrow \quad \textbf{(10.20)}$$

Reaksiyon (10.13) için 1000°C 'de serbest enerji ($\Delta G^0_{1000}$) değeri: 328 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. $\Delta G^0_{1000}$ değerinin negatif olmaya başlaması sadece, (10.14) 'de verilen denge sabiti eşitliğindeki aktivasyon bölümünün, 1 'den küçük değerler aldığında mümkün olur. Önceden hesaplanan $P_{Na}$ değeri 0.018 Pa 'dır.

Yüzeyde FeO oluşumu ve ardından bu yapının cam içerisinde çözünmesi bu bölgede arayüzeyden cam içerisine doğru $Fe^{+2}$ için bir yayınma gradyeni oluşturken ters yönde de $Na^+$ iyonları için benzeri bir gradyen oluşur. Bu nedenle çözünmüş FeO ile cam arsında birbiri ardına gelişen sürekli reaksiyonlar oluşur. Bu reaksiyonlarda yüzeyde kristobalit ve sonradan kristobalit ve fayalit çökelmeleri gözlenir. (10.11)ve (10.12) nolu reaksiyonlar sonucunda cam içerisinde redox reaksiyonunun ilk adımı olan $Fe^{+3}$ oluşumu (redüklenmiş Na atomlarının sıvının dışına çıkmalarıyla birlikte) meydana gelir. İkinci adım olan $Fe^{+2}$ oluşumu arayüzeyde (10.15)ve (10.16) nolu reaksiyonlarla meydana gelir. Bu reaksiyonların, camdan arayüzeye doğru bazı kritik mesafelerde yüksek enerjili noktalar meydana getiren karmaşık $Fe^{+3}$ yayılma gradyenleri oluşturduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda bu olaydan hareketle arayüzeyden cam içine doğru ters yönde de, şarj-denge gereksinimleri nedeniyle $Fe^{2+}$ gradyenleri oluştuğu anlaşılmaktadır. Cam içinde $Fe^{+3}$ ün oluşumu, arayüzeyden camın içine doğru, $a(Fe_2O_3)/a(FeO)^2$ oranının (10.11) ve (10.12) nolu reaksiyonların tercihli olarak oluşumununun sağlanabileceği, herhangi bir mesafede meydana gelir[33].

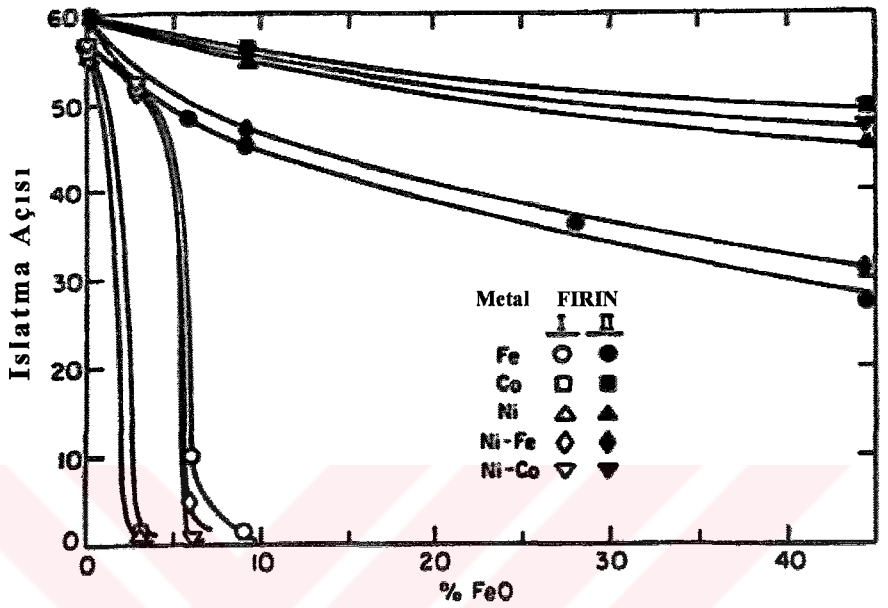
Genellikle, (10.4), (10.7) ve (10.9) nolu reaksiyonların devamında gerçekleşen (10.11), (10.15) ve (10.18) nolu reaksiyonlarla aynı sırayla faz dönüşmeleri meydana gelir. Bütün ferrik oksitlerin oluşumu, (10.11) ve (10.12) nolu reaksiyonlar uyarınca gerçekleşirlerken (10.15) reaksiyonu da bu olayda yer almaktadır. Meydana gelen bileşim Şekil 10.7 'de gösterilmiştir. İlk olarak çözünen FeO miktarı yaklaşık %15 den büyük olduğunda reaksiyonları (10.12), (10.16) ve (10.19) reaksiyonları ile devam eder ve sıvı doymuşluğa ilk olarak fayalit oluşumu ile ulaşırken ardından kristobalit de meydana gelir. Faz diyagramı $FeO\text{-}Na_2O\text{-}SiO_2$ üçlü bileşenlerini gösterdiğinden $Fe_2O_3$ ün bulunduğu herhangi bir faz dönüşümü belirten bir bileşim değerleri bu diyagramda bulunmamaktadır[33].




**Şekil 10.7:** $Na_2O\text{-}SiO_2\text{-}FeO$ üçlü faz diyagramı sisteminin eşsıcaklık eğrileri. Karelerle (□) belirtilen bileşim çizgileri $Na_2O.2SiO_2$ camında etkin olarak FeO, $Na_2O$ değişiminin olduğu hattı göstermektedir[33,34].

Brennan ve arkadaşlarının bir fırınında, vakum altındaki grafit tüp ve alümina tüp içerisinde yapmış oldukları farklı metallerin, $Na_2O.2SiO_2$ cam damlası etkileşimi

deneylerinde, reaksiyonlar uyarınca cam içerisinde çözünen FeO miktarları ile cam damlasının yüzeyi ıslatma açıları incelenmiş ve Şekil 10.8. deki grafik elde edilmiştir [33,34]. Şekilden her iki durumda da camda çözünmüş olan FeO oranının artması ile ıslatma açıları düşmekte olduğu görülmektedir.

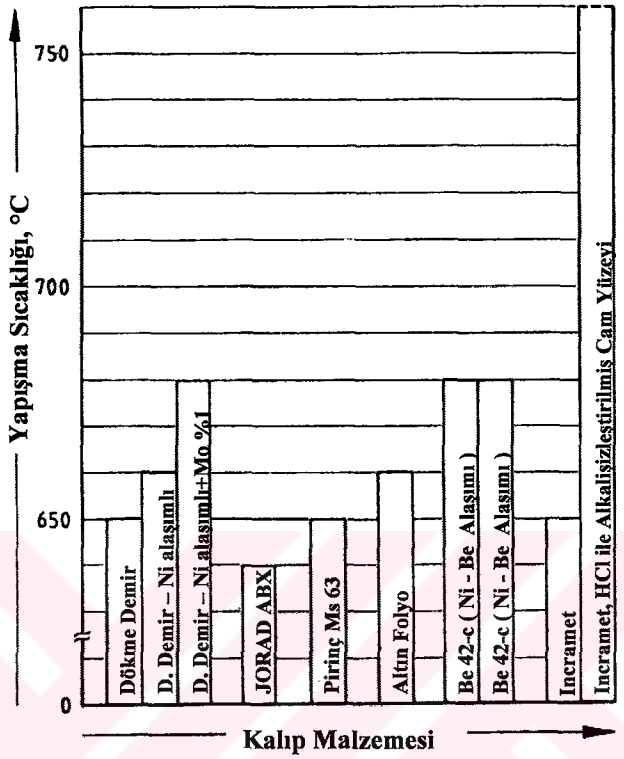



**Şekil 10.8:** Islatma açılarının $Na_2Fe_xSi_2O_{5+x}$ serisi cam içerisinde çözünen FeO miktarına bağlı olarak değişimi (I nolu 10-8 atm basınç altında grafit tüp içerisinde ve II nolu alümina tüp içerisinde)[33,35].

## 10.3 Cam Metal Yapışması

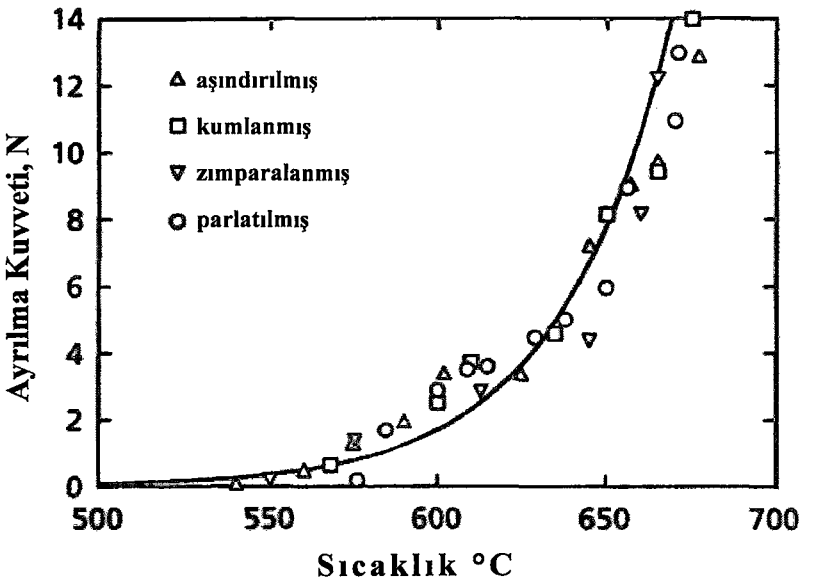
Ergimiş cam ile metalik kalıp malzemesi arasında meydana gelen yapışma kuvvetinin büyüklüğü, temas halindeki bu malzemelerin birbirlerinden ayrılması için gerekli olan kuvvetle ifade edilir. Yapışma ile adhezyon tanımları arasındaki fark; adhezyon sonrasındaki yüzeylerin birbirinden ayrılmasında, yani cam ile metalin birbirinden ayrılmasında, cam ve/veya metal yüzeyinde belirgin hasarlar meydana gelirken, yapışma sonrasındaki ayrılmada her iki yüzeyde de belirgin herhangi bir hasarın meydana gelmemesidir. Yapışma, birincil olarak ergimiş camın reolojik özellikleri ile kontrol edilmektedir. Temas sıcaklığın artması ile birlikte, temas arayüzünde, sıvının viskozitesinin düşmesine bağlı olarak yüzey geriliminde meydana gelen azalma ile birlikte moleküllerinin katı yüzeye van der Waals kuvvetleri oluşturabilecek kadar yaklaşması sonucunda meydana gelmektedir[36].

Farklı şartlar altında yapışmanın başladığı sıcaklığın tesbiti için Winter ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada farklı metallerin cam ile etkileşimi incelenmiş ve elde edilen değerlerden Şekil 10.9 'daki grafik oluşturulmuştur[37].




**Şekil 10.9:** Farklı kalıp malzemeleri ile soda-kireç-silis camının ölçülen yapışma sıcaklıkları[37].

Birbirlerine temas halinde olan ergimiş cam damlası ve metalin birbirlerinden ayrılma kuvveti, artan sıcaklığa bağlı olarak artış gösterir. Yapışmanın adhezyona dönüşmesi ise ayrılma kuvvetinde meydana gelen ani bir atış ile belirlenmektedir. Manns ve arkadaşlarının yapışma sıcaklıklarını ölçmek için yaptıkları çalışmada, artan sıcaklığa bağlı olarak ölçülen ayrılma kuvvetleri 550°C ile 650°C arasında ılımlı bir artış gösterirken, 650°C nin üzerindeki sıcaklıklar için bu kuvvetler ani bir artış göstermiş ve yapışmanın adhezyona dönüştüğü sıcaklıklar tespit edilmiştir[36]. Şekil 10.10 'da bu ilişki gösterilmiştir.




**Şekil 10.10:** Ergimiş camın farklı yüzey özelliklerinde TiAlN kaplanmış CrNi çelik alaşımı ile oluşturduğu ayrılma kuvvetleri ve adhezyonun başladığı sıcaklıklar[36].

Cam üretimi için kullanılan kalıp malzemeleri bu tip sıcaklık ve viskozite şartlarında yapışma eğilimi gösterirler ve yapışan camın kalıp yüzeyinden ayrılması için uygulanan gerilim kuvvetlerine maruz kalırlar. Yüksek sıcaklıklarda oksitleyici atmosferde yapılan çalışmalarda, farklı kalıp malzemeleri ve yüzey kaplaması uygulamalarının, ergimiş sıcak cam ile etkileşiminde gösterdikleri performanslarda çok büyük farklılıklar bulunmuştur. Bu farklılıkların, malzemenin oksitlenme direncine, yüzeyde oluşan oksit tabakasının korozyonu ve ısıl kararlılığına bağlı olarak oluştuğu anlaşılmıştır. Bu nenenle yapılan çalışmaların, kalıp yüzeyinin aşınma ve oksidasyon direncine ve yüksek ısıl kararlılığına odaklı olarak yapılması gerekmektedir[37].

# 11. CAM ÜRETİMİNDE KULLANILAN METAL KALIPLARA UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ

Cam ambalaj üretiminde kullanılan farklı kalıp malzemeleri, üretim süreçlerinde oksitleyici hava atmosferinde, kimyasal olarak aktif karakterde olan sıcak camla temas ederek periyodik ısıl çevrimlere maruz kalmaktadırlar. Cam kalıbı malzemelerinin, sıcak camla teması sırasındaki davranışları cam ambalaj üretiminin en önemli aşaması olarak görülmektedir. Üretim prosesi sonunda elde edilen ürünün ve yeterli mukavemet değerlerine ve gerekli yüzey düzgünlüğüne sahip olmasını yakından etkileyen bu davranış üretim koşulları sırasında oluşan birçok faktörden etkilenir. Oluşan mekanik ve ısıl yüklemeler nedeniyle kalıp metali korozyona uğrayarak aşınır ve yüzeyinde oluşan bu hasarlar üretilen cam ürünün yüzeyine yansıyarak yüzey kalitesi ile mukavemet değerlerini düşürür[36].

Cam ambalaj üretiminde her zaman daha iyi bir kalıp malzemesi arayışı sürmüş ve bu nedenle geliştirilen yeni malzemelere karşı sürekli bir ilgi olmuştur. Kalıp malzemelerinin oluşturulmasında en önemli konulardan biri, malzemenin cam ile teması sırasında nisbeten daha inert bir karakter göstererek, korozyona uğramayacak, cama yapışmayacak ve camla adhesif bir aşınma göstermeyecek bir yapıya sahip olmasıdır[36]. Kalıp malzemelerinden istenilen tüm bu özellikler, kalıp üreticilerini yeni malzemelerin denenmesinin yanında, bilinen malzemelerin camla temas eden yüzeyin geliştirlerek cam üretiminde servis ömürlerini arttırma arayışına yöneltmiştir. Günümüzde modern ark fiziksel buhar biriktirme tekniklerinden, sıcak toz püskürtme tekniklerine kadar birçok teknik denenmekte ve bunlardan bazıları üretim süreçlerine dahil edilebilmektedir[36,22].

Manns ve arkadaşları bazı kalıp malzemelerinin ve kaplamaların camla temas sonrasında ayrılma yüklerini araştıran çalışmalar yapmışlardır. Araştımacılar dökme demir, nikel alaşımı ve sinter $Si_3N_4$ gibi farklı malzemelerle plazma nitrürlenmiş çelik, galvanik kron kaplama, SiC sert kaplama, BN sprey kaplama ve AlN, TiN, TiAlN fiziksel buhar biriktirme kaplamalar üzerinde çalışmışlardır. BN dışında tüm

malzemelerde, sıcaklığa bağlı olarak oluşan ayrılma yükleri aynı karakteri gösterirken, BN kaplamalar farklı olarak yüksek sıcaklıklarda bile diğer malzemelerden oldukça düşük ayrılma yükleri sergilemişlerdir. Ayrıca çalışmada Pt-Ir ince film kaplamaların SiC sinter malzemeden daha yüksek servis süresine sahip olduğu belirtilmiştir[36].

Karagöz ve arkadaşının yaptığı çalışmada ise TiAlN/TiN ince film kaplanmış düşük alaşımlı çelik mastörlerin aşınma davranışı gerçek üretim koşullarında denenerek belirlenmiştir. Üretim esnasında camın tercihli olarak yüzeyde kaplama sırasında oluşmuş olan droplet ve splat ler üzerine yapıştığı ve bunun ayrılma sırasında yüzeyden parçalar koparark kraterler oluşturduğu tespit edilmiştir. Tam yapışma meydana gelinceye dek bu aşınmanın adhezyon ile geliştiğini belirtmişlerdir[38]. Ayrıca yine aynı araştırmacıların yapmış oldukları diğer bir çalışmada, uyguladıkları düşük alaşımlı çelikler üzerine termal püskürtme yöntemleri ile kalın WC-Co ve WC-Co-Ni türü kompozit sert metal kaplamaların, ısıl yorulma mekanizmaları sonucu kırılma gösterdiklerini belirlemişlerdir[39].

Zhong ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda magnetron sputtering deposition tekniği ile NiAl, Ni-Al-N, Ti-B-C ve Ti-B-C-N ince film kaplamaların ergimiş cam damlacığı ile oluşturdukları ıslatma karakterlerini incelemişlerdir. Çalışmalarda NiAl, Ni-Al-N, Ti-B-C ve Ti-B-C-N kaplamaların 304 paslanmaz çelik malzemeye göre daha iyi bir yapışmazlık özelliği gösterdiklerini belirtmişlerdir[40].

Kulikov, yüzeyde pasivasyon ve fosfat karbürleme uygulamasını geliştirerek bu uygulanmanın cam üretiminde kullanılabileceğini belirtmiştir. Metal yüzeyinde oluşan fosfatların, sertliği ve aşınma karakterini geliştirmekte olduğunu belirterek, fosfat karbürleme işleminin gri dökme demir kalıplarda 950°C gibi bir sıcaklıkta görece erken ergiyen fosforca zengin ostenit, sementit ve ferrik fosfit bileşiklerinden oluşan üçlü bileşikler oluşturduğu ve bu üçlü bileşim noktaların sertlik ve aşınma direncini arttırdığından bahsetmişlerdir[41].

Günümüze değin kalıp yüzeylerine borlama ve nitrokarbürleme termokimyasal yüzey işlemlerinin uygulandığına ilişkin bilgiler literatürde yer almamaktadır. Kalıp malzemelerinin performansının arttırılabilmesi için söz konusu konularda çalışmaların yapılması yararlı olacaktır.

# 12. TERMOKİMSAYAL ISIL İŞLEMLER

Yüzey işlemleri; malzemenin sertlik, süneklik, yorulma, aşınma, korozyon, ısısal ve darbesel şok gibi mekanik ve tribolojik özelliklerinin bir veya birkaçını geliştirmek ve üretim maliyetini düşürmek amacıyla uygulanmaktadır. Bu özellikler arasında parçanın aşınma ve korozyona karşı direncinin arttırılması; önem açısından ilk sırada yer almaktadır. Aşınma ve korozyon her yıl önemli maddi kayıplara neden olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda malzemelerin çevre şartlarında ve çalışma koşullarında hasara uğramasını önleyecek kaplamaların geliştirilmesi konusunda yaygın çalışmalar yapılmaktadır. Oksit, borür, karbür, nitrür kaplamaların geliştirilmesi bu konudaki çalışmaların birkaçıdır[42].

Termokimyasal ısıl işlemler, sementasyon, karbonitrürleme, nitrürleme, nitrokarbürleme, borlama ve metal difüzyonu prosesleridir. Malzeme yüzeyinin belirli metalik veya metalik olmayan elementlerle zenginleştirilmesi, difüzyon (yayınma) ile gerçekleşir. Bu olay daha çok yüzeyin sertliğini ve aşınma dayanımını arttırırken ana malzemenin de yüzeyden gelişen etkenlere bağlı olarak dayanımı olumlu olarak etkilenir[43,44].

## 12.1 Sementasyon

Çeliklerin yüzeyinde, % 0.8 C oranına kadar karbon yayınımının sağlandığı yüzey ısıl işlemidir. Bu işlemin ardından çeliğe su verilip ardından temperlenerek sertleştirilir. Genellikle 850-950°C sıcaklık aralığında başarılı karbon difüzyonu oranları elde edilebilmektedir. Birçok çelik türüne başarılı bir şekilde uygulanabilmekte ve çok geniş özelliklerde yüzey özellikleri elde edilebilmektedir. Uygulanma sırasında yüzeyin yeniden taşlanmasını zorunlu kılacak şekilde boyuttan sapmalar olabileceği ve su verme sırasında çatlamalar meydana gelebileceği unutulmamalıdır[44, 45].

### 12.1.1 Kutu Sementasyonu

Semente edilecek parça, yapıya karbon kaynağı olacak bir sementasyon malzemesiyle (örneğin kok) ve enerji sağlayacak bir aktivatorle (örneğin baryum karbonat ) bir ktutu içerisine konulur ve parça kutu içerisinde karbonun yayınımı için 850-950°C ye ısıtılır. Karbon verici malzeme ve aktivator miktarı kontrol edilerek sementasyon profili kontrol edilebilir.

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \qquad 12.1$$

$$Fe + 2CO \rightarrow C_{(Fe)} + CO_2 \qquad 12.2$$

$$BaCO_3 \rightarrow BaO + CO_2 \qquad 12.3$$

Sementasyon sıcaklığında su vermek mümkün değildir ve daha çok parça adedinin az veya tek olarak üretilmiş ürünler için uygundur[43,44].

### 12.1.2 Tuz Banyosu Sementasyonu

Semente edilecek parçalar, sodyum siyanür (NaCN) veya potasyum siyanür (KCN) toprakalkaliklorür karışımından (örneğin $BaCl_2$ veya $SrCl_2$) oluşan ergimiş tuzbanyosuna daldırılır Siyanürler çelik yüzeyinde CO formuna dissosiye olan siyanatlara oksitlenir. Karbon ve azot parçanın yüzeyinden itibaren yayınır[44].

$$4NaCNO \rightarrow 2NaCN + Na_2CO_3 + CO + 2N_{Fe} \qquad \textbf{(12.4)}$$

$$Fe + 2CO \rightarrow C_{(Fe)} + CO_2 \qquad \textbf{(12.5)}$$

### 12.1.3 Gaz Sementasyon

Gaz semntasyonu uygulamasında kapalı fırın atmosferindeki gazlar öncelikle taşıyıcı bir gazla fırın dışına atılır.Ardından hidrokarbonlarla zenginleştirilmiş gaz fırın içine verilir ve fırının karbon potansiyeli istenilen seviyeye getirilir. Çalışma sırasında, çeliğin yüzeyinde oluşan karbon potansiyeli bir algılayıcı sayesinde direkt olarak ölçülebilir.

Geleneksel gaz atmosferlerinde, metan veya propan gazları kontrollü olarak yakılarak Tablo 12.1 'de verilen bileşimde karbürleyici gaz karışımının oluşması sağlanır. Gaz karışımının karbon potansiyelinin arttırılması amacıyla metan veya propan gazı bu gaz karışımına kontrollü olarak verilir.

**Tablo 12.1:** Gaz sementasyonunda yaygın olarak kullanılan gaz atmosferi

| $N_2$ | $H_2$ | CO | $CO_2$ | $CH_4$ |
|---|---|---|---|---|
| % 35-40% | % 40-45 | % 15-25 | % 0.1-1.0 | % 0.5-1.5 |

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad \textbf{(12.6)}$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad \textbf{(12.7)}$$

Sementasyon sıcaklığında birçok reksiyon meydana gelir. Bunlardan en önemlisi:

$$CO + H_2 \rightarrow C_{(Fe)} + H_2O \quad \textbf{(12.8)}$$

reaksiyonudur

Fırın atmosferinin bileşenler dengesi su gaz reaksiyonu ile devamlılık kazanır:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad \textbf{(12.9)}$$

Azot bazlı atmosferlerde ise gaz karıştırıcısında azot, hidrojen, oksijen ve karbon içeren gazların karışımıyla üretilmiş gazların kullanıldığı sementasyon işlemidir[44].

### 12.1.4 Akışkan Yatak Sementasyonu

Fırın içerisinde verilen gaz ile akışkanlaşan inet toz partiküller bulunur. Fırın yatağı boyunca gaz, içerisinde partikullerin birbirinden ayrılacağı ve akışkanlaşacağı bir hızda verilir. Bu sayede yüksek ısı iletimi ve yakıt verimliliği elde edilir. Hızlı olarak sementasyonun yapılabildiği sistemlerdir. Akışkan gazın karbon potansiyeli kontrol edilebilir ancak istenilen karbon potansiyelinin tam olarak eldesi zordur[43,44].

### 12.1.5 Vakum Sementasyonu

Semente edilecek parçalar sementasyon sıcaklığına düşük basınçlarda (0.1Torr) ısıtılırlar. Ardından fırın yeniden karbürleyici bir gazla sabit bir kısmi basınca ulaşılıncaya dek doldurulur. Yayınım kısmi basınca baglıdır ve kısmi basınçla kontrol edilebilir. Bu proseste sementasyon uygulanan malzemenin yüzeyde kurumlaşma oluşması ihtimali vardır[44].

### 12.1.6 Plazma Semenasyon

Semente edilecek parçalar, sementasyon sıcaklığına düşük basınçlardaki inert gaz atmosferinde bir elektrik rezistansı vasıtasıyla ısıtılırlar. Parçalar plazma oluşumu sırasında anod olacak şekilde odacık içerisine yerleştirilirler. Ardından bir hidrokarbon/hidrojen gaz karışımı gaz atmosferine verilir ve birkaç yüz volt potansiyel uygulanmasıyla (katod) plazması oluşturulur. Bu oluşum karbürleyici atmosferi aktive ederek sementasyon hızını arttırır. Plazma atmosferinin elektriksel karakteri ve gaz atmosferi kolaylıkla kontrol edilerek proses oldukça iyi kontrol edilebilir[44,45].

## 12.2 Karbonitrasyon

Karbonla birlikte yüzeyde az miktarda ( % 0.5 N e kadar) azotun da yayındığı bir sementasyon türüdür. Azotun varlığı ferrit–ostenit dönüşüm sıcaklığını düşürür ve çeliğin sertliğini arttırır. Karbonitrasyon düşük sıcaklık sementasyon işlemidir ve düşük sıcaklıklarda su vermeyi mümkün kılar. Uygulmada malzemede çarpılma ve çatlama ihtimali azdır ancak yavaş bir prosestir ve oluşan tabaka kalınlığı oldukça incedir. Dökme demirlere karbon difüzyonu zor olduğundan dolayı uygulanmaz[43,44].

### 12.2.1 Tuz banyosu karbonitrasyonu

Tuz banyosuna daha fazla oksijen girdisi sağlanması dışında tuz banyosu sementasyonuna benzer şekilde yapılır. Daha fazla oksijen girdisi banyodaki sodyum siyanat miktarını arttırır verilmesi ve bunedenle daha fazla azot oluşumu görülür.

Prosesin kontrolü karmaşık tuz banyosu kimyası nedeniyle kolay değildir. Düşük uygulama sıcaklığı sayesinde tuz banyosu sementasyonundan daha ucuzdur[43,44].

### 12.2.2 Gaz karbonitrasyon

Gaz sementasyonu atmosferine genellikle % 5 $NH_3$ oranında amonyak gazı verilmesi ile uygulanır. Yüksek miktarlarda amonyak konsantrasyonlarının, kalıntı ostenit oluşumuna neden olması ve tane sınırlarını zayıflatması nedeniyle gaz kontrolünün dikkatli yapılması gerekmektedir[43].

## 12.3 Nitrasyon

Azot içeren atmosferde 500-525°C sıcaklıklarda çelik yüzeyinde azotun yayınımı esasına dayanır. Nitrür oluşturacak Al, Cr, Mo ve V gibi bileşenlerin çelik yapısında bulunmasıyla yüksek yüzey sertliklerine ulaşılabilmektedir (>750HV). Sert yüzey elde edilmesi için su verme işlemini gerektirmeyen bir prosestir. Proses çarpılmaya neden olmayacak kadar düşük sıcaklıklarda uygulanabilen bir ısıl işlemdir 500°C sıcalığa kadar temperleme sıcaklıklarında istenilen sertlik değerleri oluşturulabilir. İşlem süreleri uzundur ve yayınım derinlikleri oldukça azdır (<0.7mm)[44].

### 12.3.1 Gaz nitrasyon

Nitrürlenecek parça üzerinde amonyak gazı 490-530°C sıcaklıklarda katalitik olarak dissosiye olur

$$2NH_3 \rightarrow 2N_{(Fe)} + 3H_2 \qquad \textbf{(12.10)}$$

Uygulamada korozyonu önlemek amacıyla nikel alaşımlı fırınlar kullanılmalıdır. Sert yüzey derinliği 515°C de 45 saat sonra 0.5 mm ye ulaşabilir. Yüzeyde oluşan beyaz tabaka (~20μm), kararlı yüzey merkezli kübik γ fazı ($Fe_4N$) ve yüksek azot içeren sıkı paket hegzagonal ε fazıdır. Bu fazlar genelde kırılgandır ve yüzeyden taşlanarak temizlenirler. Beyaz tabaka miktarı azot potansiyelinin azaltılmasıyla minimize edilir. Hidrojen kullanılarak amonyağın miktarı azaltılabilir ve yayınım tabakasının sertliği oluşan nitrürlerin tipine göre 900-1000 HV aralığındadır[44].

### 12.3.2 Plazma Nitrasyon

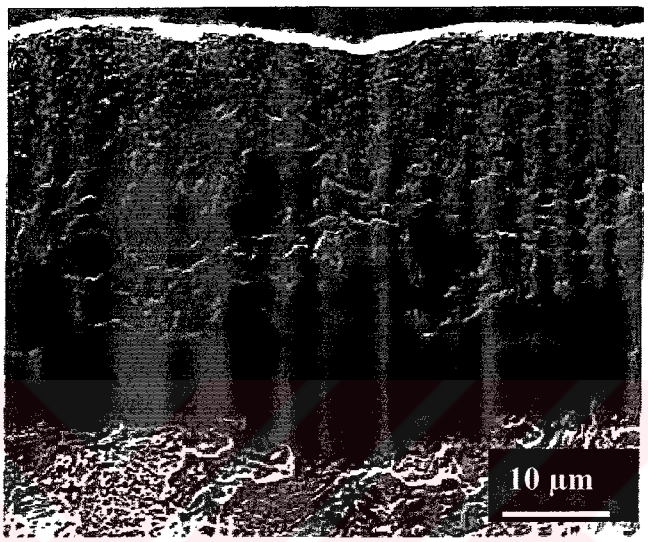
Yayınımla oluşan tabakanın kalınlığının ve özelliklerinin kolayca kontrol edilebildiği bir prosestir. Nitrürlenecek parçalar reaktor kabının içine katodu teşkil edecek şekilde yerleştirilir ve 400- 1500 V aralığındaki bir potansiyelle plazma oluşturulur. Burada odacığın duvarları anodtur. Basınç 0.1-10 tora düşürüldüğünde reaktif gazlar hidrojen ve azot deşarj olurlar ve plasmayı oluştururlar (1tor = 1mmHg) ve gaz elektron akışı ile iyonize olur. Yaklaşık olarak tüm potansiyel düşüşü uygulama parçasının yüzeyinin birkaç mm üzerinde meydana gelir. Burada oluşan karanlık bölgede gaz ionları hızlanarak uygulanama parçasının üzerine hareket ederler ve emprenye olurlar. İon akışının varlığı prosesin uygulanması için ısıtma işlemini zorunlu kılar. Basıncın değiştirilerek ayarlanabilmesi, oluşan karanlık alanın büyüklüğünün belirlenmesini mümkün kılarak karmaşık şekilli parçaların işlenmesine olanak tanır. Nitrasyon potansiyeli elektriksel parametrelerle kolaylıkla kontrol edilebilir. Plazma nitrasyonu düşük sıcaklıklarda yapılabilen bir gaz nitrasyon işlemidir. Yüksek derecede kontrollü ve güvenilir bir prosestir[43,44].

## 12.4 Nitrokarbürleme

Nitrokarbürleme, karbonun azotla birlikte yüzeyde yayınarak yüzeyde karbonitrür ε fazının oluştuğu, nitrasyondan biraz daha yüksek sıcaklıklarda uygulanan, bir nitrasyon prosesi tipidir. Çelik ve dökme demirlere uygulanabilir. Yüzeyde oluşan faz karbonitrür bazlı tabanlı ε-demir nitrür ($Fe_3N$) fazıdır. Bu proses hem sodyum siyanür ve sodyum siyanatlı tuz banyolarında hem de karbürleyici gaz ve amonyak karışımının bulunduğu gaz ortamlarda uygulanır. Karbonitrür tabakası adhesif aşınmaya karşı oldukça dirençlidir. Soğutma sırasında yüzeyde koruyucu oksit oluşturularak korozyon direnci yüksek bir yüzey elde edilebilir. Elde edilen tipik sert yüzey oldukça incedir. Nitrokarbürleme atmosferlerinin ve tuzlarının emniyetli olarak depolanması ve kullanımı zordur[43,45].

Genellikle gaz nitrokarbürlemede kullanılan gazlar farklı karışımlarda $C_3H_8$ , $N_2$, $NH_3$ ve $CO_2$ gazlarıdır. Prenosil 580°C de %50 $NH_3$ ve %50 $C_3H_8$ içeren gaz atmosferinde saf demirin yüzeyinde sert bir tabaka oluştuğunu bildirmesinin ardından yapılan araştırmalarda yüzeyde oluşan tabakanın karbonitrür fazı olduğu

anlaşılmıştır. Yüzeyde belirli bir miktar oksijen bulunmasının ε fazı oluşumunu hızlandırdığı sonraki araştırmalarda ortaya çıkarılmıştır. Gaz nitrokarbürleme işleminde yüzeyde oluşturulan manyetit fazı ile yüzeyde oluşturulan bölge siyah tabaka olarak adlandırılır ve oluşan poroz bölgeye penetrasyon kolaylaşırken difuzyon daha derinlere ilerler Şekil 2.1' de yüksek karbonlu çelikte oluşan nitrokarbürlü tabaka görülmektedir [44,45].




**Şekil 12.1:** Yüksek karbonlu çelikte yüzeyde oluşan nitrokarbür yapısı[44].

Nitrokarbürleme işlemleri içerisinde son yıllarda oldukça yaygınlaşan plazma ile nitrokarbürleme işlemi temelde, katı, sıvı veya gaz elektriksel boşalma şartlarında gerçekleştirilir. Günümüzde bu işlem hem sıvı hem de gaz atmosferinde çok sık olarak yapılmaktadır. Burada amaç istenen şartlara uygun tek fazlı ε-nitrür tabakasının oluşturulmasıdır. Ancak bu işlem yapılırken istenen şartların oluşmasında birçok zorluklar ortaya çıkmaktadır. Bu büyük çoğunlukla, işlem esnasında yüzeyden saçılan karbonun etkisi ile ilgilidir. Çünkü saçılan karbon, nitrürleme için seçilen gaz karışımına katılabilir. Çok fazla miktarda karbon bu gaz karışımına katıldığı taktirde beyaz tabaka ε un içerisinde sementiti oluşturabilir. Bu durum ise bu tabakanın işlevini tam olarak görmesini engelleyebilir. Plazma şartlarında gerçekleştirilen nitrokarbürleme, çevreye daha az zaralı atık vermesi ve uygun işlem değişkenleri ile tek fazlı ε- nitrür fazının elde etmenin kolay olması ve gaz ve enerji tüketiminin az olması nedeniyle tercih edilmektedir[46].

## 12.5 Borlama

Borlama ile yüzey sertleştirme işlemi, yüksek sıcaklıkta ana metalin yüzeyinde bor atomlarının difüzyonuyla borür tabakası oluşturulmasıdır. Borlama işlemi günümüzde sadece çelik gibi Fe-C alaşımlarının dışında sermet, demir dışı ve seramik malzemelere de uygulanmaktadır. Ancak kullanım alanı olarak çelik malzemeler ilk sırayı alır[42].

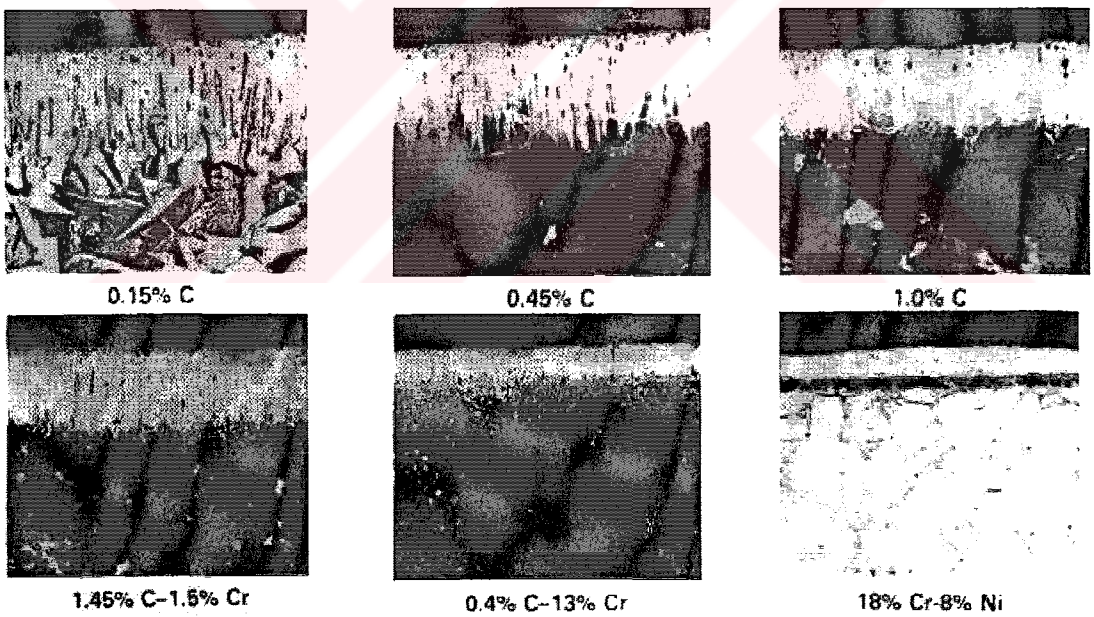
Borlama işlemi yüzeyi iyi temizlenmiş malzemelere 800-1000°C sıcaklık aralığında 1-10 saat sürelerde katı, pasta, sıvı veya gaz gibi çeşitli ortamlarda uygulanabilmektedir. Teknolojik gelişmelerle birlikte plazma borlama, akışkan yataklı fırında borlama, süperplastik borlama gibi yeni teknikler de kullanılmaktadır. Ayrıca PVD (fiziksel buhar biriktirme), CVD (kimyasal buhar biriktirme), iyon biriktirme, plazma sprey yöntemleri de borlama amacıyla kullanılan yöntemlerdir[42].

Borlama sonucu oluşan borür fazlarının en önemli özelliği yüksek sertlik (1400-1500HV) ve yüksek ergime sıcaklığına (1400-1550°C) sahip olmasıdır. Oluşan bu sertlik çelik türü demir esaslı malzemelerde 650°C ye kadar kalıcıdır. Diğer yüzey sertleştirme teknikleriyle karşılaştırıldığında borlama yoluyla yüzeyde daha sert bir yapı elde edilir[42]. Farklı yüzey işlemleri ile borlamanın karşılaştırılması Tablo 12.2 'de ve karbon içerikleri farklı çeliklerde oluşan borür yapıları Şekil 12.2 'de verilmiştir [47].

Borlama işlemi sonucunda oluşan borür fazları, borlama ortamının aktif bor konsantrasyonuna bağlı olarak, yüzey çizikleri ve pürüzlülükleri gibi makro hataların, tane sınırları ve dislokasyonlar gibi mikro hataların bulunduğu bölgelerde başlamaktadır. Özellikle düşük aktif bor konsantrasyonunun bulunduğu ortamlarda, bu bölgeler borür fazının oluşabildiği yegane yerlerdir (Şekil 12.3). Yapılan araştırmalarda ilk oluşan borür fazının $Fe_2B$ olduğu, fakat Mösbauer elektron spektroskopu yapılan ölçümlerde ilk oluşan borür fazının $Fe_2B$ fazı üzerinde FeB fazının bulunduğu ve en dış yüzeyde ise $FeB_{1+X}$ fazının yer aldığı görülmektedir[48].

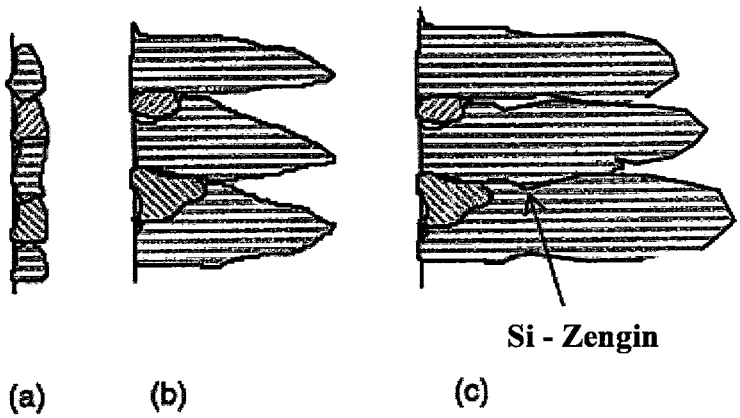
**Tablo 12.2:** Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlemlerle ve sert malzemelerle karşılaştırılması[47]

| Malzeme | Mikrosertlik (kg/mm2 veya HV) |
|---|---|
| Borlanmış yumuşak çelik | 1600 |
| Borlanmış AISI H13 kalıp çeliği | 1800 |
| Borlanmış AISI A2 çeliği | 1900 |
| Su verilmiş Çelik | 900 |
| Su verilmiş ve temperlenmiş H13 çeliği | 540-600 |
| Su verilmiş ve temperlenmiş A2 çeliği | 630-700 |
| Yüksek hız takım çeliği BM42 | 900-910 |
| Nitrürlenmiş çelik | 650-1700 |
| Sementasyonlu düşük alaşımlı çelik | 650-950 |
| Sert krom kaplama | 1000-1200 |
| Sementit karbürler, WC+Co | 1160-1820(30kg) |
| $Al_2O_3 + ZrO_2$ seramikler | 1483(30kg) |
| $Al_2O_3 + TiC + ZrO_2$ seramikler | 1730(30kg) |
| Sialon seramikler | 1768(30kg) |
| TiN | 2000 |
| TiC | 3500 |
| SiC | 4000 |
| $B_4C$ | 5000 |
| Elmas | 10000 |

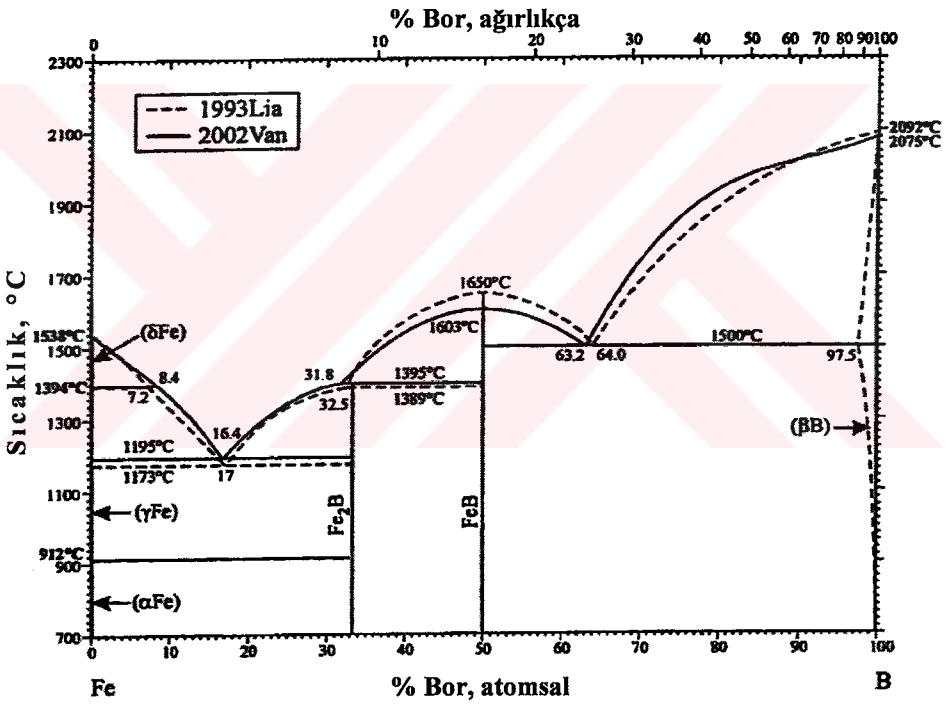



**Şekil 12.2:** Farklı karbon bileşimlerine göre yüzeyde oluşan borür tabakalarının morfolojisi ve kalınlıkları[44].

Fe-B ikili diagramında artan bor yüzdeleriyle birlikte oluşan $Fe_2B$ fazından FeB faz bölgesine geçilmektedir. Lia ve Van' ın deneysel olarak oluşturdukları Fe-B ikili faz diyagramları Şekil 12.4: 'de aynı şekil üzerinde verilmiştir[49,50].




**Şekil 12.3:** Konvansiyonel borlama sırasında borür tabakasının oluşum mekanizması (a) Çekirdeklenme aşaması (b) ve (c) <001> oryantasyonunda büyüme aşaması[50]




**Şekil 12.4:** Lia ve Van' ın çalışmaları ile oluşturulan Fe-B ikili faz diygramları[49].

Yapılan araştırmalarda, borür tabakasının oluşumu konusunda genel olarak savunulan nokta, işlemin difüzyon kontrollü olmasdır. Bu sebeple, bazen termokimyasal terimi yerine termodifüzyon kelimesi de kullanılmaktadır. Fakat borlama ile ilgili farklı büyüme mekanizmaları da öne sürülmektedir[50].

Difüzyon kanalı büyüme mekanizmasına göre; ortagonal prizma, bor atomlarının yayınmasını kolaylaştıracak en büyük ara kesite sahiptir ve $Fe_2B$ kristalinde, <001>

doğrultusunda, bor atomları bir yayınma kanalı oluşturur. Bor tabakasından borür ve esas metal arayüzeyine sürekli olarak yayınan bor atomları, borlama tabakası yüzeyine dik doğrultuda $Fe_2B$ kristalleri oluşturur ve bu kristaller kolonsal şekilde içeriye doğru büyür. Difüzyon kanallı büyüme mekanizmasında, $Fe_2B$'un kuvvetli bir tercihli yönlenmeye sahip olmasına rağmen, $Fe_2B$/Fe arayüzeyinde düşük ve ihmal edilebilir bir kolonlaşma göstererek büyümesini veya kristallografik bir tekstürün olmadığı durumda arayüzeydeki kolonlaşmayı açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu konuda, uçtan büyüme mekanizmasının daha geçerli olduğu ileri sürülmektedir[53].

Artan sıcaklıklarla birlikte borlanan metal yüzeylerde FeB fazının azalarak $Fe_2B$ fazının arttığı bilinmektedir. FeB fazından $Fe_2B$ fazına dönüşüm difuzyon tavlaması ile mümkün olmaktadır. Tavlama uygulaması, NaCl ve KCl ötektiğinde oksijen bağlı bileşiklerin bor tabakasının oksitlenmesini önlediği şartlarda yapılabilmekte ve borürlü tabakada FeB fazı azalırken $Fe_2B$ fazı artmaktadır. Borlamadan hemen sonra yapılan homojenleştirme işlemi ile, kırılgan olan FeB fazı bor difüzyonu ile $Fe_2B$ fazına dönüşerek, iki fazlı borür tabakasının kırılganlığı azaltılabilmektedir[51,52].

### 12.5.1 Kutu Borlama

Kutu borlama işlemi, elle kolayca gerçekleştirilmesi, emniyetli olması, faz bileşimlerinin değişiminin çok az olması ve bu yöntemde çok az ekipmana gerek duyulması nedeniyle çok kullanılan bir tekniktir. Proses kutulamayı, ısıtmayı ve temizlemeyi içermektedir. Kaplanacak malzeme 3-5 mm kalınlıkta toz karışımı ile çevrelenerek borlama yapılmaktadır. Kaba yüzeylerde bu kalınlık 10-20 mm olabilmektedir. Kutu borlamada, çok farklı borlama bileşenleri kullanılabilmektedir. Bu bileşenler, katı bor sağlayıcılar, akışkanlık sağlayıcılar ve aktivatörlerdir[53].

Yaygın olarak kullanılan bor sağlayıcılar; bor karbür ($B_4C$), ferrobor(Fe-B) ve amorf bordur(B). Ferrobor ve amorf bor çok iyi bor kaynaklarıdır ve kalın borür tabakaları oluştururlar, ayrıca bor karbürden çok daha pahalıdırlar. Katı ortamda bor sağlayıcıların bazı özellikleri Tablo 2.2'de verilmektedir. SiC ve $Al_2O_3$ reaksiyonda yer almaz ve akışkanlık sağlayarak, dolgu malzemesi olarak kullanılır. Ayrıca SiC, bor miktarını kontrol eder ve borlama ajanlarının kaybını önler. $NaBF_4$, $KBF_4$, $(NH_4)_3BF_4$, $NH_4Cl$, $Na_2CO_3$, $BaF_2$ ve $Na_2B_4O_7$ borlama aktivatörleri olarak

kullanılmaktadır. Bunların haricinde bazı ticari bor sağlayıcılar da borlama amacıyla kullanılmaktadır (ticari Ekabor tozu gibi)[2,5]. Amorf bor ve $Al_2O_3$ ile yapılan borlamalarda tabaka kalınlığı düşük fakat her tarafta homojen olmaktadır. Bor karbür kullanılması durumunda, borkarbürle birlikte kalsiyum klorür, baryum klorür, borik asit ilave edildiği zaman kaplama elde edilememekte, sodyum klorür, HCl, amonyum klorür ve özellikle boraks kullanıldığı zaman kaplama gerçekleştirilebilmektedir[53].

### 12.5.2 Pasta Borlama

Pasta borlama, kutu borlamanın zor ve pahalı geldiği durumlarda veya fazla zaman kaybının olduğu durumlarda kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, %45 $B_4C$, (200-400 mesh tane boyutu) ve %55 kriyolit ($Na_3AlF_6$ flaks ilaveli) kullanılırken yada iyi bir bağlama ajanı içinde (bütil asetat içinde çözünmüş nitro selüloz) geleneksel borlama tozu karışımı ($B_4C$-SiC-$KBF_4$) kullanılır. Bu yöntemle borlayıcı karışım malzemenin yüzeyine püskürtülürek veya spreylenerek oluşturulur ve kurutmadan sonra 1-2 mm kalınlığında bir tabaka elde edilir. Sonraki aşamada demirli malzeme 900°C' ye indüksiyonla yada 800-1000°C lik bir fırında 5 saat süreyle ısıtılır. Bu proseste koruyucu atmosfer olarak argon, $NH_3$, $N_2$ gereklidir. 50μm'yi geçen bir katman 1000°C ve 20dak. sonra elde edilir. Bu proses büyük parçalar ve kısmi borlama gerektirecek parçalar için idealdir[53].

### 12.5.3 Sıvı Borlama

Bu yöntemde borlama banyosu sıvı haldedir. Borlama 670-1000°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Sıvı ortamda borlama iki ana grupta toplanır; elektrolitik sıvı borlama ve elektrolizle sıvı borlama. Bu yöntemlerin bazı dezavantajları vardır. Bunlar; tuz kalıntılarının malzeme üzerinde kalması ve ortamda reaksiyona girmeyen borun varlığı zaman ve para kaybına yol açar. Borlamanın verimliliği için banyo viskozitesinin artmasına izin verilmez, bu nedenle banyonu sürekli olarak değiştirilir bu da ek maliyet getirir. Bazı durumlarda korozif dumandan koruma gerekebilir[53,54].

#### 12.5.3.1 Elektrolitik Sıvı Borlama

Demir esaslı malzemelere içinde boraks bazlı ergiyik içeren banyo içersinde (900-950°C) yapılır. %30 $B_4C$ banyoya ilave edilir. Borlama işlemi %20'ye kadar $B_4C$'ün ferro alüminyum ile değiştirilmesi ile geliştirilebilir. Çünkü çok etkili bir indirgeyicidir. Fakat %55 boraks, %40-50 ferroboron ve %4-5 ferro alüminyum içeren banyo ile en üstün sonuçlar elde edilir. Ayrıca %75 $KBF_4$ ve %25 KF tuz banyosu ile 670°C altındaki sıcaklıklarda nikel alaşımlarının borlanmasında kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda demir alaşımlarında istenilen borür tabakası kalınlığını elde etmede kullanılır. %55 boraks ve %45 $B_4C$ karışımı 1:1 oranında NaCl ve $BaCl_2$ kullanılarak çok yüksek tabaka kalınlıkları elde edilmektedir. Sıvı borlama ayrıca, boraks, ferro-silis, borik asit ve sodyum sülfat ($NaSO_4$) esaslı tuz banyolarında da gerçekleştirilmektedir[54].

#### 12.5.3.2 Elektrolizle Sıvı Borlama

Elektrolizle tuz banyosunda borlama işleminde katod olarak, borlanacak demir esaslı malzeme ve anod olarak grafit elektrot kullanılmaktadır. Elektrolit olarak ise boraks kullanılmaktadır. Borlama işlemi, 900-950°C sıcaklık aralığında 4-6 saat süre ile, 0.15-0.20 $A/cm^2$ akım yoğunluğu altında gerçekleştirilmektedir. Parçanın her tarafında homojen bir kaplama tabaka kalınlığı elde edebilmek için elektroliz sırasında parça döndürülmektedir. Düşük alaşımlı çeliklerde çok ince kaplamaların eldesinde, yüksek akım yoğunluğu kullanılarak çok kısa sürelerde borlama yeterli olmaktadır. Alaşımlı çeliklerde ise kalın kaplama tabakalarının elde edilebilmesi için düşük akım yoğunluğu ve uzun borlama süresi gerekmektedir[53].

### 12.5.4 Gaz Borlama

$BCl_3$, $H_2$ ve $N_2$ gaz karışımı atmosferinde yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen borlama prosesidir.

Borür tabakasının morfolojisi demir esaslı malzemeler için;

(a) Dış tabakalarda ortorombik FeB fazı

(b) İç tabakalarda hacim merkezli tetragonal $Fe_2B$ fazı teşekkül eder.

Alaşımlı çelik malzemelerde alaşım elementleri borür oluşumunu inhibe eder ve alaşım miktarıyla birlikte oluşan FeB oranı artar. Paslanmaz çelikler borlama işlemleri için nispeten daha az elverişlidir[44].

## 12.6 Metal Difüzyonu

Başlangıç malzemesinin yapı bileşenlerine bağlı olarak yüzeyden metal yayınımı oluşturularak yüzey özelliklerinin geliştirildiği proseslerdir. En iyi bilinen proses, 1000°C deki tuz banyolarında vanadium ve niobyumun çelik yüzeyine yayınarak karbür tabakalarının oluşturulduğu Toyota difüzyon prosesidir. Karbür tabakası genellikle 5-12μm kalınlığında ve ~3000HV sertliğinde oluşmaktadır.

Proseste yüksek yüzey sertliği ve iyi abrasif aşınma direnci elde edilirken prosesin uygulama sıcaklığının yüksekliği nedeniyle işlem parçasının çarpılma riski vardır. Ayrıca yüzeyde oluşan sert tabaka incedir[44].

# 13. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Dökme demirler, cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıpların imalatında ucuzlukları ve kalıplardan beklenen diğer özellikleri sağlamaları nedeniyle, kalıp malzemesi olarak en çok kullanılan malzemelerdir. Cam ambalaj üretiminde dökme demir kalıp malzemelerin kullanım ömürleri, yüzeylerinde meydana gelen hasarlar nedeniyle sınırlıdır. Üretim maliyetlerinin düşürülebilmesi için kullanım ömürlerini arttıracak önlemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Deneysel çalışmalarda dökme demir kalıp malzemelerin kullanım ömürlerinin arttırılmasına yönelik olarak, malzemelerin sıcak camla temas eden yüzeylerine termokimyasal nitrokarbürizasyon ve borlama işlemleri uygulanarak, cam ambalaj üretim koşulları altındaki ve ayrıca laboratuarda oluşturulan koşullardaki (oksidan, inert) davranışları incelenmiştir. Hazırlanan dökme demir örneklere belirlenen şartlarda nitrokarbürizasyon ve borlama yüzey işlemleri uygulanmış ve mikroyapıları incelenerek sertlik profilleri çıkartılmıştır. Bu malzemelerin kullanım koşulları altındaki davranışlarının belirlenmesi amacıyla, cam üretim koşullarına yakın şartları sağlayacak deneysel düzenekte kalıp metali-cam temas deneyleri yapılmış ve davranışları incelenmiştir. Örneklerin sıcak cam ile teması sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal etkileşmelerin irdelenmesi amacıyla, farklı sıcaklıklarda cam ile oluşturdukları ıslatma açıları belirlenmiş ve bu koşullarda meydana gelen kimyasal süreç incelenerek ıslatma ve yayılma karakterlerinin performansa olan etkisi belirlenmiştir. Ayrıca TG–DTA incelemeleri ile üretim koşullarında kalıp malzemelerinin yüksek sıcaklık davranışları irdelenmiştir.

## 13.1 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Örneklerin incelenmesinde Carl Zeiss Standart Pol marka optik mikroskop kullanılmıştır. X-ışınları analizleri Philips PW 3710 X-Isinlari Difraktometresi ve JADE Materials Data XRD Pattern Processing V5.0.2195(2) Service Pack 2 ve

ICDD veri tabani ile çalışılmıştır. Taramalı elektron mikroskabu çalışmaları ve EDS analizleri; JOEL-JSM6335F Field Emission Scanning Electron Microscope cihazında, JOEL-JSM5410 Scanning Electron Microscope cihazında, JOEL-JSM7000F Field Emission Scanning Electron Microscope cihazında ve bu cihaza entegre Oxford Instruments Inca-x sight EDS ünitesinde yapılmıştır. TG-DTA analizleri Perkin–Elmer Diamaond TG-DTA analiz cihazında yapılmıştır. Mikro sertlik ölçümlerinde Fischer Fischerscope HP 100 X-Y Prog Ultra Micro Hardness Tester markalı sertlik cihazı ve Clossen MFK görüntüleme ve ölçeklendirme sistemi kullanılmıştır. Kimyasal analizler Perkin-Elmer 1200 atomik absorbsiyon cihazında yapılmıştır.

## 13.2 Deney Örnekleri ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan, ASTM A 247 ye göre A tipi alaşımsız gri dökme demir ve bir yüzeyinde kokil kalıp kullanılarak çil uygulanmış D tipi alaşımlı dökme demir malzemelerin kimyasal bileşimleri Tablo 13.1 'de verilmiştir.

**Tablo 13.1:** Çalışmalarda kullanılan dökme demir malzemelerin kimyasal bileşimleri ve bazı özellikleri.

| Dökme Demir Tipi | ASTM A Tipi Gri Dökme Demir | ASTM D Tipi Alaşımlı Dökme Demir, Kokil döküm |
|---|---|---|
| %C | 3.40 | 3.57 |
| %Si | 1.88 | 2.10 |
| %Mn | 0.89 | 0.81 |
| %Cu | 0.90 | 0.09 |
| %Cr | 0.29 | 0.13 |
| %Mo | – | 0.32 |
| %Ni | – | 0.30 |
| %Ti | – | 0.11 |
| %P | 0.02 | 0.02 |
| %S | 0.03 | 0.03 |
| Matris yapısı | Perlitik | Ferritik |
| Grafit tipi | A | D |
| Grafit ASTM No | 3 | 7 |
| Sertlik, HRB | 90 | 93 |

Örneklerin, sertlik değerleri Wilson Rockwell Hardness markalı cihazda ölçülmüştür.

ASTM A Tipi Gri Dökme Demirin ortalama sertlik değeri : 90 HRB

ASTM D Tipi Alaşımlı Dökme Demirin sertlik değeri : 96 HRB

olarak belirlenmiştir.

Çil uygulaması yapılmış olan alaşımlı dökme demirde kokil yüzeyden itibaren kesit boyunca HRB sertlik değerleri ölçülerek sertlik değerleri belirlenmiştir. Ölçülen sertlik değerleri Tablo 13.2 'de ve bu değerlere göre oluşturulan grafik Şekil 13.1 'de verilmiştir.

Nitrokarbürizasyon ve borlama işlemleri için iki tip örnekten, farklı işlem koşulları için örnek parçalar, çil uygulaması yapılmış olan alaşımlı dökme demir için kokil yüzey dikkate alınarak, kesilerek hazırlanmış ve yüzeyleri zımparalama işleminden sonra alümina pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır.

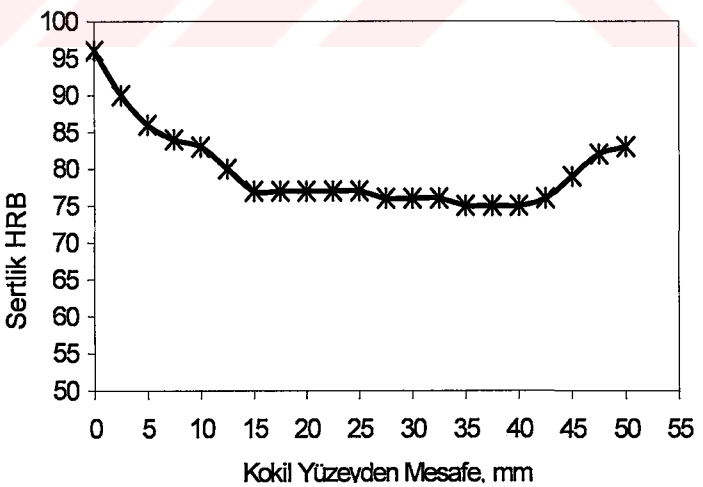
Performans deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan örnekler 25x30x50mm boyutlarında kesilerek termal çift girişi ve tutucuya bağlanması için gerekli vida yuvası açılmıştır. Kokil döküm uygulanmış örnekte deneylerde cam ile temas edecek yüzeyin kokil yüzey olması sağlanmıştır. Ayrıca kullanılan cam örnekler, cam üretimi yapan Türkiye Şişecam A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Kullanılan cam örneğin bileşimi Tablo 13.3 'de verilmiştir. Kalıp metali performansı deneylerinde pota içerisinde hazırlanan cam banyosu, temin edilen camlar kırıldıktan sonra içerisinde ergime sırasında oluşan kabarcıkların yok edilmesi amacıyla platin potada 1200°C 'de 10 saat bekletilmiştir. Bu şekilde dinlendirilen cam fused alumina potaya dökülmüş ve bu potada soğutularak deneyler için hazır hale getirilmişlerdir.

TG-DTA ölçümleri için hazırlanan örnekler 3 mm çapında ve 3 mm yüksekliğinde olacak şekilde hazırlanmış ve yüzeyleri önce alümina pasta, ardından 1 μm elmas pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Çil uygulanan alaşımlı dökme demirden hazırlanan örneklerde çil derinliğinin aşılmaması sağlanmıştır.

Metal–cam yüzey ıslatma deneylerinde kullanılan dökme demir örnekler, 5x20x25mm ölçülerinde plakalar halinde hazırlanmıştır. Cam örnekler ise 10 mm çapında Türkiye Şişecam A.Ş. firmasından temin edilen soda kireç silis camıdır. Cam-metal temasının gerçekleştirildiği performans, ıslatma ve etkileşim deneylerinde kullanılan cam örnekler, performans deneylerinde kullanılanlar ile aynı tipteki camlardır. Deneylerde atmosfer kontrollü Hereaus marka elektrik direnç ısıtmalı tünel tip fırın kullanılmıştır. Bazı örneklerin atmosfer kontrollü olarak ısıtılmasında PID kontrollü Hereaus 1200 marka fused alümina tüplü fırın kullanılmıştır.

**Tablo 13.2:** Alaşımlı dökme demir örneklerin kokil yüzeyinden itibaren kesit boyunca ölçülen sertlik değerleri, HRB

| Kokil Yüzeyden Mesafe, mm | Sertlik, HRB |
|---|---|
| Yüzeyde | 96 |
| 2,5 | 90 |
| 5,0 | 86 |
| 7,5 | 84 |
| 10 | 83 |
| 12,5 | 80 |
| 15,0 | 77 |
| 17,5 | 77 |
| 20,0 | 77 |
| 22,5 | 77 |
| 25,0 | 77 |
| 27,5 | 76 |
| 30,0 | 76 |
| 32,5 | 76 |
| 35,0 | 73 |
| 37,5 | 72 |
| 40,0 | 74 |
| 42,5 | 76 |
| 45,0 | 79 |
| 47,5 | 82 |
| 50,0 | 83 |

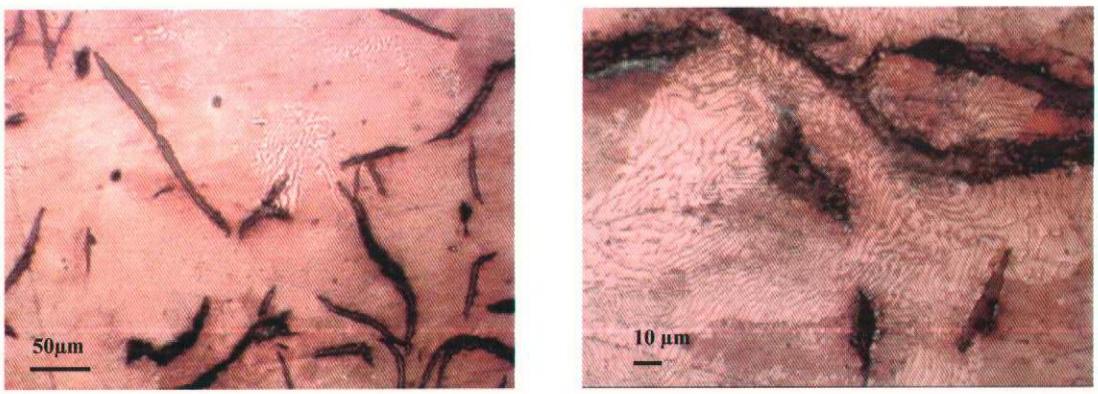



**Şekil 13.1:** Bir yüzeyi kokil olan kalıba dökülerek çil uygulanmış alaşımlı dökme demir örnekte kokil yüzeyden itibaren kesit boyunca ölçülen sertlik değerleri.

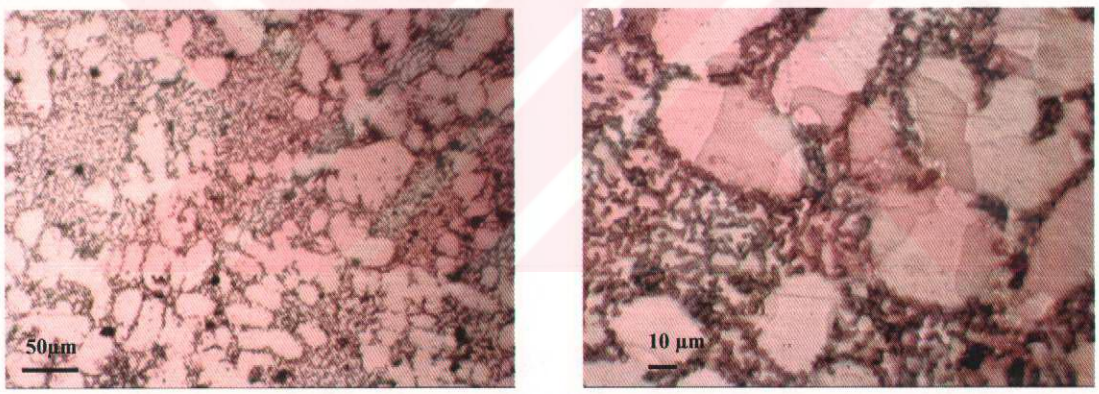
**Tablo 13.3:** Cam-metal etkileşmelerinde kullanılan cam örneğin bileşimi.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 71.5 | 1.6 | 0.11 | 10.8 | 2.80 | 13.1 | 0.4 |

A tipi gri dökme demirin kesitinden alınan mikroyapı görüntüsü Şekil 13.2 'de ve D tipi alaşımlı dökme demirin kokil yüzeyine yakın bir bölgesinden alınan mikroyapı görüntüsü Şekil 13.3 'de verilmiştir.




**Şekil 13.2:** A tipi gri dökme demirin kesitinden alınan iki ayrı büyütmedeki mikroyapı görüntüsü (%5 nitalle dağlanmış).




**Şekil 13.3:** D tipi alaşımlı dökme demirin kesitinden alınan iki ayrı büyütmedeki mikroyapı görüntüsü (%5 nitalle dağlanmış).

A tipi dökme demir olarak tanımlanan örnek, yaklaşık %90 perlitik %10 ferritik ana matriste, ASTM A 247 'ye göre A tipi grafit tipine uyan lamel grafit dağılımı göstermektedir ve grafit boyutu standartda 3 numara ile belirtilen boyuta uymaktadır. D tipi alaşımlı dökme demir olarak tanımlanan örnek ferritik ana matriste, ASTM A 247 'ye göre D tipi grafit tipine uyan ince grafit dağılımı göstermektedir ve grafit boyutu grafit boyutu standartda 6 numara ile belirtilen boyuta uymaktadır.

### 13.2.1 Örneklerin Nitrokarbürizasyonu

A tipi ve alaşımlı D tipi dökme demir örneklere nitrokarbürizasyon işlemi uygulanmıştır. İşlem atmosfer kontrollü ısıl işlem fırınında ve atmosfer kontrollü akışkan yataklı fırında olmak üzere iki farklı fırın sisteminde gerçekleştirilmiştir.

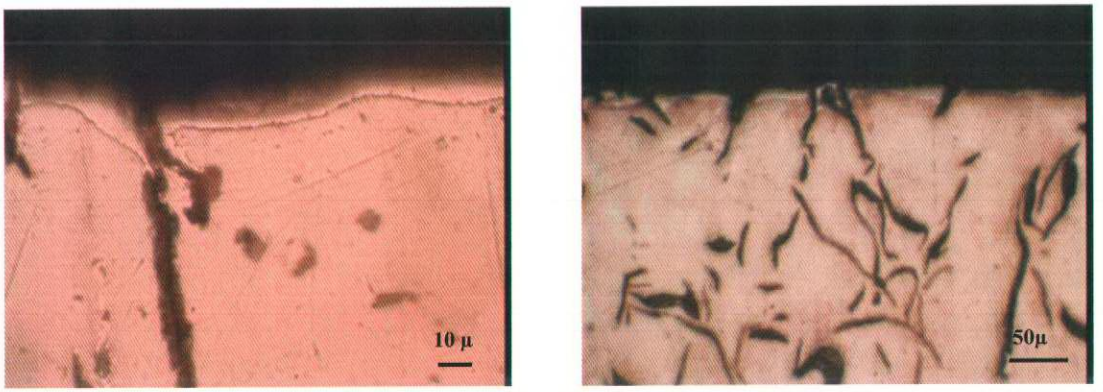
Ipsen Vacuum Tempers–VDR & AD model vakum uygulamalı ve atmosfer kontrollü ısıl işlem fırınında yapılan nitrokarbürizasyon işleminde, vakuma alınan fırına azot gazı verilmesiyle inert atmosfer sağlanmış, ısıtılan fırın 350°C 'ye geldiğinde yüzeyde ince bir oksit tabakası oluşturulması amacıyla fırına bir miktar hava verilerek örnekler yaklaşık yarım saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Yeniden vakuma alınan fırın 575°C 'ye ısıtıldıktan sonra fırın içine %5 $NH_3$, %50 $N_2$, %5 $CO_2$ gaz karışımı verilerek 7.5, 10, 13 saat sürelerde örneklerde nitrokarbürizasyonun oluşması sağlanmıştır. Vakum altında soğutulan örnekler 100°C 'de 1 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve fırından çıkartılmıştır.

Örneklerin yüzeylerinde başlayarak içeriye doğru ilerleyen nitrokarbür yapısının derinliğinin arttırılması amacıyla çift kademeli nitrokarbürizasyon uygulaması yapılmıştır. A tipi ve alaşımlı dökme demir örneklere uygulanan nitrokarbürizasyon işlemlerini Tablo 13.4 'de verilmiştir.

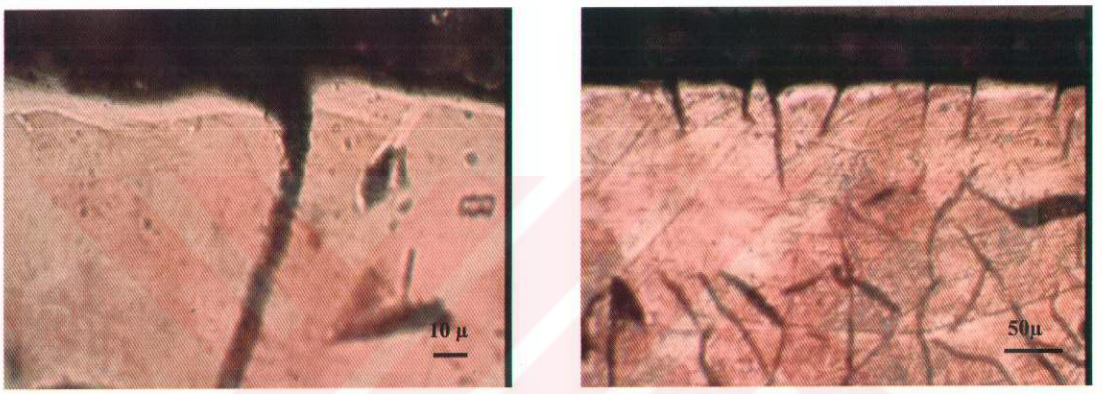
**Tablo 13.4:** A tipi ve alaşımlı dökme demir örneklere uygulanan nitrokarbürizasyon işlemleri.

| Yüzey İşlemi | Süre, saat | Kimyasal bileşen | Sıcaklık, °C | Açıklama |
|---|---|---|---|---|
| Nitrokarbürizasyon | 7.5+13 | %50 $N_2$, %45 $NH_3$, %5 $CO_2$ | 575 | Isıl İşlem Fırınında, 2 kadamede |
| Nitrokarbürizasyon | 10+13 | %50 $N_2$, %45 $NH_3$, %5 $CO_2$ | 575 | Isıl İşlem Fırınında, 2 kadamede |

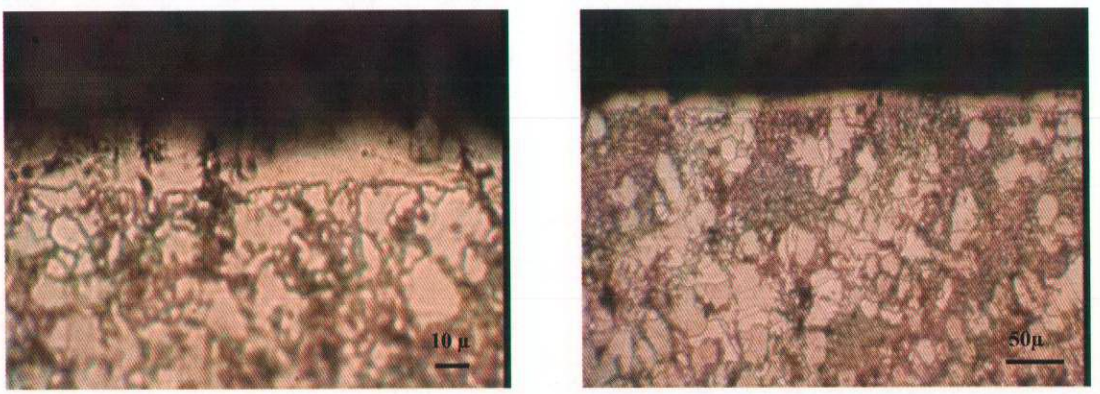
Farklı sürelerde nitrokarbürizasyon uygulanmış dökme demir örneklerin, metalografik olarak hazırlanmasının ardından, yüzeyden itibaren kesitlerinden elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 13.4, Şekil 13.5, Şekil 13.6 ve Şekil 13.7 'de verilmiştir.



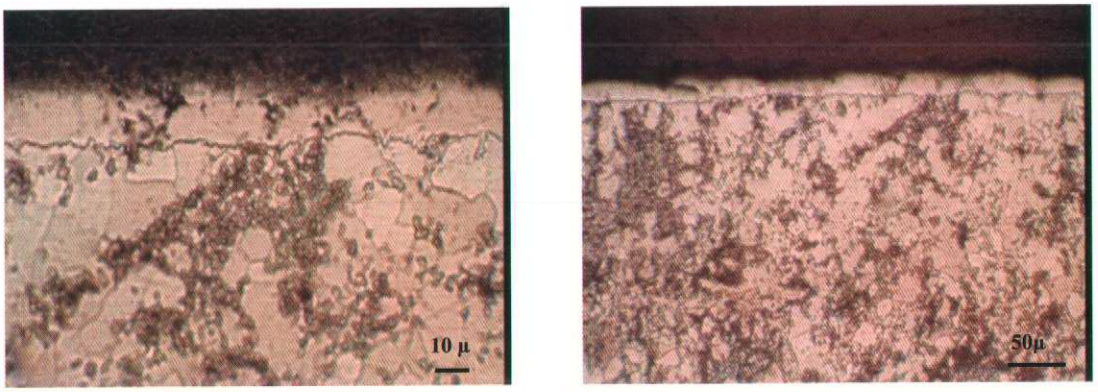

**Şekil 13.4:** 7.5 saat + 13 saatlik iki kademe nitrokarbürizasyon işlemi görmüş A tipi gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış).




**Şekil 13.5:** 10 saat + 13 saatlik iki kademe nitrokarbürizasyon işlemi görmüş A tipi gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış).




**Şekil 13.6:** 7.5 saat + 13 saatlik iki kademe nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış).




**Şekil 13.7:** 10 saat + 13 saatlik iki kademe nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış).

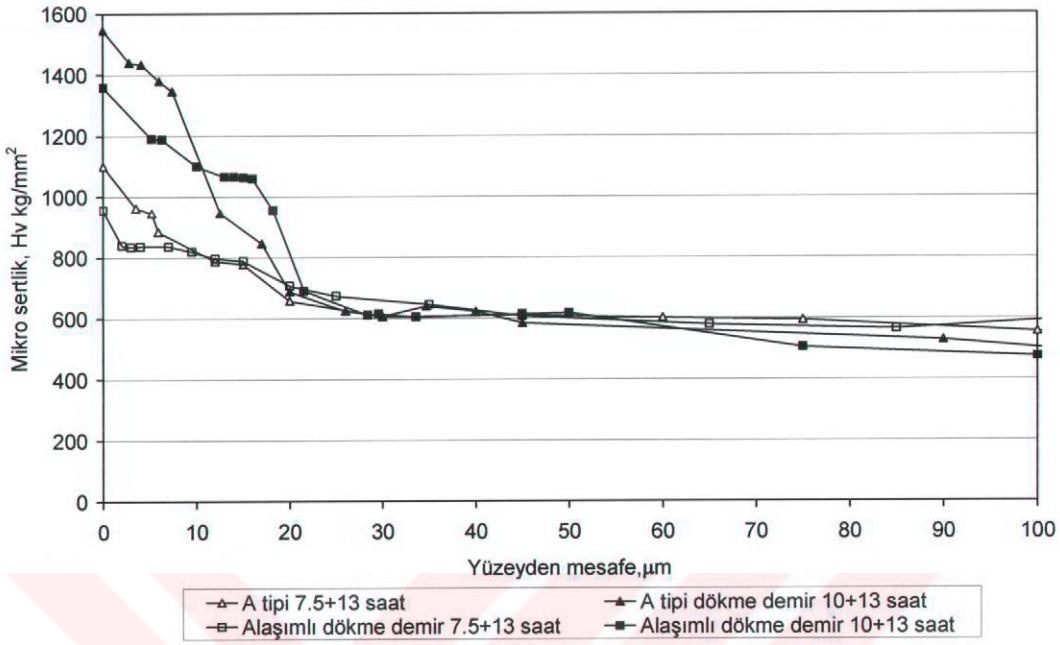
Örneklere ait mikroyapılar incelendiğinde, A tipi dökme demir örneklerin yüzeyinde oluşan sert tabakanın homojene yakın bir dağılım gösterdiği, ancak grafit lamellerinin yüzeye açıldığı bölümlerde oluşan sert beyaz tabakanın süreksizlik gösterdiği görülmektedir (Şekil 13.4, Şekil 13.5). Alaşımlı dökme demirin yüzeyinde oluşan sert beyaz tabaka, yine grafit lamellerinin bulunduğu bölgelerde kesintiye uğramaktadır, ancak A tipi dökme demire göre daha sürekli denilebilecek bir şekilde oluşmaktadır (Şekil 13.6 ve Şekil 13.7).

Örneklere ait yüzey sertlik değerlerinin ve yüzeyden itibaren kesit boyunca içeriye doğru ilerleyen sertlik dağılımının belirlenmesi amacıyla ultra mikro sertlik taraması yapılmıştır. Ölçümler maksimum yük 300 mN 120 kademede 0.5 saniye aralıklarla uygulanmış ve aynı şekilde azaltılmıştır. Ölçülen mikro sertlik değerlerinin oluşturduğu sertlik profillerinin toplu olarak gösterildiği grafik Şekil 13.8 'de verilmiştir.

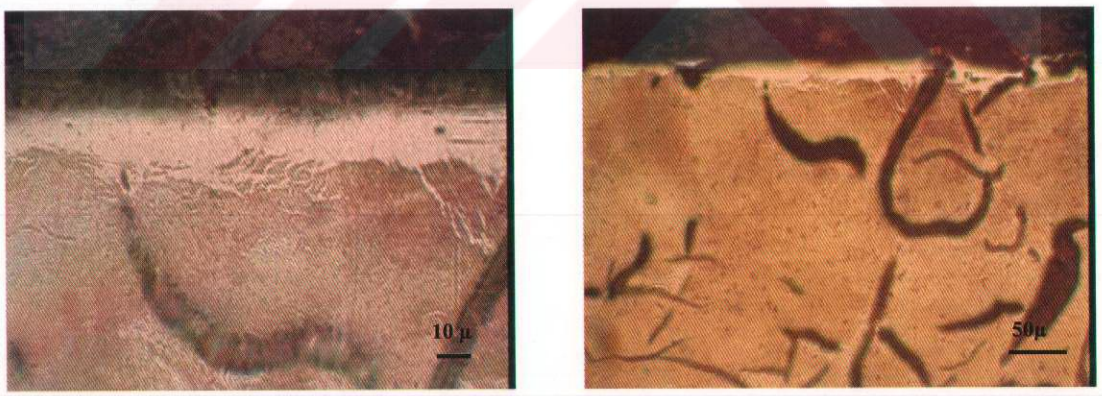
Atmosfer kontrollü akışkan yataklı fırında yapılan nitrokarbürizasyon işleminde fırına yüklenen örneklere 580°C 'de, %55 $N_2$, %43 $NH_3$, %2 $C_3H_8$ gaz karışımından oluşan fırın atmosferinde, akışkanlaştırıcı ortam olarak ince alümina tozlarının kullanıldığı sistemde, 6 saat süre ile nitrokarbürizasyon işlemi uygulanmıştır.

Metalografik olarak hazırlanan, akışkan yataklı fırında nitrokarbürizasyon uygulanmış dökme demir örneklerin, yüzeyden itibaren kesitlerinden elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 13.9 ve Şekil 13.10 'da verilmiştir. Bu iki örneğe ait mikro sertlik değerleri, diğer örneklerle aynı şartlarda ve ultra mikro sertlik cihazında

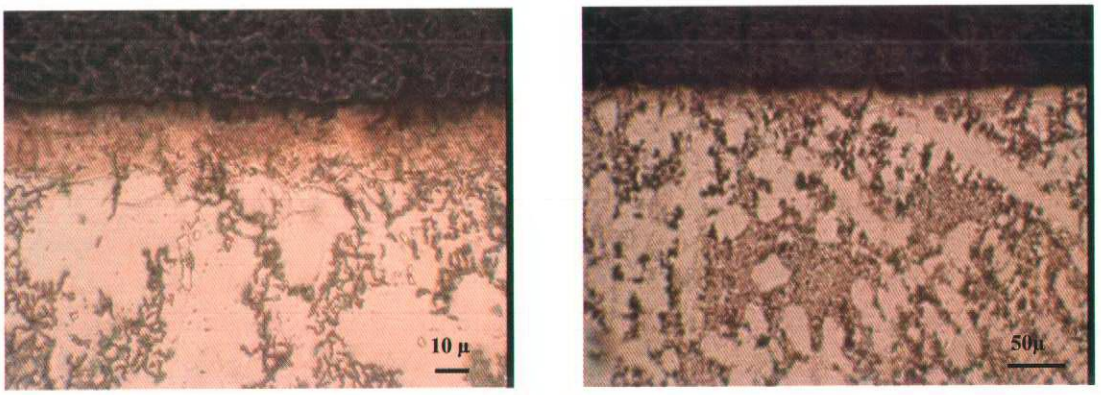
ölçülmüştür. Mikro sertlik değerlerinin oluşturduğu sertlik profillerinin bir arada gösterildiği grafik Şekil 13.11 'de verilmiştir



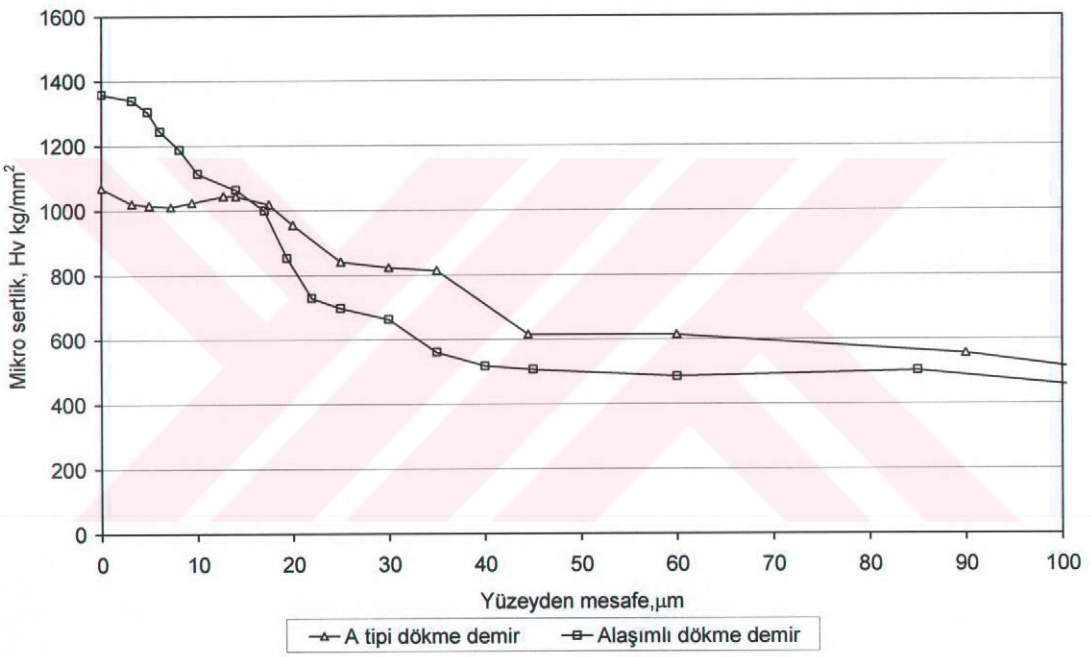

**Şekil 13.8:** 7.5 saat + 13 saatlik ve 10 saat + 13 saatlik iki kademe nitrokarbürizasyon işlemi görmüş A tipi gri dökme demir ve alaşımlı dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden itibaren kesit boyunca alınmış mikrosertlik değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu sertlik profili.




**Şekil 13.9:** Akışkan yatakta 6 saat nitrokarbürizasyon işlemi görmüş A tipi gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış).




**Şekil 13.10:** Akışkan yatakta 6 saat nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış).




**Şekil 13.11:** Akışkan yatakta 6 saat nitrokarbürizasyon işlemi görmüş A tipi gri dökme demirin ve alaşımlı dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden itibaren kesit boyunca alınmış mikrosertlik değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu sertlik profilleri.

Nitrokarbürizasyon işlemleri sonucunda elde edilen örneklerin kesitlerinden elde edilen sertlik profillerine göre işlem derinlikleri belirlenmiştir. Çalışmanın ileri safhalarında uygulanan performans deneyleri için bu örneklerden işlem derinliği en yüksek olan, akışkan yataklı fırında, 580°C 'de, %55 $N_2$, %43 $NH_3$, %2 $C_3H_8$ gaz karışımı ile uygulanan nitrokarbürizasyon işlemi görmüş, alaşımlı dökme demir örnekler seçilmiştir. Yapılan nitrokarbürizasyon işlemine göre oluşturulan işlem

derinlikleri Tablo 13.5 'de verilmiştir. Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin maksimum yüzey sertliği değeri 1360 Hv ve sertlik derinliği 40 μm 'dir.

**Tablo 13.5:** Dökme demirlere uygulanan nitrokarbürizasyon işleminde kullanılan farklı işlem koşulları ve elde edilen sertlik derinlikleri.

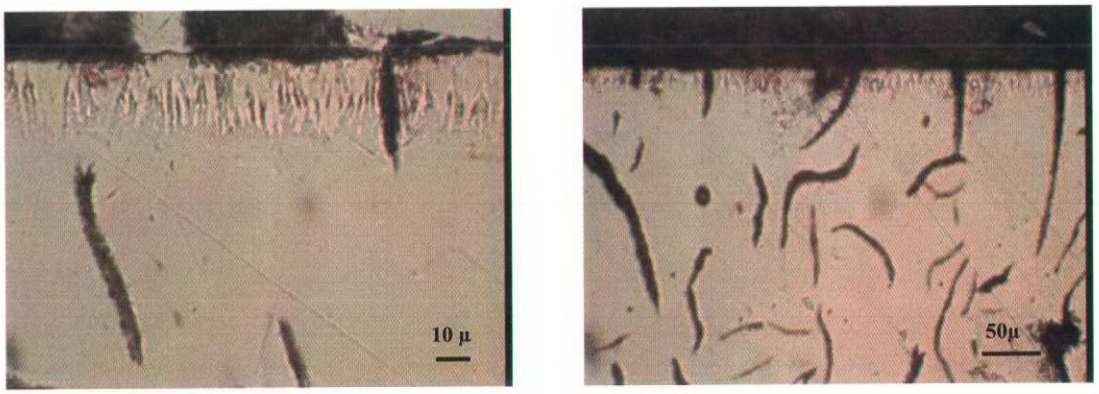
| Uygulanan Yüzey İşlemi | İşlem Süresi, saat | Kullanılan Gaz Karışımı | Sıcaklık, °C | Yüzey sertlik değeri, Hv | | Yüzey işlemi derinliği, μm | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | A tipi D.D. | Alaşımlı D.D. | A tipi D.D. | Alaşımlı D.D. |
| Nitrokarbürizasyon Isıl İşlem Fırınında, 2 kadamede | 7.5+13 | %50 $N_2$, %45 $NH_3$, %5 $CO_2$ | 575 | 1100 | 950 | 25 | 15 |
| Nitrokarbürizasyon Isıl İşlem Fırınında, 2 kadamede | 10+13 | %50 $N_2$, %45 $NH_3$, %5 $CO_2$ | 575 | 1550 | 1350 | 30 | 30 |
| Nitrokarbürizasyon Akışkan Yataklı Fırında | 6 | %55 $N_2$, %43 $NH_3$, %2 $C_3H_8$ | 580 | 1070 | 1360 | 40 | 40 |

### 13.2.2 Örneklerin Borlanması

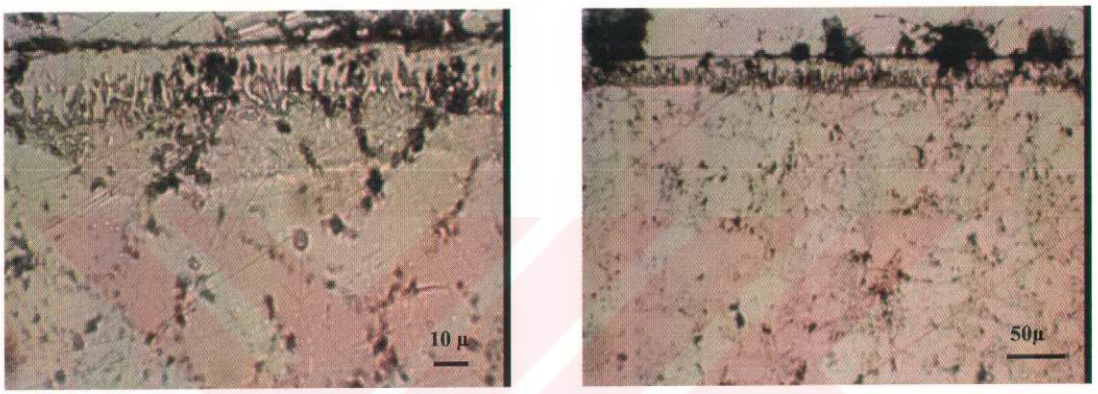
A tipi ve alaşımlı D tipi dökme demir örneklerin termokimyasal borlanması işlemi, atmosfer kontrollü ısıl işlem fırınında uygulanmıştır. Borlama işlemi sıcaklık hassasiyeti ±5°C olan, Hereaus marka elektrik direnç fırınında, Ar gaz atmosferinde 900°C 'de 6 saat süre ile uygulanmıştır. Borlama kimyasalı olarak BORTEC firmasının ticari bir ürünü olan EKABOR borlama pastası, borlama işleminin ardından yüzeyden kolaylıkla ayrılması özelliği nedeniyle tercih edilerek kullanılmıştır. Borlama işleminden önce yüzeye ince bir tabaka olarak uygulanan bor pastası, Hereaus marka etüvde 100°C 'de 1 saat süre ile kurutulmuş, ardından ince bor pastası bu yüzeye bir kat daha sürülerek tekrar etüvde kurutulmuş, ardından borlama işlemi sonrasında örnekler oda sıcaklığına kadar Ar gaz atmosferinde yaklaşık 1 saat içerisinde soğutulmuşlardır. Borlama sonrasında yüzeyde kalan kalıntılar kaynamakta olan sıcak suda kısa süre bekletilerek temizlenmiştir.

Borlanan A tipi ve alaşımlı dökme demir örneklerin metalografik hazırlanmasının ardından, yüzeyden itibaren kesitlerinden elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 13.12 ve Şekil 13.13 'de verilmiştir.

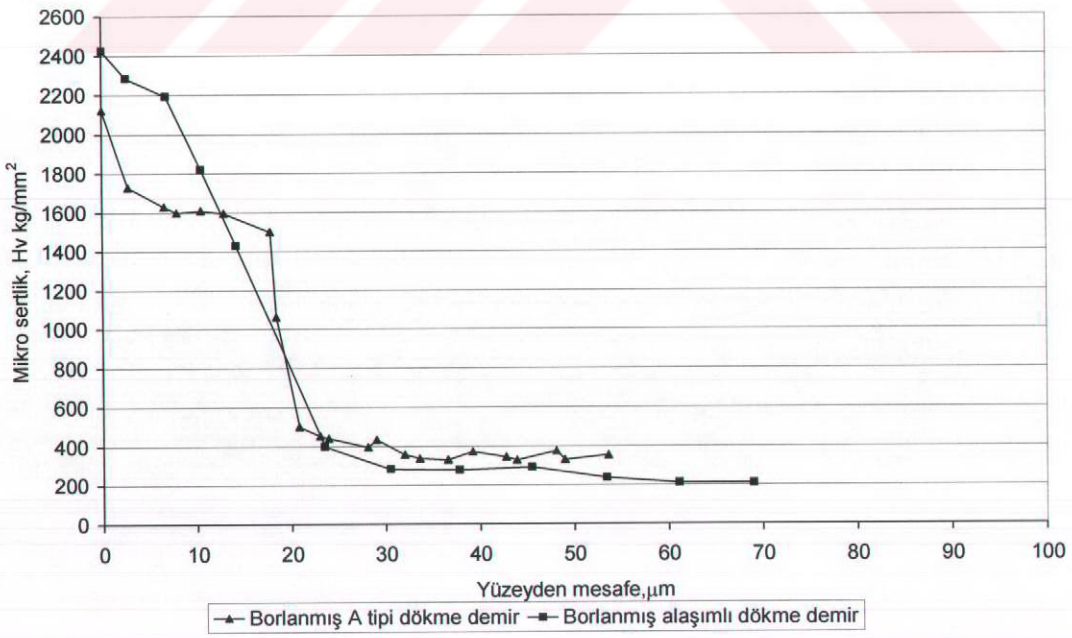
Bu iki örneğe ait, ultra mikro sertlik cihazında diğer örneklerle aynı şartlarda ölçülen mikro sertlik değerlerinin oluşturduğu sertlik profillerinin bir arada gösterildiği grafik Şekil 13.14 'de verilmiştir.




**Şekil 13.12:** Borlanmış A tipi gri dökme demirin borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.




**Şekil 13.13:** Borlanmış alaşımlı gri dökme demirin borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.




**Şekil 13.14:** Borlanmış A tipi gri dökme demirin ve alaşımlı dökme demirin borürlü yüzeyinden itibaren içeriye doğru kesiti boyunca alınmış mikrosertlik değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu sertlik profili.

Borlanmış A tipi dökme demirin yüzeyindeki maksimum sertlik değeri 2120 Hv ve sertlik derinliği yaklaşık 20 μm 'dir. Borlanmış alaşımlı dökme demirin yüzeydeki maksimum sertlik değeri 2400 Hv ve sertlik derinliği yaklaşık 20 μm 'dir.

## 13.3 Deneyler Sonuçlar ve İrdeleme

### 13.3.1 Üretim Koşullarına Benzer Koşullarda Performans Deneyleri

Cam ambalaj üretimin süreçlerinde ergimiş haldeki cam ile sürekli olarak hava kanalları ile soğutulan kalıp metalinin belirli sürelerde ve belirli aralıklarla biribirleri ile teması sonucu metal kalıplarda sürekli bir ısınma-soğuma çevrimi oluşmakta ve metal kalıplar başlangıç özelliklerini yitirmektedir (Şekil 7.4, Şekil 7.5). Deneysel çalışmaların bu bölümünde, cam ambalaj üretim koşulları laboratuar ortamında gerçekleştirilerek, dökme demir kalıp malzemelerinde yapılan yüzey işlemlerinin cam ambalaj üretim koşullarındaki performansa etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmalarda, Şekil 13.15 'de resmi görülen düzenek kullanılmıştır. Bu düzenek 1100°C maksimum çalışma sıcaklığı olan bir fırın ve fırına entegre edilmiş pnomatik tahrikli hareketli taşıyıcı kolu içermektedir. Basınçlı hava ile çalışan düşey eksende hareket eden taşıyıcı kol Festo firması tarafından imal edilmiştir. Düzenek ayrıca bir bilgisayara bağlıdır ve düzeneğin çalışma koşulları bilgisayar üzerinden ayarlanabilmektedir. Aynı zamanda fırın, cam banyosu ve örnek metalin tamsayılar olarak ölçülebilen sıcaklık değerleri alınabilmekte ve bilgisayardan izlenebilmektedir. Yaklaşık 50 sn 'lik aralıklar için veri kaydı yapılabilmektedir. Şekil 13.16 'da deney düzeneğinin temsili şekli verilmiştir.

Deneysel uygulamada, metal-sıvı cam etkileşmesini sağlamak amacıyla taşıyıcı kola bağlı olan dökme demir örnek, taşıyıcı kolun fırın içerisine aşağıya doğru hareketi ile ergimiş cam banyosuna temas ettirilmiş ve bir miktar bastırılarak camla temas halinde bir süre bekletilmiş, ardından yukarıya doğru hareket eden kolla sıvı camdan ayrılan dökme demir örnek fırından dışarı çıkarılmış ve belirli bir süre üflenen basınçlı hava ile soğutulmuştur. Hava üfleme işlemi bittiği anda bu hareket, sırası ile yeniden tekrarlanmış ve aynı hareketin tekrarlanması ile çevrimsel deney süreçleri oluşturulmuştur.

Deneysel düzeneğin kontrolünün sağlandığı bilgisayar yazılımla cam sıcaklığı, fırın sıcaklığı ve herbir çevrimde örnek malzeme üzerindeki ısınma ve soğuma periyotlarından olusan ısıl çevrimler kaydedilmiştir. Dökme demir örnek metalin sıcaklığı, cam ile temas eden yüzeyin paralelindeki arka yüzeyinden açılan bir kanaldan içeri girerek, metalin cam temas yüzeyine 2 mm mesafede yaklaşan Ni-NiCr termal çift ile ölçülmüştür.

Yapılan deneylerde fırın içerisindeki ergimiş lapamsı halde bulunan cam banyosunun sıcaklığı 800 °C 'de sabit tutulmuştur. Fırın sıcaklığı cam banyosunun sıcaklığı dikkate alınarak, 800°C 'den daha yüksek olarak 850-900°C aralığındaki bir sıcaklığa ayarlanmıştır. Taşıyıcı kolun hareket mesafesi, üzerine monte edilen deney metalin yüzeyi fırın içerisindeki lapamsı cama temas ederek içine yaklaşık 3 mm kadar dalacak şekilde ayarlanmıştır. Düzenek metal yüzeyin cam ile temas süresi 5 sn, temastan sonra fırın dışında hava üflenerek soğuma süresi 7 sn olarak ayarlanmıştır. Taşıyıcı kolun aşağıya ve yukarıya hareketi, kompresör basınç regülatörü uyarınca, yaklaşık 1 sn 'den toplam 2 sn kadar sürmektedir. Bir çevrimi oluşturan bu hareket önceden belirlenen çevrim sayılarına ulaşılıncaya dek sürdürülerek, belirli çevrim sayılarında cam teması sağlanan örnekler deney düzeneğinden alınarak yüzey özelliklerinin karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyonlar için bu örneklerden metalografik kesitler alınmıştır. Belirli sayılarda cam temas deneyleri yapılan bu örneklerin, metalografik kesitler alındıktan sonraki bölümü cam temas deneylerini devam ettirmek üzere deney sistemine monte edilmiş ve aynı örneklerle deneylere belirlenen çevrim sayılarına dek devam edilmiştir. Şekil 13.17 'de yapılan deneylerde örnek metalden elde edilen sıcaklık değerlerinin çevrimsel değişimi gösterilmiştir. Elde edilen bu sıcaklıklar kalıp metali örneğinin camla temas ettiği yüzeyden 2 mm içerisindeki termal çiftten alınmıştır.

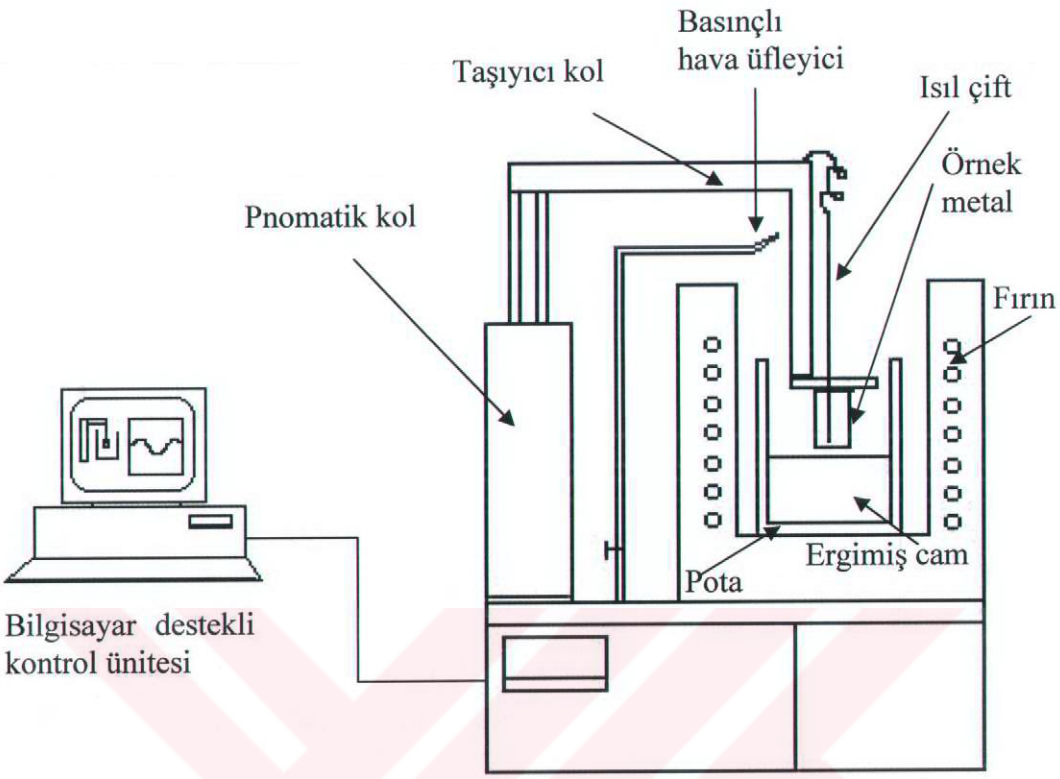


(a) (b)

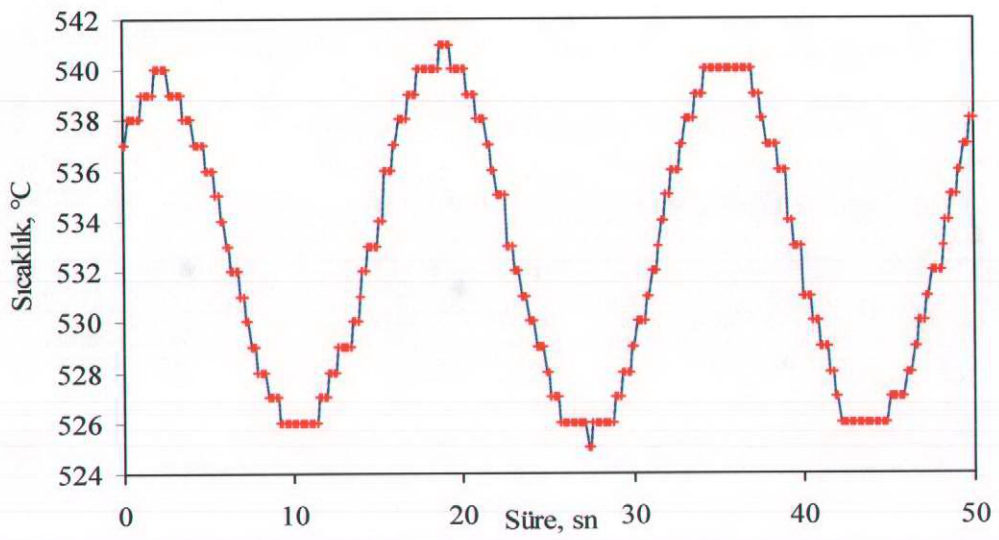
**Şekil 13.15:** Cam metal yüzey teması performans deneylerinde kullanılan bilgisayar destekli pnömatik deney düzeneginin resmi (a) ve taşıyıcı kola monte edilmiş haldeki örnek (b).

Önceden mikro sertlik profilleri ve mikroyapı fotoğrafları alınarak karakterize edilmiş olan dökme demir örneklerin, cam üretim koşullarında bir kalıp malzemesinin karşılaştığı koşullara benzer sayılabilecek bu çevrimsel hareket süresince nasıl farklılaştığı ve kalıp ömrünü belirleyen yapısal hataların cevrimsel süreç boyunca nasıl ve ne şekilde oluştuğu süreye bağlı gelişmeler içerisinde izlenmiştir.

Cam-metal yüzey temasında metal performansı deneylerine, yukarıda tanımlanan örneklerden, hem yüksek hem de kesit boyunca daha derin mesafelerde yüksek sertliklere sahip örnekler olan yüzeyleri borlanmış dökme demir malzemelerle başlanmış, ardından yüzeyi nitrokarbürlenmiş dökme demir örneklerle devam edilmiştir.




**Şekil 13.16:** Cam metal yüzey teması performans deneylerinde kullanılan bilgisayar destekli deney düzeneğinin şekli ve ana bileşenleri.




**Şekil 13.17:** Peformans deneyleri süreçlerinde yüzeyi borlanmış alaşımlı dökme demir örnekte bulunan termal çift üzerinden, örneğin 6000-7000 çevrim aralığında 50 saniyelik bir süre için okunan sıcaklık değerleri .

Uygulanan yüzey işlemlerinin hasar süreçlerine nasıl bir etki yaptığının belirlenmesi amacıyla herhangibir yüzey işlemi uygulanmamış dökme demir örnekler de belirli sürelerde aynı deney sisteminde çalışılarak karakterize edilmiştir.

Yüzeyi borlanmış alaşımlı dökme demir örnek ile sırasıyla 1000, 3500, 5000, 7000, 10000 çevrim sayılarında cam-metal temas deneyleri yapılmış ardından yüzeyde ve kesitte oluşan yapısal değişimler incelenmiştir.

Yüzeyi borlanmış A tipi gri dökme demir örnek ile sırasıyla 1000, 2000, 3000, 4500, 7000 çevrim sayılarında cam-metal temas deneyleri yapılmış, yüzeyde ve kesitte oluşan yapısal değişimler incelenmiştir.

Yüzeyi nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örnek sırasıyla 1000, 2000, 3000, 4000 çevrim sayılarına cam-metal temas deneyleri yapılmış, yüzeyde ve kesitte oluşan yapısal değişimler incelenmiştir.

Uygulanan yüzey işlemlerinin hasar süreçlerine nasıl bir etki yaptığının belirlenmesi amacıyla herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış dökme demir örnekler de belirli sürelerde aynı deney sisteminde çalışılarak karakterize edilmiştir.

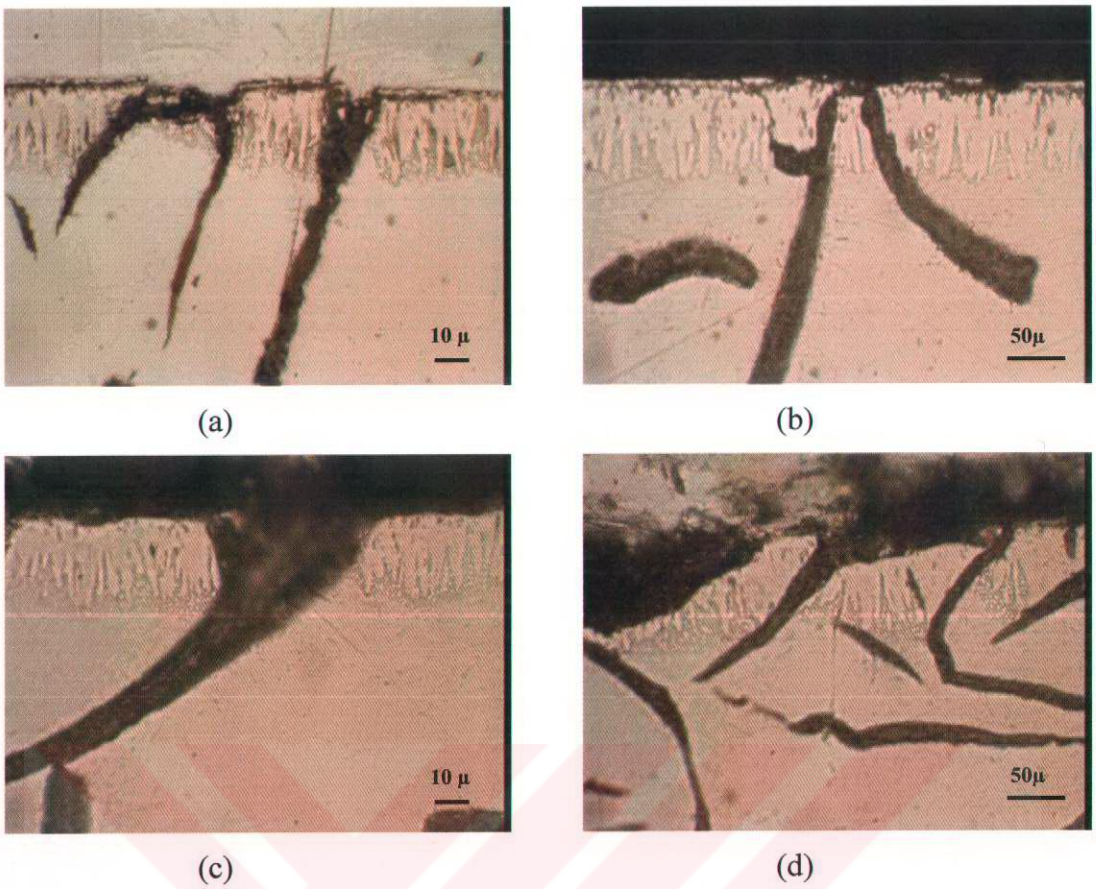
Yüzeyleri borlanmış, nitrokarbürlenmiş ve herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış örneklerin, çevrimsel olarak uygulanan cam-metal temasında performanslarının belirlendiği deneylerin sonucunda yüzeyde oluşan farklılaşmalar optik mikroskopla incelemiştir. Kesit boyunca mikrosertlik ölçümleri yapılarak sertlik dağılımları incelenmiş ve başlangıç özelliklerinin çevrimsel süreçte nasıl değiştiği incelenmiştir. Yüzeyde oluşan hasarlar, malzeme kayıpları taramalı elektron mikroskobu incelemeleri ile ve EDS analizleri ile karakterize edilmiş, oluşan oksidasyonlar ve yeni yapılar x-ışını analizleri ile belirlenmiştir.

#### 13.3.1.1 Mikroyapı ve Yüzey Özelliklerindeki Değişimler

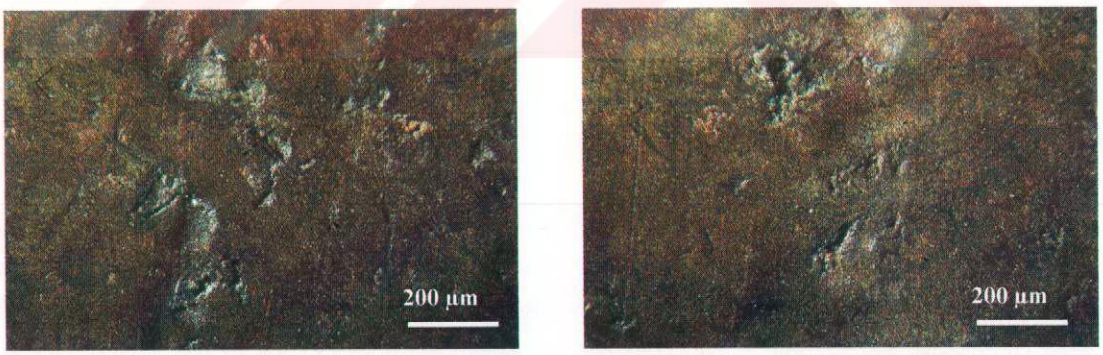
Borlanmış A tipi dökme demirin cam–metal yüzey temas deneylere tabi tutulmadan önceki mikro yapısı Şekil 13.12 'de ve sertlik profili Şekil 13.14 'de verilmiştir. 1000, 2000, 3000, 4500, 7000 çevrimlik cam–metal yüzey temas deneyleri sonucunda oluşan mikro yapılar sırasıyla Şekil B.1–Şekil B.6 'da verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, artan çevrim sayılarıyla birlikte temas yüzeyinde ince bir film

tabakası şeklinde oksit tabakası oluştuğu gözlemlenmektedir. Ancak malzeme yüzeyinin karakteristiğini bozan ana etkenin, özellikle 4500 ve 7000 çevrim sonlarında, grafit lamellerinin yüzeye açıldığı kısımlardaki hasarlar olduğu görülmektedir (Şekil B5, B6). A tipi gri dökme demirde oluşan hasarlar bölgesel olarak grafit lamelleri çevresinde başlayarak gelişmektedir (Şekil 13.18). Ayrıca FeB ve $Fe_2B$ olarak iki farklı borür katmanı olan yüzeyde, özellikle sertliği oldukça yüksek ve kırılgan FeB fazında, borür tabakasında ayrılmalar da görülmektedir. Özellikle görece büyük grafit lamellerinin yüzeye açıldığı bölgelerdeki grafitlerin yüksek sıcaklıkta yanmasıyla veya ergimiş camla teması sırasında kopmasıyla yüzeyde grafitsizleşmiş oyuklar oluşmakta ve ilerleyen safhalarda camla temas sırasında bu bölgelerde adhesif aşınmalar nedeniyle malzeme kaybı olduğu görülmektedir (Şekil 13.18-c ve d). Aynı zamanda metal örneğin cam yüzeyine bastırılması sırasında oluşan mekanik gerilmeler nedeniyle, grafit lamellerinin kırılgan karakterine bağlı olarak, mekanik gerilmelerden etkilenmiş zayıf bölgeler oluşmaktadır. Bu bulgular ileride verilen taramalı elektron mikroskobu çalışmalarıyla da belirlenmiştir. Yüzeydeki grafit alanlarında açıklanan aşınma ve oksidasyonlar stereo mikroskop çalışmalarında da belirgin şekilde görülebilmektedir (Şekil 13.19).

Borlanmış alaşımlı dökme demirin cam–metal yüzey temas deneylere tabi tutulmadan önceki mikro yapısı Şekil 13.13 'de ve sertlik profili Şekil 13.14 'de verilmiştir. 1000, 3500, 5000, 7000, 10000 çevrimlik cam-metal yüzey temas deneyleri sonucunda oluşan mikro yapılar sırasıyla Şekil B.7-Şekil B.12 'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, artan çevrim sayılarıyla birlikte temas yüzeyinde oluşan hasarların borlanmış A tipi dökme demire göre daha az belirgin olduğu görülmektedir. Alaşımlı dökme demirde de ince bir film tabakası şeklinde oksit tabakası oluştuğu gözlemlenmektedir. Bunun yanında alaşımlı gri dökme demir örnekte oluşan aşınma, A tipi dökme demirde olduğu gibi bölgesel olmayarak tüm yüzeyde daha homojen bir karakter göstermektedir.



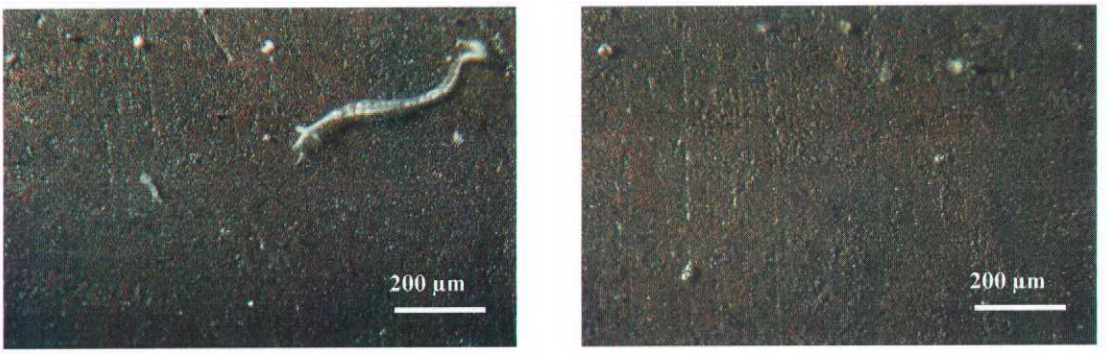

**Şekil 13.18:** Borlanmış A tipi gri dökme demirin yüzeyinden içeriye doğru alınan kesitte oluşmuş hasarlar. a) 1000 cevrim sonrası, b) 2000 çevrim sonrası, c) ve d) 4500 çevrim sonrası




**Şekil 13.19:** Borlanmış A tipi gri dökme demirin yüzeyinde grafitlerin yüzeye açıldığı alanlarda yoğunlaşan oksidasyon ve aşınmaya ait iki farklı bölgeden alınmış fotoğraf.

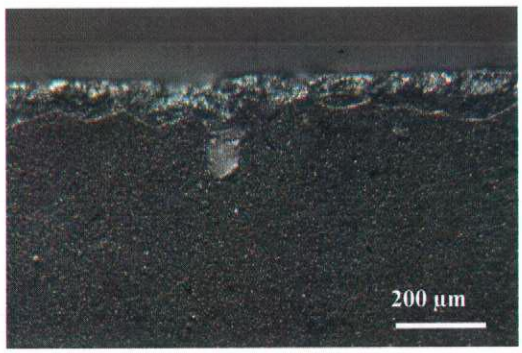
Grafit yapısının çok daha ince olmasına rağmen, borlanmış alaşımlı dökme demir örneklerde de, oluşan hasarlar grafit yapılarının yüzeye açıldığı kısımlarda yoğunluk göstermektedir. Hasar oluşumundaki ikincil neden, yapının ısıl gerilimler ve sıcak cama uygulanan bastırma ile oluşan basınçların yarattığı mekanik gerilmeler sonucunda yüzeyde oluşan mikro çatlaklardır. Mikro çatlaklar, adhesif aşınmada

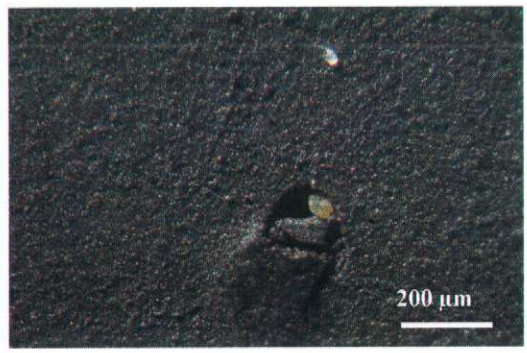
yüzeyden malzeme kaybını hızlandıran kırılma ve ayrılmalara neden olmaktadır. Şekil 13.20 'de yüzeyden alınan stereo mikroskop fotoğrafında yüzeyin genel durumu ve yüzeye yapışan cam parçacıkları görülmektedir.




**Şekil 13.20:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 10000 çevrim sonunda yüzeyinin genel görünümü ve yüzeye yapışmış cam parçacıkları.

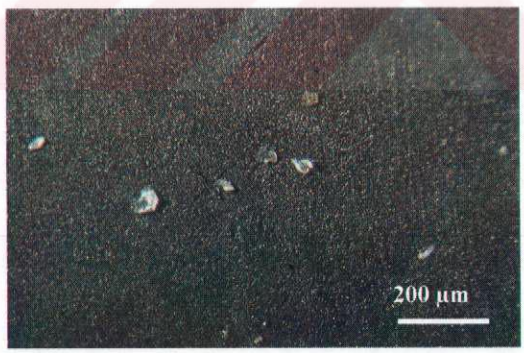
Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin cam–metal yüzey temas deneylerine tabi tutulmadan önceki mikro yapısı Şekil 13.10 'da ve sertlik dağılım profili Şekil 13.11 'de verilmiştir. 1000, 2000, 4000, 6000 ve 8000 çevrimlik cam–metal yüzey temas deneyleri sonucunda oluşan mikro yapılar sırasıyla sırasıyla Şekil B.13.–Şekil B.18 'de verilmiştir. Şekiller, deneysel sürece bağlı olarak incelendiğinde yüzeyde daha hızlı olarak gelişen oksidasyonun yüzey morfolojisini bozan en önemli etken olduğu görülmektedir. Oksidasyona bağlı olarak yüzeyde gelişen malzeme kaybı aynı zamanda, dökülmeler nedeniyle yüzey düzgünlüğünü bozmaktadır. Performans deneylerinin 2000 çevrimi sonunda görülen oksitli tabaka kalınlığı 6000 veya 8000 gibi yüksek çevrim sayılarında oluşan oksit tabaka kalınlığından az değildir. Bu durum aşınan oksitli tabakanın süreç içerisinde yenilenmiş olabileceğini gösterir. Şekil 13.21 'de verilen stereo mikroskop fotoğrafı ile, gerilimin yüksek olduğu yüzey kenarlarında oksit tabakasının dökülmesi ve dökülen oksit tabakasının camın penetre olabileceği boşluklar yarattığı gösterilmiştir.



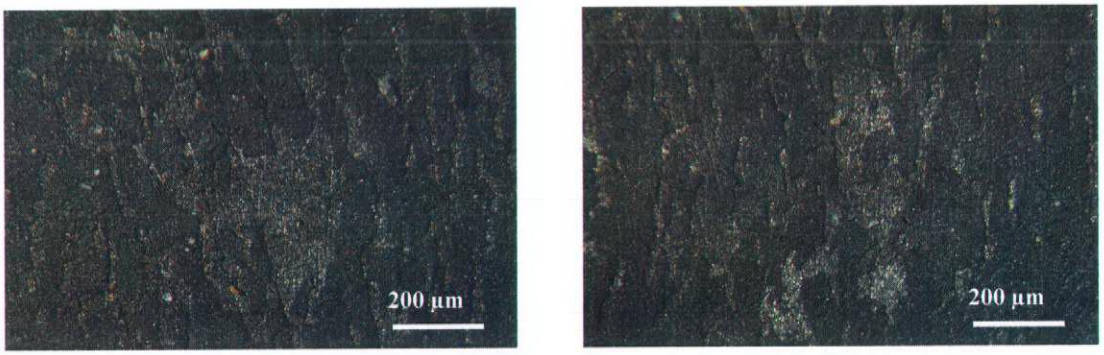

**Şekil 13.21:** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 8000 çevrim sonunda yüzey yapısı a) köşelerde oluşan oksitli tabakanın dökülmesi b) dökülen oksit tabakalarının yarattığı boşluk ve yapıya penetre olmuş cam parçacığı.

Performans deneylerinde herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demire ait, yüzeylerde oluşan değişimleri gösteren mikroyapı fotoğrafları Şekil B.19-Şekil B.21 'de verilmiştir. Deney sürecinde ilk 1000 çevrim sonunda yüzeyde morfoloji bozulmaktadır. 5000 çevrim sonuna dek meydana gelen hasarlar yüzey düzgünlüğünü oldukça bozmaktadır. Yüzeyde oluştuğu belirlenen oyuklar şeklindeki hasarların yanı sıra, oluşan oksitli tabakanın 5000 çevrim sonunda dahi diğer örneklere göre, oldukça ince olması yüzeydeki oksit tabakalarının çok kısa sürede yüzeyden ayrıldığını göstermektedir.



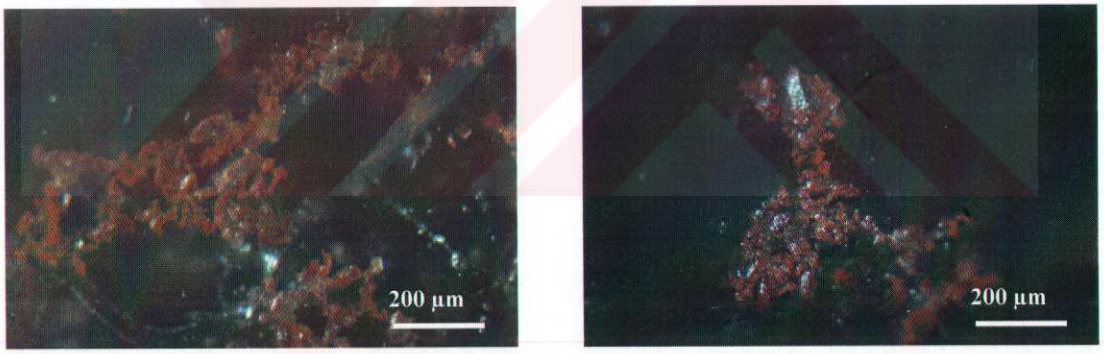

**Şekil 13.22:** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demire ait 5000 çevrim cam-metal temas deneyi sonundaki yüzeyinin fotoğrafı.

Ayrıca yapılan incelemelerde yüzeyde oluşan hasar içeresinde köşe bölgelerine yakın alanlarda ısıl yorulma oluşumunu gösteren hasarlar belirlenmiştir. Şekil 13.23 'de bu yapıya ait stereo mikroskop görüntüsü verilmiştir. Yüzeyin genel yapısının oksitlenmiş bir yapı olması, bazı bölgelerde ısıl yorulmanın da oksidasyon ile birlikte yüzey hasarı oluşturduğunu göstermektedir.




**Şekil 13.23:** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demirin 5000 çevrim sonunda yüzeyinde oluşan ısıl yorulma hasarı.

Örneklerde yapılan stereo mikrsokop çalışmalarında, meydana gelen aşınmanın adhesif karakterde bir aşınma olduğu hem, cam yüzeyinde bulunan ve yüzeye yapışarak cam içerisine geçmiş olan demir oksit kalıntılarından, hem de demir yüzeyi üzerine yapışmış olan cam kalıntılarından anlaşılmaktadır. Yukarıda verilen bazı yüzey görüntülerinde yapışmış cam parçacıkları gösterilmiştir. Şekil 13.24 'de borlanmış alaşımlı dökme demir ile yapılan performans deneylerinde 10000 çevrim sonunda cam yüzeyinde oluşan demir oksit kalıntıları görülmektedir.

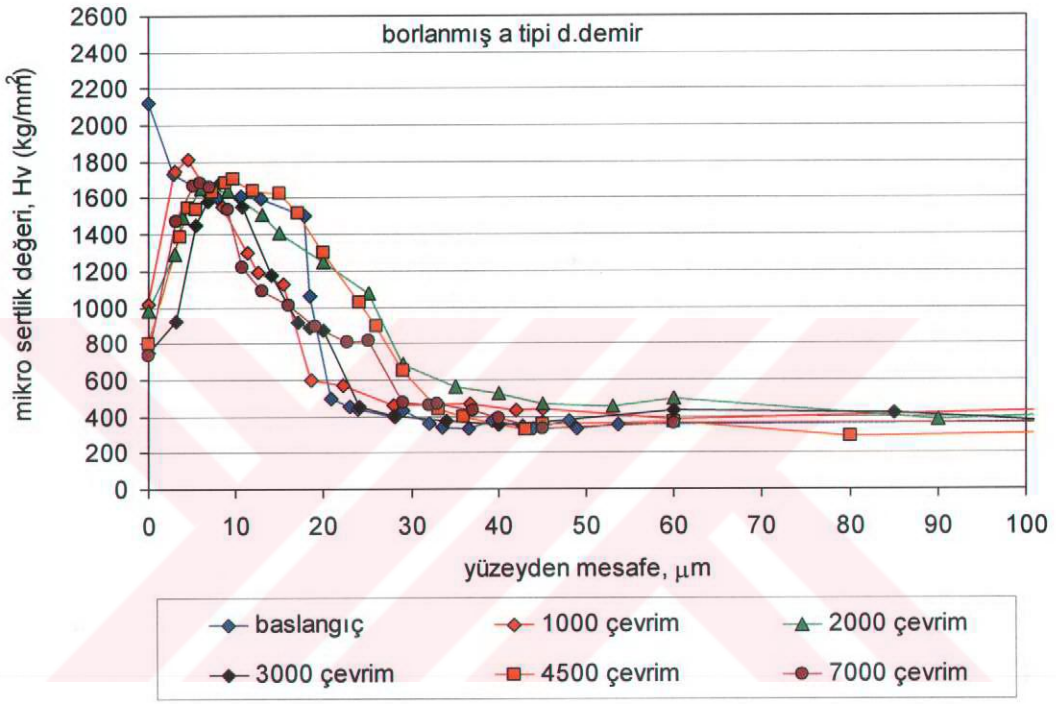



**Şekil 13.24:** Borlanmış alaşımlı dökme demir ile yapılan performans deneylerinde 10000 çevrim sonunda cam yüzeyinde oluşan demir oksit kalıntıları.

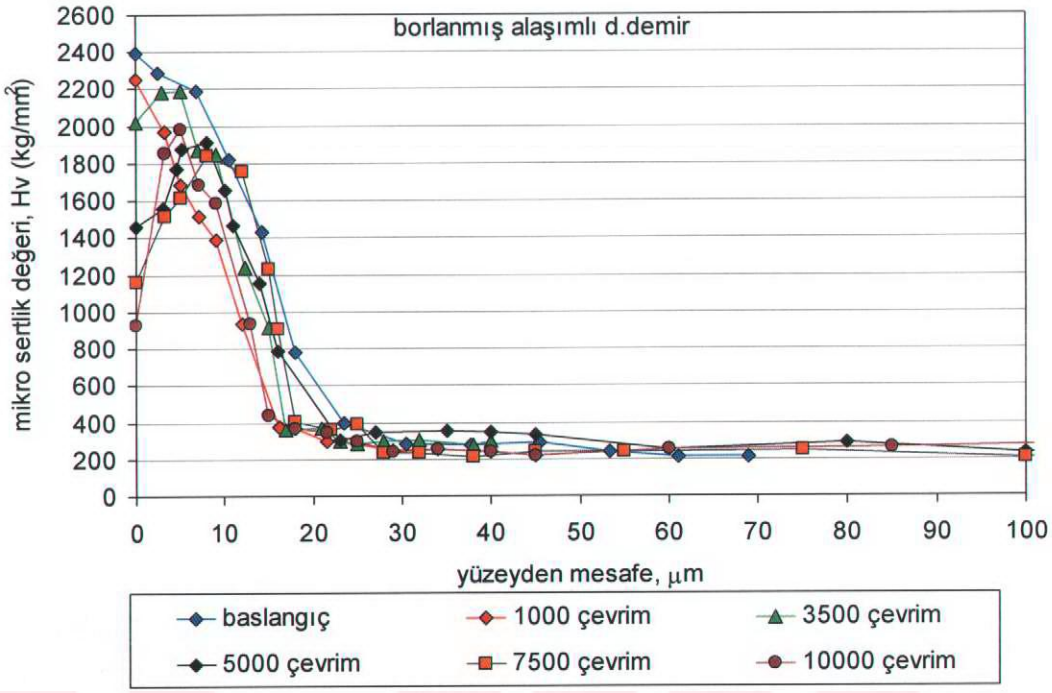
### 13.3.1.2 Sertlik Ölçümü Sonuçları

Yüzeyi borlanmış A tipi ve alaşımlı dökme demirin, nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin ve herhengibir yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demirin farklı deney çevrim sayılarına göre oluşan mikro sertlik değerleri, yüzeyden itibaren kesit boyunca taranmış ve sertlik dağılımlar grafikleri oluşturulmuştur. Elde edilen sertlik dağılımlarına ait eğriler sırasıyla Şekil 13.18, Şekil 13.25, Şekil 13.26, Şekil 13.27 ve Şekil 13.28 'de verilmiştir. Elde edilen tüm sertlik dağılımı değerlerinde ilk

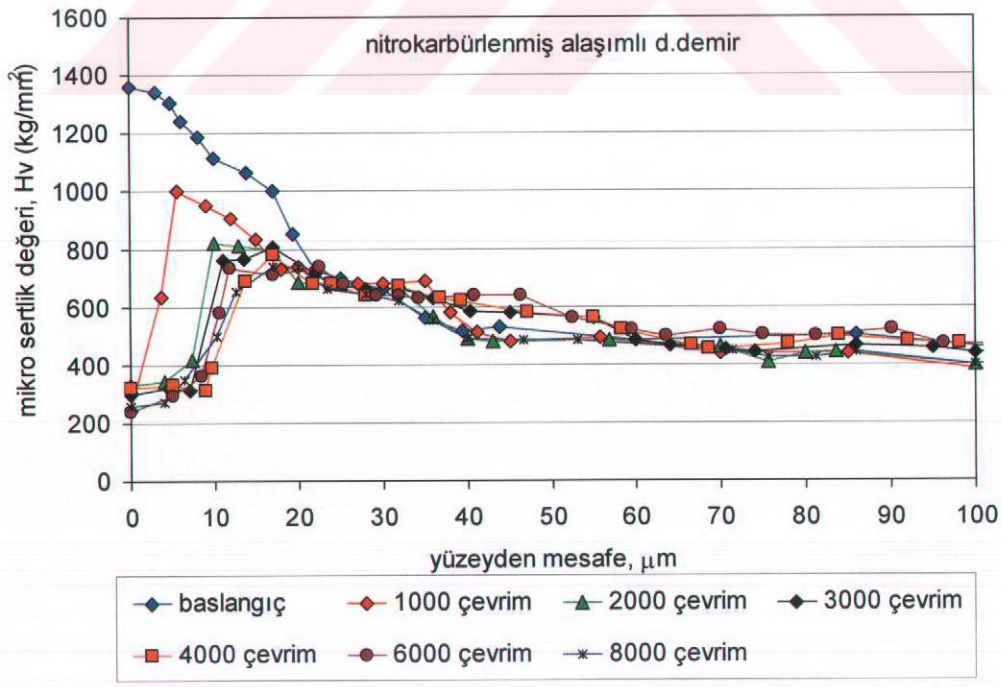
1000 çevrim sonunda yüzeydeki sertlik değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum başlangıçta yüzeyde bulunan fazların oksidasyona uğramasının bir sonucudur. Oluşan oksit tabakası çoğunlukla yüzeyde kırılgan poroz bir tabaka oluşturarak sertlik değerlerinin düşmesine neden olmaktadır. Mikrosertlik ölçme çalışmalarında boşluklu bölgelerden veya grafit bölgelerinden alınan değerler elenerek değerlendirme dışı bırakılmıştır.



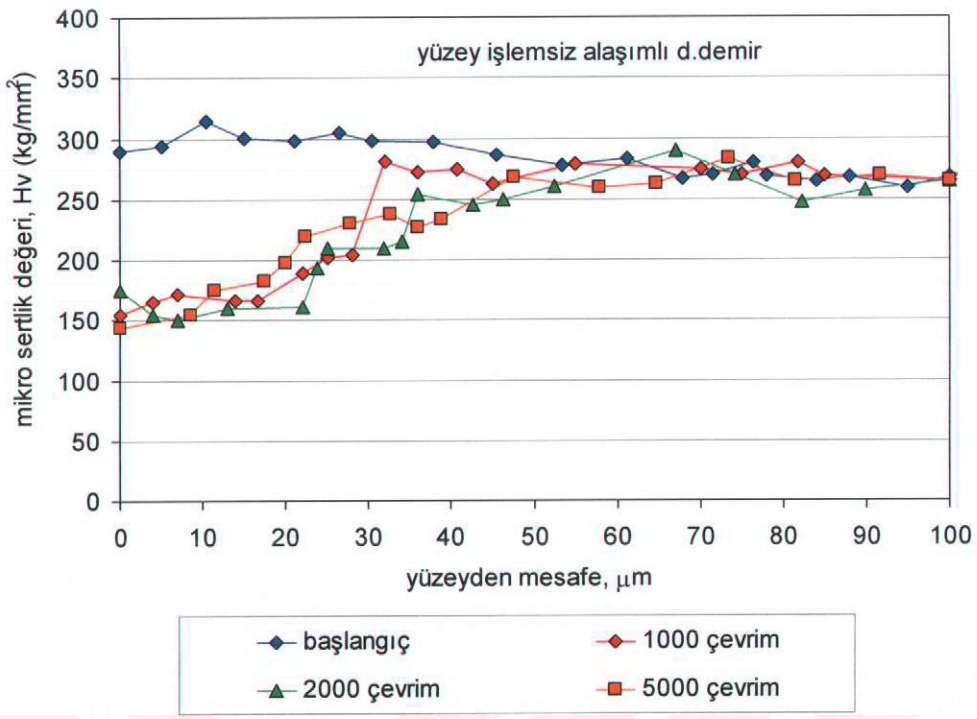

**Şekil 13.25:** Borlanmış A tipi dökme demirin deneylerden önceki ve 1000, 3500, 5000 ve 7000 çevrim sonunda elde edilen mikrosertlik dağılımlarına ait eğriler.




**Şekil 13.26:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin deneylerden önceki ve 1000, 3500, 5000, 7000, 10000 çevrim sonunda elde edilen mikrosertlik dağılımlarına ait eğriler.




**Şekil 13.27:** Nitrokarbürlenmiş Alaşımlı dökme demirin deneylerden önceki ve 1000, 2000, 3000, 4000, 6000 ve 8000 çevrim sonunda elde edilen mikrosertlik dağılımlarına ait eğriler.




**Şekil 13.28:** Yüzeyi işlemsiz alaşımlı dökme demirin deneylerden önceki ve 1000, 2000 ve 5000 çevrim sonunda elde edilen mikrosertlik dağılımlarına ait eğriler.

Şekil 13.25 'de verilen grafik incelendiğinde, A tipi dökme demir örneğinin yüzeyinde sahip olduğu sertlik değerinin artan çevrim sayılarıyla birlikte düştüğü görülmektedir. Sertlik dağılımında görülen sert tabaka profili, yüzeyden yaklaşık 10 µm 'lik kısım dışında çok fazla değişmemiştir. Deney sürecinin 7000 çevrim sonunda sertlik değeri yüzeyde 740 Hv değerine düşerken yüzeyden içeri doğru sertliği en yüksek olan bölge yaklaşık 10 µm içeride ve 1680 Hv değerindedir.

Şekil 13.26 'da verilen grafikte, alaşımlı dökme demirin yüzeyindeki sertlik değerini A tipi dökme demire göre daha uzun süre koruduğu görülmektedir. Yüzey sertliğindeki hızlı düşüş 3500 – 5000 çevrim aralığında meydana gelmiştir. 3500 çevrim sonunda 2020 Hv olan sertlik değeri 5000 çevrim sonunda 1460 Hv değerine düşmüştür. Yüzeyden içeriye sertlik derinliği başlangıçta 22 µm seviyelerinde iken 10000 çevrim sonunda bu mesafe yaklaşık 15 µm değerine düşmüştür.

Şekil 13.27 'de verilen yüzeyi nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demire ait sertlik değerlerinde, örnek 1000 çevrim sayısına geldiğinde yüzey sertlik değerinin 300 Hv değerine düştüğü ve ilerleyen süreçte 8000 çevrime ulaştığında bu değerin 240 Hv

mertebesine indiği görülmektedir. Yüzeyden içeriye ilerleyen profiller gözönüne alındığında 1000 çevrim sonunda 5 μm içeride 1000 Hv olan değer 2000 çevrim sonunda 822 Hv değerine gerilemektedir. İlerleyen süreçte 2000 çevrimden sonra sertlik profilleri birbirlerine oldukça yakın değerler alarak ilk 10 μm 'lik mesafede başlangıç ana metalinden de düşük değerler almaktadır.

Şekil 13.28 'de verilen alaşımlı dökme demirin başlangıçta yüzeyde 300 Hv civarında okunan ve içerilere doğru benzeri değerler alan sertlik değerleri, ilk 1000 çevrim sonunda yüzeyde 150 Hv değerlerine düşmüştür. 40–50 μm içerilere doğru bu düşüş sürmektedir. Bu sertlik değerleri 5000 çevrim sayısına dek ilerleyen süreçlerde oldukça benzer eğriler oluşturarak tekrar etmişlerdir.

#### 13.3.1.3 X-Işınları Difraksiyon Analizi Sonuçları

Yüzeyi borlanmış A tipi dökme demirin performans deneyleri sonucunda yüzeyde oluşan fazların belirlenmesi amacı ile yapılan x–ışınları difraksiyon analizine ait grafik Şekil B.22 'de verilmiştir. 7000 çevrim sonunda örneğin yüzeyinde $Fe_2B$ fazının bulunduğu belirlenmiştir.

Borlanmış alaşımlı dökme demirin, performans deneyleri öncesinde borlanmış yüzeyine uygulanan x–ışınları analiziyle yüzey yapısının FeB yapısı olduğu belirlenmiştir (Şekil B.23). Performans deneylerinin ardından 10000 çevrim sonunda aynı örneğin yüzeyinde yapılan x–ışınları difraksiyon analizinde yüzeyde $Fe_2B$ fazının bulunduğu belirlenmiştir. Örneğe ait x–ışınları paternleri Şekil B.24 'de gösterilmiştir.

Yüzeyi nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı dökme demirin performans deneyleri öncesinde, yüzeyinde yapılan x–ışınları analiziyle, yüzey yapısının $Fe_3N$ ve $Fe_4N$ demir nitrür fazlarını içerdiği, aynı zamanda $Fe_3O_4$ (manyetit) fazını içerdiği belirlenmiştir. Örneğin performans deneylerinin ardından, 8000 çevrim sonunda yüzeyinde oluşan fazların x–ışınları analizinde, yüzeyde $Fe_2O_3$ ve $Fe_3O_4$ demiroksit fazlarının varlığı belirlenmiştir. Aynı zamanda yüzeyde $Fe_4N$ fazına ait düşük şiddette pikler belirlenmiştir. Şekil B.25 'de performans deneyleri öncesi ve Şekil B.26 'da 8000 çevrim sonunda elde edilen x–ışınları difraksiyon paternleri gösterilmiştir.

Yüzey işlemi görmemiş alaşımlı dökme demirin performans deneylerinde 5000 çevrim sonunda örnek yüzeyinde yapılan x–ışınları analizinde, yapının Fe, $Fe_3O_4$ ve $Fe_2O_3$ fazlarını içerdiği belirlenmiştir. Şekil B.27 'de yapının x–ışınları difraksiyon paternleri verilmiştir.

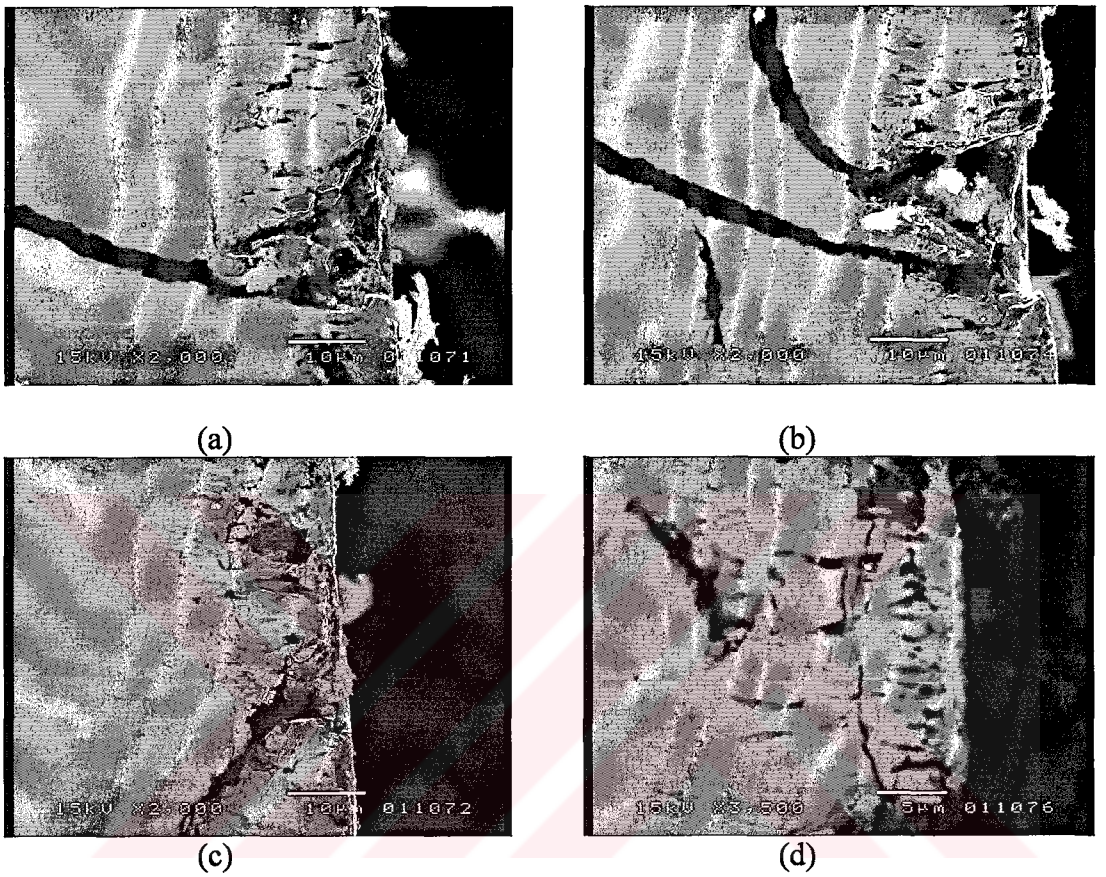
Yüzey kalitesi performans deneyleri ile en az bozulan ve 10000 çevrim sonunda yoğun olarak $Fe_2B$ fazı bulunan (Şekil B.24) borlanmış alaşımlı dökme demirlerin, yüksek sıcaklıklarda oluşabilecek fazların belirlenmesi amacıyla, aynı koşullarda borlanmış alaşımlı dökme demir örnekler 700°C de 30 dakika süreyle hava atmosferi şartlarında fırında bekletilmiştir. Örnek yüzeyinden elde edilen x-ışını paterni ve analiz sonuçları Şekil B.28 'de verilmiştir. Analiz sonucunda yüzeyde $Fe_2B$ fazının yanı sıra Fe ve oksit fazı olarak yalnız $FeBO_3$ yapısı belirlenmiştir.

#### 13.3.1.4 Oluşan Hasarlar ve Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışmaları

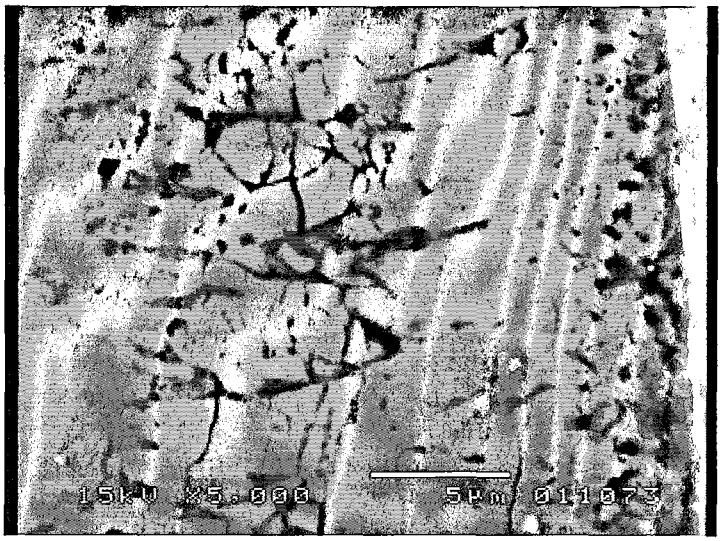
Çalışmalarda kullanılan dökme demir örneklerin yüzey özelliklerinin karakterize edilmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları yapılmıştır. Yapılan incelemelerde yüzeyde oluşan yapılar ve bu yapıların performans deneyleri süresince ne şekilde değiştiği ve hasara uğradığı bölgesel enerji dağılım spektrumu (EDS) analizleri yapılarak incelenmiştir.

Yüzeyleri borlanmış A tipi dökme demir örneğin performans deneyleri sonunda yüzeyinde oluşan hasarların SEM incelemelerinde, optik mikroskopla yapılan incelemelerde belirlenen (Şekil 13.18) grafit yapısının hasar oluşumuna olan etkisi SEM incelemelerinde de belirlenmiştir. 7000 çevrim sonundaki yüzeyden alınan kesit görüntülerinde tüm yüzeyde oksidasyona bağlı olarak meydana gelmiş ince bir tabaka oluştuğu saptanmıştır. Özellikle iri grafit lamellerinin yüzeye açıldığı bölgelerde, oksidasyon ve aşınmanın, oyuklanmalar ve yüzeyde boşluklar oluşturarak, yarattığı bölgesel hasarlar belirlenmiştir (Şekil 13.29-a ve b). Bu bölgelerin, oksitlenmelerin içerilere doğru ilerlemesine neden olan oyuklar oluşturarak, yüzeyin alt bölgelerinde de oksidasyona bağlı boşluklu bölgelerin oluşumuna neden olduğu görülmektedir (Şekil 13.29. c). Ayrıca bu bölgelerde açılan oyukların yüzeyde köşeli bölgeler oluşturduğu ve deneyler sırasında oluşan mekanik gerilimlerin bu bölgelerde odaklanmasına neden olarak, aşınma hasarlarının daha hızlı gelişmesine yol açacak çatlaklar oluşturduğu görülmektedir (Şekil 13.29-d).

Genel yapı içerisinde en çok hasar gören bölgelerin grafit lamellerinin bulunduğu bölgeler olmasının yanı sıra, grafit lamellerinin bulunmadığı yüzey bölgelerinde de oksidasyon ve mikro çatlakların oluşumları belirlenmiştir. Şekil 13.30 'da yüzeyde oluşan aşınma ve yüzey altındaki mikro çatlaklar görülmektedir.

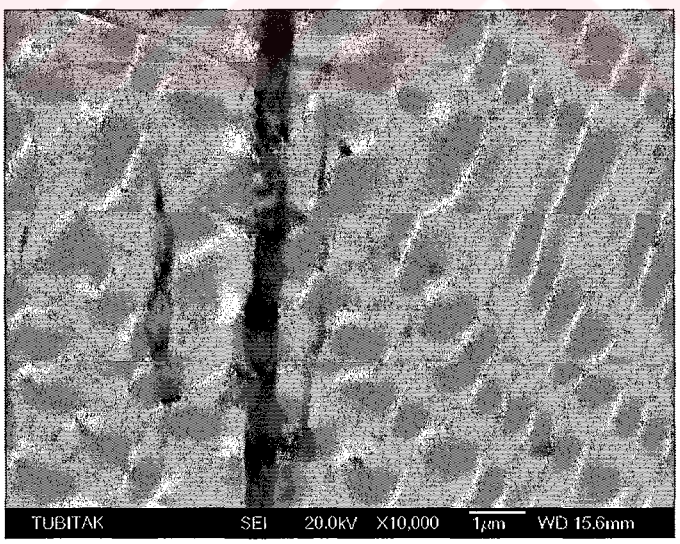



**Şekil 13.29:** Borlanmış A tipi gri dökme demir örneğin performans deneyleri sonunda oluşan hasarların borürlü yüzeyinden kesit alınarak elde edilen SEM görüntüleri.



**Şekil 13.30:** Borlanmış A tipi gri dökme demir örneğin performans deneyleri sonunda yüzeyininde oluşan aşınma ve iç bölgelerdeki mikro çatlaklar.

Yüzeyi borlanmış alaşımlı dökme demirin SEM incelemelerinde, performans deneylerinde 5000 çevrim sonunda yüzey kesitinden alınan görüntüde oldukça ince bir oksit tabakasının oluştuğu ve genel yapıda bu ince oksit yapısının homojene yakın bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Yüzeyde oluşan tabakanın karakterizasyonu, SEM cihazında yapılan EDS çizgi analizinde belirlenmiştir. Yapılan çizgi analizine ait görüntü ve grafikler Şekil B.29 'da verilmiştir.

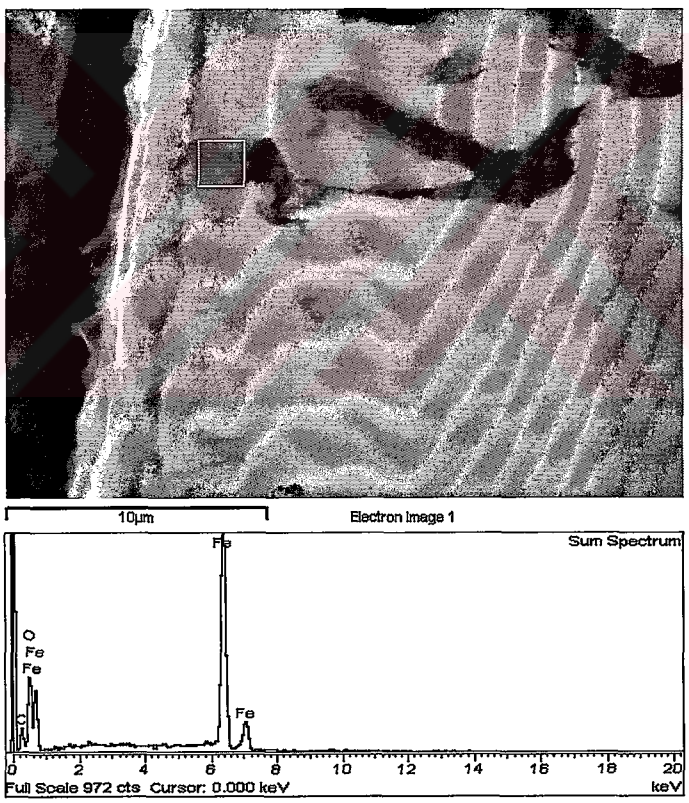



**Şekil 13.31:** Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 5000 çevrim sonunda yüzeyinden alınan kesite ait SEM görüntüsü ve yüzeyde oluşan tabaka.

Aynı örneğin ilerleyen çevrim sayılarında, 10000 çevrim sonunda elde edilen SEM görüntülerinde yüzeyinde oluşan oksit tabakasının daha da kalınlaştığı

görülmektedir. Şekil 13.32 'de yüzey kesitinin yapısı ve ince grafit yapısı içinde ilerleyen oksidasyonun varlığını gösteren noktasal EDS analizi gösterilmiştir. Yüzeyde oluşan oksit tabakasının SEM cihazında yapılan EDS çizgi analizine ait görüntü ve grafikler Şekil B.30 'da verilmiştir. Yüzeyin genel morfolojisinde aşınma karakterinin oldukça homojen olarak, yüzeyden içeriye doğru ilerlediği görülmektedir.

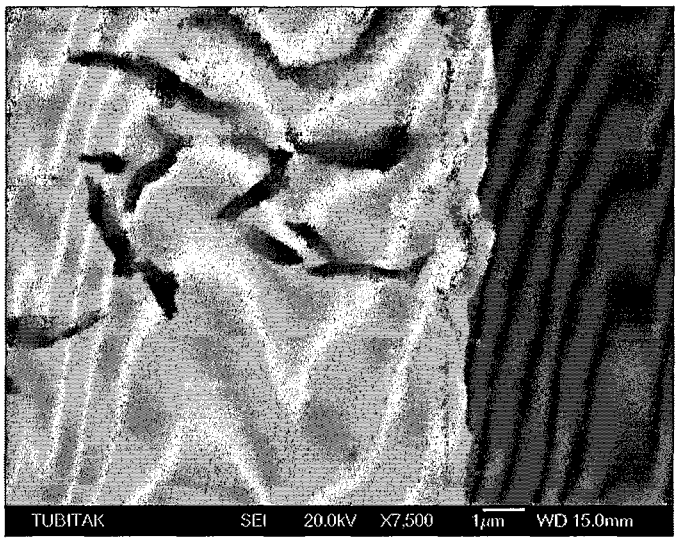
Yüzeyi nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin performans deneylerinden önceki yüzey kesitine ait SEM fotoğrafı Şekil 13.33 'de verilmiştir. Örneğin yüzeyinde, yaklaşık 1 μm kalınlığında oldukça ince bir oksit tabakası bulunmaktadır. Şekil B.25 'de verilen x-ışınları analizinde yüzeyde manyetit fazının varlığı gösterilmiştir. Ayrıca mevcut yüzey yapısı SEM cihazında EDS cizgisel analizlerinde de belirlenmiştir (Şekil B.31).




Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 1.300 keV
Processing option: All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 1
Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

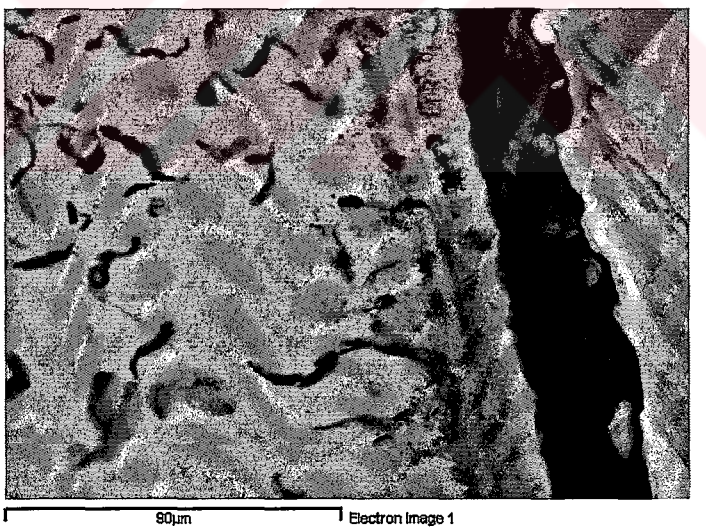
| Element | Weight% | Atomic% |
|---|---|---|
| C K | 15.54 | 37.81 |
| O K | 13.80 | 25.21 |
| Fe K | 70.67 | 36.98 |
| Totals | 100.00 | |

**Şekil 13.32:** Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 10000 çevrim sonunda yüzeyinden alınan kesit görüntüsü ve noktasal EDS analizi.




**Şekil 13.33:** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinden önceki yüzey yapısı.

Örneğin performans deneylerinin 4000 çevrimi sonunda alınan kesit görüntüsünde yüzeyde yaklaşık 15μm kalınlığında oksitli bir tabakanın oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 13.34). Tabakaya ait EDS cizgisel analizlerinde de yüzeyde oksit tabakasının oluştuğu belirlenmiştir (Şekil B.32).

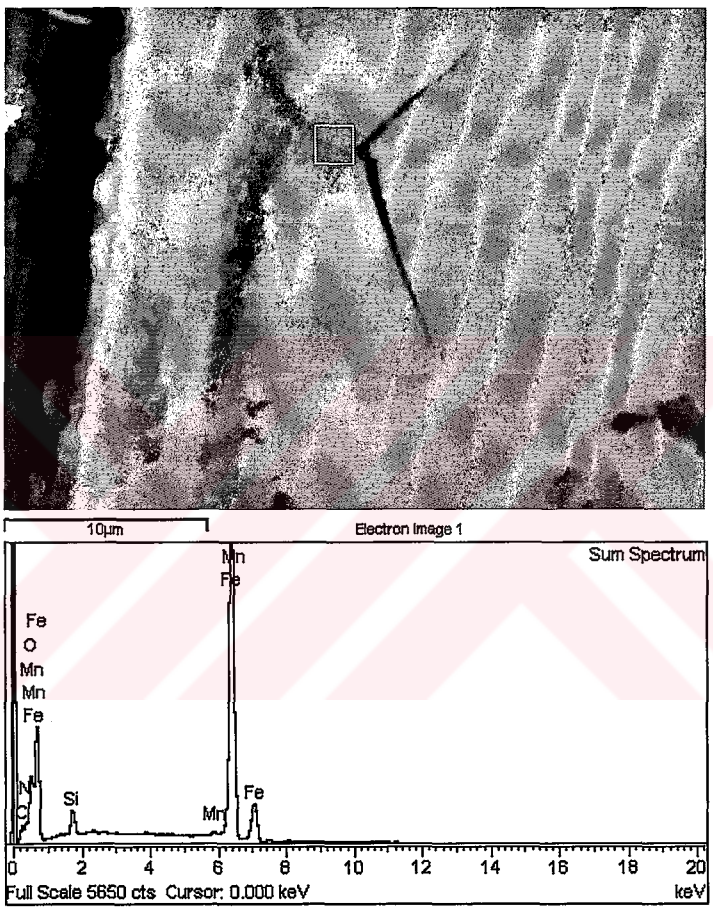



**Şekil 13.34:** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 4000 çevrim sonunda yüzeyinden alınan kesite ait SEM görüntüsü ve yüzeyde oluşan tabaka.

Yüzeyi nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin 8000 çevrimlik performans deneyi sonunda alınan kesitine ait SEM görüntüsü Şekil 13.35 'de verilmiştir. Yüzeyde oluşan yapı yoğun demir oksit yapısıdır ve bu yapı x-ışınları ve çizgisel EDS analizlerinde belirlenmiştir (Şekil B.33). Aynı örneğin 4000 çevrim sonunda

yüzeyinde meydana gelen oksit yapısının daha kalın olduğu ilerleyen süreçlerde oksit tabakasının aşınarak inceldiğini göstermektedir.

Şekil 13.35 'de verilen SEM görüntüsünde oksitli yüzeyin altında çatlak oluştuğu görülmektedir. Bu bölgedeki çatlağın oksit yapısına açıldığı noktada yapılan noktasal EDS analizinde, oksitlenmenin yüzeyden içeriye ince çatlak boyunca ilerlediği anlaşılmaktadır.



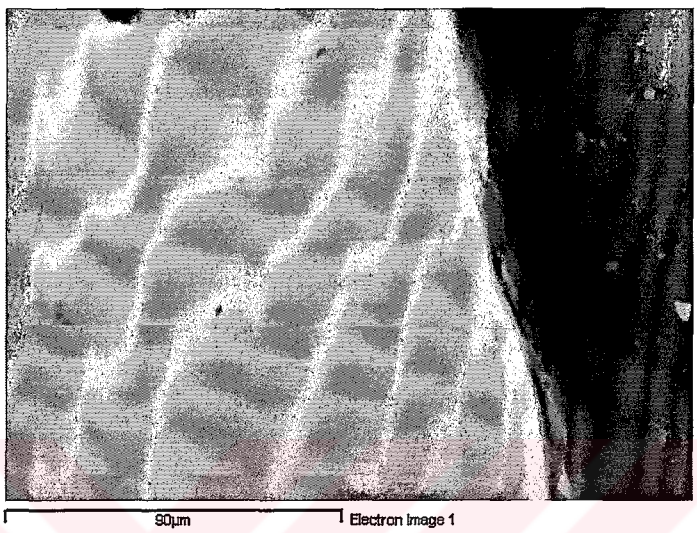

Spectrum processing :
Peaks possibly omitted : 7.500, 10.060 keV
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
N Not defined 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

| Element | Weight% | Atomic% |
|---|---|---|
| C K | 7.02 | 19.80 |
| N K | 4.36 | 10.55 |
| O K | 9.75 | 20.63 |
| Si K | 2.03 | 2.45 |
| Mn K | 0.68 | 0.42 |
| Fe K | 76.15 | 46.15 |
| Totals | 100.00 | |

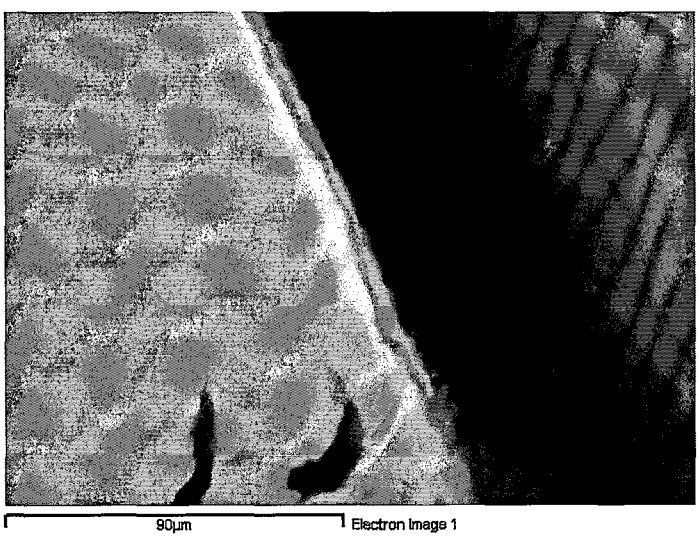
**Şekil 13.35:** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 8000 çevrim sonunda yüzeyinden alınan kesite ait SEM görüntüsü ve yüzeyin altında oluşan hasara yakın bölgede noktasal EDS analizi.

Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demir örneklere ait SEM çalışmalarında, performans deneyleri öncesinde hazırlanan örneğin yüzey kesitine ait yapının fotoğrafı Şekil 13.36 'da verilmiştir. Şekilde yüzeyin oldukça düzgün görünmesine karşın yapının çizgisel EDS analizlerinde yüzeyde oksit tabakasının varlığı belirlenmiştir (Şekil B.34).



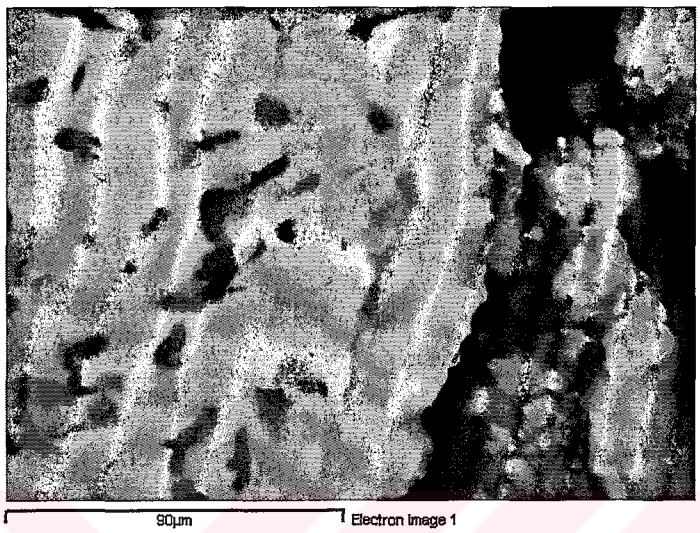

**Şekil 13.36:** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneyleri öncesi alınan kesitinde SEM görüntüsü.

Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demir örneğinin performans deneylerinde 3000 çevrim sonunda yüzeyde ince bir oksit tabakası oluşmaktadır (Şekil 13.37). Yapılan çizgisel EDS analizinde oksitli tabakanın 15–20µm aralığında bir kalınlıkta olduğu anlaşılmıştır ( Şekil B.35).




**Şekil 13.37:** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 3000 çevrim sonunda alınan kesitinde SEM fotoğrafı.

Aynı örneğin 5000 çevrim sonunda yüzeyinde oksit tabakasının hızla geliştiği ve 35–40μm aralığında değerler aldığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır (Şekil 13.38). Tabaka üzerinde yapılan çizgisel EDS analizi Şekil B.36 'da gösterilmiştir.

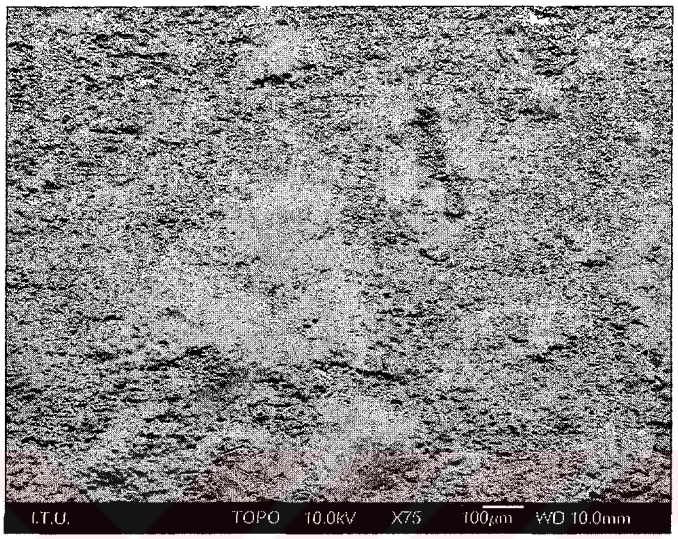



**Şekil 13.38:** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 3000 çevrim sonunda alınan kesitinde SEM fotoğrafı.

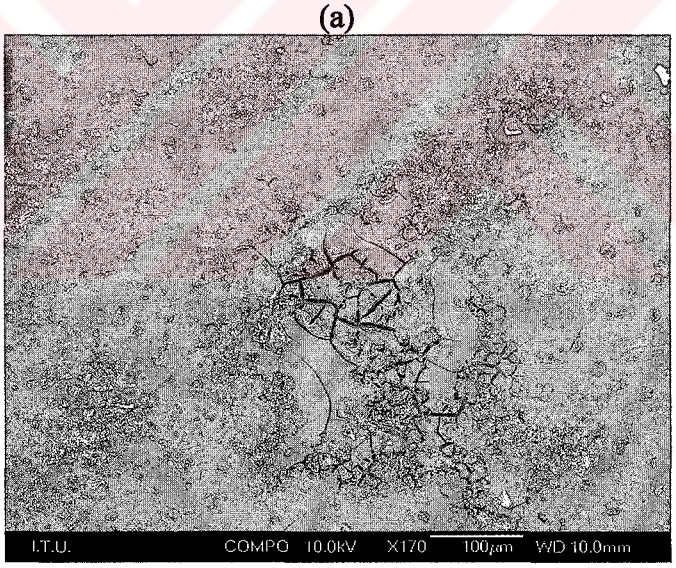
Performans deneylerinde, uzun çevrimsel süreçte düşük viskozitedeki sıcak camla temas eden yüzeylerde aşınma karakterlerinin belirlenmesi amacılayla yapılan yüksek büyütmelerdeki görüntü ve element analizleri ile desteklenen bu bölümdeki incelemeler, dinamik olarak gelişen bir aşınma olayının karakterize edildiği çalışmalardır. Sıcak camla temas eden oksitli yüzeylerde, camın yapışması, yüzeylerden tabakaların kopması gibi hasarların oluşan oksit yapılarının gelişimini etkilemesi, çevrimsel süreçlerde zamana bağlı olarak oksitlenmeye ilişkin korelasyonun geliştirilmesini engeller. Çalışmaların bu kısmında, yüzeyde oluşan hasarların oluşumu ve süreç boyunca gelişimi incelemelerine ilişkin olarak SEM ve EDS analizlerini içermektedir.

Yüzeyleri borlanmış örneklerin performans deneyleri sonucunda elde edilen örneklerin taramalı elektron misroskobu ile incelenmesinin yanısıra, yüksek sıcaklıklarda yüzeyinde meydana gelebilecek bileşiklerin neler olabileceğinin anlaşılması amacıyla, borlanmış alaşımlı dökme demir örnekleri atmosfer kontrollü tüp fırında %25 hava ve %75 argon gazı karışımı altında 800°C 'ye ısıtılmış fırında 30 dk süre ile bekletilmiş ve süre sonunda aynı argon gazı ile hızlı olarak

soğutulmuştur. Fırından alınan örnek yüzeyinde camsı bir tabakanın oluştuğu gözlenmesinin ardından bu tabakanın taramalı elektron mikroskobu ile analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda yüzeyden alınan fotoğraflar Şekil 13.39 'da gösterilmiştir. Belirlenen camsı yapının tüm yüzeyde belirgin olarak mevcut olduğu görülmüştür.




(a)

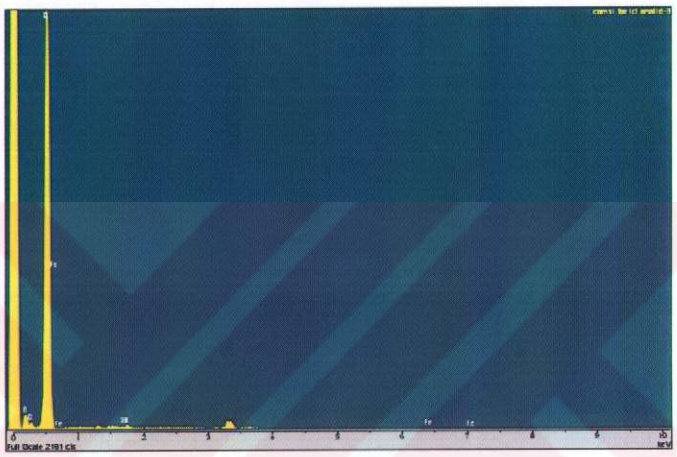



(b)

**Şekil 13.39:** Yüzeyde oluşan camsı fazın a) topoğrafik, b) bileşimsel SEM görüntüsü.

Bu yüzeyden alınan EDS analizi ise Şekil 13.40 'da gösterilmiştir. EDS analizinde yüzeyde ağırlıkça %25.61 B ve %69.58 O bulunması, bu tabakada oksijenli bir bor bileşiğinin bulunduğunu göstermiştir.



Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 3.324 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :
B B 20-Jul-1999 12:00 AM
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

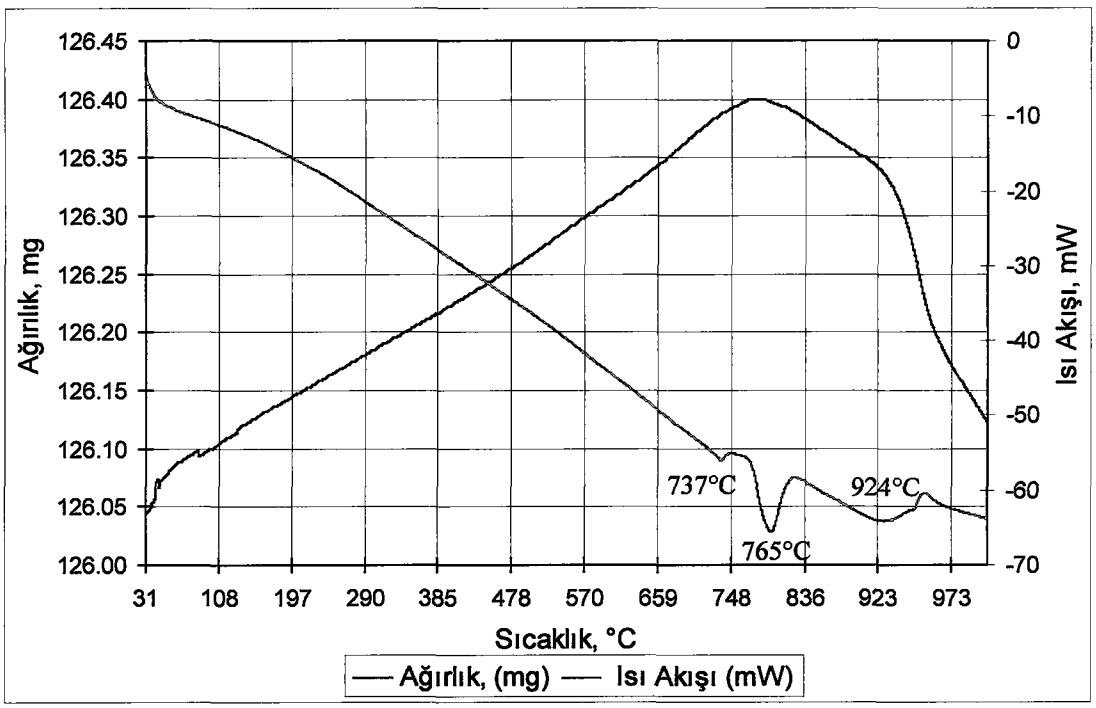
| Element | App Conc. | Intensity Corrn. | Weight% | Weight% Sigma | Atomic% |
|---|---|---|---|---|---|
| B K | 5.84 | 0.2219 | 25.61 | 2.19 | 33.33 |
| C K | 1.57 | 0.3333 | 4.59 | 0.98 | 5.37 |
| O K | 107.71 | 1.5059 | 69.58 | 2.17 | 61.19 |
| Si K | 0.18 | 0.9572 | 0.18 | 0.07 | 0.09 |
| Fe K | 0.03 | 0.7696 | 0.04 | 0.29 | 0.01 |
| Totals | | | 100.00 | | |

**Şekil 13.40:** Örnek yüzeyinde oluşan camsı fazın EDS analizi ve analizin alındığı bölgeye ait fotoğraf.

### 13.3.2 TG-DTA Analizleri ve Sonuçları

Deney şartlarındaki tüm örneklerde oksidasyon meydana gelmesi ve bunun oluşan yüzey hasarlarına etki eden en önemli faktör olduğunun görülmesi ile alaşımlı dökme demir örneklerin oksidasyon davranışlarının ayrıntılı olarak incelenmesi amacıyla TG-DTA çalışmaları yapılmıştır. Yapılan TG-DTA çalışmalarında yüzey işlemi görmemiş alaşımlı dökme demir örneklerle, yüzeyleri borlanmış ve nitrokarbürlenmiş dökme demir örnekler kullanılmıştır. 3 mm çapında ve 3 mm yüksekliğinde hazırlanan silindir örneklerin yüzeyleri 1 μm elmas pasta ile parlatılmış ve ardından örneklere performans deneyleri uygulanmış örneklerle aynı şartlarda termokimyasal işlemler uygulanmıştır.

Yapılan incelemelerde yüzey işlemi görmeyen alaşımlı dökme demirin hava atmosferi şartlarında 100°C/dk ısıtma hızı ile 973°C 'ye kadar ısıtılması ile elde edilen TG-DTA grafiğinde (Şekil 13.41) örneğin 480°C gibi düşük sıcaklıklardan itibaren oksitlenmeye başladığı görülmektedir. 737°C 'de α-ferritin γ-ferrite dönüşmesinin ardından 765°C 'den itibaren yüzeyde karbonun yanması ile birlikte dekarbürizasyon başlamaktadır. Bu noktada ağırlık artışı durmakta ve yanan karbonun gazlaşması ile ağırlık azalması başlamaktadır. 924°C 'de başlayan sementitin demir ve karbona bozunması ile birlikte ortaya çıkan karbonun yüzeye difüzyonu ile dekarbürizasyon hızlanmaktadır. Deneye 126.044 mg olarak başlayan örneğin ağırlığı 786°C 'de 126.404 mg 'a artmış ardından dekarbürizasyon nedeniyle azalarak 973°C 'de 126.122 mg değerine gelmiştir. Bulunan bu bulgular Muscalu ve arkadaşının küresel grafitli dökme demirlerle yaptığı çalışmalarla uyumludur[55].

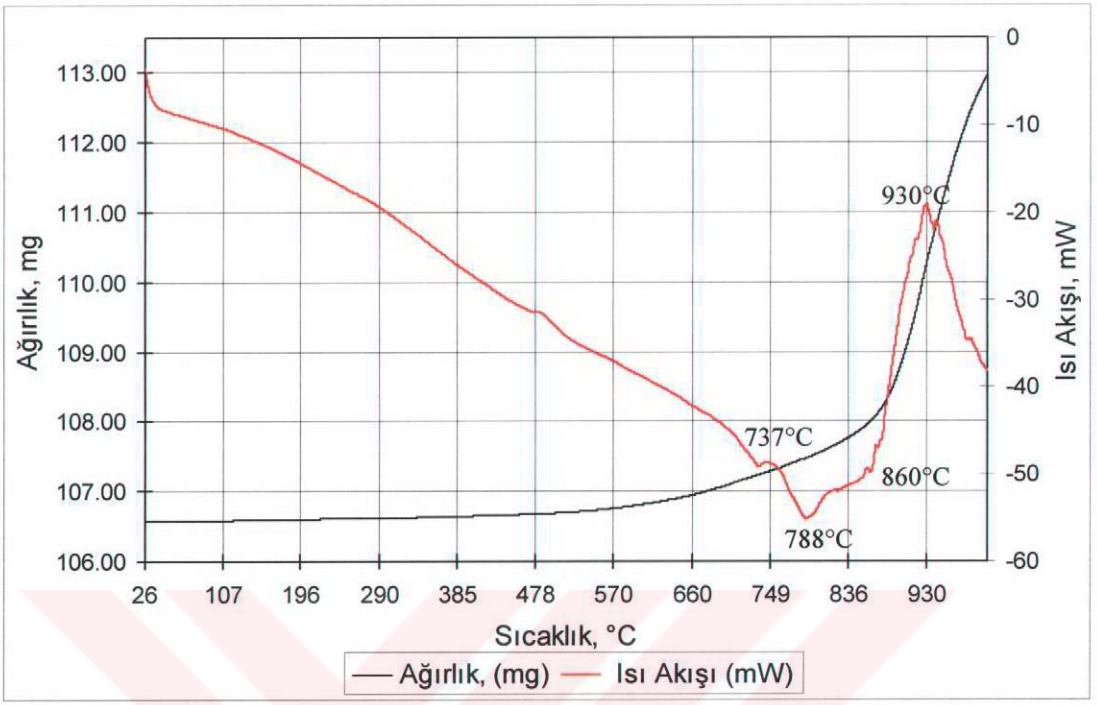



**Şekil 13.41:** Alaşımlı dökme demirin TG-DTA analizi

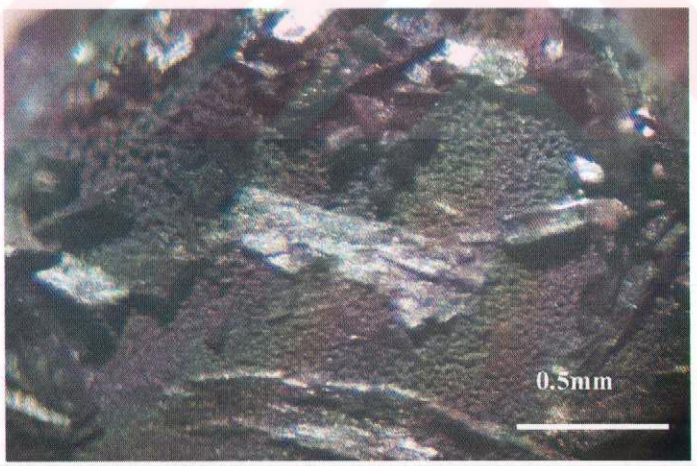
Yüzeyi borlanmış alaşımlı dökme demirin, hava atmosferi şartlarında 100°C/dk ısıtma hızı ile 976°C ye kadar ısıtılması ile elde edilen TG-DTA grafiği Şekil 13.42 'de verilmiştir. Örnek 400°C gibi düşük sıcaklıklarda oksitlenmeye başlamaktadır. 737°C 'de α-ferritin γ-ferrite dönüşmesinin ardından 788°C 'den itibaren yüzeydeki borlu tabakanın hızla oksitlenmesi ile 860°C 'den sonra şiddetli ekzotermik karakterde oksidasyon reaksiyonu oluşmaktadır. 930°C 'den itibaren yüzeyde oluşan bor oksitin gazlaşması ile endotermik karakter oluşmaktadır.

Viricelle ve arkadaşlarının $B_4C$ ile yaptıkları çalışmada yüzeyde oluşan boroksitin 800°C 'ye dek viskoz bir karakterde ve zayıf gazlaşma özelliğine sahip olduğunu, 900°C 'den sonra ve boroksidin gazlaşması ile birlikte koruyucu özelliğinin ortadan kalkması ile oksidasyonun hızlandığını belirtmişlerdir[56]. Eğri üzerinde, yine 920°C 'den itibaren hızlanan oksidasyona ait, şiddetli exotermik karakterde oluşan eğri içerisindeki küçük pikler sementitin demir ve karbona bozunmasına ait olabilir. Ayrıca Viricelle ve arkadaşlarının deneylerinde karşılaştıklarını belirttikleri, ergiyen $B_2O_3$ 'ün pota dibine doğru ilerleyerek burada biriktiğine dair bulguları, yapılan bu çalışmaya ait deneylerde de meydana gelmiştir. Bu oluşuma ait fotoğraf Şekil 13.43 'de gösterilmiştir. Viricelle ve arkadaşları yüzeyde homojenliğini yitiren boroksit tabakasının koruyuculuğunu kaybetmesinden dolayı oksidasyonun hızlandığını

belirtmiştlerdir. Deney sürecinde, deney başlangıcında 106.564 mg olan örnek ağırlığı deney sonunda 976°C 'de 112.978 mg 'a yükselmiştir.



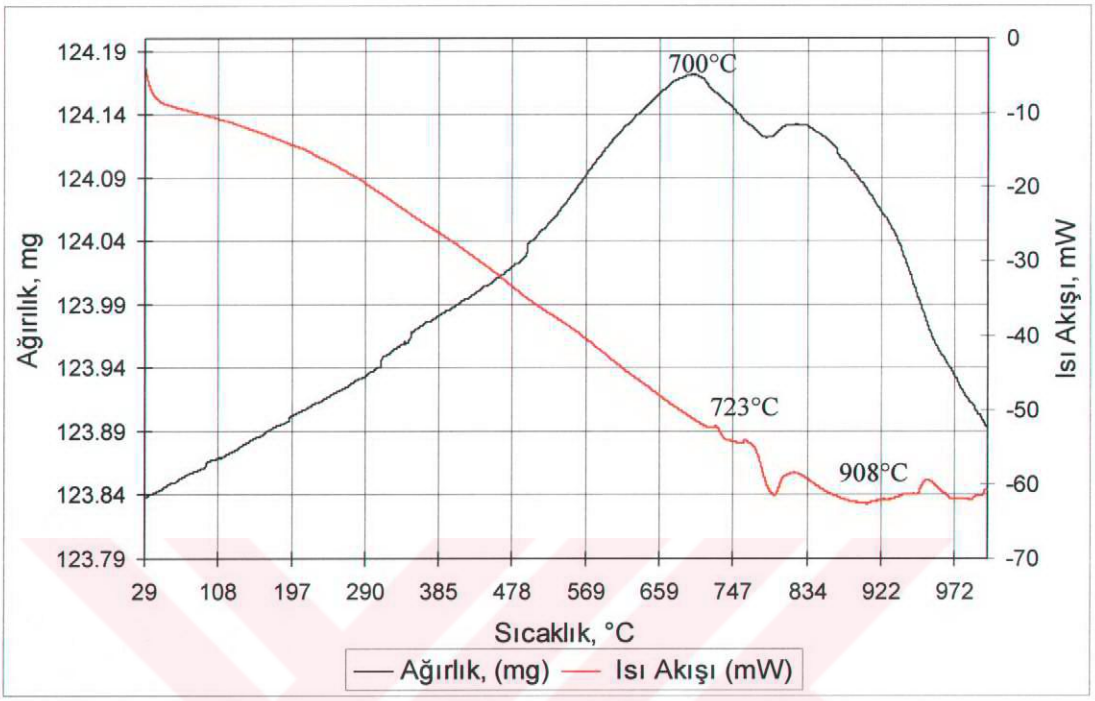

**Şekil 13.42:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin TG-DTA analizi




**Şekil 13.43:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin TG-DTA analizi sonunda örnekte oluşan heterojen yüzey ve boroksit tabakası.

Yüzeyi nitrokarbürlenmiş olan dökme demir örneğe ait TG-DTA eğrileri Şekil 13.44 'de verilmiştir. Örnekte oksidasyon 400°C 'lerde başlamaktadır. 719°C 'de dekarbürizasyonla birlikte yüzeyden gazlaşma başlamaktadır. 723°C 'de α-ferritin γ-ferrite dönüşmesinin ardından oksidasyon ve dekarbürizasyonun birlikte geliştiği ve 908°C 'de başlayan sementitin demir ve karbona ayrışması ile yanma ile

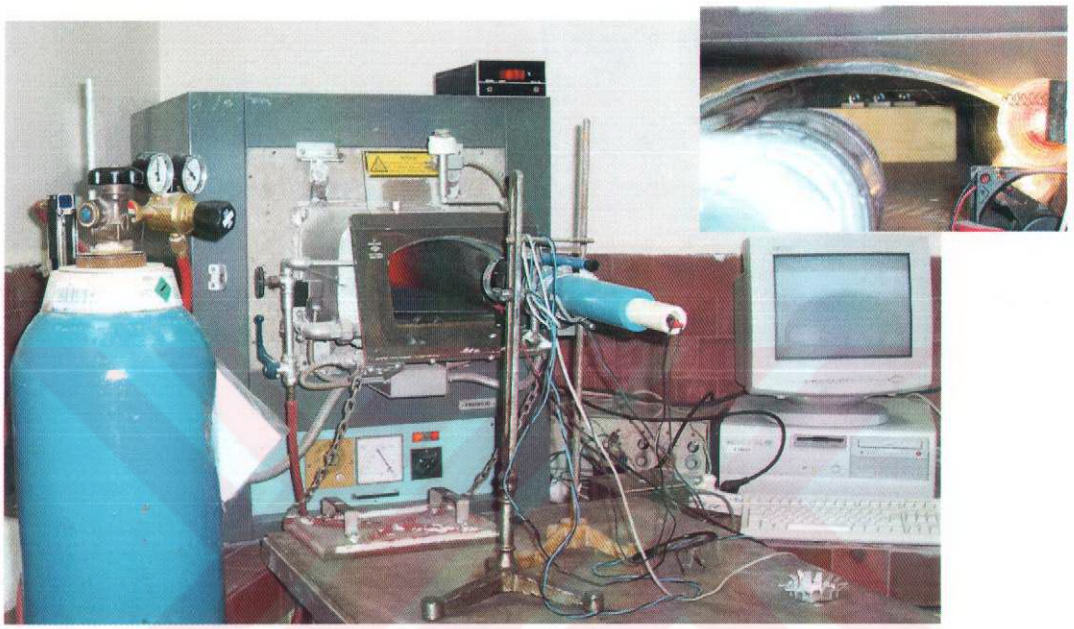
oluşan gazlaşma reaksiyonu hızlanmaktadır. Deneye 123.838 mg olarak başlayan örneğin ağırlığı 700°C de 124.172 mg 'a artmış ardından dekarbürizasyon nedeniyle azalarak 972°C 'de 123.892 mg değerine gelmiştir.




**Şekil 13.44:** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin TG-DTA analizi

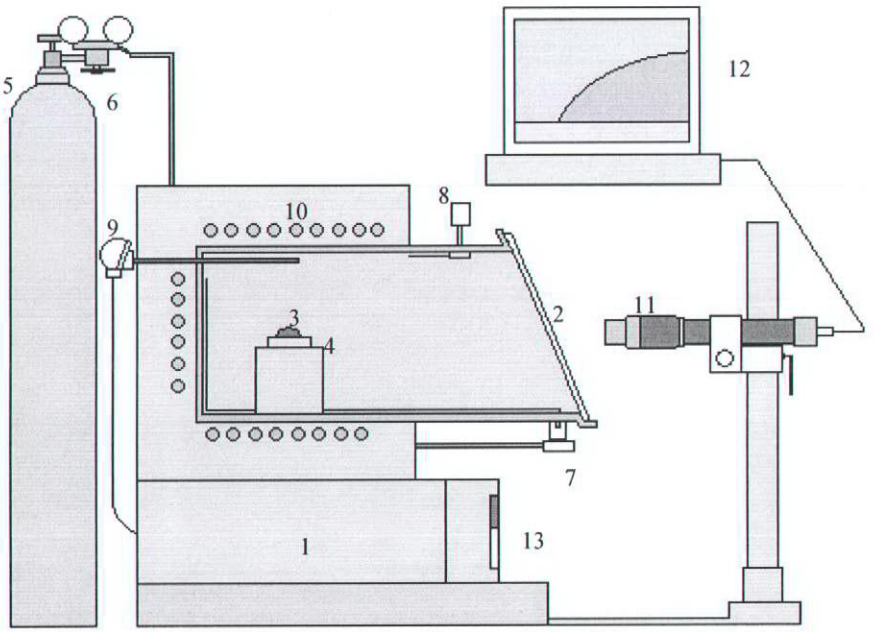
### 13.3.3 Metal-Cam Yüzey Islatma Deneyleri ve Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda, ergimekte olan cam ile yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir ve borlama ve nitrokarbürleme işlemi uygulanmış alaşımlı dökme demir örnekler arasında oluşacak ıslatma açılarının belirlenmesi amacıyla, Şekil 13.45 'de resmi verilen atmosfer kontrollü tünel fırın ve görüntüleme sistemi kullanılmıştır.



**Şekil 13.45:** Deneylerde kullanılan katı sıvı gaz sisteminde oluşan ıslatma açılarının ölçümlerini belirlemek amacıyla oluşturulmuş atmosfer kontrollü deney düzeneğine ait fotoğraf.

Tünel tip fırın Hereaus marka elektrik rezistans ısıtmalı fırındır. Görüntüleme sisteminde bilgisayara bağlı bir TV kartı ile kumanda edilen, pentacon marka teleobjektife bağlanmış bir CMOS kamera kullanılmıştır.




1. Atmosfer Kontrollü Tünel Fırın
2. Temper Cam Panel
3. Cam Kürecik
4. Örnek Metal
5. İnert Gaz
6. Manometre
7. Fırın Atmosfer Gazı Girişii Borusu
8. Fırın Atmosfer Gazı Çıkış Borusu
9. Termalçift
10. Direnç Isıtıcı
11. Kızılötesi Makro Kamera
12. Görüntü Kaydedici Bilgisayar
13. Fırın Kontrol Ünitesi

**Şekil 13.46:** Deneylerde kullanılan katı sıvı gaz sisteminde oluşan ıslatma açılarının ölçümlerini belirlemek amacıyla oluşturulmuş atmosfer kontrollü deney düzeneği ve bileşenleri.

Hazırlanan yüzey işlemsiz, borlanmış ve nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneklerin üzerine yerleştirilen 10mm çapındaki küresel cam örneklerle atmosfer kontrollü fırında 1050°C 'ye kadar ısıtılarak elde edilen görüntüler kaydedilmiştir. Görüntü kayıtları 500°C 'den itibaren 50°C 'lik adımlarla ısıtılan fırında ve her adımda 20 dakika bekleme süresi sonunda kaydedilmiştir. Fırın ısıtma hızı dakikada 10°C kadardır. Elde edilen görüntüler üzerinden Corel Draw 10 (version 10.410) isimli grafik programında "dimension tool" menusu yardımıyla ilgili açı değeri ölçülmüştür. Yapılan açı ölçümleri kaydedilen görüntünün netliğine bağlı olarak ± 2° farklılıklar gösterebilir.

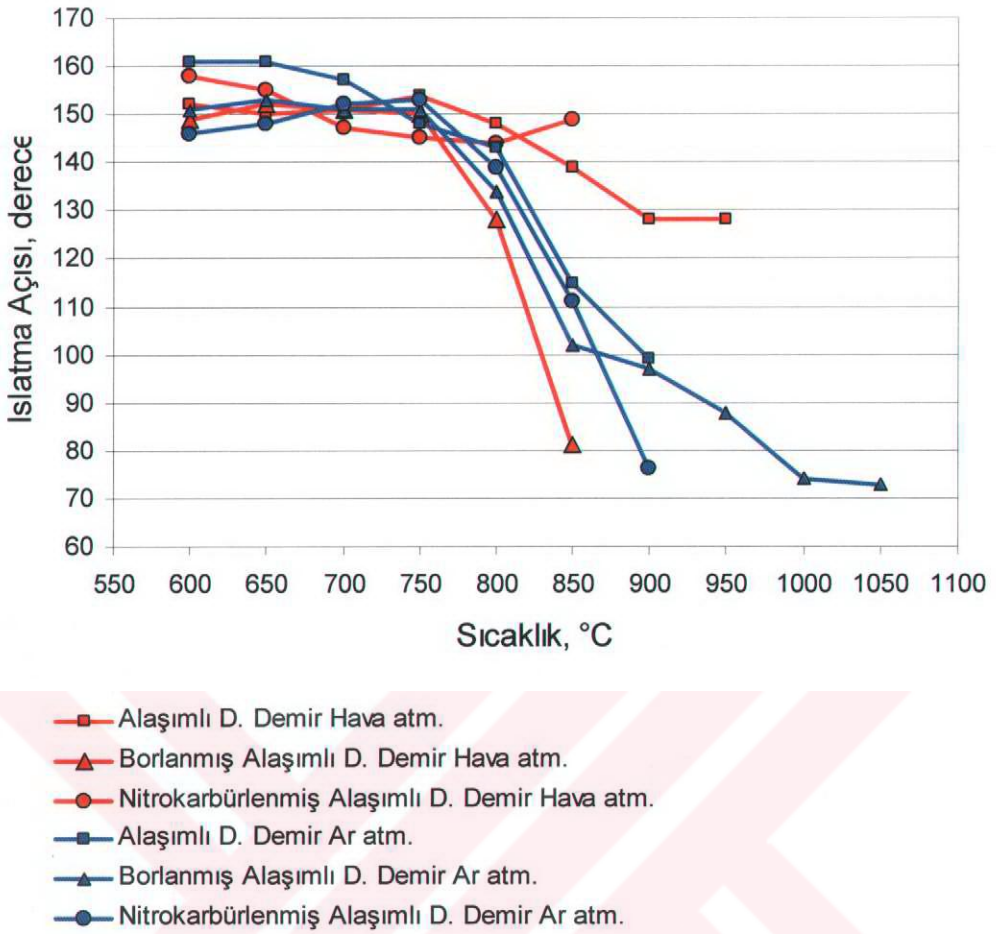
Yapılan deneyler, normal hava atmosferi koşullarında ve 1 atm basıncında Ar inert gaz atmosferi altında iki farklı ortam koşullarında yapılmıştır. Deneyler sonunda elde

edilen ıslatma açısı değerlerinin sıcaklık ve ortam atmosferi ile değişimi Tablo 13.6 'da, aynı değerlerden oluşturulmuş diyagram Şekil 13.47 'de verilmiştir.

**Tablo 13.6:** Üç farklı örneğin ıslatma açısı ölçümlerinde elde edilen açı değerleri.

| Sıcaklık, °C | Islatma Açısı, derece | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Alaşımlı D. Demir | | Borlanmış Alaşımlı D. Demir | | Nitrokarbürlenmiş Alaşımlı D. Demir | |
| | Hava Atmosferi | Ar Atmosferi | Hava Atmosferi | Ar Atmosferi | Hava Atmosferi | Ar Atmosferi |
| 600 | 152 | 165 | 149 | 151 | 158 | 146 |
| 650 | 150 | 161 | 152 | 153 | 155 | 148 |
| 700 | 151 | 157 | 151 | 151 | 147 | 152 |
| 750 | 154 | 148 | 150 | 151 | 145 | 153 |
| 800 | 148 | 143 | 128 | 134 | 144 | 139 |
| 850 | 139 | 115 | 81 | 102 | 149 | 111 |
| 900 | 128 | 99 | Köpürme | 97 | Köpürme | 76 |
| 950 | 128 | Köpürme | Köpürme | 88 | Köpürme | Köpürme |
| 1000 | Köpürme | Köpürme | Köpürme | 74 | Köpürme | Köpürme |
| 1050 | Köpürme | Köpürme | Köpürme | 73 | Köpürme | Köpürme |

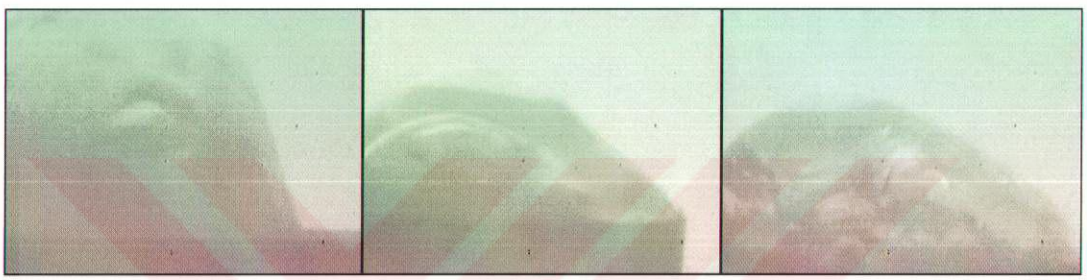
Elde edilen ölçümlere ait görüntüler Şekil B.37–Şekil B.55 'de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda belirli sıcaklıklara ulaşıldığında dökme demir üzerine yerleştirilmiş cam küre deney örneğinden sağlıklı olarak ıslatma açısı ölçümü yapılamayacak şekilde meydana gelen köpürme ve gaz çıkışları gözlenmiştir. Köpürmelerin meydana geldiği sıcaklıklar Tablo 13.6 'da köpürme olarak belirtilen sıcaklık değerleridir.




**Şekil 13.47:** Örneklerin farklı fırın atmosferlerinde ıslatma açılarının sıcaklıkla değişimi.

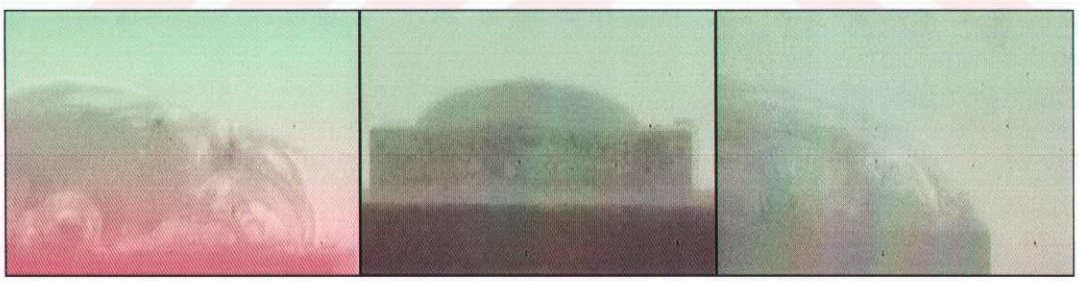
Islatma açılarının belirlenmesinde kullanılan dökme demir örnekleri içerisinde sadece yüzeyi borlanmış alaşımlı dökme demir, inert gaz atmosferi şartlarında, cam kürede herhangi bir gaz çıkışı veya köpürme oluşturmadan 1050°C sıcaklığa kadar ulaşmıştır (Şekil 13.49). Bu sıcaklıkta ölçülen ıslatma açısı 73° olarak ölçülmüştür. Aynı örneğin üzerindeki cam küre, normal hava atmosferi koşullarında 850°C 'de ıslatma açısı ölçülemeyecek şekilde köpürmüştür (Şekil 13.48). İlgili tablo, grafik ve resimlerden görüleceği gibi, yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demir hariç, hava atmosferi koşullarında yapılan deneylerde camın köpürmeye başladığı sıcaklıklar inert gaz atmosferindeki sıcaklıklardan daha düşüktür. Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirin bu farklı davranışı bu sıcaklıklarda meydana gelen dekarbürizasyonun yüzeyde koruyucu tabaka oluşturmasından kaynaklanmış olabilir[27]. Argon inert gaz atmosferinde camda meydana gelen köpürmeleri

oluşturan gaz çıkışlarına sadece dökme demir ve cam arasında meydana gelen reaksiyonlar neden olurken, oksitleyci hava atmosferi altında meydana gelen gaz çıkışlarına havanın oksijeni ile gerçekleşen reaksiyonlar da katılmaktadır. Örneklerde meydana gelen köpürme ile birlikte oluşan gazlaşma sonucunda cam, yüzeye yayılacak şekilde hareket etmekte ve özellikle hava atmosferi şartlarında 1000°C 'den itibaren gazlaşmanın hızlanması ile cam yüzeye tamamen yayılmaktadır. Şekil 13.48 'de hava atmosferi şartlarında gaz çıkışlarının olduğu deney sonuçlarının fotoğrafları ve Şekil 13.49 'da inert atmosfer şartlarında gaz çıkışının görülmediği borlanmış dökme demirle yapılan deneye ve gaz çıkışı meydana gelen diğer örneklerle yapılan deneylere ait fotoğraflar görülmektedir.



(a) (b) (c)

**Şekil 13.48:** Hava atmosferi şartlarında yapılan ıslatma deneylerinde gazlaşma oluşumu ve yayılma a) alaşımlı dökme demir 1000°C, b) borlanmış alaşımlı dökme demir 850°C, c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir 1000°C.



(a) (b) (c)

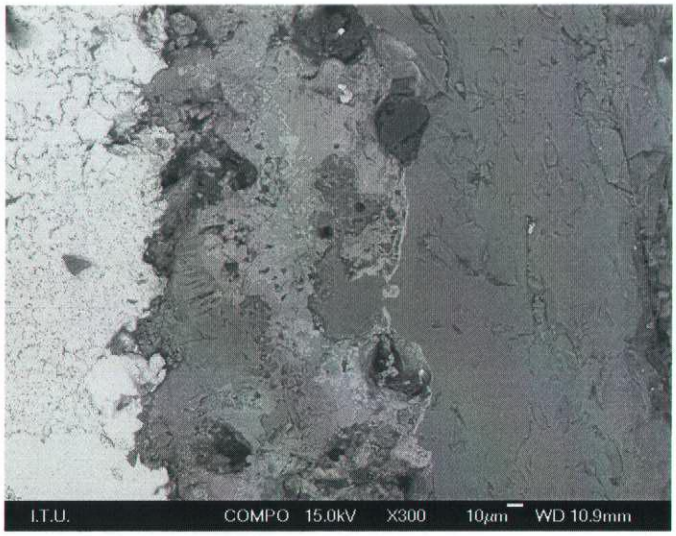
**Şekil 13.49:** Argon gaz atmosferi şartlarında yapılan ıslatma deneylerinde, gazlaşma oluşumu ve yayılma a) alaşımlı dökme demir 1000°C, b) borlanmış alaşımlı dökme demir 1050°C (gazlaşma yok), c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir 1000°C.

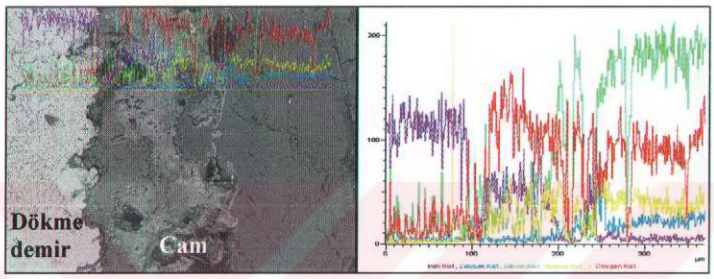
### 13.3.4 Metal–Cam etkileşimlerinin kimyasal analizlerle belirlenmesi

Metal-cam etkileşmelerinin taramalı elektron mikrokobu ile incelemesinde, alaşımlı dökme demire ait örnek, deneylerde kullanılan cam örnek ile temas halinde, normal hava şartında 950°C 'de 1 saat süre ile fırında bekletildikten sonra EDS analizleri ile incelenmiştir. Ergimiş cam-dökme demir arayüzeyinden bir kesit alınarak metalografik olarak hazırlanmış ve yüzeyi karbon kaplanarak çizgisel EDS taraması yapılmıştır. Elde edilen element analizlerinde metal-cam arayüzeylerinden itibaren cam içine doğru demir difuzyonunun meydana geldiği belirlenmiştir. Bu sonuç cam-metal arayüzeyde meydana gelen birleşmenin, demirin cama geçişi ile oluşan difuzyondan kaynaklanan kimyasal bağ yapısında olduğunu göstermektedir. Bu bulgular bölüm 10.2 'de ayrıntılı olarak kimyasal süreci irdelenen demir ve cam bileşenleri arasındaki kimyasal tepkimelerle açıklanabilir.

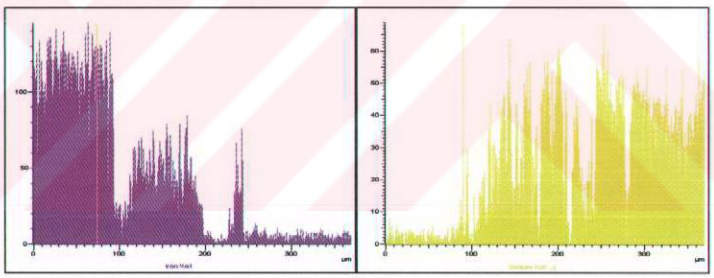
Islatma açılarının belirlenmesine yönelik olarak yapılan çalışmalarda, belirli sıcaklıklarda dökme demir-cam arayüzeyinden gaz çıkışlarının meydana gelmesi (köpürmeler) bu sıcaklıklardaki bekleme süreleri içerisinde gaz çıkışı olan reaksiyonların meydana geldiğini göstermiştir. Bu sonucun ve Şekil 13.50 'de verilen cama demir geçişinin belirlenmesinin ardından, cam-dökme demir temas sisteminin 10.1-10.20 nolu eşitliklerle verilen reaksiyonlarla tanımlanan demir, oksijen ve sodyumun oluşturdukları reaksiyonlarla irdelenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır.

5x20x25 mm 'lik plakalar halindeki borlanmış, nitrokarbürlenmiş ve yüzey işlemsiz dökme demir örnekler, üzerlerine yerleştirilen 4x4x4x mm 'lik kare kesitli cam örnekler ile birlikte, 750°C 'ye ısıtılmış atmosfer kontrollü fırında alümina tüp içerisinde 30, 60 ve 90 dakika bekletilmişlerdir. Deneylerde, dökme demir örneklerle cam arasında meydana gelen etkileşmenin, havanın oksijeninden etkileneceği göz önünde tutularak, fırın atmosferinde inert Ar gazı kullanılmıştır. Cam örnekler, diğer deneylerde kullanılan cam örneklerle aynı yapıdaki soda-kreç-silis ambalaj camından elmas diskte kesilerek hazırlanmışlardır.

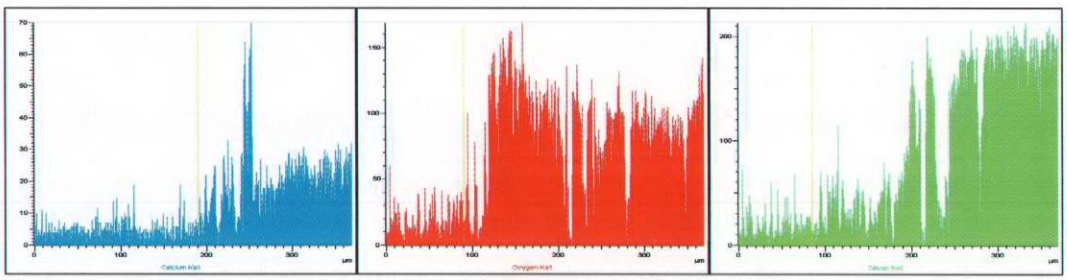



(a) (b)



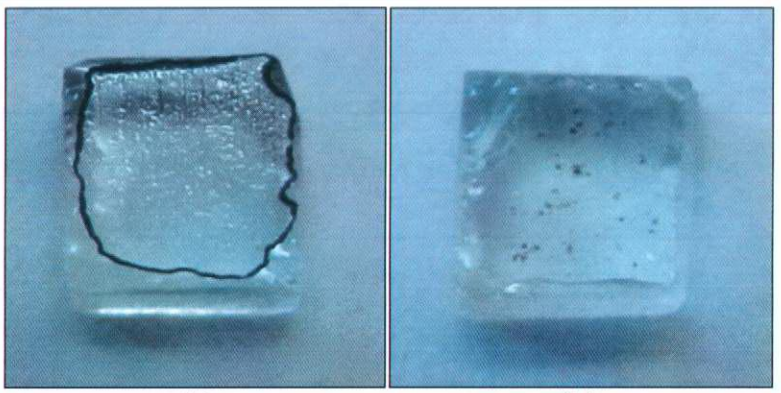
(c) (d)



(e) (f) (g)

**Şekil 13.50:** Normal hava atmosferinde 950°C de 1 saat süre ile temas halinde bekletilen alaşımlı dökme demir-cam örneklerin kesitinden alınan SEM fotoğrafı ve çizgisel EDS analizileri, a) EDS analiz çizgisi b)Toplu elementel analiz sonucu, c) Fe, d) Na, e) Ca, f) O, g)Si

Deneylerin sonunda örnekler, fırın içerisinde Ar gaz atmosferinde soğutulmuştur. Dökme demir yüzeyinden kolaylıkla ayrılan cam örneklerin dökme demirle temas yüzeylerinde bazı kirlenmelerin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 13.51).



(a) (b)

**Şekil 13.51:** Ar atmosferinde 750°C 'de alaşımlı dökme demirle temas halinde olan cam örneğin yüzeyindeki kirlenme.a) yüzey işlemsiz b) borlanmış

Yüzeylerinde metal kirlenmeleri oluşan örneklerde toplam Fe element analizleri yapılarak cama temas eden farklı yüzey işlemi yapılmış dökme demirden cama Fe geçişleri belirlenmiştir. Kimyasal analizler Perkin-Elmer 1100-B atomik absorbsiyon cihazında yapılmıştır. Buna göre 750°C 'de Ar atmosferinde üç farklı örnek metalin farklı sürelerde camla teması sonucu camda bulunan demir miktarları Tablo 13.7' de verilmiştir.

**Tablo 13.7:** 750°C 'de Ar atmosferinde yüzey işlemsiz, borlanmış ve nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin farklı sürelerle camla teması sonunda camda bulunan Fe miktarları.

| Örnekler | $Fe_{Toplam}$, % ağırlıkça | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Başlangıç değeri | 30 dakika sonunda | 60 dakika sonunda | 90 dakika sonunda |
| Yüzey işlemsiz alaşımlı d. demir ile temasdaki cam | 0.11 | 0,17 | 0,23 | 0,29 |
| Borlanmış alaşımlı d. Demir ile temasdaki cam | 0.11 | 0,13 | 0,15 | 0,15 |
| Nitrokarbürlenmiş alaşımlı d. Demir ile tamasdaki cam | 0.11 | 0,19 | 0,20 | 0,23 |

Elde edilen $Fe_{toplam}$ analiz sonuçlarında tüm örneklerde demirin cam bünyesine kimyasal reaksiyonlar uyaraınca difüze olduğu anlaşılmaktadır. Analiz sonuçlarına göre borlanmış dökme demirden cama demir geçişi diğerlerine göre daha düşüktür.

# 14. SONUÇLAR VE GENEL İRDELEME

Deneylerde kullanılmak üzere, 575°C 'de vakum fırınında %45 $NH_3$, %50 $N_2$, %5 $CO_2$ gaz karışımı ile iki kademeli nitrokarbürleme işlemleri uygulanarak hazırlanan, A tipi dökme demir örneğin yüzey sertlik değeri ve sert tabaka kalınlığı alaşımlı dökme demire göre daha yüksektir. Her iki örnekte de sertlik değerleri ve sertlik derinlikleri artan işlem süreleri ile artmaktadır (Şekil 13.4-Şekil 13.8). Örneklere ait mikroyapı incelemelerinde yüzeylerinde oluşan sert tabakanın grafit lamelleri ile kesintiye uğrayarak süreksizlik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 13.4, Şekil 13.5).

A tipi gri dökme demir ve alaşımlı gri dökme demir örneklere 580°C 'de akışkan yataklı fırında %55 $N_2$, %43 $NH_3$, %2 $C_3H_8$ gaz karışımında 6 saat süre ile uygulanan nitrokarbürleme işlemleri sonucunda alaşımlı dökme demir örnekte A tipi dökme demir örneğe göre daha yüksek yüzey sertliği değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 13.11).

Akışkan yataklı fırında ve vakum fırınında nitrokarbürizasyon işlemleri gören örneklerin sert tabaka derinlikleri karşılaştırıldığında, en yüksek sertlik derinliği değerlerine akışkan yataklı fırında 6 saat süre ile uygulanan nitrokarbürleme işlemi ile ulaşılmıştır (Tablo 13.5).

Ar gaz atmosferinde 900°C 'de 6 saat süre ile uygulanan borlama işlemleri sonunda A tipi dökme demir ve alaşımlı dökme demir örneklerde ulaşılan sert tabaka derinlikleri birbirine yakındır. Alaşımlı dökme demirde oluşan yüzey sertliği değeri A tipi dökme demir örneğe göre daha yüksektir (Şekil 13.12-Şekil 13.14).

Cam ambalaj üretimi koşullarına benzer şartlar oluşturularak, yüzey işlemsiz, borlanmış ve nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirlerin yüzey performanslarının belirlendiği deneylerde yüzeyi borlanmış A tipi gri dökme demir örneğin deney süresince mikroskobik incelemelerinde, iri grafit lamellerinin yüzeye açıldığı bölgelerde yoğun aşınmalar oluştuğu belirlenmiştir. Yapılan mikroskop ve stereo mikroskop çalışmalarında özellikle görece büyük grafit lamellerinin yüzeye açıldığı

bölgelerde, yüksek sıcaklıkta yanarak veya ergimiş camla temas sırasında yüzeyden koparak grafitsizleşmiş oyukların oluşmasının, ilerleyen safhalarda bu bölgelerde camla temas sırasında adhezif karakterli aşınmaların meydana geldiği, ergimiş camın adhesif olarak yüzeyden malzeme kaybına yol açtığı belirlenmiştir. Ayrıca x-ışınları çalışmalarında başlangıç yüzeyinde FeB ve $Fe_2B$ olarak iki farklı borür tabakasının olması, özellikle kırılgan yapıdaki FeB fazının bulunduğu yüz bölgesinde borür tabakasından ayrılmalara yol açtığı görülmüştür (Şekil 13.18-c ve d). Aynı zamanda örneğin camla teması anında oluşan mekanik gerilimler hasar oluşumunu hızlandırmaktadır. Yüzey sertlik değerleri, deneysel süreç içerisinde özellikle yüzeyde düşmektedir.

Borlanmış alaşımlı dökme demirin deney sonunda yüzey özelliklerini bölgesel küçük hasarlar dışında koruyabildiği belirlenmiştir. Borlanmış alaşımlı gri dökme demir örnekte oluşan aşınma, borlanmış A tipi dökme demir örnekten farklı olarak, daha az oluşmuş ve bölgesel olmayarak tüm yüzeyde daha homojen bir karakter göstermiştir (Şekil B.7-Şekil B.12). Bu durum, borlanmış A tipi örnekte meydana gelen hasarlar göz önünde tutulduğunda, grafit yapısının daha ince olmasının dökme demir kalıp malzemelerin aşınma direncini geliştirdiği yönündeki bilgileri doğrulamaktadır. İri grafitlerin bulunduğu yapılarda borlamanın yüzey özelliğini iyileştirici etkisinin yüzeydeki grafit bölgeleri ve civarının tercihli olarak aşınması nedeniyle geri planda kaldığı belirlenmiştir. Isıl gerilmeler ve sıcak cama temasla oluşan gerilmelerin hasar oluşumundaki ikincil neden olduğu anlaşılmaktadır. Oluşan mikro çatlaklar, adhesif aşınmada yüzeyden malzeme kaybını hızlandıran kırılma ve ayrılmalara neden olmaktadır.

Borlanmış A tipi ve borlanmış alaşımlı dökme demirin performans deneyleri sonunda, yüzeyinde uygulanan x–ışınları difraksiyon analizinde yüzeyde $Fe_2B$ fazının bulunduğu belirlenmiştir. Bu durum başlangıçta yüzeyde bulunan FeB fazının performans deneyleri süresince bölgesel aşınmalarla yüzeyden ayrılmasının yanı sıra bor difuzyonuna bağlı olarak yüzeyde $Fe_2B$ fazının oluştuğunu göstermektedir. Borlanan metalin yüzeylerinde artan sıcaklıklarla FeB fazının azaldığı, $Fe_2B$ fazının arttığı bilinmektedir. Borlama işlemlerinden hemen sonra difuzyon tavlaması olarak adlandırılan uygulama ile yapılan homojenleştirme işlemi sonucunda FeB fazı, bor difüzyonu ile $Fe_2B$ fazına dönüşerek, borür tabakasının kırılganlığı azaltılabilmektedir[51,52].

Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin cam–metal yüzey temas deneyleri sonunda yüzeylerinin hızlı olarak oksitlendiği SEM ve x-ışınları analizlerinde belirlenmiştir (Şekil B.26, Şekil 13.33, Şekil 13.34). Oluşan oksitli tabaka kırılmalarla yüzeyden koparak ayrılmakta ve yüzey sertlik değerleri hızla düşmektedir. Oluşan oksit tabakasının aşınmasına paralel olarak oksit tabaka kalınlığı değişerek yüzey düzgünlüğü gittikçe azalmaktadır.

Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirde performans deneyleri süresince oluşan hasarlar, oksidasyon ve ısıl yorulmanın bir arada olduğu hasarlardır (Şekil B.19-Şekil B.21, Şekil B.27). Yüzeyde, ilerleyen oksitlenme ile poroz yapıda yoğun oksit fazları oluşmaktadır. Ayrıca yapılan incelemelerde yüzeyde oluşan hasar içeresinde köşe bölgelerine yakın alanlarda ısıl yorulma oluşumunu gösteren hasarlar belirlenmiştir. Yüzeyin genel yapısının oksitlenmiş bir yapı olması, bazı bölgelerde ısıl yorulmanın da oksidasyon ile birlikte yüzey hasarı oluşturduğunu göstermektedir.

Yaklaşık 800 °C sıcaklıklardaki lapaması bir eriyik halde olan cam yüzeyi yaklaşık 400 °C 'lere kadar soğumuş olan kalıp malzemesiyle temas ettiğinde, yüzey bölgesinde cam kısmen daha viskoz hale gelmektedir. Kalıp metalinde yüzey bütünlüğünün bozulduğu mikro boşluklar, çizikler, kopmuş grafit bölgeleri gibi pürüzlülüğün bulunduğu bölgelerde cam, boşluklara nüfuz ederek, soğuyarak katılaşmaktadır. Kalıp metalinin cam yüzeyinden ayrıldığı anda ise, boşluk içlerinde katılaşan cam, yüzeyden tabakalar halinde parçalar koparak adhesif aşınmaya neden olmaktadır. Deneylerde kullanılan cam örneklerin yüzeyinde yapılan mikroskop incelemelerinde, cam yüzeyinde metaloksit kalıntıları belirlenirken, metalik malzeme yüzeyinde de, oluşan hasarlarlı bölgelere penetre olarak yapışmış cam kalıntılarının belirlenmesi, adhesif aşınmanın meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 13.23).

Performans deneylerinde borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin yüzey sertliklerini ve yapısal özelliklerini uzun sürelerde koruyabildiği belirlenmiştir. Yapılan TG-DTA analizlerinde borlanmış alaşımlı dökme demirin yüksek sıcaklıklarda, yüzey işlemsiz dökme demirden daha hızlı bir oksitlenme davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Özellikle 400°C 'lerde başlayan oksitlenmenin 780°C 'lerde oldukça hızlanması, alaşımlı dökme demir kalıp malzemesinin

borlanması ile elde edilen kalıp ömrünü arttıran iyileşme etkisinin yüksek sıcaklıklara çıkıldığında kaybolacağını göstermektedir.

TG-DTA analizlerine paralel olarak, borlanmış alaşımlı dökme demir örneklerin 700°C 'de hava atmosferi şartlarında 30 dakika bekletildikten sonra yüzeylerinde yapılan x-ışını analizlerinde $FeBO_3$ fazının oluştuğu belirlenmiştir (Şekil B.28). Aynı öreneklerin 800°C 'de Ar + hava gaz karışımında 30 dakika bekletildikten sonra yüzeylerinde oluşan parlak camsı görünümdeki yapının, yapılan SEM ve EDS analizlerinde bor oksitler olduğu belirlenmiştir (Şekil 13.39). Yüzeydeki bu oluşumlar kalıp metalininin yüzeyinde koruyucu etki yapabilirler. Erdemir ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, camsı $B_2O_3$ yapısının sıcaklığa bağlı olarak yüzeylerin kayganlığını arttırıcı etki yaptığı belirtilmiştir[57]. Erdemir ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada, $B_2O_3$ 'ün açık hava atmosferinde havanın nemi ile kendiliğinden reaksiyona girerek opak görünümlü $H_3BO_3$ yapısını oluşturduğunu ve yüzeyde sürtünmeyi azalttığını belirtilmişlerdir[58]. Parlak camsı görünümden opak görünüme değişim ilgili örneklerde de izlenmiştir.

Ayrıca Nitrokarbürlemiş alaşımlı dökme demir örneklerin yüksek sıcaklıklarda hızla oksitlenerek yüzeyde kalın bir demir oksit tabakasının oluştuğuna ilşkin bulgulara paralel olarak TG-DTA analizlerinde yüzeyde hızlı olarak meydana gelen oksitlenmeye ilişkin veriler elde edilmiştir. Nitrokarbürlenmiş dökme demir kalıp malzemlerinin borlanmış örnekte olduğu gibi oksitlenmeye karşı direncinin düşük olduğu anlaşılmıştır (Şekil 13.44).

Örneklerin farklı sıcaklıklarda cam ile ıslanma özelliklerinin irdelendiği çalışmalarda havanın oksijeninin arayüzeyde oluşan gazlaşma ve cam köpürmesini etkilediği izlenmiştir. İnert Ar atmosferinde yüzeyi borlanmış alaşımlı dökme demir ile yapılan deneyde camın yüzeyi ıslatmasına karşın, gaz çıkışı ve camda köpürmenin meydana gelmemesi, arayüzeyde gaz çıkışına neden olacak herhengi bir reaksiyonun meydana gelmediğini göstermektedir. Bunun yanısıra normal hava atmosferinde aynı örnekte 850°C gibi düşük bir sıcaklıkta gazlaşma ve camda köpürme meydana gelmiş olması reaksiyon süreçlerinde havanın oksijeninin oldukça etkin olduğunu göstermektedir (Şekil 13.48, Şekil 13.49). Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demir hariç, hava atmosferi koşullarında yapılan deneylerde camın köpürmeye başladığı sıcaklıklar inert gaz atmosferindeki sıcaklıklardan daha düşüktür. Argon inert gaz atmosferinde

camda meydana gelen köpürmeleri oluşturan gaz çıkışlarına sadece dökme demir ve cam arasında meydana gelen reaksiyonlar neden olurken, oksitleyci hava atmosferi altında meydana gelen gaz çıkışlarına havanın oksijeni ile gerçekleşen reaksiyonlar da katılmaktadır. Oluşan gazlaşma sonucunda cam, yüzeye yayılacak şekilde hareket etmekte ve özellikle hava atmosferi şartlarında 1000°C 'den itibaren gazlaşmanın hızlanması ile cam yüzeye tamamen yayılmaktadır.

Argon gaz atmosferinde alaşımlı dökme demir ile temas halinde yüksek sıcalıkta bekletilen camda yapılan analizlerde, zamana bağlı olarak metal-cam arayüzeyinden cama demir geçişleri olduğu belirlenmiştir (Şekil 13.50,Şekil 13.51). Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğe geçen demir miktarları diğer örneklere göre oldukça düşüktür (Tablo 13.7).

## 15. GENEL SONUÇLAR

1. Vakum fırınında 575 °C 'deki nitrokarbürleme işlemlerinde, A tipi alaşımsız dökme demirde yüzey sertlik değeri ve sert tabaka kalınlığı alaşımlı dökme demire göre daha yüksektir. Sertlik değerleri ve sertlik derinlikleri artan işlem süreleri ile artmaktadır. Yüzeylerde oluşan sert tabaka grafit lamelleri ile kesintiye uğrayarak süreksizlik göstermektedir.

2. Akışkan yataklı fırında 580°C 'deki nitrokarbürleme işlemlerinde alaşımlı dökme demirde A tipi dökme demire göre daha yüksek yüzey sertliği değerlerine ulaşılmıştır.

3. Ar gazı atmosferinde 900°C 'de uygulanan borlama işlemleri ile A tipi dökme demir ve alaşımlı dökme demirlerde ulaşılan sert tabaka derinlikleri birbirine yakındır. Alaşımlı dökme demirde oluşan yüzey sertliği değeri A tipi dökme demire göre daha yüksektir.

4. Cam ambalaj üretimi koşullarına benzer koşullarda, yüzeyi borlanmış A tipi gri dökme demirde, iri grafit lamellerinin yüzeye açıldığı bölgelerde yoğun aşınmalar oluşmaktadır. Özellikle grafit lamellerinin yüzeye açıldığı bölgelerde, yüksek sıcaklıkta yanarak veya ergimiş camla teması sırasında yüzeyden koparak grafitsizleşmiş oyukların oluşması, kalıp yüzeyinde adhezif karakterli aşınmalarla malzeme kaybına yol açmaktadır.

5. Yüzeyi borlanmış A tipi gri dökme demirin başlangıç yüzeyinde FeB ve $Fe_2B$ olarak iki farklı borür tabakasının olması, özellikle kırılgan yapıdaki FeB fazının bulunduğu yüz bölgesinde borür tabakasından ayrılmalara yol açmaktadır. Metal yüzeyinin camla teması anında oluşan mekanik gerilimler hasar oluşumunu hızlandırmaktadır.

6. Yüzey işlemi yapılmış dökme demirlerde yüzey sertlik değerleri, cam ambalaj üretimi koşullarına benzer koşullardaki deney süreçlerinde, düşmektedir.

7. Cam ambalaj üretimi koşullarına benzer koşullardaki deneylerin sonunda, grafit yapısı daha ince olan borlanmış alaşımlı dökme demir, yüzey özelliklerini, bölgesel küçük hasarlar dışında, borlanmış A tipi dökme demirden ve nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirden farklı olarak, koruyabilmiştir.

8. Isıl gerilmeler ve cama temasla oluşan gerilmeler, hasar oluşumunda ikincil etki olarak, mikro çatlaklar oluşturmakta ve adhesif aşınmada yüzeyden malzeme kaybını hızlandıran kırılma ve ayrılmalara neden olmaktadır.

9. Borlanmış A tipi ve borlanmış alaşımlı dökme demirde, başlangıçta yüzeyde FeB fazı varken, cam ambalaj üretimi koşullarına benzer koşullardaki performans deneyleri sonunda, aşınmalarla yüzeyden ayrılmaların yanı sıra bor difuzyonuna bağlı olarak, yüzeyde $Fe_2B$ fazı vardır.

10. Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin yüzeyleri cam–metal yüzey temasları ile hızla oksitlenmekte, oluşan oksitli tabakalar kırılarak yüzeyden ayrılmakta ve yüzey düzgünlüğü azalmaktadır.

11. Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirde performans deneyleri süresince oluşan hasarlar, oksidasyon ve ısıl yorulmanın bir arada olduğu hasarlardır Yüzeyde, ilerleyen oksitlenme ile poroz yapıda yoğun oksit fazları oluşmaktadır.

12. Dökme demirlerde yüzeyde oluşan, mikro boşluklar, çizikler, kopmuş grafit bölgeleri gibi hasarların ergimiş camın penetre olduğu boşlukları oluşturması sonucunda, yüzeylerde adhesif aşınma meydana gelmektedir. Cam örneklerin yüzeyine kalıp metalinden, adhesif aşınma ile, metaloksit kalıntıları geçmekte ve cam yüzeyini kirletmektedir.

13. Cam ambalaj üretimi koşullarına benzer koşullardaki performans deneylerinde borlanmış alaşımlı dökme demir, yüzey sertliğini ve yapısal özelliklerini uzun süre korurken, TG-DTA analizleri, yüzey işlemsiz dökme demirden daha hızlı oksitlendiğini göstermiştir. Özellikle 400°C 'lerde başlayan oksitlenme 780°C 'lerde oldukça hızlanmaktadır. Borlama ile elde edilen kalıp ömrünü arttıran iyileşme etkisi yüksek sıcaklıklara çıkıldığında kaybolmaktadır.

14. Borlanmış alaşımlı dökme demir örneklerin, 700°C 'de hava atmosferi şartlarında ve 800°C 'de Ar + hava gaz karışımında 30 dakika bekletildikten sonra yüzeylerinde,

koruyucu özellik sağlayan, sıra ile, $FeBO_3$ ve parlak camsı görünümde bor oksitler oluşmuştur.

15. Nitrokarbürlemiş alaşımlı dökme demirler, yüksek sıcaklıklarda hızla oksitlenerek yüzeylerinde kalın bir demir oksit tabakası oluşturmaktadır. Nitrokarbürlemiş alaşımlı dökme demirlerin oksitlenmeye karşı dirençleri düşüktür.

16. Cam metal temasında oksijen, arayüzeyde gazlaşmaya ve camın köpürmesine neden olmaktadır. İnert Ar atmosferinde cam, borlanmış alaşımlı dökme demir yüzeyini ıslatmasına karşın, gaz çıkışı ve camda köpürmeye neden olacak reaksiyonlar oluşmamaktadır.

17. Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirde hava atmosferi koşullarında yapılan deneylerde camın köpürmeye başladığı sıcaklıklar inert gaz atmosferindeki sıcaklıklardan daha düşüktür.

18. Argon gaz atmosferinde alaşımlı dökme demir ile temas halinde yüksek sıcalıkta, zamana bağlı olarak metal-cam arayüzeyinden cama demir geçişleri olmaktadır. Borlanmış alaşımlı dökme demirden cama demir geçişi yüzey işlemsiz dökme demirden ve nitrokarbürlenmiş dökme demirden daha azdır.

## KAYNAKLAR


[1] **ASTM–C162–04,** 2004. Standard Terminology of Glass and Glass Products, *American Society for. Testing and Materials*, United States.

[2] **Robertson, G. L.,** 1993. Food Packaging: Principles and Practice, Marcel Dekker Inc., New York.

[3] **Turkdogan, E. T.,** 1983. Physicochemicalproperties of molten slags and glasses, The metals society., London.

[4] **Kuşculuoğlu, S., Yücesoy, D. ve Engin. S.,** 1993. Cam Teknolojisine Giriş I. Cilt, Eğitim Müdürlüğü Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş., İstanbul

[5] **Böse, N., Klingenberg, G and Meerlender, G.,** 2001. Viscosity measurement of glass melts – certification of reference material, *Glastechnische Berichte Glass Science and Technology,* **74,** 115-126.

[6] **ISO–7884,** 1987. Glass - Viscosity and Viscometric Fixed Points Parts 1 to 8 *International Organization for Standardization (ISO),* Switzerland.

[7] **Anadolu Cam Sanayii A.Ş.**, 2005. Ürünler kataloğu, Şişeler 515775,internet sitesi http://www.anadolucam.com.tr/pop_urunler/title_newt1.gif2001

[8] **Kuşculuoğlu, S., Yücesoy, D. ve Engin. S.,** 1993. Cam Teknolojisine Giriş II. Cilt, Eğitim Müdürlüğü Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş., İstanbul.

[9] **Kabartay, R.,** 1980. Cam Teknolojisi İngilizce-Türkçe Teknik Sözlük, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş., İstanbul.

[10] **Sarwar, M. and Armitage, A.W.,** 2003. Tooling requirements for glass container production for the narrow neck press and blow process, *Journal of Materials Processing Technology,* **139,** 160-163.

[11] **Erinç. N.,** 1986. Cam kalıp malzemeleri (dökme demirler), Araştırma Müdürlüğü Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.

[12] **Ensor. T. F.,** 1990. Mould Materials, *Glass Technology,* **31**, 85-88.

[13] **Ensor. T. F.,** 1978. Mould Materials, *Glass Technology,* **19**, 113-119.

[14] **Brauns. E., Paty. J.,** 1999. Finite element calculation of thermomechanical components for press and blow moulds, *Glass Technology,* **40**, 58-64.

[15] **ASM Handbook Committee.,** 1990. Classification and basic metallurgy of cast iron, Metals Handbook 10. edition Volume 1: *Properties and selection: Irons, steel, and high-performance Alloys.*, ASM International., United States.

[16] **Askeland. D. R. and Phule. P. P.,** 2003. The Science and Engineering of Materials 4th Edition, Thomson Learning Inc., California,

[17] **ASTM A 247-67.,** 1998., Standard test method for evaluating the Microstructure of graphite in iron castings, American Society for Testing and Materials, United States.

[18] **Stefanescu. D. M.**, Chairmen., 1992., Casting, ASM Handbook formerly 9. edition, Metals Handbook.,Volume 15: *Ferrous casting alloys, ductile iron.*, ASM International, United States.

[19] **Kazantsev. E. I.,** 1977. Industrial Furnaces, Design and Calculation Reference Book., Mir Publishers, Moscow.

[20] **Costa. P.,** 1972. Untersuchung der thermischen und geometrischen Kontaktverhältnisse zwischen Glas und Metal bei der Formgebung heissen, zähflüssigen Glases, *Glastechnische Berrichte*, **45**, 277,287.

[21] **Shetterly. D. M. and Huff. N. T.,** 1980. Mold surface temperatures during glass container forming, *Journal of Non-Crystalline Solid,* **38&39,** 862, 872.

[22] **Yağcı. E. ve Irmak. K.,** 1999. Şişe kalıplarında ön kaplama uygulaması, *14. Cam Problemleri Sempozyumu,* İstanbul, 30 Eylül 1999, s.167-176.

[23] **Moore. J. J.,** 1981. Chemical Metallurgy, Butterworths & Co. Publishers Ltd., England.

[24] **Gilchrist. J. D.,** 1989. Extraction Metallurgy, 3rd Edition, Pergamon Pres., Oxford, England.

[25] **Curcio. P., Keresi. B. and Brown. P.,** 2004. Failure investigation of lime coated grey cast iron muolds at temco ferroalloy smelter. *Engineering Failure Analysis,* **11,** 925-933.

[26] **Stachowiak. G.W. and Batchelor. A. W.,** 2001. Engineering Tribology, Butterworth Heinemann., United States of America.

[27] **Lui. Y. C., Schissler. J. M. and Mathia. T. G.,** 1995. The influence of surface oxidation on the wear resistance of cast iron. *Tribology international,* **28,** 433-438.

[28] **Cingi. M., Arısoy. C. F., Başman. G. and Şeşen. M. K.,** 2001. The effects of metallurgical structures of different alloyed glass mold cast iron on the mold performance, *Materials Letters,* **55**, 360-363.

[29] **Matijević. E.,** 1969. Surface and colloid science, Volume 1. Willey-Interscience, United States of America.

[30] **ASTM C 813-90.,** 2004. Standard test method for hydrophopbic contamination on glass by contact angle measurement, American Society for Testing and Materials, United States of America.

[31] **Pask. J. A. and Flaitz. P. L.,** 1987. Penetration of polycrystalline alumina by glass at high temperatures. *Journal of the American Ceramic Society,* **70,** 449-455.

[32] **Pask. J. A.,** 1987. From technology to the science of glass/metal and Ceramic/metal sealing. *Ceramic Bulletin,* **11,** 1587-1592.

[33] **Tomsia. A. P. and Pask. J. A.,** 1981. Kinetics of iron-sodium disilicate reactions and wetting. *Journal of the American Ceramic Society,* **64,** 523-528.

[34] **Hoge. C. E., Brennan. J. J. and Pask. J. A.,**1973. Interfacial reactions and wetting behavior of glass-iron systems. *Journal of the American Ceramic Society,* **56,** 51-54.

[35] **Brennan. J. J. and Pask. J.,** 1973. Effect of composition on glass-metal interface reactions and adherence. *Journal of the American Ceramic Society,* **56,** 58-62.

[36] **Manns. P., Döll. W. and Kleer. G.,** 1995. Glass in contact with mould materials for cantainer production. *Glass Science and Technology Glastechnische Berichte,* **68,** 389-399.

[37] **Winter. S. and Schaeffer, H. A.,** 1988. Effect of aggressive gases on the behavior of glass surfaces in contactwith mold materials. *Glastechnische Berichte International Journals of Glass Science and Technology,* **61,** 184,190.

[38] **Karagöz. Ş ve Alanyalı. H.,** 1998. İyon-ark katmanlama yöntemiyle kaplanmış şişe kalıplarında ergiyik cam-kalıp arayüzey ilişkisi. *IV. Seramik Kongresi,* İstanbul, Eylül 1998, s.713-719.

[39]**Karagöz. S ve Alanyalı. H.,** 1999. Wear studies of coating deposited by thermal spraying and ion-arc plating on glass moulds. *Praktische Metallographie,* **36,** 297-310.

[40] **Zhong.D, Mateeva. E., Dahan. I., Moore. J. J., Mustoe. G. G. W., Ohno. T., Disam. J. and Thiel. S.,** 2000. Wettability of NiAl, Ni-Al-N, Ti-B-C, and Ti-B-C-N films by glass at high temperatures. *Surface and Coatings Technology,* **133-134,** 8-14.

[41] **Kulikov. A. I.,** 2000. Phosfate carburizing of glass molds and glass-shaping machines. *Glass and Ceramics Equipment,* **57,** 361-362.

[42] **Yapar. U., Başman. G., Arısoy. C. F. ve Şeşen. M. K.,** 2002. Çeliklerde borlama yoluyla yüzey sertleştirme. *Metal Dünyası,* **115,** 69-74.

[43] **Topbaş. M. A.,** 1998. Çelik ve ısıl işlem el kitabı. Prestij Yayıncılık, İstanbul

[44] **ASM International Handbook Committee.,** 1990., Heat treating, ASM Handbook formerly 4. edition, Metals Handbook.,Volume 4, ASM International, United States of America.

[45] **Edwards. J.,** 1997. Coating and surface treatment systems for metals a comprehensive guide to selection, ASM International, Finishhing Publications, Unted States of America.

[46] **Çelik. A., Alsaran. A. ve Karakan. M.,** 2002., Plazma ile termokimyasal yüzey işlemleri. *Mühendis ve Makine,* **510,** 63-66.

[47] **Şen, U.,** 1997. Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[48] **Carbucicchio, M., Badini, C. and Samboga, G.,** 1980. On the early stages of high purity iron boriding with crystalline boron powder, *J. Materials Science*, **15**, 1483-1490.

[49] **Okamoto. H.,** 2004. B-Fe (Boron Iron), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion,* **25,** 297-298.

[50] **Xu, C.H., Gao, W. and Yang, Y.L.,** 2001. Superplastic boronizing of a low alloy steel-microstructural aspects, *J. Materials Processing Technology*, **108,** 349-355.

[51] **Matuschka, A. G.,** 1980. Boronizing, Carl Hanser Verlag, München Wien., Heyden & Son Inc. Philedelphia.

[52] **Yu. L.G.,Chen. X. J., Khor. K.A. and Sundararajan. G.,** 2005. FeB/Fe2B phase transformation during pack-boriding: boride layer growth kinetics, *Acta Materialia,* **53,** 2361-2368.

[53] **Yapar, U.**, 2003. Düşük ve orta karbonlu çeliklerin termokimyasal borlama ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[54] **Bozkurt, N.**, 1984. Bor yayınımıyla çeliklerde yüzey sertleştirme, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

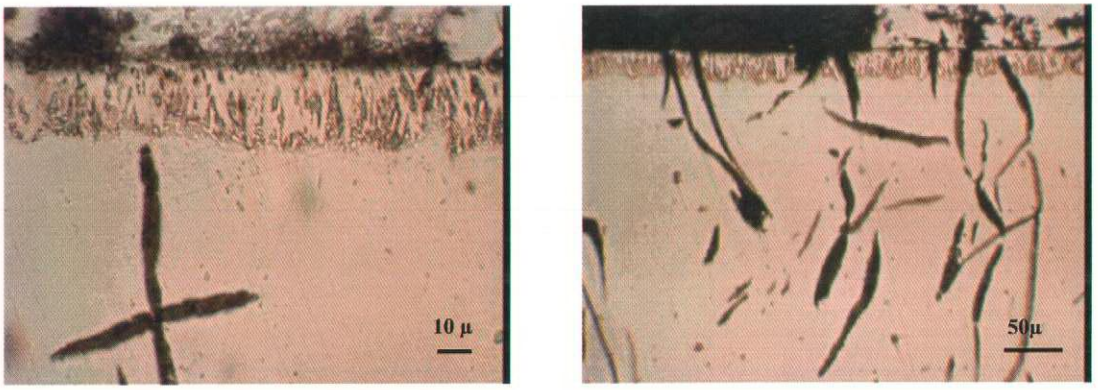
[55] **Muscalu. M. and Fatu. D.,** 1998. Consideration on the thermal behaviour and oxidation resistance of cast iron. *Journal of Thermal Analysis,* **52,** 425-438.

[56] **Viricelle. J.P., Goursat. P. and Bahloul-Hourlier. D.,** 2001. Oxidation behaviour of boron carbide based material in dry and wet oxygen. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* **63,** 507-515.

[57] **Erdemir. A., Bindal. C., Zuiker. C. and Savrun. E.,** 1996. Tribology of naturally occuring boric acid films on boron carbide. *Surface and Coatings Technology,* **86-87,** 507-510.

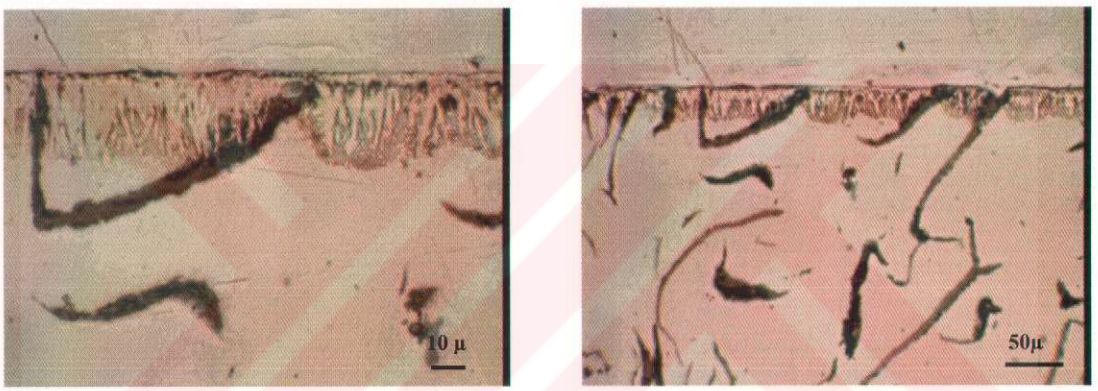
[58] **Erdemir. A., Fenske G. R. and Erck. R. A.,** 1990. A study of the formation and self-lubrication mechanism of boric acid films on boric oxide coatings. *Surface and Coatings Technology,* **43/44,** 588-596.

**EK B**



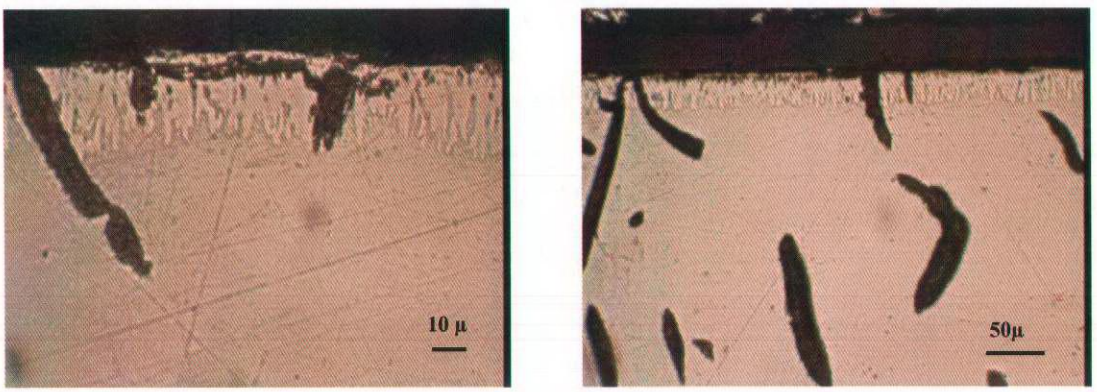

(a) (b)

**Şekil B. 1:** Borlanmış A tipi gri dökme demirin borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.



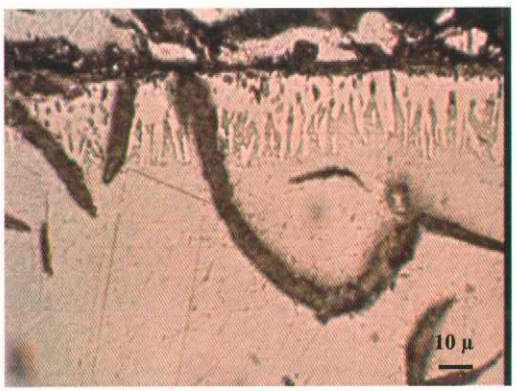

(a) (b)

**Şekil B. 2:** Borlanmış A tipi gri dökme demirin 1000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.

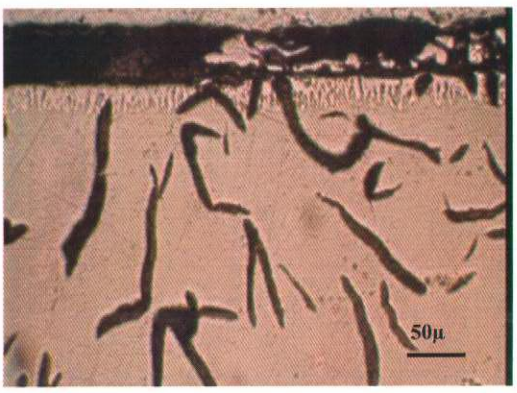



(a) (b)

**Şekil B. 3:** Borlanmış A tipi gri dökme demirin 2000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.

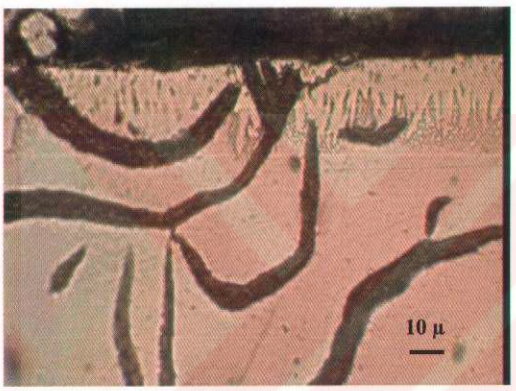



(a)

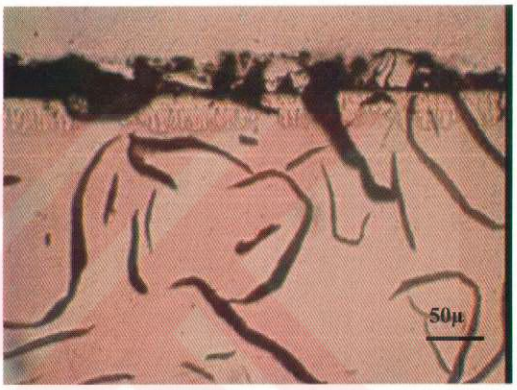



(b)

**Şekil B. 4:** Borlanmış A tipi gri dökme demirin 3000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.

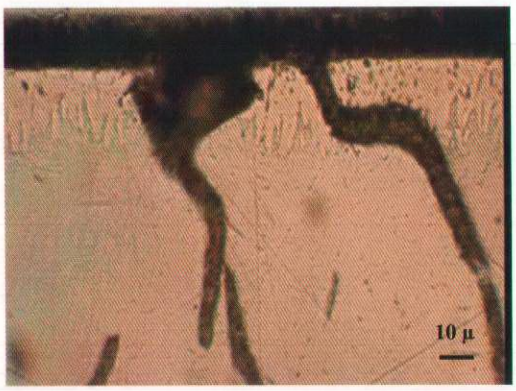



(a)

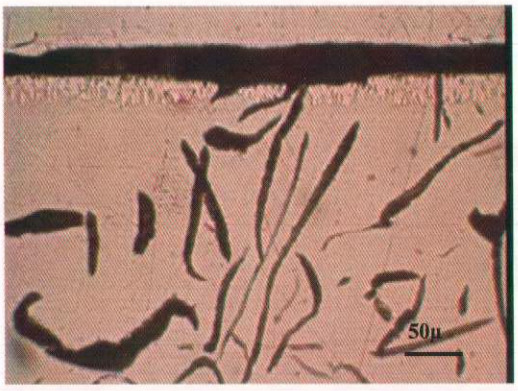



(b)

**Şekil B. 5:** Borlanmış A tipi gri dökme demirin 4500 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.

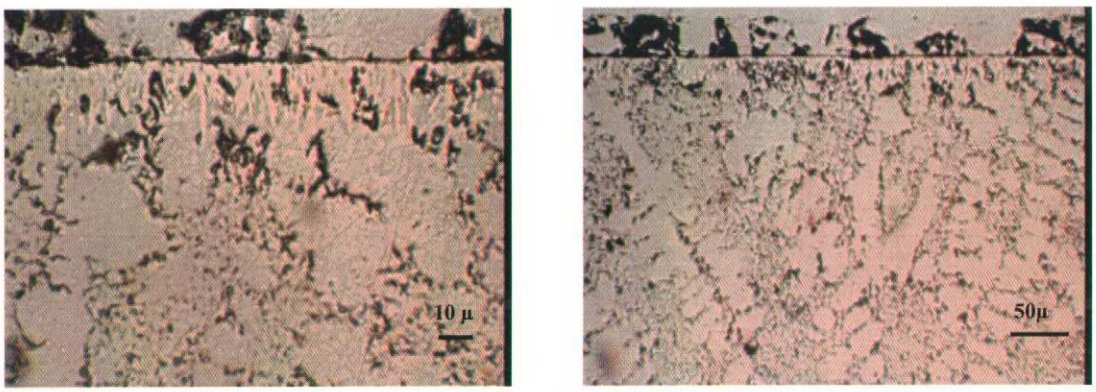



(a)



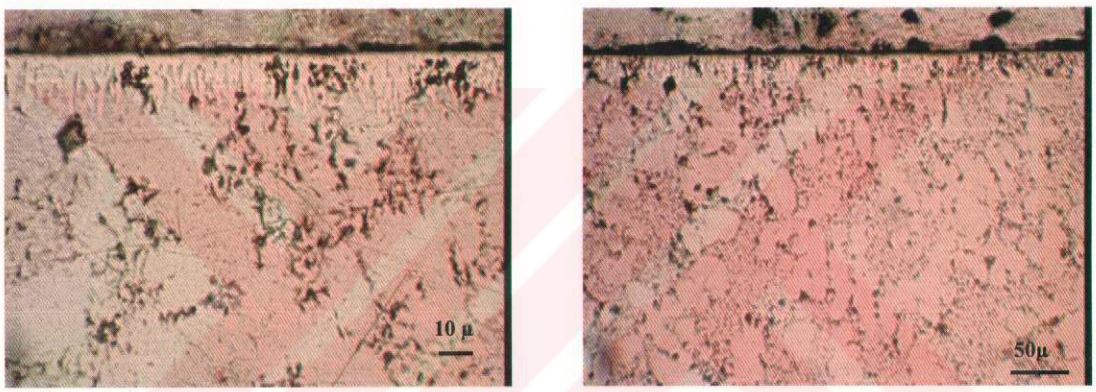

(b)

**Şekil B. 6:** Borlanmış A tipi gri dökme demirin 7000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.



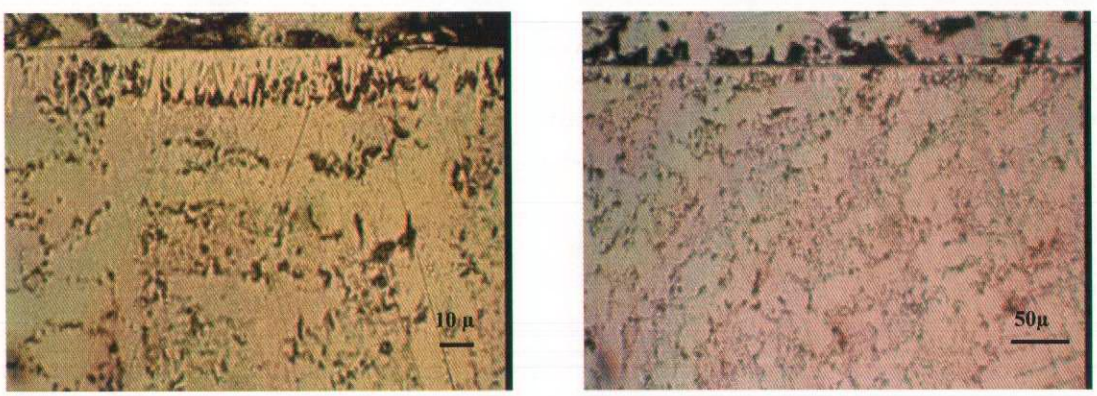

(a) (b)

**Şekil B. 7:** Borlanmış Alaşımlı dökme demirin borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.



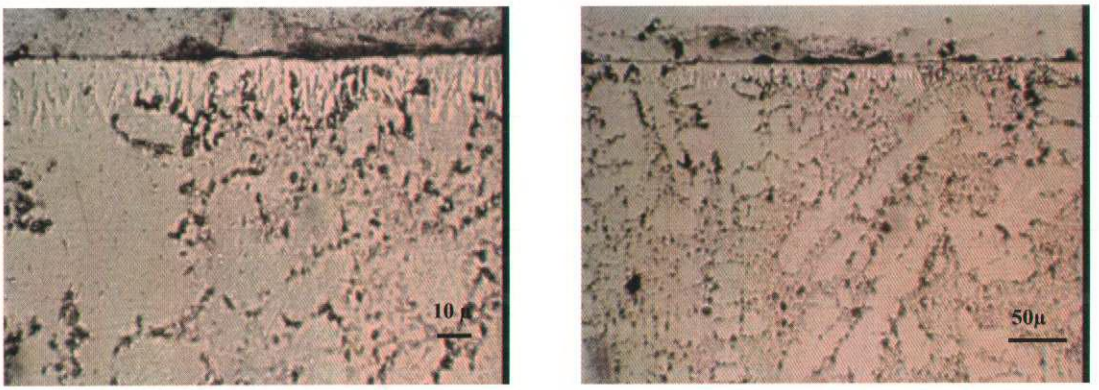

(a) (b)

**Şekil B. 8:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 1000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.



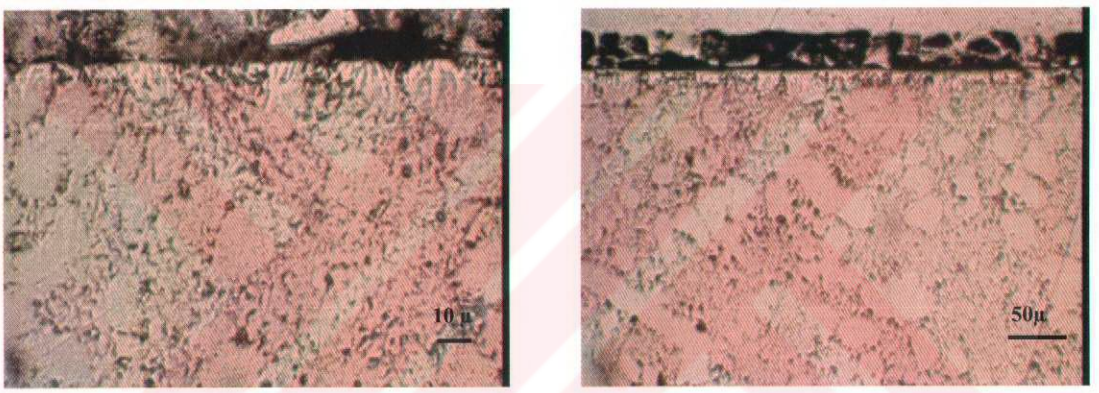

(a) (b)

**Şekil B. 9:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 3500 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.



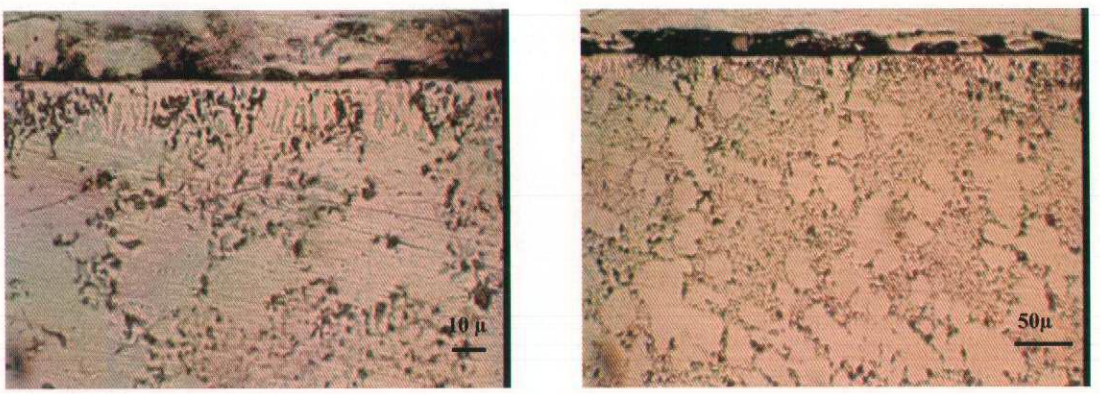

(a) (b)

**Şekil B. 10:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 5000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.



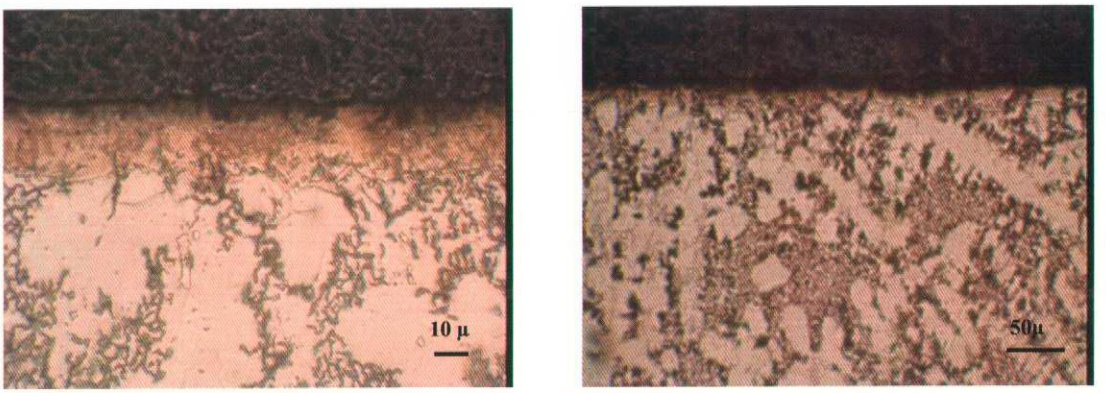

(a) (b)

**Şekil B. 11:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 7500 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.

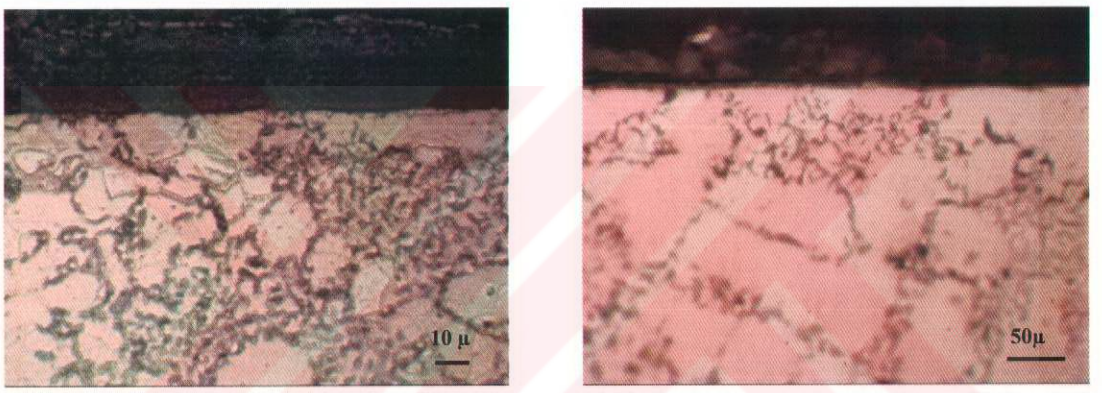



(a) (b)

**Şekil B. 12:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin 10000 cevrim sonrası borürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü.

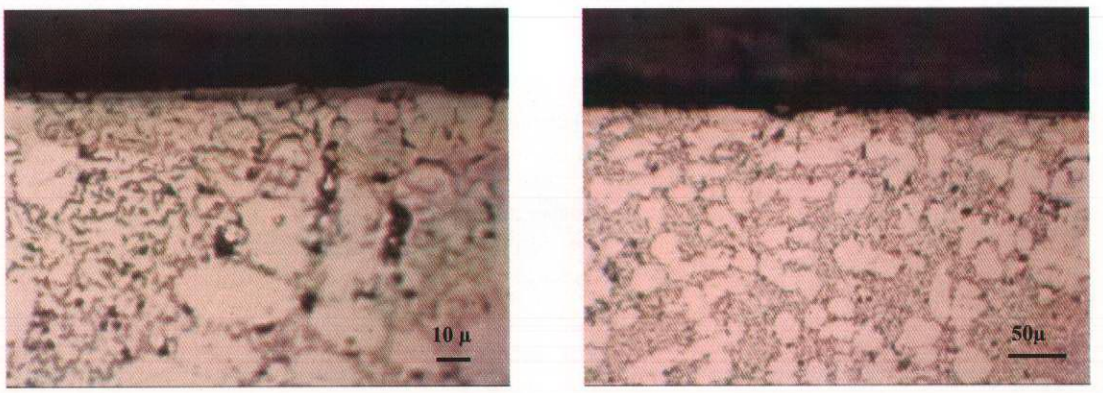



**Şekil B. 13:** Akışkan yatakta 6 saat nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı gri dökme demirin nitrokarbürlü yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü (%3 lük nital ile dağlanmış).



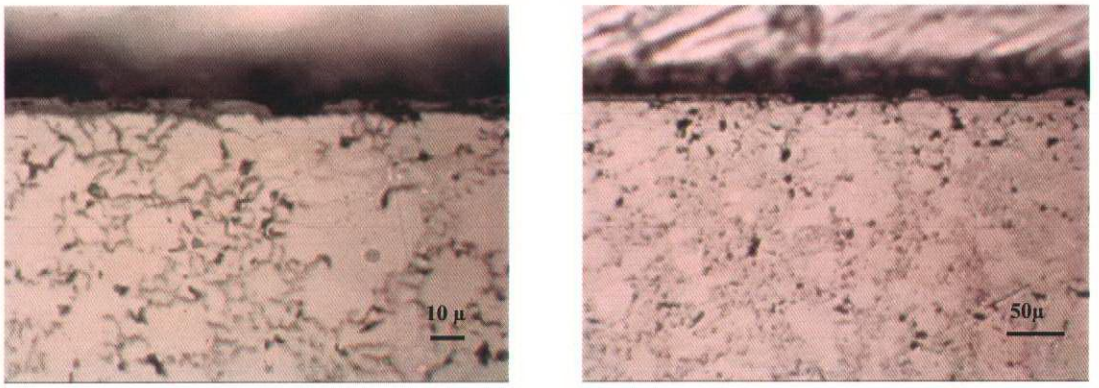

(a) (b)

**Şekil B. 14:** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 1000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü



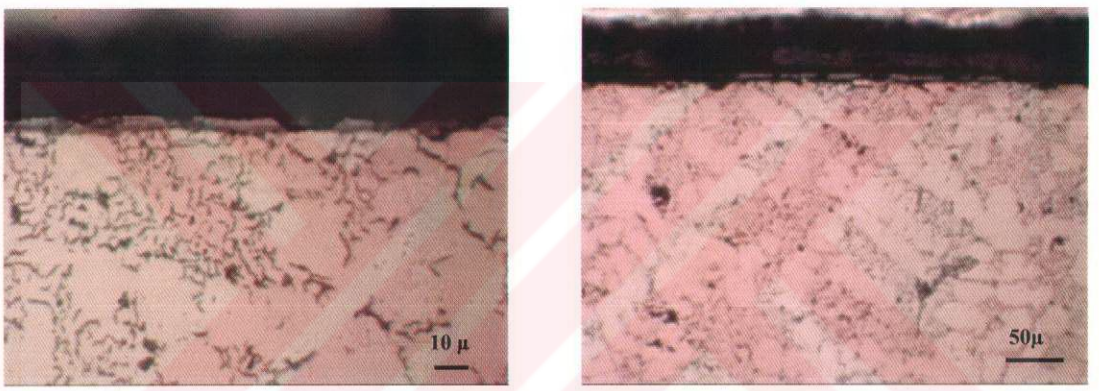

(a) (b)

**Şekil B. 15:** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 2000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü



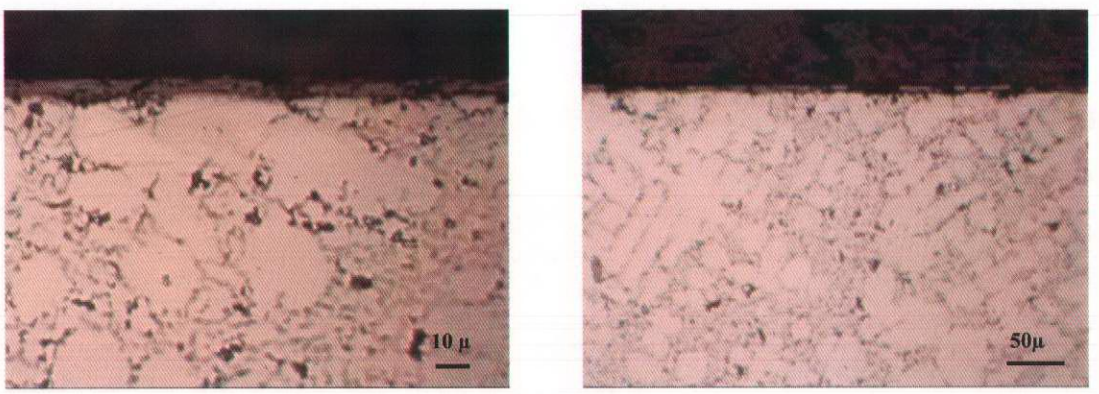

(a) (b)

**Şekil B. 16:** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 4000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü



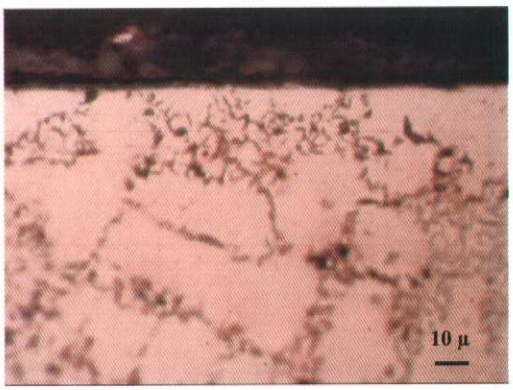

(a) (b)

**Şekil B. 17:** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 6000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü

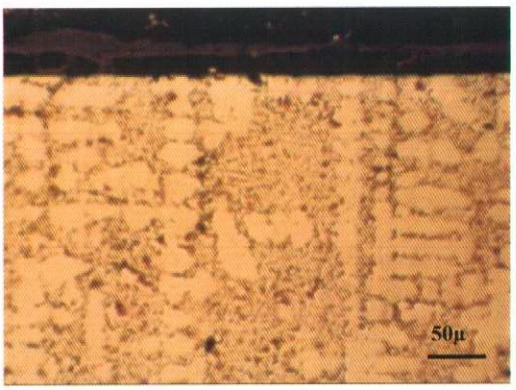



(a) (b)

**Şekil B. 18:** Nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin 8000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü

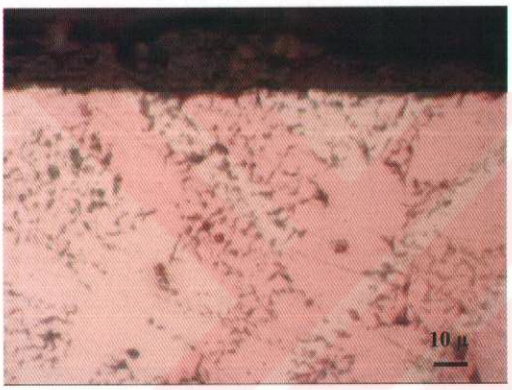



(a)

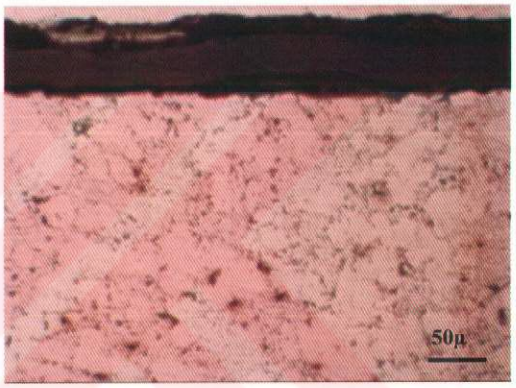



(b)

**Şekil B. 19:** Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirin 1000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü

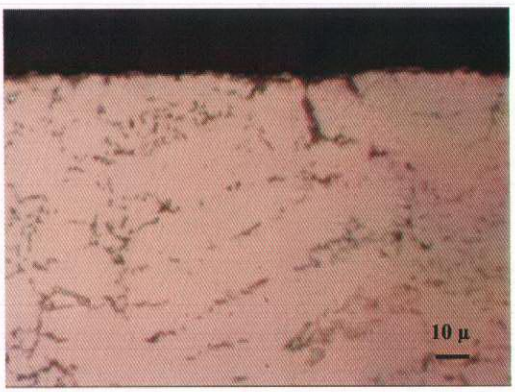



(a)

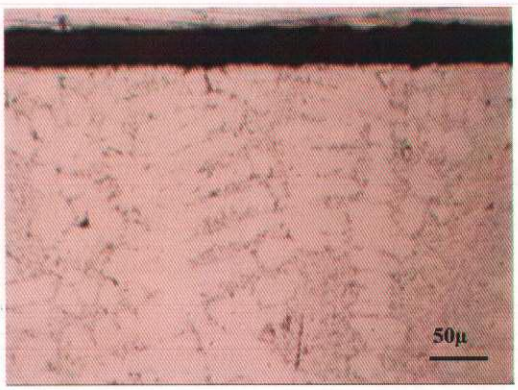



(b)

**Şekil B. 20:** Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirin 2000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü

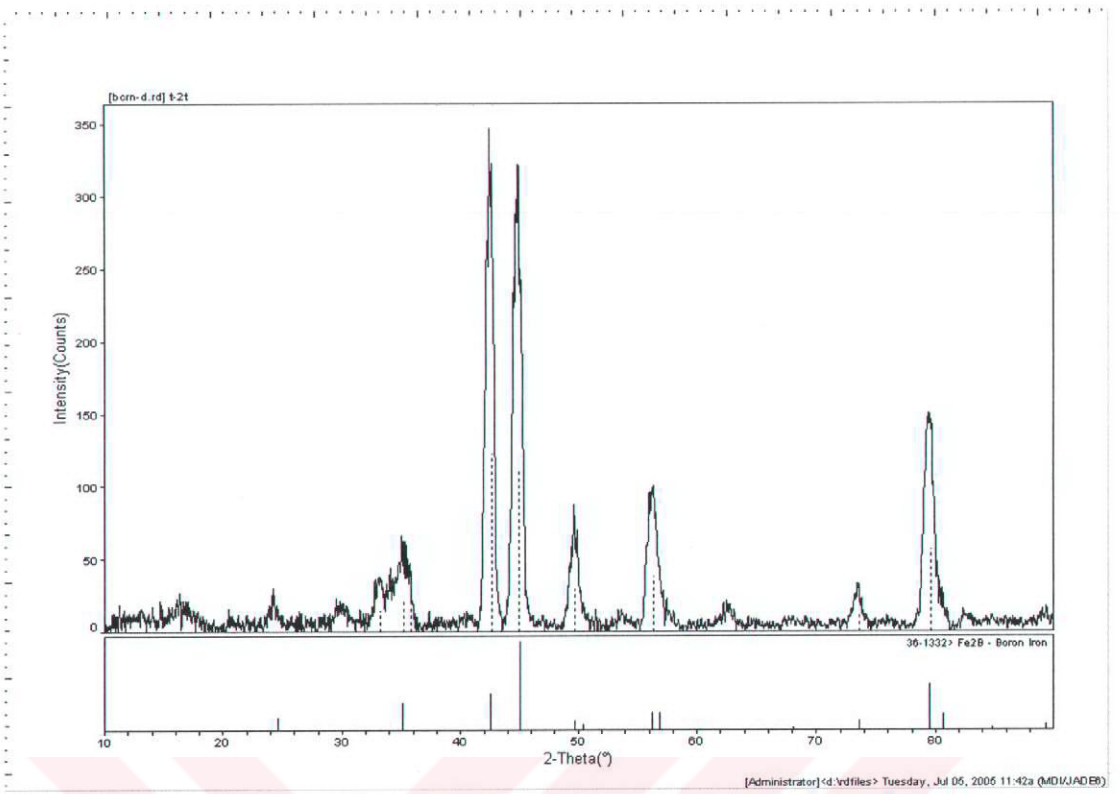



(a)

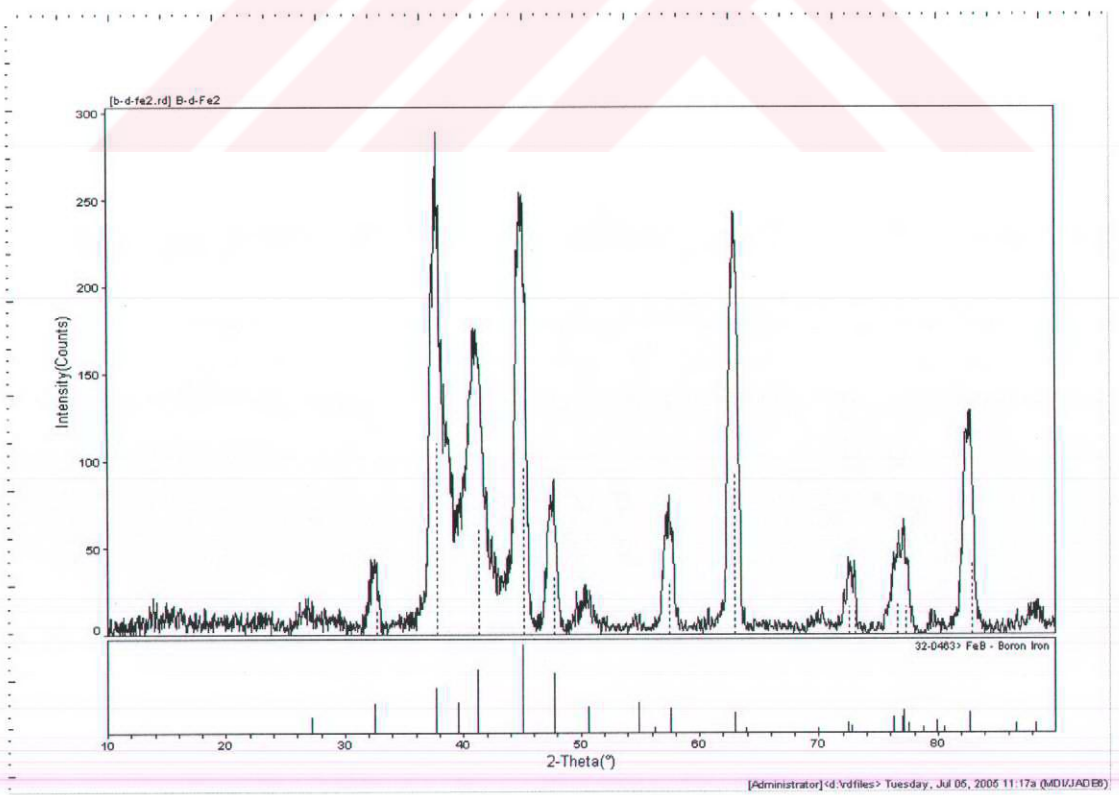



(b)

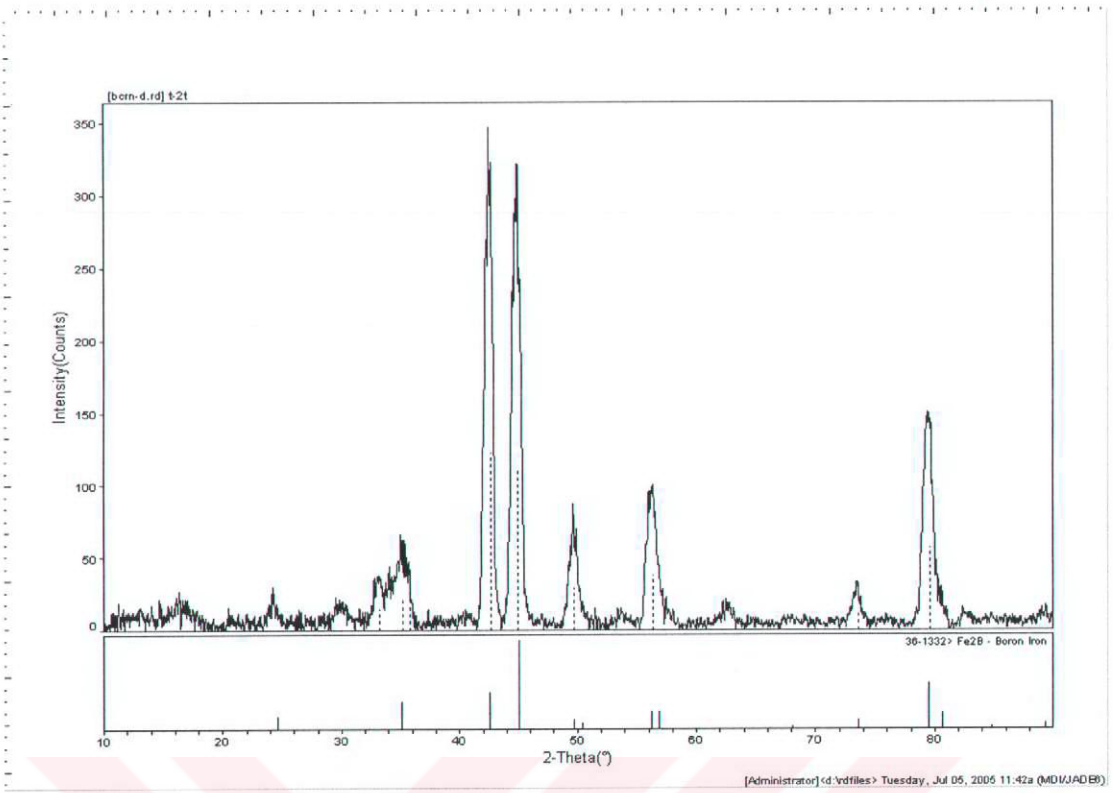
**Şekil B. 21:** Yüzey işlemsiz alaşımlı dökme demirin 5000 cevrim sonrası işlem yüzeyinden alınmış kesite ait iki farklı büyütmede mikro yapı görüntüsü



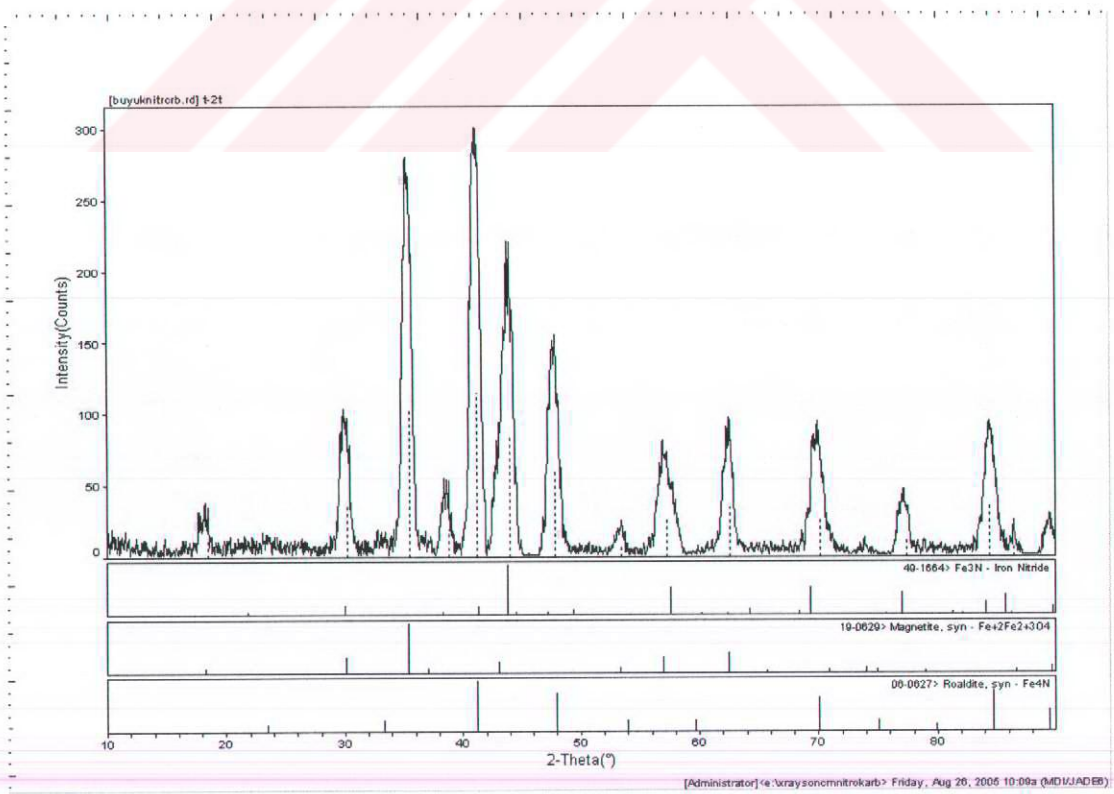

**Şekil B. 22:** Borlanmış A tipi dökme demirin performans deneylerinde 7000 çevrim sonunda camla temas eden yüzeyinden alınan x–ışınları difraksiyon paterni.



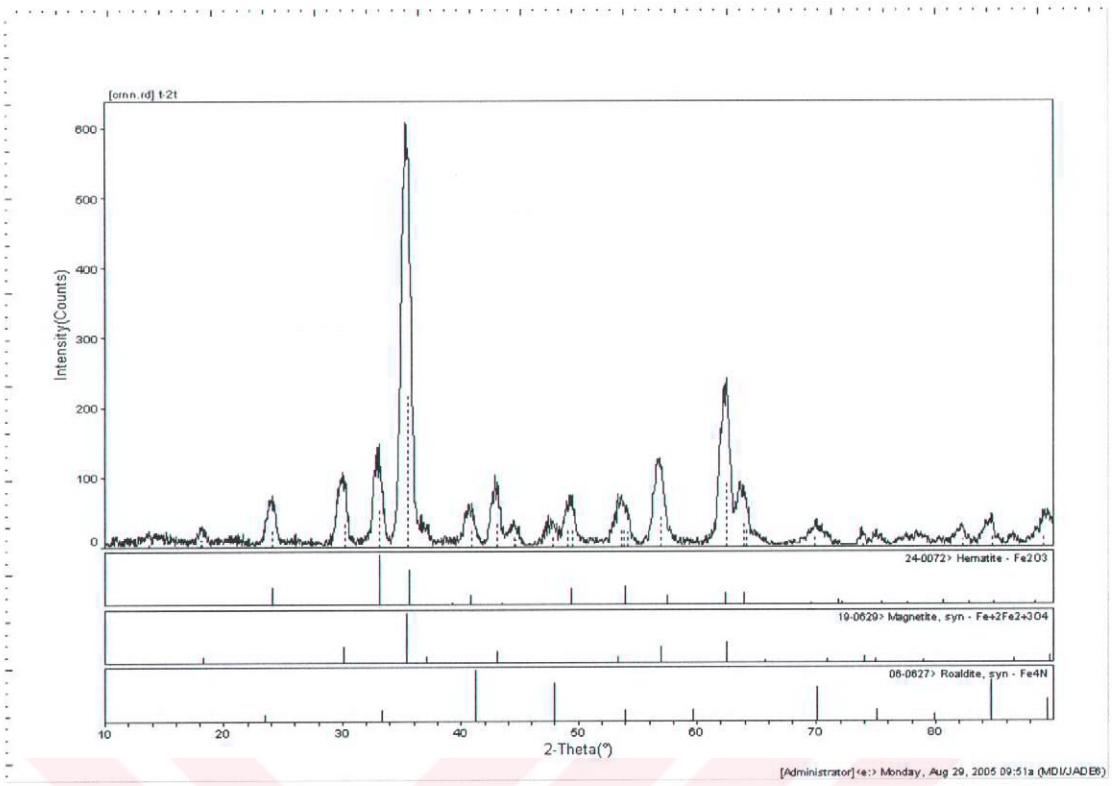

**Şekil B. 23:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin borlanmış yüzeyinin x–ışınları difraksiyon paterni.



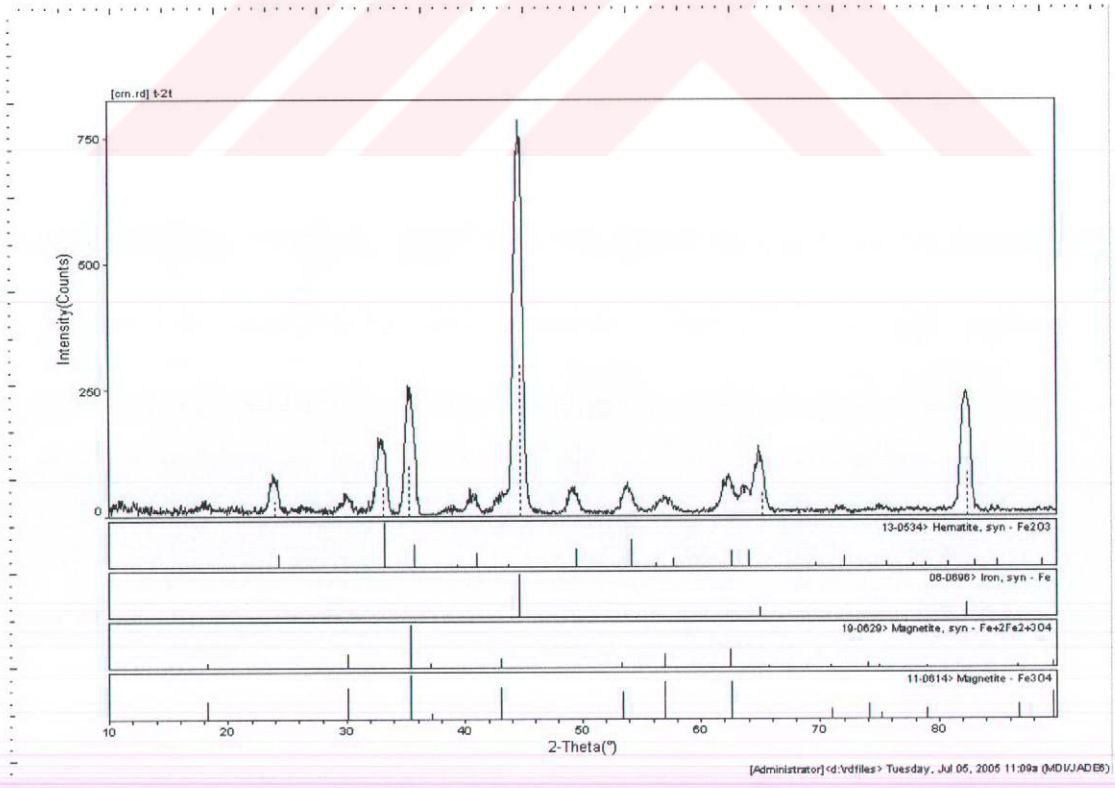

**Şekil B. 24:** Borlanmış alaşımlı dökme demirin performans deneylerinde 10000 çevrim sonunda camla temas eden yüzeyinden alınan x–ışınları difraksiyon paterni.



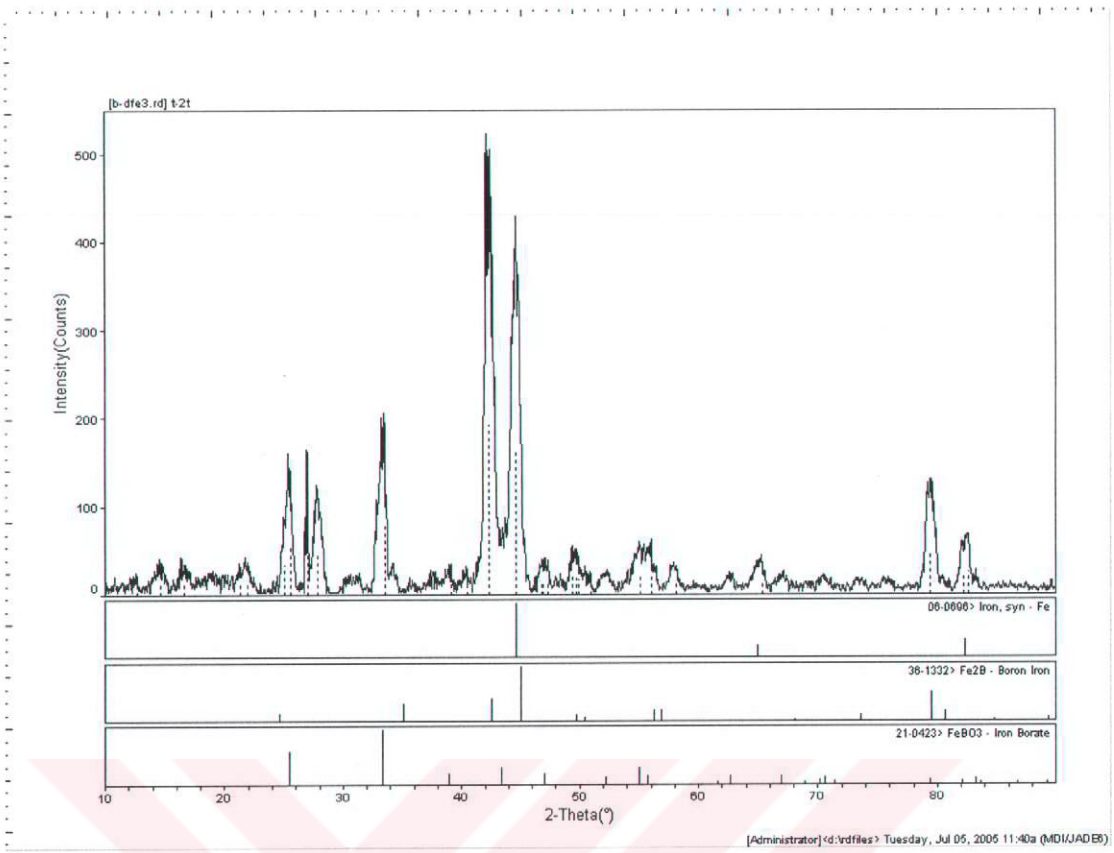

**Şekil B. 25:** Nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı dökme demirin performans deneyleri öncesi yüzeyden elde edilen x–ışınları paterni.



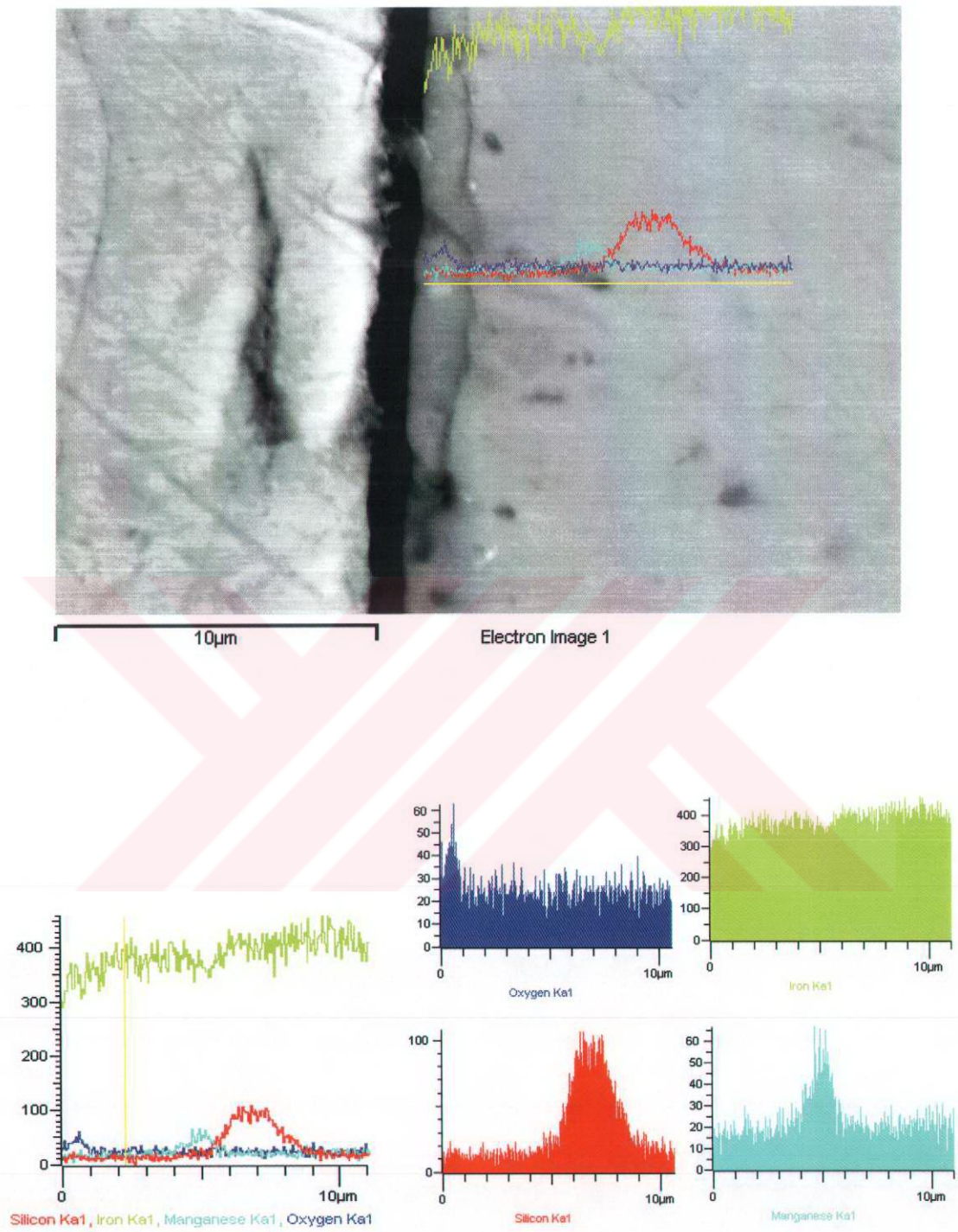

**Şekil B. 26:** Nitrokarbürizasyon işlemi görmüş alaşımlı dökme demirin performans deneylerinde 8000 çevrim sonunda yüzeyinden elde edilen x–ışınları paterni.



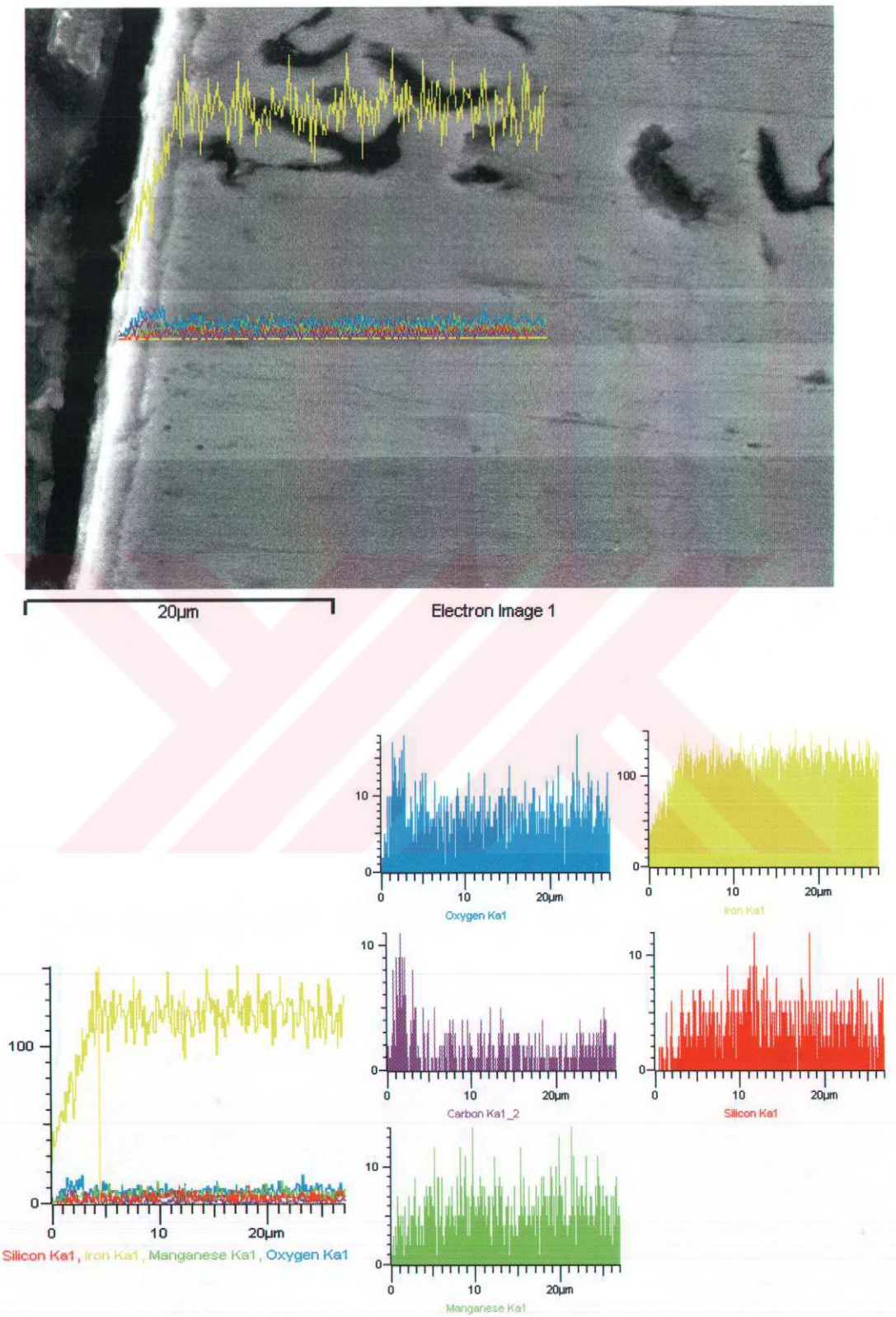

**Şekil B. 27:** Yüzey işlemi görmemiş alaşımlı dökme demirin performans deneylerinde 5000 çevrim sonunda yüzeyinden elde edilen x–ışınları paterni.



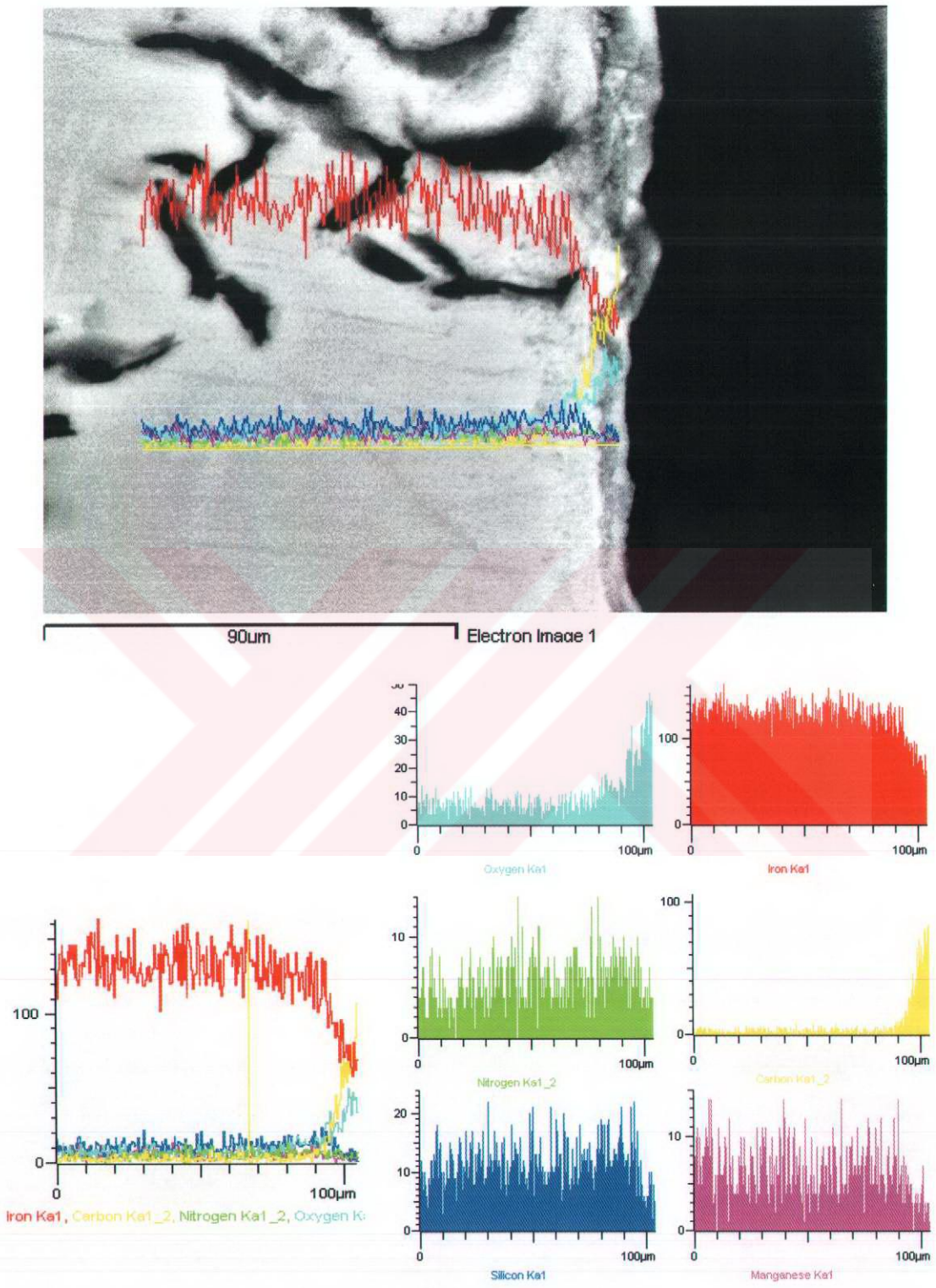

**Şekil B. 28:** Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin 700°C de 30 dakika fırında bekletilmesi sonucunda yüzeyde oluşan yapıya ait x–ışınları paterni.



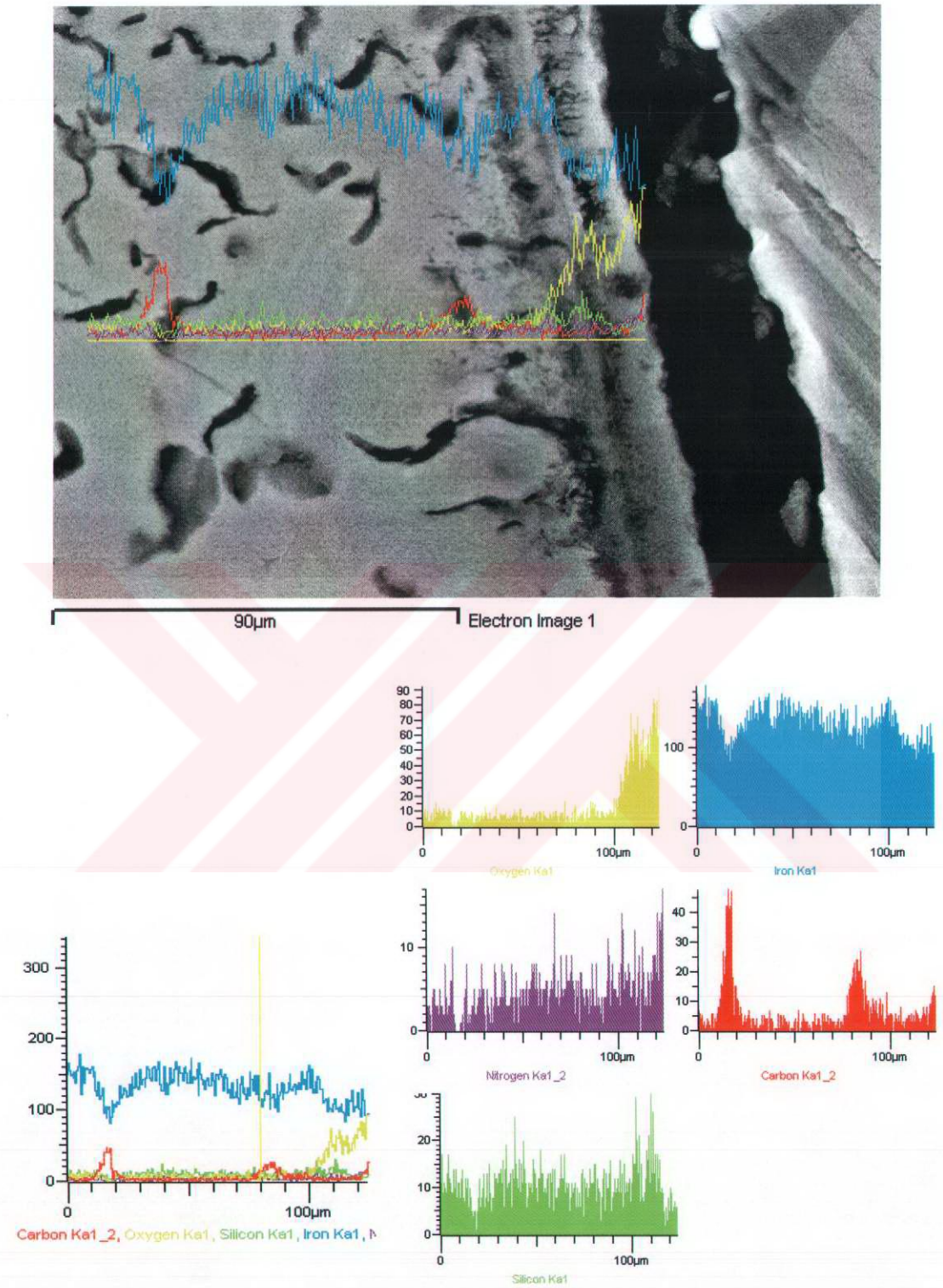

**Şekil B. 29:** Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 5000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi.



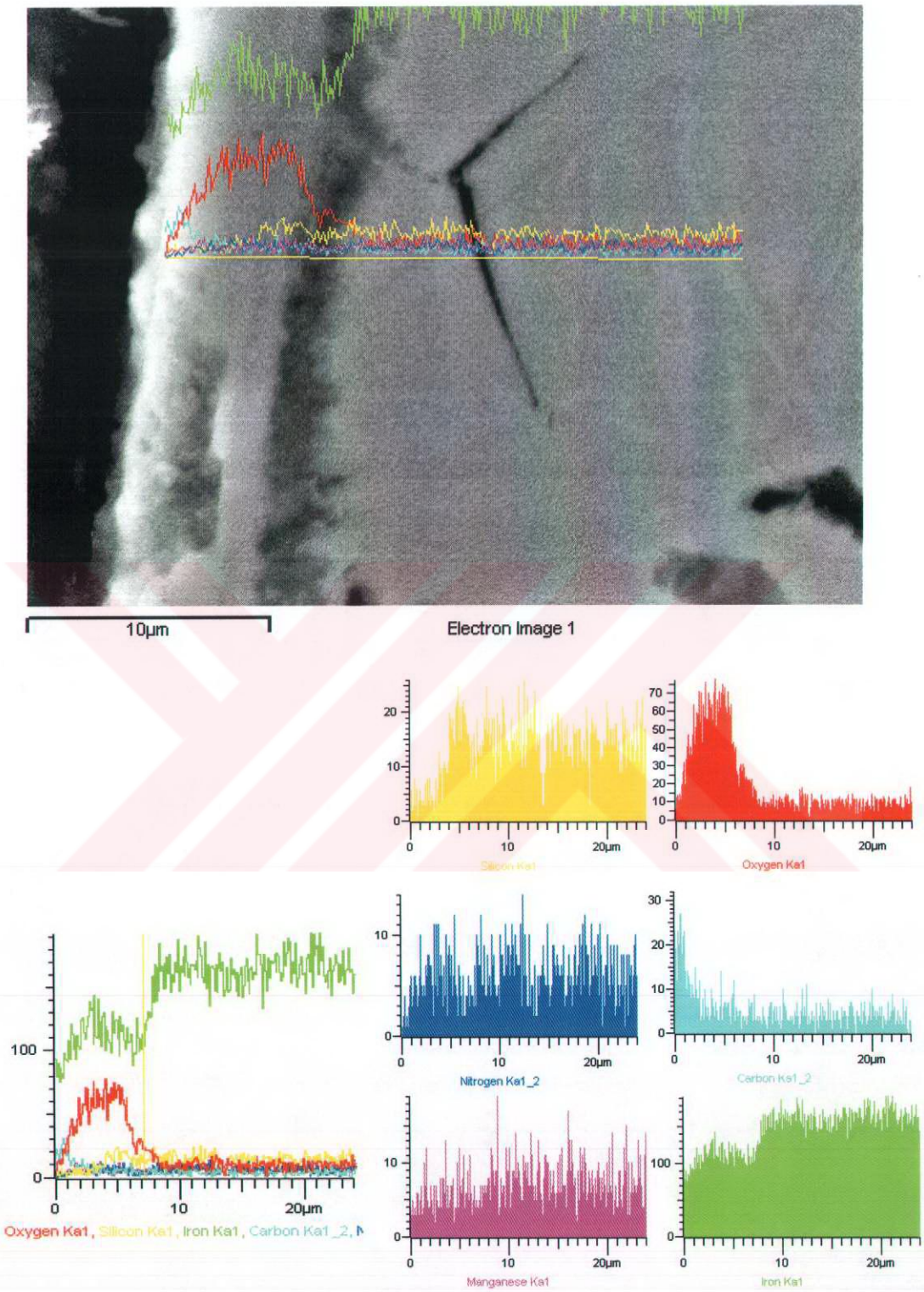

**Şekil B. 30:** Borlanmış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 10000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi.



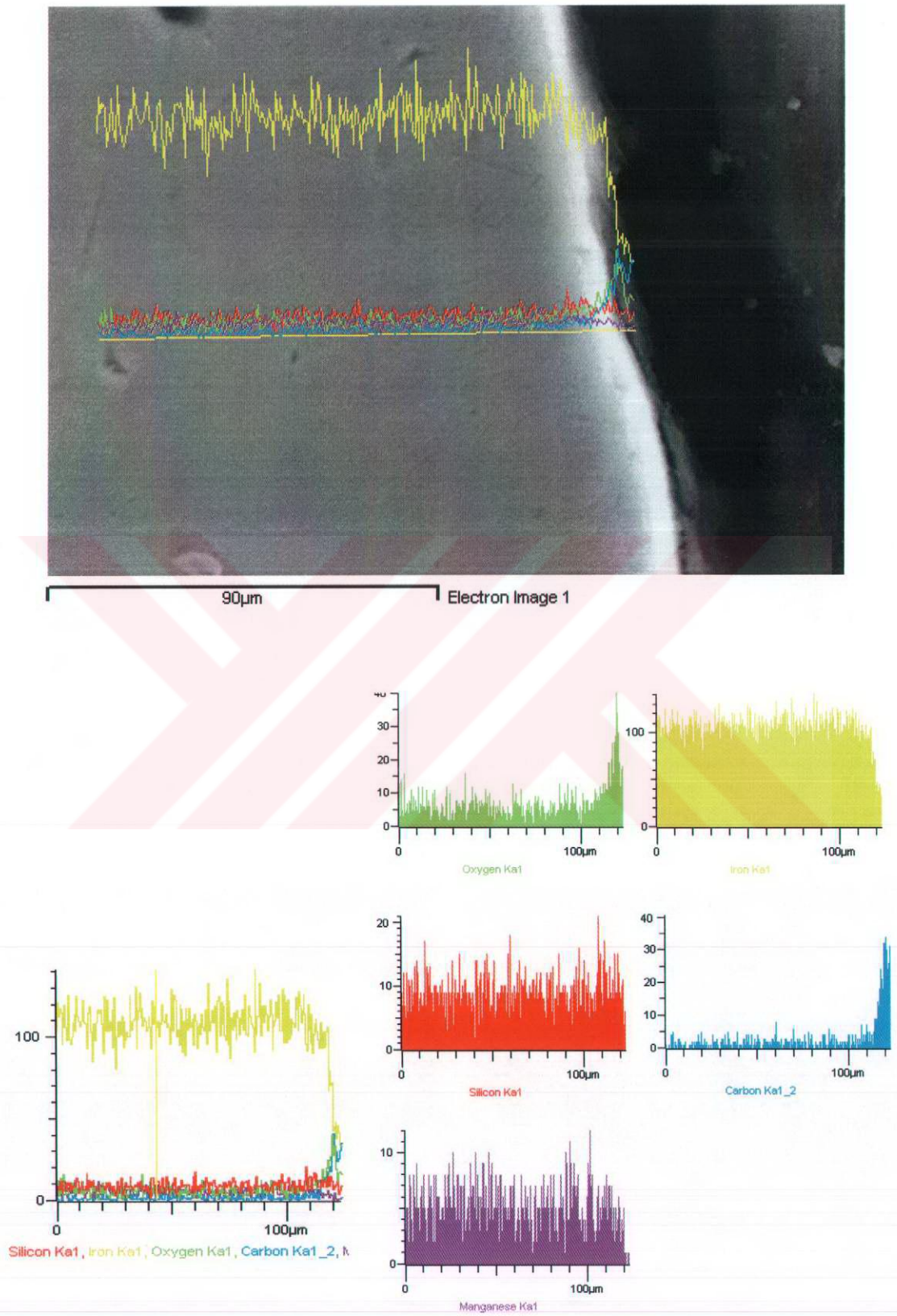

**Şekil B. 31:** Yüzeyi nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirin performans deneyleriöncesi yüzeyinden alınan kesitinde çizgisel EDS analizi



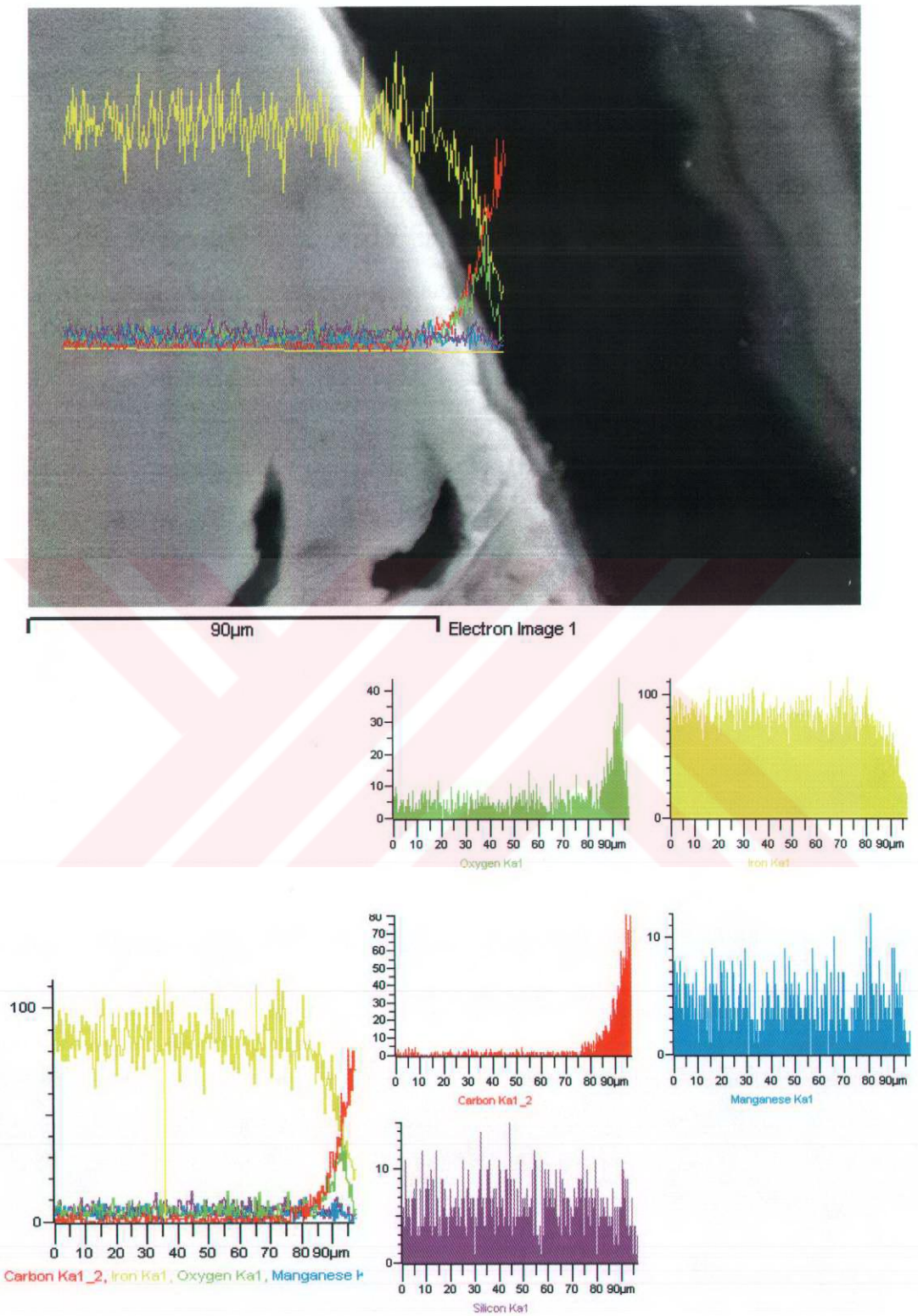

**Şekil B. 32:** Yüzeyi nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 4000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi



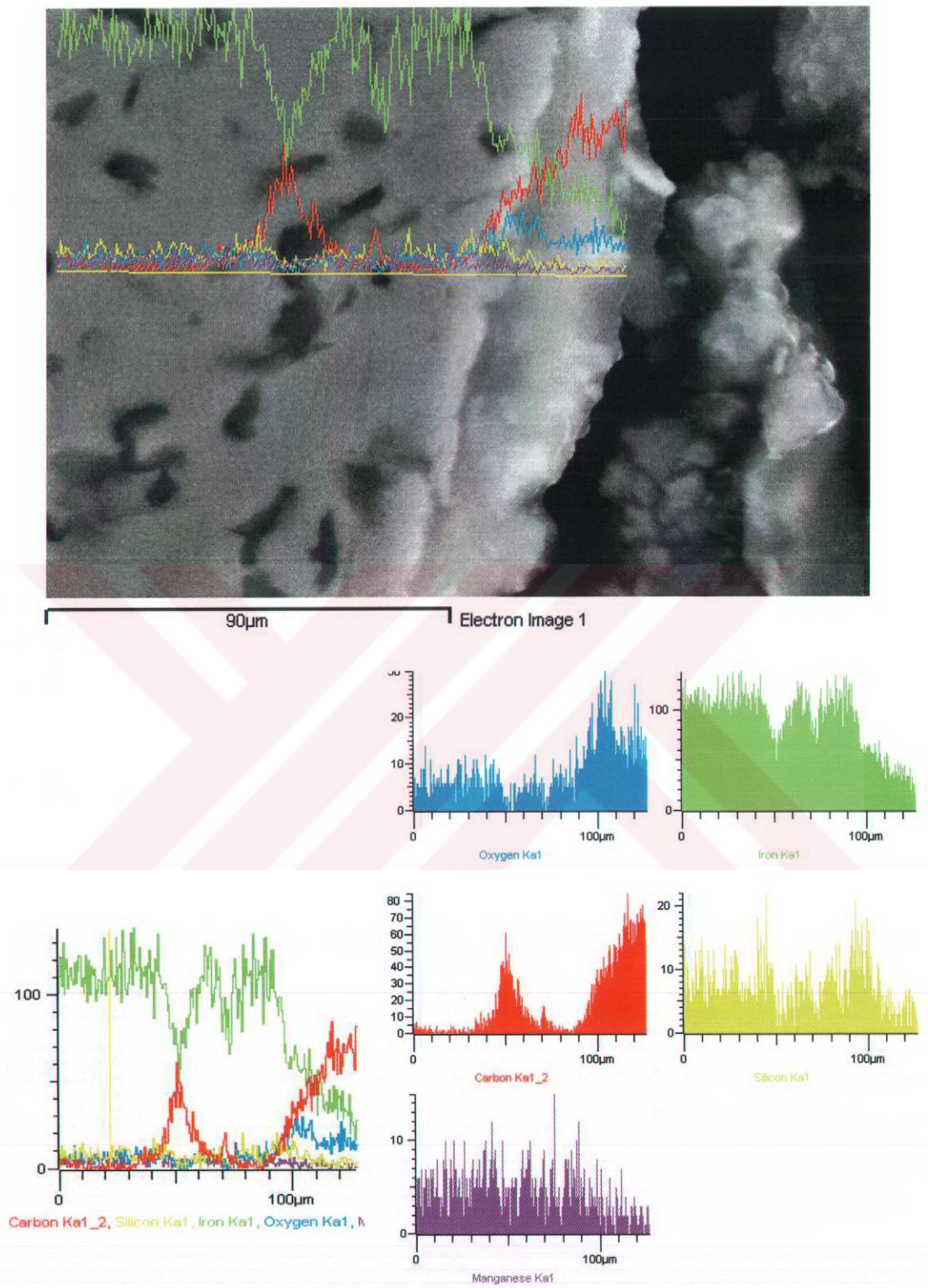

**Şekil B. 33:** Yüzeyi nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 8000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi



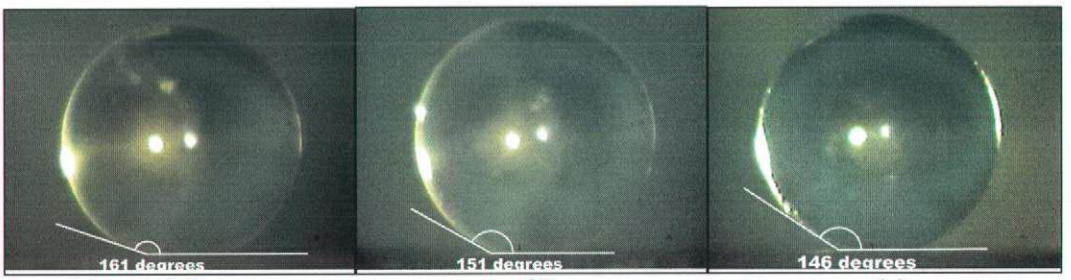

**Şekil B. 34:** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneyleri öncesi alınan kesitinde çizgisel EDS analizi.




**Şekil B. 35:** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 3000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi.

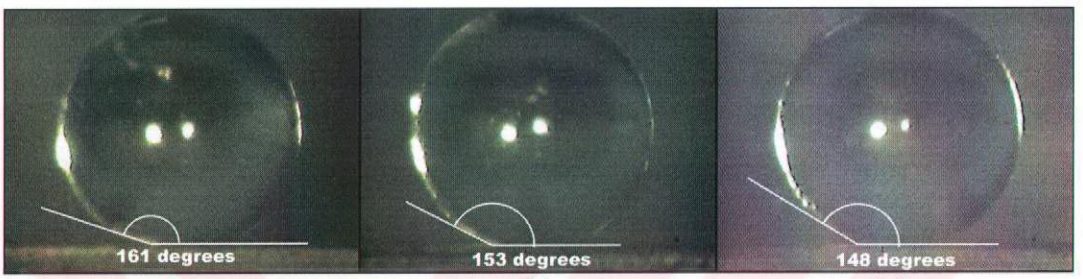



**Şekil B. 36:** Yüzey işlemi uygulanmamış alaşımlı dökme demir örneğin performans deneylerinde 5000 çevrim sonunda alınan kesitinde çizgisel EDS analizi.



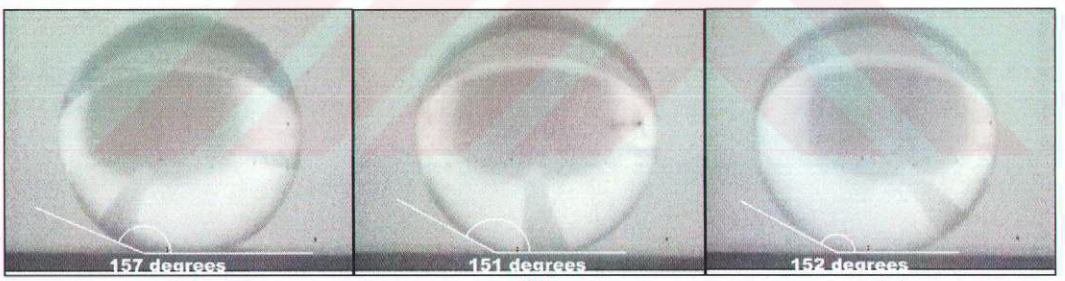

(a) (b) (c)

**Şekil B. 37:** Argon gaz atmosferinde 600°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.



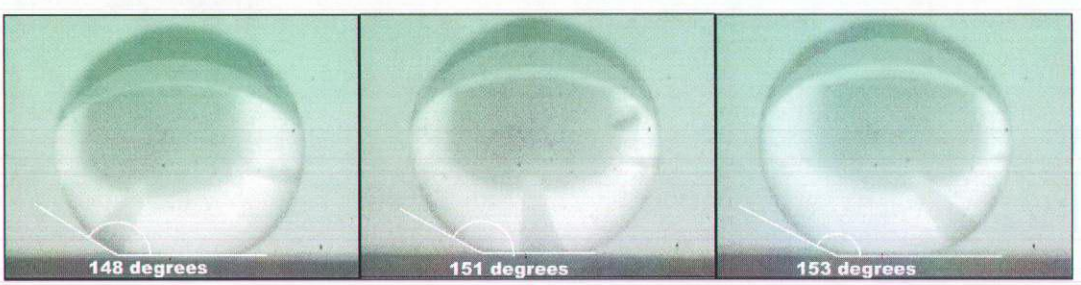

(a) (b) (c)

**Şekil B. 38:** Argon gaz atmosferinde 650°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.



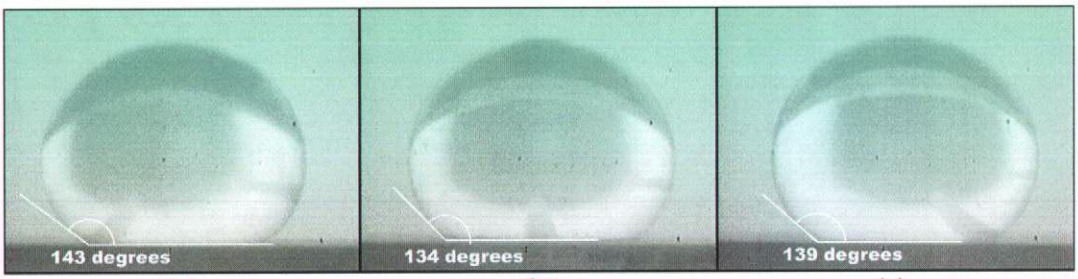

(a) (b) (c)

**Şekil B. 39:** Argon gaz atmosferinde 700°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.



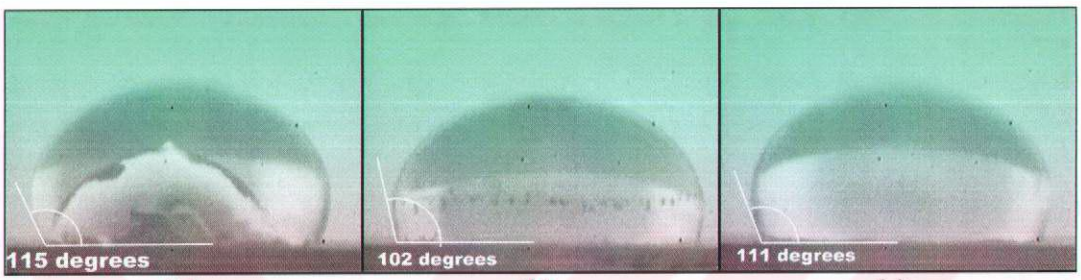

(a) (b) (c)

**Şekil B. 40:** Argon gaz atmosferinde 750°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.



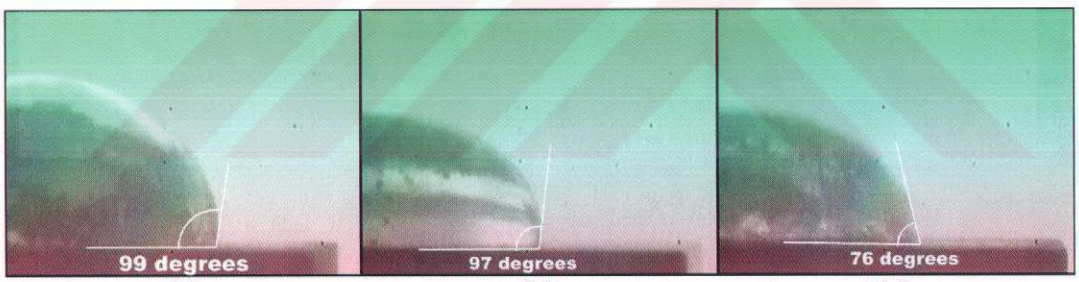

(a) (b) (c)

**Şekil B. 41:** Argon gaz atmosferinde 800°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.



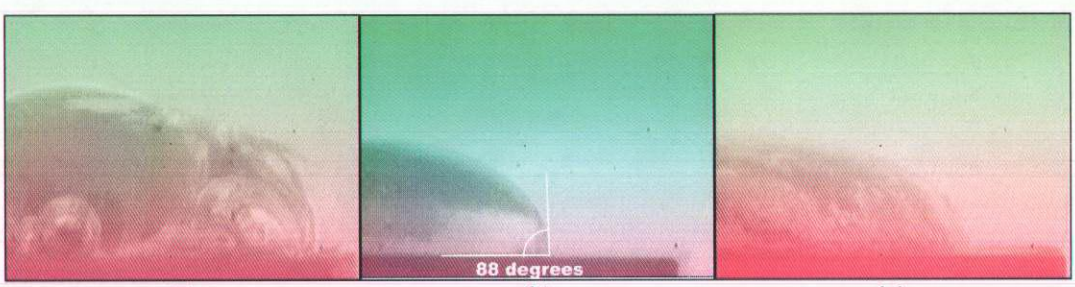

(a) (b) (c)

**Şekil B. 42:** Argon gaz atmosferinde 850°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.



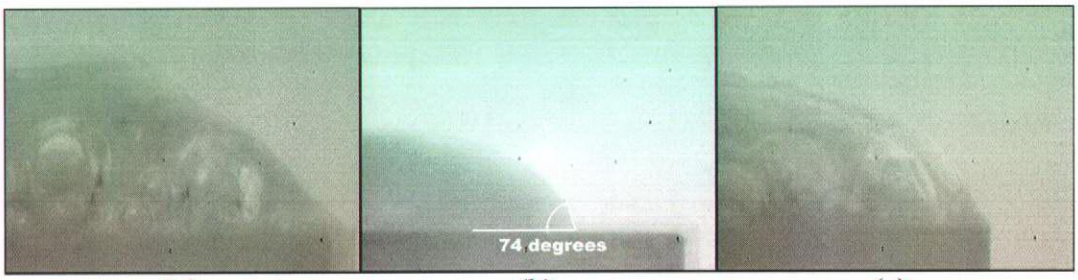

(a) (b) (c)

**Şekil B. 43:** Argon gaz atmosferinde 900°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.



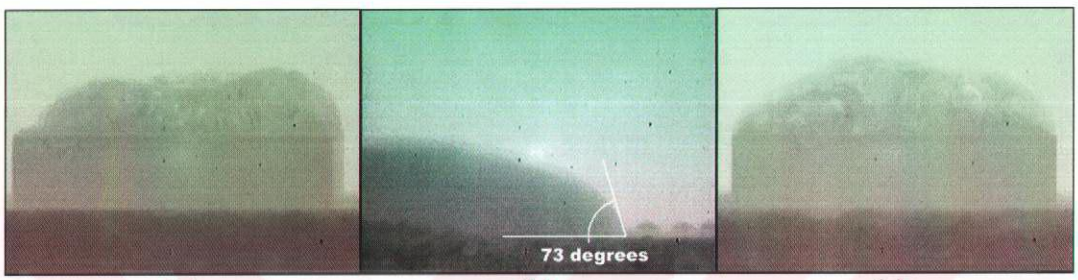

(a) (b) (c)

**Şekil B. 44:** Argon gaz atmosferinde 950°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma



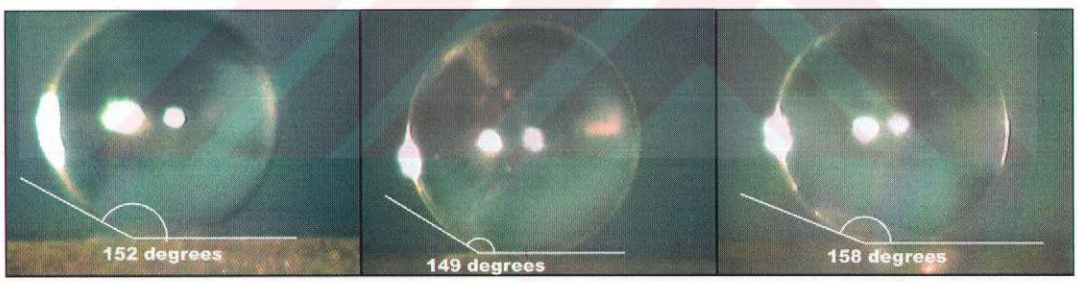

(a) (b) (c)

**Şekil B. 45:** Argon gaz atmosferinde 1000°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma



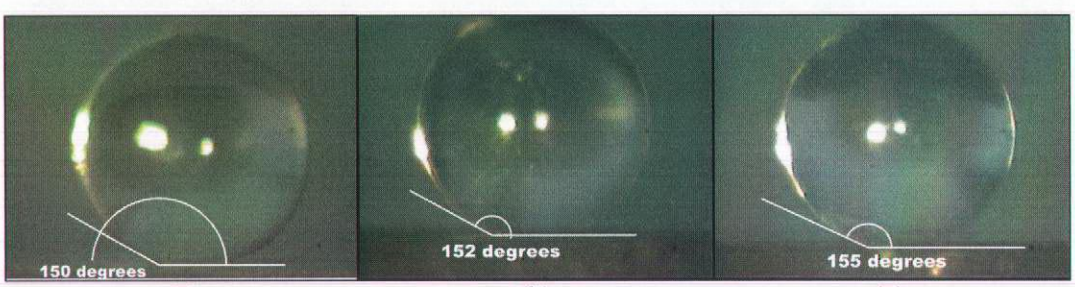

(a) (b) (c)

**Şekil B. 46:** Argon gaz atmosferinde 1050°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma



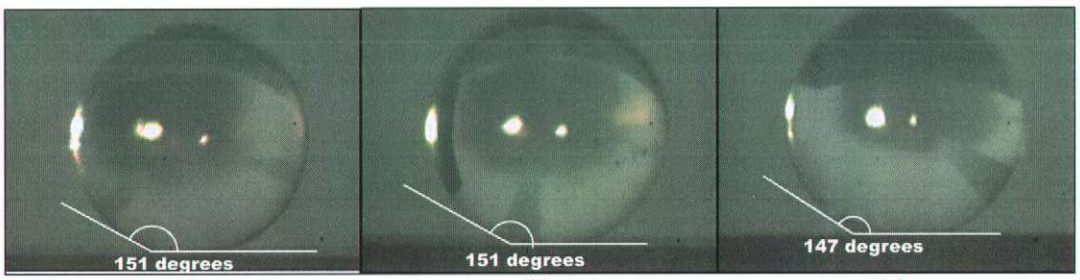

(a) (b) (c)

**Şekil B. 47:** Normal hava atmosferinde 600°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.



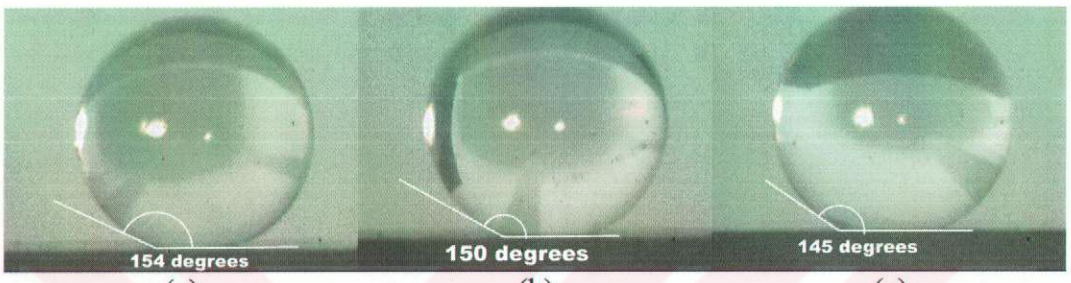

(a) (b) (c)

**Şekil B. 48:** Normal hava atmosferinde 650°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.



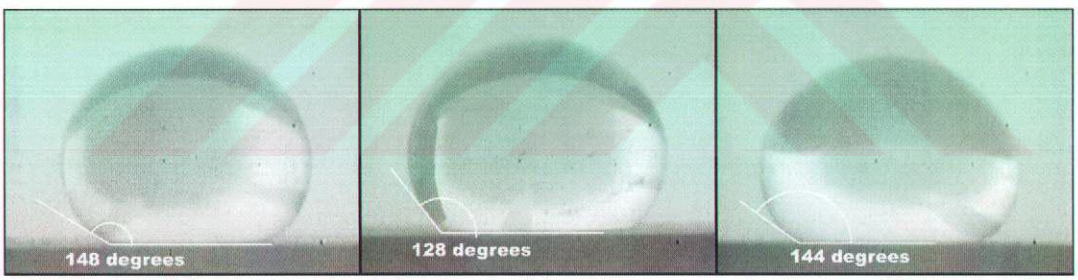

(a) (b) (c)

**Şekil B. 49:** Normal hava atmosferinde 700°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.



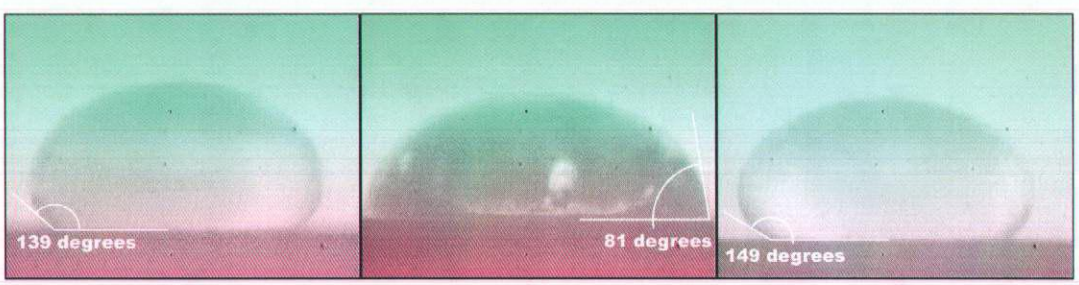

(a) (b) (c)

**Şekil B. 50:** Normal hava atmosferinde 750°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.




(a) (b) (c)

**Şekil B. 51:** Normal hava atmosferinde 800°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.




(a) (b) (c)

**Şekil B. 52:** Normal hava atmosferinde 850°C meydana gelen ıslatma açıları a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demir c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demir.




(a) (b) (c)

**Şekil B. 53:** Normal hava atmosferinde 900°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma.




(a) (b) (c)

**Şekil B. 54:** Normal hava atmosferinde 950°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demir b) borlanmış alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma.



(a) (b) (c)

**Şekil B. 55:** Normal hava atmosferinde 1000°C meydana gelen yapılar a) alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma b) borlanmış alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma c) nitrokarbürlenmiş alaşımlı dökme demirde gazlaşma ve yayılma

## ÖZGEÇMİŞ

Cevat Fahir Arısoy, 1970 yılında İstanbul Üsküdar' da doğdu. 1987 yılında Üsküdar Burhan Felek Lisesinden mezun oldu. 1988 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümüne girdi ve 1993 yılında bu bölümden mezun oldu. 1995 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde araştıma görevlisi olarak göreve başladı. 1997 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Metalurji Mühendisliği Üretim Metalurjisi yüksek lisans programını tamamladı. 1997 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilimdalı nın Üretim Metalurjisi doktora programında doktora eğitimine başladı. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde araştıma görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.