KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

EGZOZ MANİFOLDU OLARAK KULLANILAN SÜNEK DÖKME DEMİRLERİN ALAŞIMLAMA İLE GELİŞTİRİLMESİ

GÜLŞAH AKTAŞ ÇELİK

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

EGZOZ MANİFOLDU OLARAK KULLANILAN SÜNEK DÖKME DEMİRLERİN ALAŞIMLAMA İLE GELİŞTİRİLMESİ

GÜLŞAH AKTAŞ ÇELİK

Doç.Dr. Şeyda POLAT		
Danışman,	**Kocaeli Üniv.**	**.....**
Prof.Dr. Mehmet UÇAR		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniv.**	**.....**
Doç.Dr. Ş.Hakan ATAPEK		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniv.**	**.....**
Prof.Dr. Ahmet KARAASLAN		
Jüri Üyesi,	**Yıldız Teknik Üniv.**	**.....**
Doç.Dr. Derya DIŞPINAR		
Jüri Üyesi,	**İstanbul Teknik Üniv.**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 06.02.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Otomotiv endüstrisinde artan yüksek performans ihtiyacı, motorun çalışması sırasında oluşan sıcaklığın artmasına ve motor bloğunun yanında egzoz sisteminin de daha yüksek sıcaklıklara maruz kalmasına neden olmaktadır. Bu süreç, daha yüksek sıcaklıklarda çalışan, oksidasyon direnci yüksek ve düşük maliyetli alaşımlara olan talebi arttırmıştır. Tez çalışması kapsamında bu talebi karşılamak üzere silisyum miktarı yükseltilmiş, aluminyum, niyobyum ve tunsgsten ile modifiye edilmiş sünek dökme demir kompozisyonları geliştirilmiştir. Alaşım geliştirme çalışmaları sırasında termodinamik olarak modellenen kompozisyonlar döküm yöntemi ile üretilmiş ve mikroyapısal, fiziksel, mekanik ve oksidasyon özellikleri deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. Çalışma sonunda farklı sıcaklıklarda kullanılabilecek kırk adet sünek dökme demir kompozisyon önerisi sunulmuştur.

Yoğun bir süreç içerisinde gerçekleşen çalışmama yön veren ve bu yolda desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Şeyda POLAT' a içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım. İlerlemem için beni destekleyen ve tezimin şekillenmesini sağlayan, her daim desteğini gösteren ve benim gelişmem için yoğun çaba harcayan hocam Sayın Doç. Dr. Ş. Hakan ATAPEK' e ve sabrıyla ve sevgisiyle destek olan sevgili eşi Sayın Özlem ATAPEK'e içten ve sonsuz teşekkür ederim. Bu süreçte tez izleme komitesinde yer alan, deneysel çalışma sürecimde her sıkıştığımda çözüm önerileri sunan ve laboratuvarında çalışmama içtenlikle izin veren hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet UÇAR' a içten teşekkür ederim.

Tez çalışması kapsamında termodinamik ve kinetik modelleme çalışmalarını gerçekleştirmem için Thessaly Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malzeme Laboratuvarı altyapısını sunan ve çalışmalarımı destekleyen hocam Sayın Prof. Dr. Gregory N. HAIDEMENOPOULOS'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte çalışmalarımda ve Volos şehrindeki yaşamımda yardımlarını esirgemeyen Yük. Müh. Maria-Ioanna T. TZINI, Dr. Eleni KAMOUTSİ ve Doç. Dr. Anna ZERVAKİ'ye çok teşekkür ediyorum.

Tez sürecinde malzeme tedariği, döküm işlemleri, deneysel çalışma, malzeme karakterizasyonu ve mekanik testler, vb. konularında oldukça yoğun destek aldım. Bu süreçte ne zaman malzemeye ihtiyaç duysam aradığım, bana hemen çözüm sunan ve malzeme bulan, döküm denemelerinde yardımcı olan muhteşem arkadaşım Onur MURGUZ'a minnettarım ve ona içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Mekanik testler konusunda alt yapılarını kullanmam konusunda yardımcı olan Çelik Halat A.Ş. AR-GE / Kalite kontrol departmanı yöneticilerine teşekkür ederim. Kalite kontrol departmanında testler konusunda bana içtenlikle destek olan, çözüm arayışımda öneriler sunan Sayın Müh. Haluk KARAKAŞ'a ve testler konusunda emeğini esirgemeyen Sayın Mehmet ÖKTEM'e minnettarım ve onlara sonsuz teşekkür ederim. Mekanik testler konusunda yardımını esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa Tümer'e içtenlikle teşekkür ederim. Karakterizasyon çalışmalarında altyapısını sunan ASSAN A.Ş. Ar-Ge Birimi yönetimine ve bana samimiyetle destek olan Sayın Yük.

Müh. Onur BİRBAŞAR'a çok teşekkür ederim. Tecrübe paylaşımında bulunan,malzeme tedariği sağlayan ve teknik desteklerini esirgemeyen Sayın Müh. Ata SEZGİN, Sayın Müh. Erhan KIRIMLIKURT, Sayın Birol ÜNAL, Sayın İbrahim İlhan USLU ve Sayın İsmail UZUNKAYA'ya teşekkür ederim. Termodinamik modelleme çalışmalarında desteklerini sunan Onatus Firmasına, malzeme tedariği sağlayan TT Çelik A.Ş,, Kumsan Döküm Malzemeleri Sanayi Ltd. Şti., Aveks A.Ş., Tunç Metal Döküm San. Tic. Ltd. Şti. ve Anadolu Döküm A.Ş. firmaları yönetimlerine teşekkür ederim.

Deneysel çalışma ve döküm işlemleri sürecinde bana eşlik eden, istekle ve yoğun şekilde çalışan o dönem öğrenci ancak şu an her biri mühendis olan sevgili arkadaşlarım Enes KOLAY, Tayfun Murat ÇOBAN, İ. Nartan CANAK, Halil KAYA, Canberk DİŞLİ, Berkay GÜLER, Arif KURU, Arda KAYABAŞI, Ata DEMİRTAŞ, Nilay CANBAY, Tolga ÖZKAN, Ercan URAL, Mehmet Atıl ÇATAKLI, Ece BULUT, Beril Yaren KARADAĞ'a en içten duygularımla teşekkür ederim. Hepsinin gönlümdeki yerinin çok ayrı olduğunu belirtmek isterim. Bu süreçte bölümde elim ayağım olan sevgili Müh. Koray Gencay'a, her işi çözüme ulaştıran sevgili Müh. Tolga Safir ÖZYÖN'e içtenlikle teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım sırasında ihtiyaç duyduğumda yardımlarını esirgemeyen Yük. Müh. Volkan Terzioğlu ve Müh. Naciye GÜRSOY'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili Yük. Müh. Tuğçe TÜFEKÇİ ve Yük. Müh. Kezban DURAN'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Tez çalışması kapsamında termal analiz işlemlerinde destek veren Sayın Arş. Gör. Dr. Fulya Kahrıman'a içtenlikle teşekkür ederim. İhtiyaç duyduğum her alanda yardımlarını esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Yük. Müh. Merve YILMAZ ve Arş. Gör. Yük. Müh. Özge ARARAT'a çok teşekkür ederim.

Hayatımı güzelleştiren, çözüm arayışımda hep yanımda olan ve tezimde tecrübesiyle döküm çalışmalarımı destekleyen sevgili eşim Özgür ÇELİK'e ve bu süreçte onunla birlikte bana desteklerini sunan sevgili ablam Özlem UYSAL'a ve eşi sevgili ağabeyim Erol UYSAL'a sevgili babam Hüseyin ÇELİK ve sevgili annem Leman ÇELİK'e gönülden teşekkür ederim. Hayatımın her anında yanımda olan, sevincimi, üzüntümü, heyecanımı paylaşan, her kararımda arkamda duran ve beni desteklediklerini her daim gösteren sevgili ağabeyim Mehmet AKTAŞ'a sevgili annem Gülay AKTAŞ'a ve sevgili babam Nazmi AKTAŞ'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2017/118 no'lu proje ile desteklenmiştir. Çalışmaya olan katkılarından dolayı Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Tezimi tez teslim sürecinde ailemize katılan canım oğlum Nazmi Rüzgar ÇELİK'e ve özlemle andığım sevgili babam Nazmi AKTAŞ'a ithaf ediyorum.

Ocak – 2020 Gülşah AKTAŞ ÇELİK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER iii
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xxi
ÖZET xxiii
ABSTRACT xxiv
GİRİŞ 1
1. EGZOZ MANİFOLDU ÇALIŞMA KOŞULLARI VE MALZEME GEREKSİNİMİ 4
1.1. Manifoldun Egzoz Sistemindeki Yeri ve Çalışma Koşulları 4
1.2. Manifold Malzemesinin Sahip Olması Gereken Özellikler 8
1.2.1. Mekanik özellikler 8
1.2.2. Fiziksel özellikler 10
1.2.3. Korozyon/oksidasyon özellikleri 10
1.3. Demir Esaslı Manifold Malzemeleri ve Oluşan Hasar Türleri 11
1.3.1. Demir esaslı manifold malzemeleri 11
1.3.2. Hasarlanma türleri 16
1.3.2.1. Termomekanik yorulma 16
1.3.2.2. Sürünme 18
1.3.2.3. Oksidasyon 19
2. SÜNEK DÖKME DEMİRLER, METALURJİSİ VE ÖZELLİKLERİ 21
2.1. Sınıflandırılması ve Kompozisyon Aralıkları 21
2.2. Mikroyapısal, Termal, Mekanik ve Oksidasyon Özellikleri 23
2.3. Alaşım Elementlerinin Etkisi 26
2.4. Üretim Aşamaları 27
2.5. Katılaşması 28
3. ALAŞIM GELİŞTİRMEDE TERMODİNAMİK ve KİNETİK MODELLEME 32
3.1. Alaşım Termodinamiği ve Kinetiğinde CALPHAD yaklaşımı 32
3.2. Yazılım Araçları 33
3.3. Uygulama Örnekleri 33
4. MALZEME VE YÖNTEM 36
4.1. Egzoz Manifoldu Olarak Kullanılan Alaşımların Tanıtılması 36
4.2. Termodinamik-Kinetik Modelleme Çalışmaları 37
4.3. Alaşım Tasarımı 41
4.4. Tasarlanan Alaşımların Üretilmesi 44
4.4.1. Kullanılan hammaddeler ve şarj hazırlama 44
4.4.2. Model seçimi 44
4.4.3. Kalıplama 46
4.4.4. Ergitme 47
4.4.5. Aşılama ve küreselleştirme işlemi 47
4.4.6. Döküm ve kimyasal kompozisyon tayini 48

4.5. Alaşımların Özelliklerinin Belirlenmesi 51
4.5.1. Metalurjik özelliklerin belirlenmesi 51
4.5.2. Mekanik özelliklerin belirlenmesi 53
4.5.3. Oksidasyon özelliklerinin belirlenmesi 53
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 55
5.1. Egzoz Manifoldu Olarak Kullanılan Döküm Alaşımlarının Mikroyapısal, Termal ve Mekanik Karakterizasyonu 55
5.2. SiMo Dökme Demirin Termodinamik/Kinetik Modellenmesi ve Deneysel Olarak Değerlendirilmesi 63
5.2.1. Modelleme çalışmaları 64
5.2.1.1. Katılaşma sırası ve faz dönüşümleri belirlenmesi 64
5.2.1.2. Mikrosegregasyonun oluşumu ve faz oranlarının belirlenmesi 65
5.2.1.3. SiMo dökme demirin ısıl genleşme ve oksidasyon davranışının modellenmesi 71
5.2.2. Modellemelerin deneysel olarak değerlendirilmesi 73
5.3. Modifiye Edilmiş SiMo Dökme Demirin Termodinamik Modellenmesi 79
5.3.1. Alaşım elementlerinin faz dönüşümlerine ve nihai mikroyapıya etkisi 79
5.3.2. Alaşım elementlerinin A_1 sıcaklığına etkisi 84
5.3.3. Alaşım elementlerinin grafit mol miktarına etkisi 86
5.3.5. Modifiye elementlerin etkilerinin değerlendirilmesi 87
5.4. Farklı Miktarda Silisyum İçeren Geliştirilmiş Alaşımların Termodinamik Modellenmesi ve Karakterizasyonu 87
5.3.4. Alaşım elementlerinin ısıl genleşme katsayısına etkisi 87
5.4.1. Modelleme çalışmaları 88
5.4.1.1. Faz dönüşümleri ve fiziksel özelliklerin belirlenmesi 88
5.4.1.2. Katılaşma sıralamasının belirlenmesi 94
5.4.1.3. Mekanik davranışlarının modellenmesi 97
5.4.1.4. Oksidasyon davranışlarının modellenmesi 99
5.4.2. Karakterizasyon verilerinin değerlendirilmesi 103
5.4.2.1. Mikroyapısal karakterizasyon 103
5.4.2.2. Termal karakterizasyon 119
5.4.2.3. Mekanik karakterizasyon 123
5.4.2.4. Oksidasyon davranışlarının belirlenmesi 134
5.5. Farklı Miktarda Aluminyum İçeren Alaşımların Termodinamik Modellenmesi ve Karakterizasyonu 166
5.5.1. Modelleme çalışmaları 167
5.5.1.1. Faz dönüşümleri ve fiziksel özelliklerin belirlenmesi 167
5.5.1.2. Katılaşma sıralamasının belirlenmesi ve elementel mikrosegregasyon 175
5.5.1.3. Mekanik davranışlarının modellenmesi 196
5.5.1.4. Oksidasyon davranışlarının modellenmesi 198
5.5.2. Karakterizasyon verilerinin değerlendirilmesi 204
5.5.2.1. Mikroyapısal karakterizasyon 205
5.5.2.2. Termal karakterizasyon 237
5.5.2.3. Mekanik karakterizasyon 242
5.5.2.4. Oksidasyon davranışlarının belirlenmesi 255

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 290
KAYNAKLAR 293
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 303
ÖZGEÇMİŞ 309

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. (a) Egzoz manifoldunu gösteren egzoz sistemi ve (b) egzoz manifold 4
Şekil 1.2. Benzin ve dizel yakıta göre egzoz sisteminde oluşan sıcaklık dağılımı 5
Şekil 1.3. Dizel yakıta ait egzoz gaz bileşimi..... 6
Şekil 1.4. Egzoz manifoldunda sıcaklık dağılımı (a) ve A noktasında bir çalışma-durma çevriminde oluşan sıcaklık değişimi (b) 7
Şekil 1.5. Bir egzoz manifoldunda oluşan plastik gerinme bölgeleri..... 7
Şekil 1.6. Egzoz manifoldu olarak kullanılan bir sünek dökme demirin akma mukavemetinin sıcaklık ile değişimi..... 9
Şekil 1.7. Von Mises gerilmelerin dağılımı (a) tüm egzoz manifoldu, (b) maksimum değerin oluştuğu bölge 9
Şekil 1.8. Akma oranının dağılımı (a) tüm egzoz manifoldu, (b) maksimum değerin oluştuğu bölge 9
Şekil 1.9. Yakıt ve egzoz sıcaklığına göre egzoz manifold malzemesi seçimi 11
Şekil 1.10. Egzoz ma nifoldu olarak kullanılan demir esaslı alaşımlarda (a) ısıl iletkenlik ve (b) doğrusal ısıl genleşme katsayısı 14
Şekil 1.11. Egzoz manifoldu olarak kullanılan demir esaslı alaşımlarda sıcaklığın fonksiyonu olarak (a) akma mukavemeti ve (b) elastik modül..... 14
Şekil 1.12. Alaşımların yorulma direncine karşılık ısıl genleşme katsayıları 15
Şekil 1.13. Egzoz manifoldu olarak kullanılan alaşımların fiyat karşılaştırması 15
Şekil 1.14. Bauschinger etkisini gösteren şematik çizim (Paul ve diğ., 2011) 16
Şekil 1.15. Düşük ve yüksek çevrimli yorulma bölgelerini gösteren şematik Wöhler eğrisi..... 17
Şekil 1.16. Sürünme bölgelerini gösteren tipik sürünme eğrisi 18
Şekil 1.17. Ellingham diyagramı..... 20
Şekil 2.1. Grafit morfolojilerinin DIN-EN-ISO 9445-1:2008 standardına göre sınıflandırılması 22
Şekil 2.2. (a) Ferritik ve (a) perlitik matriksli sünek dökme demir mikroyapıları 23
Şekil 2.3. İki katmanlı oksit tabakası 26
Şekil 2.4. Küreselleştirme işleminde kullanılan (a) tandiş, (b) sandviç ve (c) tel besleme yöntemleri 28
Şekil 2.5. Primer östenitin dendritik büyümesi 29
Şekil 2.6. Çok katmanlı kompleks sülfid-oksit inklüzyonunun şematik gösterimi..... 30
Şekil 2.7. Küresel grafit morfolojisi..... 30
Şekil 2.8. Ötektik östenit dendriti..... 31
Şekil 2.9. Grafitin çekirdeklenmesi ve östenit tarafından çevrelenmesi ile değişen grafit morfolojilerinin şematik gösterimi 31
Şekil 3.1. SiMo dökme demire ait (a) faz diyagram kesiti ve (b) katılaşma sıralaması..... 34
Şekil 3.2. Kısmi oksijen basıncının fonksiyonu olarak Thermo-Calc ile hesaplanan faz miktarları; (a) oksijen kısmi basıncının fonksiyonu olarak oluşan oksit fazları ve (b) altlık üzerinde oluşan oksit tabakalarının bileşimini gösteren şematik çizim 35
Şekil 4.1. Y bloğa ait şematik bir çizim 37

Şekil 4.2. (a) SiMo alaşımında gerçekleşen kristallenmenin ve (b) DICTRA hesaplamalarında kullanılan hücrenin şematik çizimi 39
Şekil 4.3. Alaşımların isimlendirilmesinde kullanılan kodlama sistemi 42
Şekil 4.4. Dökümde model olarak kullanılan Y bloğun şematik çizimi 45
Şekil 4.5. Y bloktan numune elde edilebilecek bölgenin şematik gösterimi 45
Şekil 4.6. Çalışmada kullanılan Y blok modeli 46
Şekil 4.7. Modelin kalıplanması; (a) alt derece ve (b) üst derece 46
Şekil 4.8. İndüksiyon ocağı 47
Şekil 4.9. Aşılama ve küreselleştirme işlemi 48
Şekil 4.10. (a) Bakır kalıp ve (b) elde edilen numune 49
Şekil 4.11. Kum kalıba döküm sonrası elde edilen (a) parça ve (b) Y blok 49
Şekil 5.1. AISI 409 ferritik paslanmaz çeliğe ait mikroyapı görüntüleri; (a) IM ve (b) SEM 56
Şekil 5.2. CF8C östenitik paslanmaz çeliğe ait mikroyapı görüntüleri; (a) IM ve (b) SEM 57
Şekil 5.3. SiMo ferritik sünek dökme demire ait mikroyapı görüntüleri; (a) IM ve (b) SEM 58
Şekil 5.4. Ni-Resist D5-S östenitik sünek dökme demire ait mikroyapı görüntüleri; (a) IM ve (b) SEM 58
Şekil 5.5. Görüntü analizi yapılmış IM mikrografları (a) AISI 409, (b) CF8C, (c) SiMo ve (d) Ni-Resist D5-S. 59
Şekil 5.6. Egzoz manifoldu olarak kullanılan paslanmaz çeliklerin DTA termogramları; (a) AISI 409 ve (b) CF8C 61
Şekil 5.7. Egzoz manifoldu olarak kullanılan sünek dökme demirlerin DTA termogramları; (a) SiMo ve (b) Ni-Resist D5-S 62
Şekil 5.8. SiMo kompozisyonuna ait (a) Scheil katılaşma sırası ve (b) karbon faz diyagramı 64
Şekil 5.9. (a) C, (b) Si, (c) Mo, (d) Mn, (e) Ni and (f) Fe elementlerinin T_S sıcaklığında östenit fazındaki kompozisyon profilleri 66
Şekil 5.10. Katılaşma sonunda (T_S sıcaklığında) M_6C karbürün östenit fazı içindeki mol kesri 67
Şekil 5.11. (a) M_6C karbür, (b) sementit ve (c) ferrit fazının T_R sıcaklığındaki mol kesri 68
Şekil 5.12. (a) C, (b) Si, (c) Mo, (d) Mn, (e) Ni and (f) Fe elementlerinin T_R sıcaklığında ferrit fazındaki kompozisyon profilleri 69
Şekil 5.13. Simülasyon süresi boyunca (a) M_6C, (b) sementit ve (c) ferrit fazlarına ait bütünleşik hacim kesirleri (intagrated volume fractions) 70
Şekil 5.14. Ferrit fazının genleşebilirliğinin sıcaklıkla değişimi 71
Şekil 5.15. SiMo dökme demire ait oksijen atmosferinde oluşan oksidasyon faz diyagramları (a) 550 °C, (b) 650 °C, (c) 750 °C ve (d) 850 °C 72
Şekil 5.16. EDS analizlerinde kullanılan SEM görüntüsü 74
Şekil 5.17. Oda sıcaklığında ferrit fazında (a) C, (b) Si, (c) Mo, (d) Mn, (e) Ni ve (f) Fe elementlerinin konsantrasyon profilini gösteren EDS sonuçları 75
Şekil 5.18. SiMo alaşımına ait sıcaklık-ısıl genleşme eğrisi 75
Şekil 5.19. Fırın ortamında yapılan oksidasyon testlerinde ağırlık değişimi-zaman diyagramı 76
Şekil 5.20. TGA ile yapılan oksidasyon testlerinde ağırlık değişimi-zaman diyagramı 77
Şekil 5.21. 550, 650, 750 ve 850 °C'de 24 saat oksidasyon testine tabi tutulmuş SiMo alaşımının yüzeyine ait XRD verileri 77

Şekil 5.22. Fırın atmosferinde yapılan oksidasyon testleri sonrasında numune kesitlerine ait SEM/EDS sonuçları; (a), (b) 550 °C, (c), (d) 650 °C, (e), (f) 750 °C ve (g), (h) 850 °C 78
Şekil 5.23. Farklı miktarda Si (a) ve Mo (b) içeren SiMo alaşım kompozisyonu için ilgili faz diyagram kesiti 80
Şekil 5.24. SiMo alaşım kompozisyonuna aluminyum ilavesini gösteren faz diyagram kesiti 81
Şekil 5.25. SiMo alaşım kompozisyonuna tungsten ilavesini gösteren faz diyagram kesiti 81
Şekil 5.26. SiMo alaşım kompozisyonuna krom ilavesini gösteren faz diyagram kesiti 82
Şekil 5.27. SiMo alaşım kompozisyonuna niyobyum ilavesini gösteren faz diyagram kesiti 83
Şekil 5.28. SiMo alaşım kompozisyonuna vanadyum ilavesini gösteren faz diyagram kesiti 83
Şekil 5.29. SiMo alaşım kompozisyonuna titanyum ilavesini gösteren faz diyagram kesiti 84
Şekil 5.30. Alaşım elementlerinin SiMo kompozisyonuna ait A_1 sıcaklığına etkisi; (a) katı ergiyik elementleri ve (b) karbür yapıcı elementler 85
Şekil 5.31. Alaşım elementlerinin SiMo kompozisyonundaki grafit mol miktarına etkisi 86
Şekil 5.32. Alaşım elementlerinin SiMo kompozisyonundaki ferritin oda sıcaklığındaki genleşebilirliğine etkisi 88
Şekil 5.33. Farklı silisyum miktarlarına sahip alaşımların karbon faz diyagram kesitleri; (a) 410, (b) 510, (c) 610 ve (d) 710 89
Şekil 5.34. Farklı silisyum miktarlarına sahip alaşımların karbon faz diyagram kesitleri; (a) 420, (b) 520, (c) 620 ve (d) 720 90
Şekil 5.35. Nb ve W içeren kompozisyonlarda Si miktarının fonksiyonu olarak A_1 sıcaklığının değişimi 91
Şekil 5.36. Nb ve W içeren kompozisyonlarda Si miktarının grafit mol miktarına etkisi 91
Şekil 5.37. Nb ve W içeren kompozisyonlarda Si miktarının fonksiyonu olarak ferrit fazının oda sıcaklığındaki ısıl genleşmesinin değişimi 92
Şekil 5.38. (a) Nb ve (b) W içeren kompozisyonlarda Si miktarının fonksiyonu olarak ferrit fazının ısıl genleşmesinin sıcaklık ile değişimi 93
Şekil 5.39. Nb içeren kompozisyonlarda Si miktarının fonksiyonu olarak ısıl iletkenliğin sıcaklık ile değişimi 94
Şekil 5.40. Nb içeren kompozisyonlarda Si miktarının katılaşma sıralamasına etkisi; (a) 410, (b) 510, (c) 610 ve (d) 710 95
Şekil 5.41. W içeren kompozisyonlarda Si miktarının katılaşma sıralamasına etkisi; (a) 420, (b) 520, (c) 620 ve (d) 720 96
Şekil 5.42. Alaşımlara ait hesaplanan çekme mukavemeti-uzama değerleri 98
Şekil 5.43. Alaşımlara ait hesaplanan çekme mukavemeti- A_1 sıcaklık ilişkisi 98
Şekil 5.44. Alaşımlara ait hesaplanan elastik modül-likvidüs sıcaklık ilişkisi 99
Şekil 5.45. 750 °C sıcaklık için (a) 410, (b) 510 (c) 610 ve (d) 710 alaşımlarına ait oksidasyon faz diyagramları 101
Şekil 5.46. 850 °C sıcaklık için (a) 410, (b) 510 (c) 610 ve (d) 710 alaşımlarına ait oksidasyon faz diyagramları. 101
Şekil 5.47. 750 °C sıcaklık için (a) 420, (b) 520 (c) 620 ve (d) 720 alaşımlarına ait oksidasyon faz diyagramları. 102

Şekil 5.48. 850 °C sıcaklık için (a) 420, (b) 520 (c) 620 ve (d) 720 alaşımlarına ait oksidasyon faz diyagramları 103
Şekil 5.49. (a) 410, (b) 510 (c) 610 ve (d) 710 alaşımlarının IM görüntüleri 104
Şekil 5.50. 410 alaşımının renkli dağlanmış konumuna ait IM mikroyapı görüntüsü 105
Şekil 5.51. 410 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri; (a) topografik kontrast ve (b) materyal kontrast 106
Şekil 5.52. 710 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri; (a) topografik kontrast ve (b) materyal kontrast 107
Şekil 5.53. 410, 510, 610 ve 710 alaşımlarına ait XRD sonuçları 108
Şekil 5.54. (a) Grafit ve (b) NbC miktarının belirlenmesi için görüntü analizi yapılmış 410 alaşımına ait örnek IM mikroyapı görüntüleri 109
Şekil 5.55. Nb içeren alaşımlarda grafit miktarının silisyum ilavesi ile değişimi 110
Şekil 5.56. Tane boyutu ölçümü gerçekleştirilmiş 410 alaşımına ait IM görüntüsü 111
Şekil 5.57. (a) 410, (b) 510 (c) 610 ve (d)710 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri 112
Şekil 5.58. (a) 420, (b) 520 (c) 620 ve (d)720 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri 115
Şekil 5.59. 420 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri; (a) topografik kontrast ve (b) materyal kontrast 115
Şekil 5.60. 720 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri; (a) topografik kontrast ve (b) materyal kontrast 116
Şekil 5.61. 420, 520, 620 ve 720 alaşımlarına ait XRD sonuçları 116
Şekil 5.62. W içeren alaşımlarda grafit miktarının silisyum ilavesi ile değişimi 117
Şekil 5.63. 850 °C sıcaklık için (a) 420, (b) 520 (c) 620 ve (d)720 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri. 118
Şekil 5.64. Nb içeren alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları 120
Şekil 5.65. W içeren alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları 121
Şekil 5.66. Nb içeren alaşımların sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi 123
Şekil 5.67. W içeren alaşımların sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi 123
Şekil 5.68. Nb ve W içeren alaşımların silisyum miktarına göre değişen sertlik değerleri 124
Şekil 5.69. Nb içeren alaşımlara ait çekme eğrisi 125
Şekil 5.70. W içeren alaşımlara ait çekme eğrisi 125
Şekil 5.71. Nb ve W içeren alaşımların çekme mukavemeti ve uzama değerlerinin ticari sünek dökme demirler ile karşılaştırılması 126
Şekil 5.72. Çekme testi sonrası (a) 410 ve (b) 710 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 127
Şekil 5.73. Çekme testi sonrası (a) 420 ve (b) 720 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 129
Şekil 5.74. Nb ve W içeren alaşımların çentikli darbe enerjilerinin silisyum miktarına göre değişimi 130
Şekil 5.75. Nb ve W içeren alaşımların çentiksiz darbe enerjilerinin silisyum miktarına göre değişimi 131
Şekil 5.76. Nb ve W içeren alaşımların çentikli darbe enerjilerinin ve sertliklerinin silisyum miktarına göre değişimi 131
Şekil 5.77. Nb ve W içeren alaşımların çentikli darbe enerjisi ve çekme mukavemeti değerlerinin ticari sünek dökme demirler ile karşılaştırılması 132
Şekil 5.78. Darbe testi sonrası (a) 410 ve (b) 710 alaşımlarının kırılma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 133

Şekil 5.79. Darbe testi sonrası (a) 420 ve (b) 720 alaşımlarının kırılma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 134
Şekil 5.80. 410 alaşımının 800 ve 850 °C sıcaklıkta 24 saat oksidasyon testinde elde edilen TGA eğrileri 135
Şekil 5.81. Nb içeren alaşımlarının 800 °C sıcaklıkta 24 saat oksidasyon testinde elde edilen TGA eğrileri 136
Şekil 5.82. Nb içeren alaşımların hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyonu sırasında oluşan evrelerin gösterimi 137
Şekil 5.83. 410, 510, 610 ve 710 alaşımlarının fırın ortamında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası alaşımlara ait IM kesit görüntüleri 140
Şekil 5.84. Hava ortamında 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 510 alaşımının kesitine ait IM görüntüsü 141
Şekil 5.85. 410 alaşımının 750 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x 142
Şekil 5.86. Hava atmosferinde 750 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 410 alaşımının oksit tabakasına ait element profili 142
Şekil 5.87. 410 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x 143
Şekil 5.88. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 410 alaşımının oksit tabakasına ait element profili 144
Şekil 5.89. 410 alaşımının 850 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 500x, (b) 1000x, (c) 4000x 145
Şekil 5.90. Hava atmosferinde 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 410 alaşımının oksit tabakasına ait element profili 146
Şekil 5.91. 410 alaşımının oksit tabakasında kesit boyunca sıcaklığa bağlı olarak değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si ve (c) O 146
Şekil 5.92. 710 alaşımının 800 °C oksitlenmiş kesit SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 2000x 147
Şekil 5.93. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 710 alaşımının oksit tabakasına ait element profili 148
Şekil 5.94. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 410 ve 710 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si ve (c) O 148
Şekil 5.95. Hava atmosferinde 750 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 149
Şekil 5.96. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 149
Şekil 5.97. Hava atmosferinde 850 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 150
Şekil 5.98. 420, 520, 620 ve 720 alaşımlarının fırın ortamında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası alaşımlara ait IM kesit görüntüleri 151
Şekil 5.99. 420 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 2000x 152
Şekil 5.100. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 420 alaşımının oksit tabakasına ait element profili 152
Şekil 5.101. 720 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x 153

Şekil 5.102. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 720 alaşımının oksit tabakasına ait element profili 153
Şekil 5.103. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 420 ve 720 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si ve (c) O 154
Şekil 5.104. Hava atmosferinde 750 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 155
Şekil 5.105. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 155
Şekil 5.106. Hava atmosferinde 850 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 155
Şekil 5.107. 410 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 4000x ve (c) 10000x 156
Şekil 5.108. 410 alaşımının oksit tabakasına ait element profili 158
Şekil 5.109. 710 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 4000x ve (c) 10000x 158
Şekil 5.110. 710 alaşımının oksit tabakasına ait element profili 159
Şekil 5.111. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 410 ve 710 alaşımlarında oksit tabakasının kesiti boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si, (c) O ve (d) N. 160
Şekil 5.112. Karışım gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 161
Şekil 5.113. 420 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 4000x ve (c) 10000x 162
Şekil 5.114. 420 alaşımının oksit tabakasına ait element profili 163
Şekil 5.115. 720 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 4000x ve (c) 10000x 164
Şekil 5.116. 720 alaşımının oksit tabakasına ait element profili 165
Şekil 5.117. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 420 ve 720 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si, (c) O ve (d) N 165
Şekil 5.118. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 166
Şekil 5.119. Nb içeren (a) 410, (b) 510, (c) 610 ve (d) 710 alaşım kompozisyonlarına ait aluminyum faz diyagram kesitleri 168
Şekil 5.120. W içeren (a) 420, (b) 520, (c) 620 ve (d) 720 alaşım kompozisyonlarına ait aluminyum faz diyagram kesitleri 170
Şekil 5.121. Alaşımların A_1 sıcaklığının aluminyum miktarı ile değişimi; (a) Nb ve (b) W içeren alaşımlar 171
Şekil 5.122. Alaşımların grafit mol kesrinin aluminyum miktarı ile değişimi; (a) Nb ve (b) W içeren alaşımlar 172
Şekil 5.123. Ferritin oda sıcaklığındaki ısıl genleşebilirliğinin aluminyum miktarı ile değişimi; (a) Nb ve (b) W içeren alaşımlar 173
Şekil 5.124. Nb içeren alaşımlarda ferritin ısıl genleşebilirliğinin aluminyum ilavesi ve sıcaklıkla değişimi; ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si içeren alaşımlar 174
Şekil 5.125. W içeren alaşımlarda ferritin ısıl genleşebilirliğinin aluminyum ilavesi ve sıcaklıkla değişimi; ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si içeren alaşımlar 174

Şekil 5.126. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımlara ait katılaşma sıralamaları 176
Şekil 5.127. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan grafit profilleri 178
Şekil 5.128. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan MC karbür profilleri 179
Şekil 5.129. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan östenit profilleri 180
Şekil 5.130. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan ferrit profilleri 180
Şekil 5.131. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan karbon segregasyonu 182
Şekil 5.132. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan silisyum segregasyonu 183
Şekil 5.133. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan niyobyum segregasyonu 184
Şekil 5.134. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan aluminyum segregasyonu 185
Şekil 5.135. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan mangan segregasyonu 186
Şekil 5.136. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan nikel segregasyonu 186
Şekil 5.137. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımlara ait katılaşma sıralamaları 187
Şekil 5.138. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan grafit profilleri 190
Şekil 5.139. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan östenit profilleri 190
Şekil 5.140. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan ferrit profilleri 191
Şekil 5.141. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan karbon segregasyonu 192
Şekil 5.142. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan silisyum segregasyonu 193
Şekil 5.143. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan tungsten segregasyonu 194
Şekil 5.144. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan aluminyum segregasyonu 195
Şekil 5.145. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan mangan segregasyonu 195
Şekil 5.146. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan nikel segregasyonu 196
Şekil 5.147. Nb içeren alaşımlara ait hesaplanan çekme mukavemeti-uzama değerleri 197
Şekil 5.148. Nb içeren alaşımlara ait hesaplanan çekme mukavemeti- A_1 sıcaklık ilişkisi 198
Şekil 5.149. Nb içeren ve ağ.-% 4 Si miktarına sahip alaşımlara ait 750 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları 200
Şekil 5.150. Nb içeren ve ağ.-% 6 Si miktarına sahip alaşımlara ait 750 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları 200

Şekil 5.151. Nb içeren ve ağ.-% 4 Si miktarına sahip alaşımlara ait 850 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları 201
Şekil 5.152. Nb içeren ve ağ.-% 6 Si miktarına sahip alaşımlara ait 850 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları 202
Şekil 5.153. W içeren ve ağ.-% 4 Si miktarına sahip alaşımlara ait 750 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları 203
Şekil 5.154. W içeren ve ağ.-% 4 Si miktarına sahip alaşımlara ait 750 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları 203
Şekil 5.155. W içeren ve ağ.-% 4 Si miktarına sahip alaşımlara ait 850 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları 204
Şekil 5.156. W içeren ve ağ.-% 6 Si miktarına sahip alaşımlara ait 850 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları 204
Şekil 5.157. Nb içeren (a) 411, (b) 412 (c) 413 ve (d) 414 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri 206
Şekil 5.158. Nb içeren (a) 411, (b) 412 (c) 413 ve (d) 414 alaşımlarının renkli dağlanmış konumuna ait IM görüntüleri 207
Şekil 5.159. Nb içeren (a) 511, (b) 512 (c) 513 ve (d) 514 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri 208
Şekil 5.160. Nb içeren (a) 611, (b) 612 (c) 613 ve (d) 614 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri 208
Şekil 5.161. Nb içeren (a) 711, (b) 712 (c) 713 ve (d) 714 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri 209
Şekil 5.162. 414 alaşımının dağlanmış konumuna ait SEM görüntüleri; (a) 500x ve (b) 2000x 210
Şekil 5.163. 714 alaşımının dağlanmış konumuna ait SEM görüntüleri ; (a) 500x ve (b) 2000x 211
Şekil 5.164. 411, 412, 413 ve 414 alaşımlarına ait XRD sonuçları 211
Şekil 5.165. 511, 512, 513 ve 514 alaşımlarına ait XRD sonuçları 212
Şekil 5.166. 611, 612, 613 ve 614 alaşımlarına ait XRD sonuçları 212
Şekil 5.167. 711, 712, 713 ve 714 alaşımlarına ait XRD sonuçları 212
Şekil 5.168. Nb içeren alaşımlarda grafit miktarının silisyum ilavesi ile değişimi 214
Şekil 5.169. Nb içeren (a) 411, (b) 412 (c) 413 ve (d) 414 alaşımlarına ait parlatılmış konum IM görüntüleri 215
Şekil 5.170. Nb içeren (a) 511, (b) 512 (c) 513 ve (d) 514 alaşımlarına ait parlatılmış konum IM görüntüleri 216
Şekil 5.171. Nb içeren (a) 611, (b) 612 (c) 613 ve (d) 614 alaşımlarına ait parlatılmış konum IM görüntüleri 216
Şekil 5.172. Nb içeren (a) 711, (b) 712 (c) 713 ve (d) 714 alaşımlarına ait parlatılmış konum IM görüntüleri 217
Şekil 5.173. Elementel mikrosegregasyonun belirlendiği EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan (a) 410 ve (b) 414 alaşımlarına ait SEM görüntüleri 218
Şekil 5.174. 410 ve 414 alaşımlarında ferrit fazında gerçekleşen elementel segregasyonu gösteren EDS analiz sonuçları; (a) C, (b) Si, (c) Nb, (d) Al, (e) Mn, (f) Ni ve (g) Fe 219
Şekil 5.175. Elementel mikrosegregasyonun belirlendiği EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan (a) 710 ve (b) 714 alaşımlarına ait SEM görüntüleri 220

Şekil 5.176. 710 ve 714 alaşımlarında ferrit fazında gerçekleşen elementel segregasyonu gösteren EDS analiz sonuçları; (a) C, (b) Si, (c) Nb, (d) Al, (e) Mn, (f) Ni ve (g) Fe 220
Şekil 5.177. W içeren (a) 421, (b) 422 (c) 423 ve (d) 424 alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri 222
Şekil 5.178. W içeren (a) 521, (b) 522 (c) 523 ve (d) 524 alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri 223
Şekil 5.179. W içeren (a) 621, (b) 622 (c) 623 ve (d) 624 alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri 223
Şekil 5.180. W içeren (a) 721, (b) 722 (c) 723 ve (d) 724 alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri 224
Şekil 5.181. 424 alaşımının dağlanmış konumuna ait SEM görüntüleri; (a) 500x, (b) ve (c) 2000x 225
Şekil 5.182. 724 alaşımının dağlanmış konumuna ait SEM görüntüleri; (a) 500x, (b) 2000x 226
Şekil 5.183. 421, 422, 423 ve 424 alaşımlarına ait XRD sonuçları 227
Şekil 5.184. 521, 522, 523 ve 524 alaşımlarına ait XRD sonuçları 227
Şekil 5.185. 621, 622, 623 ve 624 alaşımlarına ait XRD sonuçları 228
Şekil 5.186. 721, 722, 723 ve 724 alaşımlarına ait XRD sonuçları 228
Şekil 5.187. W içeren alaşımlarda grafit miktarının aluminyum ilavesi ile değişimi 229
Şekil 5.188. W içeren (a) 421, (b) 422 (c) 423 ve (d) 424 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri 231
Şekil 5.189. W içeren (a) 521, (b) 522 (c) 523 ve (d) 524 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri 231
Şekil 5.190. W içeren (a) 621, (b) 622 (c) 623 ve (d) 624 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri 232
Şekil 5.191. W içeren (a) 721, (b) 722 (c) 723 ve (d) 724 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri 232
Şekil 5.192. Elementel mikrosegregasyonun belirlendiği EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan (a) 420 ve (b) 424 alaşımlarına ait SEM görüntüleri 234
Şekil 5.193. 420 ve 424 alaşımlarında ferrit fazında gerçekleşen elementel segregasyonu gösteren EDS analiz sonuçları; (a) C, (b) Si, (c) W, (d) Al, (e) Mn, (f) Ni ve (g) Fe 234
Şekil 5.194. Elementel mikrosegregasyonun belirlendiği EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan (a) 720 ve (b) 724 alaşımlarına ait SEM görüntüleri 235
Şekil 5.195. 720 ve 724 alaşımlarında ferrit fazında gerçekleşen elementel segregasyonu gösteren EDS analiz sonuçları; (a) C, (b) Si, (c) W, (d) Al, (e) Mn, (f) Ni ve (g) Fe 236
Şekil 5.196. Nb içeren ağ.-% (a) 4 Si, (b) 5 Si, (c) 6 Si ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları 238
Şekil 5.197. W içeren ağ.-% (a) 4 Si, (b) 5 Si, (c) 6 Si ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları 239
Şekil 5.198. Nb içeren ağ.-% (a) 4 Si, (b) 5 Si, (c) 6 Si ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi 241
Şekil 5.199. W içeren ağ.-% (a) 4 Si, (b) 5 Si, (c) 6 Si ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi 241

Şekil 5.200. Nb içeren alaşımların aluminyum miktarının fonksiyonu olarak sertlik değerlerindeki değişim 242
Şekil 5.201. W içeren alaşımların aluminyum miktarının fonksiyonu olarak sertlik değerlerindeki değişim 243
Şekil 5.202. Nb içeren alaşımların çekme mukavemeti ve uzama değerleri 244
Şekil 5.203. W içeren alaşımların çekme mukavemeti ve uzama değerleri 244
Şekil 5.204. Çekme testi sonrası Nb içeren (a, b) 410, (c, d) 412 ve (e, f) 414 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 246
Şekil 5.205. Çekme testi sonrası Nb içeren (a, b) 710, (c, d) 712 ve (e, f) 714 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 247
Şekil 5.206. Çekme testi sonrası W içeren (a, b) 420, (c, d) 422 ve (e, f) 424 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 248
Şekil 5.207. Çekme testi sonrası W içeren (a, b) 720, (c, d) 722 ve (e, f) 724 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 249
Şekil 5.208. Nb içeren alaşımların (a) çentikli ve (b) çentiksiz darbe enerjilerinin aluminyum miktarına göre değişimi 250
Şekil 5.209. W içeren alaşımların (a) çentikli ve (b) çentiksiz darbe enerjilerinin aluminyum miktarına göre değişimi 251
Şekil 5.210. Çentiksiz darbe testi sonrası Nb içeren (a, b) 410, (c, d) 412 ve (e, f) 414 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 252
Şekil 5.211. Çentiksiz darbe testi sonrası Nb içeren (a, b) 710, (c, d) 712 ve (e, f) 714 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 253
Şekil 5.212. Çentiksiz darbe testi sonrası W içeren (a, b) 420, (c, d) 422 ve (e, f) 424 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 254
Şekil 5.213. Çentiksiz darbe testi sonrası W içeren (a, b) 720, (c, d) 722 ve (e, f) 724 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri 255
Şekil 5.214. Nb içeren alaşımlarının 800 °C sıcaklıkta 24 saat oksidasyon testinde elde edilen TGA eğrileri 257
Şekil 5.215. Nb içeren alaşımların hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyonu sırasında oluşan evrelerin gösterimi 258
Şekil 5.216. Nb içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri 260
Şekil 5.217. Nb içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri 260
Şekil 5.218. Nb içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri 261
Şekil 5.219. Nb içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri 261
Şekil 5.220. 414 alaşımının 750 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 500x ve (b) 4000x 263
Şekil 5.221. 414 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x 264
Şekil 5.222. 414 alaşımının 850 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x 265

Şekil 5.223. 414 alaşımının oksit tabakasında kesit boyunca sıcaklığa bağlı olarak değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si ve (c) Al ve (d) O..... 266
Şekil 5.224. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 410 ve 414 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si (c) Al ve (d) O..... 266
Şekil 5.225. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış Nb içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 267
Şekil 5.226. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış Nb içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 268
Şekil 5.227. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış Nb içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 269
Şekil 5.228. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış Nb içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 270
Şekil 5.229. W içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri 271
Şekil 5.230. W içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri 272
Şekil 5.231. W içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri 272
Şekil 5.232. W içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri 273
Şekil 5.233. 424 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x..... 274
Şekil 5.234. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 420 ve 424 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si (c) Al ve (d) O..... 275
Şekil 5.235. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış W içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 276
Şekil 5.236. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış W içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 277
Şekil 5.237. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış W içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 278
Şekil 5.238. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış W içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 279
Şekil 5. 239. 414 alaşımının egzoz gazı atmosferinde, 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 2000x ve (c) 10000x..... 281

Şekil 5.240. Egzoz gazı atmosferinde, 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 410 ve 414 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si (c) Al ve (d) O ve (e) N 282
Şekil 5.241. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 283
Şekil 5.242. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 284
Şekil 5.243. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 284
Şekil 5. 244. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 285
Şekil 5. 245. 424 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 2000x ve (c) 10000x 286
Şekil 5. 246. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 420 ve 424 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si, (c) Al, (d) O ve (e) N 287
Şekil 5. 247. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 288
Şekil 5. 248. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 288
Şekil 5. 249. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 289
Şekil 5. 250. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri 289

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. SiMo51 alaşımına ait kimyasal kompozisyon (ağ.-%) 12
Tablo 1.2. Ni-Resist D5-S alaşımına ait kimyasal kompozisyon (ağ.-%) 12
Tablo 1.3. Egzoz manifoldu olarak kullanılan AISI 409 ferritik paslanmaz çeliğe ait kimyasal kompozisyon (ağ.-%) 13
Tablo 1.4. Egzoz manifoldu olarak kullanılan CF8C östenitik paslanmaz çeliğe ait kimyasal kompozisyon (ağ.-%) 13
Tablo 2.1. Dökme demirlerin ticari adlandırmaya, mikroyapısal bileşenlere ve kırılma yüzeylerine göre sınıflandırılması 21
Tablo 2.2. Dökme demir gruplarına ait kimyasal kompozisyon aralıkları (ağ.-%) 22
Tablo 2.3. ISO 1083 standardına göre sünek dökme demirlerin mekanik özellikleri ve mikroyapısal bileşenleri 24
Tablo 2.4. Sünek dökme demirlerdeki mikroyapısal bileşenlere ait ısıl iletkenlik ve yoğunluk değerleri 25
Tablo 2.5. Ferritik ve perlitik sünek dökme demirlerin ısıl genleşme katsayılarının sıcaklık ile değişimi 25
Tablo 4.1. Tedarik edilen dökme demirlere ait kimyasal kompozisyonlar (ağ.-%). 37
Tablo 4.2. Tedarik edilen dökme paslanmaz çeliklere ait kimyasal kompozisyonlar (ağ.-%). 37
Tablo 4.3. ermodinamik ve kinetik hesaplamalarda kullanılan SiMo dökme demirin kimyasal kompozisyonu (ağ.-%) 38
Tablo 4.4. Alaşım tasarımında kullanılan elementler ve miktarları (ağ.-%) 42
Tablo 4.5. Tasarlanan Nb içeren alaşımların kimyasal kompozisyonları (ağ.-%) 43
Tablo 4.6. Tasarlanan W içeren alaşımların kimyasal kompozisyonları (ağ.-%) 43
Tablo 4.7. Şarj hazırlamada kullanılan hammadde kompozisyonları (ağ.-%) 44
Tablo 4.8. Şekil 4.3'te verilen Y bloğun ölçüleri (mm) 45
Tablo 4.9. Küreselleştirme ve aşılamada kullanılan malzemelerin kimyasal kompozisyonu (ağ.-%) 48
Tablo 4.10. Nb içeren döküm alaşımların kimyasal kompozisyonları (ağ.-%) 50
Tablo 4.11. W içeren döküm alaşımların kimyasal kompozisyonları (ağ.-%) 51
Tablo 5.1. Görüntü analiz çalışmaları ile belirlenen alaşımlara ait faz miktarları (Alan %) 59
Tablo 5.2. Egzoz manifoldu olarak kullanılan ticari döküm alaşımlarına ait sertlik değerleri (HV5) 63
Tablo 5.3. Egzoz manifoldu olarak kullanılan ticari döküm alaşımlarına ait çentikli darbe tokluk değerleri 63

Tablo 5.4. Thermo-Calc yazılımı ile belirlenen SiMo dökme dermir kompozisyonuna ait kritik sıcaklıklar (°C) 65
Tablo 5.5. Thermo-Calc hesaplamaları ve DTA çalışmaları ile belirlenen faz dönüşümleri ve sıcaklıkları..... 73
Tablo 5.6. Nb içeren kompozisyonların Si miktarına (ağ.-%) bağlı olarak değişen hesaplanmış katılaşma sıcaklıkları (°C). 96
Tablo 5.7. W içeren kompozisyonların Si miktarına (ağ.-%) bağlı olarak değişen hesaplanmış katılaşma sıcaklıkları (°C) 97
Tablo 5.8. 410 alaşımı için analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)..... 106
Tablo 5.9. 710 alaşımı için analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)..... 107
Tablo 5.10. Görüntü analiz çalışmaları ile belirlenen alaşımlara ait faz miktarları (Alan %) 109
Tablo 5.11. Östenitin grafiti çevrelemesi ile grafit morfolojisi arasındaki ilişki (Zhou ve diğ., 1987; Bauer ve diğ., 2018) 110
Tablo 5.12. Niyobyum içeren alaşımların ferrit tane boyutu 111
Tablo 5.13. Nb içeren alaşımlarda grafit morfolojisinin silisyum miktarına bağlı olarak değişimi 112
Tablo 5.14. 420 alaşımı için analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)..... 115
Tablo 5.15. 720 alaşımı için analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)..... 116
Tablo 5.16. Görüntü analiz çalışmaları ile belirlenen alaşımlara ait faz miktarları (Alan %) 117
Tablo 5.17. Tungsten içeren alaşımların ferrit tane boyutu..... 117
Tablo 5.18. 1 ağ.-% W içeren kompozisyonların Si miktarına (ağ.-%) bağlı olarak grafit morfolojisindeki değişim..... 119
Tablo 5.19. Alaşımlara ait DTA ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları (°C)..... 120
Tablo 5.20. Alaşımlara ait DTA ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları (°C)..... 121
Tablo 5.21. 410 alaşımının 750 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%) 142
Tablo 5.22. 410 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%) 144
Tablo 5.23. 410 alaşımının 850 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%) 145
Tablo 5.24. 710 alaşımı EDS sonuçları-800 °C (ağ.-%) 148
Tablo 5.25. 420 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%) 152
Tablo 5.26. 720 alaşımının 800 °C oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)..... 153
Tablo 5.27. 410 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)..... 157
Tablo 5.28. 710 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)..... 159
Tablo 5.29. 420 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)..... 163
Tablo 5.30. 720 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)..... 164
Tablo 5.31. Nb ve W içeren alaşımların aluminyum ve silisyum miktarlarına (ağ.-%) göre değişen A_1 sıcaklıkları (°C) 171
Tablo 5.32. Nb içeren alaşımlara ait hesaplanmış katılaşma sıcaklıkları (°C) 176

Tablo 5.33. W içeren alaşımlara ait hesaplanmış katılaşma sıcaklıkları (°C) 188
Tablo 5.34. Analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%) 210
Tablo 5.35. Analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%) 211
Tablo 5.36. Görüntü analiz çalışmaları ile belirlenen alaşımlara ait faz miktarları (Alan %) 213
Tablo 5.37. Niyobyum içeren alaşımların ferrit tane boyutu 214
Tablo 5.38. Nb içeren alaşımlarda grafit morfolojisinin silisyum miktarına bağlı olarak değişimi 217
Tablo 5.39. Analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%) 226
Tablo 5.40. Analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%) 226
Tablo 5.41. Görüntü analiz çalışmaları ile belirlenen alaşımlara ait faz miktarları (Alan %) 229
Tablo 5.42. W içeren alaşımların ferrit tane boyutu 230
Tablo 5.43. W içeren alaşımlarda grafit morfolojisinin silisyum miktarına bağlı olarak değişimi 233
Tablo 5.44. Alaşımlara ait DTA ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları (°C) 238
Tablo 5.45. Alaşımlara ait DTA ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları (°C) 239
Tablo 5.46. Nb içeren alaşımlara ait sıcaklık ile değişen oksit tabakası kalınlığı (µm) 262
Tablo 5.47. 414 alaşımın 750 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları (ağ.-%) 263
Tablo 5.48. 414 alaşımın 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları (ağ.-%) 264
Tablo 5.49. 414 alaşımın 850 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları (ağ.-%) 265
Tablo 5.50. W içeren alaşımlara ait sıcaklık ile değişen oksit tabakası kalınlığı (µm) 273
Tablo 5.51. 424 alaşımın 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları 274
Tablo 5.52. 414 alaşımının egzoz gazı atmosferinde, 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları (ağ.-%) 282
Tablo 5.53. 424 alaşımının 800 °C sıcaklıkta, egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları (ağ.-%) 286

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_1 : Ötektoid sıcaklığı (°C)
A_3 : Ötektoid altı çeliklerde tam östenit alanına geçiş sıcaklığı (°C)
$C_{eş}$: Karbon eşdeğerliği
D^n_{kj} : Difüzyon katsayısı matriksi
E : Elastik modül
F : Ferrit fazı
f^{φ} : φ fazının hacim kesri
G : Grafit
J_k : Akı
K : Kappa fazı
l : Uzunluk
M : Metal
MO_2 : Metal oksit
M^{φ}_k : Mobilite
Ö : Östenit fazı
p_{O2} : Oksijen kısmi basıncı
R : İdeal gaz sabiti
S : Sıvı faz
t : Süre
T : Sıcaklık (°C)
T_C : Döküm sıcaklığı (°C)
T_F : Ferrit fazının östenitten dönüşmeye başladığı sıcaklığı (°C)
T_G : Grafitin çekirdeklendiği sıcaklık (°C)
T_L : Likvidüs sıcaklığı (°C)
T_{MC} : MC karbür çökelme sıcaklığı
T_{M6C} : M_6C karbür çökelme sıcaklığı
$T_Ö$: Östenit dönüşüm sıcaklığı
T_R : Oda sıcaklığı
T_S : Solidüs sıcaklığı (°C)
T_{S+G} : Sıvı fazdan grafitin çekirdeklendiği sıcaklık (°C)
$T_{S+G+Ö}$: Sıvı fazdan östenitin çekirdeklendiği sıcaklık (°C)
$T_{S+G+Ö+F}$: Sıvı fazdan ferritin çekirdeklendiği sıcaklık (°C)
T_{S+G+MC} : Sıvı fazdan MC karbürün çekirdeklendiği sıcaklık (°C)
$T_{S+G+MC+Ö}$: Sıvı fazdan östenitin çekirdeklendiği sıcaklık (°C)
T_R : Oda sıcaklığı
α : Ferrit fazı
α_C : Karbonun aktivitesi
ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi
ε : Gerinme
ε_{in} : Başlangıç gerinmesi
ε_p : Primer (ilk) gerinme

ε_s : Sekonder (ikincil) gerinme
ε_T : Tersiyer (üçüncül) gerinme
φ : Fi fazı
γ : Östenit fazı
Γ_k^a : Ferrit fazının ortalama fonksiyonu
$\Gamma_k^{M_6C}$: M_6C karbürün ortalama fonksiyonu
Γ_k^{cem} : Sementitin ortalama fonksiyonu
σ_0 : Başlangıç gerilmesi

Kısaltmalar

1D : Tek Boyutlu
AISI : American Iron and Steel Institute (Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Derneği)
BSE : Back Scattered Electron (Geri Saçılan Elektron)
CALPHAD : CALculation of PHAse Diagrams (Faz Diyagramlarının Hesaplanması
DTA : Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
EDS : Energy Dispersive Spectrometer (Enerji Dağılım Spektrometresi)
FPÇ : Ferritik Paslanmaz Çelik
HC : Hidrokarbon
HB : Hardness of Brinell (Brinell Sertliği)
HV : Hardness of Vickers (Vickers Sertliği)
IM : Işık Mikroskopu
IVF : Integrated Volume Fraction (Bütünleşik Hacim Kesri)
KWN : Kampmann–Wagner numerical model (Kampmann–Wagner nümerik modeli)
OES : Optical Emission Spectrometer (Optik Emisyon Spektrometresi)
ÖPÇ : Östenitik Paslanmaz Çelik
PM : Partikül
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopu)
TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
XRD : X-Ray Diffractometer (X-Işını Difraktometresi)
YMK : Yüzey Merkezli Kübik

EGZOZ MANİFOLDU OLARAK KULLANILAN SÜNEK DÖKME DEMİRLERİN ALAŞIMLAMA İLE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Demir esaslı malzemelerin egzoz manifoldu gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında, yüksek termal ve mekanik stabilite gereklidir. Östenitik matrikse sahip paslanmaz çelikler ve Ni-Resist alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda bu gereksinimleri karşılamak için iyi aday malzemelerdir, ancak maliyetleri yüksektir ve dökümleri zordur. Ticari SiMo alaşımı gibi ferritik sünek dökme demirler, nispeten daha iyi dökülebilirliğe sahip ve ucuz malzemelerdir, ancak yaklaşık 800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılamazlar. Bu nedenle, ihtiyaç duyulan özellikleri, geliştirilmiş yüksek sıcaklık özelliklerine sahip ve düşük maliyetli malzemeler ile karşılamak için, denge sıcaklığını arttıran ferrit yapıcı alaşım elementleri ile yeni ferritik sünek dökme demirler geliştirilmelidir. Bu çalışmada, ilk olarak W, Nb ve Al alaşım elementleri ve aynı zamanda ticari sünek dökme demirlerden daha yüksek silisyum içeriği kullanılarak yeni sünek dökme demir matriksi tasarlanmıştır. Bu alaşımların oda sıcaklığındaki kararlı fazları, dönüşüm sıcaklıkları, katılaşma sıralamaları, ısıl genleşme değerleri, mekanik özellikleri ve oksidasyon davranışları Thermo-Calc yazılımında termodinamik hesaplamalar kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonraki aşamasında ise seçilen alaşımlar döküm yöntemi ile üretilerek mikroyapısal, mekanik ve termal karakterizasyonları yapılmış, elde edilen deneysel veriler hesaplama sonuçları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alaşım Dizaynı, Karakterizasyon, Oksidasyon, Sünek Dökme Demir, Thermo-Calc.

DEVELOPMENT OF DUCTILE CAST IRONS BY ALLOYING FOR USE IN EXHAUST MANIFOLDS

ABSTRACT

In high temperature applications of ferrous materials, as in the case of exhaust manifolds, high thermal and mechanical stability are required. Stainless steels and Ni-Resist alloys having austenitic matrices are good candidates to meet these requirements at elevated temperatures; however they are expensive materials and present difficulties in casting. Ferritic ductile cast irons, like the commercial SiMo alloy, are comparatively cheaper materials with better castability but they cannot be used above approximately 800 °C. Thus, to meet the requirements with low cost materials having improved high temperature properties, new alloys must be developed by ferrite forming elements that have the potential to increase equilibrium temperature. In this study, initially, a novel ductile cast iron matrix was designed using W, Nb and Al alloying elements and adopting higher silicon content than the commercial ductile cast irons. The phases stable at room temperature, transformation temperatures, solidification sequences and thermal expansivity values, mechanical properties and oxidation behaviours of the designed alloys were determined using thermodynamic calculations with Thermo-Calc software. Selected alloys were produced were then produced by casting and their microstructural, mechanical and thermal characterizations were carried out. Calculated data were evaluated by comparing with the experimental results.

Keywords: Alloy Design, Characterization, Oxidation, Ductile Cast Iron, Thermo-Calc.

GİRİŞ

Günümüzde motorlu taşıtlara uygulanan emisyon standartlarının tolere aralığı giderek daralmakta ve yakıt ekonomisi için gereken yaptırımlar artmaktadır. Yeni standartlara uyum için sürekli olarak geliştirilen motorlarda son derece pahalı ve kompleks teknolojiler kullanılmaktadır. Yakıt tasarrufunu arttırmak ve gaz emisyonunu azaltmak ile birlikte üreticiler güç yoğunluğunu arttıran motor dizaynlarına yönelmişlerdir (Zhang ve diğ., 2017; Shingledecker ve diğ., 2007; Kühn ve diğ., 2017; Dawi ve diğ., 2008; Ekström ve diğ., 2015). Güç yoğunluğunun artması, motorda oluşan ısının ve dolayısıyla egzoz sistemine ulaşan gaz sıcaklığının artmasına neden olur. Egzoz sisteminde artan gaz sıcaklığı nedeniyle termal ve termomekanik gerilmelerden en çok etkilenen bileşen yanma odasına bağlı bulunan egzoz manifoldudur (URL-1; URL-2; Ekström ve Jonsson, 2014). Bu sebeple yüksek sıcaklık mukavemeti, yüksek sıcaklık korozyon direnci, mikroyapısal ve fiziksel özelliklerin kararlılığı, ısıl şok direnci ve termomekanik yorulma direnci sağlayan uygun alaşım dizaynına sahip manifoldların kullanılması gereklidir. Yaygın olarak tercih edilen demir esaslı alaşım grupları servis sıcaklıklarına göre sınıflandırılır. Yüksek sıcaklık uygulamalarında östenitik matriksli dökme paslanmaz çelik ve dökme demirler tercih edilirken nispeten düşük sıcaklıklarda ferritik matriksli olanlar kullanılır (Ekström ve Jonsson, 2014; Kazdal Zeytin ve diğ., 2009; Brady ve diğ., 2014; Ekström, 2013).

Artan sıcaklık talepleri nedeniyle östenitik alaşımların dizaynı önem kazanmasına rağmen, yeterli oksidasyon direnci ve yüksek sıcaklık mukavemeti sağlayan ferritik matriksli yüksek silisyum ve molibden içerikli küresel grafitli dökme demirler (SiMo) düşük maliyeti ve dökülebilirliğiyle hala tercih edilmektedir (Zhang ve diğ., 2017; Unocic ve diğ., 2016; Aberg ve Hartung, 2012; Delprete, 2014). Yapılan çalışmalar ferritik matriksli dökme demir ve paslanmaz çeliklerin östenitik matriksli olanlara göre daha yüksek ısıl iletkenliğe, daha düşük ısıl genleşme katsayısına ve daha yüksek elastik modüle sahip olduğunu göstermiştir (Ekström ve Jonsson, 2014). Yüksek ısıl iletkenlik manifoldun daha hızlı soğumasını dolayısıyla çıkılan sıcaklığa daha kısa

süre maruz kalmasını sağlar (Yang ve diğ., 2013a). Çıkılan sıcaklığın egzoz sistemi üzerindeki etkisini azaltmak amacıyla, Volkswagen 1800 cc hacimli motorlarındaegzoz manifoldlarını su soğutmalı olarak tasarlamıştır (URL-3). Düşük ısıl genleşme katsayısı ise ısınma-soğuma çevrimi sırasında oluşan hacimsel değişim (genleşme/büzülme) nedenli çatlakların oluşumunu engeller. Egzoz manifoldunda oluşan çatlaklar yolcu kabinine CO salınımına neden olabilir. Reuters ve CNBC'nin 13 Ekim 2017 tarihli haberine göre Ford F150 araçlarında egzoz sisteminde oluşan sorunlar nedeniyle yolcu kabinine CO salınımı gerçekleşmiş ve bu nedenle Ford F150 araçlarını geri toplatmıştır (URL-4; URL-5).

Ferritik matriksli alaşımların kullanım sıcaklığı faz dönüşüm sıcaklığı ile sınırlanır. Ferrit fazının östenit fazına dönüşüm sıcaklığı olarak tanımlanan A_1 sıcaklığı, alaşımın sahip olduğu kimyasal kompozisyona göre farklılık gösterir (Totten, 2007). Yapılan çalışmalar ferritik matriksli SiMo dökme demirin A_1 sıcaklığının 820 °C civarında olduğunu gösterir (Dawi ve diğ., 2008; Aktaş Çelik ve diğ., 2016). Ortam sıcaklığının 820 °C'yi geçtiği koşullarda SiMo dökme demir mekanik özelliklerini kaybeder. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda kullanılan egzoz manifoldu için östenitik matriksli dökme demir ve paslanmaz çelikler geliştirilmektedir (Zhang ve diğ., 2017). Ancak östenitik matriksli alaşımların kimyasal kompozisyonunda % 10-30 arasında bulunan Ni, alaşımları ferritik matriksli dökme demirlere göre iki kat daha maliyetli yapmaktadır (URL-6). Bu nedenle, egzoz manifoldunun daha düşük maliyetle üretilebilmesi için dökme demirlerin kullanımına devam edilmesi gerekmektedir. Ferritik matriksli dökme demirlerin kullanım sıcaklığını kısıtlayan A_1 sıcaklığı, uygun alaşım dizaynı ile arttırılabilir. Literatür Si, Al, Ti, Cr, Nb, W gibi alaşım elementlerinin A_1 sıcaklığını arttırıcı etkisi olduğunu göstermektedir (Totten, 2007; Bhadeshia, 2006).

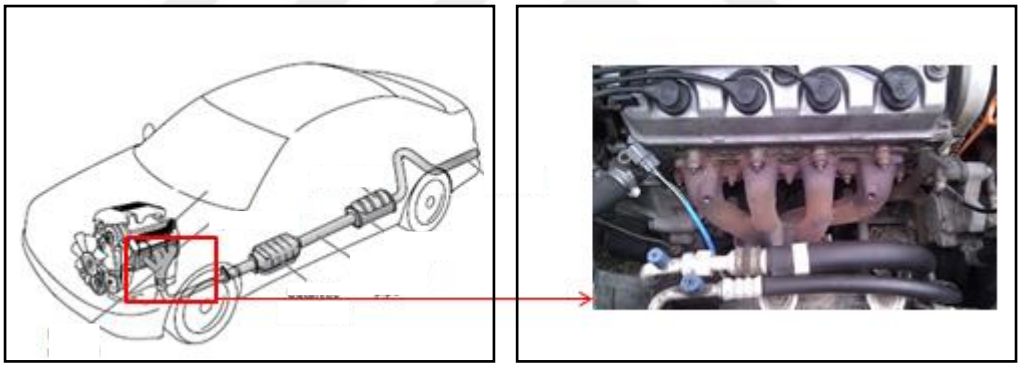
Uygun alaşım dizaynını belirlemek termodinamik modellemeler ile mümkündür. Termodinamik modellemeler CALPHAD (CALculation of PHAseDiagrams) yöntemi kullanılarak geliştirilen Thermo-Calc yazılımı ile gerçekleştirilmektedir. Bu modelleme ile alaşımın A_1 gibi kritik sıcaklıkları ve verilen sıcaklıkta kararlı olan fazları üretimden önce belirlenebilir (Thermo-Calc® Software System, 2016; Aristeidakis ve Haidemenopoulos, 2017; Aktaş Çelik ve diğ., 2017a; Aktaş Çelik ve diğ., 2017b).

Bu çalışma kapsamında egzoz manifoldu olarak kullanılan ferritik matriksli küresel grafitli dökme demirlerin A_1 sıcaklığının ve yüksek sıcaklık oksidasyon direncinin, mekanik özellikleri olumsuz etkilemeden, alaşım dizaynı ile arttırılarak kullanım sıcaklığının yükseltilmesi hedeflenmiştir. Alaşım dizaynı Thermo-Calc yazılımı ile belirlenmiş ve seçilen kompozisyonlar kum kalıba döküm ile üretilmiştir. Dökümü gerçekleştirilen alaşımların metalurjik, mekanik, termal ve oksidasyon özellikleri deneysel çalışmalar ile incelenmiş ve ticari egzoz manifoldu olarak kullanılan ferritik sünek dökme demir alaşımı ile karşılaştırılmıştır.

1. EGZOZ MANİFOLDU ÇALIŞMA KOŞULLARI VE MALZEME GEREKSİNİMİ

1.1. Manifoldun Egzoz Sistemindeki Yeri ve Çalışma Koşulları

Egzoz sistemi, motorun çalışması sırasında silindirlerde gerçekleşen yanma sonucu oluşan egzoz gazlarının sessiz ve emisyon kriterlerine uygun bir şekilde araçtan uzaklaştırılmasını sağlar. Egzoz sistemi genel olarak egzoz manifoldu, turboşarj, egzoz constası, ısı kalkanı, egzoz boruları-dirsekler, susturucular ve egzoz borusundan oluşur (Şekil 1.1a). Egzoz manifoldu, sistemin ilk parçası olup motor bloğuna bağlıdır (Şekil 1.1b). Motor bloğunda bulunan silindir sayısı kadar giriş kanalına sahiptir ve bu kanallar sayesinde her bir silindirde oluşan egzoz gazını gövdesinde toplayarak tek bir çıkış kanalı ile hızlıca egzoz sistemine iletir (Mavrigian, 2014).



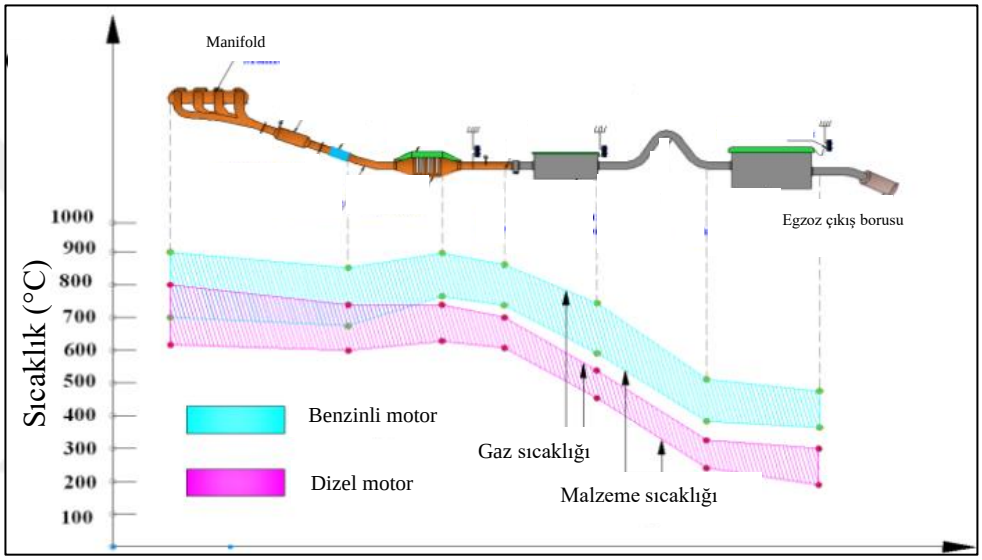
(a) (b)

Şekil 1.1. (a) Egzoz manifoldunu gösteren egzoz sistemi ve (b) egzoz manifoldu (URL-1; URL-2)

Egzoz manifoldunun çalışma koşullarını başlıca, motor gücü (hacmi), yakıtın türü, motorun çalışma süresince oluşan termal çevrim ve motorun oluşturduğu titreşim hareketleri belirler (Sissa ve diğ., 2014). Motor gücü ve yakıtın türü yanma sonrasında oluşan egzoz gazının sıcaklığını belirler. Günümüzde motor gücünü arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar sonucu egzoz gazı 1000 °C sıcaklığa ulaşmaktadır (Zhang ve diğ., 2016; Ekström ve Jonsson, 2014; Kühn ve diğ., 2017). Binek araçlar, traktörler, yük

taşıyan ya da performans araçları düşünüldüğünde egzoz gazının sıcaklığı 500-1000 °C arasında değişiklik göstermektedir (Zhang ve diğ., 2016; Ekström ve Jonsson, 2014).

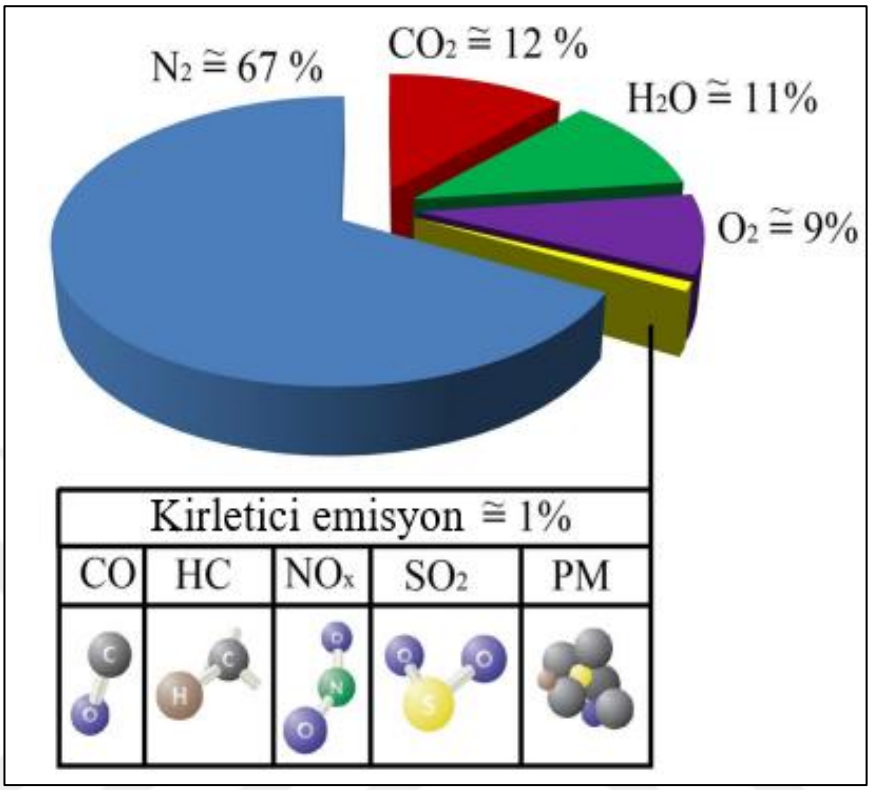
Yakıtın benzin ya da dizel olmasına bağlı olarak egzoz gazının sıcaklığı değişmektedir. Şekil 1.2'de benzin ve dizel yakıt kullanıldığında egzoz siteminde oluşan sıcaklık dağılımı verilmiştir. Benzin kullanıldığı durumda oluşan sıcaklık dizel yakıta göre daha yüksektir ve sistem boyunca en yüksek sıcaklığa egzoz manifoldu maruz kalmaktadır (Rajadurai ve diğ., 2014).



Şekil 1.2. Benzin ve dizel yakıta göre egzoz sisteminde oluşan sıcaklık dağılımı (Rajadurai ve diğ., 2014)

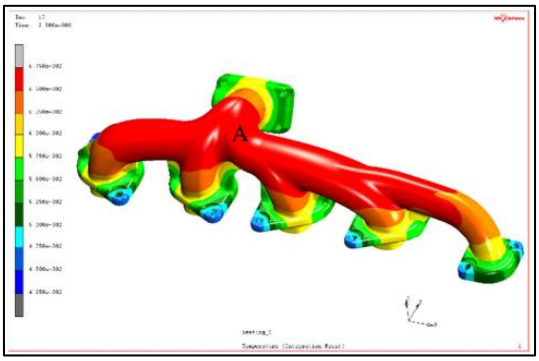
Egzoz gazı kullanılan yakıta bağlı olarak değişen miktarlarda CO, CO_2, O_2, N_2, NO_x, SO_x ve H_2O gazlarını içeren bileşime sahiptir (Solmaz ve Çelikten, 2012). Örnek olarak dizel yakıt sonucu oluşan egzoz gazının bileşimi ve oranları Şekil 1.3'te verilmiştir. Yanma sonucu ideal olarak su buharı (H_2O) ve karbondioksit (CO_2) oluşurken, yanmada kullanılamayan oksijen (O_2) bu gazlarla beraber atılır. Azot (N_2) ise motor emme havası ile alınır ve büyük bir kısmı yanmaya katılmadan egzoz gazı ile birlikte atılır. Bu nedenle dizel egzoz gaz bileşiminde yüksek oranda (% 67) azot gazı bulunur. Bir kısmı ise oksijen ile tepkimeye girerek zararlı NO_x gazlarını oluşturur. Yakıtta bulunan kükürt ise oksijen ile tepkimeye girerse SO_x gazlarının oluşumuna neden olur. Bu gazların yanında karbonmonoksit (CO), hidrokarbonlar (HC), partiküller (PM) oluşur (Reşitoğlu ve diğ., 2015). Sahip olduğu kimyasal bileşimi ve yüksek sıcaklığı nedeniyle egzoz gazı oldukça korozif/oksidatif özelliğe sahiptir (Ekström ve Jonsson,

2014). Egzoz manifoldu uzun çalışma sürelerinde egzoz gazının oluşturduğu yüksek sıcaklığa ve korozif/oksidatif ortama maruz kalır.

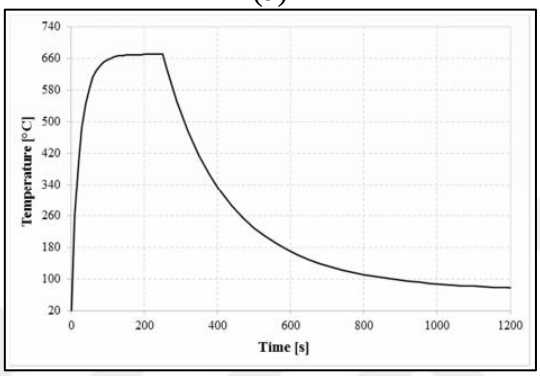


Şekil 1.3. Dizel yakıta ait egzoz gaz bileşimi (Reşitoğlu ve diğ., 2015)

Yüksek sıcaklık ve korozif/oksidatif ortamın yanı sıra egzoz manifoldu, motorun çalıştığı süreçte sürekli termal çevrime de maruz kalır (Choi ve diğ., 2004; Sissa ve diğ., 2014; Liu ve diğ., 2018a). Tasarlanan bir egzoz manifoldunda oluşan sıcaklık dağılımı Şekil 1.4a'da verilmiştir. Her bir silindirden alınan egzoz gazı A ile gösterilen bölgede toplanır ve bu nedenle bu bölge en yüksek sıcaklığa ulaşır. Motorun bir çalışma-durma çevriminde A bölgesinde oluşan sıcaklık değişimi Şekil 1.4b'de verilmiştir. Tasarlanan bu egzoz manifoldu saniyeler içinde 600 °C sıcaklığa ulaşmakta, 200-250 saniye arası bu sıcaklığa maruz kalmakta ve sonrasında 100 °C sıcaklığa kadar soğumaktadır (Sissa ve diğ., 2014). Egzoz manifoldunda hem bölgesel sıcaklık farklılıklarından hem de ısınma-soğuma çevriminden kaynaklı hacimsel değişimler (genleşme ve büzülme) mekanik gerinmelere neden olmaktadır (Liu ve diğ., 2018a).



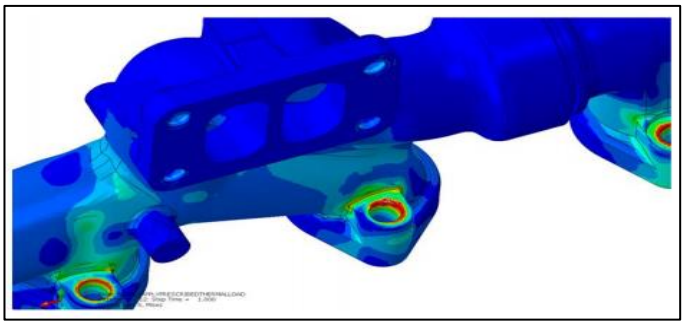
(a)



(b)

Şekil 1.4. Egzoz manifoldunda sıcaklık dağılımı (a) ve A noktasında bir çalışma-durma çevriminde oluşan sıcaklık değişimi (b) (Sissa ve diğ., 2014)

Sıcaklık arttığında manifoldun genleşmesi silindir kafasındaki ve turboşarj üzerindeki civatalar tarafından engellenir. Bu engelleme manifold gövdesi boyunca gerilme ve gerinme oluşumuna neden olur. Oluşan bu gerilmeler her bir termal çevrimde tekrarlanır ve bir gerilme çevrimi meydana gelir (Cardoso ve Andreatta, 2016). Bu çevrim sonrası manifold gövdesinde meydana gelen plastik gerinme bölgeleri Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5. Bir egzoz manifoldunda oluşan plastik gerinme bölgeleri (Cardoso ve Andreatta, 2016)

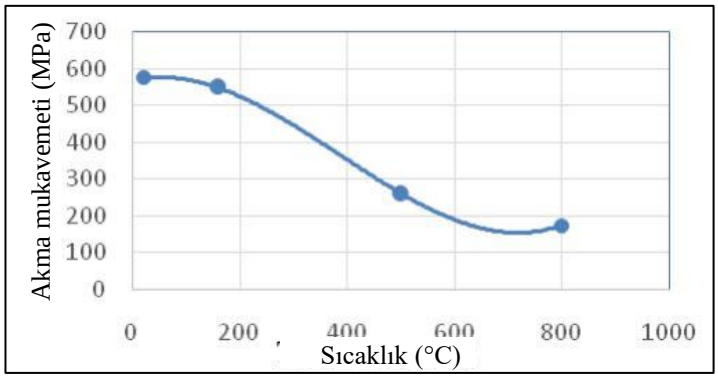
Isıl genleşme nedenli oluşan gerilmelerin yanı sıra motorun çalışması ve yoldaki düzensizliklerin oluşturduğu titreşim de egzoz manifoldunda tekrarlı gerilmelerin oluşmasına neden olmaktadır (Cardoso ve Andreatta, 2016).

1.2. Manifold Malzemesinin Sahip Olması Gereken Özellikler

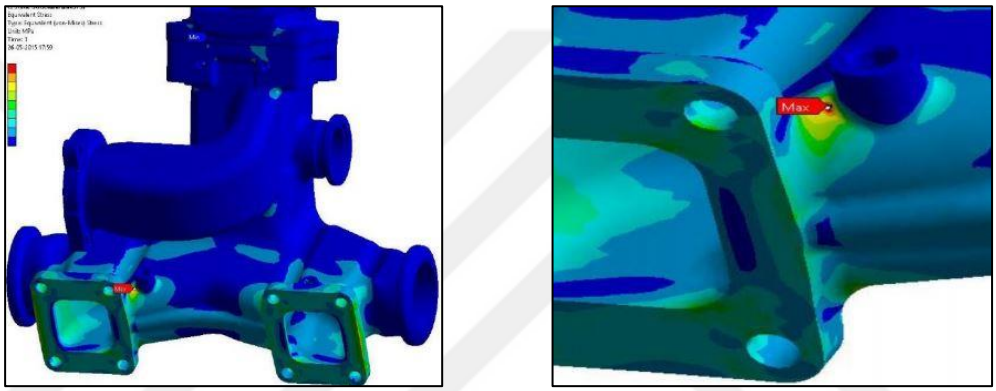
Yüksek sıcaklığa, korozif/oksidatif ortama ve termal çevrimlerden kaynaklı mekanik gerinmelere maruz kalan egzoz manifoldunun bu çalışma koşullarında hasarlanmadan uzun süre kullanılabilmesi için manifold malzemesinin mekanik, fiziksel ve oksidasyon özellikleri oldukça önemli role sahiptir.

1.2.1. Mekanik özellikler

Egzoz manifoldu çalışma koşulları altında yüksek sıcaklığa ve termomekanik yüklenmelere maruz kalır. Egzoz manifold malzemesinin yüksek sıcaklıkta mekanik özelliklerini koruması ve plastik deformasyona uğramaması için ulaşılan maksimum sıcaklıkta mekanik kararlılığa sahip olması gerekir. Malzemelerin akma mukavemetinin sıcaklık bağımlı oluşu dikkate alındığında, mekanik kararlılık, ulaşılan sıcaklıkta malzemenin akma mukavemeti üzerinden takip edilebilir. Şekil 1.6'da egzoz manifold malzemesi olarak kullanılan bir sünek dökme demirin akma mukavemetinin sıcaklıkla olan değişimi verilmiştir. Akma mukavemetinin minimum değere ulaştığı sıcaklık malzemenin kullanılabileceği maksimum sıcaklığı belirlemektedir. Egzoz manifoldunda termomekanik yüklenmeler altında oluşan von Mises gerilmeleri akma mukavemeti değerine ulaştığı zaman malzemede plastik şekil değişimi oluşmaya başlamaktadır. Bu nedenle egzoz manifoldunda ulaşılan sıcaklıkta en yüksek von Mises gerilmelerinin belirlenmesi, bu değerlerden daha yüksek akma mukavemetine sahip malzemenin seçilmesini sağlayacaktır. Von Mises gerilmesinin akma mukavemetine oranı (akma oranı) malzemede akmanın gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini göstermektedir. Bu oranın 1'in üzerinde olması halinde malzeme plastik deformasyona uğrayacaktır. Tasarlanan bir egzoz manifold malzemesinde von Mises gerilmelerinin dağılımı Şekil 1.7'de ve akma oranının dağılımı Şekil 1.8'de verilmiştir. Von Mises gerilmesinin maksimum olduğu bölgede akma oranı 1'in üzerindedir ve bu bölgede plastik deformasyonun gerçekleşmesi beklenmektedir (Kurbet ve diğ., 2015).

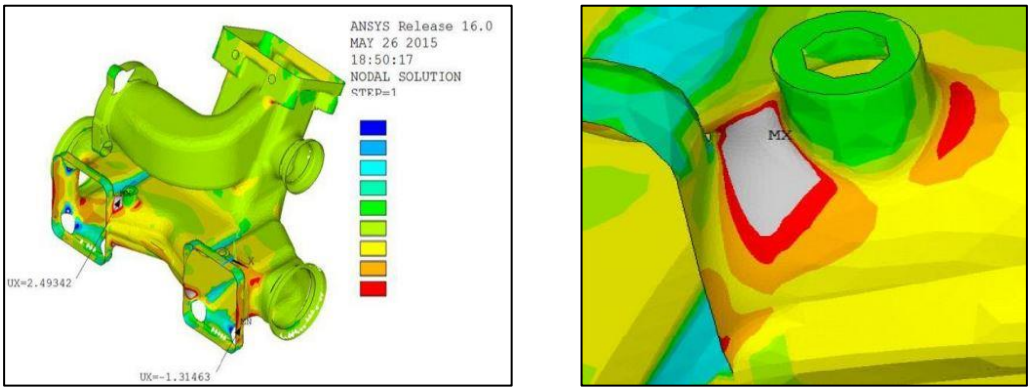


Şekil 1.6. Egzoz manifoldu olarak kullanılan bir sünek dökme demirin akma mukavemetinin sıcaklık ile değişimi (Kurbet ve diğ., 2015)



(a) (b)

Şekil 1.7. Von Mises gerilmelerin dağılımı (a) tüm egzoz manifoldu, (b) maksimum değerin oluştuğu bölge (Kurbet ve diğ., 2015)



(a) (b)

Şekil 1.8. Akma oranının dağılımı (a) tüm egzoz manifoldu, (b) maksimum değerin oluştuğu bölge (Kurbet ve diğ., 2015)

Egzoz manifoldu, termal çevrimlerden genleşme ve büzülme nedenli termal gerinmelere ve motorun çalışması sırasında oluşan mekanik yükler ve titreşim nedenli mekanik gerinmelere maruz kalır. Bu tekrarlı termal ve mekanik yükler sebebi ile

oluşan hasar termomekanik yorulma olarak adlandırılır (Cardoso ve Andreatta, 2016; Yogesh ve diğ., 2017). Egzoz manifoldunun tekrarlı termal ve mekanik yüklenmeler altında hasara uğramadan çalışabilmesi için 800 °C ve üzeri sıcaklıklarda yüksek termomekanik yorulma direncine sahip olması gerekir (Kühn ve diğ., 2017; Ekström ve Jonsson, 2014; Cardoso ve Andreatta, 2016; Aniekan ve diğ., 2017).

Egzoz manifoldu sistemde bulunduğu konum gereği zamanla çatlak çekirdeklenmesine neden olan titreşime ve vuruntuya maruz kalır. Bu titreşim ve vuruntunun neden olduğu kalıntı gerilmelerin etkisini azaltmak ve var olan çatlakların büyümesini engellemek için egzoz manifold malzemesi yüksek kırılma tokluğuna ve yüksek elastik modüle sahip olmalıdır (Aniekan ve diğ., 2017).

1.2.2. Fiziksel özellikler

Egzoz manifoldunun yüksek sıcaklıkta, termal çevrim altında çalışması nedeniyle egzoz manifoldunda hem bölgesel sıcaklık farklılıklarından hem de ısınma-soğuma çevriminden kaynaklı hacimsel değişimler (genleşme ve büzülme) meydana gelmekte ve gerinmeler oluşmaktadır (Liu ve diğ., 2018a). Manifoldda oluşan hacimsel değişimlerin azaltılabilmesi için manifold malzemesinin düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olması gerekir (Ekström ve Jonsson, 2014; Rajadurai ve diğ., 2014).

Egzoz manifoldunda ısının tüm parça boyunca eşit bir şekilde dağılmasının sağlanması için manifold malzemesi yüksek ısıl iletkenliğe sahip olmalıdır. Manifoldun eşdeğer şekilde ısınması ile parçada hacimsel değişimlerden kaynaklı çekme ve basma gerilmeleri azalır (Aniekan ve diğ., 2017; Ekström ve Jonsson, 2014).

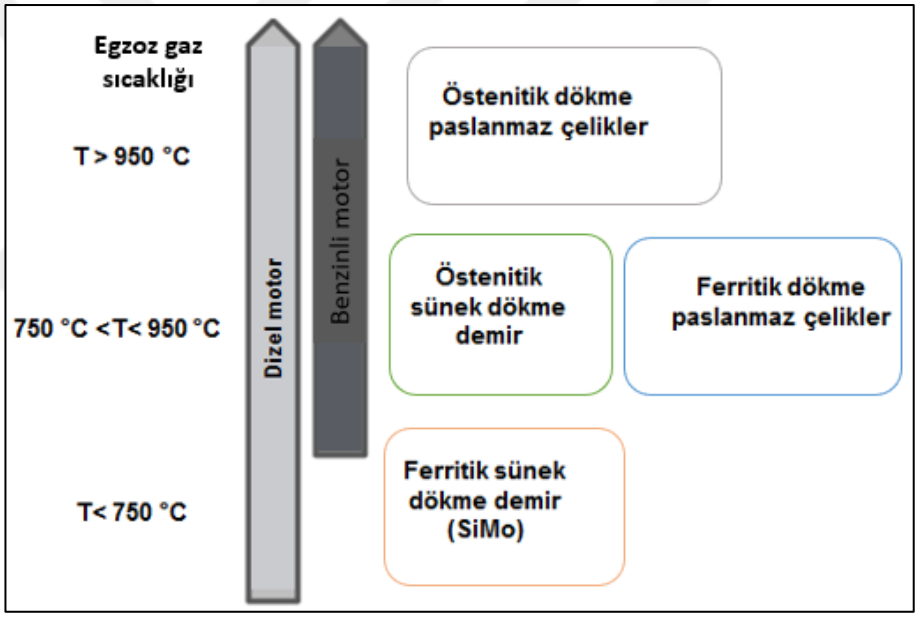
1.2.3. Korozyon/oksidasyon özellikleri

Egzoz gazı, yüksek sıcaklık, birçok oksitleyici bileşen ve hızlı gaz akışının sonucunda hızlı oksidasyon oluşumuna neden olan ortam oluşturur (Ekström ve diğ., 2013). Bu ortamda metal, gaz bileşenleri ile reaksiyona girerek oksit tabakası oluşturur. Demir esaslı malzemelerin yüzeyinde oluşan demir oksit tabakaları poroziteli bir yapıya sahiptir ve oksidasyon süreci boyunca yüzeyi koruyamadığı için malzeme kaybına neden olur. Bu nedenle manifold malzemesinin oksidasyon direncini sağlayacak oksit tabakalarını oluşturacak kimyasal bileşime sahip olması gerekir (Aniekan ve diğ., 2017; Partoaa ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2016; Ekström ve diğ., 2013, Kühn ve diğ., 2017; Åberg ve Hartung, 2012)

1.3. Demir Esaslı Manifold Malzemeleri ve Oluşan Hasar Türleri

1.3.1. Demir esaslı manifold malzemeleri

Egzoz gaz sıcaklığına ve egzoz sistemindeki bileşenlerin tasarımına göre egzoz manifold malzemesi olarak ferritik veya östenitik sünek dökme demirler ile ferritik veya östenitik dökme paslanmaz çelikler tercih edilmektedir. Egzoz sıcaklığı ve malzeme seçimi arasında kurulan ilişki Şekil 1.9'da verilmiştir. Düşük egzoz gaz sıcaklıklarında (<750 °C) ferritik sünek dökme demirler kullanılırken, sıcaklığın yükselmesi ile östenitik sünek dökme demirler ve ferritik dökme paslanmaz çelikler kullanılmaktadır. Egzoz gaz sıcaklığının 950 °C üzerine çıktığı uygulamalarda ise östenitik dökme paslanmaz çelikler tercih edilmektedir (Ekström, 2013; Ekström ve Jonsson, 2014).



Şekil 1.9. Yakıt ve egzoz sıcaklığına göre egzoz manifold malzemesi seçimi (Ekström, 2013)

Sünek (küresel grafitli) dökme demirler % 2'den fazla karbon içeren demir alaşımları grubudur. Yüksek karbon içeriği sayesinde dökme demirler düşük ergime sıcaklığına, yüksek akışkanlığa ve iyi dökülebilirliğe sahiptir. Egzoz uygulamalarında dayanım ve sünekliliğin önemli olmasından dolayı ferritik ve östenitik sünek dökme demirler egzoz manifoldu olarak tercih edilen demir esaslı alaşım gruplarıdır. Ferritik sünek dökme demirler yüksek ısıl iletkenliğe, düşük ısıl genleşme katsayısına ve egzoz manifoldu uygulamalarında yüksek yorulma ömrüne sahiptir. Ancak kullanım

sıcaklıkları ferrit-östenit dönüşüm sıcaklığı olan A_1 sıcaklığı ile sınırlanmaktadır. Ferritik sünek dökme demir alaşımlarından SiMo, silisyum ve molibden ile alaşımlandırılarak yüksek sıcaklık özellikleri geliştirilmiş olan ferritik sünek dökme demir alaşımıdır. SiMo sünek dökme demire ait kimyasal kompozisyon Tablo 1.1'de verilmiştir (Ekström ve Jonsson, 2014). Silisyum koruyucu oksit tabakası oluşumunu destekleyerek alaşıma yüksek sıcaklık oksidasyon direnci kazandırırken molibden karbür oluşturarak alaşımın mekanik mukavemetini geliştirir. Bu alaşım genellikle egzoz manifoldu olarak kullanılır ve 750 °C sıcaklığa kadar korozyon ve yorulma direnci gösterir. Bu nedenle çalışma sıcaklığı 750 °C civarında sınırlanmıştır. Östenitik sünek dökme demirler yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemete sahiptirler ve bu nedenle ferritik sünek dökme demirlere göre daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler. Bu alaşım grubundan Ni-Resist östenitik sünek dökme demirler egzoz manifold malzemesi olarak kullanılır. Ni-Resist D5-S alaşımı içerdiği Ni, Cr, Si sayesinde (Tablo 1.2) yüksek korozyon direncine ve yüksek sıcaklık dayanımına sahiptir (Ekström ve Jonsson, 2014). Bu alaşımın maksimum çalışma sıcaklığı 850 °C'dir ancak kısa süreli olarak 1000 C'ye kadar çalışır.

Tablo 1.1. SiMo51 alaşımına ait kimyasal kompozisyon (ağ.-%) (Ekström ve Jonsson, 2014)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	Mg
3,17	4,15	0,40	0,10	0,04	0,86	0,02	0,02	0,04

Tablo 1.2. Ni-Resist D5-S alaşımına ait kimyasal kompozisyon (ağ.-%) (Ekström ve Jonsson, 2014)

C	Si	Mn	Cr	Ni	P
2,30	4,90-5,50	<1,00	1,75-2,25	34,00-37,00	0,08

Paslanmaz dökme çelikler düşük karbon içeriğine sahip olmaları nedeniyle yüksek ergime sıcaklığına ve dökme demirlere göre düşük dökülebilirliğe sahiptir. Matrikslerinde grafit bulunmamasından dolayı katılaşma sırasında çekinti oluşumu görülür. Yüksek ergime sıcaklığından dolayı üretimlerinde kullanılan kalıp maliyeti yüksektir ve kompozisyonlarında bulunan yüksek miktardaki alaşım elementlerinden dolayı yüksek hammadde maliyetine sahiptir. Ferritik dökme paslanmaz çelikler

yüksek ısıl iletkenliğe ve düşük ısıl genleşme katsayısına sahiptir. Düşük ısıl genleşme katsayısı sayesinde ısıl yorulma direnci yüksektir. Genel olarak maksimum kullanım sıcaklığı 950 °C ile sınırlanır. Kimyasal kompozisyonlarında bulunan yüksek Cr miktarı yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncini destekler. Egzoz manifoldu olarak tercih edilen ferritik dökme paslanmaz çeliğe ait kimyasal kompozisyon Tablo 1.3'te verilmiştir. Östenitik dökme paslanmaz çelikler ferritik paslanmaz çeliklere göre daha yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemete sahiptirler ve yapılan çalışmalar ile kullanım sıcaklığı 1000 °C üzerine çıkarılmıştır (Zhang ve diğ., 2017). Kimyasal kompozisyonlarında bulunan Cr sayesinde oksidasyon direnci yüksektir (Tablo 1.4).

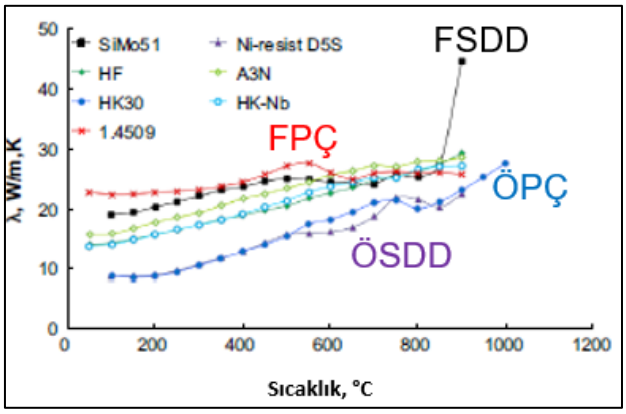
Tablo 1.3. Egzoz manifoldu olarak kullanılan AISI 409 ferritik paslanmaz çeliğe ait kimyasal kompozisyon (ağ.-%) (ASTM A351)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti
<0,08	<1,00	<1,00	10,50-11,75	<0,5	<0,75

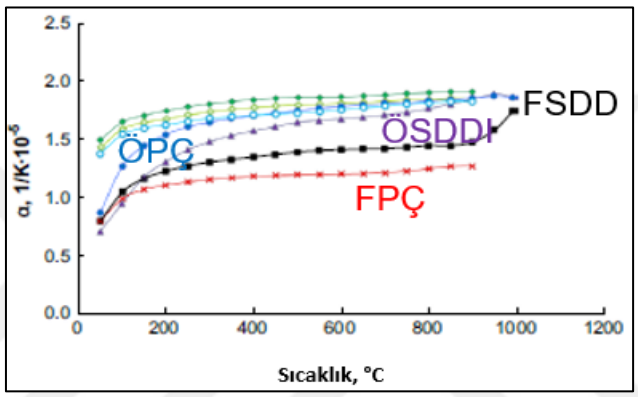
Tablo 1.4. Egzoz manifoldu olarak kullanılan CF8C östenitik paslanmaz çeliğe ait kimyasal kompozisyon (ağ.-%) (ASTM A351)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb
<0,08	<2,00	<1,50	18,00-21,00	9,00-12,00	<1,00

Egzoz manifoldu olarak kullanılan demir esaslı alaşımların ısıl iletkenlik ve doğrusal ısıl genleşme katsayılarının karşılaştırılması Şekil 1.10'da verilmiştir. Ferritik sünek dökme demir (FSDD) ve ferritik dökme paslanmaz çelik (FPÇ), östenitik sünek dökme demir (ÖSDD) ve östenitik paslanmaz çeliklere (ÖPÇ) göre daha yüksek ısıl iletkenliğe ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahiptir (Ekström ve Jonsson, 2014). Alaşımların mekanik değerleri karşılaştırıldığında ise ferritik sünek dökme demirin 400 °C sıcaklığa kadar en yüksek akma mukavemetine sahip olduğu, elastik modül değerinin ise 750-800 °C arasında düştüğü görülmektedir (Şekil 1.11). Bu sıcaklık ferrit-östenit dönüşümün başladığı A_1 sıcaklığına yakındır. Fiziksel özellikleri egzoz manifoldu uygulamaları açısından talep edilen aralıkta olmasına rağmen ferritik sünek dökme demirlerin maksimum kullanım sıcaklığı bu dönüşüm sıcaklığı ile sınırlanır (Ekström ve Jonsson, 2014).

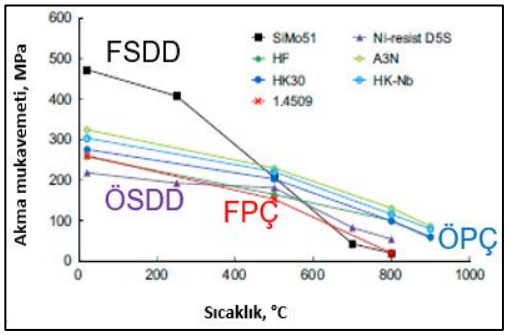


(a)

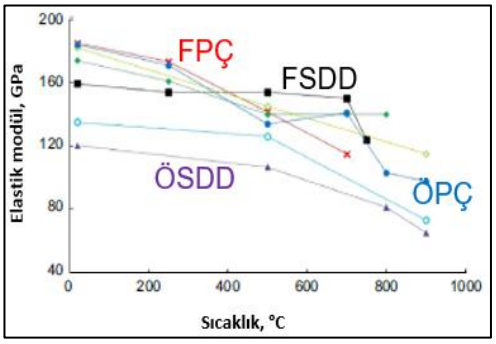


(b)

Şekil 1.10. Egzoz manifoldu olarak kullanılan demir esaslı alaşımlarda (a) ısıl iletkenlik ve (b) doğrusal ısıl genleşme katsayısı (Ekström ve Jonsson, 2014)



(a)

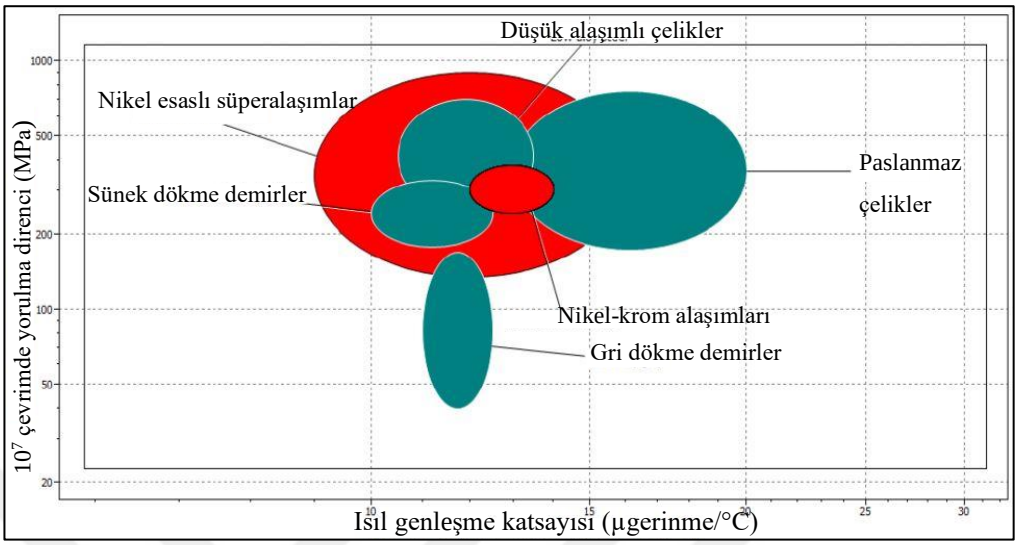


(b)

Şekil 1.11. Egzoz manifoldu olarak kullanılan demir esaslı alaşımlarda sıcaklığın fonksiyonu olarak (a) akma mukavemeti ve (b) elastik modül (Ekström ve Jonsson, 2014)

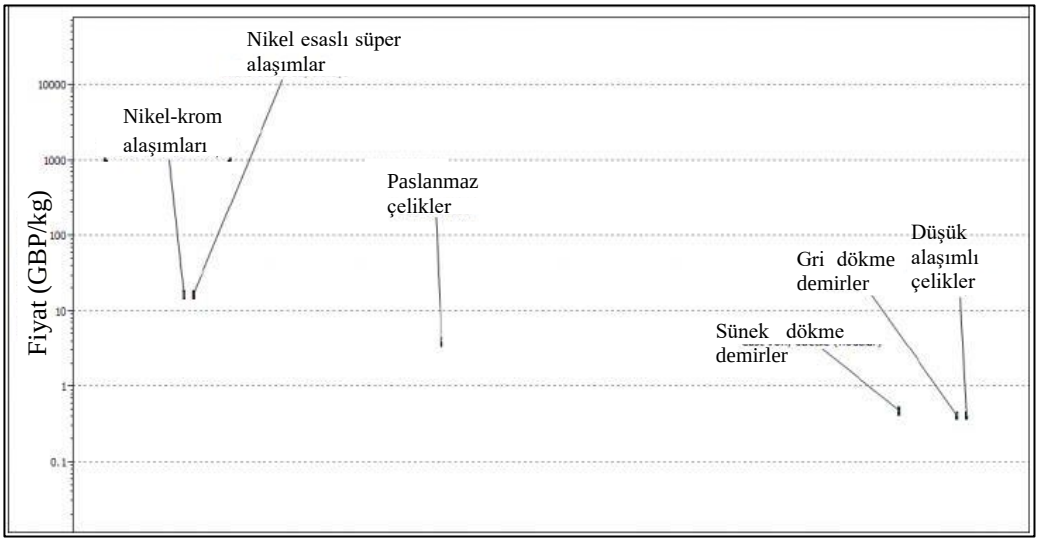
Egzoz manifoldu olarak kullanılan alaşımların yorulma direncine karşılık ısıl genleşme katsayıları Şekil 1.12'de verilmiştir. Sünek dökme demirler düşük ısıl

genleşme katsayıları ve diğer alaşım gruplarına yakın yorulma dirençleri sayesinde egzoz manifold malzemesi olarak tercih edilebilirler (Aniekan ve diğ., 2012).



Şekil 1.12. Alaşımların yorulma direncine karşılık ısıl genleşme katsayıları (Aniekan ve diğ., 2012)

Egzoz manifoldu olarak kullanılan alaşımların kilogram başına fiyatları karşılaştırıldığında, sünek dökme demirlerin paslanmaz çeliklere göre oldukça tercih edilebilir olduğu görülmektedir (Şekil 1.13) (Aniekan ve diğ., 2012).



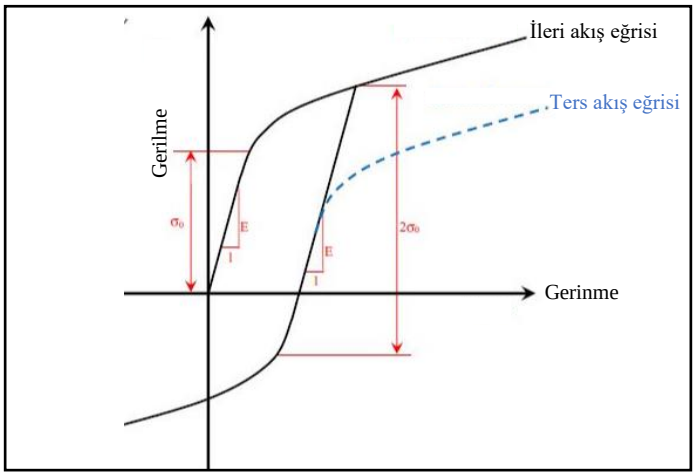
Şekil 1.13. Egzoz manifoldu olarak kullanılan alaşımların fiyat karşılaştırması (Aniekan ve diğ., 2012)

1.3.2. Hasarlanma türleri

Egzoz manifoldlarında üç temel hasarlanma mekanizması oluşur. Bu mekanizmalar önem derecesine göre (i) termomekanik yorulma, (ii) sürünme ve (iii) oksidasyon olarak sıralanır (Xin, 2011; Cardoso ve Andreatta, 2016). Egzoz manifoldları motorun çalışması sırasında egzoz gazının sıcaklığının değişimi ve motorun çalışıp durması nedeniyle termomekanik çevrimsel yüklere maruz kalır. Bu nedenle egzoz manifoldlarında oluşan en önemli hasar termomekanik yorulma olarak tanımlanır (Öberg ve diğ., 2019; Xin, 2011, Cardoso ve Andreatta, 2016). Motor tam güçte en yüksek sıcaklıkta çalıştığında egzoz manifoldu temel olarak basma yüklerine maruz kaldığı için sürünme ikinci sırasındadır (Xin, 2011). Egzoz gazının sahip olduğu yüksek sıcaklık, oksitleyici bileşen ve hızlı gaz akışı egzoz manifoldunda oksidasyon nedenli malzeme kaybına ve mekanik özelliklerin azalmasına neden olmaktadır (Ekström ve diğ., 2013).

1.3.2.1. Termomekanik yorulma

Yüklemenin tekrarlı olduğu durumlarda plastisite monotonik duruma göre farklı gelişir. Bu durum Bauschinger etkisinde açıkça görülebilir. Malzeme plastik gerinme bölgesinde çekme gerilmesi uygulandıktan sonra yük kaldırılıp aynı eksende bir basma kuvveti uygulandığında akma mukavemeti düşer ve devam eden çevrimlerde düşük kalmaya devam eder (Şekil 1.14) (Öberg, 2018; Paul ve diğ., 2011).



Şekil 1.14. Bauschinger etkisini gösteren şematik çizim (Paul ve diğ., 2011)

Akmada gerçekleşen bu kalıcı yumuşama dislokasyon teorisi ile açıklanır. Malzeme bir yönde çekildiği zaman plastik şekil değişimi için dislokasyonlar engelleri aşar ve

ters yönde gerilme uygulandığında dislokasyon hareketini kısıtlayacak engel kalmadığı için dislokasyon hareketi kolaylaşır ve malzeme daha düşük akma gerilmesi gösterir. Bu durum tekrarlı yükler altında çalışan malzemelerde yorulma olarak tanımlanan erken hasarlanma mekanizmasının oluşmasına neden olur (Lemaitre ve Desporat, 2005; Öberg, 2018).

Deformasyonun derecesine ve yorulma ömrüne göre yorulma, düşük çevrimli yorulma ve yüksek çevrimli yorulma olarak tanımlanır. Düşük çevrimli yorulma plastik şekil değişim bölgesinde gerçekleşirken, yüksek çevrimli yorulma elastik bölgede meydana gelir (Öberg, 2018).

Yüksek gaz sıcaklıklarından oluşan termal yükler ve cıvata bölgelerindeki mekanik yüklenmeler birlikte egzoz manifoldunda yorulma hasarına neden olur. Bu nedenle egzoz manifoldunda oluşan yorulma, termomekanik yorulma olarak değerlendirilmektedir (Cardoso ve Andreatta, 2016). Motor titreşimi ve yoldaki düzensizliklerden kaynaklanan yüklenmeler yüksek çevrimli yorulmaya neden olurken, termal yükler nedenli oluşan aşırı deformasyon düşük çevrimli yorulma olarak nitelendirilir (Cardoso ve Andreatta, 2016; Sissa ve diğ., 2014). Düşük ve yüksek çevrimli yorulma bölgeleri Şekil 1.15'te verilen şematik Wöhler eğrisinde gösterilmiştir (Ekström, 2013).

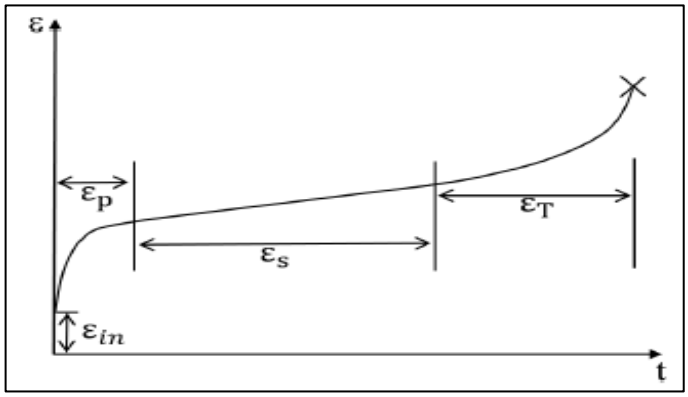


Şekil 1.15. Düşük ve yüksek çevrimli yorulma bölgelerini gösteren şematik Wöhler eğrisi (Ekström, 2013)

1.3.2.2. Sürünme

Yüksek sıcaklık, malzemelerde mukavemetin azalmasına ve malzemenin gerinme hızlarına karşı hassaslaşmasına neden olmaktadır. Sıcaklığın, malzemenin ergime sıcaklığının 0,3-0,4 katı olduğu durumlarda sıcaklık ve sürenin fonksiyonu olarak malzemelerde sürünme ve sürünme-yorulma hasar mekanizmaları devreye girer (Lemaitre ve Desmorat, 2005; Öberg ve diğ., 2019). Egzoz manifoldunun yüksek sıcaklıkta çalışması ve motor bağlantısı nedeniyle geç soğuması manifold malzemesinde sürünme hasar mekanizmasının devreye girmesine neden olmaktadır (Öberg, 2018).

Sürünme hasarı oluşumunda üç temel sürünme bölgesinden bahsedilir (Şekil 1.16). Sürünme testlerinde genellikle akma değerlerinden düşük değerlerde yük uygulandığından dolayı ilk gerinme (ε_{in}) tamamen elastiktir. İlk gerinmeden sonra ilk sürünme (ε_p) kademesi başlar. Bu ilk bölgede sürünme oranı hızlıdır çünkü malzeme içinde az dislokasyon vardır. Deformasyon ilerledikçe dislokasyon yoğunluğu artar ve sürünme hızı yavaşlar. Dislokasyon yoğunluğunun arttığı bölgelerde toparlanma mekanizması devreye girer ve dislokasyonlar yeniden düzenlenerek alt taneleri oluşturur. Bu durum ikinci sürünme bölgesini oluşturur. Bir noktada deformasyon sonucu artan dislokasyon yoğunluğu toparlanma mekanizması ile dengelenir ve dislokasyon yoğunluğu sabit kalır. Bu noktadan sonra ikinci sürünme (ε_s) başlar. İkinci sürünme bölgesinde sürünme gerinme hızı sabittir. Üçüncü sürünme bölgesinde malzemenin uzaması ve yük taşıyan alanın azalması nedeniyle kesite etki eden gerilme miktarı artar ve gerinme hızının artması ile birlikte parça hızlıca kopmaya uğrar (Lemaitre ve Desporat, 2005; Öberg, 2018).



Şekil 1.16. Sürünme bölgelerini gösteren tipik sürünme eğrisi (Öberg, 2018)

1.3.2.3. Oksidasyon

Metallerin oksidasyonu zamana bağlıdır ve reaksiyon hızı oksit tabakasında metal iyonlarının yukarı, oksitleyici gaz bileşenlerinin içeri difüzyonu tarafından kontrol edilir. Metal yüzeyinde oluşan koruyucu, kompakt bir oksit tabakası oksidasyon için gerekli olan bu difüzyonu azaltarak metal yüzeyindeki oksidasyonu yavaşlatır. Oksit tabakası boşluk, çatlak kanal gibi düzensizlikler içeriyorsa oksitlenme devam eder ve malzeme kaybına neden olur.

Oksit oluşumu (Denklem 1.1) için gerekli termodinamik itici güç Denklem 1.2'de verilen Gibbs serbest enerji eşitliği ile açıklanır.

$$M + O_2 = MO_2 \quad (1.1)$$

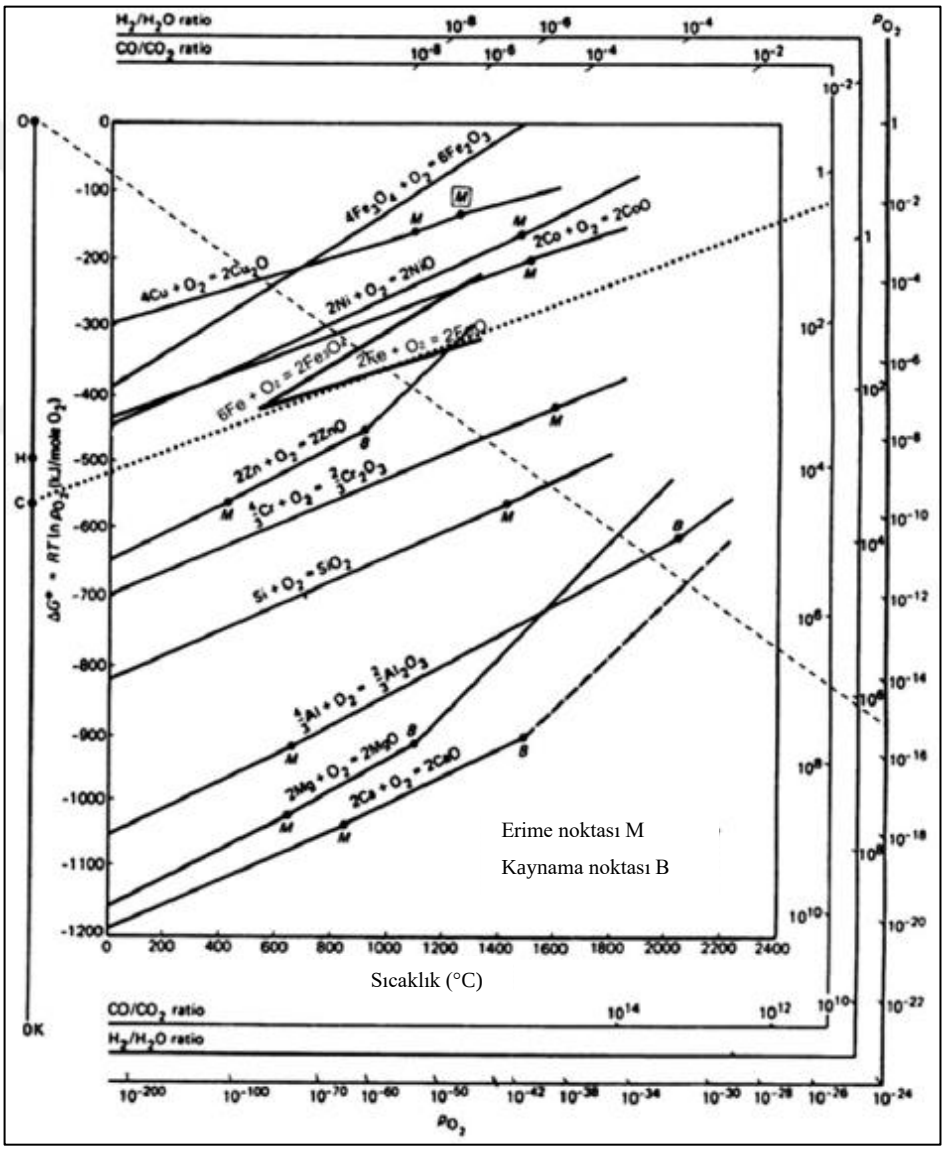
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln\left(\frac{\alpha MO2}{\alpha M.pO2}\right) \quad (1.2)$$

Belirli sıcaklıkta daha düşük Gibbs serbest enerjisine sahip oksit formu daha önce oluşur bu nedenle alaşıma ilave edilen oksit yapıcı elementlerin oluşturacağı oksit formları tahmin edilebilir. Ayrıca metal oksit oluşumlarına ait Gibbs serbest enerji değişimleri Ellingham diyagramlarından takip edilebilir. Elingham diyagramından görüleceği üzere demir esaslı alaşıma silisyum ilavesi yapıldığında SiO_2 oluşumunun demir oksitlerinden daha önce oluşacağı beklenir (Young, 2008) (Şekil 1.17).

Sünek dökme demirlerdeki oksit tabakaları genel olarak iki katman şeklinde oluşur. İç katman oksijenin içeri difüzyonu sonucunda gerçekleşir ve bu katman grafit nodüllerini ve karbürleri içerir. Dış katman ise demir iyonunun dışarı hareketi sonucu oluşur. İç katman vüstit (FeO) ve fayalit (Fe_2SiO_4) oksit formlarından oluşurken, dış katman hematit (Fe_2O_3) ve manyetit (Fe_3O_4) oksit bileşenlerini içerir (Ekström ve Jonsson, 2014).

Yüksek oksitleyici bileşenlerin olduğu egzoz gazı ortamında (H_2O, O_2, CO_2, N_2, NO_x, SO_x) oksidasyon, metal yüzeyinin oksijen dışındaki diğer bileşenler ile de reaksiyona girmesiyle meydana gelir. Su buharı oksidasyon direncini azaltır ve oksit tabakalarının fiziksel özelliklerini değiştirerek tabakaların çatlamasına ve dökülmesine neden olur. Karbondioksit ise malzeme yüzeyinde karbürizasyon ya da dekarbürizasyona neden olur. Gazdaki karbon aktivitesi metalden yüksek ise karbürizasyon gerçekleşirken, düşük olduğu durumda dekarbürizasyon meydana gelir. Karbürizasyon sonucu,

matrikste çözünmüş koruyucu oksit tabakası oluşturacak alaşım elementleri karbür oluşturur. Karbür çökelmesine katılan alaşım elementleri koruyucu oksit tabakası oluşumunu destekleyemediği için alaşımın oksidasyon direncinin düşmesine neden olur. Kükürt ise mikro çatlaklardan oksit tabakasına girerek oksit tabakası-metal arayüzeyinde FeS oluşumuna neden olur. FeS oluşumunda demir iyonu dışarı doğru daha hızlı difüze olur ve bu durum oksidasyonu hızlandırır. NO_x yüzeyde nitrür tabakası oluşturarak malzemenin yüzey özelliklerini değiştirir. Ayrıca matrikste nitrür çökelmesine neden olarak kırılganlığı arttırır ve matrikse çözünen alaşım elementlerini azaltarak oksidasyon direncini düşürür (Ekström, 2013).



Şekil 1.17. Ellingham diyagramı (Young, 2008)

2. SÜNEK DÖKME DEMİRLER, METALURJİSİ VE ÖZELLİKLERİ

2.1. Sınıflandırılması ve Kompozisyon Aralıkları

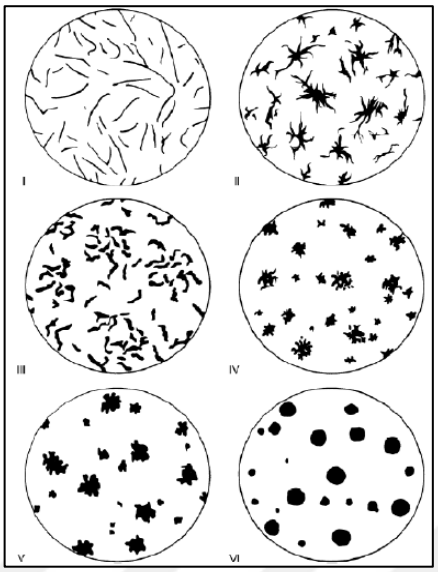
Dökme demirler ötektik ile katılaşan çok bileşenli demir alaşımlarıdır. Temel olarak demir, karbon ve silisyum elementlerini içerirler. Yüksek karbon içeriğinden dolayı yapısında karbonca zengin fazlar oluşur. Kompozisyonuna, soğuma hızına, ergitme işlemine bağlı olarak dökme demirler termodinamik olarak stabil Fe-Grafit ya da metastabil Fe-Fe_3C sistemine göre katılaşır. Metastabil sitemde ötektikteki karbonca zengin faz demir kabür iken stabil sistemde karbonca zengin faz grafittir. Bu iki sisteme göre dökme demir ağ.-% 2'den fazla karbon içeren demir-karbon alaşımı olarak tanımlanır. Dökme demirler ticari adlandırılmalarına, mikroyapılarına, kırılma yüzeyinin rengine bağlı olarak sınıflandırılmaktadırlar. Bu sınıflandırmalar arasındaki ilişki Tablo 2.1'de verilmiştir (ASM Handbook, 1995).

Tablo 2.1. Dökme demirlerin ticari adlandırmaya, mikroyapısal bileşenlere ve kırılma yüzeylerine göre sınıflandırılması (ASM Handbook, 1995).

Dökme demirlerin ticari adlandırması	Karbonca zengin faz	Matriks fazı	Kırılma yüzeyi rengi	Nihai mikroyapı eldesinin sağlandığı işlem
Gri	Lamel grafit	Perlit	Gri	Katılaşma
Sünek	Küresel grafit	Ferrit, perlit, östenit	Gümüş gri	Katılaşma veya ısıl işlem
Vermiküler grafitli	Vermiküler grafit	Ferrit, perlit	Gri	Katılaşma
Beyaz	Fe_3C	Perlit, martenzit	Beyaz	Katılaşma ve ısıl işlem
Dövülebilir	Temper grafit	Ferrit, perlit	Gümüş gri	Isıl işlem
Östemperlenmiş	Küresel grafit	Beynit	Gümüş gri	Isıl işlem

Dökme demirlerin grafit morfolojisine göre yapılan sınıflandırılması DIN-EN-ISO 9445-1:2008 standardında verilmiştir (Çehiz, 2019). Bu sınıflandırma şematik olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir. (I) lamel grafitli dökme demiri, (III) vermiküler grafitli

dökme demiri, (VI) küresel grafitli dökme demiri tanımlarken (II), (IV) ve (V) geçiş grafit morfolojileridir.



Şekil 2.1. Grafit morfolojilerinin DIN-EN-ISO 9445-1:2008 standardına göre sınıflandırılması (Çehiz, 2019)

Sünek dökme demirler, diğer bir isimlendirme ile küresel grafitli dökme demirler, grafitin küresel formda oluştuğu dökme demir grubudur. Tablo 2.2'de dökme demirlerin kimyasal kompozisyonları verilmiştir. Sünek dökme demirin hammaddesinin daha saf olması gerektiği için kimyasal kompozisyonunda fosfor ve kükürt miktarı oldukça düşük iken küresel grafit oluşumunu sağlayan Ce ve Mg bulunmaktadır. İçerdiği küresel grafitler sayesinde sünek dökme demirler gri ve dövülebilir dökme demirlerden daha yüksek mukavemete ve daha yüksek uzamaya sahiptir. Bu nedenle birçok yapısal uygulamada tercih edilir (ASM Handbook, 1995).

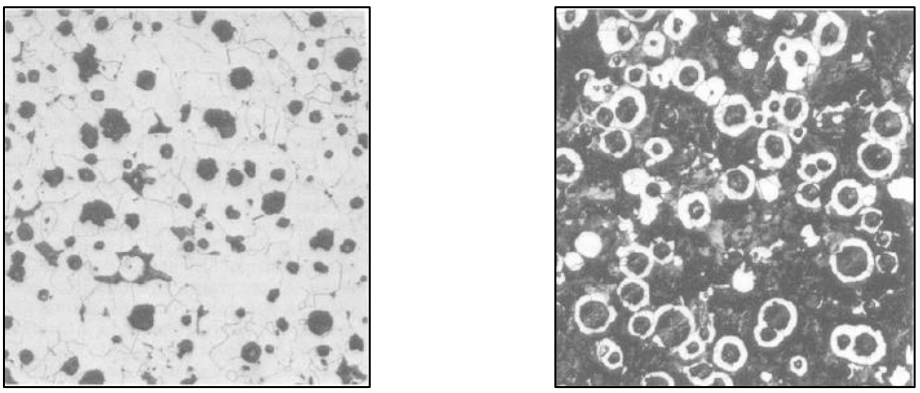
Tablo 2.2. Dökme demir gruplarına ait kimyasal kompozisyon aralıkları (ağ.-%) (ASM Handbook, 1995)

Dökme demir türü	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	P	S	Ce	Mg
Gri	3,25-3,50	0,50-0,90	1,80-2,30	0,05-0,45	0,05-0,20	0,05-0,10	0,15-0,40	<0,12	<0,15	-	-
Dövülebilir	2,45-2,55	0,35-0,55	1,40-1,50	0,04-0,07	0,05-0,30	0,03-0,10	0,03-0,40	<0,03	0,05-0,07	-	-
Sünek	3,60-3,80	0,15-1,00	1,80-2,80	0,03-0,07	0,05-0,20	0,01-0,10	0,15-1,00	<0,03	<0,002	0,005-0,20	0,03-0,06

Genel dökme demirlerin dışında özel uygulamalar için geliştirilmiş özel dökme demir grupları da bulunmaktadır. Bu dökme demirler daha yüksek alaşım elementleri içermekte olup (> ağ.-% 3) mikroyapıları yüksek sıcaklık uygulamaları, korozyon ve aşınma direnci gibi özellikler sağlayacak şekilde tasarlanmıştır (ASM Handbook, 1995). Özel uygulamalar için geliştirilen küresel grafitli dökme demirler matriksine göre ferritik ve östenitik olarak sınıflandırılmaktadır. Ferritik sünek dökme demirler silisyumca alaşımlandırılmış olup ve yüksek sıcaklık özellikleri ve korozyon dirençleri geliştirilmiştir. Egzoz manifold uygulamalarında kullanılan SiMo, Silal ya da yüksek silisyum içeren (ağ.-% 15) ASTM A518 alaşımları bu grupta yer almaktadır. Östenitik dökme demirler ise nikel ile alaşımlandırılmış olup, korozyon ve yüksek sıcaklık özellikleri geliştirilmiştir. Egzoz manifold uygulamalarında kullanılan Ni-Resist alaşımları ve nikel ve silisyum ile alaşımlandırılmış Nicrosilal alaşımları östenitik grupta yer almaktadır (ASM Handbook, 1995).

2.2. Mikroyapısal, Termal, Mekanik ve Oksidasyon Özellikleri

Sünek dökme demirler kimyasal kompozisyonlarına ve üretim koşullarına göre ferritik, perlitik, östenitik ve beynitik matriks fazına sahip olabilirler. Mikroyapıları Şekil 2.2'de verilmiştir (ASM Handbook, 1995).



(a) (b)

Şekil 2.2. (a) Ferritik ve (a) perlitik matriksli sünek dökme demir mikroyapıları (ASM Handbook, 1995)

Kompozisyonundaki alaşım elementlerinin her biri sünek dökme demirin katılaşma sıcaklığı ve ötektik kompozisyonunu değiştirerek mekanik özelliklerini etkiler. Bu etkinin derecesi karbon eşdeğerliği ($C_{eş}$) ile tanımlanan parametre ile hesaplanır (ASM Handbook, 1995).

$$C_{eş} = \% C + 1/3(\% Si + \% P) \quad (2.1)$$

Buna göre $C_{eş}$ 4,3 olduğunda kompozisyon ötektik iken, bu değerden yüksek olduğunda ötektik üstü altındaki değerler ise ötektik altı olarak tanımlanır. Bu dökme demirlerin üretimi için kullanışlı bir rehberdir. $C_{eş}$ 4,3'ün üzerinde olduğu durumlarda birincil grafitler çekirdeklenir ve bu durum grafit yüzmesine ve mekanik özelliklerin kötüleşmesine neden olur. İyi dökülebilirliğin eldesi, çekintilerin azaltılması ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için kompozisyonun ötektiğe yakın olması istenir.

Sünek dökme demirlerin mekanik özellikleri ve mikroyapısal bileşenleri Tablo 2.3'de verilmiştir (ASM Handbook, 1995). Perlitik mikroyapı sünek dökme demirlere mukavemet kazandırırken, uzama ve tokluk değerlerinin azalmasına neden olmaktadır. Ferritik matriks ise mukavemeti azaltmakta olup sünekliği ve tokluğu arttırmaktadır.

Tablo 2.3. ISO 1083 standardına göre sünek dökme demirlerin mekanik özellikleri ve mikroyapısal bileşenleri (ASM Handbook, 1995)

Alaşım	Çekme mukavemeti (MPa)	% 0,2 akma mukavemeti (MPa)	Uzama (%)	Darbe enerjisi (J)	Sertlik (HB)	Mikroyapı
800-2	800	480	2	-	248-352	Perlit / temperlenmiş
700-2	705	420	2	-	229-302	Perlit
600-3	600	370	3	-	192-269	Perlit+ferrit
500-7	500	320	7	-	170-241	Ferrit+perlit
400-12	400	250	12	-	<201	Ferrit
370-17	370	230	17	13	<179	Ferrit

Sünek dökme demirlerdeki mikroyapısal bileşenlere ait ısıl iletkenlik ve yoğunluk değerleri Tablo 2.4'te verilmiştir (ASM Handbook, 1995). Grafit, matriks fazlarına göre oldukça düşük yoğunluğa ve oldukça yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir. Ferrit fazı ise diğer fazlardan daha yoğun iken daha yüksek ısıl iletkenlik değerine sahiptir. Ferritik ve perlitik sünek dökme demirlerin ısıl genleşme değerlerinin sıcaklık ile değişimi Tablo 2.5'te verilmiştir (ASM Handbook, 1995). Her iki matriks fazının ısıl

genleşme katsayıları artan sıcaklık ile birlilkte benzer şekilde artmaktadır. Ferritik matriksli sünek dökme demirler yüksek ısıl iletkenlikleri ve düşük ısıl genleşme katsayıları sayesinde yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilebilmektedirler (Ekström ve Jonsson, 2014).

Tablo 2.4. Sünek dökme demirlerdeki mikroyapısal bileşenlere ait ısıl iletkenlik ve yoğunluk değerleri (ASM Handbook, 1995)

Bileşen	Yoğunluk (g/cm^3)	Isıl iletkenlik W/m.K
Ferrit	7,86	70-80
Östenit	7,84	-
Perlit	7,78	50
Sementit	7,66	7
Martenzit	7,63	-
Grafit	2,25	80-85[a] / 285-425[b]

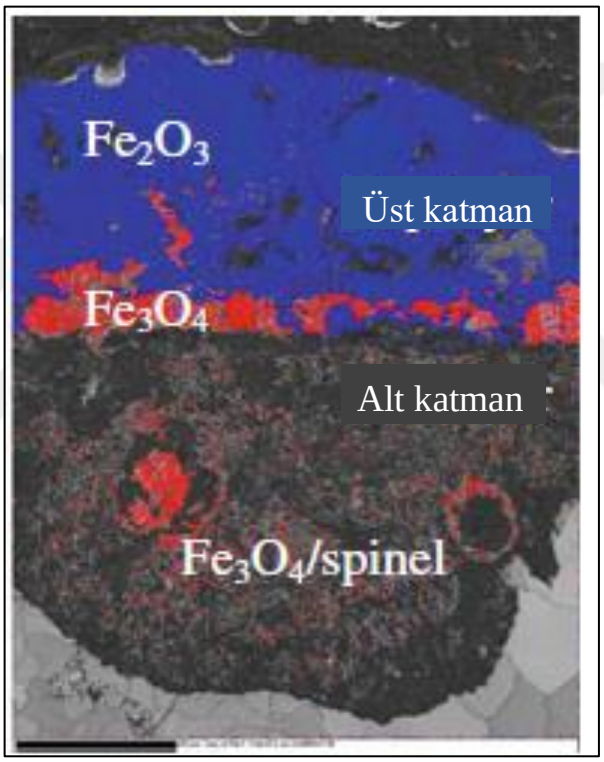
(a) C ekseni boyunca ve (b) bazal düzlem boyunca

Tablo 2.5. Ferritik ve perlitik sünek dökme demirlerin ısıl genleşme katsayılarının sıcaklık ile değişimi (ASM Handbook, 1995)

Sıcaklık aralığı (°C)	Isıl genleşme katsayısı µm/m.K	
	Ferritik sünek dökme demir	Perlitik sünek dökme demir
20-110	11,2	10,6
20-200	12,2	11,7
20-300	12,8	12,4
20-400	13,2	13,0
20-500	13,5	13,3
20-600	13,7	13,6
20-700	13,8	-
20-760	14,8	14,8
20-870	15,3	15,3

Dökme demirlerde oksidasyon kinetiği iki temel mekanizma ile belirlenmektedir. Birincisi metalin oksidasyonu ile gerçekleşen ağırlık artışı, ikincisi ise karbonun oksitlenmesi (dekarbürizasyon) sonucu gerçekleşen ağırlık azalışıdır (Merchant, 1970; Lin ve diğ., 2011). Metalin oksidasyonu söz konusu olduğunda yüzeyde oluşan metal

oksit tabakasının oksijen geçirgenliğine ve kararlığına bağlı olarak oksidasyon kinetiği azalmaktadır. Dekarbürizasyon ile gerçekleşen ağırlık kaybı ise grafit morfolojisine ve alaşımın karbon miktarına bağlı olarak değişmektedir (Merchant, 1970; Tholence ve Norell, 2008). Yüzeyde oluşan oksit tabakaları genel olarak iki katman şeklindedir. İç katman oksijenin içeri difüzyonu sonucunda gerçekleşir ve bu katman grafit nodüllerini ve karbürleri içerir. Dış katman ise demir iyonunun dışarı hareketi sonucu oluşur. İç katman vüstit (FeO) ve fayalit (Fe_2SiO_4) oksit formlarından oluşurken, dış katman hematit (Fe_2O_3) ve manyetit (Fe_3O_4) oksit bileşenlerini içerir (Şekil 2.3) (Ekström ve diğ., 2013).



Şekil 2.3. İki katmanlı oksit tabakası (Ekström ve diğ., 2013)

2.3. Alaşım Elementlerinin Etkisi

Dökme demirlerin özellikleri öncelikle kimyasal kompozisyona bağlıdır. Sünek dökme demirlerde karbon grafit oluşumunu sağlayan temel elementtir ve grafit nodüllerinin miktarı ve boyutu karbon miktarı ile kontrol edilir. Ayrıca karbon döküm sırasında akışkanlık ile çekinti karakteristiğini etkiler. Silisyum güçlü bir grafit yapıcıdır. Normal sınırlar içerisinde silisyumun artması ile yapıdaki ferrit miktarı artar. Silisyum katı ergiyik sertleşmesini destekleyerek ferritin sertliğini arttırır ve dökme

demirin çentik darbe direncini azaltır. Yüksek sıcaklık uygulamalarında Fe_2SiO_4 ve SiO_2 oksit tabakaları oluşturarak dökme demirin oksidasyon direncini geliştirir. Mangan perlit yapıcı bir alaşım elementidir. Perlitik matriksi desteklemesi nedeniyle sertliği arttırır. Nikel ise östenit yapıcıdır ve ayrıca ince perlit oluşumunu destekler. Bakır sünek dökme demirlerde perlit yapıcı etkiye sahiptir. Mikroyapıya olan etkisi nedeniyle işlenebilirliği, tokluğu ve mukavemeti arttırır. Molibden yüksek sıcaklıkta kararlı yapı elde etmek için kullanılan karbür yapıcı elementtir. SiMo gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan dökme demirlerin kompozisyonunda yer alır. Aluminyum ise yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilen sünek dökme demirlerin kompozisyonuna kullanılır. Ferritik matriksin yüksek sıcaklıklarda kararlı olmasını sağlar ve ayrıca Al_2O_3 oksit tabakası oluşumunu destekleyerek alaşımın oksidasyon direncini geliştirir. Ti, Cr, Nb, W gibi karbür yapıcı elementler sünek dökme demirlerde çökelti sertleşmesi mekanizması ile mukavemetin arttırılmasını sağlar (ASM Handbook, 1995).

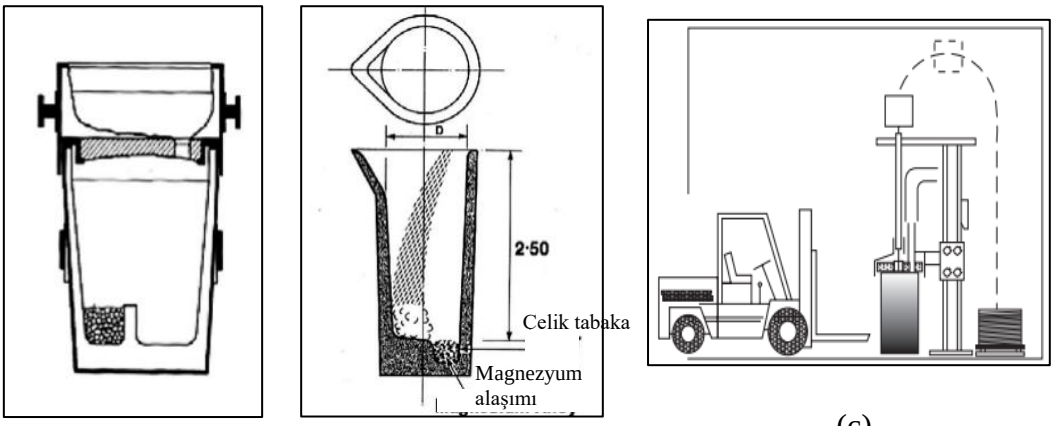
2.4. Üretim Aşamaları

Küresel grafitli dökme demir prosesi üç aşamadan oluşur. Bu aşamalar sırası ile (i) ergitme, (ii) küreselleştirme işlemi ve (iii) döküm işlemidir.

Ergitme aşamasında, hammadde indüksiyon ocaklarında, ark ocaklarında ve kupol ocaklarında ergitilebilir. Genel olarak kullanılan şarj malzemeleri pik dökme demir, küresel dökme demir hurdası ve karbon içeriğini düşürmek için kullanılan çelik hurdasıdır. İstenilen kimyasal kompozisyonunun eldesi için gerekli alaşım elementi ilaveleri bu aşamada yapılır (Brown, 2000).

Ergitme işleminden sonra küreselleştirme aşamasına geçilir. Küreselleştirme işleminin amacı grafiti küresel morfolojide elde etmektir. Bu aşamada Mg kullanılarak yüzey aktif olan oksijen, kükürt elementlerinin miktarı azaltılır ve grafitlerin küresel morfolojide oluşması sağlanır. Döküm sıcaklığından daha düşük kaynama sıcaklığına sahip olması nedeniyle bu işlemde magnezyum ferromagnezyum alaşımı olarak kullanılır (Hartung ve diğ., 2014; Brown, 2000). Küreselleştirme işlemi genel olarak tandiş, sandviç ve tel besleme yöntemleri ile gerçekleştirilir (Şekil 2.4). Tandiş ve sandviç yöntemlerinde ferromagnezyum alaşımı küreselleştirme potasının dibine koyulduktan sonra üzerine ergimiş metal dökülür. Tel besleme yönteminde ise

ferromagnezyum içeren tel, tel besleme makinası kullanılarak ergimiş metalin içine ilave edilir (Hartung ve diğ., 2014; Brown, 2000).

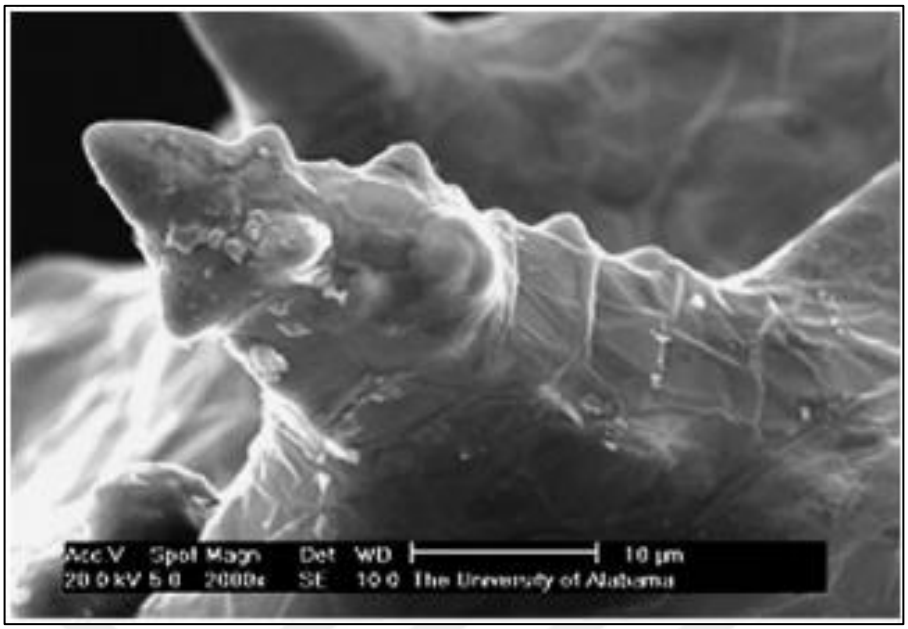


Şekil 2.4. Küreselleştirme işleminde kullanılan (a) tandiş, (b) sandviç ve (c) tel besleme yöntemleri (Hartung ve diğ., 2014; Brown, 2000)

Küreselleştirme işlemi tamamlandıktan sonra döküm aşamasına geçilir. Küreselleştirme işlemi görmüş ergimiş metalin kalıba dökülmesi sırasında heterojen çekirdeklenmeyi sağlamak için kalıpta, potada ya da akışta aşılayıcı eklenir. Uygulamaya göre farklı kompozisyonlarda ve tane boyutlarında aşılayıcılar tercih edilir (Brown, 2000).

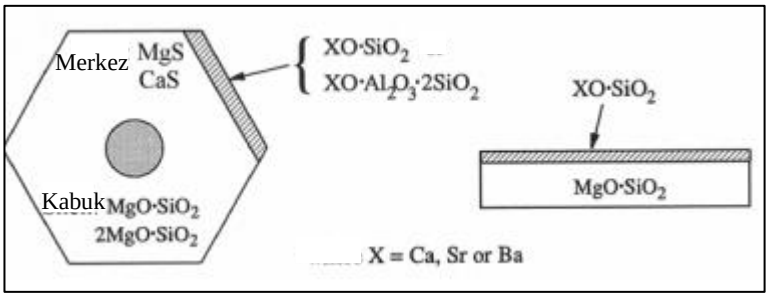
2.5. Katılaşması

Sünek dökme demirler $C_{eş}$ değerine göre (Denklem 2.1) ötektik ($C_{eş}$=4,3), ötektik altı ($C_{eş}$<4,3) ve ötektik üstü ($C_{eş}$>4,3) olarak değerlendirilir. Ötektik altı kompozisyonlarda likvidüs sıcaklığına ulaşıldığında katılaşma primer östenitin çekirdeklenmesi ile başlar. Primer östenit sıvı fazda bulunan oksit ve karbür gibi katı partiküllerin üzerinde heterojen olarak çekirdeklenir. Östenit dendritler şeklinde büyür (Şekil 2.5) ve sıcaklık azaldıkça primer östenit miktarı artar (Stefanascu, 2009). Östenitin karbon çözünürlüğü alaşımın karbon miktarından düşüktür ve katılaşma sırasında östenit dendritlerinden sıvıya karbon segregasyonu gerçekleşir. Dendritler arasında karbonca zengin sıvı meydana gelir. Ötektik sıcaklığa ulaşıldığında sıvının karbon miktarı ötektik kompozisyona ulaşır. Bu sıcaklıkta ötektik dönüşüm gerçekleşerek sıvı, grafit ve östenit olarak katılaşır (Pedersen, 2006).

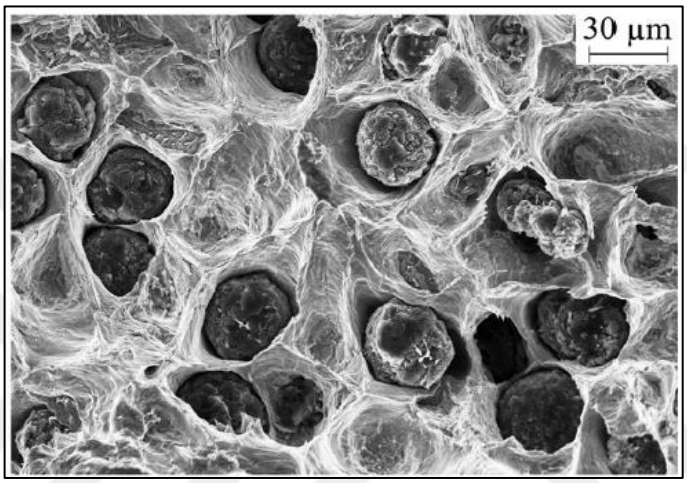


Şekil 2.5. Primer östenitin dendritik büyümesi (Stefanascu, 2009)

Ötektik üstü kompozisyonlarda katılaşma likvidüs sıcaklığında, primer grafitin çekirdeklenmesi ile başlar. Sıcaklığın azalması ile primer grafit miktarı artarken, sıvı metaldeki karbon miktarı azalır. Ötektik dönüşüm sıcaklığında sıvı fazdaki karbon içeriği ötektik kompozisyona ulaşır ve katılaşma ötektik dönüşüm ile tamamlanır. Ötektik üstü kompozisyonlarda grafit sıvı faz içindeki bazı katı partiküllerin üzerinde heterojen olarak çekirdeklenir. Grafitin çekirdeklenmesi üzerine genel kabul edilen teoriye göre yaklaşık 1 µm çapındaki kompleks çok katmanlı kükürt oksit inklüzyonları grafit partikülleri için çekirdeklenme bölgelerini oluşturur. Bu inklüzyonlar merkezinde MgS gibi sülfitler içerir ve bu inklüzyonların ilk katmanı $MgO.SiO_2$ gibi magnezyum silikatlar tarafından çevrelenirken en dış katmanda, Ca, Sr ve Ba gibi elementlerin hegzagonal silikat molekülleri bulunur (Şekil 2.6). Bu silikat molekülleri inlüzyona düşük arayüzey enerjisi sağlayarak grafitin çekirdeklenmesini destekler (Pedersen, 2006). Bu nedenle bu elementler aşılayıcı alaşımlar için aktif elementler olarak kabul edilir. Küreselleştirme işleminin Mg ile gerçekleştirilmesi, sıvıda O ve S miktarlarının oldukça düşük olması ve grafit ve sıvı demir arayüzey enerjisinin yüksek olması nedeniyle, grafit minimum yüzey alanı hacim oranı sağlayan küresel formda oluşur (Şekil 2.7) (Matteis ve diğ., 2015).

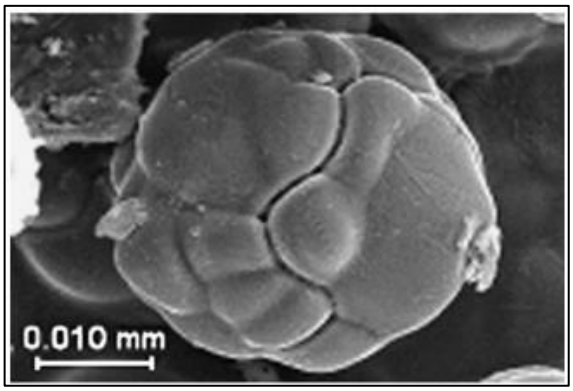


Şekil 2.6. Çok katmanlı kompleks sülfid-oksit inklüzyonunun şematik gösterimi (Pedersen, 2006)

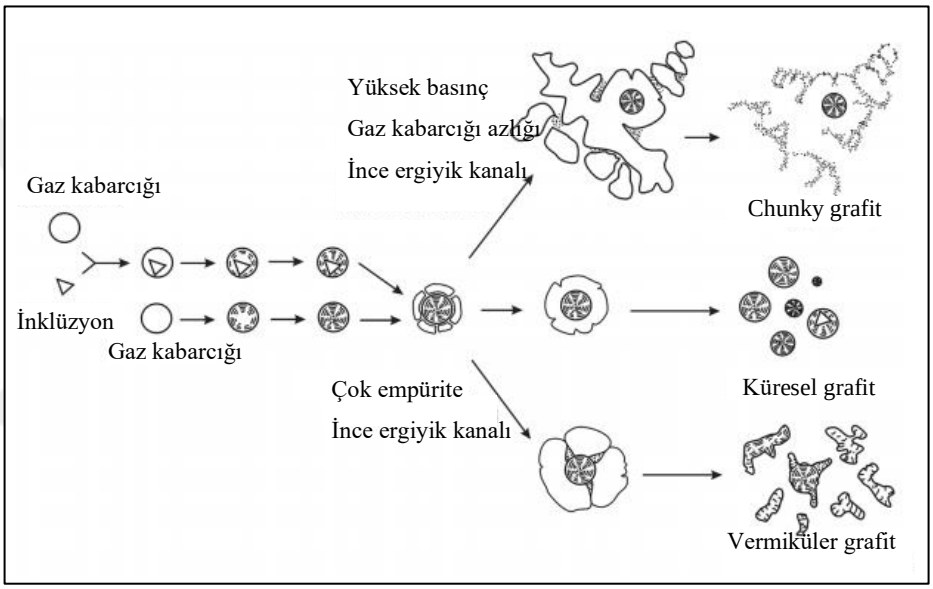


Şekil 2.7. Küresel grafit morfolojisi (Matteis ve diğ., 2015)

Ötektik kompozisyonda ise katılaşma sıvı metalin sıcaklığının ötektik sıcaklığa ulaşması ile başlar ve sıvıdan grafit ve östenit çekirdeklendikten sonra ayrık ötektik olarak büyür. Ayrık ötektik büyümesinde iki katı faz arasında çözünen atom alışverişi gerçekleşmez ve bu iki faz sıvı içinde ayrı ayrı büyür. Şekil 2.8'de ötektik östenit dendriti verilmiştir (Stefenascu, 2009). Ötektik östenit ve grafit fazlarının çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları ötektik öncesi fazlarınkine benzemektedir, ancak grafit nodülünün boyutu belirli bir değeri aştığı zaman östenit dendritleri tarafından çevrelenir ve grafitin büyümesi yavaşlar. Grafit nodülleri östenit tarafından çevrelenirken grafit nodülünün sıvı ile temasta olan kısmı, östenit ile çevrelenen kısmından hızlı büyüdüğü için grafit nodülünün şekli bozulabilmektedir. Şekil 2.9'da grafitin çekirdeklenmesi ve östenit tarafından çevrelendikten sonra değişen grafit morfolojileri şematik olarak gösterilmiştir (Pedersen, 2006). Soğuma hızının arttırılması ile östenitin grafiti çevreleme hızı artar ve grafit sadece östenit ile çevrelendiği için küresel formda büyür (Zhou ve diğ., 1987; Bauer ve diğ., 2018).



Şekil 2.8. Ötektik östenit dendriti (Stefanascu, 2009)



Şekil 2.9. Grafitin çekirdeklenmesi ve östenit tarafından çevrelenmesi ile değişen grafit morfolojilerinin şematik gösterimi (Pedersen, 2006)

3. ALAŞIM GELİŞTİRMEDE TERMODİNAMİK VE KİNETİK MODELLEME

Faz dengesi ve altında yatan termodinamiği anlamak, dönüşümleri ve malzemeyi anlamak için oldukça önemlidir. Bu nedenle faz diyagramları alaşım geliştirmede önemli yol haritası olarak tanımlanır. İki veya üçten fazla bileşen içeren alaşımların faz diyagramlarının grafik olarak gösteriminin zor olması bu grafik kullanımını sınırlandırır. Ayrıca çok bileşenli sistemlerde faz diyagramlarının sadece bir parçası çok iyi bilinir. Bilgisayarlı termodinamik yöntemler bu çok bileşenli sistemlerdeki boşlukların tamamlanmasına yardımcı olmaktadır (Kattner, 2016).

Kitaplarda basit alaşımlar için birçok bilgi vardır ancak termodinamik ve kinetik hesaplamalar uygulandığında çok bileşenli alaşımlar için öngörü geliştirilebilir. Alaşım dizaynında, CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) yaklaşımına göre uygun termodinamik ve kinetik hesaplamalar yapan yazılımlar kullanılarak öngörüler güçlendirilebilir. Günümüzde bu hesaplamaları yapan birçok ticari yazılım geliştirilmiştir (Haidemenapoulos, 2015).

3.1. Alaşım Termodinamiği ve Kinetiğinde CALPHAD yaklaşımı

CALPHAD yaklaşımını temel alan alaşım geliştirme metodolojisi, bilgisayarlı alaşım termodinamiğini ve bilgisayarlı malzeme kinetiğini esas alır. CALPHAD yaklaşımı her bir fazın Gibbs serbest enerjisi gibi termodinamik özelliklerinin matematiksel olarak formüle edilmiş modelleri üzerine kuruludur. Bu model parametreleri her bir fazın termodinamik verisi kullanılarak değerlendirilir. Sabit basınç ve sıcaklık altındaki kapalı bir sistemde Gibbs serbest enerjisi minimize edilerek, faz dengesi elde edilir. Termodinamik hesaplamaların yanında çok bileşenli sistemlerde difüzyonel hesaplamalar yapılabilir. Bu durumda kinetik veri tabanları mobilite verisini kullanır ve program mobilite ve termodinamik faktörü çarparak difüzyon katsayısını hesaplar. Böylece sıcaklığa ve kompozisyona da bağlı olan difüzyon hesaplanır. Standard

CALPHAD yaklaşımı adımları takip edilerek elementlerin her bir faz içindeki mobiliteleri modellenir (Kattner, 2016; Haidemenapoulos, 2015).

3.2. Yazılım Araçları

Alaşım geliştirmede en çok tercih edilen yazılımlar Thermo-Calc, MatCalc, TC-PRISMA, DICTRA, MICRESS ve JMatPro'dur. MatCalc ve TC-PRISMA çökelme kinetiği simülasyonunda kullanılırken difüzyon simülasyonu için DICTRA yazılımı kullanılır. Mikroyapı değerlendirmesinin faz alanı simülasyonunda (phase field simulation) MICRESS yazılımı kullanılır. Fiziksel, termofiziksel ve mekanik özellikler ile faz dönüşüm hesaplamalarını JMatPro yazılımı sağlar (Kattner, 2016).

Thermo-Calc, faz dengesi, faz diyagramları, faz dönüşüm hesaplamaları ve termodinamik değerlendirmeler için kullanılan yazılım ve veri tabanı paketidir. Uygulama arayüzü ile birçok proses simülasyonu yapılabilir. İlgili veri tabanına göre yarı iletkenler, alaşım dizaynı, malzeme bilimi, metalurji ve kimya alanlarında kullanılabilir (Kattner, 2016; Haidemenapoulos, 2015).

DICTRA, çok bileşenli alaşımların difüzyon kontrollü dönüşümlerinin simülasyonu için bir yazılım paketidir. Thermo-Calc tarafından hesaplanan termodinamik verileri kullanır. Tek boyutlu silindirik, küresel ve düzlemsel geometriler başarılı bir şekilde kullanılarak bilimsel ve uygulama alanında modellemeler gerçekleştirilir (Kattner, 2016; Haidemenapoulos, 2015).

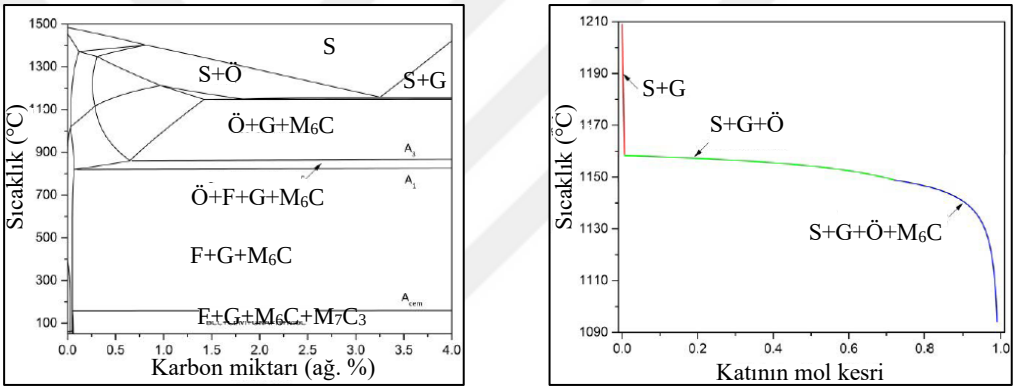
Çökelme modellemesi (precipitation modelling); alaşımlardaki faz dönüşümleri genellikle difüzyoneldir ve atomların termal olarak aktive olmasıyla oluşur. Faz dönüşümleri sırasında üç çeşit fiziksel mekanizma gerçekleşir; (i) yeni partiküllerin oluşması, (ii) büyümesi ve (iii) kabalaşması. Partikül boyut dağılımı, KWN modeli (Kampmann–Wagner numerical model) kullanılarak hesaplanmaktadır. Malzemenin mekanik özellikleri partikül boyu dağılımına bağlıdır (Haidemenapoulos, 2015).

3.3. Uygulama Örnekleri

Alaşım geliştirmede ve alaşımların özelliklerinin tahmin edilmesinde Thermo-Calc oldukça yaygın olarak kullanılan bir yazılımdır. Birçok çalışmada yüksek sıcaklık uygulamaları için yeni nesil sünek dökme demirlerin geliştirilmesinde alaşım elementi ilavesinin dönüşüm sıcaklıklarına, faz miktarlarına, katılaşma davranışlarına, ısıl

genleşme ve oksidasyon özelliklerine olan etkileri Thermo-Calc yazılımı ve ilgili veri tabanları kullanılarak hesaplanmıştır.

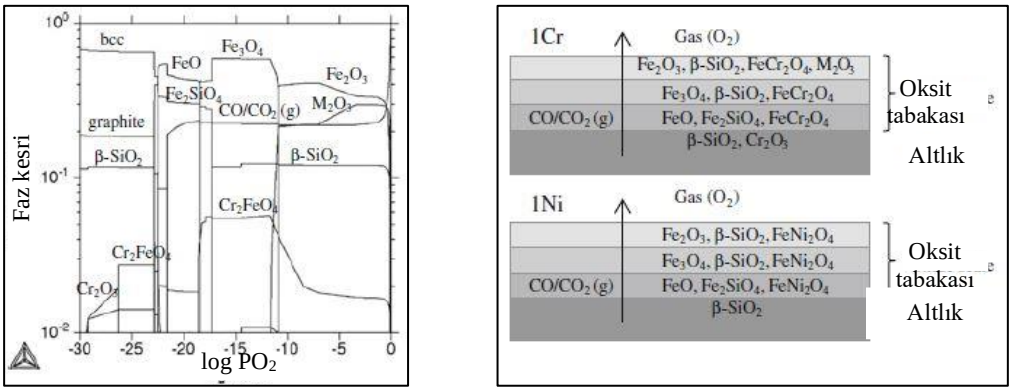
SiMo dökme demir üzerine yapılan bir çalışmada alaşım kompozisyonuna ait faz diyagramı, kritik dönüşüm sıcaklıkları ve katılaşma davranışları Thermo-Calc yazılımı ile hesaplanmış ve deneysel çalışmalar ile hesaplamalar doğrulanmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen karbon faz diyagram kesiti ve alaşıma ait katılaşma sıralaması Şekil 3.1'de verilmiştir. Şekilde S, Ö, G ve F sırasıyla sıvı, östenit, grafit ve ferrit fazları için kullanılmıştır. Çalışmada alaşımın A_1 sıcaklığı 823 °C olarak hesaplanmış ve deneysel çalışma ile doğrulanmıştır. Ayrıca katılaşma sırasında oluşan faz dönüşümleri faz sıcaklıkları da hesaplanmış ve deneysel veriler ile benzerlik göstermiştir (Aktaş Çelik ve diğ., 2016).



(a) (b)

Şekil 3.1. SiMo dökme demire ait (a) faz diyagram kesiti ve (b) katılaşma sıralaması (Aktaş Çelik ve diğ., 2016)

Ekström ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada, SiMo sünek dökme demirin oksidasyon direncini Cr ve Ni ilavesi ile geliştirmeyi hedeflenmişlerdir. Çalışmalarında SiMo kompozisyonuna ağ.-% 1 Cr ve ağ.-% 1 Ni ilave edildiğinde 700 °C sıcaklıkta değişen kısmi oksijen basıncına bağlı olarak oluşacak fazları Thermo-Calc yazılımı ile hesaplamışlardır. Elde ettikleri diyagrama göre alaşım yüzeyinde oluşması beklenen oksit bileşenlerini belirlemişlerdir (Şekil 3.2).



(a) (b)

Şekil 3.2. Kısmi oksijen basıncının fonksiyonu olarak Thermo-Calc ile hesaplanan faz miktarları; (a) oksijen kısmi basıncının fonksiyonu olarak oluşan oksit fazları ve (b) altlık üzerinde oluşan oksit tabakalarının bileşimini gösteren şematik çizim (Ekström ve diğ., 2013)

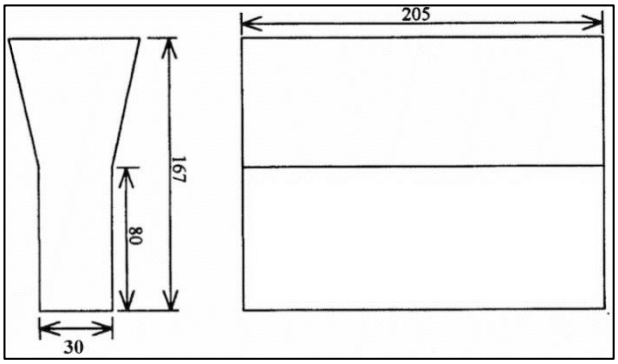
4. MALZEME VE YÖNTEM

Doktora tez çalışması kapsamında, egzoz manifoldu olarak kullanılan sünek dökme demirlerin alaşımlama ile geliştirilmesi ve böylece daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilen, maliyeti düşük sünek dökme demir kompozisyonlarının elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, öncelikle ticari olarak egzoz manifoldu olarak kullanılan östenitik ve ferritik matriksli dökme demirler ve paslanmaz çelikler metalurjik olarak karakterize edilmiştir. Bu ticari alaşımlar içerisinde ağırlıkça % 3,2-3,6 Si ve % 0,8-1,0 Mo içeren ferritik matriksli sünek dökme demir (SiMo) odak malzemesi olarak seçilmiş olup bu malzemenin oda sıcaklığı fazları, A_1 sıcaklığı, grafit miktarı, ısıl genleşebilirlik gibi bazı özellikleri termodinamik olarak modellenmiş ve üstün özelliklere sahip yeni bir dökme demir esaslı alaşımın ortaya konulabilmesi için çeşitli alaşım elementlerinin etkileri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda, yükseltilmiş Si miktarlarına sahip, W, Nb ve Al ile modifiye edilmiş dökme demir kompozisyonları geliştirilmiş ve bu kompozisyonların özellikleri daha önce yapılan termodinamik hesaplara benzer bir şekilde ortaya konulmuştur. Tüm bu termodinamik hesaplamalar sonrası modifiye edilmiş alaşımlar, seçilen kompozisyonlarda kum kalıba döküm yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretimleri sonrası bu alaşımlarda mikroyapısal, mekanik ve termal olarak karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon davranışları ise hava ve egzoz gazı ortamlarında incelenmiştir. Geliştirilen alaşımların mekanik, fiziksel ve termal özellikleri ticari olarak kullanılan SiMo dökme demir ile karşılaştırılmıştır.

4.1. Egzoz Manifoldu Olarak Kullanılan Alaşımların Tanıtılması

Tez çalışmalarının ilk adımında, egzoz manifoldu olarak kullanılan ticari dökme demirlerin ve paslanmaz çeliklerin özellikleri incelenmiştir. ASTM A536 - 84 standardına göre Y blok olarak üretilmiş olan ticari ferritik sünek dökme demir (SiMo), östenitik sünek dökme demir (Ni-Resist D5-S), ferritik dökme paslanmaz çelik (AISI 409) ve östenitik dökme paslanmaz çelik (CF8C) malzemeleri yerel bir firmadan tedarik edilmiştir.

Şekil 4.1'de bahsi geçen standarda uygun bir Y bloğa ait şematik bir çizim verilmiştir. Tedarik edilen tüm malzemelerin kimyasal kompozisyonları Tablo 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Y bloğa ait şematik bir çizim (ASTM A536-84)

Tablo 4.1. Tedarik edilen dökme demirlere ait kimyasal kompozisyonlar (ağ.-%).

Malzeme	C	Si	Mo	Mn	Ni	Cr	Mg	P	S
SiMo	3,42	3,62	0,81	0,13	0,01	-	0,04	0,031	0,008
Ni-Resist D5-S	2,30	5,10	-	0,80	36,0	1,90	0,06	0,081	0,008

Tablo 4.2. Tedarik edilen dökme paslanmaz çeliklere ait kimyasal kompozisyonlar (ağ.-%).

Malzeme	C	Cr	Ni	Mn	Si	Nb	Mo	N	Ti
AISI 409	0,06	9,6	0,5	0,7	0,7	-	-	-	0,05
CF8C	0,03	17,2	10,2	1,0	0,7	0,4	0,2	0,02	-

4.2. Termodinamik-Kinetik Modelleme Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında, termodinamik modelleme çalışmaları CALPHAD yaklaşımına dayanan Thermo-Calc yazılımı ve JMatPro yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar; (i) ticari SiMo alaşımının kompozisyonu kullanılarak dengede faz dönüşümleri ve katılaşmasının modellenmesini, (ii) alaşım elementlerinin (Si, Al, Mo, W, Cr, Nb, V ve Ti) bu ticari alaşımın bazı metalurjik ve fiziksel özellikleri (kritik dönüşüm sıcaklıkları, mikroyapısal bileşenler, ısıl genleşebilirlik, ısıl iletkenlik, vb.) üzerine etkilerinin hesaplanmasını, (iii) tasarlanan

alaşım kompozisyonlarını kullanarak benzer modelleme çalışmalarının yapılmasını, (iv) hem ticari alaşımın hem de tasarlanan alaşım kompozisyonlarının mekanik özelliklerinin modellenmesini ve (v) ticari alaşımın ve tasarlanan alaşım kompozisyonlarının yüksek sıcaklıklarda dengede oksidasyon davranışının hesaplanmasını içermektedir.

Tablo 4.3'te termodinamik modellemelerde kullanılan SiMo alaşımına ait kimyasal kompozisyon verilmiştir. Bu kompozisyon hem tedarik edilen ticari alaşıma hem de standardına uygun bir kompozisyondur. Bu kompozisyon kullanılarak yapılan modelleme çalışmalarında, Thermo-Calc yazılımında TCFE6 veri tabanı kullanılarak tüm faz dönüşümleri ve ilgili kritik sıcaklık değerleri, oda sıcaklığındaki grafit miktarı, ferrit fazının ısıl genleşebilirliğinin sıcaklık bağımlılığı belirlenmiştir. Bu veri tabanı, seçilen birçok alaşım elementinin (Si, Al, Mo, W, Cr, Nb, V ve Ti) katkı element olarak özelliklere olan etkilerinin belirlenmesinde de fayda sağlamıştır. Ayrıca tez kapsamında tasarlanan alaşım kompozisyonlarının faz dönüşümleri, faz dönüşüm sıcaklıkları, oda sıcaklığındaki grafit miktarı, ferrit fazının ısıl genleşebilirliğinin sıcaklık bağımlılığı benzer şekilde hesaplanmıştır.

Tablo 4.3. Termodinamik ve kinetik hesaplamalarda kullanılan SiMo dökme demirin kimyasal kompozisyonu (ağ.-%)

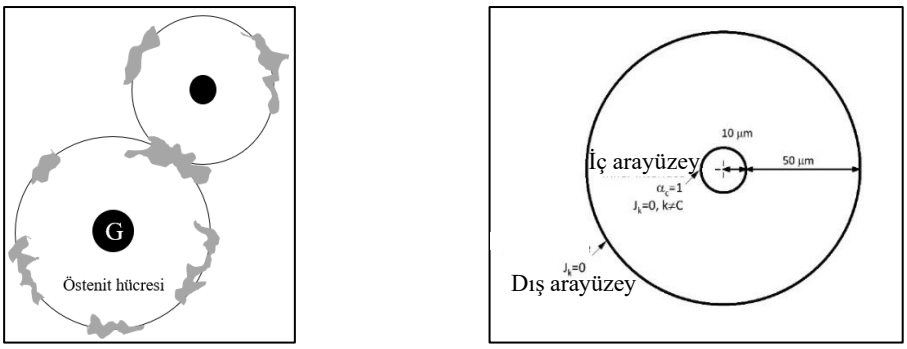
C	Si	Mo	Mn	Ni	Fe
3.4	3.6	0.8	0.15	0.05	Balans

Tüm alaşımların katılaşma davranışının, katılaşma sırasının ve katılaşmada gerçekleşen elementel segregasyonların belirlenmesinde yazılıma ait Scheil modülü kullanılmıştır. Bu modülün kullanımı alaşımlara ait sıvılaşma, (likvidüs, T_L) ve katılaşma (solidus, T_S) sıcaklıklarının belirlenmesine olanak vermiştir. Bu adımda yapılan hesaplamalar T_L ve T_S sıcaklıkları arasını kapsamaktadır. Scheil simülasyonunun en önemli yaklaşımı katı fazlar arasında difüzyonun olmamasıdır.

Tüm alaşımların çekme mukavemetleri, % uzama değerleri ve elastik modülleri CALPHAD yaklaşımına dayanan JMatPro V.11.2 yazılımının Cast iron veri tabanı kullanılarak modellenmiştir.

Tüm bunların dışında özellikle SiMo alaşımı için katılaşma sonrasında devam eden soğutma ile oluşan faz dönüşümleri ve elementel segregasyonlar da hesaplamalı

kinetik yazılımı olan DICTRA'da MOBFE2 mobilite veri tabanı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, ticari kompozisyonun T_S sıcaklığından oda sıcaklığına (T_R) kadar 30 °C.min^{-1} soğuma hızı ile soğutulmasını içermekte olup Scheil simülasyonundan elde edilen sonuçlar bu hesaplamaların ilk koşulu/girdisi olarak kullanılmıştır. Hesaplamalarda, içi boş küresel geometri seçilmiş olup, tek boyutlu (1D) çoklu faz difüzyon modelleme çalışmaları için geçerli olan DICTRA homojenizasyon modeli kullanılmıştır. Bilindiği üzere, ticari SiMo alaşımında ötektik üstü katılaşma sırasında büyüme hücresel olarak gerçekleşmekte ve sıvıdan önce grafit sonrasında östenit kristallenmektedir. Öncül çalışmalarımız oluşan grafitin küresel formda ve boyutunun 10-20 µm aralığında olduğunu göstermiştir. Bu çalışmalar aynı zamanda östenit hücre boyutunun 50-60 µm aralığında olabildiğini ortaya koymuştur (Aktaş Çelik ve diğ., 2016). Bu tarz bir kristallenme Şekil 4.2a'da şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 4.2a'da da görüleceği üzere, sıvıdan kristallenen grafit, hücrenin merkezinde olacak şekilde östenit fazı tarafından çevrelenmektedir. Matrikste yer alan östenit hücreleri ise belirgin sınırlar ile birbirinden ayrılabilmektedir. Şekil 4.2b'de ise modelleme çalışmalarının bu kısmında kullanılan içi boş küresel geometrili yapı şematize edilmiştir. Verilen şematik çizimlerden de görüleceği üzere bir hücre tanımlanmış olup merkezde grafitin var olduğu kabul edilmiştir. İçi boş küresel geometride bu hücrenin merkezi sıfır, grafitin yarı çapı 10 µm ve östenit hücre boyutu 60 µm olarak alınmıştır. Bu şematik çizimde, grafit – östenit arayüzeyi iç arayüzey olarak ve östenit-östenit arayüzeyi dış arayüzey olarak tanımlanmıştır (Şekil 4.2b).



(a) (b)

Şekil 4.2. (a) SiMo alaşımında gerçekleşen kristallenmenin ve (b) DICTRA hesaplamalarında kullanılan hücrenin şematik çizimi

DICTRA yazılımındaki grafitin bir difüzyon fazı olarak görülmemesi nedeniyle, bu çalışmada tipik bir hareketli sınır problemi yaklaşımı kullanılamamıştır. Bu nedenle

bir karbürizasyon modeli yaklaşımı uygulanmıştır (Samaras ve Haidemenopoulos, 2015). Bu modelde, şematik çizimde iç arayüzey olarak tanımlanan arayüzeyde sınır koşulları aşağıdaki gibi tanımlanmıştır;

$$a_c = 1 \tag{4.1}$$

$$\left.\frac{\partial c_k}{\partial x}\right|_{x=10\ \mu m} = 0\ , k \neq C \tag{4.2}$$

Burada a_c, karbonun aktivitesi ve $\frac{\partial c_k}{\partial x}$ kompozisyon gradyentidir. Sistem, karbon hariç tüm elementler için kapalı sayılır, çünkü akıları (J_k) sıfıra eşittir. Akılar, n elementli çok bileşenli bir sistem için Fick-Onsager yasası ile tanımlanabilir,

$$J_k = \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^{n} \frac{\partial c_j}{\partial x} \tag{4.3}$$

Burada D_{kj}^{n} difüzyon katsayısı matriksidir. Dış arayüzey için ise sistem tüm elementler için kapalı olarak kabul edilmiştir ve sınır şartları aşağıda verilmiştir;

$$\left.\frac{\partial c_k}{\partial x}\right|_{x=60\ \mu m} = 0 \tag{4.4}$$

M_6C karbür, ferrit (α) ve sementit, östenit matriks fazında (γ) disperse olmuş faz olarak kabul edilmiştir. Ticari SiMo dökme demirde iç arayüzeydeki karbon akısı negatif değerler alabileceği için, sistemde grafit karbonun harcandığı yer (point sink) olarak işlev görmektedir. Bununla beraber, grafit hacim kesri sınır koşulu olarak kabul edildiği için sistemin toplam hacmine dahil edilmemiştir.

Simülasyonlarda (i) difüzyonun sadece matriks fazında gerçekleştiği varsayılmıştır, (ii) disperse fazlar çözünmüş atomlar için hem kaynak hem de harcanma noktaları olarak kabul edilmiştir ve (iii) tüm arayüzlerde yöresel denge koşulları uygulanmıştır. φ faz sayısına sahip çok fazlı bir sistem için homojenizasyon modeli ile ilgili olarak, dengenin sadece yöresel olarak oluştuğu kabul edilmiş ve yöresel kinetik özelliklerin bulunması için bir ortalama fonksiyonu kullanılmıştır. Ortalama fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanmıştır;

$$\Gamma_k^{\varphi} = M_k^{\varphi} u_k^{\varphi} \tag{4.5}$$

M_k^{φ} ve u_k^{φ}, mobilite ve bir φ fazı içindeki k bileşeninin u-kesridir. Saptanmış matriks fazı ile Hashin-Shtrikman bounds modeli, homojenizasyon fonksiyonu olarak tanımlanmıştır. Bu model difüzyon verisinin bilindiği durumlar için uygundur (Larsson ve Höglund; 2009). Östenit fazı (γ) sürekli matriks fazı olarak belirlenmiştir. Böylece Hashin-Shtrikman sınırları aşağıdaki gibi verilmiştir;

$$\Gamma_k^* = \Gamma_k^{\gamma} + \frac{A_k^{\gamma}}{1 - \frac{A_k^{\gamma}}{3\,\Gamma_k^{\gamma}}} \tag{4.6}$$

$$A_k^{\gamma} = \sum_{\varphi \neq \gamma} \frac{f^{\varphi}}{\frac{1}{\Gamma_k^{\varphi} - \Gamma_k^{\gamma}} - \frac{1}{3\,\Gamma_k^{\gamma}}} \tag{4.7}$$

Γ_k^{γ} ve Γ_k^{γ} sırasıyla alt ve üst sınır için aşağıdaki gibi tanımlanmıştır;

$$\Gamma_k^{\gamma} = min\left[\Gamma_k^{a},\, \Gamma_k^{M_6C},\, \Gamma_k^{cem}\right] \tag{4.8}$$

$$\Gamma_k^{\gamma} = max\left[\Gamma_k^{a},\, \Gamma_k^{M_6C},\, \Gamma_k^{cem}\right] \tag{4.9}$$

Yıldız işareti (*), yöresel olarak ortalama kinetik katsayının kullanıldığını gösterir ve f^{φ}, φ fazının hacim kesridir. Γ_k^{a}, $\Gamma_k^{M_6C}$ ve Γ_k^{cem} yöresel olarak bulunan ferrit, M_6C karbür ve sementit fazlarının ortalama fonksiyonlarıdır.

SiMo dökme demirin ve tasarlanan alaşım kompozisyonlarının yüksek sıcaklık oksidasyon davranışları ise oksijen atmosferi baz alınarak 750 °C ve 850 °C için Thermo-Calc yazılımında SSOL ve SSUB veri tabanları kullanılarak hesaplanmıştır.

4.3. Alaşım Tasarımı

Tez çalışması kapsamında SiMo alaşımına alternatif olarak daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek sünek dökme demir kompozisyonlarının geliştirilmesi için alaşım tasarımı yapılmıştır. Bu tasarımın gerçekleştirilmesinde termodinamik modellemeler ile elde edilen veriler değerlendirilmiş olup alaşım elementlerinin (Si, Al, Mo, W, Cr, Nb, V ve Ti) SiMo alaşımının (i) oda sıcaklığı faz yapısı, (ii) faz dönüşüm sıcaklıkları, (iii) grafit miktarı ve (iv) ferrit fazının genleşebilirliği üzerine olan etkileri esas alınmıştır. Buna göre oluşturulan alaşım tasarımında Si, W, Nb, Al elementleri kullanılmış ve kullanılan miktarları Tablo 4.4'te verilmiştir. Tasarlanan dökme demir

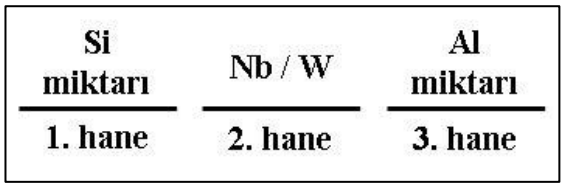
kompozisyonlarında silisyum, ticari dökme demir kompozisyonlarının üzerinde, 4 – 7 ağ.-% aralığında seçilmiştir. Karbon miktarı ise değişen silisyum oranlarına göre benzer karbon eşdeğerini ($C_{eş}$) verecek östektik üstü değerde (4,8-5,0) tutulmuştur. $C_{eş}$ değeri hesaplanmıştır (Denklem 2.1).

Kompozisyonlarda mukavemeti sağlayacak karbür yapıcı element olarak 1 ağ.-% Nb veya 1 ağ.-% W seçilmiş ve kompozisyonlar (i) W ve (ii) Nb içeren kompozisyonlar olarak ayrılmıştır. Aluminyum miktarı ise alaşım tasarımında belirlenen her Si miktarı için 0 ile 4 ağ.-% aralığında değiştirilmiştir.

Tablo 4.4. Alaşım tasarımında kullanılan elementler ve miktarları (ağ.-%)

Alaşım elementi	Miktar (ağ.-%)				
Si	4	5	6	7	
C	Ötektik üstü ($C_{eş}$=4,8-5,0)				
Nb/W	1				
Al	0	1	2	3	4

Alaşım tasarımında yer alan ve termodinamik hesaplamalarda kullanılan kompozisyonlar Tablo 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Alaşımların isimlendirilmesinde üç haneden oluşan kod sistemi kullanılmıştır. İlk hane silisyum miktarını, ikinci hane alaşımın Nb veya W'li oluşunu ve son hane ise alüminyum miktarını göstermektedir (Şekil 4.3). Si miktarını gösteren ilk hane 4 ile 7 arasında değişmekte, ikinci hane Nb içeren alaşımlar için 1, W içeren alaşımlar için 2 değerini almakta ve son hane alüminyum miktarına göre 0 ile 4 arasında rakamdan oluşmaktadır. Örneğin, 3,5C, 4Si, 1Nb, 0Al (ağ.-%) kompozisyonuna sahip bir alaşımın kodu 410 iken 3,0 C, 7 Si, 1 W, 4 Al (ağ.-%) kompozisyonuna sahip alaşımın kodu 724 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Alaşımların isimlendirilmesinde kullanılan kodlama sistemi

Tablo 4.5. Tasarlanan Nb içeren alaşımların kimyasal kompozisyonları (ağ.-%)

Alaşım kodu	C	Si	W	Nb	Mn	Ni	Al	Fe
410							0	
411							1	
412	3,5	4	-	1	0,15	0,05	2	Balans
413							3	
414							4	
510							0	
511							1	
512	3,2	5	-	1	0,15	0,05	2	Balans
513							3	
514							4	
610							0	
611							1	
612	3,0	6	-	1	0,15	0,05	2	Balans
613							3	
614							4	
710							0	
711							1	
712	2,8	7	-	1	0,15	0,05	2	Balans
713							3	
714							4	

Tablo 4.6. Tasarlanan W içeren alaşımların kimyasal kompozisyonları (ağ.-%)

Alaşım kodu	C	Si	W	Nb	Mn	Ni	Al	Fe
420							0	
421							1	
422	3,5	4	1	-	0,15	0,05	2	Balans
423							3	
424							4	
520							0	
521							1	
522	3,2	5	1	-	0,15	0,05	2	Balans
523							3	
524							4	
620							0	
621							1	
622	3,0	6	1	-	0,15	0,05	2	Balans
623							3	
624							4	
720							0	
721							1	
722	2,8	7	1	-	0,15	0,05	2	Balans
723							3	
724							4	

4.4. Tasarlanan Alaşımların Üretilmesi

Tasarlanan alaşımlar Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Döküm Laboratuvarı'nda kum kalıba döküm yöntemiyle üretilmiştir. Üretimde kullanılan (i) hammaddeler, (ii) model seçimi, (iii) kalıplama, (iv) ergitme, (v) küreselleştirme ve aşılama işlemleri ile (vi) döküm sonrası alaşımların kimyasal kompozisyonlarının kontrolü alt başlıklar halinde detaylıca açıklanmıştır.

4.4.1. Kullanılan hammaddeler ve şarj hazırlama

Tasarlanan alaşım kompozisyonların üretimi için temsilci yerel firmalardan hammaddeler temin edilmiştir. Şarj, sfero pik, ferrosilisyum (FeSi), DIN 1020 çelik kullanılarak hazırlanmış, şarja Nb içeren kompozisyonlar için ferroniyobyum (FeNb), W içeren kompozisyonlar için ferrotungsten (FeW) ve aluminyum içeren alaşımlar için 99 ağ.-% saflıkta 1000 serisi alüminyum ilave edilmiştir. Kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonları Tablo 4.7'de verilmiştir. Dökümü gerçekleştirilecek kompozisyona göre şarj hesabı yapılmış ve 5 kg'lık şarjlar hazırlanmıştır. Örneğin 410 kodlu alaşım için 4 kg pik, 1 kg çelik, 203,92 g FeSi, 81,16 g FeNb içeren şarj hazırlanmıştır.

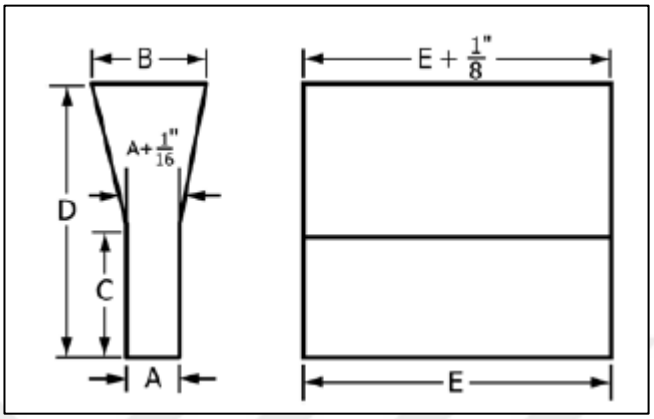
Tablo 4.7. Şarj hazırlamada kullanılan hammadde kompozisyonları (ağ.-%)

Malzeme	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	W	Fe
Sfero pik	4,30	0,70	0,060	0,050	0,018	-	-	-	balans
FeSi	0,10	72,00	-	0,020	0,024	< 1,50	-	-	balans
DIN 1020	0,24	0,2	0,50	0,030	0,030	-	-	-	balans
FeNb	0,20	2,61	-	0,126	0,09	0,87	67,80	-	balans
FeW	<0,25	<1,00	<0,50	-	<0,06	-	-	70,00	balans

4.4.2. Model seçimi

Hesaplanan kompozisyonların dökümü için ASTM A536 – 84 standardında belirtilen Y blok, model olarak seçilmiştir. Kullanılan Y bloğun şematik çizimi Şekil 4.4'te ve ölçüleri Tablo 4.8'de verilmiştir. Şematik çizimde gösterilen Y bloğun C uzunluğunda ve A kesitinde olan kısmı esas iş parçası, B kesitine doğru genişleyen diğer parçası ise

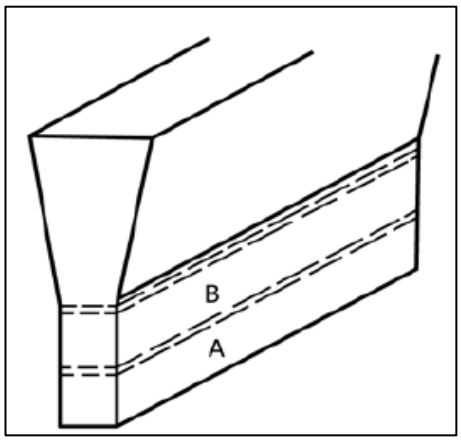
besleyici olarak görev alan kısımdır. Standarda göre, A kesitine sahip parçadan Şekil 4.5'te gösterildiği gibi numuneler çıkarılarak mikroyapısal, mekanik ve termal incelemeler için kullanılır. Ölçüleri belirlenen model ahşaptan imal edilmiş ve görüntüsü Şekil 4.6'da paylaşılmıştır.



Şekil 4.4. Dökümde model olarak kullanılan Y bloğun şematik çizimi (ASTM A536 – 84)

Tablo 4.8. Şekil 4.3'te verilen Y bloğun ölçüleri (mm) (ASTM A536 – 84)

A	B	C	D	E
25	54	75	150	175



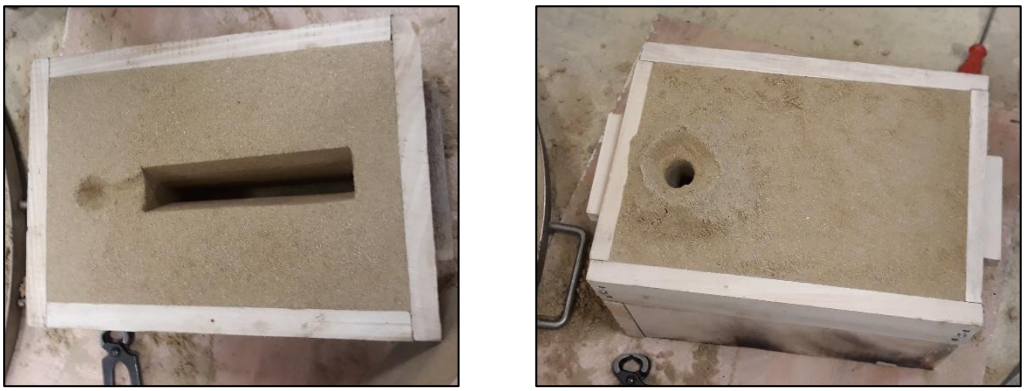
Şekil 4.5. Y bloktan numune elde edilebilecek bölgenin şematik gösterimi (ASTM A536 – 84).



Şekil 4.6. Çalışmada kullanılan Y blok modeli

4.4.3. Kalıplama

Tez çalışması kapsamında hesaplanan kompozisyonların dökümünde kum kalıp kullanılmıştır. Hazırlanan modelin (Şekil 4.6) kalıplanmasında ASTM A536 – 84 standardında belirtilen minimum 38 mm duvar kalınlığı sağlayacak 20 x 30 x 25 cm ölçülerinde alt ve üst dereceler kullanılmıştır. Kalıp kumu ise 55-60 AFS boyutuna sahip silis kumu, % 10 bentonit ve % 3,5 su ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Model alt dereceye yerleştirilerek kalıplanmış ve modelin hizasında topuk ve yolluk açılmıştır (Şekil 4.7a). Üst dereceye ise düşey yolluk açılarak kalıplama işlemi tamamlanmıştır (Şekil 4.7b).



(a) (b)

Şekil 4.7. Modelin kalıplanması; (a) alt derece ve (b) üst derece

4.4.4. Ergitme

Kalıpların hazırlanmasının ardından, dökülecek kompozisyonlara göre hazırlanan şarjlar 25 kg kapasiteli 35 kW'lık Inductotherm indüksiyon ocağında ergitilmiştir (Şekil 4.8). Aluminyum içeren kompozisyonlar dışındaki kompozisyonlara ait şarjın hepsi ergitme ocağına aynı anda konularak ergitilirken, aluminyum içeren kompozisyonlara ait şarjlarda ise aluminyum, ergitme işlemi tamamlandıktan sonra ocağa ilave edilmiştir. Ergitme işlemi ferrotungsten ve ferroniyobyumun tam olarak ergimesi için 1600 °C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8. İndüksiyon ocağı

4.4.5. Aşılama ve küreselleştirme işlemi

Ergitme işleminden sonra elde edilen ergiyik heterojen çekirdeklenmenin sağlanması ve grafitin küreselleştirilmesi için aşılayıcı ve küreselleştirici (MgFeSi) bileşenlerin bulunduğu ayrı bir işlem potasına (SiC pota) konulmuştur (Şekil 4.9). Aşılayıcı ve küreselleştirici bileşenlerin kompozisyonları Tablo 4.9'da verilmiştir. Bölüm 4.4.1'de örnek şarj hesabı verilen 410 alaşımı için aşılama ve küreselleştirme işlemlerinde 16,5 g aşılayıcı ve 55 g MgFeSi kullanılmıştır.



Şekil 4.9. Aşılama ve küreselleştirme işlemi

Tablo 4.9. Küreselleştirme ve aşılamada kullanılan malzemelerin kimyasal kompozisyonu (ağ.-%)

Malzeme	Si	Mg	Ca	Al	Bi	Nadir toprak elementi	Fe
MgFeSi	44,89	6,96	1,15	0,56	-	1,18	Bal.
Aşılayıcı	70,63	-	1,05	0,57	0,840	0,62	Bal.

4.4.6. Döküm ve kimyasal kompozisyon tayini

Aşılama ve küreselleştirme işlemi tamamlandıktan sonra potanın üzerinde oluşan cüruf tabakası alınmış, üretilen alaşımın Mg ve Si dahil nihai kompozisyonunun belirlenebilmesi için ergiyik metalin küçük bir kısmı bakır bir kalıba (Şekil 4.10a) dökülmüştür. Elde edilen numune (Şekil 4.10b) suya atılarak hızlıca soğuması sağlanmıştır. Bakır kalıba dökümün hemen ardından potada kalan ergiyik metal hazırlanan kum kalıba dökülmüş ve oda sıcaklığına soğuyana kadar kalıpta bırakılmıştır. Kum kalıba döküm sonrası elde edilen parça Şekil 4.11a'da elde edilen Y blok ise Şekil 4.11b'de verilmiştir.

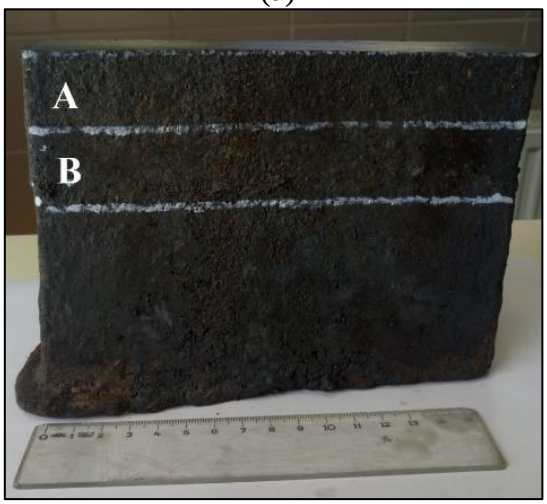


(a) (b)

Şekil 4.10. (a) Bakır kalıp ve (b) elde edilen numune



(a)



(b)

Şekil 4.11. Kum kalıba döküm sonrası elde edilen (a) parça ve (b) Y blok

Bakır kalıba döküm ile sağlanan hızlı katılaşma grafitin büyümesini engelleyerek karbon miktarının doğru belirlenmesini sağlamaktadır. Bakır kalıp ile elde edilen numunenin yüzeyi 60 mesh'lik SiC zımpara ile zımparalanmış ve sonrasında Foundary Master marka optik emisyon spektrometresi (OES) kullanılarak kompozisyonu belirlenmiştir. OES sonucu elde edildikten sonra kompozisyonu belirlenen aralıkta elde edilemeyen alaşımlar tekrar dökülmüştür. Nihai olarak elde edilen alaşım kompozisyonları Tablo 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.10. Nb içeren döküm alaşımların kimyasal kompozisyonları (ağ.-%)

Alaşım kodu	C	Si	Nb	Al	Mg	Mn	P	S
410	3,57	4,04	0,96	0,02	0,074	0,23	0,057	0,028
411	3,46	3,96	0,97	0,97	0,082	0,22	0,059	0,028
412	3,47	3,99	1,03	2,03	0,078	0,24	0,057	0,032
413	3,52	4,07	1,02	3,05	0,081	0,22	0,058	0,028
414	3,54	4,05	1,04	4,03	0,079	0,22	0,055	0,035
510	3,21	5,06	0,97	0,05	0,081	0,23	0,057	0,028
511	3,25	4,98	1,02	1,06	0,075	0,23	0,058	0,028
512	3,27	5,02	1,05	2,08	0,077	0,24	0,057	0,029
513	3,25	5,03	1,03	3,11	0,076	0,22	0,056	0,028
514	3,24	5,03	1,01	4,08	0,078	0,23	0,055	0,028
610	3,08	6,04	1,06	0,06	0,080	0,22	0,059	0,027
611	3,02	6,01	0,99	1,06	0,081	0,22	0,057	0,028
612	3,04	6,05	1,00	2,04	0,079	0,23	0,058	0,026
613	3,07	6,07	1,01	3,07	0,075	0,23	0,058	0,029
614	3,09	5,96	1,04	4,05	0,076	0,24	0,059	0,028
710	2,85	7,06	1,05	0,04	0,075	0,22	0,057	0,028
711	2,78	7,03	0,99	1,06	0,078	0,22	0,059	0,029
712	2,82	7,02	1,00	2,05	0,080	0,21	0,057	0,027
713	2,84	7,08	0,97	3,04	0,077	0,23	0,056	0,028
714	2,81	7,04	1,02	4,02	0,076	0,21	0,057	0,027

Tablo 4.11. W içeren döküm alaşımların kimyasal kompozisyonları (ağ.-%)

Alaşım kodu	C	Si	W	Al	Mg	Mn	P	S
420	3,57	4,04	0,96	0,02	0,074	0,23	0,057	0,028
421	3,46	3,96	0,97	0,97	0,082	0,23	0,059	0,028
422	3,47	3,99	1,03	2,03	0,078	0,24	0,057	0,032
423	3,52	4,07	1,02	3,05	0,081	0,22	0,058	0,028
424	3,54	4,05	1,04	4,03	0,079	0,22	0,055	0,035
520	3,25	4,96	1,03	0,04	0,074	0,23	0,058	0,028
521	3,26	5,08	1,05	1,05	0,072	0,23	0,059	0,028
522	3,17	5,09	1,07	2,10	0,076	0,24	0,057	0,029
523	3,23	4,98	0,98	3,08	0,071	0,22	0,055	0,028
524	3,28	5,06	0,97	4,04	0,075	0,23	0,056	0,028
620	3,04	6,09	0,99	0,03	0,081	0,21	0,058	0,027
621	3,07	6,03	1,02	1,08	0,075	0,22	0,057	0,028
622	3,06	5,98	1,05	1,98	0,074	0,22	0,056	0,026
623	3,08	6,04	0,98	3,06	0,072	0,21	0,059	0,029
624	3,06	5,96	1,07	4,09	0,079	0,23	0,056	0,028
720	2,82	7,08	0,97	0,05	0,076	0,22	0,057	0,028
721	2,88	7,02	1,02	1,04	0,082	0,24	0,057	0,029
722	2,84	7,07	1,05	2,03	0,074	0,21	0,058	0,027
723	2,81	7,07	1,03	3,05	0,081	0,22	0,059	0,028
724	2,85	7,06	1,04	4,02	0,079	0,22	0,056	0,029

4.5. Alaşımların Özelliklerinin Belirlenmesi

Egzoz manifoldu olarak kullanılan ticari alaşımların ve tez çalışmasında dökümü gerçekleştirilen alaşımların metalurjik, mekanik ve oksidasyon özellikleri deneysel çalışmalar kapsamında belirlenmiştir.

4.5.1. Metalurjik özelliklerin belirlenmesi

Egzoz manifoldu olarak kullanılan ticari alaşımların ve tez kapsamında dökümü gerçekleştirilen alaşımların metalurjik özelliklerinin belirlenmesi için alaşımlar şerit

testere ile Şekil 4.11b'de gösterilen A ve B bölgelerine ayrılmış, sonrasında ise Mikrotest marka hassas kesme cihazı ile B bölgesinden 10x10x10 mm boyutlarında numuneler çıkarılmıştır. Numuneler önce sırası ile 120, 320, 600 ve 1000 mesh SiC zımpara kağıtları ile zımparalanmış ve 3 µm elmas solüsyon kullanılarak parlatılmıştır. Mikroskobik inceleme için, AISI 409 ferritik paslanmaz çelik,10 g okzalik asit, 90 ml saf su çözeltisi ile 6 V'ta 40 saniye boyunca, CF8C östenitik paslanmaz çelik ise %10 sodyum metabisülfit çözeltisi ile 7 V'ta 25 saniye elektrokimyasal olarak dağlanmıştır. SiMo ve Ni-Resist D5-S dökme demirler % 3'lük nital çözeltisi ile dağlanmıştır. Tez kapsamında geliştirilen alaşımlar ise (i) parlatılmış (ii) fazlar arası ve tane sınırlarında kontrast artışı sağlamak için % 3'lük nital çözelitisi ile dağlanmış ve (iii) karbürlerin kontrastını arttırmak için 10 g pikrik asit, 10 g NaOH, 40 g KOH ve 50 ml saf su ile hazırlanan çözelti ile dağlanmış olmak üzere üç konumda hazırlanmıştır.

Mikroskobik incelemeler Olympus marka BX41M-LED model ve Zeiss marka Axiotech 100 model refleksiyon tipi ışık mikroskopları (IM) ile Jeol JSM 6060, Jeol JSM 5600 ve Zeiss Evo 10 model tarama elektron mikroskopları (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kantitatif analizler için SEM'e bağlı IXRF ve Oxford marka enerji dağılım spektrometreleri (EDS) kullanılmıştır. Parlatılmış konumda hazırlanan numunelerden ışık mikroskobu ile onar adet görüntü alınmış ve görüntü analizleri gerçekleştirilmiştir. Alaşımların grafit miktarı Olympus Stream yazılımı ile, grafit morfolojisindeki değişim ise Leica Las V4.12 yazılımı ile ISO 945-2 standardına göre belirlenmiştir. %3'lük Nital çözeltisi ile dağlanan numunelerden ışık mikroskobu ile onar adet görüntü alınmış ve tane boyutu ölçümleri Olympus Stream yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Matriks bileşenlerine ait faz analizlerinin gerçekleştirilmesi için Rigaku RINT Ultima+ model x-ışını difraktometresi (XRD) kullanılmış ve analizler 40 kV ve 20 mA'de Cu-Kα radyasyonu kullanılarak 1 º/dk hızla 10-100° aralığında gerçekleştirilmiştir.

Döküm alaşımlarına ait faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için Netzsch marka STA 409 PG Luxx model diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı kullanılmıştır. Analizler argon gazı ortamında, oda sıcaklığı (25 °C) ile 1450 °C arasında 5 K/dak ısıtma ve soğutma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Alaşımların ısıl genleşme davranışları ise Netzsch marka STA 409 PG Luxx model dilatometre cihazı ile oda sıcaklığı ile 1000 °C arasında 5 K/dak ısıtma ve soğutma hızı kullanılarak belirlenmiştir.

4.5.2. Mekanik özelliklerin belirlenmesi

Alaşımların mekanik özellikleri, sertlik ve Charpy çentik darbe testi ile belirlenmiştir. Metalografik olarak hazırlanan numunelerin sertlik ölçümleri, Emco-Test marka mikro Vickers sertlik cihazı kullanılarak 10 kgf yük altında gerçekleştirilmiştir.

Alaşımların darbe tokluk değerlerinin belirlenmesi için Charpy çentik darbe testi kullanılmıştır. Test için döküm alaşımlarından ASTM A327/A327M-11 standardına göre V-çentikli numuneler hazırlanmış ve darbe testleri oda sıcaklığında, Charpy darbe test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.5.3. Oksidasyon özelliklerinin belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında, ticari SiMo alaşımının ve geliştirilen alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon özellikleri (i) atmosferik ortamda ve (ii) egzoz gazı ortamında incelenmiştir. Tüm oksidasyon numuneleri 12 mm çapında, 3 mm kesit kalınlığına sahip olacak şekilde hazırlanmış ve yüzey pürüzlülüklerini eşitlemek için numunelerin yüzeyleri 1000 mesh SiC zımpara ile zımparalanmıştır.

Atmosfer ortamında yapılan testler (i) Protherm marka ısıl işlem fırını ve (ii) Netzch marka STA 409 PG Luxx model termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılarak 750 - 850 °C aralığında 24 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem fırınında gerçekleştirilen testlerde alaşımların test öncesi ve sonrası ağırlıkları Kern marka 0,0001 g hassasiyetli terazi ile ölçülmüş ve ağırlık değişimleri belirlenmiştir. Tez kapsamında geliştirilen alaşımlardan en düşük A_1 sıcaklığına sahip olduğu Thermo-Calc yazılımı ile hesaplanan ve DTA ile belirlenen 410 alaşımı, TGA cihazında 800 ve 850 °C sıcaklıklarda 24 saat boyunca test edilmiş ve test sıcaklığının alaşımın A_1 sıcaklığının altında olduğu testlerde oksidasyon eğrisinin anlamlı sonuç verdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle TGA ile yapılan oksidasyon testleri 800 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. SiMo kompozisyonuna yakın C ve Si içermesi nedeniyle 4Si1Nb alaşım serisi (410, 411, 412, 413 ve 414) seçilerek aluminyumun oksidasyon davranışına etkisi incelenmiştir. Ayrıca arttırılmış silisyum miktarlarına sahip Nb içeren alaşımlar (410, 510, 610 ve 710) test edilerek silisyum ilavesinin oksidasyona etkisi belirlenmiştir. Egzoz gazı atmosferinde gerçekleştirilen testler, tüm alaşımlar için tüp fırında, % 9 CO_2, % 4 O_2, 40 ppm C_3H_8, 100 ppm CO ve balans N_2 bileşimine

sahip gaz ortamında 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Numunelerin test öncesi ve sonrası ağırlıkları hassas terazi ile ölçülerek ağırlık değişimleri belirlenmiştir.

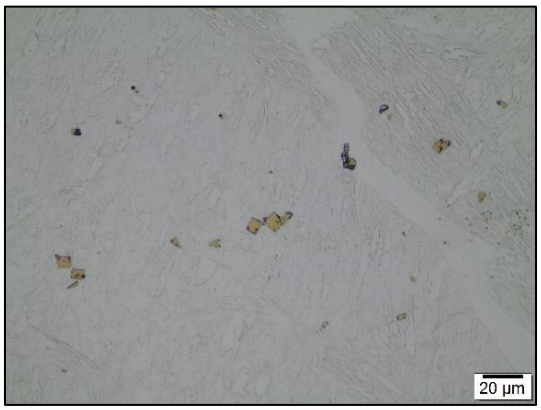
Isıl işlem fırınında atmosfer ortamında ve egzoz gazı atmosferinde gerçekleştirilen testler sonrasında yüzeyde oluşan oksit fazların belirlenmesi için numune yüzeyleri XRD ile 1°/dk hızla 10-100° aralığında incelenmiştir. Oksit tabaka kalınlıklarının ve alaşımlarda oluşan mikroyapısal değişimlerin gözlenebilmesi için numunelerin kesitleri Bölüm 4.5.1'de verilen metalografik prosedür ile hazırlanmış ve IM ve SEM ile incelenmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

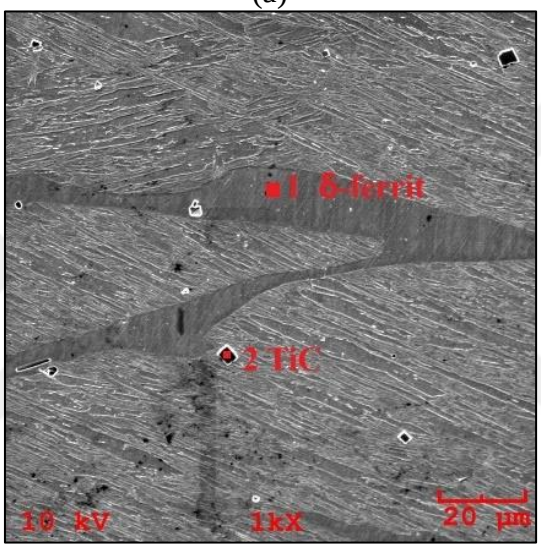
5.1. Egzoz Manifoldu Olarak Kullanılan Döküm Alaşımlarının Mikroyapısal, Termal ve Mekanik Karakterizasyonu

Günümüzde aracın değişen motor gücüne göre ticari olarak ferritik ve östenitik matriksli paslanmaz çelikler ve dökme demirler egzoz manifoldu olarak kullanılmaktadır. Tez çalışması kapsamında, bu dört farklı malzeme grubundan egzoz manifoldu olarak kullanılan alaşımlar seçilmiş ve bu alaşımların sırasıyla mikroyapısal, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında, başlangıçta tedarik edilen ferritik dökme paslanmaz çeliğin (AISI 409) metalurjik yapısı incelenmiştir. Bilindiği üzere, bu alaşım ferritik paslanmaz çelikler arasında en düşük krom miktarına ve oldukça düşük arayer elementlerine (C/N) sahiptir. Bundan dolayı yüksek sıcaklıklarda ferritik mikroyapı kararlıdır (ASM Handbook, 1995). Şekil 5.1'de AISI 409 döküm alaşımının mikroyapısına ait IM ve SEM görüntüleri verilmiştir. Alaşım, ferritik matriksli olup, katılaşmada matriks içerisinde bir miktar δ-ferrit fazı da yer alabilmektedir. Katılaşma yapısında sıvıdan doğrudan kristallenmiş fasetli karbürler de bulunmaktadır (Şekil 5.1a ve b). Şekil 5.1a'da verilen IM görüntüsünde sarımtırak kontrastlı ve fasetli yapılar bahsi geçen karbürleri göstermektedir. Şekil 5.1b'de verilen SEM görüntüsünde ise nispeten daha koyu kontrastlı bölgeler δ-ferrit fazına aittir. Matriks bileşenleri üzerine EDS analizleri de yapılmış olup, Şekil 5.1b'de SEM görüntüsü üzerinde "1" ve "2" olarak işaretlenmiş bölgelerde elementel analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1b'de verilen SEM görüntüsünde "1" ile işaretlenen bölgenin EDS analizi fazın ağ.-% 2,2 C, 0,9 Si, 0,1 Ti, 12,1 Cr, 1,4 Mn ve 83,3 Fe kompozisyonuna sahip olduğunu ve bu fazın tipik δ-ferrit bileşiminde olduğunu göstermiştir. SEM görüntüsünde "2" ile işaretlenen bölgede yapılan EDS analizi fasetli yapının ağ.-% 2,5 C , 5,1 Cr ve 92,4 Ti bileşiminde olduğunu göstermiştir (Şekil 5.1b). İlgili EDS verisinden de görüleceği üzere bu faz Ti-ca zengin MC tipi karbür bileşimindedir.



(a)

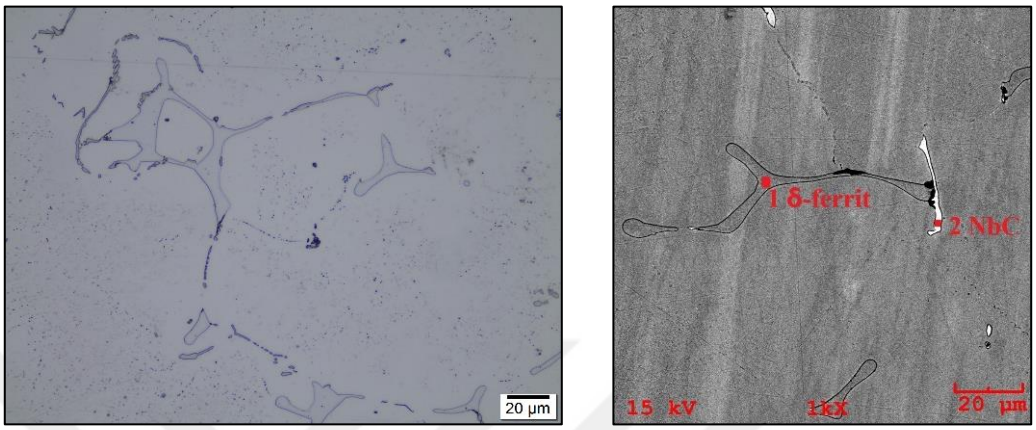


(b)

Şekil 5.1. AISI 409 ferritik paslanmaz çeliğe ait mikroyapı görüntüleri; (a) IM ve (b) SEM

Egzoz manifoldu olarak kullanım imkanı bulan bir diğer alaşım ise östenitik dökme paslanmaz çelik grubundan olan CF8C alaşımıdır. Bu çelik, esasta AISI 347 kalitesinde olup döküm konumunda tedarik edilmiştir. CF8 çeliği, krom karbürlerin tane sınırlarında çökelmesini engellemek ve tanelerarası korozyon direncini arttırmak amacıyla Nb ile modifiye edilerek geliştirilmiştir (ASM Handbook, 1995). Şekil 5.2'de bu çeliğe ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.2a'da verilen IM görüntüsü, oldukça aydınlık kontrastlı yapının östenitik matriks olduğunu ve nispeten koyu kontrastlı ağsı karakterde ikincil bir fazın yer aldığını göstermiştir. Şekil 5.2b'de de görüleceği üzere ağsı karakterdeki bu ikincil faz daha da belirgin bir şekilde gözlemlenmekte olup "1" ile işaretlenmiş bu bölgede yapılan EDS analizi

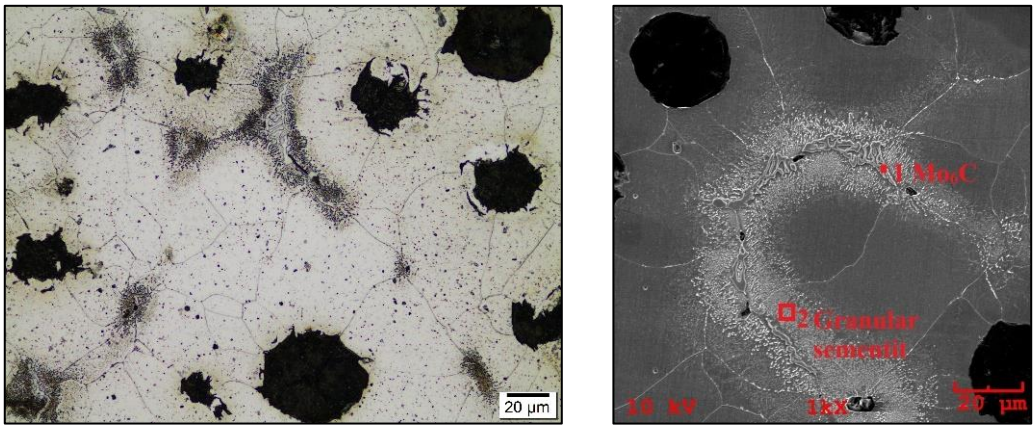
fazın δ-ferrit (ağ.-% 1,7 C, 26,1 Cr, 3,8 Ni ve 68,4 Fe) olduğunu göstermiştir. Matriks içerisinde daha aydınlık kontrastlı blokvari bir faz da gözlenmiş olup "2" ile işaretlenmiş bölgedeki EDS analizinden görüleceği üzere bu faz Nb-ca zengin (ağ.-% 2,7 C, 97,3 Nb) bir karbürdür (Şekil 5.2b).



(a) (b)

Şekil 5.2. CF8C östenitik paslanmaz çeliğe ait mikroyapı görüntüleri; (a) IM ve (b) SEM

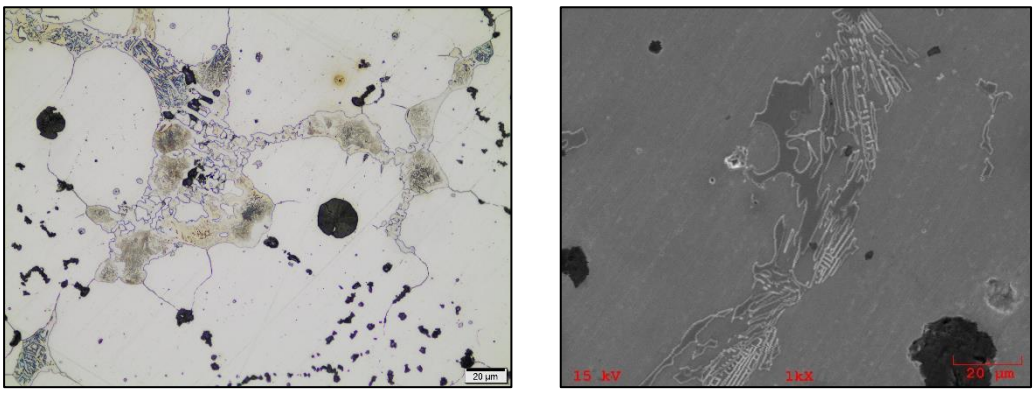
Paslanmaz çeliklerin yanı sıra sünek karakteristikte ferritik ve östenitik dökme demirler de egzoz manifoldu olarak kullanılabilmektedir. Sünek dökme demir alaşımlarından ferritik sünek dökme demir olarak yüksek silisyum ve molibdene sahip SiMo alaşımı çoğunlukla kullanılan bir manifold malzemesidir. Bu malzeme, düşük maliyetli oluşu ve yeterli yüksek sıcaklık özellikleri ile günümüzde en çok tercih edilen egzoz manifold malzemesi olarak da tanımlanabilir (Ekström ve Jonsson, 2014). SiMo alaşımına ait mikroyapı görüntüleri Şekil 5.3'te verilmiştir. SiMo döküm mikroyapısında ferritik matriks içerisinde küresel grafit ve hücre sınırlarında ötektik benzeri bir faz ve bu fazın etrafında perlitik bir yapı bulunmaktadır (Şekil 5.3a). Katılaşma yapısı üzerine yapılan SEM incelemeleri bu fazların detaylandırılmasına katkı vermiş olup, örnek bir görüntü Şekil 5.3b'de verilmiştir. SEM görüntüsü üzerinde "1" ile işaretlenen bölgede yapılan EDS analizi ötektik benzeri fazın Mo-ce zengin M_6C tipi karbür (ağ.-% 19,0 C, 60,9 Mo, 4,5 Si ve 15,6 Fe) olduğunu göstermiştir. Ötektik karbürün etrafında yer alan faz ise granular sementit içeren perlittir (Şekil 5.3b).



(a) (b)

Şekil 5.3. SiMo ferritik sünek dökme demire ait mikroyapı görüntüleri; (a) IM ve (b) SEM

Östenitik sünek dökme demir olarak da bilinen Ni-Resist D5-S alaşımı egzoz manifoldu olarak kullanım bulabilen bir malzemedir. Bu alaşımın kompozisyonunda yer alan yüksek nikel miktarı (ağ.-% 34-37) alaşımın diğer sünek dökme demirlere göre daha yüksek sıcaklılarda kararlı olmasını sağlamaktadır (ASM Handbook, 1995). Şekil 5.4'te bu alaşıma ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.4a'da bu alaşımın tipik katılaşma yapısı östenitik matriks içerisinde gömülü küresel grafitleri ve ötektik benzeri karbürleri içermektedir. Şekil 5.4b'de verilen SEM görüntüsünde ötektik karbür yapısı belirgin bir şekilde gözlenmekte olup, yapılan EDS analizi karbür bileşiminin ağ.-% 77,29 Cr, 22,71 C içerdiğini ve bu karbürün tipi Cr_7C_3 karbürü olduğunu göstermiştir.



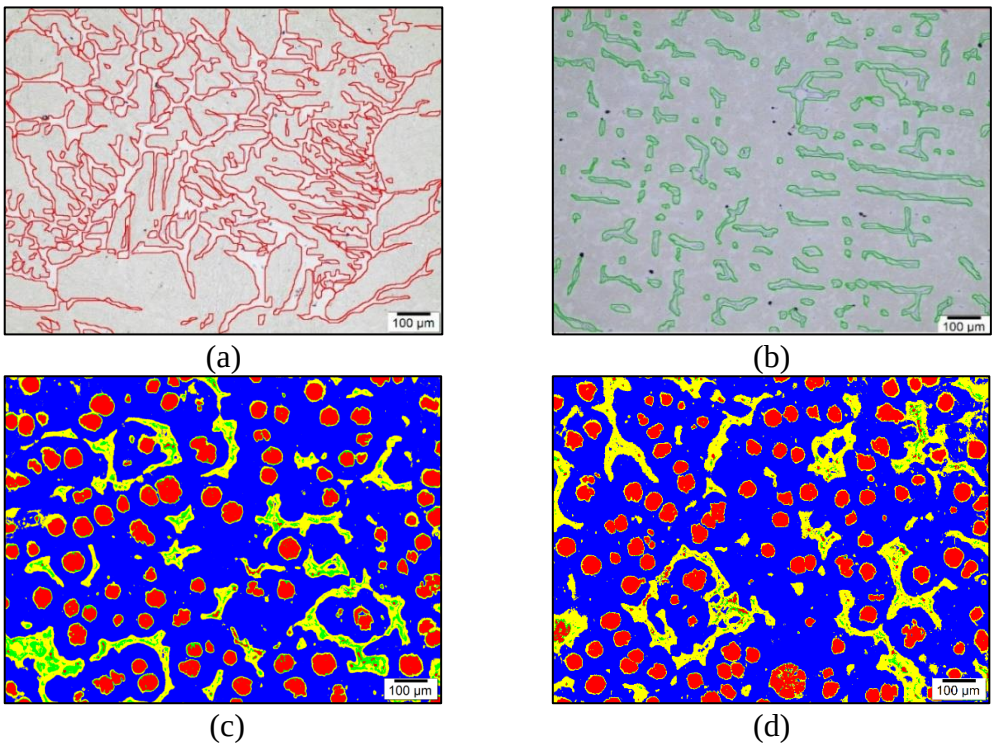
(a) (b)

Şekil 5.4. Ni-Resist D5-S östenitik sünek dökme demire ait mikroyapı görüntüleri; (a) IM ve (b) SEM

Bilindiği üzere mikroyapı içerisinde yer alan ikincil fazların boyutu, miktarı ve dağılımı, alaşımların fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerini doğrudan belirleyebilmektedir. Bundan dolayı IM ve SEM incelemeleri sonrası yapılacak olan görüntü analiz çalışmaları büyük önem kazanmaktadır. Tez çalışması kapsamında, kantitatif metalografik çalışmalar, egzoz manifoldu olarak kullanılan tüm bu alaşımların mikroyapılarında var olan ikincil fazların alansal dağılımlarının belirlenmesine katkı vermiştir. Şekil 5.5, görüntü analiz çalışmalarında yapılan faz işaretlemelerini örneklemektedir. Çoklu ölçümler sonrası ikincil fazlar için alansal miktar belirlenmiş ve Tablo 5.1'de listelenmiştir.

Tablo 5.1. Görüntü analiz çalışmaları ile belirlenen alaşımlara ait faz miktarları (Alan %)

Alaşım	δ-ferrit	Grafit	Karbür	Perlit
AISI 409	9,59 ± 1,37	-	0,18± 0,03	-
CF8C	5,96 ± 0,45	-	0,12± 0,05	-
SiMo	-	6,49 ± 0,17	0,53 ± 0,01	% 9,7 ± 0,27
Ni-Resist D5-S	-	7,02 ± 0,14	1,21 ± 0,04	-

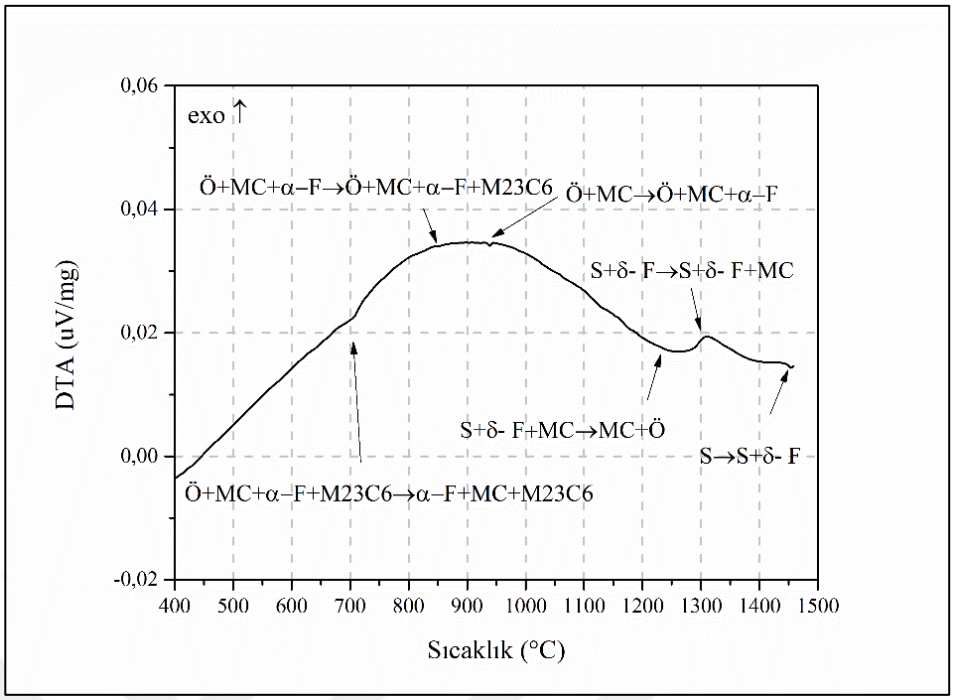


(a) (b)

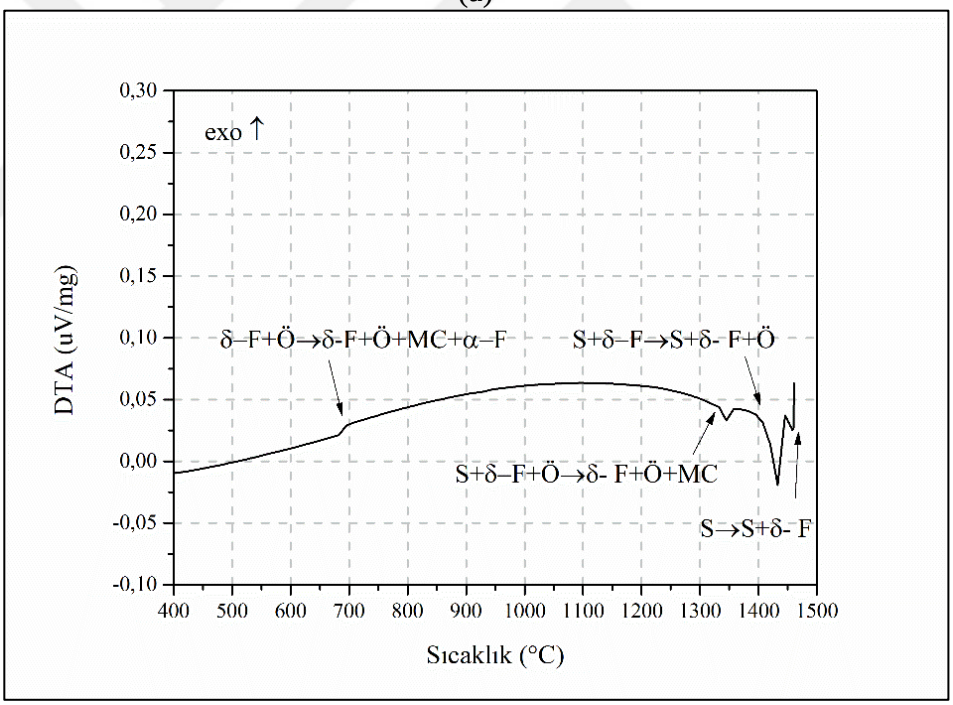
(c) (d)

Şekil 5.5. Görüntü analizi yapılmış IM mikrografları (a) AISI 409, (b) CF8C, (c) SiMo ve (d) Ni-Resist D5-S

Bu bölümde egzoz manifoldu olarak kullanılan alaşımların mikroyapıları yanı sıra termal karakterizasyonları da yapılmış olup özellikle kullanım performansına etkisi olan A_1 sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Termal karakterizasyon çalışmaları DTA analizleri eşliğinde yapılmış olup, Şekil 5.6 ve 5.7'de tedarik edilmiş dökme çelikler ve demirler için termogramlar verilmiştir. İlgili termogramlardan alaşımlar için T_L, T_S, A_1 gibi tüm faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. AISI 409 çeliği için katılaşma aralığı 1510-1320 °C olup sıvıdan (S) δ-ferrit oluşumu ile kristalizasyon başlamaktadır. Azalan sıcaklıkla birlikte 1150 °C seviyesinde östenit (Ö) ve MC karbür çökelmesi gerçekleşmektedir. Sıcaklığın 850 °C ulaşması halinde ise $M_{23}C_6$ karbür çökelmesi gerçekleşmekte ve sonrasında ise 770 °C civarında östenitten ferrit (F) oluşmaktadır (Şekil 5.6a). Östenitik çelik olan CF8C için katılaşma aralığı 1480-1320 °C olarak belirlenmiş olup bu alaşımda da δ-ferrit oluşumu ile katılaşma başlamaktadır. Östenit oluşumu ise soğuma koşullarında sıcaklığın 1400 °C sıcaklığa ulaşması halinde meydana gelir. Mikroyapısında gözlenen MC tipi karbür ise 1330 °C sıcaklığından itibaren sıvı fazdan kristallenme ile oluşabilmektedir. (Şekil 5.6b). Dökme demir esaslı malzemelerden SiMo alaşımı için katılaşma 1224 °C'de başlamakta ve 1092 °C civarında tamamlanmaktadır. Katılaşmada 1224 °C'de sıvıdan grafit fazı (G) çökelebilmekte ve 1189 °C sıcaklıkta sıvıdan doğrudan östenit kristallenmektedir. Sıvı fazdan bir başka kristallenme ise 1148 °C sıcaklıkta M_6C karbür çökelmesi ile gerçekleşmektedir. Katılaşma olayı, 1092 °C sıcaklıkta sıvı fazın tamamen tükenmesi ile bitmektedir. Soğumanın devam etmesi ile 882 °C sıcaklıkta östenitten ferrit dönüşmeye başlayarak nihai dönüşüm 827 °C sıcaklıkta tamamlanmıştır. Dönüşümün tamamlandığı bu sıcaklık SiMo alaşımı için önemli bir performans belirleyici sıcaklık olan A_1 sıcaklığı olarak değerlendirilmiştir. Bu termogramda perlitik dönüşümü (sementit çökelmesini) gösteren herhangi bir ekzotermik pik gözlemlenmemiştir (Şekil 5.7a). Üzerinde çalışılan diğer dökme demir esaslı malzeme olan Ni-Resist D5-S için Şekil 5.7b'de faz dönüşümlerini gösteren DTA termogramı verilmiştir. Bu termograma göre katılaşma aralığı 1280 °C-1190 °C sıcaklık aralığındadır. Sıvıdan östenit ve grafit kristallenmesi bu sıcaklık aralığına karşılık gelmektedir. Matriksinde bulunabilen M_7C_3 tipi karbürler ise bir çökelme reaksiyonu ile 1023 °C sıcaklığından itibaren oluşabilmektedir.

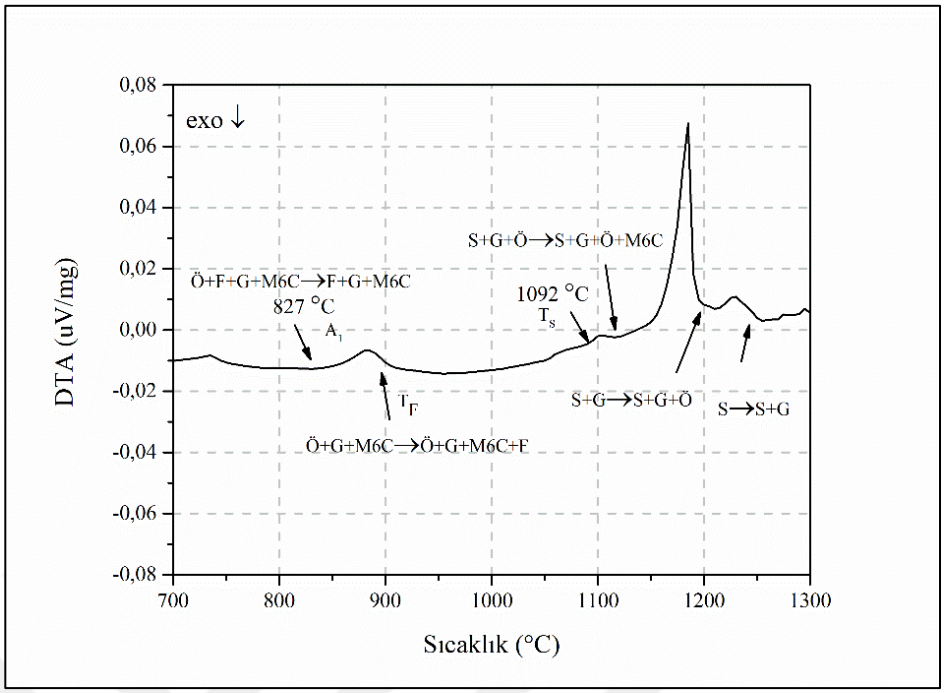


(a)

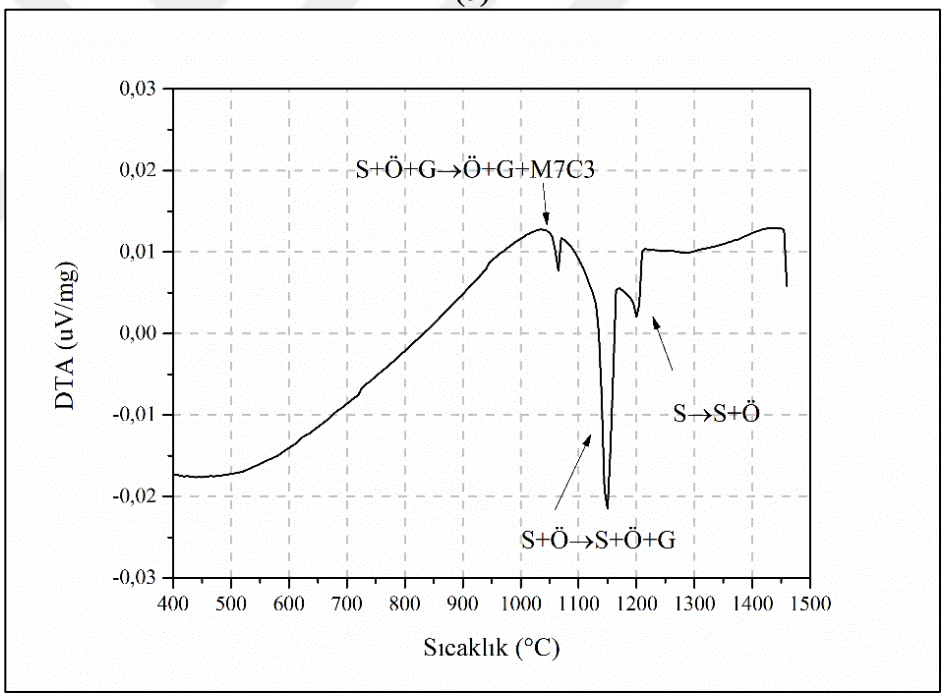


(b)

Şekil 5.6. Egzoz manifoldu olarak kullanılan paslanmaz çeliklerin DTA termogramları; (a) AISI 409 ve (b) CF8C



(a)



(b)

Şekil 5.7. Egzoz manifoldu olarak kullanılan sünek dökme demirlerin DTA termogramları; (a) SiMo ve (b) Ni-Resist D5-S

Egzoz manifoldu olarak kullanılan ve bu bölümde mikroyapısal ve termal özellikleri tanıtılan alaşımların mekanik özelliklerinin belirlenmesi için sertlik ve çentikli darbe tokluk testleri gerçekleştirilmiştir. Alaşımlara ait sertlik değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Alaşımlar iki ayrı grupta incelendiğinde dökme paslanmaz çeliklerin

sertliklerinin sünek dökme demirlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Alaşımlar matriks fazlarına göre incelendiğinde ise ferritik matriksli alaşımların (AISI 409 ve SiMo) sertlikleri östenitik alaşımlara (CF8C ve Ni-Resist D5-S) göre daha yüksektir. En yüksek sertliğe (~279 HV5) AISI 409 alaşımı sahipken, en düşük sertlik (~149 HV5) değerini Ni-Resist D5-S göstermiştir.

Tablo 5.2. Egzoz manifoldu olarak kullanılan ticari döküm alaşımlarına ait sertlik değerleri (HV5)

Malzeme grubu	Alaşım	Sertlik (HV5)
Dökme paslanmaz çelik	AISI 409	278,9 ± 7,1
	CF8C	158,7 ± 4,4
Sünek dökme demir	SiMo	214,3 ± 3,1
	Ni-Resist D5-S	148,7 ± 3,2

Alaşımlara ait çentikli darbe enerjileri Tablo 5.3'te verilmiştir. Dökme demirler matrikslerinde bulunan nodular grafitler nedeni ile paslanmaz çeliklere göre daha düşük tokluk değerlerine sahiptir.

Tablo 5.3. Egzoz manifoldu olarak kullanılan ticari döküm alaşımlarına ait çentikli darbe tokluk değerleri

Malzeme grubu	Alaşım	Çentikli darbe enerjisi (J)
Dökme paslanmaz çelik	AISI 409	131
	CF8C	162
Sünek dökme demir	SiMo	8
	Ni-Resist D5-S	23

5.2. SiMo Dökme Demirin Termodinamik/Kinetik Modellenmesi ve Deneysel Olarak Değerlendirilmesi

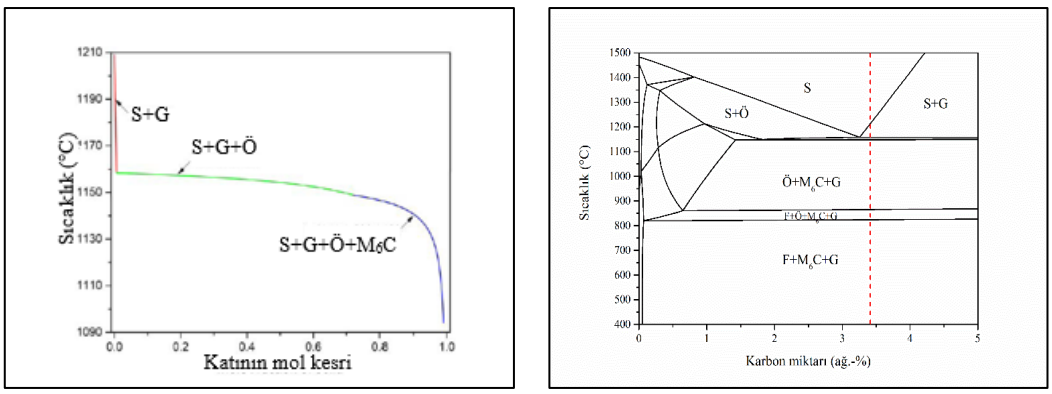
Tez çalışması kapsamında SiMo dökme demire alternatif olarak ferritik sünek dökme demir kompozisyonlarını geliştirmek amaçlanmıştır. Bu amaçla egzoz manifoldu olarak kullanılan malzemeler arasında SiMo'nun özelliklerinin (faz dönüşümleri, kritik sıcaklıklar, katılaşma davranışı ve elementel mikrosegregasyon, vb.) daha detaylı belirlenebilmesi için ticari SiMo kompozisyonu kullanılarak termodinamik ve kinetik modellemeler gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Modelleme çalışmaları

Bu bölümde modelleme çalışmaları termodinamik ve kinetik hesaplamalar ile gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada Thermo-Calc yazılımı kullanılarak SiMo sünek dökme demirde sıvı fazdan katılaşma sırası ve faz dönüşümleri belirlenmiştir. Kinetik hesaplamalar elementel mikrosegregasyon ve faz oranlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Ayrıca termodinamik yaklaşımlar ile SiMo alaşımının ısıl genleşme ve oksidasyon davranışı ortaya konulmuştur.

5.2.1.1. Katılaşma sırası ve faz dönüşümleri belirlenmesi

Tablo 4.3'te verilen SiMo dökme demir bileşimi için karbon faz diyagramı ve Scheil katılaşma sıralaması hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar ile katılaşmış yapıdaki kritik sıcaklıklar, faz dönüşümleri ve oda sıcaklığı fazları belirlenmiştir. Hesaplamalar ile SiMo kompozisyonu için elde edilen faz diyagramı ve katılaşma sıralaması Şekil 5.8'de verilmiştir. Denge dönüşümlerine göre hesaplanan kritik sıcaklıklar ise Tablo 5.4'te verilmiştir. Katılaşma sıralaması için yapılan simülasyon, döküm sıcaklığında (T_C = 1500 ºC) sıvı fazdan başlatılmıştır. Katılaşma sıralaması, katılaşma işleminin likvidüs sıcaklığında (T_L = 1209 ºC) başladığını ve solidus sıcaklığında (T_S = 1094 ºC) bittiğini göstermiştir. Katılaşma sırasında sıvı fazdan gerçekleşen faz dönüşümleri sırası ile; sıvı → sıvı + grafit → sıvı + grafit + östenit → sıvı + grafit + östenit + M_6C karbür şeklindedir (Şekil 5.8a). Katılaşmadan sonra, östenit fazı 865,41 °C sıcaklıkta ferrit fazına dönüşmeye başlar (T_F) ve A_1 (823,91 °C) sıcaklığında ferrit fazı dönüşümü tamamlanır (Şekil 5.8b).



(a) (b)

Şekil 5.8. SiMo kompozisyonuna ait (a) Scheil katılaşma sırası ve (b) karbon faz diyagramı

Tablo 5.4. Thermo-Calc yazılımı ile belirlenen SiMo dökme dermir kompozisyonuna ait kritik sıcaklıklar (°C)

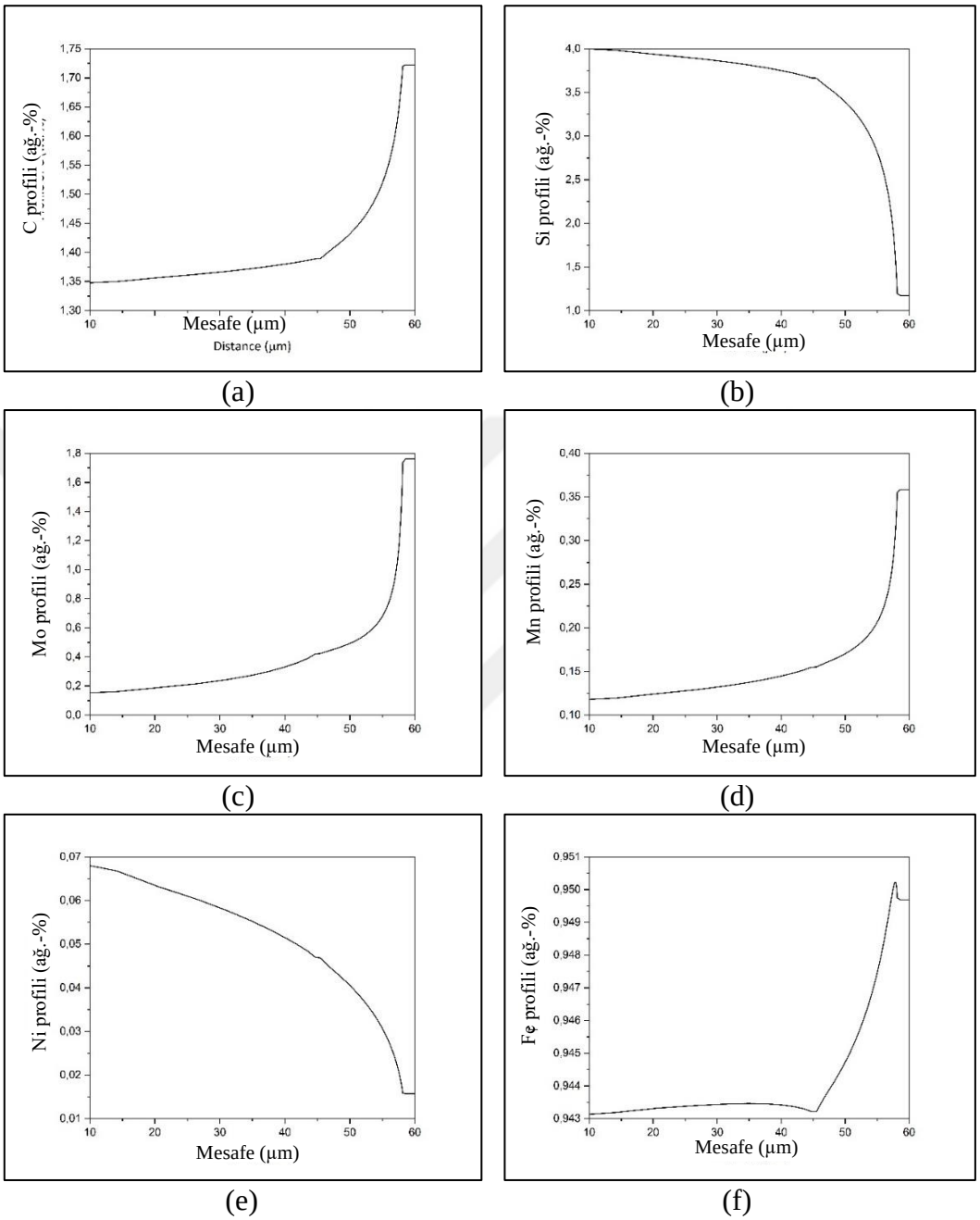
A_1	T_F	T_C	T_L	T_S	T_R
823,91	865,41	1500	1209	1094	25

5.2.1.2. Mikrosegregasyonun oluşumu ve faz oranlarının belirlenmesi

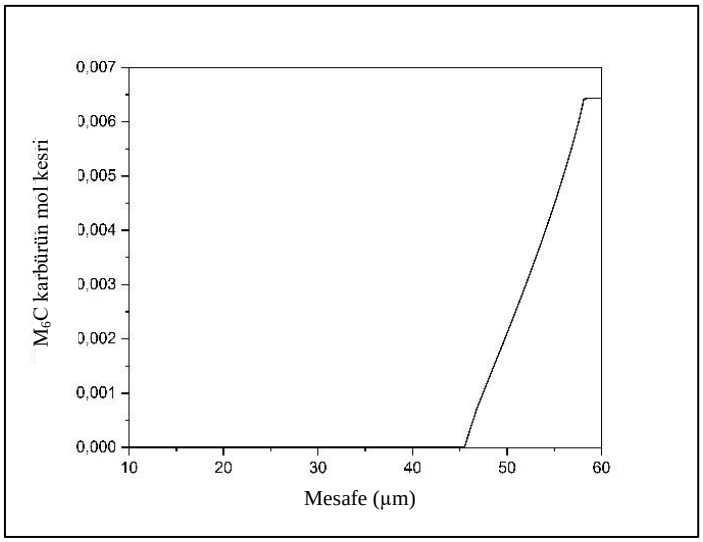
SiMo kompozisyonun katılaşması ve oda sıcaklığına kadar soğutulması sırasında (i) sıvıdan kristallenen fazların miktarları ve katılaşma sırasında oluşan elementel segregasyonlar ile (ii) A_1 sıcaklığından oda sıcaklığına kadar gerçekleşen faz dönüşümleri ve elementel mikrosegregasyonlar Bölüm 5.2'nin girişinde anlatıldığı şekilde modellenmiştir.

Katılaşma sırasında sıvıdan çekirdeklenen ilk faz grafittir (Şekil 5.8a) ve Scheil hesaplamalarına göre grafitin mol kesri 0,082 değerindedir. Grafitten sonra sıvıdan kristallenen faz östenittir. SiMo'nun ötektik üstü kompozisyonu nedeniyle östenit hücresel katılaşır ve hücreler grafitlerin etrafında büyür. Katılaşma sırasında östenit hücresi boyunca elementel segregasyon gerçekleşir ve sıvıdan en son çekirdeklenen M_6C karbürü elementel segregasyonlar sonucunda sadece östenit hücre sınırında çökelir (Aberg ve Hartung, 2012; Ibrahim ve diğ., 2017a). Östenit hücresinde gerçekleşen C, Si, Mo, Mn, Ni ve Fe elementlerine ait segregasyonlar, Şekil 5.9'da hücre yarıçapı boyunca elementlerin gösterdiği kompozisyon profilleri olarak verilmiştir. Kompozisyon profillerine göre Si ve Ni negatif segregasyon gösterirken diğer elementlerin kompozisyonları hücre sınırına doğru artmıştır. Tüm kompozisyon profillerinde 45 μm mesafede ani değişim gerçekleşmiştir. Östenit hücresinin büyümesi sırasında M_6C karbürün çekirdeklenmesini gösteren M_6C fazına ait mol kesri profili Şekil 5.10'da verilmiştir. Faz profilindeki ilk artışın 45 μm mesafede gerçekleştiği ve hücre sınırına doğru arttığı görülmüştür. Element profillerinde görülen ani değişim M_6C karbürün çekirdeklendiği mesafe ile uyumludur (Şekil 5.10). Hesaplamalar ile elde edilen veriler, Mo ve C elementlerinin östenit hücre sınırına doğru gösterdiği pozitif segregasyonun, sıvı ile östenit hücresi arayüzeyinde M_6C karbürün çekirdeklenmesini ve büyümesini desteklediğini göstermiştir. Hesaplama verileri, Şekil 5.3a ve b'de verilen ticari SiMo mikroyapısı

ile uyumludur. Mikroyapı görüntüleri M_6C karbürlerin hücre sınırlarında, grafitin ise matriks fazının içinde çökeldiğini göstermiştir.

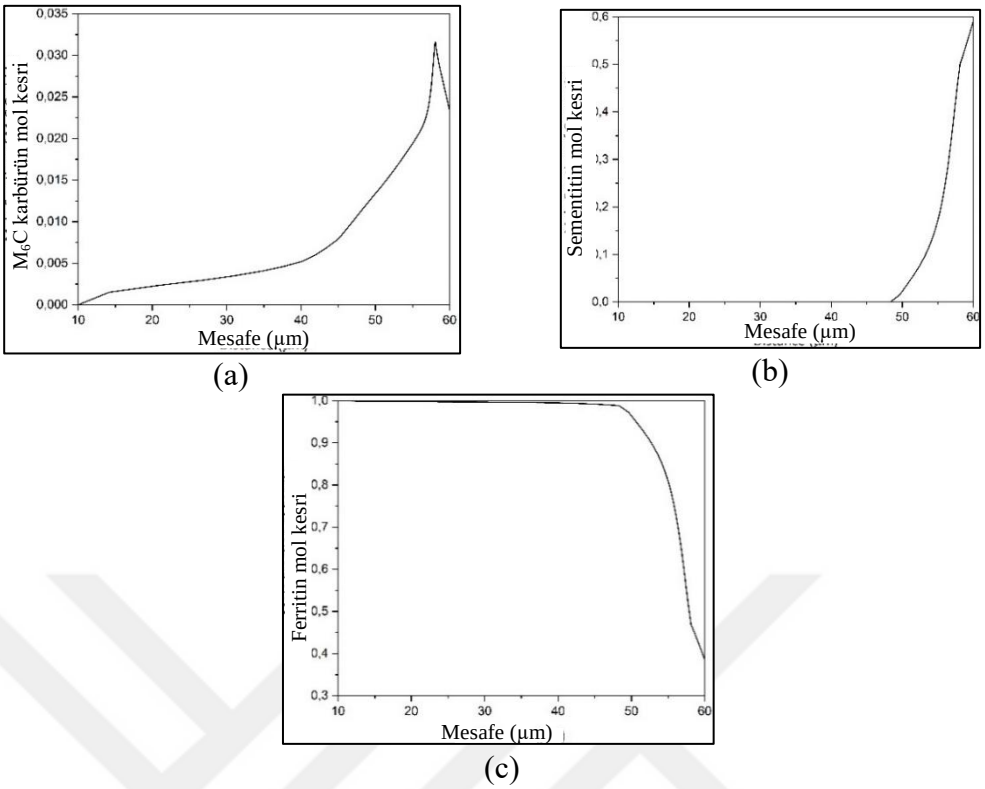


Şekil 5.9. (a) C, (b) Si, (c) Mo, (d) Mn, (e) Ni and (f) Fe elementlerinin T_S sıcaklığında östenit fazındaki kompozisyon profilleri



Şekil 5.10. Katılaşma sonunda (T_S sıcaklığında) M_6C karbürün östenit fazı içindeki mol kesri

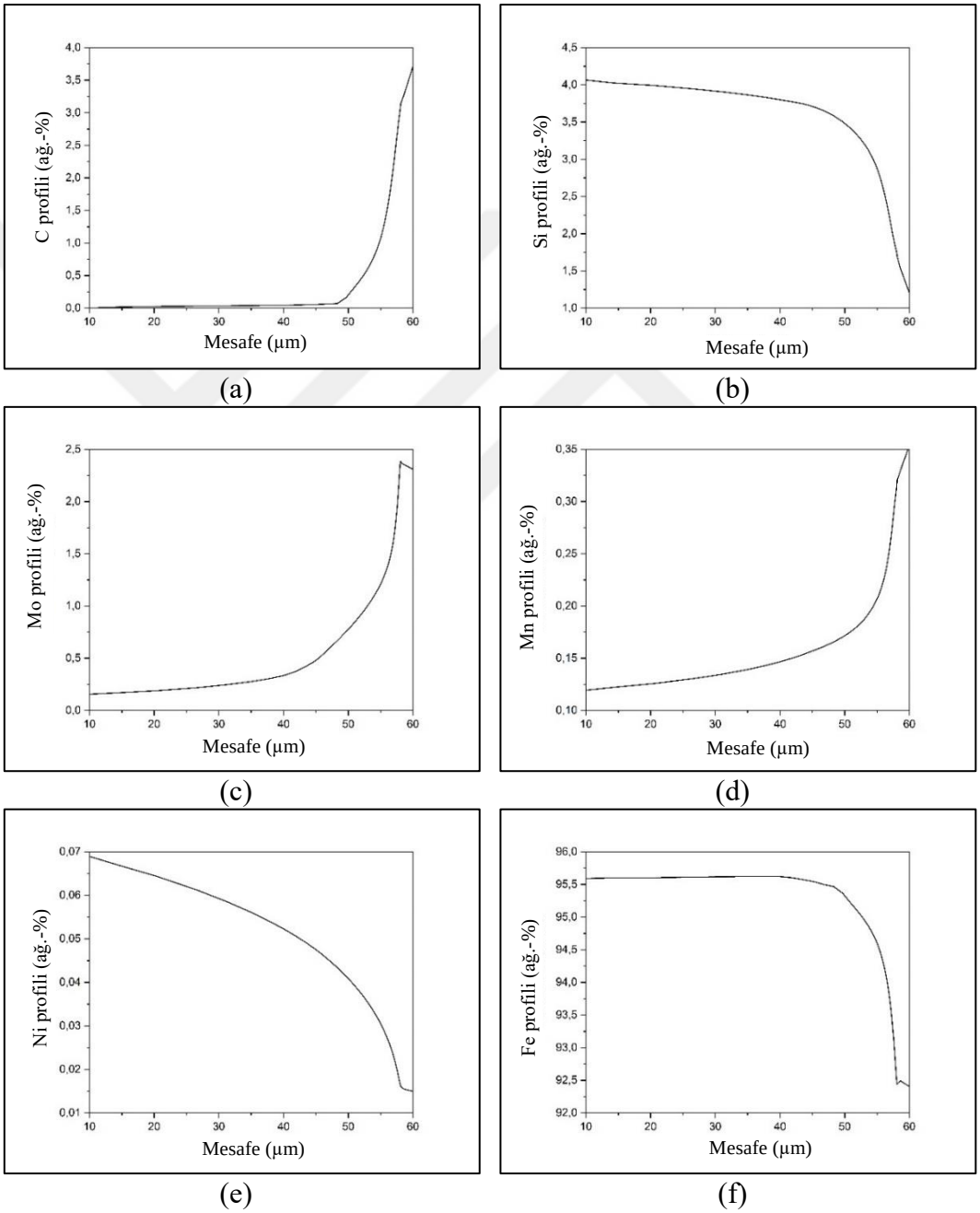
Katılaşma sonrası elementel segregasyon DICTRA yazılımı ile hesaplanmıştır. Katılaşma sonrası soğuma devam ettiğinde A_1 sıcaklığında östenit -ferrit dönüşümü tamamlanır ve oda sıcaklığında matriks fazı ferrit olur (Şekil 5.8b). Termodinamik denge koşullarına göre hesaplanan faz dönüşümleri ile hesaplanamamasına rağmen, matrikste grafit ve M_6C disperse fazlarının yanında ötektoid dönüşüm sonucu sementit fazının çökelmesi beklenir (Ekström ve Jonsson, 2014). Bu nedenle difüzyonel hesaplamalara disperse faz olarak sementit de eklenmiştir. Sementit, M_6C ve ferrit fazlarına ait oda sıcaklığındaki mol kesirleri Şekil 5.11'de verilmiştir. Faz profillerine göre katılaşmış hücre yarıçapında 45-55 μm mesafede M_6C miktarı artar ancak 55-60 μm arası M_6C miktarında azalma gerçekleşir (Şekil 5.11a). Sementit profili incelendiğinde, mol kesrinin yaklaşık 50 μm mesafede artmaya başladığı 55-60 μm arası pik yaptığı görülür (Şekil 5.11b). Ferrit fazının miktarı ise hücre sınırına doğru gerçekleşen bu çökelmeler nedeniyle 45 μm mesafede azalmaya başlamış ve hücre sınırında minimum değerine ulaşmıştır (Şekil 5.11c). Faz profilleri, (i) katılaşma sırasında östenit hücre sınırında çökelen M_6C karbürün ötektoid dönüşüm sonrasında da yerini koruduğunu, (ii) sementitin hücre sınırlarında M_6C karbürün çevresinde çökeldiğini ve (iii) tüm hücre boyunca östenit-ferrit dönüşümünün gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 5.11. (a) M_6C karbür, (b) sementit ve (c) ferrit fazının T_R sıcaklığındaki mol kesri

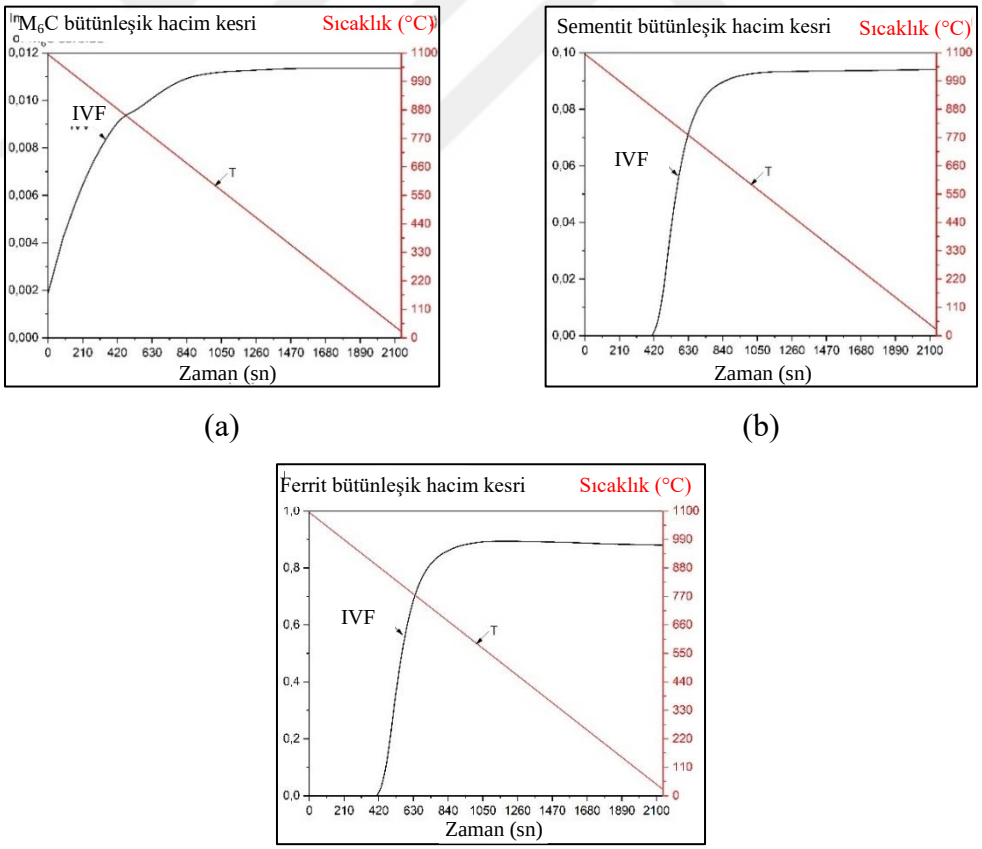
Ferrit fazı içinde, A_1 sıcaklığından oda sıcaklığına kadar gerçekleşen soğuma sırasında, oluşan elementel mikrosegregasyonlar da hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında ferrit fazı içinde elementlere ait konsantrasyon profilleri Şekil 5.12'de verilmiştir. Elde edilen konsantrasyon profilleri, T_S sıcaklığında östenit fazı için elde edilen profillere (Şekil 5.9) benzer eğilimde ancak farklı değerlere sahiptir (Şekil 5.12). T_S sıcaklığında karbon kompozisyon profili ağ.-% 1,35 değerinden ağ.-% 1,75 değerine artarken (Şekil 5.9a), T_R sıcaklığında ferritin karbon çözünürlüğünün az olması nedeniyle 45-50 µm aralığına kadar oldukça düşük değerdedir (Şekil 5.12a). 45-50 µm mesafe sonrası gerçekleşen M_6C ve sementit çökelmelerinin sonucu (Şekil 5.11 a ve b) karbon miktarı hücre sınırında ağ.-% 4 değerine ulaşmıştır (Şekil 5.12a). Mangan elementine ait konstantrasyon profili hücre sınırına doğru artış gösterirken (Şekil 5.12d), Si konsantrasyonu hücre sınırına doğru azalmaktadır (Şekil 5.12b). Bilindiği üzere mangan, Fe_3C kristalinde $(Fe,Mn)_3C$ olarak yer alarak sementit çökelmesini desteklerken, Si sementit dönüşümü engeller (Alhussein ve diğ., 2014). Bu nedenle, bu iki elementin gösterdiği segregasyon eğilimleri hücre sınırında sementit çökelmesini desteklemektedir. Molibden ise ferrit fazı içinde östenit fazına

göre daha düşük konsantrasyona sahiptir (Şekil 5.12c). Hücre sınırına doğru gösterdiği pozitif segregasyon, molibdenin sementit çökelmesi sırasında da kullanıldığını göstermiştir. Element konsantrasyonlarının hücre sınırına doğru artması ve çökelmelerin gerçekleşmesi nedeniyle Fe miktarı hücre sınırına doğru azalmıştır (Şekil 5.12f). Nikel konsanstrasyonu ise T_S ve T_R sıcaklıklarında hemen hemen aynı değere sahiptir (Şekil 5.9e ve 5.12e).



Şekil 5.12. (a) C, (b) Si, (c) Mo, (d) Mn, (e) Ni and (f) Fe elementlerinin T_R sıcaklığında ferrit fazındaki kompozisyon profilleri

Elementel mikrosegregasyon profillerinin elde edilmesini sağlayan hesaplamalar sementit çökelmesinin gerçekleştiğini göstermiştir. Her bir fazın miktarındaki değişim simülasyon süresine bağlı olarak hesaplanmıştır ve elde edilen simülasyon süresine bağlı bütünleşik hacimsel kesir (integrated volume fraction, IVF) Şekil 5.13'te verilmiştir. Diyagramlara soğuma eğrisi de eklenmiştir ve T ile sıcaklık gösterilmiştir. Hesaplamalar, 1100 °C ile oda sıcaklığı arasında gerçekleştirilen soğumayı göstermektedir. M_6C çökelmesi katılaşma sırasında 1150 °C civarında başladığı için (Şekil 5.8a) 1100 °C'de çökelmiş M_6C bulunmaktadır ve miktarı ötektoid sıcaklığa kadar artmaktadır (Şekil 5.13a). Sementit ve ferrit fazları ise eş zamanlı olarak 880 °C civarında dönüşmeye başlamıştır (Şekil 5.13b ve c). Katılaşma sırasında elementlerin östenit içinde gösterdiği segregasyon sonucunda (Şekil 5.9), ferritin dönüşmeye başladığı sıcaklıkta sementit yöresel dengeye ulaşır ve hücre sınırlarında çökelir. Ayrıca grafitin hesaplamalarda disperse faz olarak alınmaması sementitin erken oluşumunu açıklayabilir.

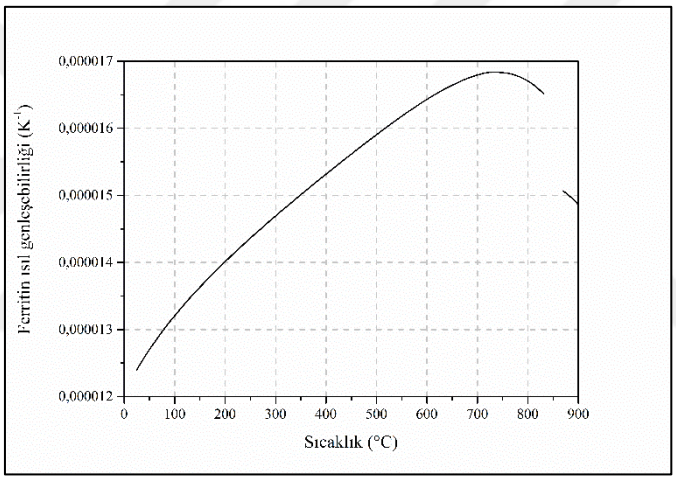


Şekil 5.13. Simülasyon süresi boyunca (a) M_6C, (b) sementit ve (c) ferrit fazlarına ait bütünleşik hacim kesirleri (intagrated volume fractions)

5.2.1.3. SiMo dökme demirin ısıl genleşme ve oksidasyon davranışının modellenmesi

SiMo dökme demirin ısıl genleşme ve oksidasyon davranışları Thermo-Calc yazılımı ile modellenmiştir.

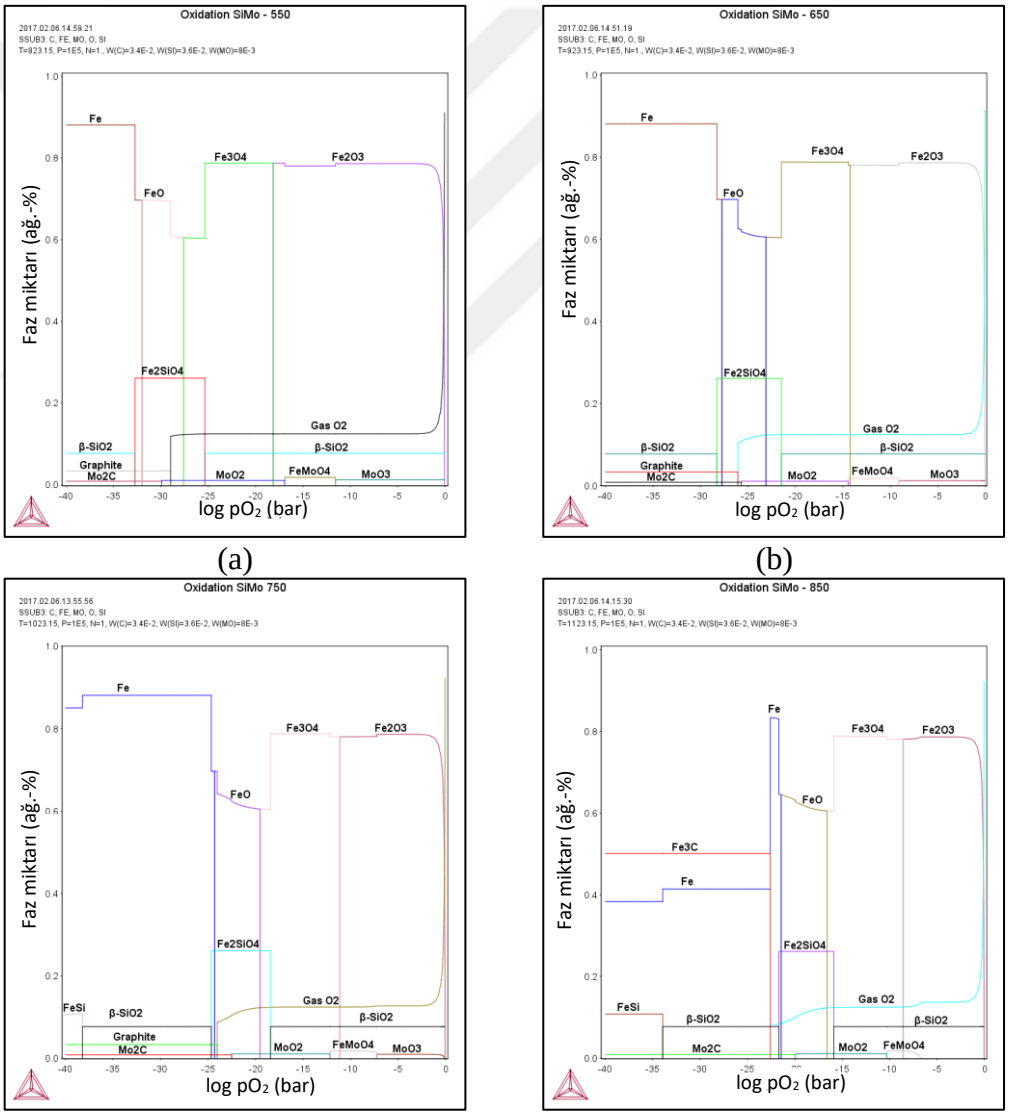
Alaşımın ısıl genleşme davranışı, matriks fazı olan ferrit fazının genleşebilirliğinin sıcaklıkla değimi üzerinden hesaplanmış ve elde edilen eğri Şekil 5.14'te verilmiştir. Ferritin genleşebilirliği sıcaklık artışı ile artmakta ancak yaklaşık 750 °C sıcaklıktan sonra azalmaya başlamakta ve 830 °C sıcaklıktan sonra ani düşüş göstermektedir. Bu durumun temel sebebi alaşım kompozisyonuna ait A_1 sıcaklığının 824 °C olması (Tablo 5.4) ve ferrit fazının bu sıcaklıkta östenite dönüşmeye başlamasıdır.



Şekil 5.14. Ferrit fazının genleşebilirliğinin sıcaklıkla değişimi

SiMo dökme demir, egzoz manifoldu olarak yüksek sıcaklıklarda kullanıldığı için oksidasyon davranışı kullanım ömrünü belirleyen önemli bir özelliktir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında 550-850 °C sıcaklık aralığında, oksijen atmosferinde SiMo dökme demirin oksidasyon davranışı modellenmiştir. Modellemeler sonucu, belirlenen sıcaklıklarda, farklı oksijen kısmi basıncı değerlerinde, alaşım kompozisyonunun oluşturabileceği denge fazları bulunmuştur. Elde edilen oksijen kısmi basıncı-faz miktarı diyagramları Şekil 5.15'te verilmiştir. Hesaplamalar, tüm sıcaklıklarda FeO (vüstit), Fe_2SiO_4 (fayalit), Fe_3O_4 (manyetit) ve Fe_2O_3 (hematit) oksit fazlarının oluştuğunu göstermiştir. Dökme demir yüzeyinde oluşan oksit tabakası (tufal) genel olarak iki katmanlıdır. İç katman oksijenin içeri hareketiyle

oluşur ve içeri doğru büyüyen bu katman grafiti ve karbür fazlarını kapsar. Dış katman ise demirin dışarı doğru difüzyonu sonucu oluşur (Ekström ve diğ., 2013). Oksit fazının dengede olduğu oksijen kısmi basıncı, fazın oluşum sırasını belirler. Daha düşük oksijen kısmi basıncında dengede olan oksit fazları metal yüzeyine daha yakın konumda (iç katmanda) oluşur (Ekström ve diğ., 2013). Hesaplamalara göre, daha düşük oksijen kısmi basıncında dengede olan FeO ve Fe_2SiO_4 oksit fazları, oksit tabakasının iç katmanını oluştururken, dış katman ise Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 oksit yapılarından oluşur (Şekil 5.15). Ayrıca yapılan hesaplamalar, sıcaklığın 850 °C'ye yükselmesi ve oksijen kısmi basıncının azalmasıyla grafitin çözünebileceğini ve Fe_3C fazının dengede olacağını göstermiştir (Şekil 5.15d).



Şekil 5.15. SiMo dökme demire ait oksijen atmosferinde oluşan oksidasyon faz diyagramları (a) 550 °C, (b) 650 °C, (c) 750 °C ve (d) 850 °C

5.2.2. Modellemelerin deneysel olarak değerlendirilmesi

Bu bölümde SiMo kompozisyonu kullanılarak, Thermo-Calc ve DICTRA yazılımları ile gerçekleştirilen hesaplamalar, deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla, faz dönüşümlerini, kritik sıcaklıkları ve elementel segregasyonları gösteren hesaplamalar deneysel olarak DTA çalışmaları ve EDS analiz sonuçları ile değerlendirilmiştir. SiMo alaşımının, ısıl genleşme davranışı dilatometre çalışmasıyla, oksidasyon davranışları ise oksidasyon testleri sonrası yapılan XRD analizleri ve kesit incelemeleri ile değerlendirilmiştir.

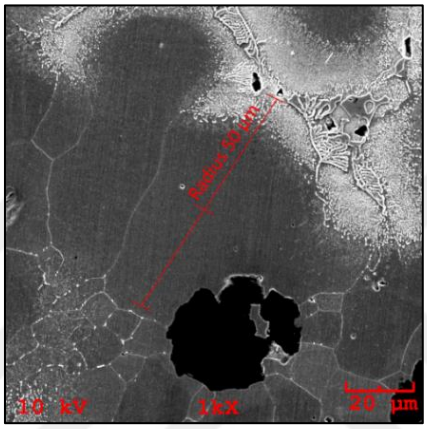
Hesaplamalar, denge dönüşümleri sonrası SiMo kompozisyonunun mikroyapısının ferrit, grafit ve M_6C karbürden oluştuğunu göstermiş (Şekil 5.8b), mikroyapısal karakterizasyon ile nihai mikroyapının hesaplanan fazları içerdiği belirlenmiştir (Şekil 5.3a ve b). Termodinamik dengenin baz alınarak yapıldığı faz dönüşüm hesaplamalarında tespit edilmeyen sementit çökelmesi (Şekil 5.8b), mikroyapısal incelemelerde hücre sınırlarında, M_6C karbürün etrafında gözlenmiştir (Şekil 5.3a ve b). Ancak, DICTRA yazılımı ile gerçekleştirilen difüzyon hesaplamaları sementit çökelmesinin ferrit dönüşümü ile aynı zamanda gerçekleştiğini ve nihai faz bileşiminde sementitin de olacağını göstermiştir (Şekil 5.13).

Katılaşmadan oda sıcaklığına kadar gerçekleşen faz dönüşümlerini ve sıcaklıklarını içeren hesaplamalar DTA çalışması ile deneysel olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen termogram Şekil 5.7a'da verilmiştir. Faz dönüşümlerine ait hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen sıcaklıklar Tablo 5.5'te karşılaştırılmıştır. Hesaplanan ve deneysel olarak belirlenen sıcaklıkların birbirine oldukça yakın değerde olması hesaplamaları doğrulamıştır.

Tablo 5.5. Thermo-Calc hesaplamaları ve DTA çalışmaları ile belirlenen faz dönüşümleri ve sıcaklıkları

Reaksiyon	Oluşan faz	Sıcaklık (°C)	
		Thermo-Calc	DTA
$S \rightarrow S+G$ (T_L)	Grafit	1209	1224
$S+G \rightarrow S+G+Ö$	Östenit	1159	1189
$S+G+Ö \rightarrow S+G+Ö+M_6C$	M_6C	1148	1146
T_S	-	1094	1092
$Ö+G+M_6C \rightarrow Ö+G+M_6C+F$	Ferrit	865	882
$Ö+G+M_6C+F \rightarrow F+G+M_6C$ (A_1)	Ferrit	824	827

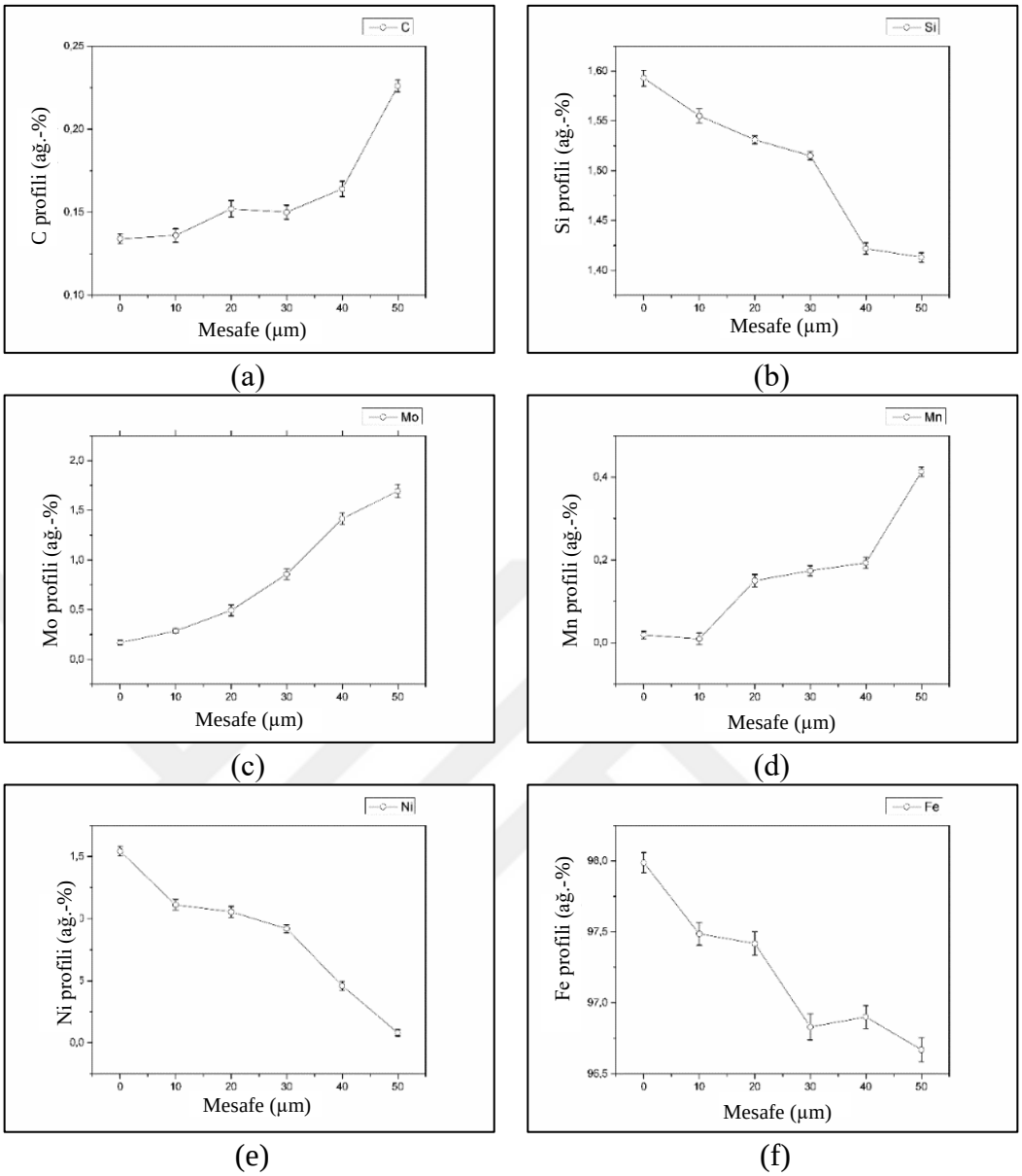
Bölüm 5.2.1.2'de verilen elementel segregasyon hesaplamalarının deneysel olarak değerlendirilmesi için SiMo alaşımına ait SEM görüntüsü üzerinde EDS analizleri yapılmıştır. Hesaplamalar sonucu elementlerin ferrit fazı içinde, oda sıcaklığındaki elde edilen konsantrasyon profilleri (Şekil 5.12) analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Analizlerin gerçekleştirildiği mikrograf Şekil 5.16'da verilmiştir. Görüntüde, hesaplamalara benzer şekilde merkezde grafit ve sınırda M_6C ile sementit çökelmesinin bulunduğu 50 µm yarıçapında bir hücre belirlenmiş ve her 10 µm mesafede nokta analizi yapılmıştır.



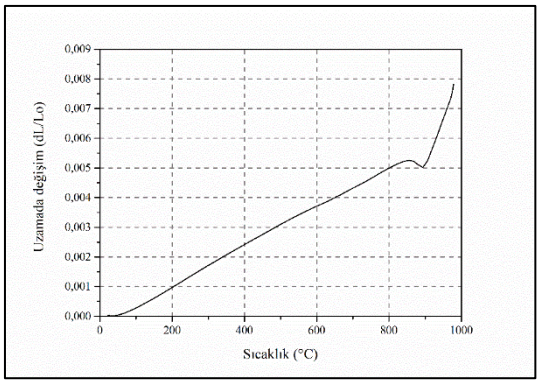
Şekil 5.16. EDS analizlerinde kullanılan SEM görüntüsü

Elde edilen konsantrasyon profilleri Şekil 5.17'de verilmiştir. Elementlerin hücre merkezinden sınıra doğru gösterdiği segregasyon eğilimleri hesaplamalar ile aynıdır ancak elde edilen değerler (ağ.-%) oldukça farklıdır. Bu farklılığın nedeni, EDS analizi sırasında sinyallerin matriks tarafından etkilenmesi ve ayrıca alaşımın hesaplamalarda kabul edildiği gibi denge koşullarında katılaşmamasıdır.

SiMo alaşımının genleşmesinin sıcaklıkla değişimi dilatometre ile belirlenmiş ve elde edilen sıcaklık-ısıl genleşme eğrisi Şekil 5.18'de verilmiştir. Alaşım sıcaklık artışıyla genleşmiş ve 850 °C civarı genleşme miktarı hızlı bir şekilde artmıştır. Artışın gerçekleştiği bu sıcaklık SiMo alaşımının Tablo 5.5'te verilen A_1 sıcaklığına yakındır ve bu sıcaklıkta ferrit fazı östenite dönüşmeye başladığı için alaşımın genleşmesi artmıştır. Dilatometre ile elde edilen sonuç ferritin genleşebilirliğinin termodinamik olarak hesaplandığı sonuç (Şekil 5.14) ile oldukça uyumludur. Modellemede sadece ferrit fazının genleşebilirliği hesaplandığı için Şekil 5.14'te verilen eğri A_1 sıcaklığı civarında azalmıştır.

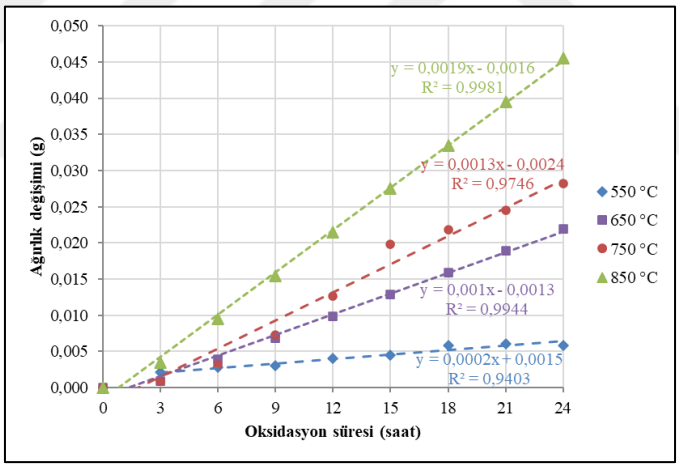


Şekil 5.17. Oda sıcaklığında ferrit fazında (a) C, (b) Si, (c) Mo, (d) Mn, (e) Ni ve (f) Fe elementlerinin konsantrasyon profilini gösteren EDS sonuçları



Şekil 5.18. SiMo alaşımına ait sıcaklık-ısıl genleşme eğrisi

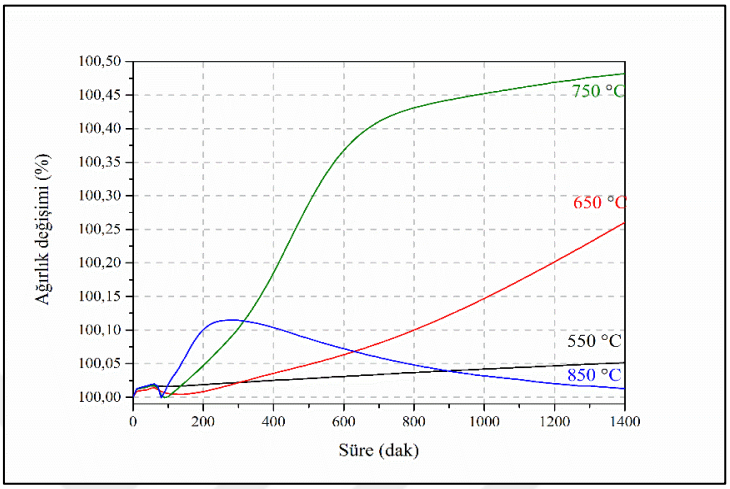
SiMo alaşımının modellenen oksidasyon davranışı deneysel olarak değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar hem fırın ortamında yapılan testler hem de termogravimetrik analizler ile gerçekleştirilmiştir. Alaşıma, fırın atmosferinde, 550 - 850 °C arasındaki sıcaklılarda 24 saat boyunca oksidasyon testi uygulanmıştır. Termogravimetrik analizler de, herhangi bir koruyucu atmosfer oluşturulmaksızın, benzer sıcaklık aralıklarında ve eşdeğer sürede tamamlanmıştır. Fırında yapılan testler sonrası numunelerde meydana gelen ağırlık değişimi izlenmiş ve Şekil 5.19'da verilmiştir. Bu şekilden de görüleceği üzere artan sıcaklık ile birlikte test edilen numunelerde ağırlıkta bir artış söz konusudur. Ağırlıktaki artış eğilimi zaman ile doğrusal benzeri bir ilişkidedir. Şekil 5.19'da verilen eğimler dikkate alınacak olursa en yüksek test sıcaklığında (850 °C) oksidasyon hızı diğer test sıcaklıklarına göre beklenildiği üzere en yüksek seviyededir. En düşük test sıcaklığı (550 °C) ile en yüksek test sıcaklığına (850 °C) karşılık gelen oksidasyon hızları karşılaştırıldığında hesaplanan hız artışı % 45 değerindedir.



Şekil 5.19. Fırın ortamında yapılan oksidasyon testlerinde ağırlık değişimi-zaman diyagramı

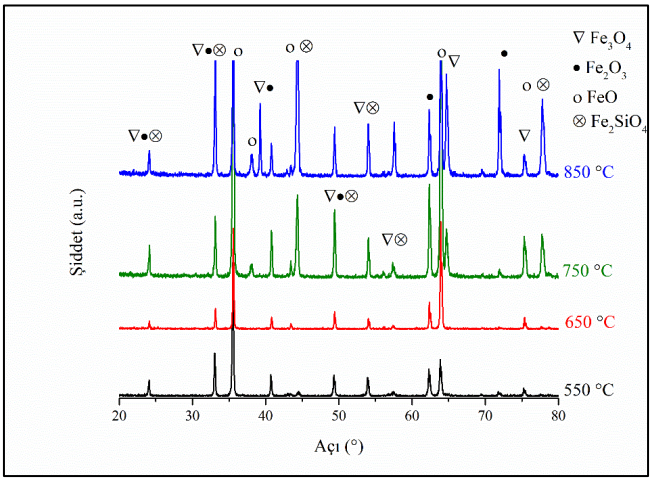
Şekil 5.20'de ise termogravimetrik analizler sonrası elde edilen zaman bağlı ağırlık değişim diyagramı verilmiştir. Fırın atmosferinde yapılan testlere benzer şekilde, ağırlık artışı artan sıcaklık ile birlikte artmaktadır. TGA eğrileri 550 °C ve 650 °C sıcaklıklarda süre ile ağırlık değişimi arasında sürekli doğrusal bir ilişkinin olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın 750 °C olması ile oksidasyon hızı düşük sıcaklıklara göre daha yüksektir ancak ~700 dakikadan sonra oksidasyon hızı azalmaktadır. Bu değişim doğrusal ilişkide oluşan eğim değişikliği ile gözlenmektedir. En yüksek test sıcaklığında (850 °C), oksidasyon hızı en yüksektir ancak ~ 300 dakika sonrasında

ağırlık kaybı görülmektedir. Bu durum, test sıcaklığının alaşımın A_1 sıcaklığının üzerinde olması sonucu gerçekleşen östenit ile matrikste artan karbonun dekarbürizasyonu sonucu alaşımın ağırlık kaybetmesi ve grafitin bu sıcaklıkta oksitlenmesinin hızlanması gibi nedenlerle açıklanabilir (Tholence ve Norell, 2008).

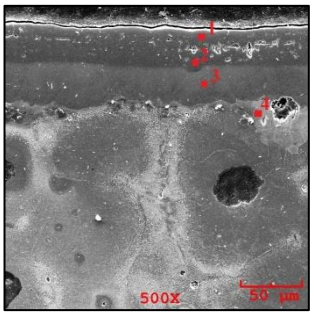


Şekil 5.20. TGA ile yapılan oksidasyon testlerinde ağırlık değişimi-zaman diyagramı

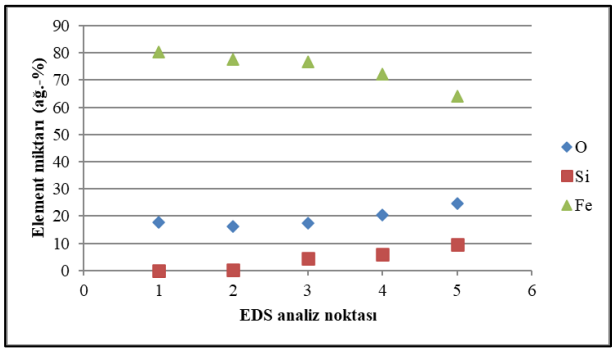
Fırın ortamında yapılan oksidasyon testleri sonrası, numunelerin yüzeyleri XRD çalışmaları ile karakterize edilmiş ve numune kesitleri SEM/EDS ile incelenmiştir. Elde edilen XRD paternleri Şekil 5.21'de verilmiştir. Hesaplama sonuçlarına (Şekil 5.15) benzer olarak oksidasyon testleri sonrası alaşım yüzeylerinde FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 ve Fe_2SiO_4 oksit fazları oluşmuştur. Sıcaklığın artmasıyla beraber tüm oksit piklerinin şiddetleri artmıştır.



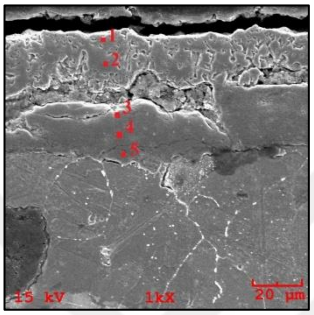
Şekil 5.21. 550, 650, 750 ve 850 °C'de 24 saat oksidasyon testine tabi tutulmuş SiMo alaşımının yüzeyine ait XRD verileri



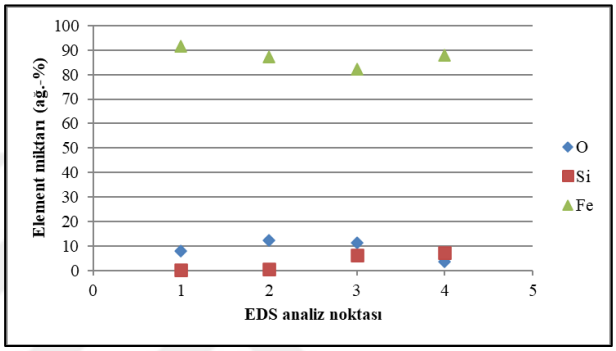
(a)



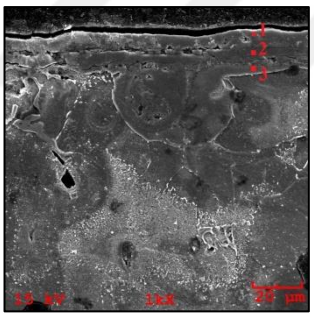
(b)



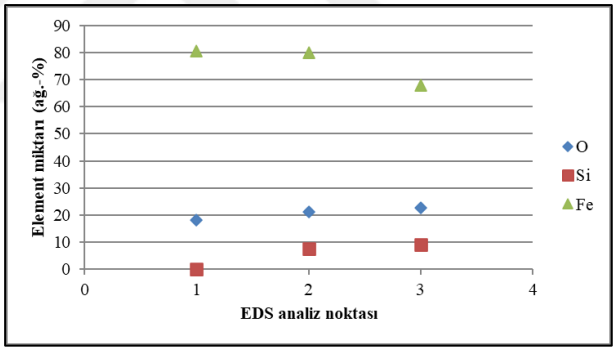
(c)



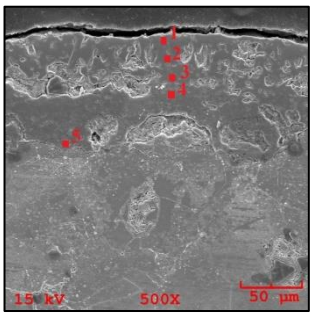
(d)



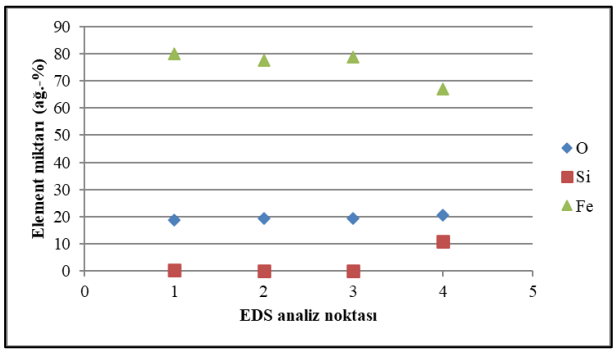
(e)



(f)



(g)



(h)

Şekil 5.22. Fırın atmosferinde yapılan oksidasyon testleri sonrasında numune kesitlerine ait SEM/EDS sonuçları; (a), (b) 550 °C, (c), (d) 650 °C, (e), (f) 750 °C ve (g), (h) 850 °C

5.3. Modifiye Edilmiş SiMo Dökme Demirin Termodinamik Modellenmesi

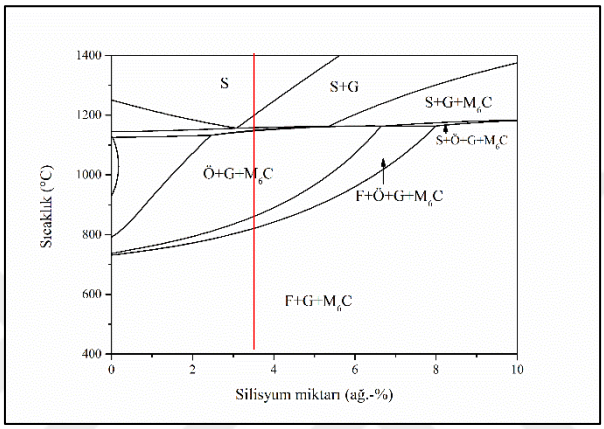
Bu bölümde, SiMo alaşımının kullanım sıcaklığının yükseltilmesi için ferrit fazını stabilize ederek A_1 sıcaklığını arttıran alaşım elementlerinin (Si, Al, Mo, W, Cr, Nb, V ve Ti) alaşımın özelliklerine (faz dönüşümleri, kritik sıcaklıklar, nihai mikroyapı, grafit miktarı, ısıl genleşebilirlik, vb.) olan etkileri Thermo-Calc yazılımı ile modellenmiştir. Bu amaçla daha öncesinde Tablo 4.3'te SiMo alaşımı için verilen kompozisyon korunmuş ve her bir alaşım elementinin etkisi irdelenmiştir.

5.3.1. Alaşım elementlerinin faz dönüşümlerine ve nihai mikroyapıya etkisi

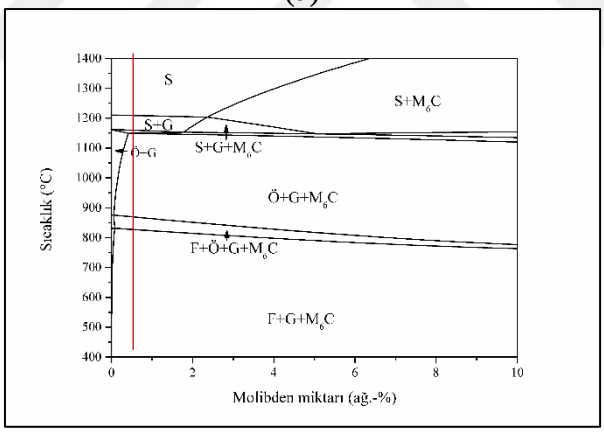
Çalışma kapsamında başlangıçta SiMo kompozisyonunun farklı Si ve Mo içeriğinde daha sonrasında ise Al, W, Cr, Nb, V ve Ti elementleri ile modifiye edilmesi sonrası faz dönüşümleri, kritik sıcaklıklar ve nihai mikroyapı modellenmiş ve elementlere ait faz diyagramları oluşturulmuştur.

Şekil 5.23'te SiMo alaşımında farklı silisyum ve molibden içeriği için çizilen faz diyagram kesitleri (isopleth) verilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan SiMo kompozisyonunda ağ.-% 3,6 miktarında silisyum bulunmaktadır ve bu miktar Şekil 5.23a'da verilen faz diyagramında kesikli çizgi ile gösterilmiştir. İlgili diyagram göz önüne alındığında silisyum miktarının artması sonucu ferrit faz alanında beklenildiği üzere önemli bir artış gözlenmiş olup oda sıcaklığı faz bileşenlerinde herhangi bir değişim görülmemiştir. Ferrit fazının daha yüksek sıcaklıkta kararlı olmasını sağlamasının yanı sıra, silisyum katı ergiyik sertleşmesini destekleyerek alaşımın mekanik özellikleri etkiler (Delprete ve Sesena, 2014; Bhadeshia ve Honeycombe, 2006; Zhang ve diğ., 2018). Yapılan çalışmalar, SiMo alaşımına silisyum ilavesinin alaşımın akma ve çekme mukavemetlerini arttırdığı ancak kırılmada uzamayı ve darbe tokluk değerini düşürdüğünü göstermiştir (Ibrahim ve diğ., 2017a). Benzer olarak SiMo alaşımına arttırılmış molibden etkisi de incelenmiş olup Şekil 5.23b'de elde edilen faz diyagram kesiti verilmiştir. Bu diyagram üzerinde gösterilen kesikli çizgi SiMo kompozisyonunda yer alan ağ.-% Mo miktarına işaret etmekte olup, molibden miktarı ağ.-% 0,8'dir. Kompozisyonda molibden miktarının artışı kararlı ferrit faz aralığını daraltmaktadır. Molibden, alaşımda karbür yapıcı element olarak bulunur ve alaşımın mukavemetini destekler. Yapılan çalışmalar, molibdenin oluşturduğu karbürün alaşımın çekme mukavemetini, ısıl yorulma ömrünü ve sürünme direncini arttırdığını ancak ağ.-% 1'in üzerinde molibden ilavesinin

gevrekliğe ve döküm hatalarına neden olduğunu göstermiştir (Park ve diğ., 2005; Delprete ve Sesena, 2014). Bu elementlerin SiMo kompozisyonunda miktarsal artışı dönüşüm sıcaklıkları üzerine de bir etkide bulunmaktadır. Silisyum miktarının sürekli artışı dökülebilirliği etkileyen likvidüs sıcaklığını önemli ölçüde yükseltmektedir. Dönüşüm sıcaklığı üzerine molibden etkisi kompozisyonda bu elementin özellikle ağ.-% 3 seviyesine ulaşması halinde daha belirgin bir şekilde gözlenmiştir.



(a)

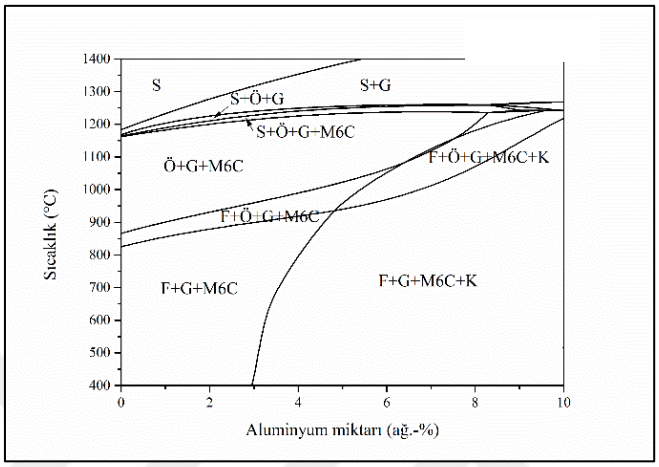


(b)

Şekil 5.23. Farklı miktarda Si (a) ve Mo (b) içeren SiMo alaşım kompozisyonu için ilgili faz diyagram kesiti

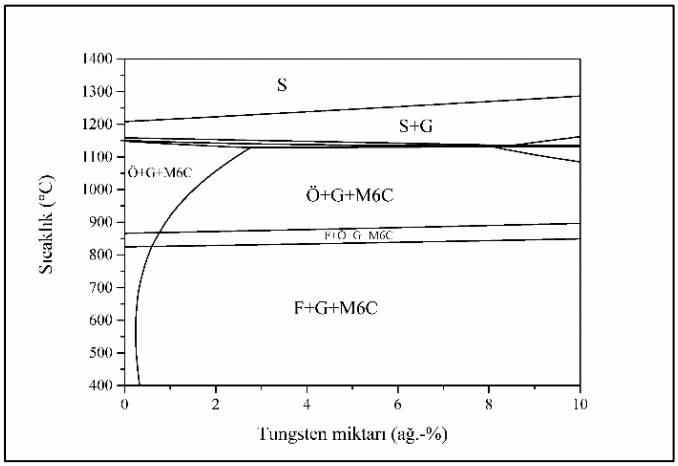
Şekil 5.24'te SiMo alaşım kompozisyonuna aluminyum ilavesini gösteren faz diyagram kesiti verilmiştir. Katı ergiyik sertleşmesi sağlayan silisyuma benzer şekilde aluminyum da ferrit alanını genişletmektedir. Yapılan çalışmalar aluminyum miktarının artmasıyla hacim merkez kübik (HMK) kristal kafesin distorsiyona uğradığını ve A2 düzeninden B2 (FeAl) ve $D0_3$ (Fe_3Al) düzenine geçtiğini göstermiştir (Haghdadi ve diğ., 2012; Lacaze ve Sundman, 1991). Aluminyum faz

diyagram kesitinde de benzer şekilde aluminyum miktarının ağ.-% 3'ü geçmesi ile Fe_3Al bileşimine sahip kappa fazının (K) oluştuğu görülmektedir. Yapılan çalışmalar, silisyum etkisine benzer şekilde aluminyum ilavesinin de alaşımın akma ve çekme mukavemetlerini arttırdığı ancak kırılmada uzamayı ve darbe tokluk değerini düşürdüğünü göstermiştir (Ibrahim ve diğ., 2017a).



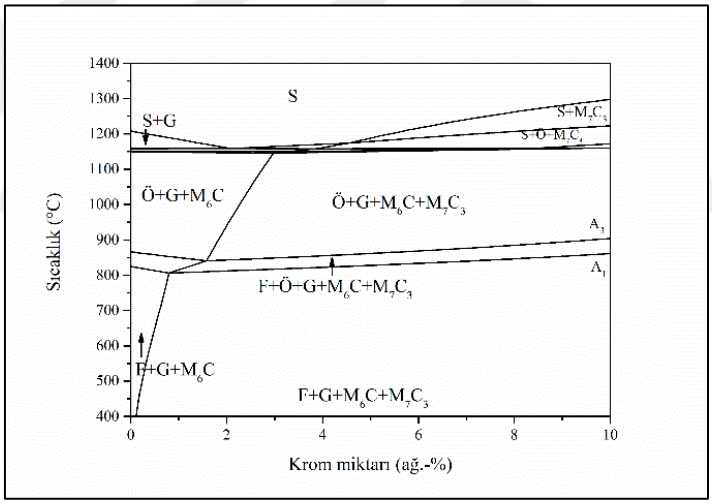
Şekil 5.24. SiMo alaşım kompozisyonuna aluminyum ilavesini gösteren faz diyagram kesiti

Tungsten elementinin SiMo kompozisyonuna ilave edilmesiyle elde edilen faz diyagram kesiti Şekil 5.25'te verilmiştir. SiMo kompozisyonuna tungsten ilave edilmesi ile oda sıcaklığı faz bileşenlerinde molibdenin oluşturduğu M_6C karbürün (M_6C#1) yanında, tungstenin oluşturduğu M_6C karbür (M_6C#2) de görülmektedir. Tungsten ilavesi ferrit fazının kararlılığını bir miktar da olsa yüksek sıcaklığa taşır ve M_6C#2 karbür sıvı fazdan değil katı faz dönüşümü ile çökelir.



Şekil 5.25. SiMo alaşım kompozisyonuna tungsten ilavesini gösteren faz diyagram kesiti

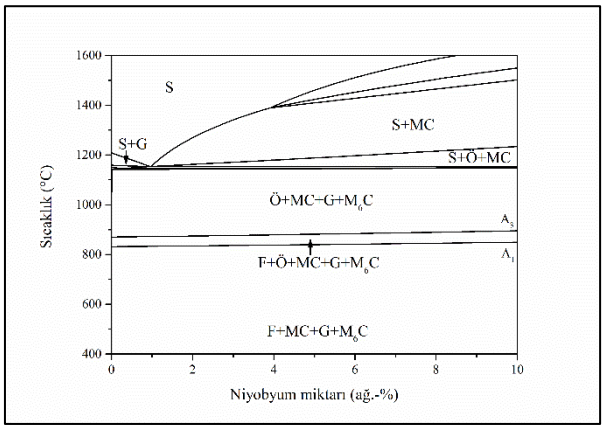
Krom elementinin SiMo kompozisyonuna ilave edilmesi ile elde edilen faz diyagram kesiti Şekil 5.26'da verilmiştir. Karbür yapıcı elementlerin içinde krom, dökme demirlerin sertliğini ve mukavemetini geliştirmek için en çok kullanılan elementtir (Lv ve diğ., 2012). Ancak güçlü bir karbür yapıcı element olması nedeniyle, grafit miktarını azaltmakta ve sünek dökme demirin süneklik ve tokluk değerlerini düşürmektedir. Bu nedenle, yapılan çalışmalarda SiMo alaşımının tokluğunu azaltmadan mukavemetini arttırmak için alaşım kompozisyonuna düşük miktarlarda ilave edilmiştir (Delprete ve Sesena, 2014). Verilen faz diyagramında, krom ilavesi ile SiMo alaşımının oda sıcaklığı fazları arasında M_7C_3 karbürü oluştuğu görülmektedir. Krom miktarı ağ.-% 1'e kadar ferrit alanını daraltırken, bu değerden sonra ferritin kararlı olduğu sıcaklığı bir miktar arttırmaktadır. Ayrıca ~ ağ.-% 3 ilavesinden sonra M_7C_3 karbürü, grafitten önce primer karbür olarak sıvıdan kristallenmektedir.



Şekil 5.26. SiMo alaşım kompozisyonuna krom ilavesini gösteren faz diyagram kesiti

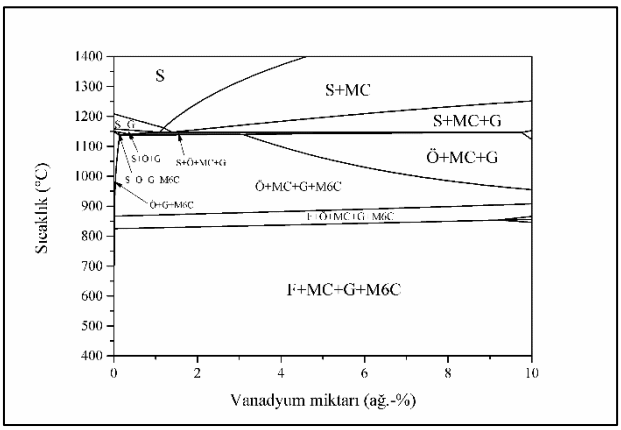
Niyobyum elementine ait faz diyagram kesiti Şekil 5.27'de verilmiştir. Niyobyum ilavesi ferrit faz alanını çok az miktarda genişletmekte ve oda sıcaklığı fazlarına ilave olarak MC tipi primer karbür oluşturmaktadır. Niyobyumun oluşturduğu bu karbür genel olarak tüm demir esaslı alaşımlarda çökelti sertleşmesini ve tane sınır hareketini engelleyerek ince tane sertleşmesini sağlamak için kullanılmaktadır (Zhang ve diğ., 2018; Shingledecker ve diğ., 2007). Sünek dökme demirlere ağ.-% 0,23-0,85 niyobyum ilavesinin incelendiği bir çalışmada Nb miktarının artması ile

sünekliğin ve darbe tokluğunun azaldığı belirtilmiştir (Souza ve diğ., 2014; Chen ve diğ., 2017).



Şekil 5.27. SiMo alaşım kompozisyonuna niyobyum ilavesini gösteren faz diyagram kesiti

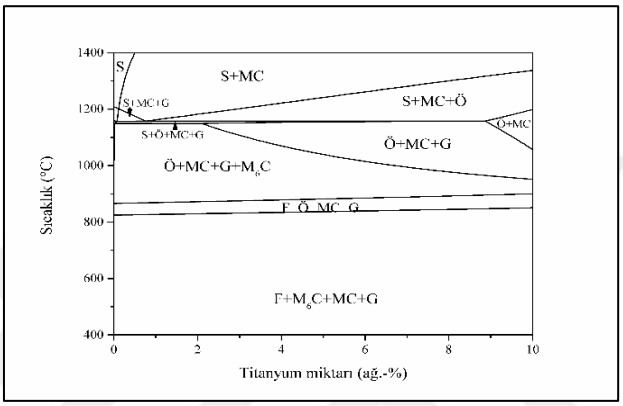
SiMo kompozisyonuna vanadyum ilavesini gösteren faz diyagram kesiti Şekil 5.28'de verilmiştir. Vanadyum, MC tipi primer karbür oluşturmakta ve ferrit faz alanı bir miktar genişletmektedir. Vanadyum ilavesinin ağ.-% 1 değerinin üzerinde olması ile MC tipi karbür sıvıdan grafitten önce kristallenmekte ve likvidüs sıcaklığı artmaktadır. Bu karbür, niyobyum etkisine benzer şekilde mukavemeti arttırmakta ancak artan miktarlarda sünekliği ve tokluğu azaltmaktadır. Ayrıca grafit morfolojisini olumsuz etkilediği de raporlanmıştır (Bedolla-Jacuinde ve diğ., 2003; Górny ve Kawalec, 2013).



Şekil 5.28. SiMo alaşım kompozisyonuna vanadyum ilavesini gösteren faz diyagram kesiti

Titanyum elementine ait faz diyagram kesiti Şekil 5.29'da verilmiştir. SiMo alaşımına katıldığı tüm miktarlarda sıvıdan MC karbür kristallenmekte ve ilave edildiği düşük miktarlarda dahi likvidüs sıcaklığını hızlı bir şekilde arttırmaktadır.

Niyobyum ve vanadyuma benzer şekilde titanyum ilavesi de MC karbür nedenli olarak mukavemeti arttırmakta ancak sünekliği ve tokluğu azaltmaktadır. Ayrıca grafit morfolojisini benzer şekilde olumsuz etkilemektedir (Bedolla-Jacuinde ve diğ., 2003; Górny ve Kawalec, 2013).

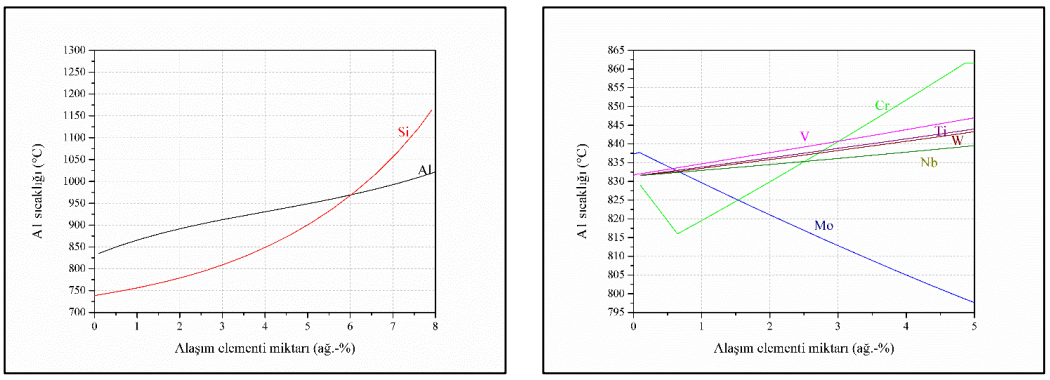


Şekil 5.29. SiMo alaşım kompozisyonuna titanyum ilavesini gösteren faz diyagram kesiti

5.3.2. Alaşım elementlerinin A_1 sıcaklığına etkisi

SiMo sünek dökme demirin kullanılabileceği maksimum sıcaklık alaşıma ait A_1 sıcaklığı ile belirlenir. Bu nedenle, A_1 sıcaklığını arttırıcı yönde etki eden alaşım elementlerinin belirlenmesi ve bu elementlerle modifiye edilmesi, alaşımın daha yüksek sıcaklıklarda kullanılmasını sağlar. Tez çalışması kapsamında alaşım elementlerinin (Si, Al, Mo, W, Cr, Nb, V ve Ti) SiMo dökme demirin A_1 sıcaklığına olan etkisi Thermo-Calc yazılımı ile hesaplanmıştır. Alaşım elementlerinin SiMo alaşım kompozisyonuna ilavesi sonucu A_1 sıcaklığının değişimi Şekil 5.30'da verilmiştir. Katı ergiyik sertleşmesi sağlayan silisyum ve aluminyumun SiMo alaşımının A_1 sıcaklığını arttırıcı etkisi oldukça yüksektir (Şekil 5.30a). SiMo kompozisyonunda ağ.-% 3,6 silisyum bulunmaktadır, bu nedenle silisyumun A_1 sıcaklığına etkisi bu değerin üzerindeki ilaveler için değerlendirilmelidir. A_1 sıcaklığı 824 °C değerindeyken, silisyum miktarının ağ.-% 8'e ulaşması ile bu sıcaklık 1150 °C değerine yükselir. Aluminyumun A_1 sıcaklığını arttırıcı yönde etkisi de oldukça yüksektir ancak silisyuma göre daha düşük seviyededir (Şekil 5.30a). SiMo

kompozisyonuna ağ.-% 8 aluminyum ilave edildiğinde A_1 sıcaklığı 1025 °C'ye ulaşmaktadır. Silisyum ve aluminyumun A_1 sıcaklığının yanında, alaşımın dökülebilirliğine oldukça etkisi olan likvidüs sıcaklığını da yükselttiği göz önünde bulundurulmalıdır (Şekil 5.23a ve 5.24). Ayrıca yapılan çalışmalar özellikle aluminyum ilavesinin grafit morfolojisine etki ederek, küresel grafit morfolojisini bozduğunu göstermiştir. Çökelti sertleşmesi sağlayan alaşım elementlerinin (Mo, W, Cr, Nb, V ve Ti) A_1 sıcaklığına etkisi ise Şekil 5.30b'de verilmiştir. W, Cr, Nb, V ve Ti alaşım elementlerinin A_1 sıcaklığını arttırıcı yönde etkisi bulunmaktadır ancak silisyum ve aluminyuma göre oldukça düşüktür. W, Nb, V ve Ti elementleri ilave edildikleri her değerde A_1 sıcaklığını yükseltirken, Cr ağ.-% 0,7 değerine kadar azaltmakta, ~ağ.-% 1,6 değerinde A_1 sıcaklığını orijinal SiMo değerine getirmekte ve ağ.-% 5 değerinde 862 °C sıcaklığına ulaştırmaktadır. Molibden ilavesi ise ~ağ.-% 0,2 değerinden sonra A_1 sıcaklığını azaltmaktadır. SiMo kompozisyonunda molibdenin bulunmadığı durumda alaşımın A_1 sıcaklığı 837 °C değerindeyken, orijinal değerinde (ağ.-% 0,8) 830 °C, ağ.-% 5 ilavesinde ise 797 °C değerindedir. Alaşımın mekanik özellikleri dikkate alındığında, literatür karbür yapıcı elementlerin ilavesinin ağ.-% 1 değerinde sınırlandırılmasını önermektedir (Ekström ve Jonsson, 2014). Bu durumda karbür yapıcı W, Cr , Nb, V ve Ti alaşım elementlerin belirtilen değerde ilavesi ile A_1 sıcaklığı en fazla 10 °C arttırılabilmektedir. Kompozisyona ağ.-% 1 değerine kadar Cr ve Mo alaşım elementlerinin ilavesi ise bu sıcaklığı azaltmaktadır. SiMo kompozisyonunda, molibden yerine W, Cr, Nb, V ve Ti alaşım elementlerinin yer alması halinde alaşımın A_1 sıcaklığı 837 °C değerinden başlayarak 850 °C sıcaklığa yükselebilmektedir (Şekil 5.30b).

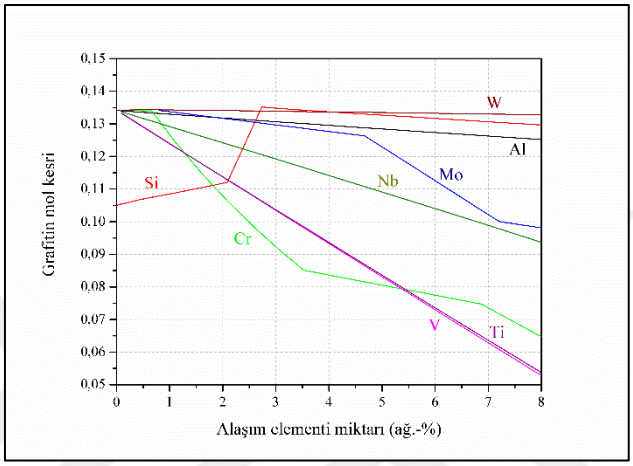


(a) (b)

Şekil 5.30. Alaşım elementlerinin SiMo kompozisyonuna ait A_1 sıcaklığına etkisi; (a) katı ergiyik elementleri ve (b) karbür yapıcı elementler

5.3.3. Alaşım elementlerinin grafit mol miktarına etkisi

Grafit miktarı ve morfolojisi sünek dökme demirlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini etkiler. Yapılan çalışmalar grafit miktarındaki azalışın, dökme demirin sünekliğini, tokluğunu ve ısıl iletkenliğini azalttığını göstermiştir. Bu nedenle, tez çalışması kapsamında alaşım elementlerinin SiMo alaşımının grafit miktarına olan etkisi Thermo-Calc yazılımı ile hesaplanmıştır ve sonuçlar Şekil 5.31'de verilmiştir.



Şekil 5.31. Alaşım elementlerinin SiMo kompozisyonundaki grafit mol miktarına etkisi

Silisyum grafitin yapısına katılır ve dökme demirlerde grafit oluşturucu etkide bulunur (Bravo ve diğ., 2012). Grafikte görüleceği üzere silisyum, ağ.-% 3 değerine kadar grafit oluşumunu destekler ve bu değerden sonra grafit miktarını azaltıcı yönde etki etmeye başlar. SiMo kompozisyonunda ağ.-% 3,6 ve üzerinde silisyumun olması bu elementin grafit miktarındaki azalmaya olan etkisini ortaya çıkarır. Aluminyumun da grafit miktarı üzerine olan azaltıcı etkisi oldukça düşük seviyededir. Bilindiği üzere, karbür yapıcı elementler, karbon ile karbür oluşturur. Bu durumda, dökme demirlerde karbür miktarı artarken grafit miktarı azalır. Grafikten de görüleceği üzere tungsten hariç karbür yapıcı elementler, grafit miktarına azaltıcı yönde etki etmektedirler. Tungstenin grafit miktarına hemen hemen hiç etkisi olmadığı görülmektedir. Kompozisyona ilave edilen Cr, V ve Ti grafit miktarını oldukça yüksek seviyede düşürürken, Mo ve Nb ilavesinin etkisi daha düşüktür. Karbür yapıcı elementlerin ağ.- % 1 civarında ilave edildiği durum karşılaştırıldığında, tungsten ve molibdenin grafit miktarına hemen hemen hiç etkisi olmadığı, niyobyum, krom, titanyum ve vanadyumun grafit miktarını verilen sırada

azalttığı görülmektedir. Yapılan çalışmalar küresel grafitli dökme demirlerde Nb ilavesinin grafit miktarını azalttığını göstermiştir (Chen ve diğ., 2017; Souza ve diğ., 2014).

5.3.5. Modifiye elementlerin etkilerinin değerlendirilmesi

Alaşım elementlerinin SiMo alaşımının özelliklerine etkisi incelendiğinde, (i) A_1 sıcaklığını arttırmak için arttırılmış silisyum miktarına ve aluminyum ilavesine gereksinim olduğu, (ii) molibdenin yerine diğer karbür yapıcı elementlerden birinin ilavesi ile A_1 sıcaklığının daha da yükseltilebileceği, (iii) grafit miktarına ve ferritin ısıl genleşebilirliğine etkileri söz konusu iken kompozisyonda tungsten ve niyobyumun yer almasının fayda sağlayacağı görülmektedir. Bu sonuçlar, SiMo kompozisyonun modifiye edilmesinin yerine silisyum, aluminyum, tungsten ve niyobyum alaşım elementlerini içeren yeni sünek dökme demir kompozisyonlarının geliştirilmesini işaret etmektedir. Böylece daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek ve SiMo alaşımına benzer mekanik ve fiziksel özellikler sağlayacak malzemeler elde edilebilecektir. Ayrıca silisyum ve aluminyumun yüksek sıcaklıkta oluşturacağı kararlı oksit tabakaları sayesinde de yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı daha dirençli alaşımlar geliştirilmiş olacaktır.

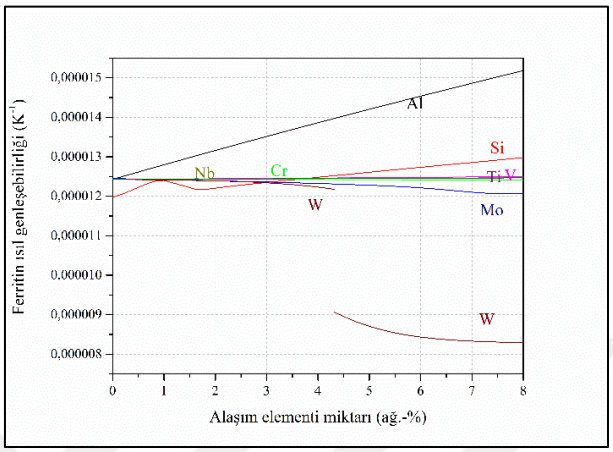
5.4. Farklı Miktarda Silisyum İçeren Geliştirilmiş Alaşımların Termodinamik Modellenmesi ve Karakterizasyonu

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında geliştirilmiş farklı silisyum miktarlarına sahip tungsten ve niyobyum içeren kompozisyonlar termodinamik olarak modellenmiş olup, kum kalıba döküm yöntemi ile üretimlerinin ardından alaşımlar mikroyapısal, mekanik ve termal olarak karakterize edilmiştir.

5.3.4. Alaşım elementlerinin ısıl genleşme katsayısına etkisi

SiMo sünek dökme demir egzoz manifoldu olarak termal çevrim altında çalışır. Kullanım koşullarında çatlak oluşumunun önlenebilmesi için ısıl genleşmesinin kontrol edilmesi oldukça önemlidir (Seifert ve Riedel, 2010). Bu nedenle alaşım elementlerinin (Si, Al, Mo, W, Cr, Nb, V ve Ti) SiMo kompozisyonuna ait ferrit fazının oda sıcaklığında ısıl genleşebilirliğine olan etkisi hesaplanmıştır ve elde edilen diyagram Şekil 5.32'de verilmiştir. Alaşım elementlerinin içinde aluminyum, ferrit fazı içinde çözünebildiği için ısıl genleşebilirliği en fazla arttıran elementtir

(Sharma, 2004). Silisyum ise ferrit fazında çözünse de grafit bileşiminde de yer aldığı için ferrit fazında çözünen miktarı aluminyum kadar fazla değildir ve bu nedenle ısıl genleşebilirliğe etkisi daha düşük seviyededir. Tüm karbür yapıcı elementlerin ferritin ısıl genleşebilirliğine olan etkisi yok denecek kadar azdır.



Şekil 5.32. Alaşım elementlerinin SiMo kompozisyonundaki ferritin oda sıcaklığındaki genleşebilirliğine etkisi

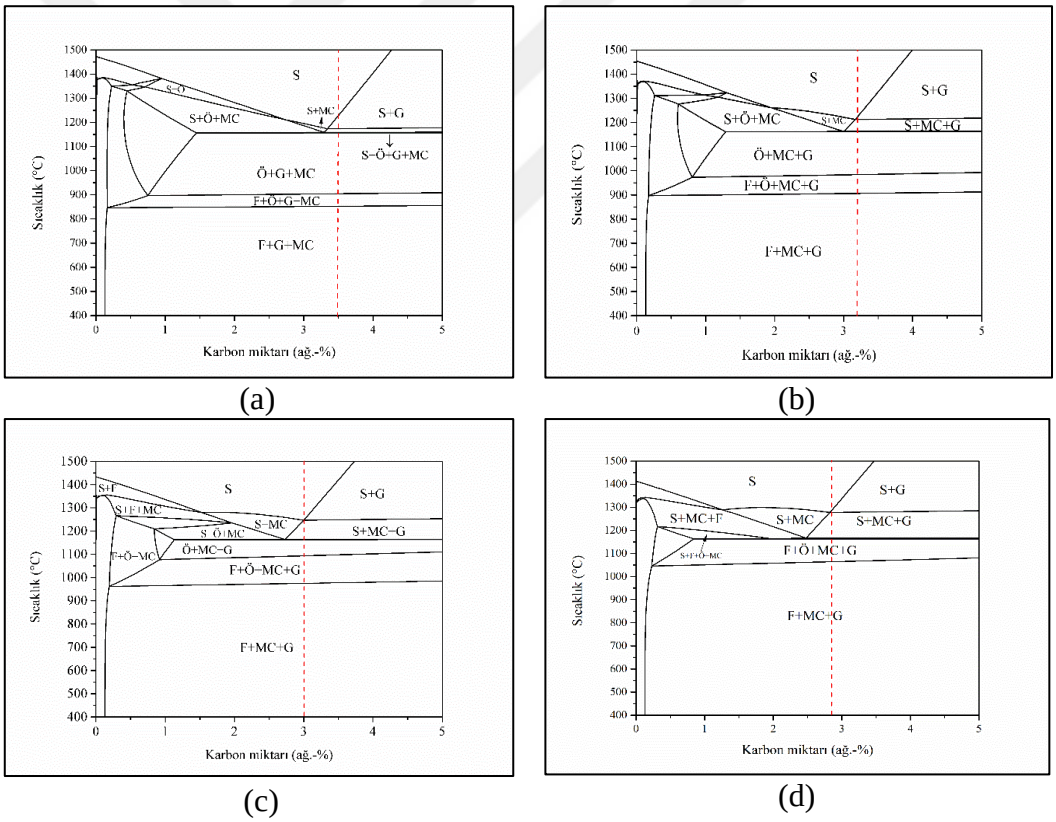
5.4.1. Modelleme çalışmaları

Termodinamik modelleme çalışmaları ile farklı silisyum miktarına sahip Nb içeren alaşımların (410, 510, 610 ve 710) ve W içeren alaşımların (420, 520, 620 ve 720) özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, kompozisyonların faz dönüşümleri, fiziksel özellikleri, katılaşma davranışları, mekanik özellikleri ve oksidasyon davranışları modellenmiştir.

5.4.1.1. Faz dönüşümleri ve fiziksel özelliklerin belirlenmesi

Farklı silisyum miktarlarına sahip niyobyum içeren kompozisyonlara ait karbon faz diyagram kesitleri Şekil 5.33'te verilmiştir. Kompozisyonlara ait karbon oranları, faz diyagram kesitlerinde kırmızı kesikli çizgiler ile işaretlenmiştir. Tüm kompozisyonlar ötektik üstü karbon değerine sahiptir. Bilindiği üzere silisyum miktarının artması ile ötektik dönüşümdeki karbon miktarı azalmaktadır (ASM Handbook, 1995). Bu nedenle alaşım kompozisyonlarındaki karbon miktarı artan silisyum miktarı ile azalmaktadır (Şekil 5.33). Silisyum miktarındaki artış ile MC karbür daha yüksek sıcaklıklarda stabil olmuş ve faz diyagramlarında S+MC faz alanı genişlemiştir. Tüm kompozisyonlar için faz dönüşümleri sıvıdan grafitin

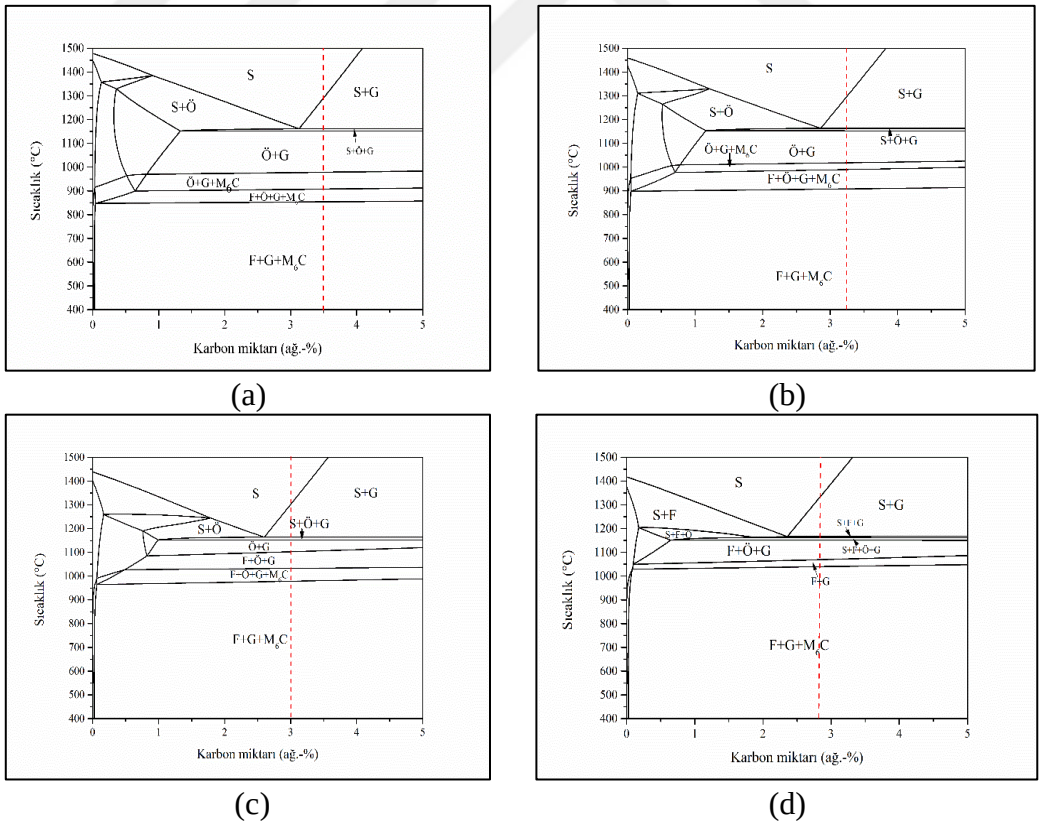
çekirdeklenmesi ile başlamakta olup sonrasında sıvıdan sırasıyla MC karbür ve östenit kristallenmesi ile bitmektedir. Faz dönüşümleri, östenit fazından ferritin dönüşmeye başlaması ile devam ederek A_1 sıcaklığında ferrit dönüşümünün tamamlanması ile sonlanmaktadır. Tüm kompozisyonlar oda sıcaklığında ferrit, MC karbür ve grafit fazlarına sahiptir. Özellikle silisyum miktarındaki artış ferrit faz alanlarını önemli ölçüde genişletmiş ve ötektoid sıcaklığı (A_1) arttırmıştır. Silisyumun ferritin kristal kafesinde çözünmesi ile ferrit fazı daha yüksek sıcaklıklarda stabil olmakta ve ötektoid dönüşüm sıcaklığı silisyum miktarı ile artmaktadır (ASM Handbook, 1995). Benzer olarak, Gonzales-Martinez ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada silisyum miktarının arttırılması ile ferrit alanın genişlediği, ötektoid reaksiyonun daha yüksek sıcaklıklara ötelendiği vurgulanmıştır (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a).



Şekil 5.33. Farklı silisyum miktarlarına sahip alaşımların karbon faz diyagram kesitleri; (a) 410, (b) 510, (c) 610 ve (d) 710

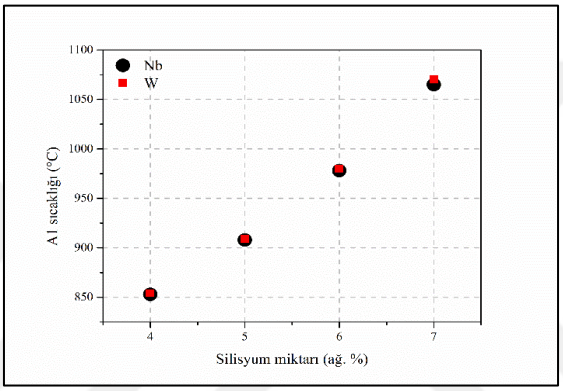
Farklı silisyum miktarlarına sahip, tungsten içeren kompozisyonlara ait karbon faz diyagram kesitleri Şekil 5.34'te verilmiştir. Kompozisyonlara ait karbon miktarları faz diyagramlarında kırmızı kesikli çizgiler ile işaretlenmiştir. Alaşımlardan 420 ve

520 kompozisyonlarında katılaşma, sıvıdan grafitin kristallenmesi ile başlamakta ve östenit dönüşümü ile tamamlanmaktadır. Soğumanın devam etmesi ile östenitten M_6C karbürü çökelmekte ve sonrasında ferrit dönüşümü başlamaktadır. Faz dönüşümleri, ferrit dönüşümünün tamamlanması ile sona ermektedir ve oda sıcaklığı faz bileşenleri ferrit, grafit ve M_6C karbürden oluşmaktadır (Şekil 5.34a ve b). Silisyum miktarının ağ.-% 6 olması ile katılaşma sıralaması ve oda sıcaklığı faz bileşenleri aynı kalmakla beraber, östenitten ilk önce ferrit kristallenmekte ve sonrasında M_6C karbür çökelmektedir (Şekil 5.34c). Silisyum miktarı ağ.-% 7 olduğunda ise, katılaşma sırasında sıvıdan östenit dönüşümü gerçekleştikten sonra ferrit fazının kristallendiği görülmektedir. Soğumanın devam etmesi ile östenitten M_6C karbür kristallenmekte ve oda sıcaklığı faz yapısı diğer kompozisyonlarda olduğu gibi ferrit, grafit ve M_6C karbürden oluşmaktadır (Şekil 5.34d). Silisyum miktarındaki artış, faz dönüşüm sıralamasını etkilemekle birlikte ferrit faz alanının genişlemesini ve ferrit fazının daha yüksek sıcaklıklarda kararlı kalmasını sağlamaktadır.



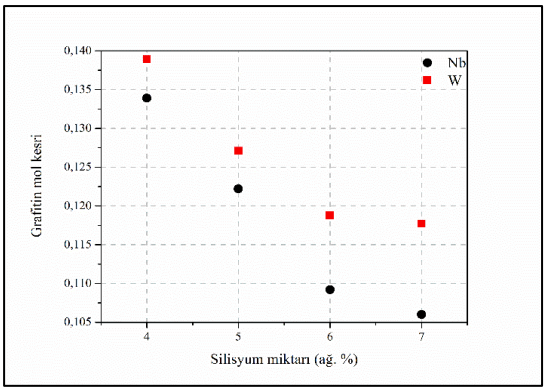
Şekil 5.34. Farklı silisyum miktarlarına sahip alaşımların karbon faz diyagram kesitleri; (a) 420, (b) 520, (c) 620 ve (d) 720

Nb ve W içeren kompozisyonların A_1 sıcaklıkları, silisyum miktarının bir fonksiyonu olarak Şekil 5.35'te verilmiştir. Her iki alaşım grubunun A_1 sıcaklıkları birbirine çok yakın değerde olup, silisyum miktarındaki artış ile A_1 sıcaklıkları benzer şekilde artmaktadır. Nb içeren kompozisyonlarda, en düşük A_1 sıcaklığına (853 °C) kompozisyonunda ağ.-% 4 Si içeren 410 alaşımı sahiptir. Silisyum miktarı arttıkça alaşımların A_1 sıcaklıkları artmakta ve ağ.-% 7 Si miktarına sahip 710 alaşımın A_1 sıcaklığı 1065 °C sıcaklığa ulaşmaktadır. W içeren alaşımlardan 420 alaşımı en düşük A_1 sıcaklığına (854 °C) sahiptir. En yüksek A_1 sıcaklığına (1070 °C) ise ağ.-% 7 Si içeren 720 alaşımı sahiptir.



Şekil 5.35. Nb ve W içeren kompozisyonlarda Si miktarının fonksiyonu olarak A_1 sıcaklığının değişimi

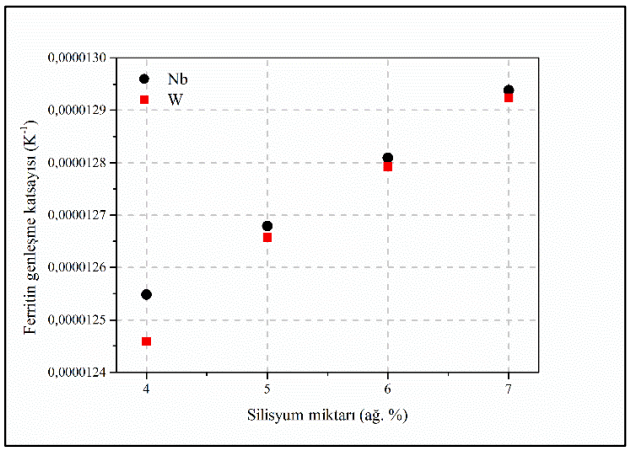
Alaşımların grafit mol miktarları da Thermo-Calc yazılımı ile hesaplanmıştır ve kompozisyonlarında bulunan silisyumun bir fonksiyonu olarak grafit mol miktarları Şekil 5.36'de verilmiştir.



Şekil 5.36. Nb ve W içeren kompozisyonlarda Si miktarının grafit mol miktarına etkisi

Her iki alaşım grubu için de grafit miktarı silisyum miktarındaki artış ile azalmaktadır. Silisyum grafitin çekirdeklenmesini destekleyerek grafit nodül sayısını arttırmaktadır (Torre ve diğ., 2016; Baer, 2019). Ancak silisyum miktarının artması soğuma hızının azalmasına ve östenitin grafiti çevreleyerek karbon difüzyonun azaltmasına neden olmaktadır. Bu nedenle silisyum miktarındaki artış grafit nodüllerinin büyümesini engellemektedir (Bauer ve diğ., 2018). W içeren alaşımlar tüm silisyum miktarlarında Nb içeren alaşımlara göre daha yüksek grafit miktarına sahiptir (Şekil 5.36). Katılaşma sırasında çökelen primer karbürler sıvı fazın karbon miktarını azaltarak grafit oluşumunu azaltmaktadır. Bu nedenle niyobyum sıvı fazın grafit oluşturma eğilimini azaltırken, tungsten az da olsa arttırıcı etkide bulunmaktadır (Bravo ve diğ., 2012).

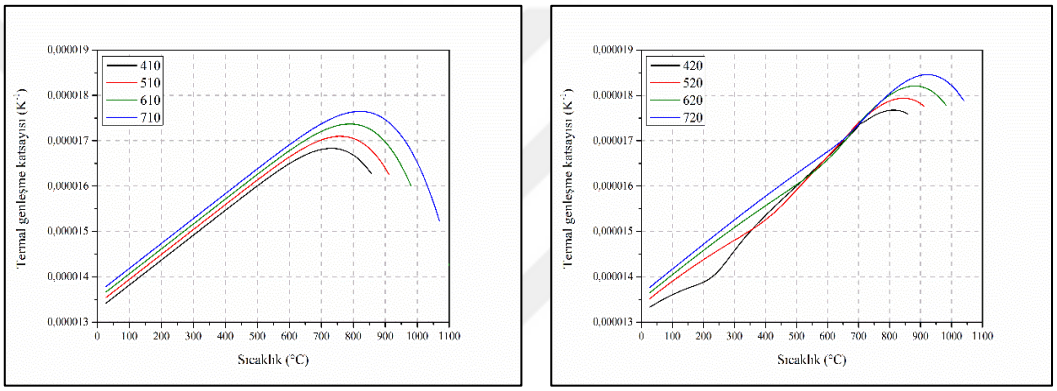
Thermo-Calc yazılımı ile hesaplanan ferrit fazının oda sıcaklığındaki doğrusal ısıl genleşme katsayısı da silisyum miktarının bir fonksiyonu olarak Şekil 5.37'de verilmiştir. Silisyum miktarındaki artış hem Nb hem de W içeren alaşımların ferrit fazlarına ait ısıl genleşme katsayısının artmasına neden olmaktadır. HMK kristal kafeste çözünen silisyum, kristal kafesin distorsiyonuna ve ferritin genleşme katsayısının artmasına neden olmaktadır (Saro, 2013). W içeren alaşımlara ait ferrit fazının genleşme katsayısı her silisyum miktarında Nb içeren alaşımlara göre nispeten daha düşüktür.



Şekil 5.37. Nb ve W içeren kompozisyonlarda Si miktarının fonksiyonu olarak ferrit fazının oda sıcaklığındaki ısıl genleşmesinin değişimi

Ferrit fazının doğrusal ısıl genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi ise Şekil 5.38'de verilmiştir. Nb ve W içeren alaşımların ısıl genleşme katsayıları tüm silisyum

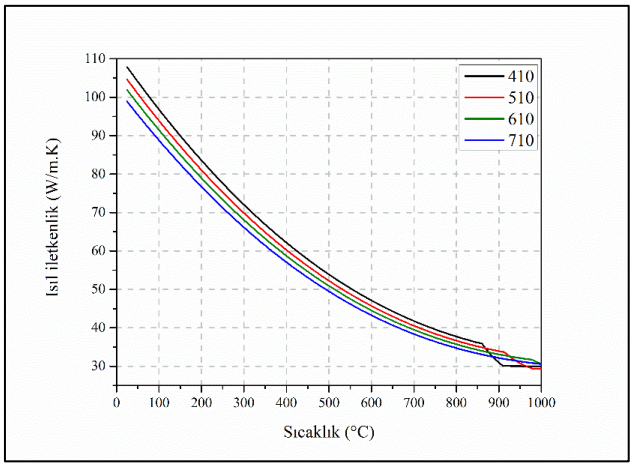
miktarlarında sıcaklık artışı ile artmaktadır. Silisyum miktarının ağ.-% 4 olduğu 410 ve 420 alaşımlarında ferrit fazının genleşme katsayısı 750 °C sıcaklığında azalmaya başlamakta ve 850 °C sıcaklığında son bulmaktadır. Silisyum miktarındaki artış ile bu değişim daha yüksek sıcaklıklara ötelenmektedir. Modelleme çalışmaları ile sadece ferrit fazının genleşebilirliği hesaplandığı için ferrit fazının östenit fazına dönüşmeye başladığı A_1 sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ısıl genleşme katsayılarında kırınım oluşmaktadır. W içeren alaşımların oda sıcaklığı ısıl genleşme katsayıları Nb içeren alaşımlara göre daha düşük olsa da (Şekil 5.37), sıcaklık artışı ile birlikte W içeren alaşımların ısıl genleşme katsayıları Nb içerenlere kıyasla daha fazla artış göstermektedir (Şekil 5.38a ve b).



(a) (b)

Şekil 5.38. (a) Nb ve (b) W içeren kompozisyonlarda Si miktarının fonksiyonu olarak ferrit fazının ısıl genleşmesinin sıcaklık ile değişimi

Alaşımlara ait ısıl iletkenlik değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak JMatPro yazılımı ile hesaplanmıştır. Ancak yazılımın dökme demirlerde W ile alaşımlandırma işlemini desteklememesi nedeniyle hesaplamalar sadece Nb içeren alaşımlar için gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.39'da verilmiştir. Alaşımların ısıl iletkenlik değerleri silisyum miktarındaki artış ile azalmaktadır. Ayrıca tüm alaşımların ısıl iletkenlik değerleri sıcaklıktaki artış ile azalarak alaşımların A_1 sıcaklıkları civarında kırınıma uğramaktadır.



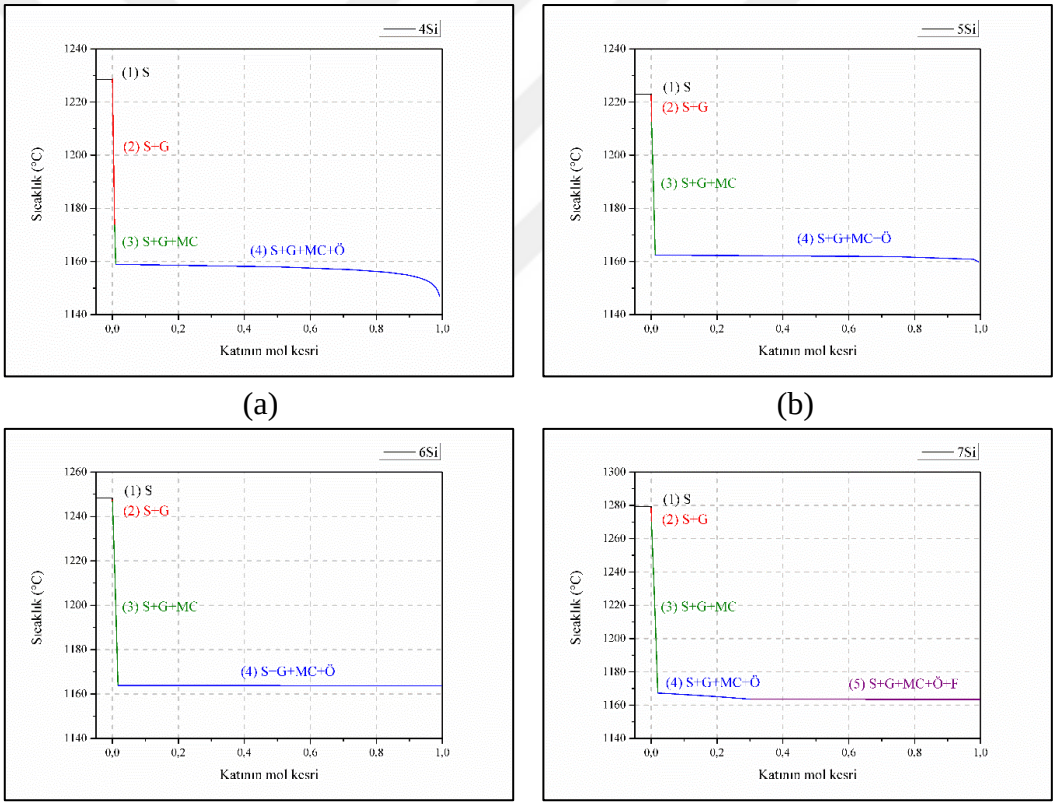
Şekil 5.39. Nb içeren kompozisyonlarda Si miktarının fonksiyonu olarak ısıl iletkenliğin sıcaklık ile değişimi

5.4.1.2. Katılaşma sıralamasının belirlenmesi

Geliştirilen kompozisyonların katılaşma davranışlarının belirlenmesi alaşımların dökülebilirliği ve mikroyapısal bileşen kontrolü açısından oldukça önemlidir. Thermo-Calc yazılımında Scheil modül kullanılarak gerçekleştirilen modellemeler ile katılaşmanın başladığı ve bittiği sıcaklıkların hesaplanması, alaşımların dökülebileceği sıcaklık aralığının belirlenmesini sağlamaktadır. Ayrıca, katılaşma sırasında oluşan fazların ve bu fazların oluştuğu sıcaklıkların tespit edilmesi ile de mikroyapısal bileşenlerin kontrolü için üretim sırasında gerekli adımların belirlenmesine olanak sağlanmaktadır. Örneğin, kompozisyonunda birincil karbür yapıcı Nb ve Ti gibi elementlerin bulunduğu alaşımlarda, birincil karbürlerin oluştuğu sıcaklık aralığının bilinmesi ile karbürlerin boyut ve dağılımının kontrolü için döküm parametreleri belirlenebilir.

Tez çalışması kapsamında geliştirilen alaşımların katılaşma davranışları, katılaşma sırasında oluşan fazlar ve oluştukları sıcaklıklar kapsamında modellenmiştir. Nb içeren alaşımlar için elde edilen katılaşma eğrileri Şekil 5.40'ta ve katılaşma sırasında elde edilen kritik sıcaklıklar Tablo 5.6'da verilmiştir. Tüm alaşımlarda katılaşma sıvıdan grafitin çekirdeklenmesi ile başlamaktadır. Kompozisyonların $C_{eş}$ değerleri birbirine yakın olduğu için katılaşmanın başladığı sıcaklıklar (T_L) birbirine yakın ancak silisyum miktarındaki artış ile 1229-1279 °C sıcaklıkları arasında değişmektedir (Tablo 5.6). Grafit dönüşümünün ardından sıvıdan MC karbür kristallenmekte ve 410, 510 ve 610 alaşımlarında katılaşma östenit dönüşümü ile

tamamlanmaktadır (Şekil 5.40a-c). Öte yandan 710 alaşımında ise katılaşma östenit dönüşümünden sonra sıvıdan ferritin kristallenmesinin ardından bitmektedir (Şekil 5.40d). Ancak bu reaksiyon oldukça dar bir sıcaklık aralığında (~1 °C) gerçekleşmekte olup pratik uygulamada ihmal edilebilir. Katılaşmanın bittiği sıcaklık (T_S), silisyum miktarının artması ile bir miktar artış göstermektedir ve bu sıcaklık 1148-1163 °C aralığında değişmektedir (Tablo 5.6). Alaşımların katılaşma aralıkları (T_L-T_S) dikkate alındığında, pratik döküm açısından dökülebilir aralıkta olduğu açıktır. Gonzales-Martinez ve arkadaşları ağ.-% 9 silisyum miktarına sahip alaşımın katılaşması sırasında sıvıdan sırasıyla grafit ve östenitin dönüşmesi yerine grafitten sonra sıvıdan ferritin kristallendiğini göstermişlerdir (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a).

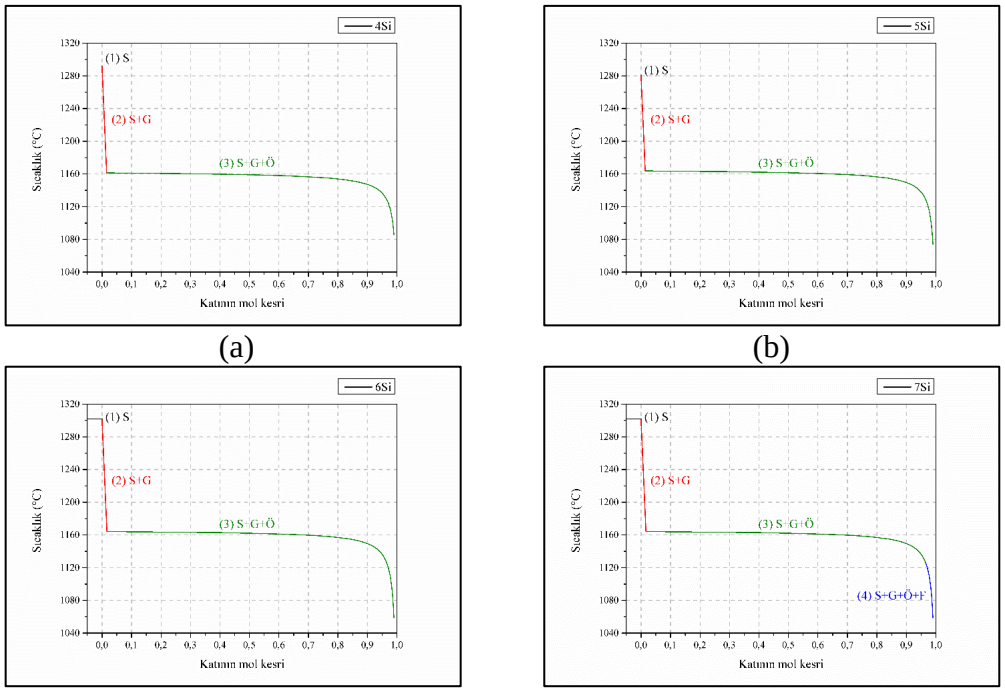


Şekil 5.40. Nb içeren kompozisyonlarda Si miktarının katılaşma sıralamasına etkisi; (a) 410, (b) 510, (c) 610 ve (d) 710

Tablo 5.6. Nb içeren kompozisyonların Si miktarına (ağ.-%) bağlı olarak değişen hesaplanmış katılaşma sıcaklıkları (°C).

Si miktarı	T_L	T_{S+G}	T_{S+G+MC}	$T_{S+G+MC+Ö}$	$T_{S+G+MC+Ö+F}$	T_S
4	1229	1229	1174	1160	-	1148
5	1223	1223	1212	1162	-	1160
6	1248	1248	1246	1164	-	1163
7	1279	1279	1270	1167	1164	1163

Kompozisyonlarında W içeren alaşımlara ait katılaşma eğrileri Şekil 5.41'de, faz dönüşüm sıcaklıkları ise Tablo 5.7'de verilmiştir. Nb içeren alaşımlara benzer olarak, W içeren alaşımlarda da katılaşma sıvıdan grafitin çekirdeklenmesi ile başlamaktadır. Likvidüs sıcaklıkları silisyum miktarındaki artış ile artarak 1230-1300 °C sıcaklıkları arasında değişmektedir (Tablo 5.7). Alaşımlardan 420, 520 ve 620 kompozisyonlarında olanlarda katılaşma sıvıdan östenitin dönüşmesi ile tamamlanırken (Şekil 5.41a-c), 720 alaşımında östenit fazının dönüşmesinden sonra sıvıdan ferrit fazının kristallenmesi ile tamamlanmaktadır (Şekil 5.41d). Nb içeren alaşımlardan farklı olarak, W içeren alaşımlarda sıvı fazdan birincil karbür çekirdeklenmesi gerçekleşmemektedir.



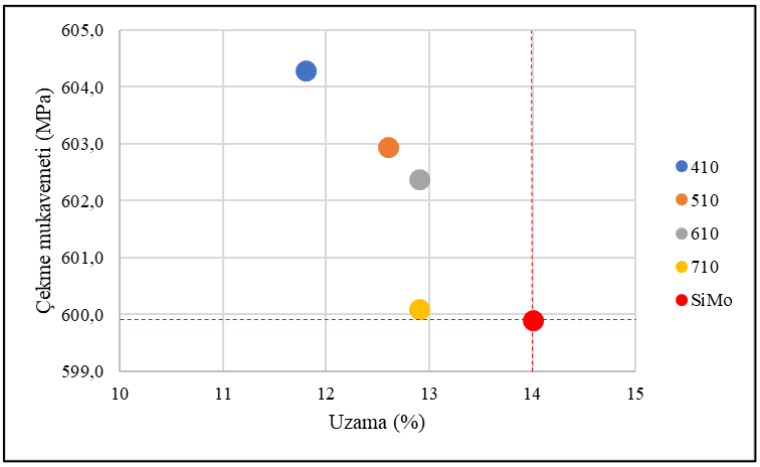
Şekil 5.41. W içeren kompozisyonlarda Si miktarının katılaşma sıralamasına etkisi; (a) 420, (b) 520, (c) 620 ve (d) 720

Tablo 5.7. W içeren kompozisyonların Si miktarına (ağ.-%) bağlı olarak değişen hesaplanmış katılaşma sıcaklıkları (°C)

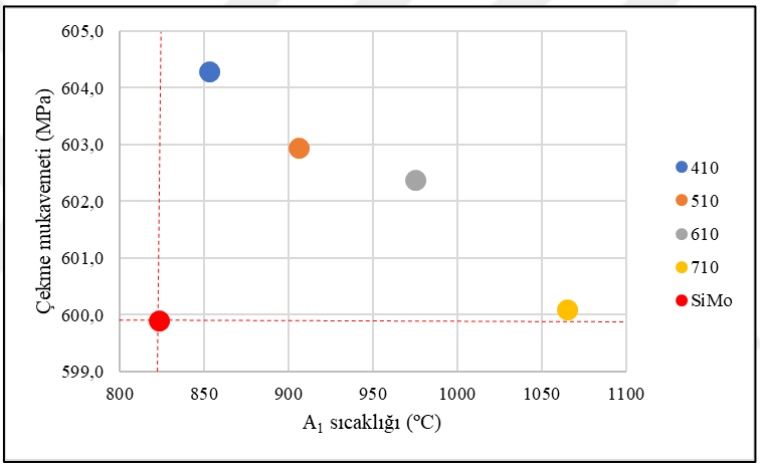
Si miktarı	T_L	T_{S+G}	$T_{S+G+Ö}$	$T_{S+G+Ö+F}$	T_S
4	1229	1229	1160	-	1148
5	1281	1281	1164	-	1074
6	1300	1300	1165	-	1054
7	1302	1302	1164	1125	1058

5.4.1.3. Mekanik davranışlarının modellenmesi

Tez çalışması kapsamında, geliştirilen alaşımların mekanik modellemesi JmatPro yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Yazılımın dökme demire ait veritabanı Nb ile alaşımlandırma işlemi için hesaplamalar yapılmasını mümkün kılarken, W ile alaşımlandırma seçeneği sunmamıştır. Bu nedenle mekanik modelleme çalışmaları sadece Nb içeren alaşım serileri için gerçekleştirilebilmiştir. İlgili veri tabanı, hesaplama çalışmaları sırasında grafitin boyutu ve morfolojisi ile ferrit fazı tane boyutu gibi bilgilerin girilmesine olanak vermemiştir. Modelleme çalışmaları ile alaşımların çekme mukavemetleri, % uzama değerleri ve elastik modül verileri elde edilmiştir. Geliştirilen alaşımlarda silisyum miktarındaki artış ile değişen çekme mukavemeti ve uzama değerlerini gösteren diyagram Şekil 5.42'de verilmiştir. Elde edilen veriler, referans malzeme olarak kabul edilen SiMo dökme demir verileri ile karşılaştırılmıştır. SiMo alaşımına ait veriler (mukavemet ve uzama), diyagramda kırmızı kesikli çizgiler ile işaretlenmiştir. Elde edilen verilere göre, geliştirilen alaşımların çekme mukavemetleri birbirlerine yakın ve SiMo alaşımından yüksek değerde, uzama değerleri ise SiMo alaşımından daha düşük değerdedir. Alaşımların çekme mukavemetleri, silisyum miktarındaki artış ile azalırken, uzama değerleri artmaktadır (Şekil 5.42). Alaşımların çekme mukavemetlerindeki değişim hesaplanan A_1 sıcaklıkları ile de karşılaştırılmış ve elde edilen diyagram Şekil 5.43'te verilmiştir. İlgili diyagrama göre göre silisyum miktarı arttıkça, çekme mukavemeti azalmakta ancak A_1 sıcaklığı artmaktadır. Çekme mukavemetindeki azalışın oldukça düşük değerde olmasına karşılık A_1 sıcaklığındaki artış oldukça yüksektir. Alaşımlara ait değerler SiMo dökme demir ile karşılaştırıldığında, tüm alaşımların A_1 sıcaklıkları ve çekme mukavametlerinin SiMo alaşımına göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

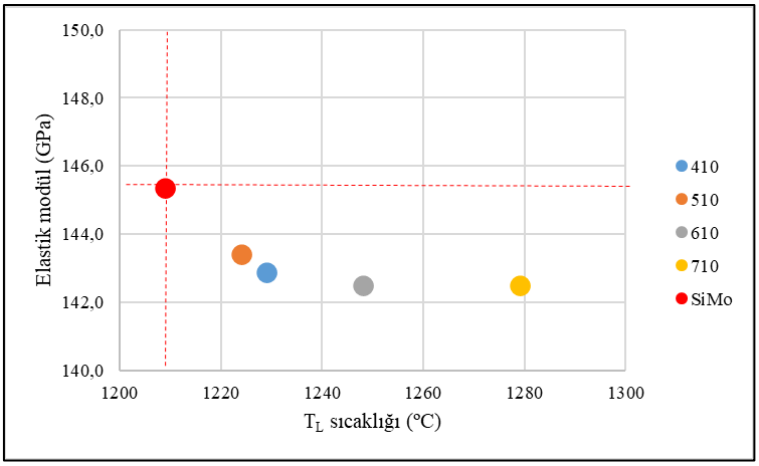


Şekil 5.42. Alaşımlara ait hesaplanan çekme mukavemeti-uzama değerleri



Şekil 5.43. Alaşımlara ait hesaplanan çekme mukavemeti- A_1 sıcaklık ilişkisi

Modelleme çalışmaları elde edilen alaşımlara ait elastik modül değerleri likvidüs sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Şekil 5.44'te verilmiştir. Bilindiği üzere elastik modül atomlar arası bağ kuvvetinin artışı ile artarken, bu bağ kuvveti aynı zamanda ergime için gerekli enerji miktarını da belirler. Bu nedenle yüksek elastik modüle sahip malzemelerin yüksek ergime sıcaklığı olması beklenir. Ancak hesaplama çalışmaları sonucunda ergime sıcaklığı ile elastik modül arasında böyle bir ilişki elde edilememiştir. Geliştirilen alaşımların likvidüs sıcaklıkları SiMo alaşımından yüksek değerde olup elastik modül değerleri oldukça yakındır.



Şekil 5.44. Alaşımlara ait hesaplanan elastik modül-likvidüs sıcaklık ilişkisi

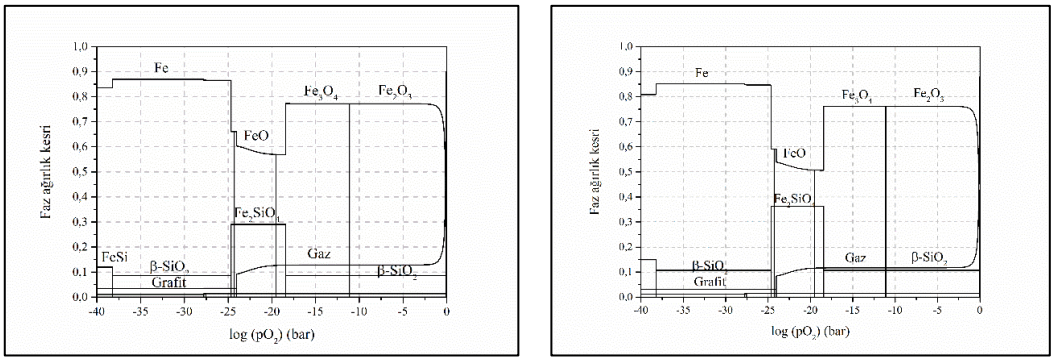
5.4.1.4. Oksidasyon davranışlarının modellenmesi

Tez çalışması kapsamında, geliştirilen alaşımların oksijen atmosferindeki oksidasyon davranışları Thermo-Calc yazılımı ile modellenmiştir. Modelleme çalışmaları ile 750 ve 850 °C sıcaklıklarda 0 ile -40 log(pO_2) aralığında oluşabilen oksit esaslı fazlar hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar kullanılarak, Nb ve W içeren alaşımların oksidasyon davranışı artan silisyum miktarına ve değişken sıcaklığa bağlı olarak irdelenmiştir.

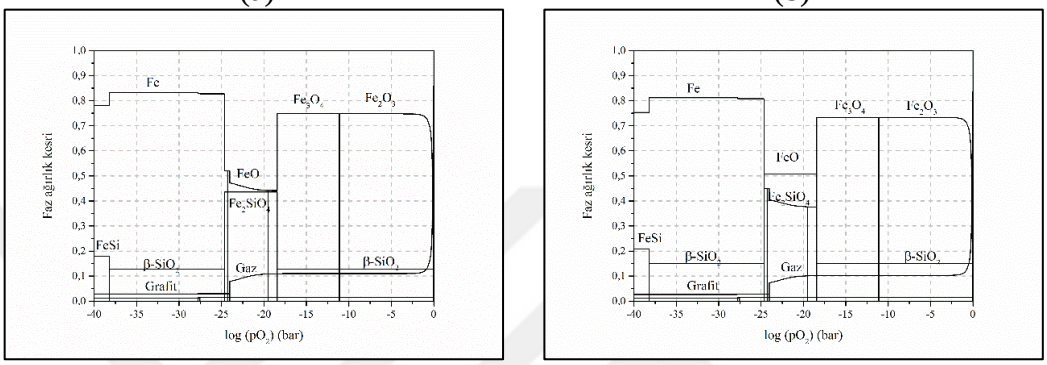
Bilindiği üzere silisyum sünek dökme demir kompozisyonunda yer alan temel alaşım elementlerindendir. Dökme demirlerin mikroyapısal ve mekanik özellikleri üzerine olan etkilerinin yanı sıra silisyum yüksek sıcaklıkta oluşturduğu silisyumca zengin oksit yapısı ile dökme demirlerin oksidasyon direncinin geliştirilmesini desteklemektedir. Ancak konvansiyonel sünek dökme demirlerin kompozisyonundaki miktarı oksidasyon direncinin geliştirilmesinde yetersiz kalmaktadır. Dökme demir kompozisyonlarında silisyum miktarının arttırılması ile koruyucu oksit tabaka oluşumu desteklenmekte ve alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon dirençleri geliştirilebilmektedir (Mendez ve diğ., 2019; Ekström ve diğ., 2013; Ibrahim ve diğ., 2017a; Liu ve diğ., 2013; Ebel ve diğ., 2018).

Şekil 5.45'te Nb içeren alaşımların 750 °C sıcaklıkta farklı kısmi oksijen basınçlarında yüzeylerinde oluşturacakları oksit fazları verilmiştir. İlgili diyagramlar; (i) reaksiyona girmeyerek herhangi bir oksit oluşumuna neden olmayan

serbest oksijen gazının bulunduğunu, (ii) matriks bileşeni olmadığı halde ilgili sıcaklık ve basınç koşulunda FeSi gibi bir bileşenin oluşacağını, (iii) alaşımın demir esaslı olmasından dolayı FeO (vüstit), Fe_3O_4 (manyetit) ve Fe_2O_3 (hematit) gibi esas oksit bileşenlerinin var olduğunu, (iv) kompozisyonda silisyumun yer almasından dolayı Fe_2SiO_4 (fayalit) gibi tipik Fe-Si oksit formunun ve β-SiO_2 gibi silisyum oksitin yer aldığını, (v) matriks bileşenleri olarak Fe ve grafitin yer aldığını göstermektedir. Bilindiği üzere, oksit fazının dengede olduğu oksijen kısmi basıncı, fazın oluşum sırasını belirler. Daha düşük oksijen kısmi basıncında dengede olan oksit fazları metal yüzeyine daha yakın konumda (iç katmanda) oluşur (Ekström ve diğ., 2013). Bu nedenle alaşımlarda, daha düşük oksijen kısmi basıncında dengede olan FeO ve Fe_2SiO_4 oksit fazları, oksit tabakasının iç katmanını oluştururken, dış katman ise Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 oksit yapılarından oluşur. Alaşım kompozisyonlarında silisyum miktarının artması ile bu sıralama değişmemekte ancak silisyumca zengin Fe_2SiO_4 fazının miktarı artarken FeO fazının miktarı azalmaktadır. Bu durumda silisyum miktarındaki artış ile iç tabakada daha kararlı ve oksidasyona karşı daha dirençli fayalit tabakası aktif olmaktadır. Ayrıca elde edilen tüm oksit fazları içinde en kararlı oksit olan β-SiO_2 fazının miktarı silisyum miktarının artması ile artış göstermektedir. Silisyum artışı ile iç tabakada metal-oksit arayüzeyinde β-SiO_2 fazının oluşumu mümkün olabilecektir (Şekil 5.45). Nb içeren alaşım kompozisyonları için sıcaklığın 850 °C olması ile elde edilen oksidasyon faz diyagramları Şekil 5.46'da verilmiştir. 750 °C sıcaklık için elde edilen verilere benzer olarak 850 °C sıcaklıkta da ana oksit yapıları iç katmanda FeO ve Fe_2SiO_4, dış katmanda ise Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 fazlarından oluşmaktadır ve silisyum miktarındaki artış ile Fe_2SiO_4 miktarı artmaktadır. Sıcaklığın artması ile oksit fazları daha yüksek oksijen kısmi basıncı değerlerinde oluşmaktadır ayrıca tüm kompozisyonlarda düşük oksijen kısmi basınç değerlerinde oksijen miktarının az olması nedeniyle oksit oluşumlarının azaldığı ancak sıcaklık nedeniyle grafitin çözündüğü ve Fe_3C çökelmesinin gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.46).

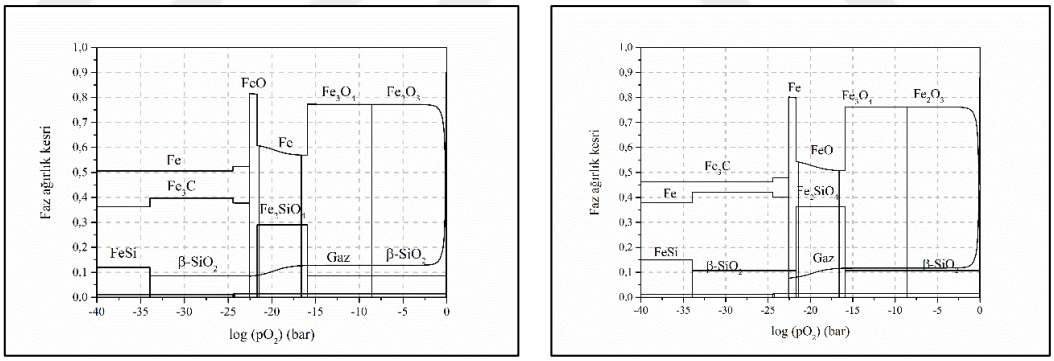


(a) (b)

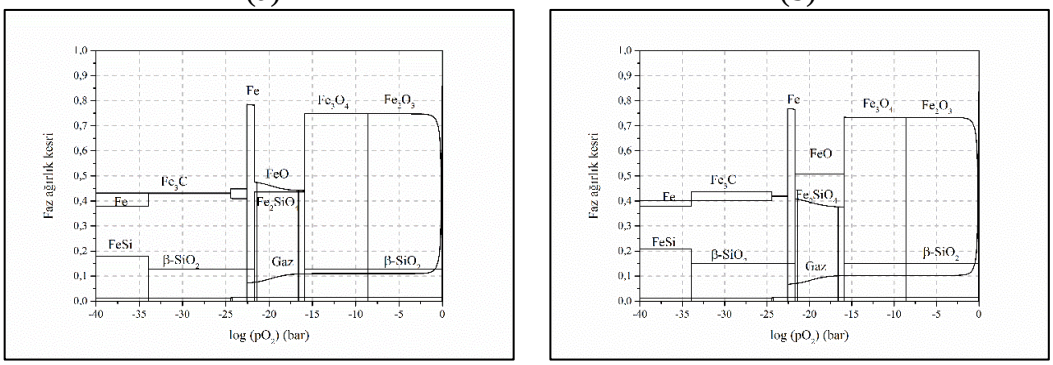


(c) (d)

Şekil 5.45. 750 °C sıcaklık için (a) 410, (b) 510 (c) 610 ve (d) 710 alaşımlarına ait oksidasyon faz diyagramları



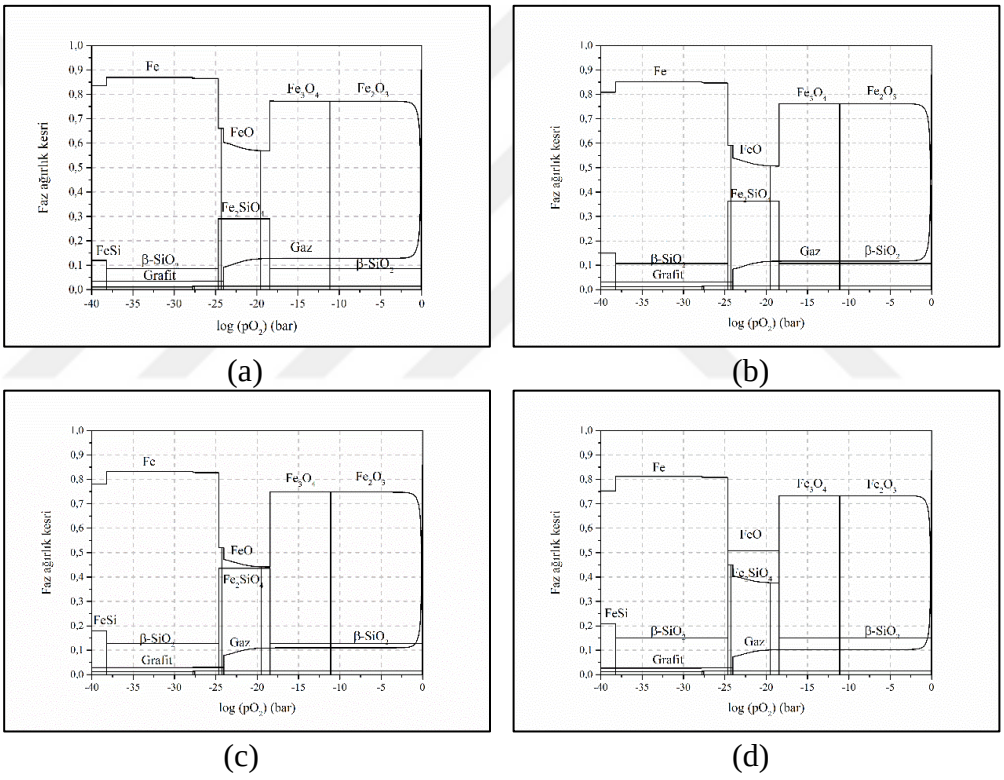
(a) (b)



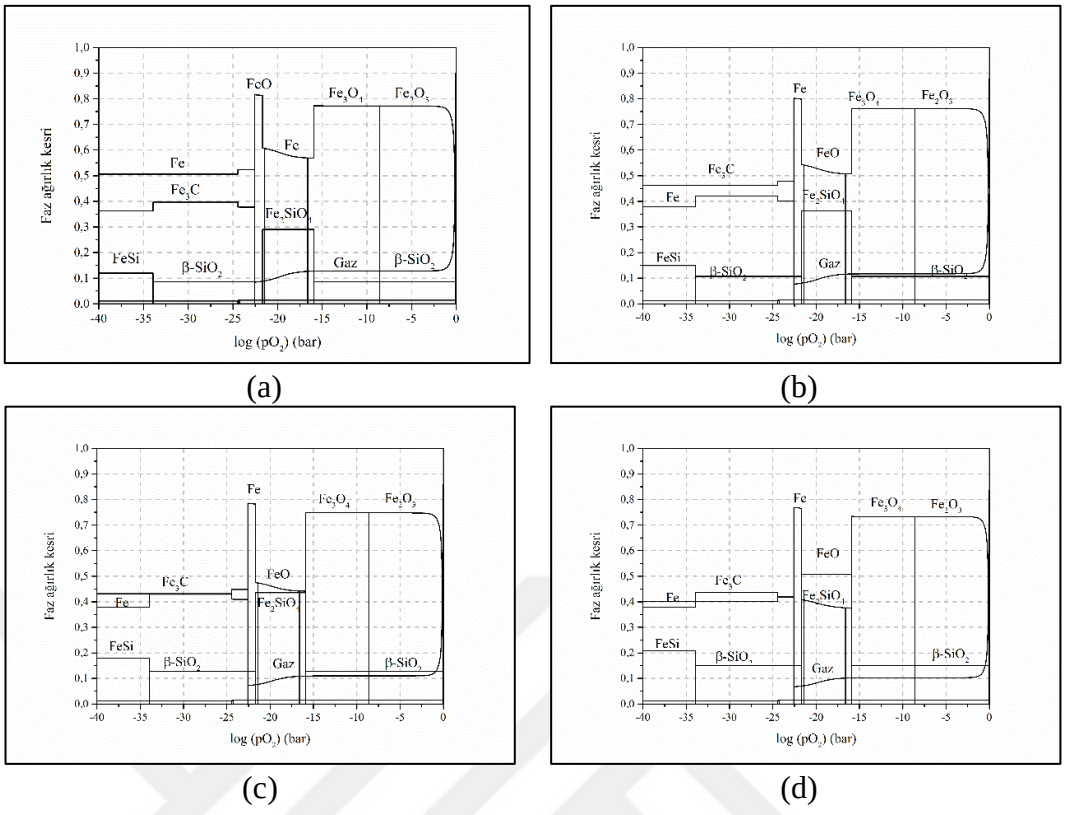
(c) (d)

Şekil 5.46. 850 °C sıcaklık için (a) 410, (b) 510 (c) 610 ve (d) 710 alaşımlarına ait oksidasyon faz diyagramları.

W içeren alaşım kompozisyonları için elde edilen oksidasyon faz diyagramları 750 °C sıcaklık için Şekil 5.47'de ve 850 °C sıcaklık için Şekil 5.48'de verilmiştir. Hesaplamada kullanılan alaşım kompozisyonlarının tungsten ve niyobyum içeren alaşımlar için aynı olması nedeniyle, elde edilen veriler birbirine oldukça benzerdir. Her iki sıcaklık değerinde alaşım yüzeyinde oluşan oksit tabakası iç katmanda FeO ve Fe_2SiO_4, dış katmanda ise Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 fazlarını içermektedir. Alaşım kompozisyonunda artan silisyum miktarı ile Fe_2SiO_4 fazının miktarı artmakta ve alaşımların oksidasyon direncini arttırmaktadır (Şekil 5.47 ve 48). Ayrıca, sıcaklığın 850 °C olması ile düşük oksijen kısmi basıncı değerlerinde grafitin çözündüğü ve Fe_3C fazının oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.48).



Şekil 5.47. 750 °C sıcaklık için (a) 420, (b) 520 (c) 620 ve (d) 720 alaşımlarına ait oksidasyon faz diyagramları.



Şekil 5.48. 850 °C sıcaklık için (a) 420, (b) 520 (c) 620 ve (d) 720 alaşımlarına ait oksidasyon faz diyagramları

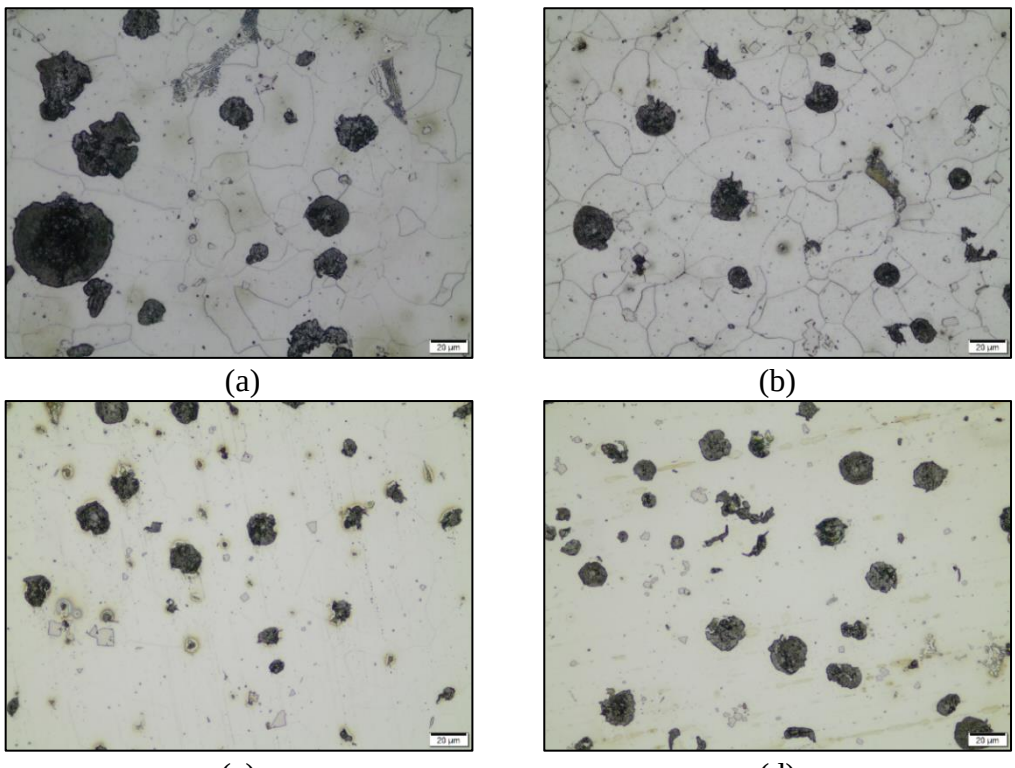
5.4.2. Karakterizasyon verilerinin değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında termodinamik modelleme çalışmaları ile geliştirilen alaşımlar, kum kalıba döküm yöntemi ile üretilmiş olup elde edilen alaşımların mikroyapısal, termal ve mekanik karakterizasyonları yapılmıştır. Bu bölümde, silisyum miktarının geliştirilen alaşımların özellikleri üzerine etkisi deneysel çalışma sonuçları ile değerlendirilmiştir.

5.4.2.1. Mikroyapısal karakterizasyon

Tez çalışması kapsamında, silisyum miktarının alaşımların mikroyapısal özelliklerine olan etkisi karakterizasyon çalışmaları ile incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Niyobyum içeren alaşımlara ait IM görüntüleri Şekil 5.49'da verilmiştir. Alaşımların mikroyapıları temel olarak matriks fazına gömülü küresel grafitlerden ve fasetli çökeltilerden oluşmaktadır. Ancak 410 ve 510 alaşımlarında kısmen perlitik bölgelerin var olduğu ve bu bölgelerin ortasında karbür çökeltisinin yer aldığı görülmektedir (Şekil 5.49a ve b). Perlitik bileşenler 610 ile 710 alaşım mikroyapılarında bulunmaz iken alaşımların mikroyapılarında 410 ve 510

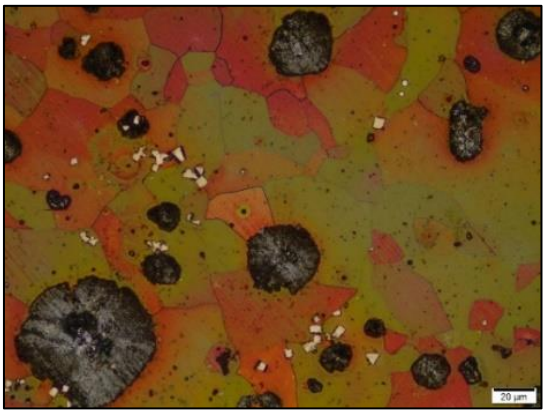
alaşımlarında yer alan perlitik bölgelerin ortasında bulunan çökeltinin morfolojisine benzer çökeltilerin var olduğu görülmektedir (Şekil 5.49c ve d). Yapılan çalışmalar, küresel grafitli dökme demirlerin katılaşması sırasında silisyumun hücresel büyüme boyunca ters segrege olarak hücre sınırlarında azaldığını, manganın ise hücre sınırlarına doğru segrege olduğunu göstermiştir (Alhussein ve diğ., 2014; Lacaze, 1999). Bilindiği üzere silisyum, sementit çökelmesini geciktirirken, mangan sementit kristal kafesinde yer almakta ve ötektoid dönüşüm sırasında lokal olarak sementit çökelmesini desteklemektedir (Delagnes ve diğ., 2005). Elementlerin segregasyon hareketleri 410 ve 510 alaşımlarında hücre sınırlarında sementit çökelmesini desteklemektedir (Şekil 49a ve b). Ancak silisyum miktarının ağ.-% 6 ve 7 değerine ulaştığı 610 ve 710 alaşımlarında tüm hücre boyunca çözünen silisyum miktarının artması, hücre sınırlarında sementit çökelmesini engellemiştir. Verilen mikroyapı görüntülerinde kontrast farkı fasetli çökeltilerin net ayırt edilebilmesi için yeterli değildir. Bu nedenle renkli dağlama ile elde edilen 410 alaşımına ait örnek bir IM görüntüsü Şekil 5.50'de verilmiştir. Alaşımın mikroyapısında koyu kontrastlı küresel grafitlerin yanında aydınlık kontrastlı fasetli çökeltiler net olarak ayırt edilebilmektedir.



(a) (b)

(c) (d)

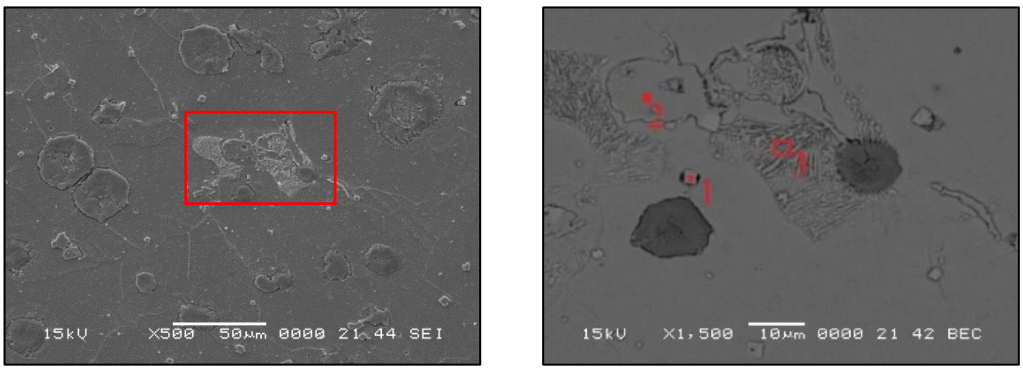
Şekil 5.49. (a) 410, (b) 510 (c) 610 ve (d) 710 alaşımlarının IM görüntüleri



Şekil 5.50. 410 alaşımının renkli dağlanmış konumuna ait IM mikroyapı görüntüsü

Alaşımların mikroyapılarında bulunan bileşenlerin tanımlanabilmesi için 410 ve 710 alaşımları temel alınmış ve bu alaşımların mikroyapıları SEM/EDS çalışmaları ile incelenmiştir. 410 alaşımına ait topografik ve materyal kontrast kullanılarak elde edilmiş SEM görüntüleri Şekil 5.51'de verilmiştir. Alaşım mikroyapısında ferritik matrikste bulunan grafitler, hücre sınırlarında dönüşmüş perlitik yapılar ve bu yapıların ortasında yer alan çökeltiler ile fasetli çökeltiler farklı kontrastları sayesinde ayırt edilebilmektedir (Şekil 5.51a). Mikroyapıda bulunan çökeltilerin tanımlanabilmesi için Şekil 5.51b'de verilen görüntü üzerinde işaretlenmiş "1", "2" ve "3" nolu bölgelerde EDS analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler ise Tablo 5.8'de verilmiştir. Tabloda verilen "1" nolu analiz noktasına ait EDS sonucu mikroyapılarda yer alan fasetli çökeltileri niyobyumca zengin MC tipi karbürler olduğunu göstermektedir. Niyobyum ile modifiye edilmiş küresel grafitli dökme demirler üzerine yapılmış çalışmalar, niyobyumun fasetli (poligonal) primer MC tipi karbürler oluşturduğunu göstermiştir (Souza ve diğ., 2014; Chen ve diğ., 2017). Perlitik yapıların ortasında yer alan çökelti "2" nolu analiz noktasıdır ve EDS sonucuna göre ötektik dönüşümün sonucunda oluşmuş demirce zengin $(Fe,Cr)_{2,7}C$ stokiyometresine sahip M_3C karbürüdür. Analiz sonucunda yer alan kromun varlığı, döküm ocağından katışkı olarak alaşım kompozisyonuna karışması ile açıklanabilmektedir. Bilindiği üzere M_3C karbür, dökme demirlerde ötektik dönüşüm sonucu sıvıdan dönüşen östenit ve karbürden oluşan ledeburitik yapıda yer alabilmektedir (Laird ve diğ., 1991; Randle ve Laird, 1993; Schön ve Sinatora, 1998; Bedolla-Jacuinde ve diğ., 2013; Feng ve diğ., 2016). Niyobyum içeren alaşımların katılaşmasının hesaplandığı Scheil simülasyonu, alaşımların katılaşmasının grafit ile başladığını, sonrasında MC

tipi karbürlerin çökeldiğini ve nihai olarak östenit dönüşümünün gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 5.40). Simülasyonda katılaşma sırasında M_3C karbür çökelmesi görülmemiştir. Ancak döküm koşullarında katılaşan tüm hacimde benzer termodinamik denge koşullarının oluşması oldukça zordur. Katılaşan hacmin kompozisyonunun heterojen olması ya da segregasyonların oluşması, hesaplanamayan lokal dengenin kurulmasına neden olabilmektedir. Katılaşma sırasında, Fe, C ve Nb, W, Cr gibi karbür yapıcı elementlerin pozitif segregasyonu sonucu, östenit sıvı arayüzeyi (hücre sınırları) bu elementlerce oldukça zengin hale gelir ve ötektik dönüşüm gerçekleşerek sıvıdan östenit ve karbürden oluşan ledeburitik yapı oluşur (Schön ve Sinatora, 1998; Bedolla-Jacuinde ve diğ., 2013). Niyobyum içeren alaşımların katılaşmasında da nihai olarak sıvıdan östenitin dönüşmesi sırasında lokal olarak ötektik dönüşüm gerçekleşmiş ve sıvı östenit+M_3C karbür bileşenlerinden oluşan ledeburitik yapıya dönüşmüştür. Katılaşma sonrası soğumanın devam etmesi ile ledeburitik yapıda yer alan östenit, ötektoid reaksiyon ile birlikte perlite dönüşmüştür. Tablo 5.8'de verilen "3" nolu analiz noktasına ait EDS sonucu perlitik yapının varlığını göstermektedir. Mikroyapıda hücre sınırlarında yer alan karbür ve etrafını çevreleyen perlitik yapı ötektik ve ötektoid dönüşümlerin ürünü olarak oluşmaktadır (Şekil 5.51).



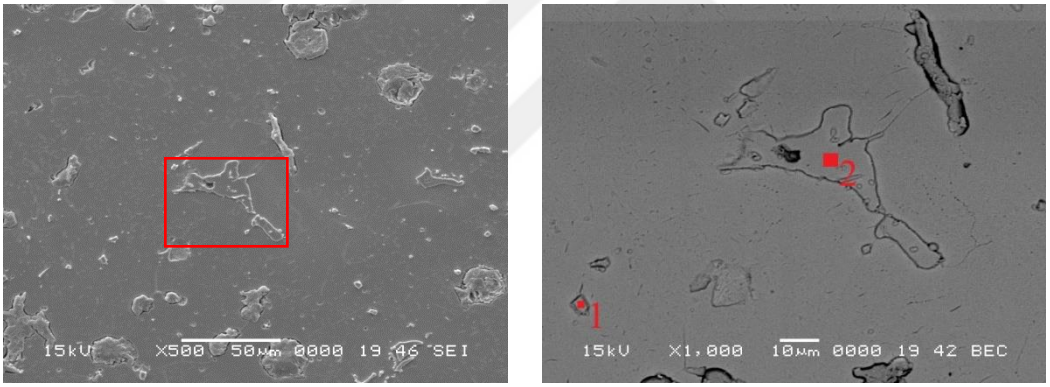
(a) (b)

Şekil 5.51. 410 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri; (a) topografik kontrast ve (b) materyal kontrast

Tablo 5.8. 410 alaşımı için analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	C	Nb	Fe	Si	Mn	Cr
1	6,44	90,84	2,28	0,10	0,11	-
2	19,17	-	77,70	0,99	0,94	1,20
3	11,06	41,77	43,02	2,32	0,97	0,70

710 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.52'de verilmiştir. Alaşım mikroyapısı 410 alaşımına benzer olarak matrikste yer alan grafit ile fasetli çökeltilerden ve hücre sınırlarında yer alan karbürlerden oluşmaktadır. Ancak hücre sınırlarında yer alan karbürlerin etrafında perlitik yapılar bulunmamaktadır. Matrikste ve hücre sınırında yer alan karbürlerin bileşenlerin belirlenebilmesi için Şekil 5.52b'de verilen mikroyapıda "1" ve "2" nolu bölgelerde yer alan bileşenlerin EDS analizleri yapılmış ve sonuçları Tablo 5.9'da verilmiştir. EDS analizlerine göre "1" nolu noktada yer alan fasetli çökelti MC tipi NbC, "2" nolu nokta yer alan çökelti ise Fe_3C karbürdür. 410 alaşımına benzer olarak hücre sınırlarında yer alan Fe_3C karbürü, alaşım elementlerinin segregasyonu sonucu ötektik dönüşüm ürünü olarak çökelmiştir. Alaşım kompozisyonunda silisyum miktarının fazla olması, hücre sınırlarında ötektoid dönüşüm sonucu perlitik yapının oluşmasını engellemiştir.



(a) (b)

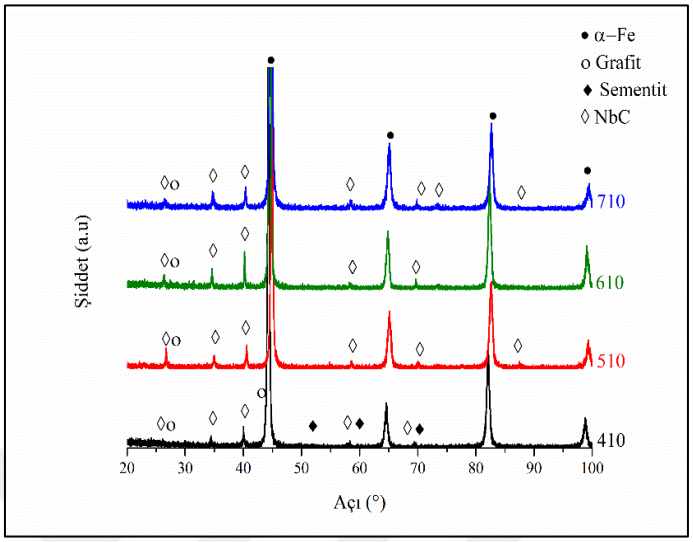
Şekil 5.52. 710 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri; (a) topografik kontrast ve (b) materyal kontrast

Tablo 5.9. 710 alaşımı için analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	C	Nb	Fe	Si	Mn	Cr
1	6,58	90,84	2,08	0,14	0,10	-
2	8,69	44,23	45,63	1,29	1,16	-

EDS analizleri 410 ve 710 alaşımları temel alınarak yapılmış olsa da tüm alaşımların mikroyapısal bileşenleri XRD çalışmaları ile analiz edilmiş ve elde edilen XRD sonuçları Şekil 5.53'te verilmiştir. Tüm alaşımlar ferritik matrikse, grafit ve NbC çökeltilerine sahiptir. Özellikle 410 ve 510 alaşımlarında düşük şiddette olsa da

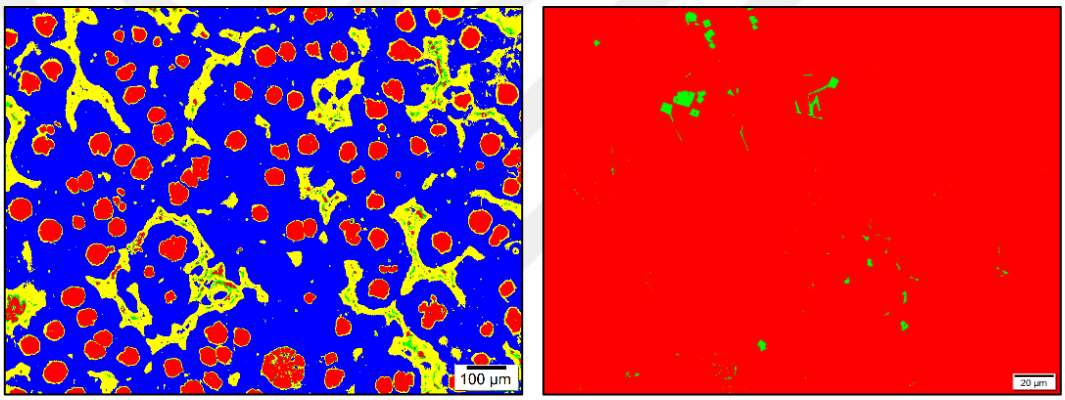
sementit piki görülmektedir. Elde edilen sonuçlar alaşımların termodinamik modelleme sonucu hesaplanan mikroyapısal bileşenlere (Şekil 5.33) sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.53. 410, 510, 610 ve 710 alaşımlarına ait XRD sonuçları

Mikroyapısal bileşenlerin tanımlanmasının ardından alaşımların sahip olduğu fazların miktarları görüntü analiz yöntemleri ile hesaplanmıştır. Görüntü analiz çalışmalarında grafit ve NbC miktarları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen görüntülere örnek olarak 410 alaşımına ait IM görüntüleri Şekil 5.54'te verilmiştir. Tüm alaşımlara ait görüntü analizi sonuçları ise Tablo 5.10'da gösterilmiştir. Alaşımlarda silisyum miktarındaki artışın grafit miktarını azalttığı görülmektedir (Şekil 5.55). Yapılan çalışmalar, silisyumun grafit kristalinde yer alarak çekirdeklenmesini desteklediğini ve silisyum miktarındaki artışın grafit nodül sayısını arttırdığını (Torre ve diğ., 2016; Baer, 2019) ayrıca grafit miktarı ile morfolojisinin soğuma hızına bağlı olduğunu göstermiştir (Bauer ve diğ., 2018). Soğuma hızının azalması, katılaşma sırasında östenitin grafiti daha yavaş çevrelemesine ve böylece çekirdeklenen grafitin büyümesini engelleyerek matriksteki grafit miktarının azalmasına ve küresel morfolojisinin bozulmasına yol açmaktadır (Tablo 5.11). Silisyum miktarının optimum değeri (maksimum ağ.-% 5) aşması sonucu soğuma hızına bağlı olarak gerçekleşen bu etki daha belirgin olmaktadır. Thermo-Calc hesaplamaları da silisyum miktarındaki artışın grafit miktarını azalttığını göstermiştir (Şekil 5.36). Tüm alaşımlarda Nb miktarı

değişmediği için matrikste yer alan NbC miktarı birbirine yakındır. Mikroyapılarda bölgesel olarak bulunan perlitik yapılar ise silisyum miktarındaki artış ile azalmakta ve 610 ile 710 alaşımlarında perlitik yapı görülmemektedir (Tablo 5.10). Bilindiği üzere katılaşma sırasında demir, karbon ve mangan pozitif segrege olmakta ve hücre sınırlarında miktarları artmakta ancak silisyum ters segrege olması nedeni ile hücre sınırlarıda miktarı azalmaktadır. Elementlerin bu segregasyon davranışları, katılaşma sonrası soğumanın devam etmesi ile ötektoid reaksiyon sonucu hücre sınırlarında sementit çökelmesini desteklemektedir. Silisyumun ağ.-% 6 miktarına ulaşması sonucunda, ters segregasyon hareketine rağmen, hücre sınırlarında çözünen miktarının sementit çökelmesini engelleyecek kadar yüksek olduğunu göstermektedir (Tablo 5.10).

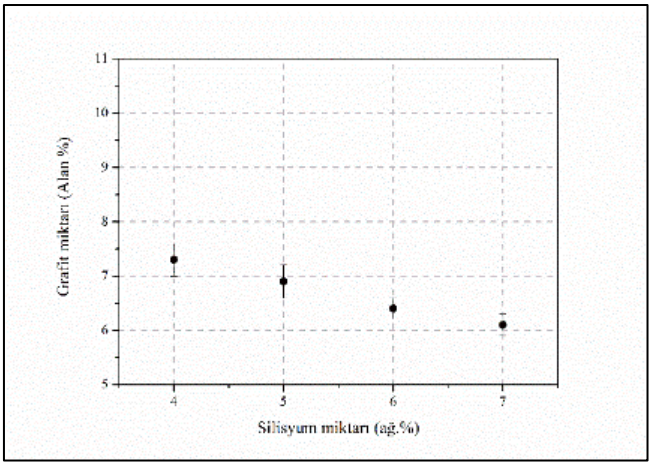


(a) (b)

Şekil 5.54. (a) Grafit ve (b) NbC miktarının belirlenmesi için görüntü analizi yapılmış 410 alaşımına ait örnek IM mikroyapı görüntüleri

Tablo 5.10. Görüntü analiz çalışmaları ile belirlenen alaşımlara ait faz miktarları (Alan %)

Alaşım	Grafit	NbC Karbür	Perlit
410	7,3 ± 0,3	1,05 ± 0,06	0,05 ± 0,010
510	6,9 ± 0,3	1,12 ± 0,04	0,02 ± 0,005
610	6,4 ± 0,4	1,08 ± 0,08	-
710	6,1 ± 0,2	1,10 ± 0,05	-

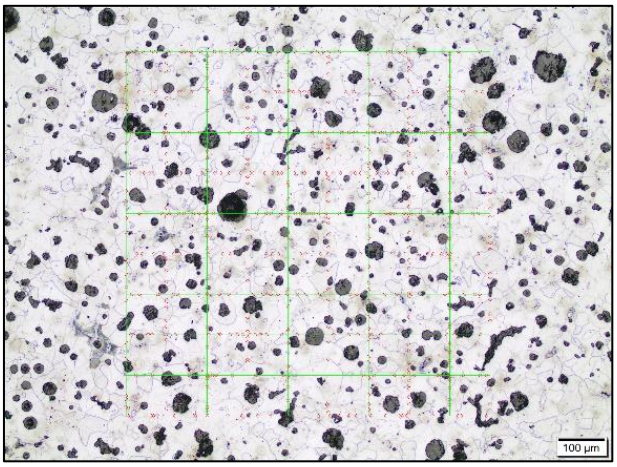


Şekil 5.55. Nb içeren alaşımlarda grafit miktarının silisyum ilavesi ile değişimi

Tablo 5.11. Östenitin grafiti çevrelemesi ile grafit morfolojisi arasındaki ilişki (Zhou ve diğ., 1987; Bauer ve diğ., 2018)

Östenitin çevrelemesi	Grafit oluşum prosesi	Grafit morfolojisi
Hızlı çevreleme		
Yavaş çevreleme		
Çevrelememe		

Matriks fazı olan ferritin ortalama tane boyutu görüntü analizi yöntemi ile belirlenmiştir. Tane boyut ölçümünün gerçekleştirildiği 410 alaşımına ait bir IM görüntüsü örnek olarak Şekil 5.56'da verilmiş ve tüm alaşımlara ait sonuçlar Tablo 5.12'de paylaşılmıştır. Tüm alaşımlara ait ferrit tane boyutu ortalama 23-31 µm aralığında olup silisyum miktarındaki artış ile belirgin bir değişim göstermemektedir. Benzer şekilde, Alhussein ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada silisyum miktarının ağ.-% 3,8 değerinden ağ.-% 5,7 değerine arttırıldığı küresel grafitli dökme demirlerde ferrit tane boyutunda değişim gözlenmemiştir (Alhussein ve diğ., 2014).

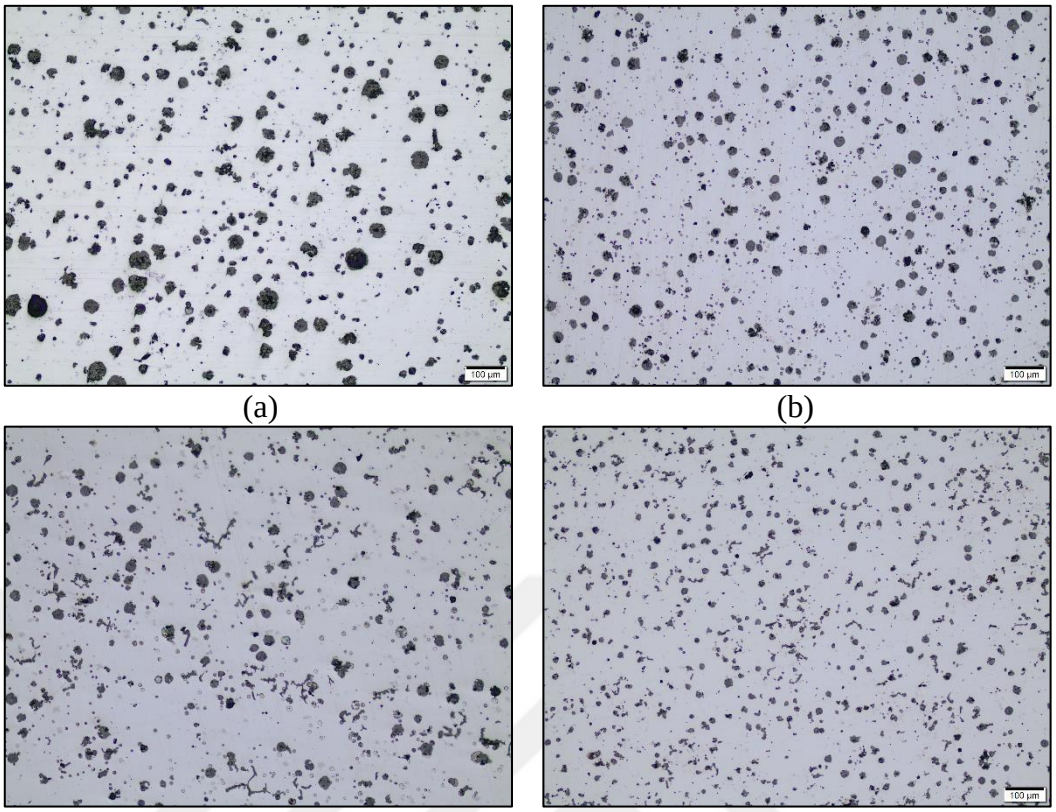


Şekil 5.56. Tane boyutu ölçümü gerçekleştirilmiş 410 alaşımına ait IM görüntüsü

Tablo 5.12. Niyobyum içeren alaşımların ferrit tane boyutu

Alaşım	Tane boyutu (µm)
410	24,3 ± 0,5
510	25,3 ± 0,6
610	23,3 ± 0,5
710	31,1 ± 0,3

Alaşımların grafit morfolojileri de DIN EN ISO 945-2 standardına göre sınıflandırılmış ve silisyum miktarındaki artış sonucu grafit morfolojilerindeki değişim değerlendirilmiştir. Şekil 5.57'de alaşımlara ait görüntü analizinde kullanılan parlatılmış konum IM görüntüleri verilmiştir. Kullanılan standart, grafit morfolojilerini; vermiküler (III), kısmi küresel (V), küresel (VI) ve sınıflandırılamayan (diğer) olarak belirtmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.13'de verilmiştir. Tüm alaşımlarda kısmi küresel grafit morfolojisi baskın olsa da, silisyum miktarının artması ile vermiküler morfolojinin (III) arttığı ve küreselliğin (V ve VI) azaldığı görülmektedir. Yapılan çalışmalar, silisyum miktarındaki artışın soğuma hızını azaltarak grafitin küreselliğinin azalmasına ve vermiküler grafit miktarının artmasına yol açtığını göstermiştir (Sertucha ve diğ., 2009; Torre ve diğ., 2016; Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a; Bauer ve diğ., 2018, Baer, 2019).

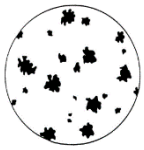
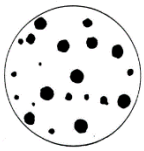


(a) (b)

(c) (d)

Şekil 5.57. (a) 410, (b) 510 (c) 610 ve (d)710 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri

Tablo 5.13. Nb içeren alaşımlarda grafit morfolojisinin silisyum miktarına bağlı olarak değişimi

Si miktarı	III 	V 	VI 	Diğer
4	11,3	54,1	28,8	5,7
5	12,1	53,6	31,0	3,2
6	21,1	49,9	21,9	7,1
7	20,8	49,3	23,4	6,5

Ötektik üstü küresel dökme demirlerin katılaşması grafitin sıvıdan çekirdeklenmesi ile başlamaktadır. Katılaşma sırasında grafitin büyümesi karbonun sıvıdan difüze olması ile gerçekleşir. Soğumanın devam etmesi ile grafit küreleri sıvıdan çekirdeklenen östenit ile çevrelenir. Östenit tarafından çevrelenen grafitin büyümesi

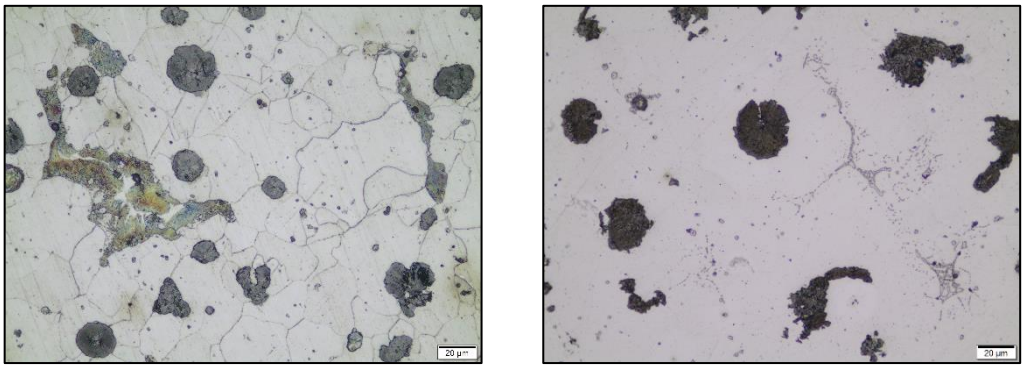
için, karbonun östenitten geçerek grafite ulaşması gerekir. Katılaşma sırasında soğuma yavaş gerçekleştiğinde, östenit grafit nodüllerinin etrafını daha yavaş çevreler. Soğuma sırasında büyümeye devam eden grafit, karbonun sıvıdan difüzyonunun gerçekleşmesi ile, östenitin çevrelemediği bölgelere (sıvı yönüne) doğru büyür ve küreselliği bozulur. Soğuma hızının artması ile grafit nodülü östenit tarafından homojen olarak çevrelenir ve küresel morfolojideki büyümesi homojen olarak devam edebilir (Tablo 5.11).

Ergiyik kompozisyonunda silisyum miktarının artması ile östenit-sıvı arayüzeyinde aşırı soğuma miktarı etkilenir ve artan silisyum miktarı düşük soğuma hızına neden olur (Sertucha ve diğ., 2009; Torre ve diğ., 2016; Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a; Bauer ve diğ., 2018, Baer, 2019). Silisyumum etkisinin yanı sıra, Chen ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada niyobyumun karbon difüzyonunu azaltarak grafitin küresel morfolojisini etkilediği de vurgulanmıştır (Chen ve diğ., 2017). Bilindiği üzere grafit morfolojisi, alaşımın kimyasal kompozisyonunun yanı sıra, döküm sırasında yapılan aşılama ve küreselleştirme işleminin veriminden/kalitesinden ve işlem sırasında kullanılan küreselleştirici alaşımların kompozisyonundan da etkilenmektedir (Torre ve diğ., 2016; Baer, 2019). Ibrahim ve arkadaşlarının yaptığı çalışma kimyasal kompozisyonun grafitin küresel morfolojisini olumsuz yönde etkilediğini göstermiştir (Ibrahim ve diğ., 2017a). Ancak Li, bu çalışmaya yaptığı yorum çalışması ile farklı bir küreselleştirici kompozisyon kullanımı halinde, aynı alaşım kompozisyonunda küreselliğin daha da arttırıldığını vurgulamıştır (Li, 2018).

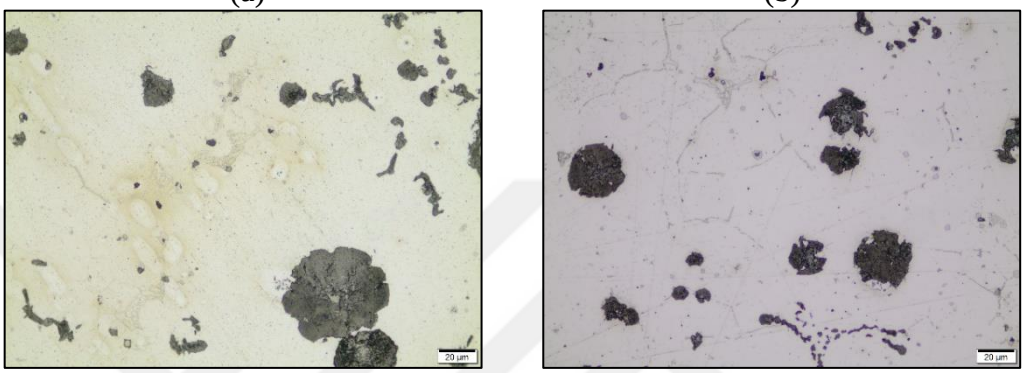
Tez çalışması kapsamında mikroyapısal karakterizasyonu yapılan W içeren alaşımların IM görüntüleri Şekil 5.58'de verilmiştir. Alaşımların mikroyapısı matriks fazı içine gömülü küresel grafit ve hücre sınırlarında yer alan iskeletvari çökeltilerden oluşmaktadır. Ancak, Nb içeren alaşımların mikroyapısına benzer şekilde 420 alaşımındaki bölgesel olarak hücre sınırlarında çökelmiş karbürün etrafında yer alan perlitik yapıların varlığı görülmektedir. Katılaşma sırasında ters segregasyon gösteren silisyum, östenit-sıvı arayüzeyinin sislisyumca fakirleşmesine ve soğumanın devam etmesiyle ötektoid sıcaklıkta hücre sınırlarında perlitin dönüşmesine neden olmuştur. Artan silisyum miktarı ile hücre sınırlarında yer alan

silisyum miktarı da artmış ve sementit çökelmesini engellemiştir. Faz bileşenlerinin tanımlanabilmesi için 420 ve 720 alaşımları seçilmiş olup, bu alaşımlar üzerinde SEM/EDS çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.59'da 420 alaşımına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Alaşım mikroyapısında, matrikste küresel grafitler, hücre sınırında çökelmiş karbür, pertlitik yapı ve fasetli çökeltiler görülmektedir (Şekil 5.59a). Hücre sınırlarında çökelen karbürün tanımlanabilmesi için Şekil 5.59b'de verilen mikroyapı üzerinde işaretli "1", "2" ve "3" nolu noktalardan EDS analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 5.14'de verilmiştir. EDS sonuçlarına göre hücre sınırında yer alan "1" ile işaretli çökelti, W-ce zengin M_6C karbürü, "2" nolu çökelti ise W ve Nb içeren MC tipi karbürdür. Bu analizde yer alan Nb, döküm potasından katışkı olarak gelmiş ve bölgesel olarak MC tipi karbürün çökelmesini desteklemiştir. W_6C karbürün etrafında yer alan "3" nolu bölge ise perlitik yapıdır. 720 alaşımına ait SEM görüntüsü Şekil 5.60'ta verilmiştir. Alaşım mikroyapısında, 420 alaşımına benzer olarak, matrikste dağılmış grafitler, fasetli/globular çökeltiler ve hücre sınırında yer alan karbürler bulunmaktadır. Mikroyapı bileşenlerinin ayırt edilebilmesi için Şekil 5.60b'de verilen görüntüde işaretlenen "1" ve "2" nolu bölgelerde EDS analizleri yapılmış ve sonuçları Tablo 5.15'de verilmiştir. Analiz sonuçları hücre sınırında yer alan "1" ile işaretli çökeltinin ve matriks içinde yer alan "2" nolu çökeltinin W-ce zengin M_6C karbürleri olduğunu göstermektedir. Hücre sınırında çökelen M_6C karbürün etrafında perlitik yapının olmaması katılaşan hacimde çözünen silisyum miktarının artması sonucu perlitik dönüşümü engellemesi ile açıklanabilmektedir.

Tüm alaşımların faz bileşenlerinin belirlenebilmesi için XRD analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.61'de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre tüm alaşımlarda ferrit, grafit ve W_6C karbür bulunmaktadır. Ayrıca 420 alaşımında düşük şiddetli olmasına rağmen sementit pikleri de ayırt edilmiştir (Şekil 5.61). IM, SEM/EDS ve XRD çalışmaları, alaşımların Thermo-Calc yazılımı ile gerçekleştirilen hesaplamalar ile tahmin edilen faz bileşenlerine (Şekil 5.34) sahip olduğunu göstermiştir.

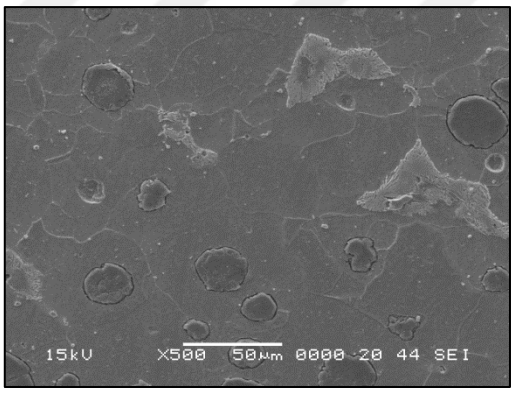


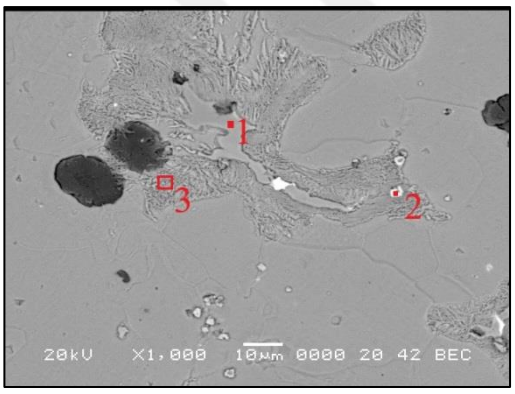
(a) (b)



(c) (d)

Şekil 5.58. (a) 420, (b) 520 (c) 620 ve (d)720 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri



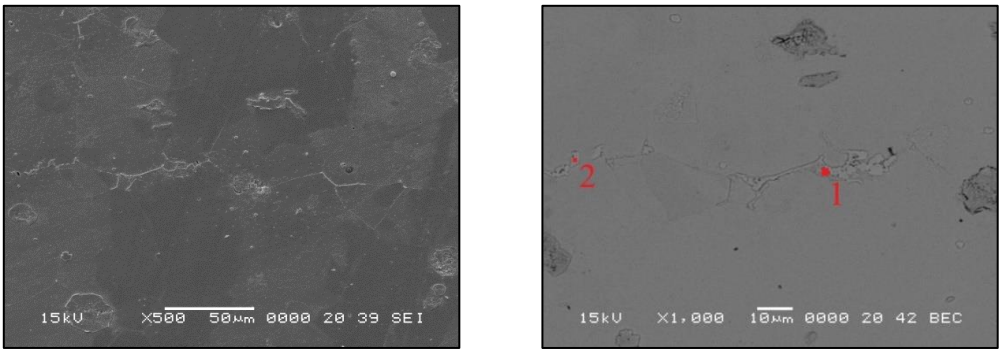


(a) (b)

Şekil 5.59. 420 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri; (a) topografik kontrast ve (b) materyal kontrast

Tablo 5.14. 420 alaşımı için analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	C	W	Nb	Fe	Si	Mn
1	6,94	82,9	-	4,60	4,93	0,59
2	8,95	54,34	27,87	5,91	1,01	0,92
3	12,84	10,05	-	70,89	4,70	0,97

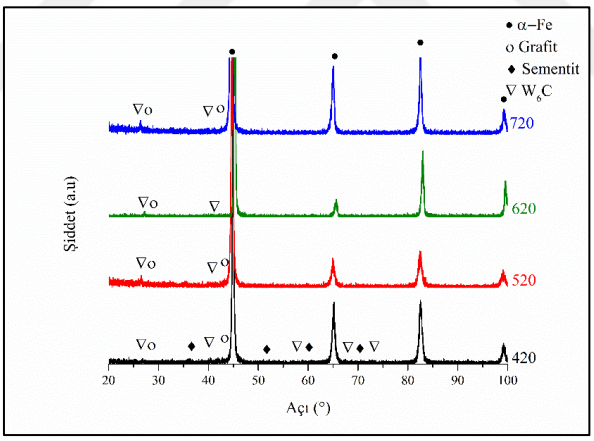


(a) (b)

Şekil 5.60. 720 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri; (a) topografik kontrast ve (b) materyal kontrast

Tablo 5.15. 720 alaşımı için analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	C	W	Fe	Si	Mn
1	7,26	70,23	18,75	2,92	0,86
2	8,31	69,32	19,25	2,48	0,64



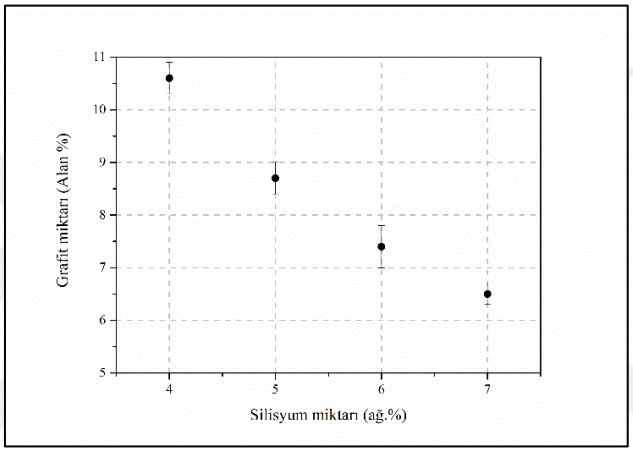
Şekil 5.61. 420, 520, 620 ve 720 alaşımlarına ait XRD sonuçları

Faz bileşenlerinin tanımlandığı alaşımlarda faz miktarları, görüntü analiz yöntemleri ile belirlenmiştir (Tablo 5.16). Tungsten içeren alaşımların sahip olduğu grafit miktarı tüm silisyum oranları için niyobyum içeren alaşımlara göre nispeten yüksektir (Şekil 5.55) ve niyobyum alaşımlarına benzer olarak grafit miktarı silisyum miktarındaki artış ile azalmaktadır (Şekil 5.62). Alaşımlarda tungsten miktarının aynı olması sonucu, tüm alaşımlarda matrikste yer alan W_6C karbür miktarı benzerdir. Silisyumun matriks bileşenlerine olan diğer bir etkisi ise perlitik yapı miktarı üzerine

olmuştur. Tablo 5.16'da görüleceği üzere silisyum miktarındaki artış perlitik yapının azalmasına ve 620 ve 720 alaşımlarında perlitik yapının oluşmamasına yol açmıştır.

Tablo 5.16. Görüntü analiz çalışmaları ile belirlenen alaşımlara ait faz miktarları (Alan %)

Alaşım	Grafit	W_6C Karbür	Perlit
420	10,6 ± 0,3	1,08 ± 0,03	0,06 ± 0,010
520	8,7 ± 0,3	1,06 ± 0,05	0,02 ± 0,005
620	7,4 ± 0,4	1,11 ± 0,03	-
720	6,5 ± 0,2	1,09 ± 0,02	-



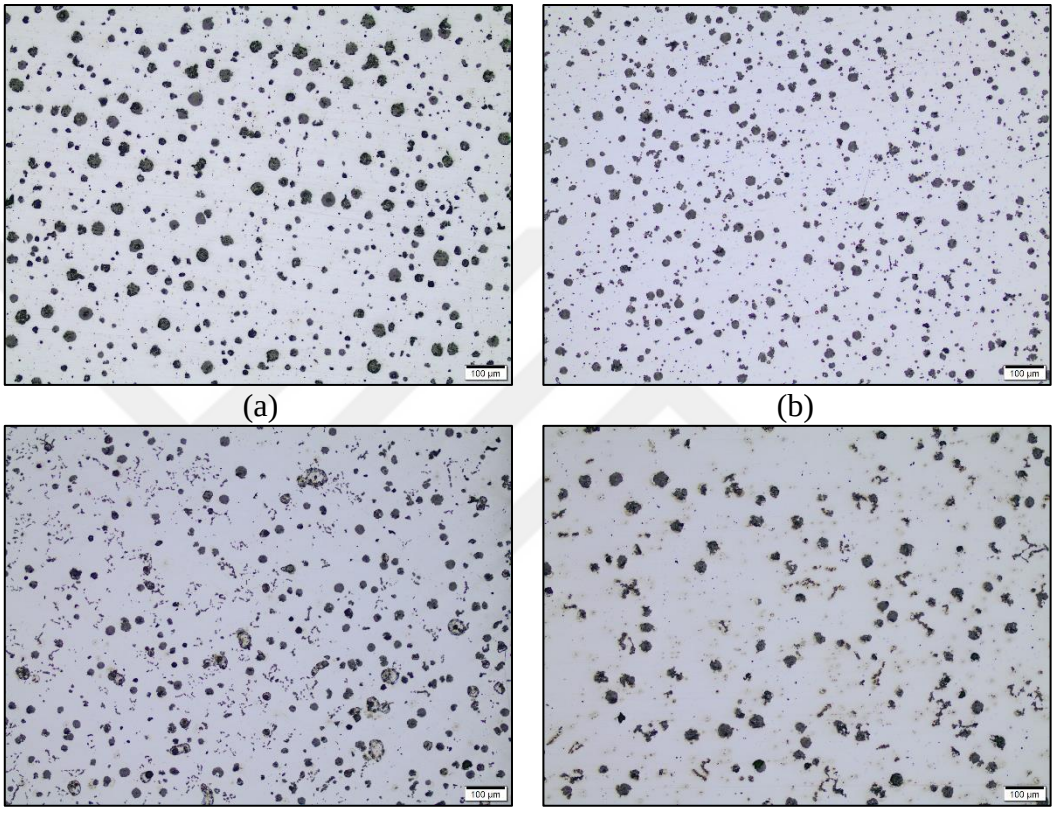
Şekil 5.62. W içeren alaşımlarda grafit miktarının silisyum ilavesi ile değişimi

W içeren alaşımların ferrit fazına ait tane boyutları da Nb alaşımlarına benzer yöntem kullanılarak görüntü analiz programı ile belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 5.21'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tane boyutları tün alaşımlar için 23-33 µm aralığında olup silisyum miktarındaki değişimden etkilenmemiştir. W içeren alaşımların ortalama tane boyutu (Tablo 5.17) Nb içeren alaşımların tane boyutu değerlerine (Tablo 5.12) oldukça yakındır.

Tablo 5.17. Tungsten içeren alaşımların ferrit tane boyutu

Alaşım	Tane boyutu (µm)
420	27,4 ± 0,5
520	23,7 ± 0,4
620	25,6 ± 0,7
720	32,5 ± 0,8

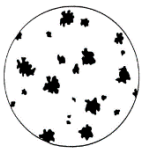
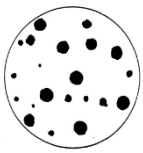
Çalışma kapsamında W içeren alaşımların grafit morfolojileri DIN EN ISO 945-2 standardına göre sınıflandırılmıştır. Görüntü analizi çalışmalarında kullanılan alaşımlara ait parlatılmış konum IM görüntüleri Şekil 5.63'te verilmiştir. Tüm alaşımlarda kısmi küresel grafit morfolojisi (V) baskın olmakla birlikte, silisyum miktarının artması ile vermiküler morfolojinin (III) arttığı ve küreselliğin (V ve VI) azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.63. 850 °C sıcaklık için (a) 420, (b) 520 (c) 620 ve (d)720 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri.

Yapılan çalışmalar silisyum miktarındaki artışın grafitin küreselliğini azalttığını ve vermiküler grafit miktarını arttırdığını göstermiştir (Sertucha ve diğ., 2009; Torre ve diğ., 2016; Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a; Bauer ve diğ., 2018, Baer, 2019). W içeren alaşımların küresel grafit morfolojisi (Tablo 5.18) Nb içeren alaşımlara göre daha yüksek miktardadır (Tablo 5.13). Bilindiği üzere niyobyumun karbon difüzyonunu azaltarak grafitin küresel morfolojisini etkilediği vurgulanmıştır (Chen ve diğ., 2017). Ancak tungsten ilavesinin grafit morfolojisi üzerine etkisi üzerine bir çalışma mevcut değildir.

Tablo 5.18. 1 ağ.-% W içeren kompozisyonların Si miktarına (ağ.-%) bağlı olarak grafit morfolojisindeki değişim

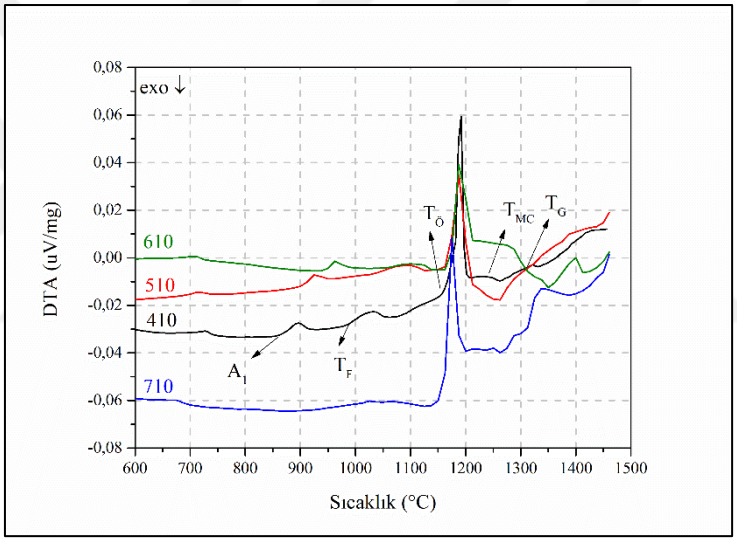
Si miktarı	III 	V 	VI 	Diğer
4	6,0	49,6	40,7	3,7
5	8,4	51,3	37,9	2,4
6	9,5	37,6	45,5	7,4
7	20,3	60,1	14,0	5,6

5.4.2.2. Termal karakterizasyon

Termal analiz yöntemleri alaşım geliştirmede, kritik sıcaklıkların ve üretim koşullarının belirlenmesinde oldukça yaygın olarak kullanılır. Termal analiz yöntemleri ile üretilen alaşımların faz dönüşüm sıcaklıkları, dökme demirlerde grafit morfolojisinin belirlenmesi, katılaşma sırasında grafitin çekirdeklenme potansiyeli ve çekirdekleştiricinin etkinliği belirlenebilmektedir (Stefenascu, 2015; Lacaze ve diğ., 2012). Tez çalışması kapsamında DTA kullanılarak üretilen alaşımların faz dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiş olup, elde edilen veriler Thermo-Calc sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Sıvıdan grafitin çökelmeye başladığı sıcaklık T_G, sıvıdan MC karbürün çekirdeklendiği sıcaklık T_{MC}, sıvıdan östenitin kristallendiği sıcaklık $T_Ö$, östenitten ferritin dönüşmeye başladığı sıcaklık T_F ve ötektoid dönüşüm sıcaklığı A_1 ile gösterilmiştir. Nb içeren alaşımların ısıtma koşuluna ait DTA termogramları Şekil 5.64'te verilmiştir. Dönüşüm sıcaklıkları termogramlar üzerinde işaretlenmiş ve değerleri Tablo 5.19'da gösterilmiştir. Termogramlarda silisyumun artması ile A_1 sıcaklığını gösteren pikin daha yüksek sıcaklıklara ötelendiği görülmektedir (Şekil 5.64). 710 alaşımının termogramında A_1 sıcaklık piki 1000 °C ye ulaşmış olup, östenitten ferritin dönüşmeye başladığı sıcaklık T_F piki ise ayırt edilememektedir. Şekil 5.33d'de verilen 710 alaşımına ait faz diyagram kesiti, katılaşma sonrası Ö+G+MC faz bölgesinin ayırt edilemeyecek kadar daraldığını, ötektik çizginin hemen altında östenitten ferritin dönüştüğü F+Ö+G+MC faz alanının başladığını

göstermektedir. Bu durumda 710 alaşımının termogramında T_F ve $T_Ö$ sıcaklıklarının çakıştığı söylenebilir. Bilindiği üzere silisyumun ferrit alanını genişleten etkisi bulunmaktadır. Artan silisyum miktarı ile ferrit fazı daha yüksek sıcaklıklarda stabil olmakta ve hatta katılaşma sırasında sıvıdan ferrit çekirdeklenmesi gerçekleşebilmektedir (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a). Gonzales-Martinez ve arkadaşları ağ.-% 9 silisyum içeren dökme demirin termogramında ötektoid dönüşüme dair pik belirlenmediğini bu durumun alaşımın katılaşmasından oda sıcaklığına kadar tamamen ferritik yapıda olmasından kaynaklandığını raporlamışlardır (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a). Tablo 5.19'da verilen dönüşüm sıcaklıkları incelendiğinde silisyum miktarındaki artışın özellikle T_F ve A_1 sıcaklıklarını arttırdığı görülmektedir.



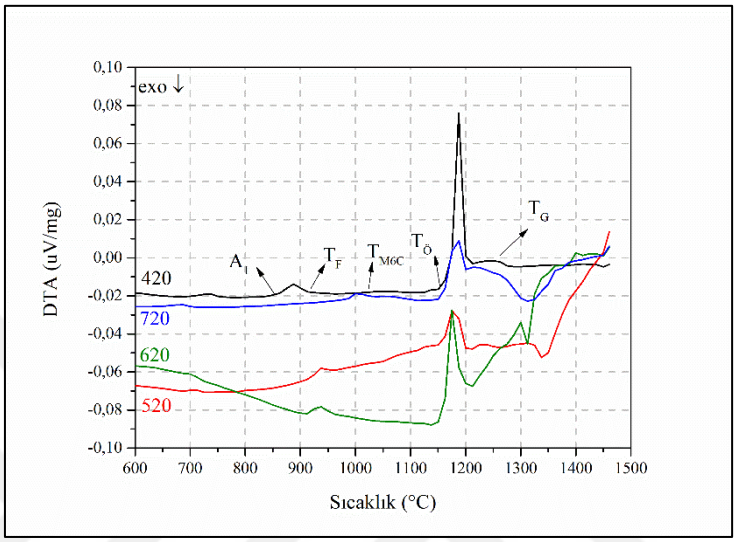
Şekil 5.64. Nb içeren alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları

Tablo 5.19. Alaşımlara ait DTA ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları (°C)

Alaşım	T_G	T_{MC}	$T_Ö$	T_F	A_1
410	1289	1244	1160	976	860
510	1312	1270	1158	1054	912
610	1305	1278	1162	1112	951
710	1321	1268	1150	1150	1013

W içeren alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları ise Şekil 5.65'te verilmiştir. Dönüşüm sıcaklıklarına ait pikler termogram üzerinde; sıvıdan

grafitin çökelmeye başladığı sıcaklık için T_G, östenit dönüşümü için $T_Ö$, katılaşma sonrası M_6C karbürün çökelmesi için T_{M6C}, östenitten ferritin dönüşmeye başladığı sıcaklık T_F ve ötektoid dönüşüm A_1 ile işaretlenmiştir. Piklere ait sıcaklıklar Tablo 5.20'de paylaşılmıştır. Silisyum miktarının artması ile A_1 ve T_F sıcaklıkları yüksek değerlere ötelenmektedir.



Şekil 5.65. W içeren alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları.

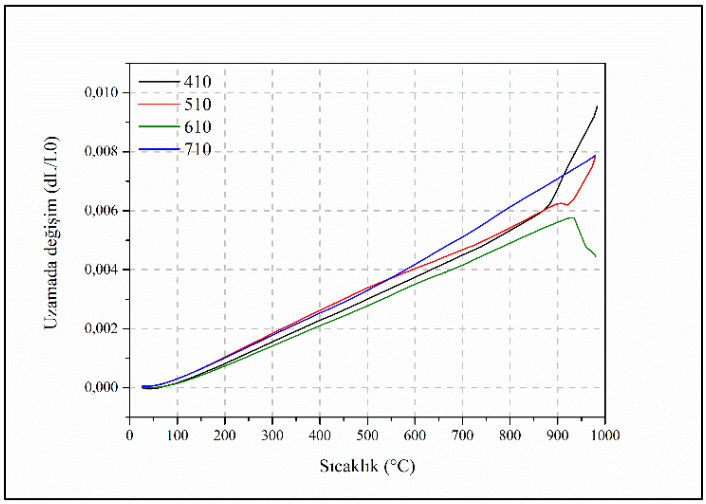
Tablo 5.20. Alaşımlara ait DTA ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları (°C)

Alaşım	T_G	$T_Ö$	T_F	T_{M6C}	A_1
420	1247	1145	908	1042	863
520	1258	1155	942	1054	908
620	1261	1162	974	1103	946
720	1273	1164	1053	1092	1006

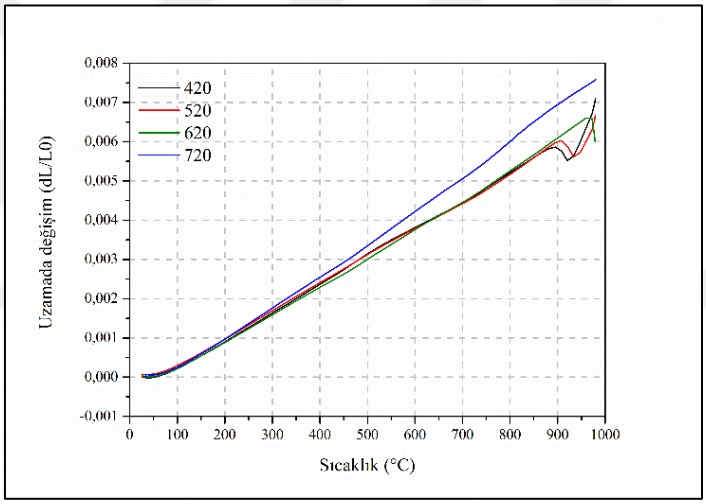
Alaşımların sıcaklık değişimine bağlı olarak gösterdikleri ısıl genleşebilirlik, dilatometre çalışmaları ile boyutsal değişim üzerinden belirlenmiştir. Nb içeren alaşımlara ait dilatometre eğrileri Şekil 5.66'da verilmiştir. Sıcaklık artışı kristal kafeste bulunan atomların kinetik enerjilerini ve böylece titreşimlerini arttırmakta ve atomların birbirinden uzaklaşmasına neden olmaktadır. Bu durum makroskopik boyutta malzemede boyutsal değişimlerin oluşması ile sonuçlanmaktadır (Saro, 2013). Hacim merkezli kübik (HMK) ya da yüzey merkezli kübik (YMK) kristal kafeslerinde çözünen elementlerin, alaşımların ısıl genleşme katsayısını azaltma ve arttırma eğilimlerinin olduğu çeşitli çalışmalar ile gösterilmiştir. Ferritik dökme

demirlerde HMK kristal kafeste yer alan atom olarak bulunan silisyumun miktarındaki artışın ferritin genleşme katsayısını arttırdığı raporlanmıştır (Saro, 2013). Ancak dökme demirlerde ferritin genleşme katsayısındaki değişim dökme demirin ısıl genleşme davranışını etkileyen tek parametre değildir. Ferritik matrikste yer alan grafitlerin morfolojisi, miktarı ve dağılımı dökme demirin ısıl genleşebilirliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Çalışmalar vermiküler grafite sahip dökme demirlerin küresel grafite sahip olanlara göre daha düşük ısıl genleşebilirliğe sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında üretilen alaşımların ısıl genleşme katsayılarının silisyum miktarı ile değişimi değerlendirilirken, grafit morfolojilerinin ve miktarlarının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Nb içeren alaşımların boyutsal değişimini gösteren eğrilerin eğimleri silisyum miktarındaki artış ile artmaktadır ve eğriler arasındaki fark yaklaşık olarak 400 °C sıcaklıktan sonra belirgin hale gelmektedir (Şekil 5.66). Genleşme katsayısında görülen bu artış grafit miktarı ve morfolojisi üzerinden yorumlanmalıdır. Nb içeren alaşımlarda silisyum miktarındaki artış, grafit miktarını azaltmakta (Şekil 5.55) ve grafitin küreselliğini bozmaktadır (Tablo 5.13). Bilindiği üzere grafit miktarının ve grafitin küreselliğinin azalması dökme demirlerin genleşme katsayısını azaltmaktadır. 610 alaşımının 410 ve 510 alaşımlarından daha düşük ısıl genleşebilirliğe sahip olması grafit miktarı ve morfolojisi üzerinden açıklanabilmektedir. 710 alaşımında ise ferrit kristal kafesinde çözünen silisyum atomlarının miktarının artmasının grafit miktarı ve morfolojisinden daha baskın olarak genleşme katsayısına etki ettiği söylenebilir.

W içeren alaşımların sıcaklığa bağlı olarak boyutsal değişimlerini gösteren dilatometre eğrileri Şekil 5.67'de verilmiştir. Eğriler, ısıl genleşme katsayılarının 420, 520 ve 620 alaşımlarda birbirlerine oldukça yakın olduğunu, 720 alaşımında ise hepsinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. W içeren alaşımlar Nb içeren alaşımlar ile benzer ısıl genleşme katsayılarına sahiptir. Bu durum Nb içeren alaşımlar ile benzer silisyum miktarlarına ve benzer grafit/küresel grafit miktarına sahip olmasıyla açıklanabilir. Bunların yanı sıra tüm eğrilerde belirli sıcaklıklarda ani azalma görülmektedir (Şekil 5.66 ve 5.67). Ani azalmanın görüldüğü bu sıcaklıklar alaşımların A_1 sıcaklıklarını göstermektedir. Tüm alaşımlar için silisyum miktarındaki artışın A_1 sıcaklığını arttırdığı dilatometre eğrileri ile de görülmektedir.



Şekil 5.66. Nb içeren alaşımların sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi



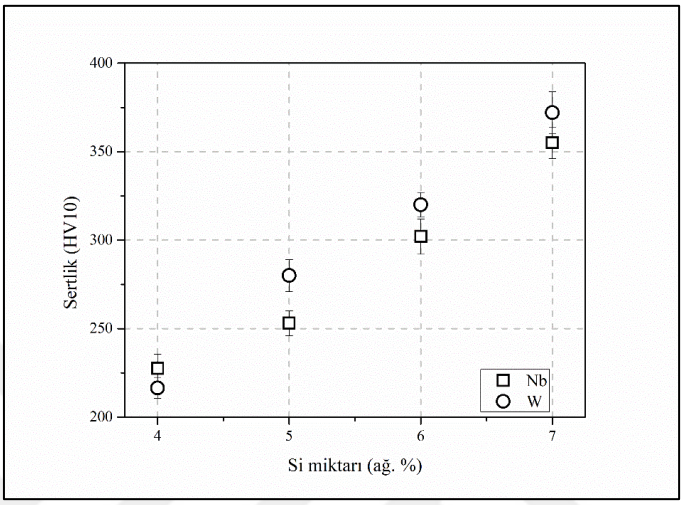
Şekil 5.67. W içeren alaşımların sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi

5.4.2.3. Mekanik karakterizasyon

Tez çalışması kapsamında, silisyum miktarının alaşımların mekanik özellikleri üzerine olan etkisi sertlik ölçümleri, çekme ve darbe testleri ile incelenmiştir.

Nb ve W içeren alaşımların sertlik değerlerinin silisyum miktarı ile değişimini gösteren diyagram Şekil 5.68'de verilmiştir. Her iki alaşım grubunun da sertlik değerleri silisyum miktarının artması ile artmaktadır. Silisyum miktarının ağ.-% 4 Si değerinden ağ.-% 7 Si değerine yükselmesi ile sertlik değerinin ~%50 oranında arttığı görülmektedir. Gonzales-Martinez ve arkadaşları yaptıkları çalışmada silisyum miktarındaki artışın sünek dökme demirin sertliğini arttırdığını, ağ.-% 3,88

Si içeren alaşımın sertliğinin 200 HB değerinden, Si miktarının ağ.-% 6,14 olması ile 310 HB değerine yükseldiğini raporlamışlardır (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018b). W içeren alaşımlardan ağ.-% 4 Si içeren 420 alaşımı dışındaki alaşımların sertlik değerlerinin Nb içeren alaşımlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 5.68).

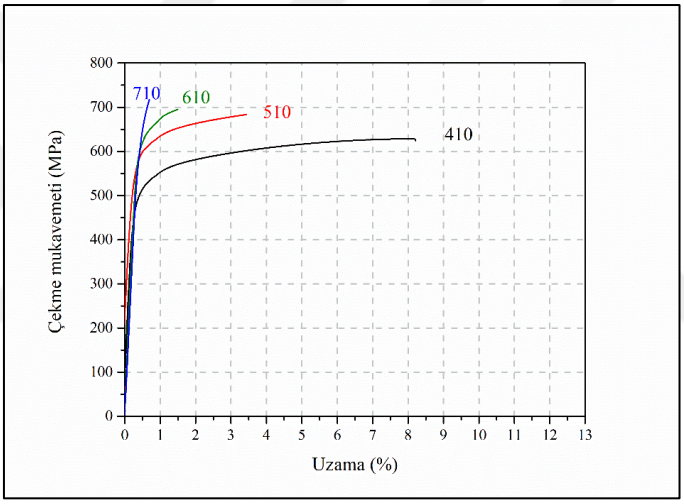


Şekil 5.68. Nb ve W içeren alaşımların silisyum miktarına göre değişen sertlik değerleri

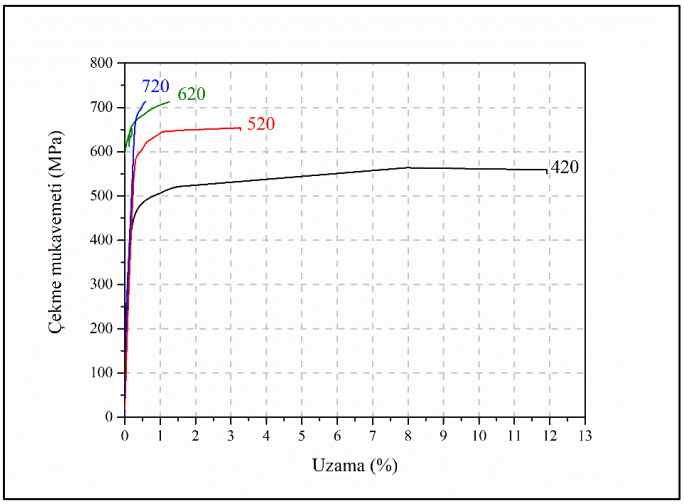
Alaşımların artan silisyum miktarı ile sünek davranıştan gevrek davranışa geçmesinin temel sebebi olarak silisyum ilavesi ile ferrit kristal kafesinin düzeninin (ordering) değişmesi olarak gösterilmektedir. Yapılan çalışmalar HMK kristal kafeste çözünen silisyum atomlarının artması ile ferrit fazının A2 düzeninden B2 (FeSi) ve $D0_3$ (Fe_3Si) düzenine geçtiğini göstermiştir (Lacaze ve Sundman, 1991; Gonzales-Martinez ve diğ., 2018b hangisi). Kristal kafeste oluşan bu düzen değişikliği sonucunda ferrit matriksinin sertliğinin, akma gerilmesi ile çekme mukavetinin arttığını ancak uzamanın ve darbe direncini azaldığını vurgulamışlardır (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018b hangisi).

Nb ve W içeren alaşımların çekme mukavemeti ve uzama eğrilerini gösteren diyagramlar sırası ile Şekil 5.69 ve 5.70'te verilmiştir. Her iki alaşım grubunda silisyum miktarındaki artış ile alaşımların çekme mukavemetlerini artmakta ancak % uzama değerleri azalmaktadır. Nb içeren alaşımlarda ağ.-% 4 oranında silisyum içeren 410 alaşımının çekme mukavemeti 620 MPa iken, silisyum miktarının ağ.-% 7 olması ile birlikte bu değer 720 MPa değerine ulaşmıştır. Ancak % 8 uzama değeri silisyum artışı ile beraber % 1 seviyesine düşmüştür (Şekil 5.69). W içeren

alaşımlarda da benzer bir durum görülmektedir. Silisyum miktarının ağ.-% 4 oranından ağ.-% 7 oranına yükselmesi ile çekme mukavemeti 560 MPa değerinden 720 MPa değerine yükselmiş ancak uzama miktarı % 12'den % 1 değerine düşmüştür (Şekil 5.70). Nb ve W içeren alaşımlar kendi içerisinde değerlendirildiğinde ise ağ.-% 4 Si içeren alaşımlar hariç benzer Si oranına sahip diğer alaşımlar yakın çekme mukavemeti ve uzama değerlerine sahiptir. Nb içeren 410 alaşımı 420 alaşımına göre daha yüksek çekme mukavemetine ancak daha düşük uzama değerine sahiptir (Şekil 5.69 ve 5.70). Alhussein ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada silisyum miktarının ağ.-% 3,8 değerinden ağ.-% 5,51 değerine artması ile birlikte çekme mukavemetinin 565 MPa değerinde 600 MPa değerine yükseldiği vurgulanmıştır (Alhussein ve diğ., 2014).

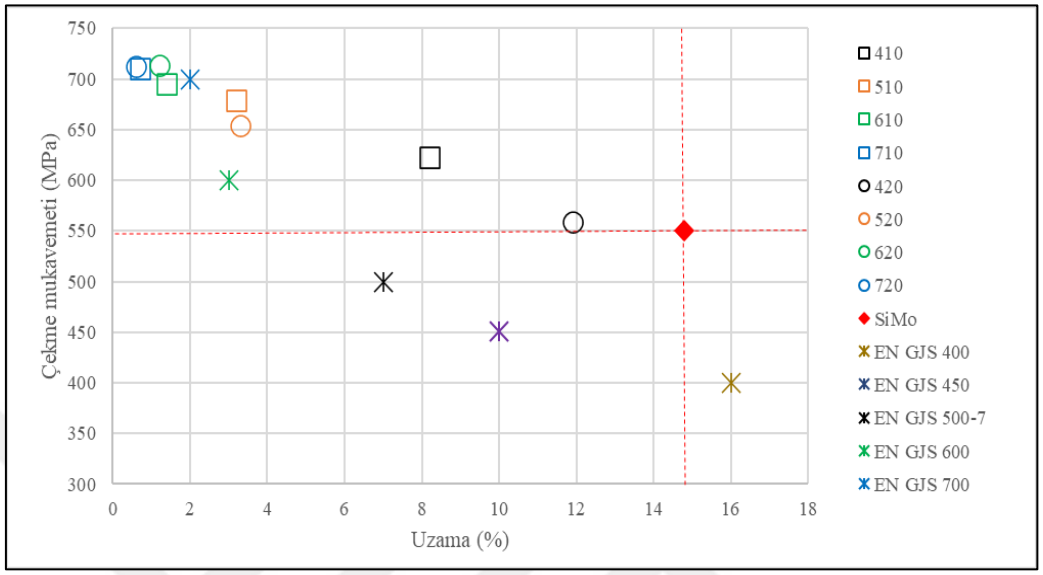


Şekil 5.69. Nb içeren alaşımlara ait çekme eğrisi



Şekil 5.70. W içeren alaşımlara ait çekme eğrisi

Tez çalışması kapsamında geliştirilen alaşımların çekme mukavemeti ve uzama değerleri ticari SiMo alaşımı ve ticari sünek dökme demirler ile karşılaştırılmasını gösteren serpilme diyagramı Şekil 5.71'de verilmiştir.

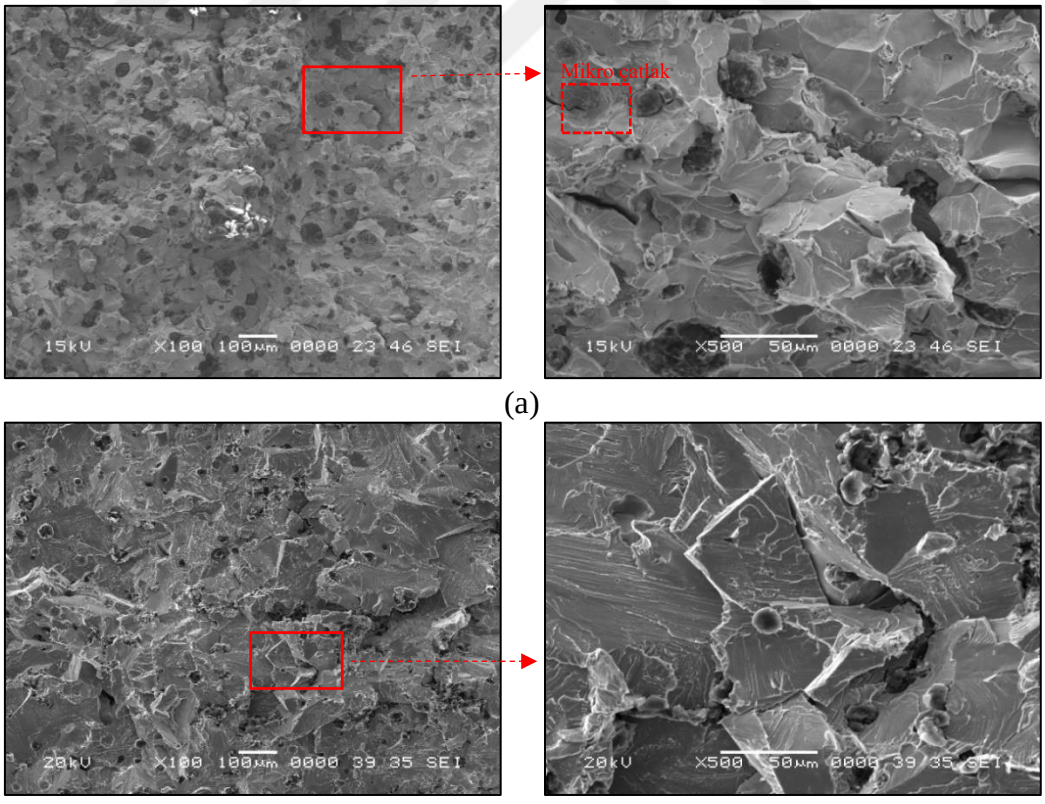


Şekil 5.71. Nb ve W içeren alaşımların çekme mukavemeti ve uzama değerlerinin ticari sünek dökme demirler ile karşılaştırılması

Diyagramda ticari sünek dökme demirlerin DIN EN 1563:2012-03 standardında verilen mekanik değerleri kullanılmıştır. Ayrıca SiMo alaşımı kırmızı işaretçi ile gösterilmiş ve çekme mukavemeti ile uzama değerleri kesikli çizgiler ile belirtilmiştir. Tez çalışması kapsamında geliştirilen tüm alaşımların çekme mukavemetleri SiMo alaşımından yüksek, uzama değerleri ise daha düşüktür. En yakın değerlere 420 alaşımı sahiptir. Alaşımların artan çekme mukavemetlerine karşılık azalan uzama değerleri ticari sünek demirler ile benzer aralıkta yer almaktadır. Geliştirilen alaşımlar EN GJS 400 sünek dökme demirinden daha düşük uzama değerlerine ancak daha yüksek çekme mukavemeti değerlerine sahiptir. Ayrıca 410 ve 420 alaşımları EN GJS 450 ve EN GJS 500-7 sünek dökme demirlerine göre daha yüksek çekme mukavemeti ve daha yüksek uzama değerleri göstermiştir (Şekil 5.71).

Çekme testleri sonrası alaşımların kırık yüzeyleri SEM çalışmaları ile incelenmiştir. Silisyum miktarının etkisinin değerlendirilebilmesi için Nb içeren alaşımların arasından 410 ve 710 alaşımları seçilmiş ve kırık yüzeyleri Şekil 5.72'de verilmiştir.

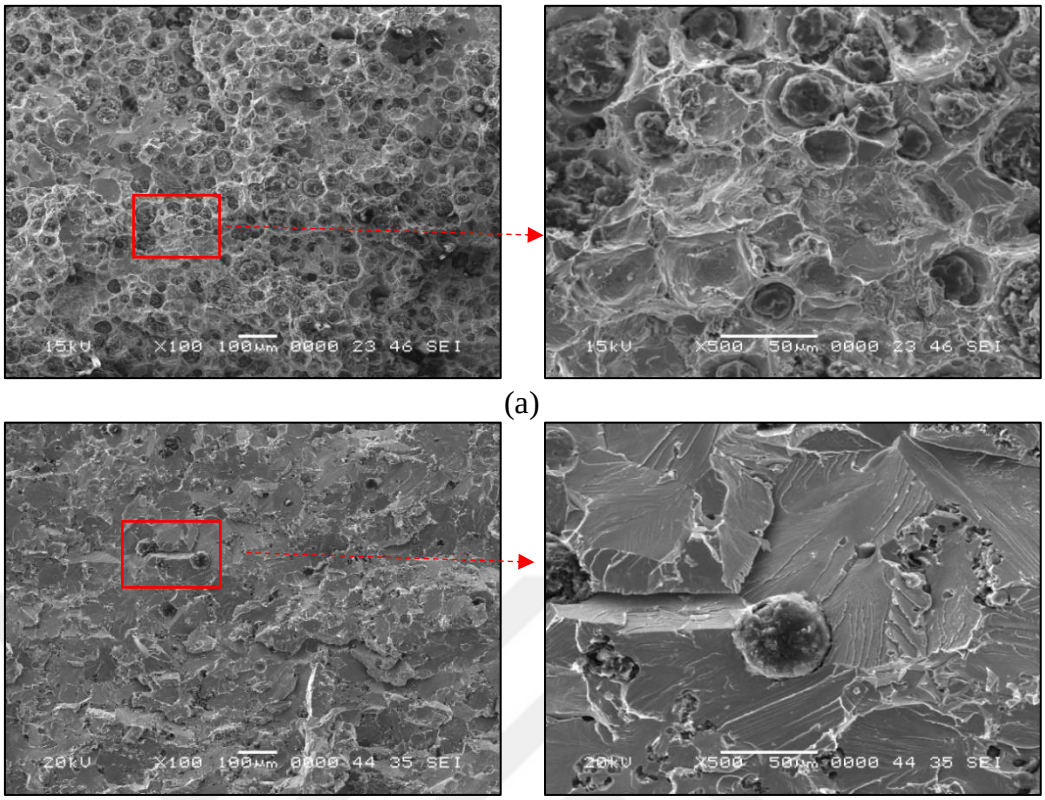
410 alaşımında taneler arası kırılma baskın olmakla birlikte bazı alanlarda klivaj fasetleri de bulunmaktadır (Şekil 5.72a). Grafit ile ferritik matriks arayüzeyinin açıldığı, ferritik matrikste grafit sınırı boyunca mikro çatlakların oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.72a). Bilindiği üzere alaşımlarda uygulanan yük altında dislokasyon hareketleri artmakta ve matrikste bulunan inklüzyon, segregasyon bölgeleri ya da mikro boşluklarda yığılarak mikro çatlakların çekirdeklenmesine neden olmaktadır. Çekirdeklenen mikro çatlaklar büyüyerek hasar oluşturmaktadır. Dökme demirlerde ise grafitler dislokasyon hareketinin engellemekte ve dislokasyon yığılmalarının oluşmasıyla mikro çatlakların çekirdeklendiği bölgeleri oluşturmaktadır. Silisyumun grafit nodülünden hücre sınırına doğru negatif segregasyonu, grafit nodülleri etrafında ferritik matriksin silisyum konsantrasyonunun artmasına ve grafit ile ferritik matriksin arayüzeyini zayıflatarak dislokasyon yığılmalarından daha fazla etkilenmesine neden olmaktadır. Ayrıca dökme demirlerde çatlak büyümesi silisyum segregasyonunun arttığı bölgeler boyunca devam etmektedir.



Şekil 5.72. Çekme testi sonrası (a) 410 ve (b) 710 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri

710 alaşımı ise 410 alaşımından farklı olarak tamamen klivaj kırılması göstermektedir (Şekil 5.72b). Silisyum miktarının ağ.-% 4 değerinden ağ.-% 7 değerine çıkması ile ferrit kristal kafesi silisyum atomlarınca doymuş ve ferritin plastik şekil değiştirebilme kabiliyeti azalmıştır. Yapılan çalışmalar da benzer olarak sünek dökme demirlerde silisyum miktarındaki artışın kristal kafes düzenlenmesini değiştirerek sünekliği azalttığını ve artan silisyum miktarı ile birlikte alaşımların gevrek kırılma davranışı sergilediğini göstermiştir (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018b; Alhussein ve diğ., 2014; Lekakh ve diğ., 2012). Kırık yüzey görüntülerinde 710 alaşımının matriksinin gevrek davranışının yanında düzensiz şekilli vermiküler grafitlerin de var olduğu görülmektedir (Şekil 5.72b). Yapılan çalışmalar vermiküler grafitlerin düzensiz uzamış şekillerinin gerilme yığılma bölgelerini oluşturduğunu, çatlak ilerlemesini arttırdığını ve dökme demirlerde küresel grafitlere göre daha düşük uzama değerlerine neden olduğunu göstermiştir (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018b; Alhussein ve diğ., 2014; Al-Ghonamy ve diğ., 2010; Nakayama ve diğ., 2018; Sjögren ve Svensson, 2007; Liu ve diğ., 2018b). Bu çalışmada da benzer şekilde silisyum miktarındaki artış ve grafit morfolojisindeki değişim 710 alaşımının çekme testi sırasında düşük uzama değerlerinde kırılmasına neden olmuştur.

W içeren alaşımların kırık yüzeyleri 420 ve 720 alaşımları üzerinden değerlendirilmiş ve alaşımlara ait kırık yüzey görüntüleri Şekil 5.73'te verilmiştir. 420 alaşımı tipik sünek kırılma morfolojisine sahiptir. Ferritik matriks grafit nodüllerine doğru plastik şekil değiştirmiş, nodüllerin etrafında dislokasyon yığılmalarının oluşmasıyla mikro çatlaklar çekirdeklenmiş ve büyüyerek kırılma bölgelerini oluşturmuştur (Şekil 5.73a). 420 alaşımının kırılma yüzeyi, alaşımın benzer silisyum oranına sahip 410 alaşımına göre daha sünek davranış sergilediğini göstermiştir. 720 alaşımında ise tamamen klivaj kırılması baskındır (Şekil 5.73b). 710 alaşımına benzer şekilde, artan silisyum miktarı ferritik matriksin plastik şekil değiştirme kabiliyetini azaltmış ve tane içinde klivaj kırılmasının gerçekleşmesine neden olmuştur. Ayrıca silisyum miktarının artması ile küresel grafit miktarının azalması, vermiküler grafit miktarının artması ile çekirdeklenen çatlağın grafit-matriks arayüzeyi boyunca daha geniş bölgelerde ilerlemesine neden olmuş ve alaşım daha düşük uzama değerlerinde kopmuştur.

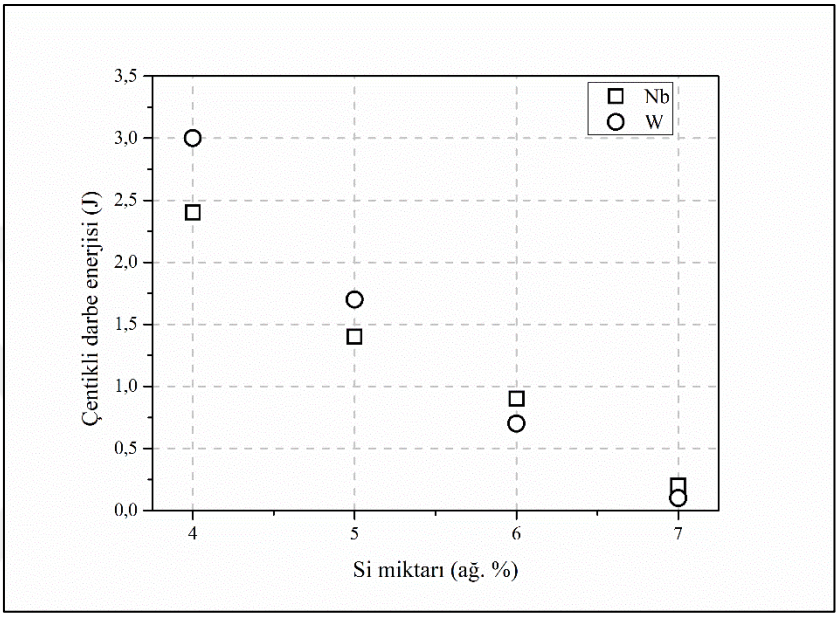


Şekil 5.73. Çekme testi sonrası (a) 420 ve (b) 720 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri

Her iki alaşım grubunun kırılma yüzey görüntüleri (Şekil 5.72 ve 5.73), Şekil 5.71'de verilen çekme mukavemeti-uzama değerleri ile uyum göstermektedir. Geliştirilen alaşımların arasında 420 alaşımı en sünek davranışa sahip iken silisyum miktarındaki artış ile alaşımların sünek davranışı azalmış ve 720 alaşımı en gevrek davranışı sergilemiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen çekme mukavemeti ve uzama verileri JMat-Pro yazılımı ile hesaplanan veriler ile uyum göstermemektedir. Hesaplamalar silisyum miktarındaki artışın çekme mukavemeti ve uzama değerleri üzerine bir etkisi olmadığını, alaşımların ortalama olarak benzer çekme mukavemeti ve uzama değerlerine sahip olacağını göstermiştir (Şekil 5.42). Ayrıca hesaplamalarda grafit morfolojisi parametre olarak girilemediği için grafit morfolojisinin etkisi hesaplamalara katılamamıştır.

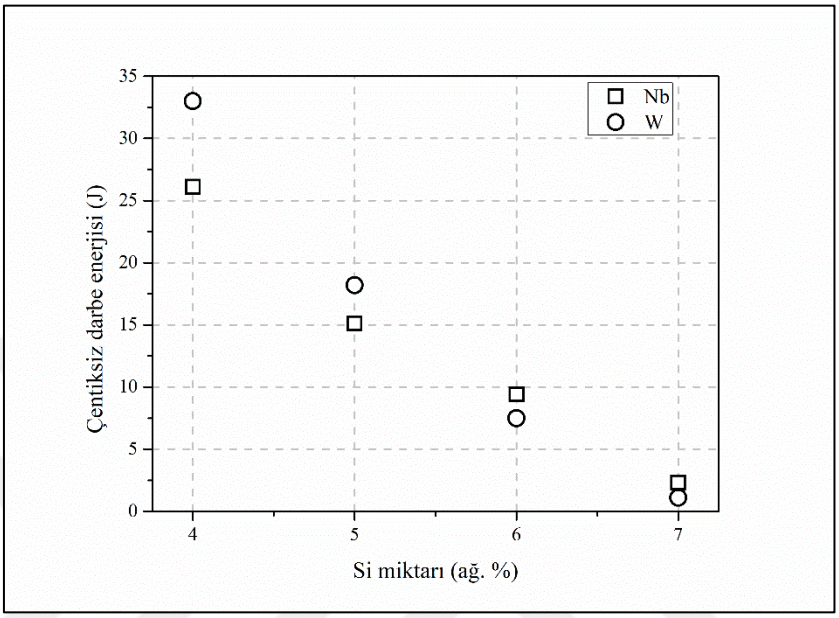
Tez çalışması kapsamında, alaşımların darbe sırasında sönümlediği enerjinin belirlenebilmesi için alaşımlara oda sıcaklığında çentikli ve çentiksiz olarak darbe testleri uygulanmıştır. Testler sonrası Nb ve W içeren alaşımların darbe enerjilerindeki Şekdeğişim silisyum miktarının fonksiyonu olarak Şekil 5.74 ve Şekil 5.75'te verilmiştir. Alaşımların çentikli darbe enerjileri 3 J değerinin altında kalmış ve artan silisyum miktarı ile bu değer 0,2 J değerine kadar azalmıştır (Şekil 5.74).



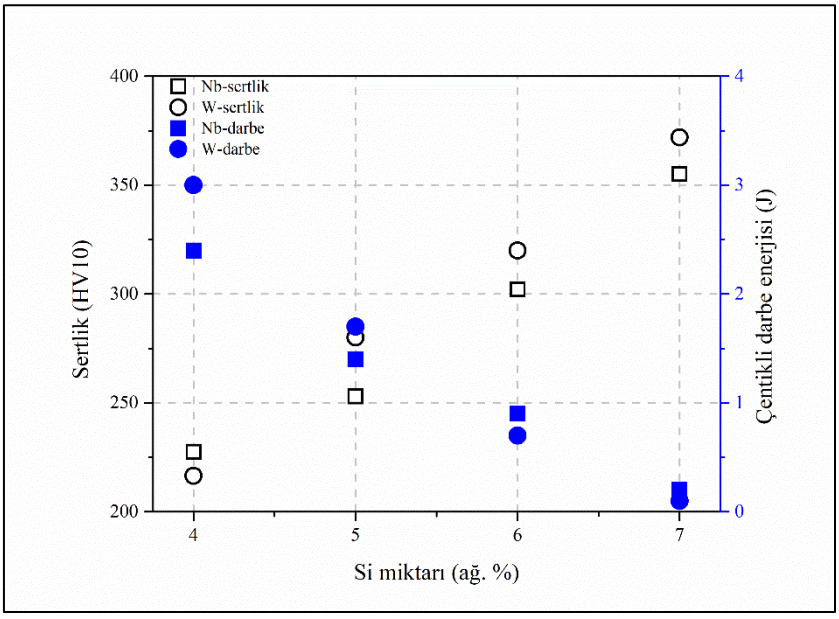
Şekil 5.74. Nb ve W içeren alaşımların çentikli darbe enerjilerinin silisyum miktarına göre değişimi

Çentiksiz darbe testi sonuçlarında ise absorblanan enerji miktarı en yüksek 33 J değerinde iken artan silisyum miktarı ile bu değer azalmış ve ağ.-% 7 Si değerinde 0,3 J değerine düşmüştür (Şekil 5.75). Alaşımların silisyum miktarı ile değişen darbe enerjileri ve matriks sertlik değerleri birlikte değerlendirildiğinde en düşük sertliğe sahip 420 alaşımının en yüksek darbe enerjisine, en yüksek sertliğe sahip 720 alaşımının ise en düşük darbe enerjisine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.76). Alhussein ve arkadaşları silisyum miktarının ferritik matriksli küresel grafitli dökme demirlerin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada silisyum miktarının artması ile darbe sırasında sönümlenen enerji miktarının azaldığını ve silisyum miktarının ağ.-% 5,13 değerinin üzerine çıkmasının absorblanan enerjinin sünek dökme demirler için istenilen minimum değerden çok daha az olmasına neden olduğunu belirtmişlerdir (Alhussein ve diğ., 2014). Daha önce belirtildiği gibi, silisyum miktarının ağ.-% 6 değerinin üzerine çıkması ile ferrit

HMK kristal kafesi A2 düzeninden B2 düzenine ve sonrasında B2+$D0_3$ düzenine geçmektedir (Lacaze ve Sundman, 1991). Değişen düzen ile kristal kafesin plastik şekil değiştirme kabiliyeti ve dolayısıyla darbe sırasında sönümlediği enerji miktarı azalmaktadır (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018b).

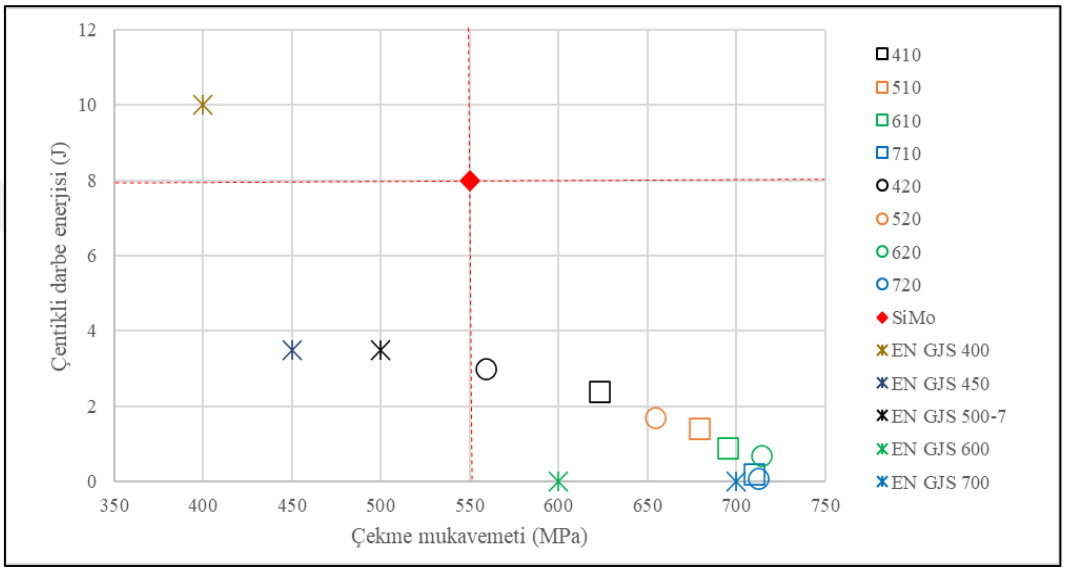


Şekil 5.75. Nb ve W içeren alaşımların çentiksiz darbe enerjilerinin silisyum miktarına göre değişimi



Şekil 5.76. Nb ve W içeren alaşımların çentikli darbe enerjilerinin ve sertliklerinin silisyum miktarına göre değişimi

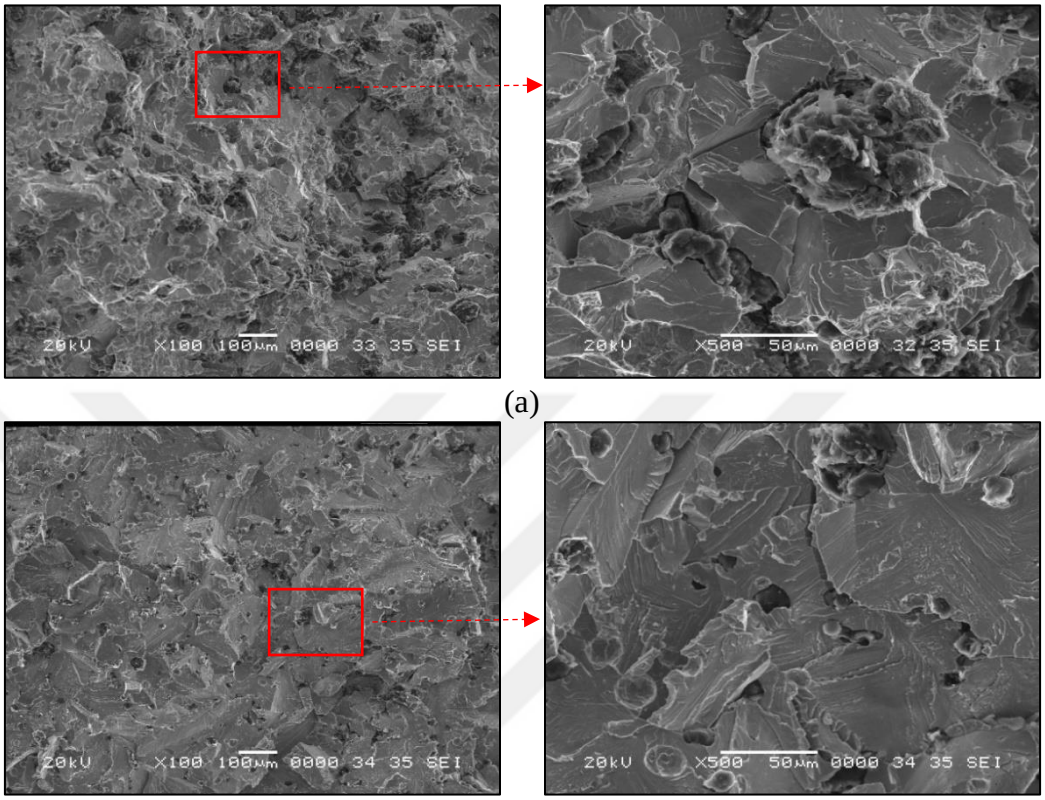
Alaşımların çentikli darbe enerjileri ve çekme mukavemet değerleri ticari SiMo alaşımı ve ticari sünek dökme demirler ile karşılaştırılmış elde edilen serpilme diyagramı Şekil 5.77'de verilmiştir. Tez çalışması kapsamında geliştirilen alaşımların çekme mukavemetleri SiMo alaşımından yüksek ancak çentikli darbe enerjileri SiMo alaşımından düşüktür. Alaşımlar diğer ticari sünek dökme demirler ile karşılaştırıldığında, artan çekme mukavemeti ile darbe enerjisindeki azalmanın benzer aralıkta olduğu görülmektedir (Şekil 5.77).



Şekil 5.77. Nb ve W içeren alaşımların çentikli darbe enerjisi ve çekme mukavemeti değerlerinin ticari sünek dökme demirler ile karşılaştırılması

Tez çalışması kapsamında geliştirilen alaşımların çentiksiz darbe testleri sonrası elde edilen kırık yüzeyleri SEM çalışmaları ile incelenmiştir. Silisyum miktarının kırılma morfolojisine etkisinin belirlenebilmesi için Nb içeren alaşımlardan 410 ve 710 alaşımları, W içeren alaşımlardan da 420 ve 720 alaşımları seçilmiştir. Nb içeren alaşımların kırılma yüzey görüntüleri Şekil 5.78'de verilmiştir. 410 alaşımının krık yüzey görüntülerinde taneler arası ve klivaj kırılmaları görülmektedir. Ayrıca grafit-ferritik matriks arayüzeyinde ayrılmalar gerçekleşmiş ve bu ayrılmalar vermiküler grafitler boyunca geniş alana yayılmıştır (Şekil 5.78a). Daha önce belirtildiği gibi dislokasyon hareketleri grafitler boyunca engellenmekte ve silisyumun ters segregasyonu ferrit matriksin grafit nodülleri boyunca daha gevrek davranmasına neden olmaktadır. Bu iki faktörün bir araya gelmesi ile, mikro çatlaklar ferrit-grafit arayüzeyinde çekirdeklenip büyümektedir (Lekakh ve diğ., 2012). 710 alaşımının kırık yüzey görüntüleri bu alaşımda klivaj kırılmasının baskın olduğunu

göstermektedir (Şekil 5.78b). Artan silisyum miktarı ile ferritik matriksin plastik şekil değiştirme kabiliyeti çok azalmış, grafit-matriks arayüzeyi ayrışması baskın hale gelmeden alaşımda kırılma gerçekleşmiştir.

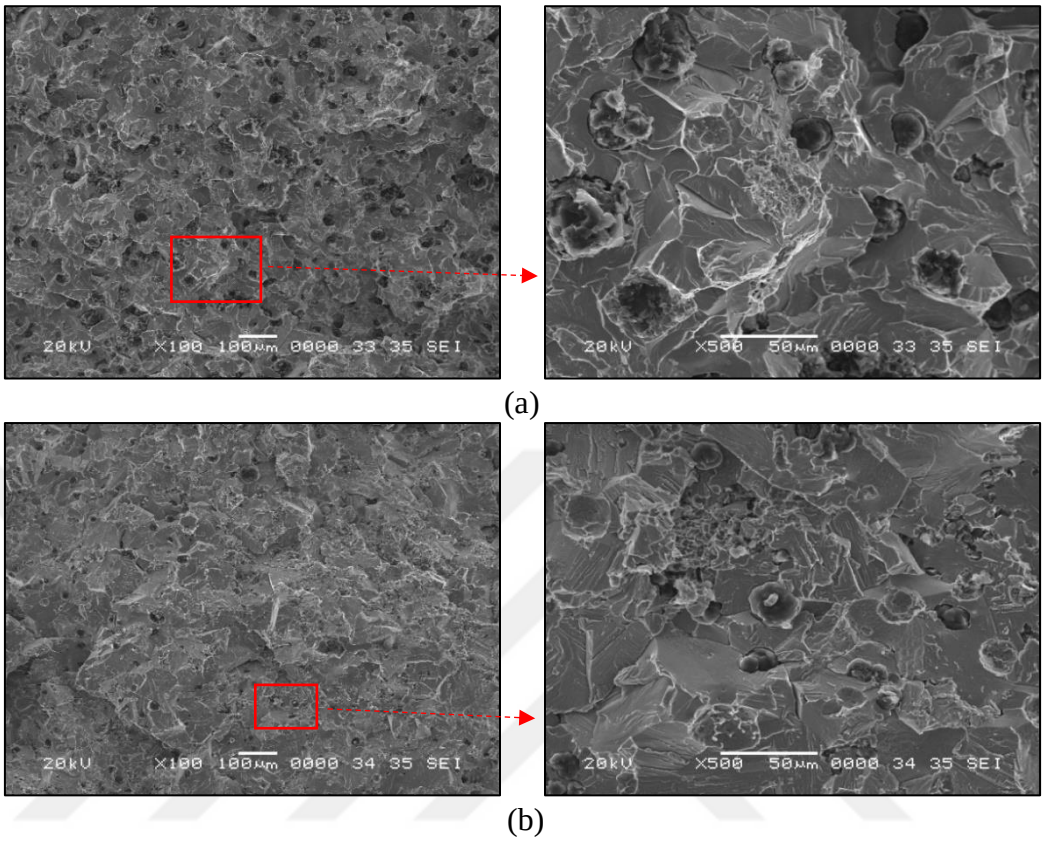


Şekil 5.78. Darbe testi sonrası (a) 410 ve (b) 710 alaşımlarının kırılma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri

W içeren alaşımlardan ağ.-% 4 Si miktarına sahip 420 alaşımının kırık yüzey görüntüsü Şekil 5.79a'da verilmiştir. Alaşımın hasarlanmasında taneler arası kırılma ve klivaj kırılması bir arada gerçekleşmiştir ve küresel grafit-ferritik matriks

arayüzeylerinde ayrılmaların oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.79a). Silisyum miktarının ağ.-% 7 olduğu 720 alaşımında ferritik matriks baskın olarak klivaj kırılması ile hasarlanmış ve düzensiz şekilli vermiküler grafitlerin bulunduğu geniş alanlarda grafit matriks arayüzeyinde ayrılmalar gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmalar, vermiküler grafitlerin gerilme yığılma bölgeleri oluşturduğunu ve bu bölgelerin darbe anında çatlak çekirdeklenmesi ve ilerlemesi için uygun yöreler oluşturduğunu göstermiştir. Bunun sonucunda vermiküler grafitli dökme demirler, küresel grafitli dökme demirlere göre daha düşük mekanik özellikler sergilemektedir (Al-Ghonamy

ve diğ., 2010; Nakayama ve diğ., 2018; Sjögren ve Svensson, 2007; Liu ve diğ., 2018b).



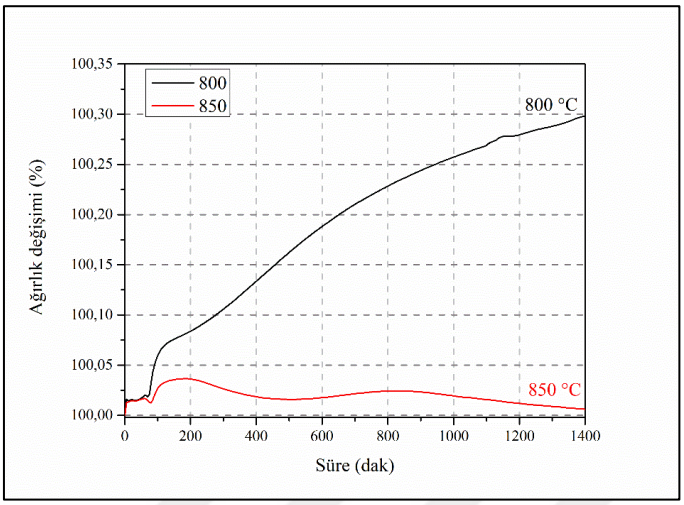
Şekil 5.79. Darbe testi sonrası (a) 420 ve (b) 720 alaşımlarının kırılma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri

5.4.2.4. Oksidasyon davranışlarının belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında egzoz manifoldu olarak geliştirilen alaşımların mekanik özelliklerinin yanında yüksek sıcaklık oksidasyon davranışlarının incelenmesi de oldukça önemlidir. Bu nedenle çalışma kapsamında alaşımların hava ve egzoz gazı bileşimine benzer bir karışım gazı (% 9 CO_2, % 4 O_2, 40 ppm C_3H_8, 100 ppm CO balans N_2) atmosferinde gösterdikleri oksidasyon davranışları incelenmiştir.

Çalışmalarda öncelikle sıcaklığın alaşımların oksidasyon davranışına etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla ticari SiMo alaşımına yakın silisyum miktarına, A_1 sıcaklığına ve yakın grafit morfolojisine sahip olması nedeniyle 410 alaşımı temel alınmış ve bu alaşımın hava atmosferinde, A_1 sıcaklığının altında (800 °C) ve üzerindeki (850 °C) sıcaklıklarda oksidasyon davranışları TGA cihazı

kullanılarak incelenmiştir. Testler sonrası elde edilen ağırlık değişimi-süre eğrileri Şekil 5.80'de verilmiştir.



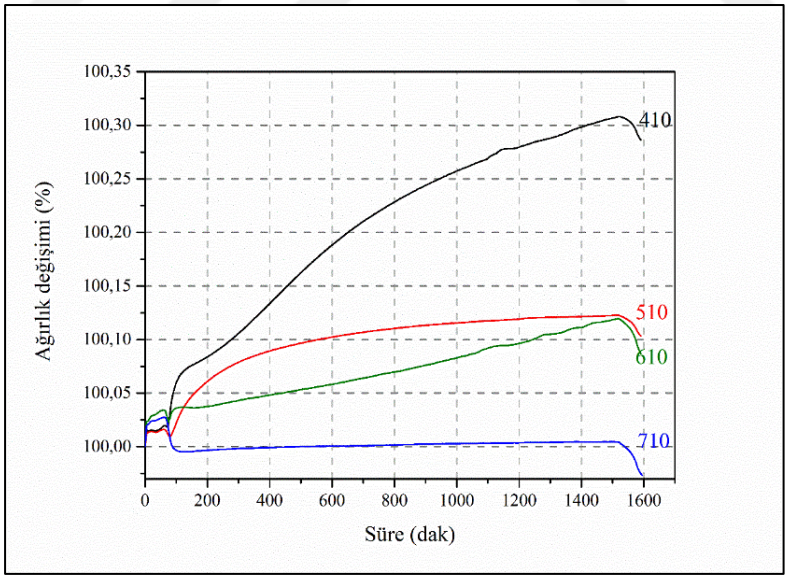
Şekil 5.80. 410 alaşımının 800 ve 850 °C sıcaklıkta 24 saat oksidasyon testinde elde edilen TGA eğrileri

TGA cihazı kullanılarak 410 alaşımına 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda 24 saat boyunca uygulanan oksidasyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişimi-süre eğrileri Şekil 5.80'de verilmiştir. Alaşım, her iki sıcaklıkta ilk ısıtma süresinde (60 dakika) benzer ağırlık değişimi göstermiş olup bu süreden sonra farklılaşmıştır. 800 °C sıcaklıkta test edilen alaşımda 60-100 dakika aralığında ani bir ağırlık artışı gerçekleşmiş ve sonrasında artış düşük bir eğimle devam etmiştir. 850 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen testte 60-100 dakika aralığında ani bir ağırlık artışı gerçekleşmiş olsa da ilerleyen sürelerde ağırlık artışı çok düşük seviyede kalmıştır. Dökme demirlerde oksidasyon kinetiği iki temel mekanizma ile belirlenmektedir. Birincisi metalin oksidasyonu ile gerçekleşen ağırlık artışı, ikincisi ise karbonun oksitlenmesi (dekarbürizasyon) sonucu gerçekleşen ağırlık azalışıdır (Merchant, 1970; Lin ve diğ., 2011). Metalin oksidasyonu söz konusu olduğunda yüzeyde oluşan metal oksit tabakasının oksijen geçirgenliğine ve kararlığına bağlı olarak oksidasyon kinetiği azalmaktadır. Dekarbürizasyon ile gerçekleşen ağırlık kaybı ise grafit morfolojisine ve alaşımın karbon miktarına bağlı olarak değişmektedir (Merchant, 1970; Tholence ve Norell, 2008). 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen testte metalin oksidasyonunun grafitin dekarbürizasyonundan daha baskın olduğu görülmektedir (Şekil 5.80). 850 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen testte ise dekarbürizasyonun 200 dakikadan sonra daha baskın hale geldiğini söylemek mümkündür. Tholence ve Norell yaptıkları

çalışmada, A_1 sıcaklığının üzerinde test edilen ferritik alaşımlarda östenit dönüşümünün başlaması ile matrikste çözünmüş karbonun artacağını ve bu durumun artan dekarbürizasyona neden olacağını vurgulamışlardır (Tholence ve Norell, 2008). 850 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen testte ağırlık artışının 800 °C sıcaklığa göre daha düşük olmasının grafitin ve matriksteki karbonun dekarbürizasyonundan kaynaklandığını söylemek mümkündür.

Alaşımın oksidasyon kinetiğinin 800 °C sıcaklıkta yapılan test ile daha net anlaşılması nedeniyle silisyum miktarının geliştirilen alaşımların oksidasyon davranışına etkisinin belirlenebilmesi için 800 °C referans sıcaklık olarak belirlenmiştir.

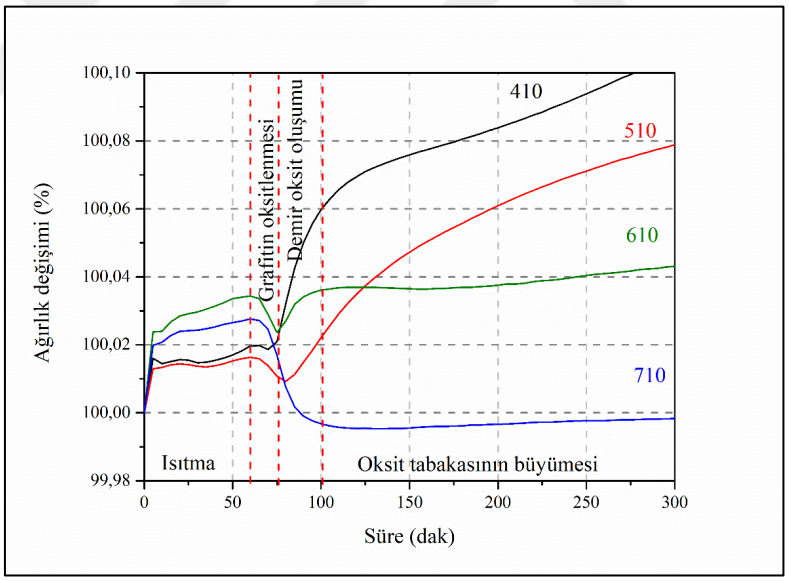
Silisyum miktarının alaşımların oksidasyon davranışına olan etkisi incelenmesi amacıyla Nb içeren alaşımlar temel alınmış ve oksidasyon testleri TGA cihazı kullanılarak, hava atmosferinde, sabit sıcaklıkta (800 °C) ve 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Testler sonrasında süreye bağlı olarak gerçekleşen ağırlık değişimi eğrileri elde edilmiş ve Şekil 5.81'de verilmiştir. Elde edilen eğrilerin ilk 300 dakikasını detaylı olarak Şekil 5.82'de gösterilmiştir.



Şekil 5.81. Nb içeren alaşımlarının 800 °C sıcaklıkta 24 saat oksidasyon testinde elde edilen TGA eğrileri

Oksidasyon testlerinde ilk 60 dakikada sıcaklık 800 °C değerine ulaşmaktadır. Bu sürede alaşımlarda gerçekleşen ağırlık artışı oldukça azdır ve değerleri birbirine yakındır. Bu süreden sonra tüm eğrilerde ağırlık kaybını gösteren bir azalma

görülmektedir. Ebel ve arkadaşları yaptıkları çalışmada oksidasyon testlerinde ilk olarak grafit nodüllerinin oksitlendiğini bu nedenle ağırlık kaybının gerçekleştiğini göstermişlerdir (Ebel ve diğ., 2018). Ağırlıkta görülen azalmadan sonra 710 alaşımı dışındaki alaşımlarda ani bir ağırlık artış kinetiği görülmektedir. Ebel ve arkadaşları bu hızlı ağırlık artışının, hızlı büyüyen demir oksit nodüllerinin tüm yüzeyde çekirdeklenmesi ve yan yüzeyleri boyunca büyümesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir (Ebel ve diğ., 2018). Alaşımlarda silisyum miktarının artması sonucu bu ağırlık artış kinetiğinin azaldığı ve 710 alaşımında ani ağırlık artışının gerçekleşmediği görülmektedir (Şekil 5.81). Ani ağırlık artışından sonra eğrilerin eğiminde azalma gerçekleşmekte ve ağırlık artışı daha düşük hızlarda devam etmektedir. Bu aşamada oksit nodülleri birleşerek tüm yüzeyi kaplayan oksit tabakasını oluşturmakta ve böylece ağırlık artış hızını azaltmaktadır (Ebel ve diğ., 2018). Alaşımlarda silisyum miktarındaki artış oksidasyon kinetiğinin yavaşlamasını ve oksidasyon nedenli ağırlık artışının azalmasını desteklemektedir (Şekil 5.81).



Şekil 5.82. Nb içeren alaşımların hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyonu sırasında oluşan evrelerin gösterimi

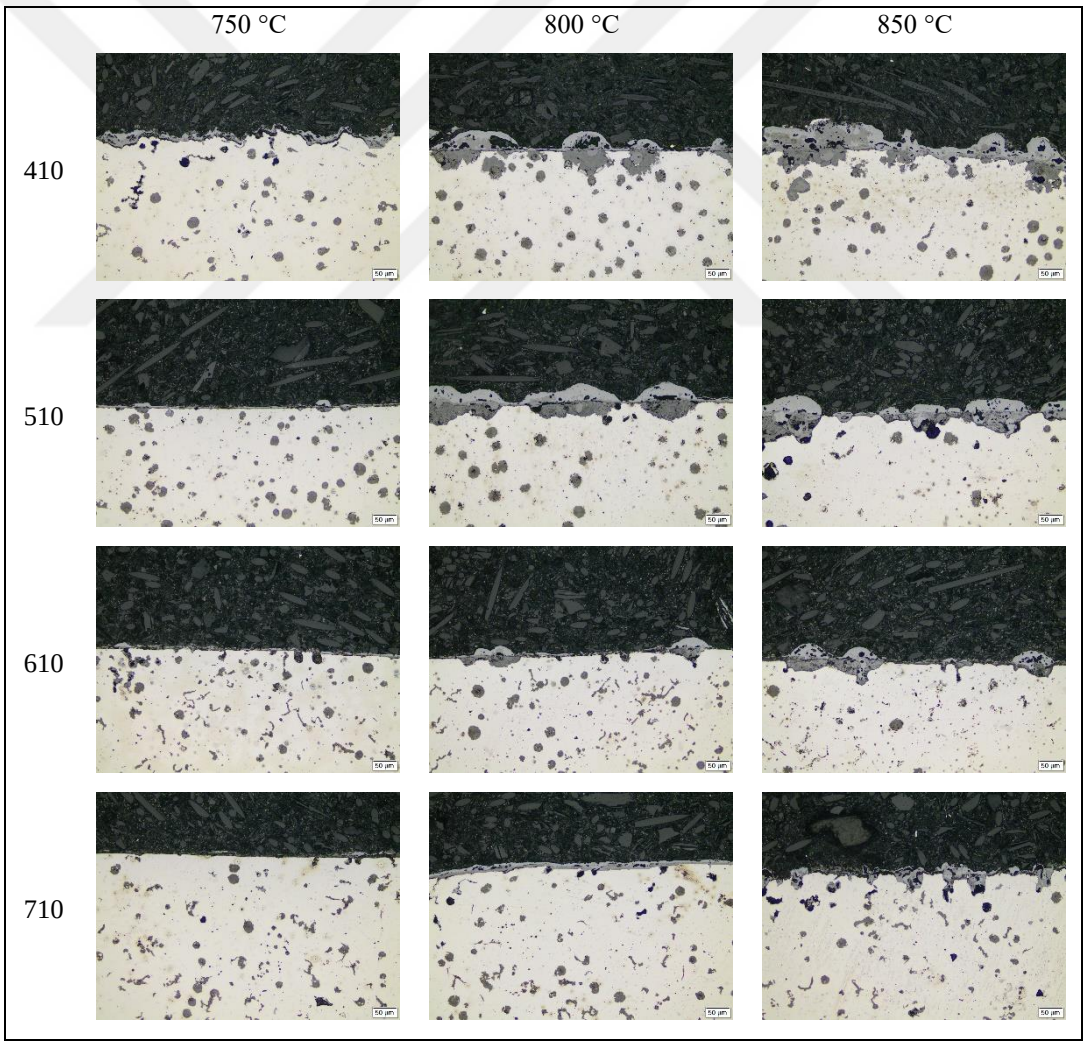
Yapılan çalışmalar silisyumun Fe_2SiO_4 ya da SiO_2 yapılarının oluşumunu destekleyerek, oksijenin yüzeyden içeriye ve demirin ise dışarıya doğru gerçekleşen difüzyonunu engellediğini ve böylece alaşımların oksidasyon direncini arttırdığını göstermiştir (Ekström ve diğ., 2013; Ebel ve diğ., 2018; Mendez ve diğ., 2019). Silisyum miktarının artması sonucu yüzeyde oluşan silisyumca zengin koruyucu

oksit tabakalarının miktarı artmakta ve yüzeyi kaplayacak şekilde büyüyerek oksidasyon hızını azaltmaktadır (Tholence ve Norell, 2008). Bu nedenle alaşımlarda silisyum miktarının artması ile oksidasyon kinetiği yavaşlamış ve 710 alaşımında oldukça düşük bir ağırlık artışı görülmüştür (Şekil 5.81).

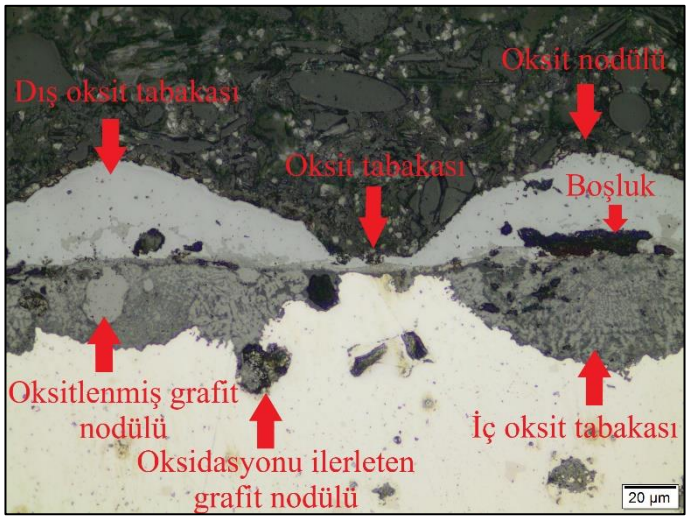
Tez çalışması kapsamında TGA testlerinin yanı sıra ısıl işlem fırını kullanılarak tüm alaşımlara hava atmosferinde 24 saat boyunca üç farklı sıcaklıkta (750 °C, 800 °C ve 850 °C) oksidasyon testleri uygulanmıştır. Oksidasyon testleri sonrası alaşımların kesitleri hazırlanmış ve kesitler IM ve SEM/EDS çalışmaları ile incelenmiştir. Nb içeren alaşımların IM kesit görüntüleri Şekil 5.83'te verilmiştir. Yapılan kesit incelemeleri ile (i) silisyum miktarının ve (ii) sıcaklığın alaşımların oksidasyon davranışına etkisi ile (iii) oksit tabakalarının yapıları değerlendirilmiştir. Alaşımların silisyum miktarındaki artış ile tüm sıcaklıklarda yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığı azalmaktadır. Mendez ve arkadaşları 650 °C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri oksidasyon testlerinde daha yüksek silisyum miktarına sahip alaşımın daha ince oksit tabakasına sahip olduğunu göstermişlerdir (Mendez ve diğ., 2019). Ayrıca bu çalışmada silisyum miktarının artması ile metal-oksit tabakası arayüzeyinde silisyum miktarının arttığını ve arayüzeyde oluşan silisyumca zengin oksit tabakasının (Fe_2SiO_4 ve SiO_2) yüzeye daha iyi tutunduğunu ve kompakt yapıda oluştuğunu belirtmişlerdir (Mendez ve diğ., 2019). Yapılan çalışmalara göre silisyumca zengin bu tabaka, oksijen ve demir iyonlarının difüzyonuna karşı bariyer oluşturmakta ve bu nedenle yüzeyde demir oksit tabakalarının büyüme hızını yavaşlatmaktadır (Liu ve diğ., 2013; Ebel ve diğ., 2018; Tholence ve Norell, 2008; Mendez ve diğ., 2019; Brady ve diğ., 2014; Song ve diğ., 2012; Dawi ve diğ., 2008; Ekström ve diğ., 2013). Verilen kesit görüntülerinde, sıcaklık artışının tüm alaşımlarda oksidasyon tabakasının kalınlığını arttırdığı görülmektedir (Şekil 5.83). Yapılan çalışmalar ağırlıktaki artışın sıcaklık ile arttığını göstermiştir (Liu ve diğ., 2013). Bilindiği üzere dökme demirlerin oksidasyonu iki temel mekanizma üzerinden ilerlemektedir. Bunlar; (i) grafitin oksitlenmesi ve (ii) metalin oksitlenmesi olarak belirtilmektedir (Merchant, 1970; Lin ve diğ., 2011). Sıcaklık artışının oksidasyon davranışına etkisi incelenirken bu iki temel mekanizma ayrı ayrı değerlendirilmelidir. Metalin oksidasyonu incelendiğinde, sıcaklık değişimi ile metal yüzeyinde oluşan FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe_2SiO_4 ve SiO_2 oksit yapılarının oluşum sırası, miktarı ve morfolojisi

değişmektedir. Sıcaklığın artması ile metal-oksit tabakası arayüzeyinde oluşan Fe_2SiO_4 ve SiO_2 oksit yapıları daha yoğun ve homojen bir tabaka şeklinde oluşmakta ve oksidasyonun ilerlemesini geciktirecek bariyer tabaka olarak davranmaktadır. Ebel ve arkadaşları koruyucu SiO_2 tabakasının sıcaklığın 800 °C'ye ulaşması sonucu etkin bir koruma gösterebileceğini vurgulamışlardır (Ebel ve diğ., 2018). Ancak Liu ve arkadaşları SiO_2 tabakasının 600-800 °C arasında oluşsa da ilerleyen oksidasyon sürecinde hızlı büyüyen demir oksit nodülleri tarafından kırıldığını ve FeO ile reaksiyona girerek daha hızlı büyüyen Fe_2SiO_4 tabakasını oluşturduğunu göstermişlerdir (Liu ve diğ., 2013). Grafitin oksidasyonu dikkate alındığında, sıcaklık artışı ile (i) grafit oksidasyonunun arttığı (Ebel ve diğ., 2018), (ii) oluşan grafit oyuklarının metal oksidasyonu için yeni yüzeyler oluşturduğu (Merchant, 1970), ayrıca (iii) oksijenin grafit-metal arayüzeyleri boyunca metal içine olan difüzyonunun arttığı ve yüzey altında FeO oluşumuna neden olduğu görülmektedir (Lin ve diğ., 2011). Bu çalışmalara göre Nb alaşımlarında silisyumca zengin oksit tabakası metal yüzeyini koruyucu bir etki gösterse de grafitin oksidasyonu sonucu ortaya çıkan oluşumların oksit tabakasının kalınlığının artmasına neden olduğu söylenebilir. Kesit görüntülerinde verilen oksit tabakalarının yapıları incelendiğinde tüm alaşımlarda 750 °C sıcaklıkta daha ince ve yüzeyi kaplayan tabaka yapısının olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 800 ve 850 °C olduğu durumlarda tüm alaşımlarda ince, homojen oksit tabakasının yanında büyük oksit nodüllerinin oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.83). Oksit nodüllerinin ve oksit tabaka yapısının daha net olarak incelenebilmesi için 510 alaşımına ait örnek bir IM kesit görüntüsü Şekil 5.84'te verilmiştir. Demirce zengin oksit nodülleri oksidasyonun başında ya da ince koruyucu oksit tabaksının çekirdeklenmesinden sonra oluşur. İlk durumda nodüller basit bir şekilde demir oksitin genişlemesiyle büyür. İkinci oluşumda ise nodüller koruyucu tabakanın oluşumdan sonra büyür. Bu mekanizmada koruyucu tabaka bölgesel olarak kırılır ve oksitleyici gaz bileşenleri yüzey altı kusurlarından ilerleyerek bu kırılan oksit tabakası altında nodülün büyümesini devam ettiririr (Liu ve diğ., 2013). Verilen kesit görüntüsünde oksit tabakası ve oksit nodülleri iki ayrı kontrasta sahip iç ve dış oksit katmanlarından oluşmaktadır. Bilindiği üzere iç tabaka oksijenin içeri hareketiyle oluşur ve içeri doğru büyüyen bu katman grafiti ve karbür fazlarını kapsar. Dış tabaka ise demirin dışarı doğru difüzyonu sonucu oluşur (Ekström ve diğ., 2013). Yapılan çalışmalar iç oksit tabakasının FeO ve Fe_2SiO_4 /

SiO_2 oksit bileşenlerinden, dış tabakanın ise Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 oksit yapılarından oluştuğunu göstermiştir (Ekström ve diğ., 2013; Liu ve diğ., 2013; Ebel ve diğ., 2018; Lin ve diğ., 2011). İç tabakada Fe_2SiO_4 / SiO_2 oksit yapısı FeO tabakasının hemen altında oksit – metal arayüzeyinde ince bir hat şeklinde büyümektedir (Ekström ve diğ., 2013; Mendez ve diğ., 2019). Şekil 5.84 iç oksit tabakasında oksitlenen grafitin yer aldığını ve oksit nodülünün matrikste yer alan grafit arayüzeyinin oksitlenmesi ile içeri doğru büyüdüğünü göstermektedir. Kesit görüntüsünde ayrıca iç ve dış tabakalarda oluşan boşluklar görülmektedir (Şekil 5.84). Demirin dışarı doğru difüzyonu sonucu iç katmanda demir azalması yapıda boşluklara neden olurken (Ekström ve diğ., 2013), grafitin oksitlenmesi dış katmandaki boşlukları oluşturmaktadır (Mendez ve diğ., 2019).



Şekil 5.83. 410, 510, 610 ve 710 alaşımlarının fırın ortamında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası alaşımlara ait IM kesit görüntüleri

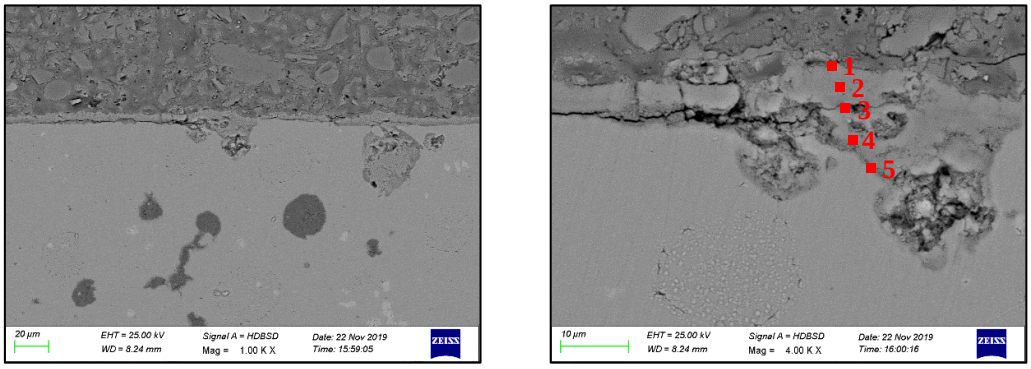


Şekil 5.84. Hava ortamında 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 510 alaşımının kesitine ait IM görüntüsü

Sıcaklığın oksidasyon tabakası üzerine olan etkisi SEM/EDS çalışmaları ile de değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında 410 alaşımı seçilmiş ve 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda hava ortamında 24 saat yapılan oksidasyon testleri sonrası kesitler SEM/EDS çalışmaları ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda Fe, Si ve O elementlerinin oksit tabakası yüzeyinden oksit tabakası-metal arayüzeyine kadar olan profilleri belirlenmiştir.

Şekil 5.85'te hava ortamında 750 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 410 alaşımının kesit SEM-BSE (back scattered electron, BSE) / materyal kontrast görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde (i) oksit tabakasının alaşım yüzeyinde ince ve homojen bir yapıda oluştuğu, (ii) grafit nodülü-metal arayüzeyi boyunca oksitlenmenin başladığı ve (iii) oksidasyonun oksit tabakasının altında grafit nodülü boyunca ilerlediği görülmektedir (Şekil 5.85). Şekil 5.85b'de oksit tabakası-metal arayüzeyinde daha koyu kontrastta ince bir hattın varlığı görülmektedir. Yapılan çalışmalar bu hattın silisyumca zengin Fe_2SiO_4/SiO_2 oksitlerinden oluştuğunu göstermiştir (Ebel ve diğ., 2018; Liu ve diğ., 2013). Oksit tabakası boyunca kimyasal kompozisyonun değişimi Şekil 5.85b'de verilen noktalarda gerçekleştirilen EDS analizleri ile belirlenmiş ve analiz sonuçları Tablo 5.21'de verilmiştir. Analiz sonuçlarında yer alan karbon miktarları, polimer esaslı kalıp malzemesinden gelen sinyaller sonucu örnekte olduğundan daha yüksek görünmektedir. Analiz sonuçlarına göre oksit tabakası boyunca değişen element profilleri Şekil 5.86'da gösterilmiştir.

Element profillerine göre oksit tabakasının üst yüzeyinde demir oksit yapıları baskın iken, oksit-metal arayüzeyine doğru, koyu kontrastlı bölgede, silisyumca zengin oksit yapıları oluşmaktadır.

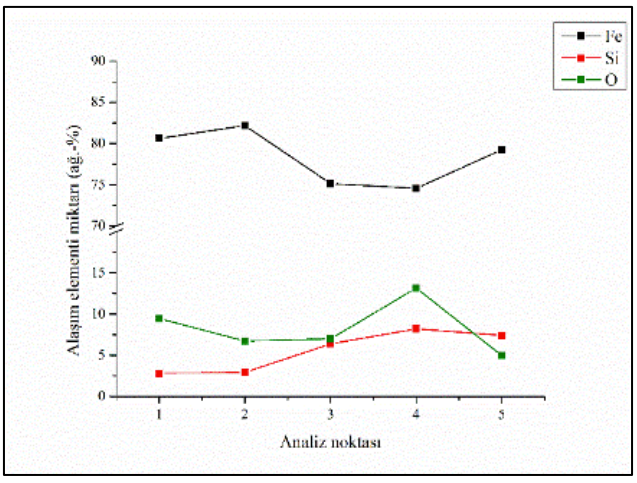


(a) (b)

Şekil 5.85. 410 alaşımının 750 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x

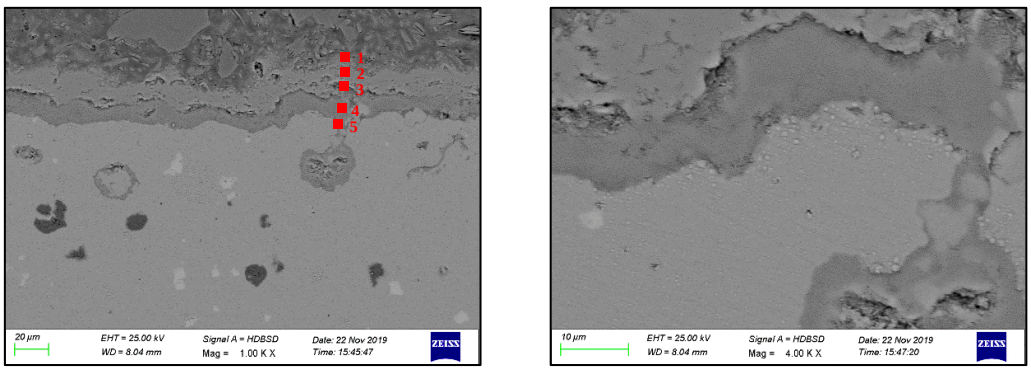
Tablo 5.21. 410 alaşımının 750 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	Fe	C	Mn	Si	O
1	68,62	17,25	1,86	2,82	9,45
2	75,18	13,28	1,88	2,92	6,74
3	69,14	13,81	3,67	6,38	7,00
4	51,57	19,75	7,33	8,21	13,15
5	74,25	10,75	2,63	7,41	4,97



Şekil 5.86. Hava atmosferinde 750 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 410 alaşımının oksit tabakasına ait element profili

Hava ortamında 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen test sonrası 410 alaşımının kesitine ait SEM-BSE görüntüleri Şekil 5.87'de verilmiştir. Kesit görüntüleri, (i) oksit tabakasının 750 °C sıcaklığa göre daha kalın ve iki tabakalı şekilde oluştuğunu, (ii) oksit tabakasının altında metal matrikste grafit nodülü boyunca oksidasyonun devam ettiğini ve (iii) daha iç bölgede grafit arayüzeyinde oksitlenmenin başladığını göstermektedir. Yapılan çalışmalar artan sıcaklık ile oksijen difüzyonunun grafit arayüzeyleri boyunca artarak oksidasyonu ilerlettiğini göstermiştir (Lin ve diğ., 2011; Ebel ve diğ., 2018). Oksit tabakasının kimyasal kompozisyonunun belirlenebilmesi için Şekil 5.87a'da verilen noktalarda EDS analizleri yapılmıştır. EDS sonuçları Tablo 5.22'de verilmiş ve bu sonuçlara göre tabaka boyunca oluşan element profilleri belirlenmiştir (Şekil 5.88). "1" ve "2" nolu analiz noktaları dış oksit tabakasına ait olup demirce zengin oksit yapılarından oluşmaktadır. Yapılan çalışmalar dış tabakanın Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 oksitlerinden oluştuğunu göstermiştir (Ekström ve diğ., 2013; Mendez ve diğ., 2019). "3" ve "4" nolu analiz noktaları ise iç tabakaya aittir ve bu noktalarda demir miktarı azalırken silisyum miktarının arttığı, bu tabakanın silisyumca zengin oksit yapılarından oluştuğu görülmektedir (Tablo 5.22 ve Şekil 5.88). Yapılan çalışmalar iç oksit tabakasının FeO ve Fe_2SiO_4/SiO_2 bileşimine sahip olduğunu göstermiştir (Ekström ve diğ., 2013; Mendez ve diğ., 2019). "5" nolu analiz noktasında ise metal matriksi tanımlamaktadır (Tablo 5.22 ve Şekil 5.88).

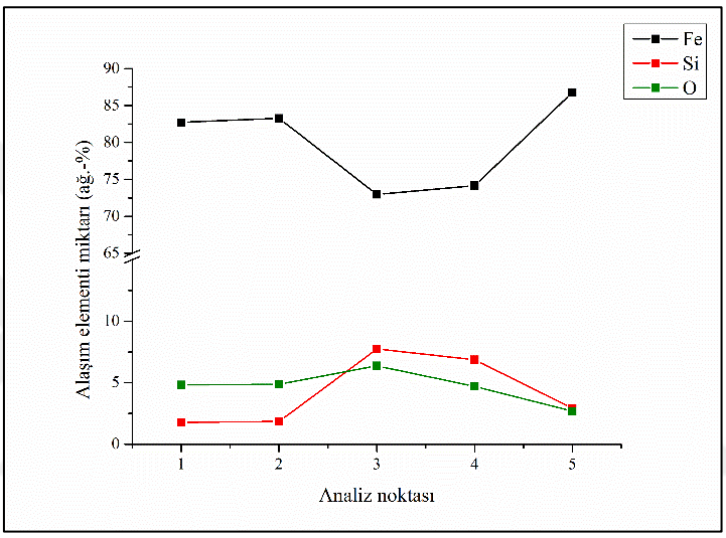


(a) (b)

Şekil 5.87. 410 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x

Tablo 5.22. 410 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)

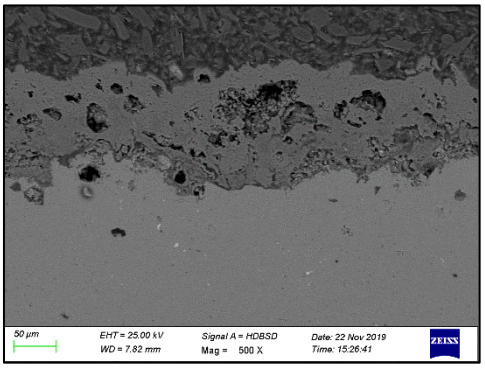
Analiz noktası	Fe	C	Mn	Si	O
1	82,72	9,36	1,34	1,76	4,82
2	83,28	8,74	1,27	1,85	4,87
3	72,97	11,00	1,91	7,74	6,38
4	74,17	9,87	4,39	6,87	4,70
5	86,76	6,92	0,72	2,92	2,68



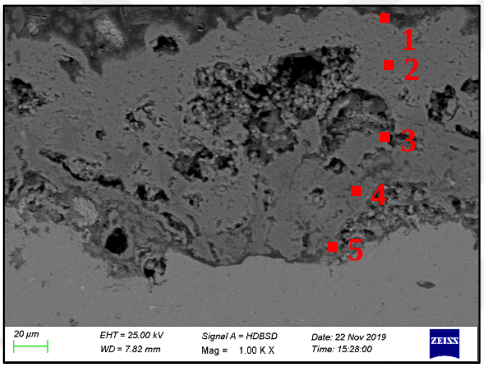
Şekil 5.88. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 410 alaşımının oksit tabakasına ait element profili

Hava ortamında 850 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon testi sonrası 410 alaşımının kesitine ait SEM-BSE görüntüleri Şekil 5.89'da verilmiştir. Kesit görüntülerinde (i) sıcaklık artışının oksit tabakasının kalınlaşmasına neden olduğu, (ii) oksit tabakası içinde grafitin oksitlenmesinden kaynaklanan boşlukların oluştuğu, (iii) oksit tabakasının MC tipi karbürleri (NbC) içerdiği, (iv) oksidasyonun grafit nodülleri boyunca ilerlediği görülmektedir (Şekil 5.89). Oksit tabakasının kimyasal kompozisyonu Şekil 5.89b'de verilen noktalarda gerçekleştirilen EDS analizleri ile belirlenmiştir. Analiz sonuçları Tablo 5.23'de verilmiş ve bu sonuçlara göre tabaka boyunca oluşan element profilleri belirlenmiştir (Şekil 5.90). Oksit tabakasının dış yüzeyinden oksit-metal arayüzeyine doğru demir miktarı azalırken silisyum miktarı artmaktadır (Şekil 5.90). Oksit tabakası-metal arayüzeyinde bulunan koyu kontrastlı

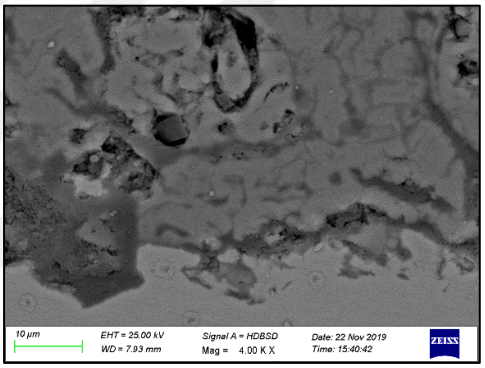
“4” nolu analiz bölgesinde silisyum miktarı oldukça yüksek seviyeye ulaşmıştır (Şekil 5.90 ve Tablo 5.23). Bu durumda artan sıcaklıkla beraber silisyumca zengin oksit tabakasının kalınlaştığı söylenebilir.



(a)



(b)

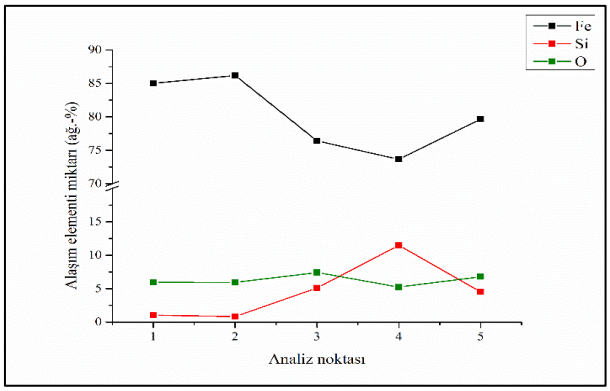


(c)

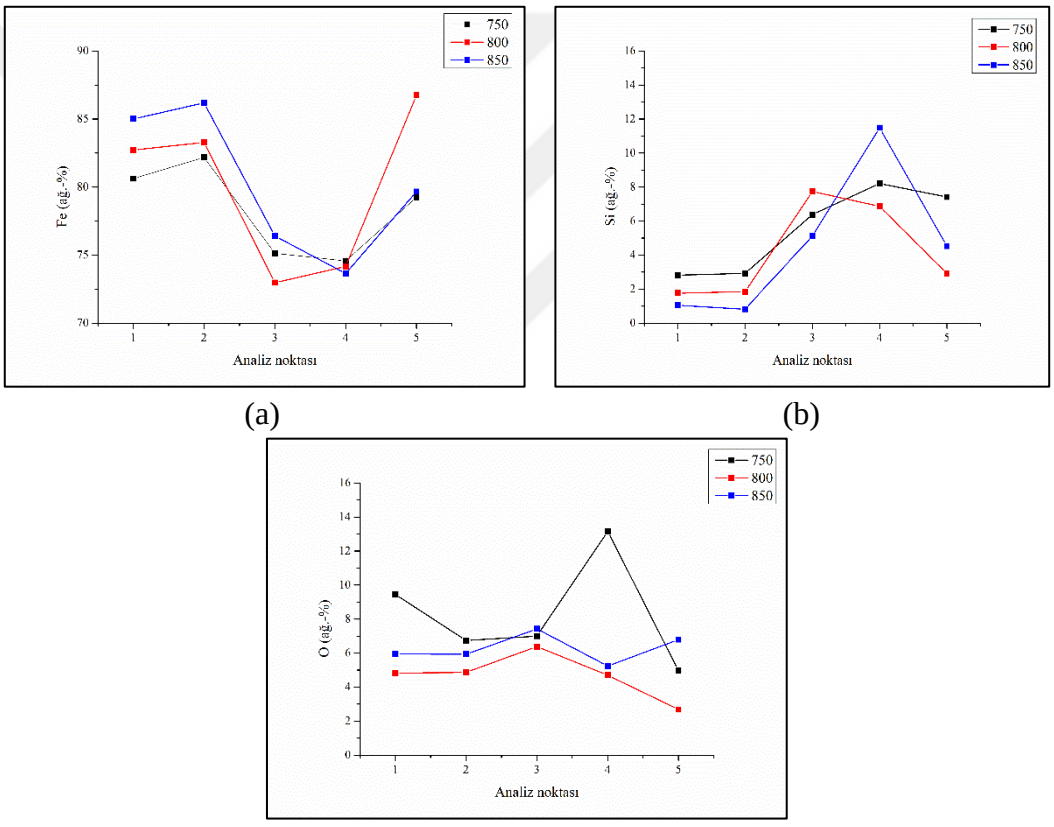
Şekil 5.89. 410 alaşımının 850 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 500x, (b) 1000x, (c) 4000x

Tablo 5.23. 410 alaşımının 850 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	Fe	C	Mn	Si	O
1	85,01	6,70	1,29	1,05	5,94
2	86,18	6,05	1,01	0,82	5,93
3	77,40	8,79	1,27	5,12	7,42
4	73,65	8,02	1,62	11,48	5,24
5	79,66	7,51	1,51	4,53	6,79



Şekil 5.90. Hava atmosferinde 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 410 alaşımının oksit tabakasına ait element profili

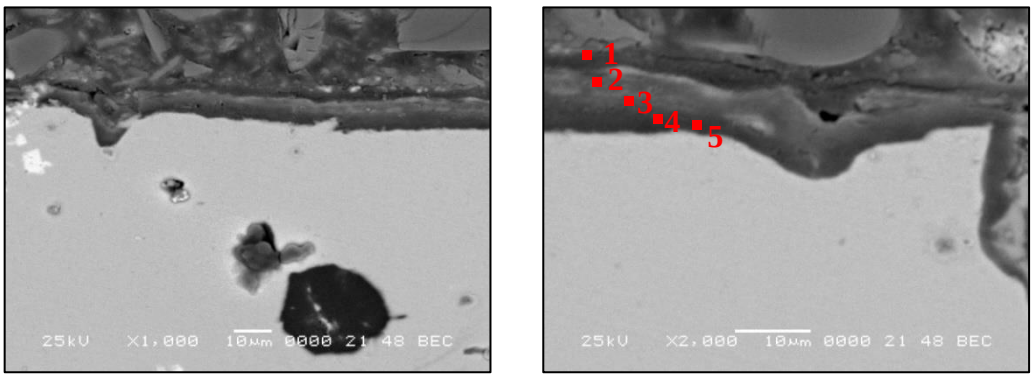


Şekil 5.91. 410 alaşımının oksit tabakasında kesit boyunca sıcaklığa bağlı olarak değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si ve (c) O

Oksit tabakaları boyunca belirlenen element profillerinin sıcaklıkla olan değişimleri Şekil 5.91'de verilmiştir. Element profilleri oksit tabakasının kalınlığına göre değil analiz noktalarına göre belirlenmiştir. Bu nedenle karşılaştırma için sağlıklı bir sonuç vermese de oksit tabakası boyunca değişen element miktarları bakımından yaklaşım

yapılmasını sağlamaktadır. Element profillerine göre (i) demir tüm sıcaklıklarda oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru azalmış ve matrikste yeniden artmıştır, (ii) silisyum miktarı ise oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru artmış ve 850 °C sıcaklıkta oksit-metal arayüzeyinde en yüksek değere ulaşmıştır ve (iii) oksijen miktarı tüm oksit formlarının yapısında yer aldığı için belirli bir eğilim göstermemiştir (Şekil 5.91).

Tez çalışması kapsamında silisyum miktarının Nb içeren alaşımların oksidasyon davranışına olan etkisi de SEM/EDS çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Bu amaçla 800 °C sıcaklıkta hava ortamında oksidasyon testi uygulanmış 710 alaşımının kesiti incelenmiş ve elde edilen sonuçlar 410 alaşımına ait veriler ile karşılaştırılmıştır. Alaşıma ait kesit SEM görüntüleri Şekil 5.92'de verilmiştir. Alaşım yüzeyinde oluşan oksit tabakasının 410 alaşımına göre daha ince ve homojen yapıda olduğu görülmektedir. Oksit tabakasının kimyasal bileşimi Şekil 5.92b'de verilen analiz noktalarında gerçekleştirilen EDS analizleri ile belirlenmiştir. Analiz sonuçları (Tablo 5.24) kullanılarak oksit tabakası boyunca oluşan element profilleri elde edilmiştir (Şekil 5.93). Oksit tabakası boyunca silisyum miktarı oldukça yüksek değerde olup oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru miktarı azalmaktadır (Şekil 5.93). Analiz sonuçları, alaşımda silisyum miktarının ağ.-% 7 seviyesine ulaşması sonucu silisyumca zengin oksit formlarının tüm oksit tabakasında yer aldığını göstermektedir (Şekil 5.93). Nb içeren 410 ve 710 alaşımlarının oksit tabakaları boyunca oluşan element profilleri için Şekil 5.94'te karşılaştırılmıştır. Silisyum miktarının artması sonucu oksit tabakasında yer alan silisyumca zengin oksit yapılarının (Fe_2SiO_4/SiO_2) arttığı söylenebilir (Şekil 5.94).

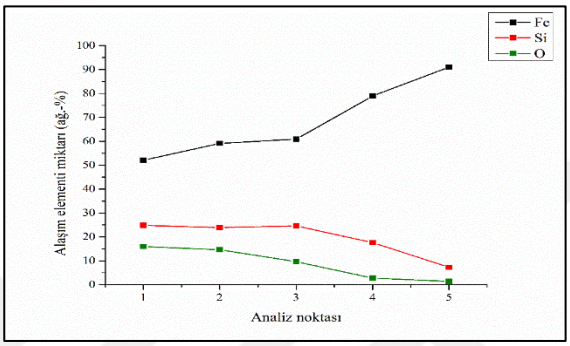


(a) (b)

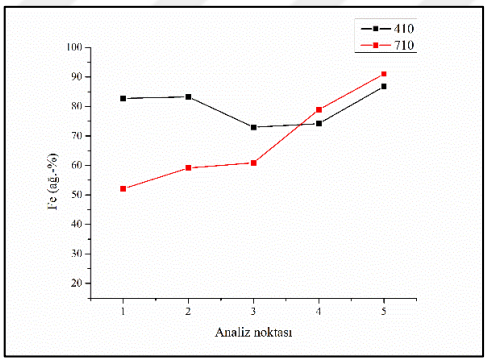
Şekil 5.92. 710 alaşımının 800 °C oksitlenmiş kesit SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 2000x

Tablo 5.24. 710 alaşımı EDS sonuçları-800 °C (ağ.-%)

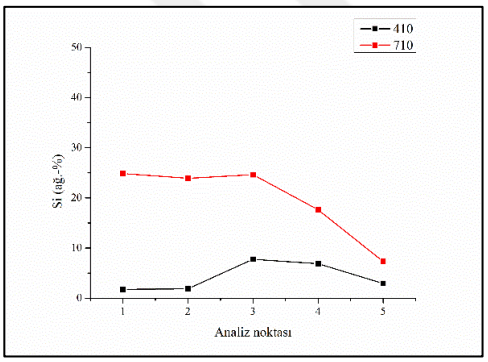
Analiz noktası	Fe	C	Mn	Si	O
1	52,08	0,00	7,11	24,84	15,97
2	59,12	0,00	2,33	23,91	14,64
3	60,87	0,00	4,92	24,61	9,61
4	78,92	0,00	0,67	17,63	2,78
5	91,02	0,00	0,28	7,29	1,40



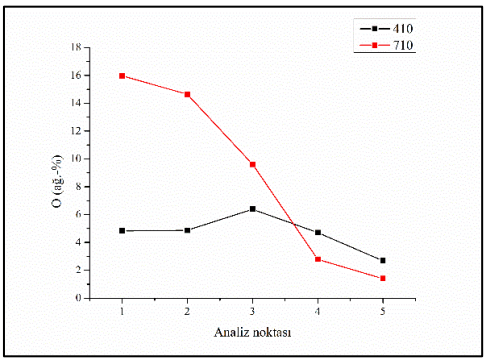
Şekil 5.93. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 710 alaşımının oksit tabakasına ait element profili



(a)



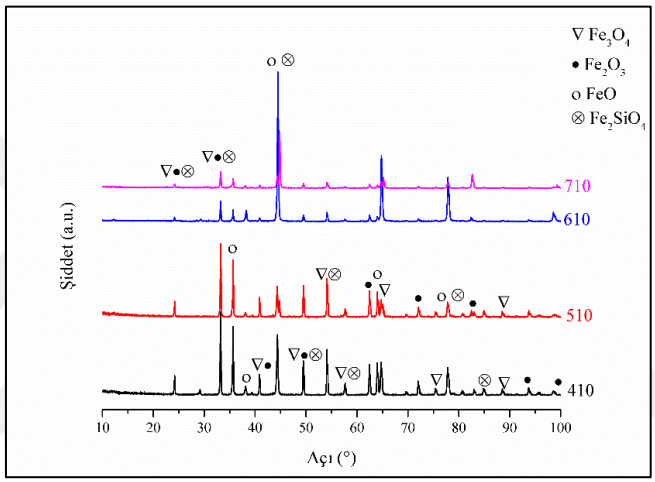
(b)



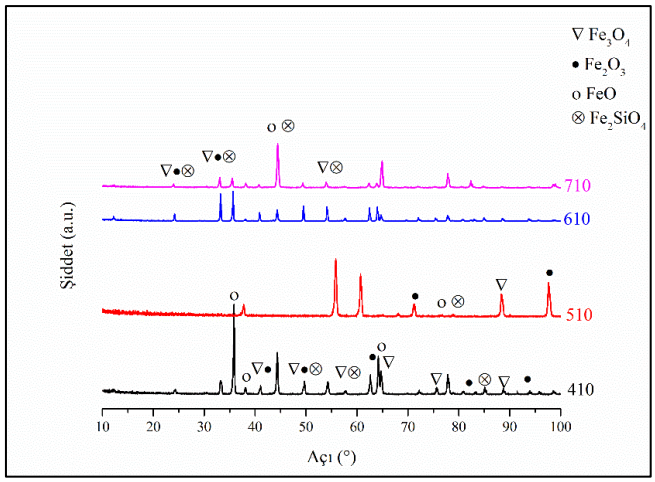
(c)

Şekil 5.94. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 410 ve 710 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si ve (c) O

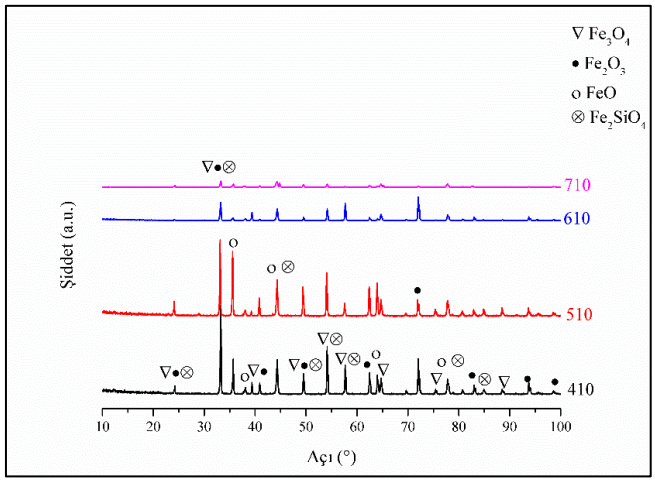
Nb içeren alaşımların yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının bileşenleri alaşım yüzeylerinde yapılan XRD analizleri ile belirlenmiştir. Hava ortamında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda oksidasyon testi uygulanmış alaşımların XRD sonuçları sırasıyla Şekil 5.95, Şekil 5.96 ve Şekil 5.97'de verilmiştir. Alaşımlar tüm sıcaklıklarda Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO ve Fe_2SiO_4 piklerine sahiptir. Tüm sıcaklıklarda silisyum miktarının artması ile Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 piklerinin şiddeti azalırken, Fe_2SiO_4 oksit pikinin şiddeti artmaktadır. Yapılan çalışmalar Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 sinyallerinin oksit tabakasının dış katmanından FeO ve Fe_2SiO_4 sinyallerinin oksit tabakasının iç katmanından geldiğini göstermiştir (Ebel ve diğ., 2018; Mendez ve diğ., 2019).



Şekil 5.95. Hava atmosferinde 750 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

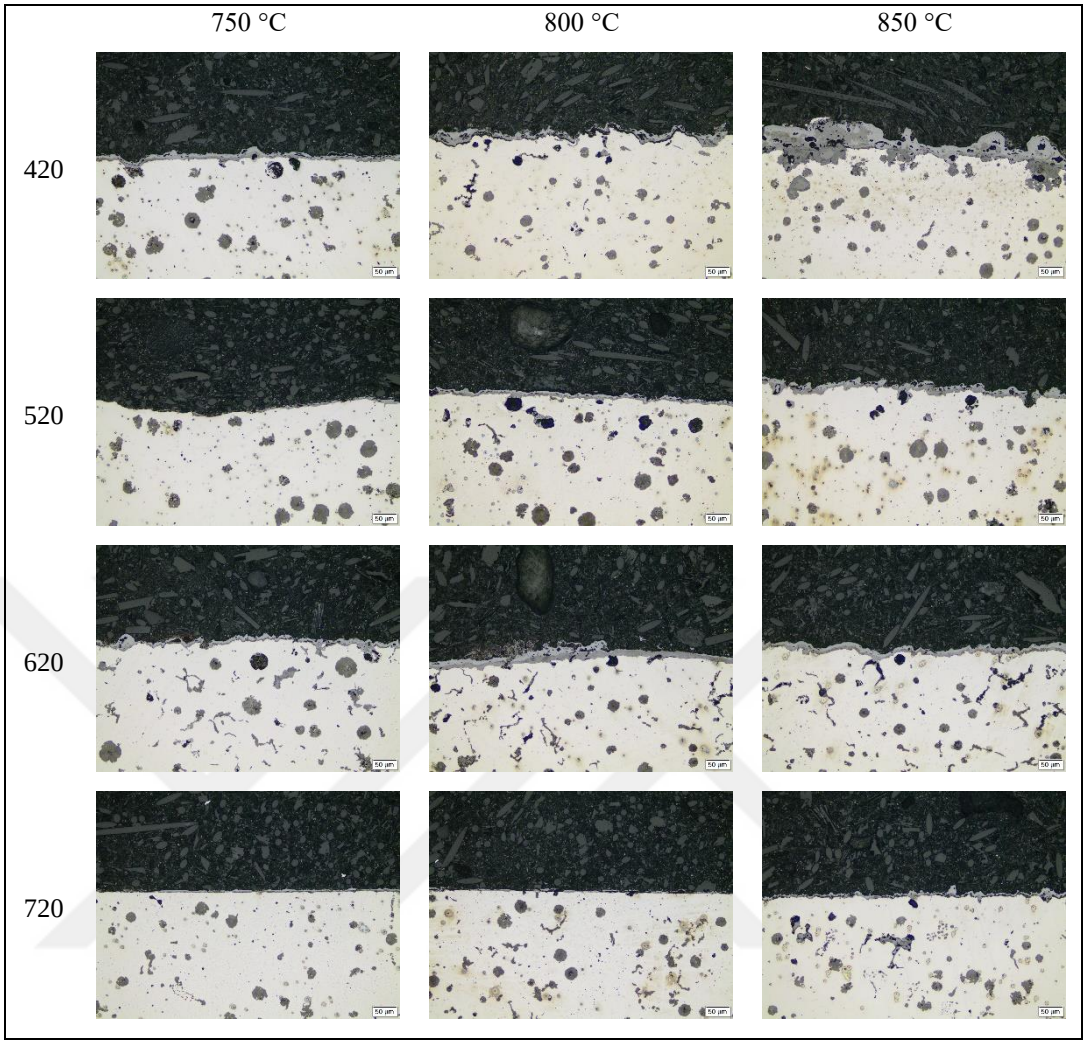


Şekil 5.96. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



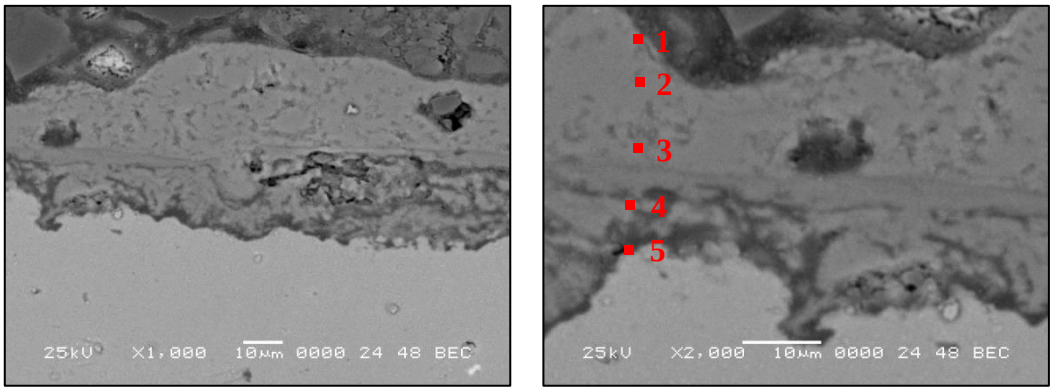
Şekil 5.97. Hava atmosferinde 850 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

Tez çalışması kapsamında W içeren alaşımlara da hava atmosferinde 750, 800 ve 850 °C sıcaklıklarda oksidasyon testleri uygulanmıştır. Oksidasyon testleri sonrası alaşımların kesitleri IM ve SEM/EDS çalışmaları ile, yüzeyleri ise XRD analizleri ile incelenmiştir. Alaşımların kesitlerine ait IM görüntüleri Şekil 5.98'de verilmiştir. Yapılan kesit incelemeleri (i) alaşımların silisyum miktarındaki artış ile tüm sıcaklıklarda yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığının azaldığını, (ii) sıcaklık artışının tüm alaşımlarda oksidasyon tabakasının kalınlığını arttırdığını ve (iii) sıcaklık artışı ile ince ve yüzeyi kaplayan çift tabakalı oksit yapısının değişmediğini göstermektedir (Şekil 5.98). Yapılan çalışmalar artan silisyum miktarı ile oksit tabakası-metal arayüzeyinde oluşan silisyumca zengin oksit tabakasının (Fe_2SiO_4 ve SiO_2) yüzeye daha iyi adhere olduğunu ve kompakt yapıda oluştuğunu böylece metal yüzeyini oksidantlara karşı daha iyi koruduğunu göstermiştir (Mendez ve diğ., 2019; Liu ve diğ., 2013; Ebel ve diğ., 2018; Tholence ve Norell, 2008). Sıcaklığın oksidasyon tabakasına olan etkisinin incelendiği çalışmalar ise grafit oksidasyonunun hızlanması ve kararlı oksit tabakasının kırılması nedeniyle sıcaklık artışının oksit tabakasının kalınlığını artttırdığını göstermiştir (Liu ve diğ., 2013; Lin ve diğ., 2011). Oksit tabakasının yapıları incelendiğinde ise iç oksit tabakasının FeO ve Fe_2SiO_4 / SiO_2 oksit bileşenlerinden, dış tabakanın ise Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 oksit yapılarından oluştuğu bilinmektedir (Ekström ve diğ., 2013; Liu ve diğ., 2013; Ebel ve diğ., 2018; Lin ve diğ., 2011).



Şekil 5.98. 420, 520, 620 ve 720 alaşımlarının fırın ortamında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası alaşımlara ait IM kesit görüntüleri

W içeren alaşımlarda silisyum miktarının oksidasyon davranışına etkisinin belirlenebilmesi için 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 420 ve 720 alaşımlarının kesitleri SEM/EDS çalışmaları ile incelenmiştir. 420 alaşımına ait SEM-BSE görüntüleri Şekil 5.99'da, EDS sonuçları ise Tablo 5.25'de verilmiştir. 420 alaşımının oksit tabakasının iki katmanlı oluştuğu ve oksit tabakası-metal arayüzeyinde ince silisyumca zengin bir tabakanın varlığı görülmektedir (Şekil 5.99). Oksit tabakasının kesitinde yapılan EDS analizleri üst katmanın demir oksit bileşenlerince zengin olduğunu alt katmanda ise silisyumca zengin oksit tabakalarının oluştuğunu göstermektedir (Tablo 5.25). EDS analizlerinden yola çıkılarak çizilen element profilleri de oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru demir miktarının azaldığını, silisyum miktarının arttığını göstermektedir (Şekil 5.100).

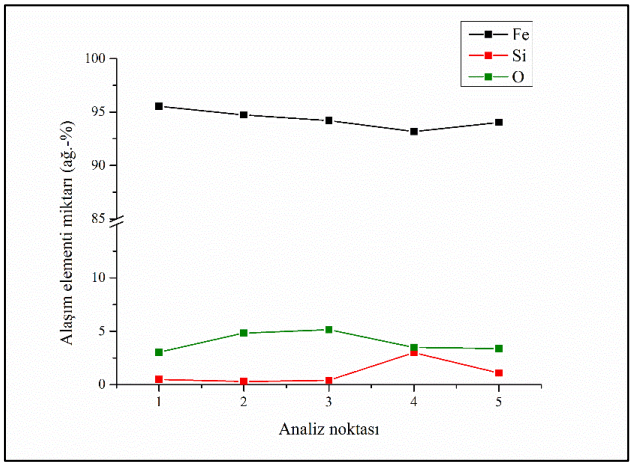


(a) (b)

Şekil 5.99. 420 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 2000x

Tablo 5.25. 420 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)

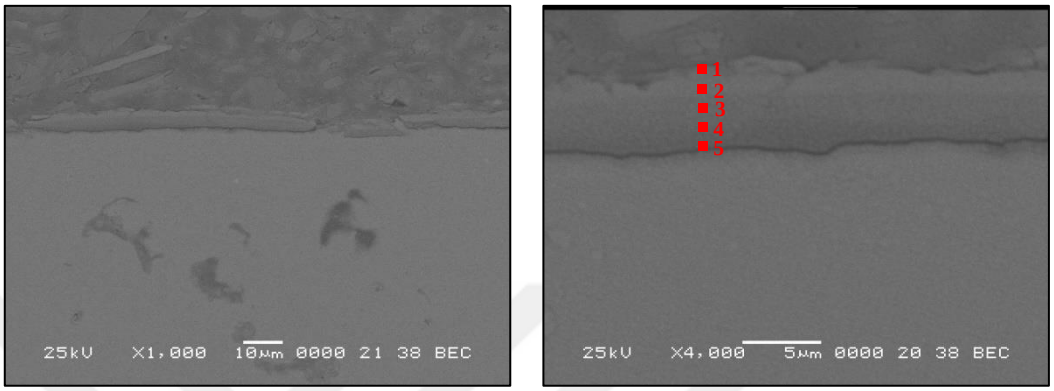
Analiz noktası	Fe	C	Mn	Si	O
1	95,54	0,00	0,94	0,49	3,03
2	94,73	0,00	0,14	0,29	4,83
3	94,20	0,00	0,26	0,41	5,14
4	93,17	0,00	0,34	3,00	3,49
5	94,04	0,00	1,49	1,09	3,38



Şekil 5.100. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 420 alaşımının oksit tabakasına ait element profili

720 alaşımına ait SEM-BSE görüntüleri Şekil 5.101'de ve EDS sonuçları Tablo 5.29'da verilmiştir. Alaşımların kesitinde oksit tabakası yüzey ile metal-oksit tabakası arayüzeyi arasında oluşan element profilleri Şekil 5.102'de verilmiştir.

Silisyum miktarının artması sonucu oksit tabakasının kalınlığının azaldığı, ince, homojen ve yüzeyi saran bir oksit tabakasının oluştuğu görülmektedir (Şekil 102). Oksit tabakası kesiti boyunca yapılan analizler her analiz noktasında silisyum miktarının yüksek olduğunu ve oksit tabakası-metal arayüzeyinde demir miktarının artarak silisyum miktarının azaldığını göstermektedir (Tablo 5.26 ve Şekil 5.102).

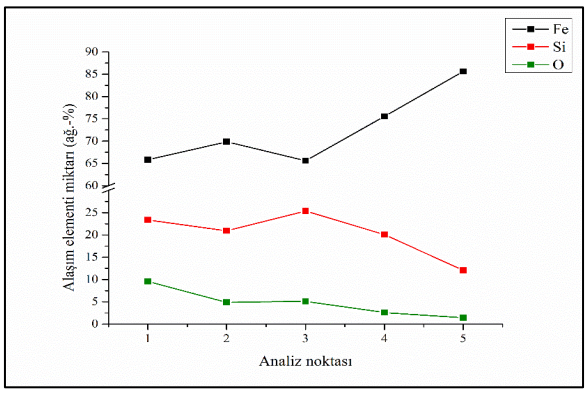


(a) (b)

Şekil 5.101. 720 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x

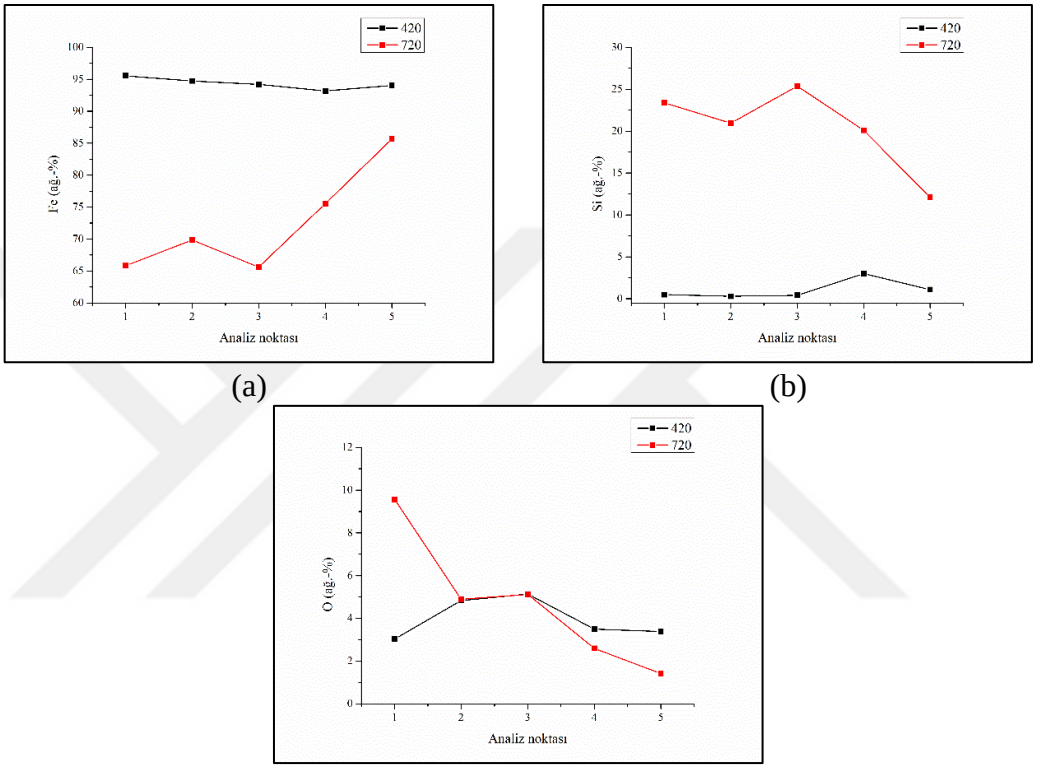
Tablo 5.26. 720 alaşımının 800 °C oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	Fe	C	Mn	Si	O
1	65,81	0,00	1,24	23,37	9,57
2	69,85	0,00	4,33	20,94	4,89
3	65,61	0,00	3,89	25,37	5,12
4	75,54	0,00	1,76	20,10	2,59
5	85,65	0,00	0,84	12,09	1,41



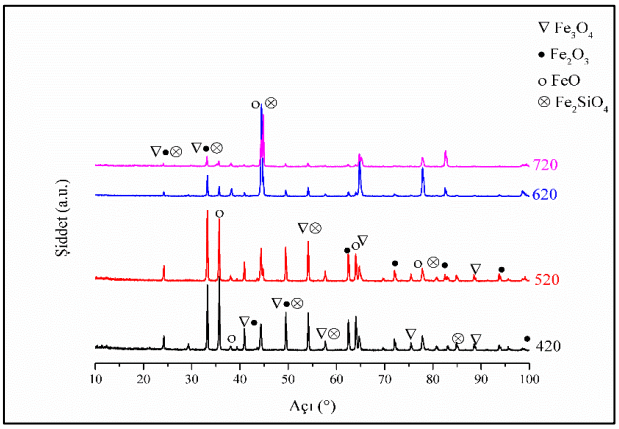
Şekil 5.102. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 720 alaşımının oksit tabakasına ait element profili

Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış 420 ve 720 alaşımlarının oksit tabakalarına ait element profilleri Şekil 5.103'te karşılaştırılmıştır. 720 alaşımının oksit tabakası boyunca (i) demir miktarı 420 alaşımına göre düşük (Şekil 5.103a), (ii) silisyum miktarı oldukça yüksektir (Şekil 5.103b) ve (iii) oksijen miktarı tabaka boyunca benzer eğilim göstermektedir (Şekil 5.103c).

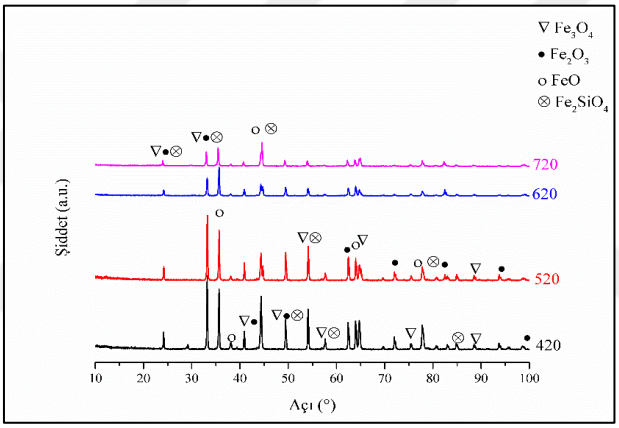


Şekil 5.103. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 420 ve 720 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si ve (c) O

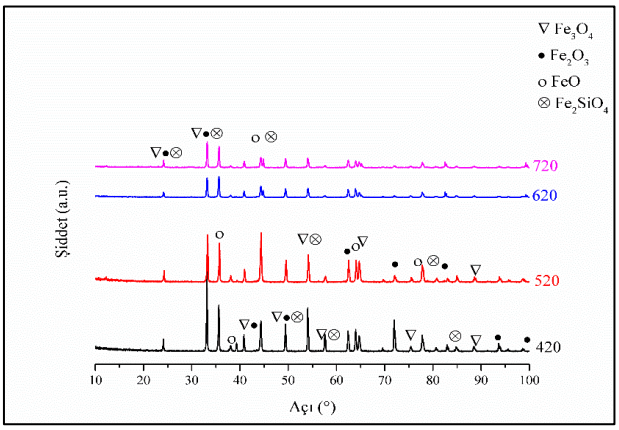
W içeren alaşımların yüzeylerinde 750, 800 ve 850 °C sıcaklıklarda hava ortamında oksidasyon testleri sonrası oluşan oksit tabakaları XRD çalışmaları ile belirlenmiştir. Elde edilen XRD paternleri 750, 800 ve 850 °C sıcaklıklar için sırasıyla Şekil 5.104, Şekil 5.105 ve Şekil 5.106'da verilmiştir. XRD sonuçları alaşımlar tüm sıcaklıklarda Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO ve Fe_2SiO_4 piklerine sahip olduğunu göstermektedir, SiO_2 piki net olarak ayırt edilememektedir.



Şekil 5.104. Hava atmosferinde 750 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



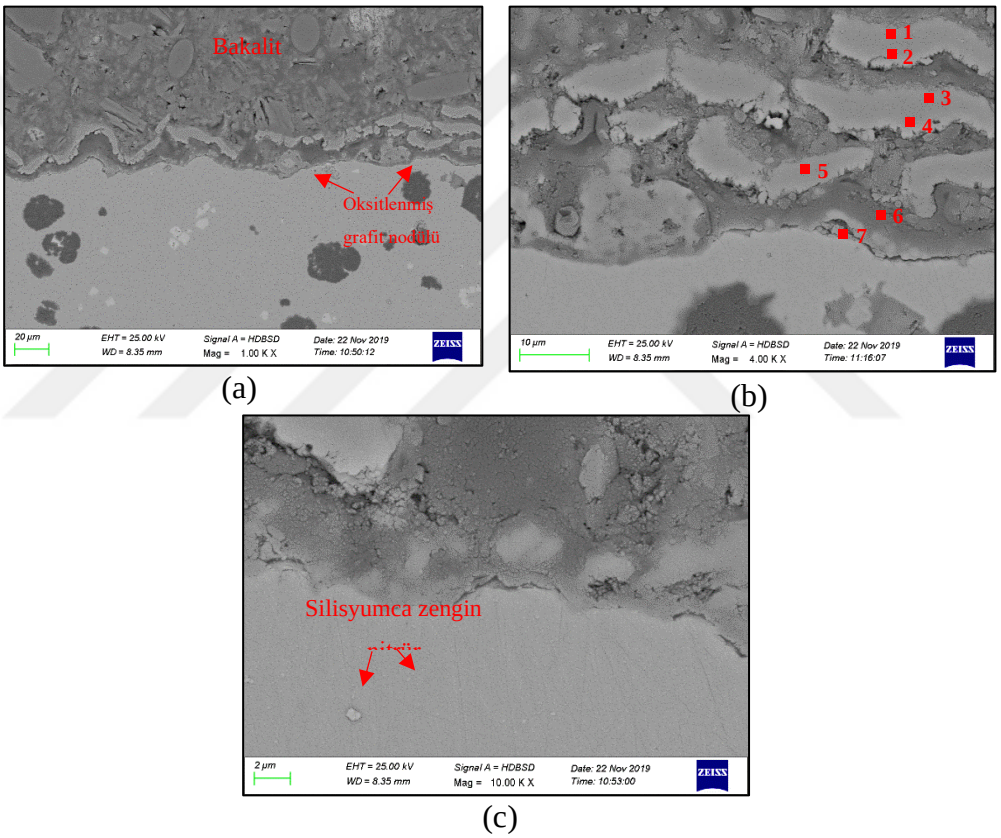
Şekil 5.105. Hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



Şekil 5.106. Hava atmosferinde 850 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

Oksidasyon testleri hava ortamı dışında, fırında egzoz gazı bileşimine benzer bir karışım gazı (% 9 CO_2, % 4 O_2, 40 ppm C_3H_8, 100 ppm CO balans N_2) atmosferinde de 800 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Testler sonrası alaşımların kesitleri SEM/EDS, yüzeyleri ise XRD çalışmaları ile incelenmiştir.

Nb içeren alaşımlarda silisyum miktarındaki değişiminin alaşımların oksidasyon davranışına olan etkisinin belirlenebilmesi için 410 ve 710 alaşımları seçilmiştir. 410 alaşımına ait SEM-BSE görüntülerinde oksit tabakasının ince (5-10 µm), yüzey boyunca oluştuğu ancak yüzeyden ayrılarak kırıldığı ve oksit tabakası-metal arayüzeyinde oksitlenmiş grafit nodüllerinin varlığı görülmektedir (Şekil 5.107).



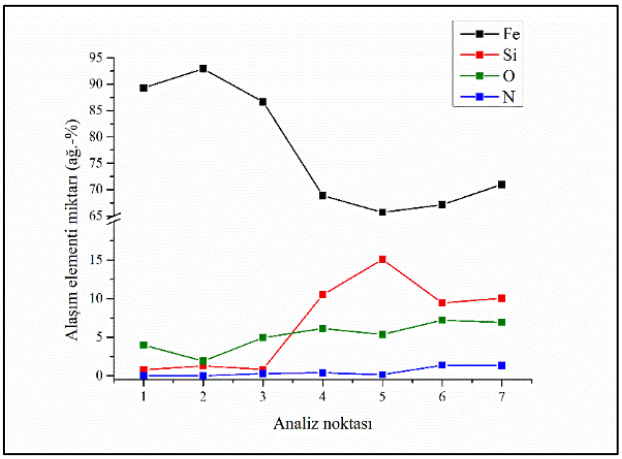
Şekil 5.107. 410 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 4000x ve (c) 10000x

Oksit tabakasının ve metalin farklı genleşme katsayılarına sahip olmasından dolayı soğuma sırasında oluşan hacimsel fark nedeniyle oksit tabakasında kırılmalar oluşmaktadır (Ekström ve diğ., 2013). Egzoz gaz bileşiminde yapılan oksidasyon çalışmalarında, egzoz gaz bileşiminde bulunan H_2O, CO_2 ve O_2 gibi oksitleyici gaz bileşenlerinin oksidasyon kinetiğini arttırdığı, oksit tabakasının hava ortamına göre

daha hızlı büyüdüğü ve sürekli bir tabaka oluşturduğu belirtilmiştir (Ekström ve diğ., 2013). Egzoz gazı atmosferinde yapılan oksidasyon testlerinde de küresel grafitli dökme demirlerin yüzeyinde hava ortamına benzer şekilde iki katmanlı oksidasyon tabakası oluşmaktadır. Dış katman Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 bileşenlerinden oluşurken iç katmanda FeO, Fe_2SiO_4/SiO_2 bileşenleri yer almaktadır (Tholence ve Norell, 2008; Dawi ve diğ., 2008; Ekström ve diğ., 2013). Egzoz gazının içerdiği SO_x, N_2 ve NO_x gazları oksit tabakasında $FeSO_4$, FeS_2 bileşenlerinin oluşmasına, metal matrikste ise Si_3N_4 ve $MgSiN_2$ gibi bileşenlerinin çökelmesine neden olmaktadır (Tholence ve Norell, 2008; Dawi ve diğ., 2008). Oksit tabakasının kimyasal kompozisyonu, Şekil 5.107b'de verilen noktalarda EDS analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Tablo 5.27'de verilen analiz sonuçları kullanılarak Fe, Si, O ve N elementlerinin oksit tabakası kesiti boyunca oluşan profilleri belirlenmiştir (Şekil 5.108). Oksit tabakasının dış katmanından metal yüzeyine doğru demir miktarı azalmakta, silisyum miktarı artmaktadır (Şekil 5.108). Bu sonuç dış katmanın Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 bileşenlerinden iç katmanın FeO, Fe_2SiO_4/SiO_2 bileşenlerinde oluşabileceğini göstermektedir. Azot miktarı ise oksit tabakası-metal arayüzeyinde artmaktadır (Şekil 5.108). Tholence ve Norell egzoz gazı atmosferinde yaptıkları çalışmalarda ferritik matrikste Si_3N_4 çökeltilerinin yer aldığı nitrürlenmiş bölgenin oluştuğunu ve ötektik hücre sınırlarında $MgSiN_2$ bileşenlerinin çökeldiğini göstermişlerdir (Tholence ve Norell, 2005; Tholence ve Norell, 2008). 410 alaşımının kesitinde yüksek büyütmede yapılan SEM-EDS çalışmaları oksit tabakası-metal arayüzeyinde azotça zengin tabakanın varlığının yanı sıra matrikse silisyum ve azotça zengin çökeltilerin (ağ.-% 52 Fe, ağ.-% 30 Si, ağ.-% 18 N) oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.107c).

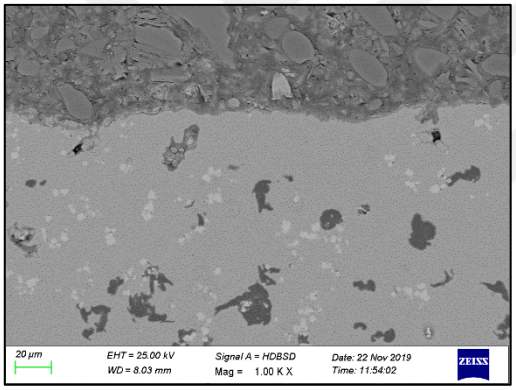
Tablo 5.27. 410 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	Fe	Si	O	N	C	Mn
1	89,32	0,77	3,98	0,03	5,20	0,70
2	92,92	1,27	1,91	0,01	3,25	1,10
3	86,66	0,82	4,94	0,29	6,56	0,73
4	68,87	10,50	6,13	0,38	10,72	3,39
5	65,70	15,09	5,36	0,14	9,61	4,09
6	67,14	9,44	7,20	1,38	9,12	5,71
7	70,96	10,06	6,91	1,32	8,56	2,18

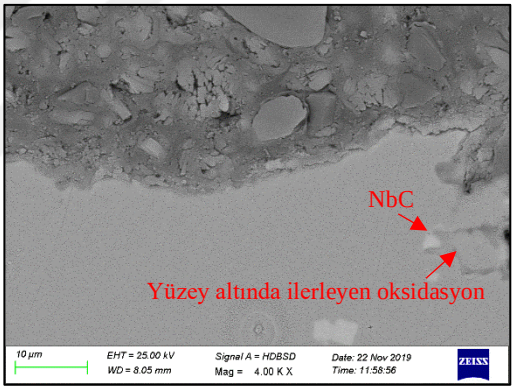


Şekil 5.108. 410 alaşımının oksit tabakasına ait element profili

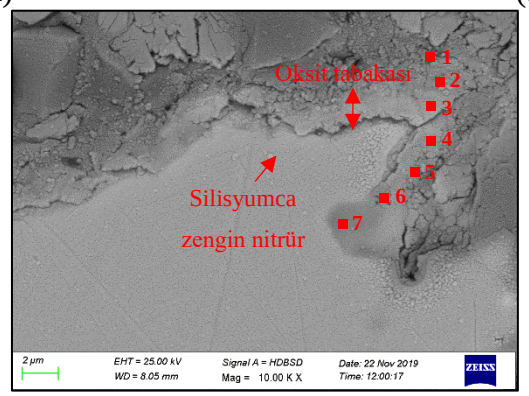
Karışım gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta 24 saat oksidasyon testi uygulanmış 710 alaşımının kesitine ait SEM-BSE görüntüleri Şekil 5.109'da verilmiştir.



(a)



(b)



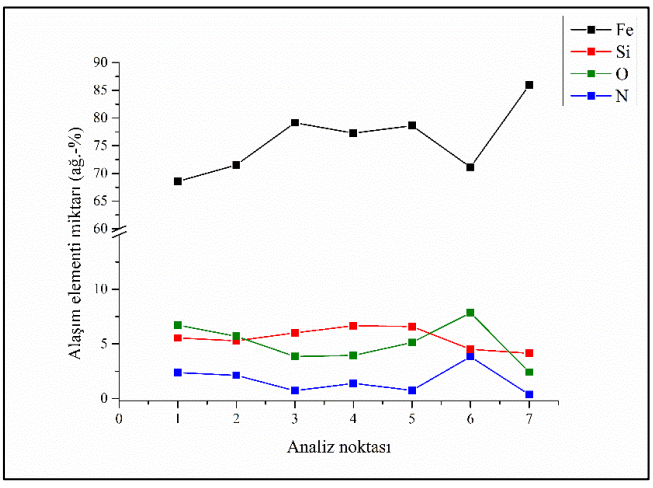
(c)

Şekil 5.109. 710 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 4000x ve (c) 10000x

Oksit tabakası 410 alaşımına göre oldukça ince (~2 µm) oluşmakta ve oksidasyon yüzey altı çökelti sınırlarından ve kusurlardan metal matriks içinde ilerlemektedir (Şekil 5.109). Oksit tabakasında Şekil 5.109c'de verilen noktaları boyunca EDS analizleri yapılmış ve analiz sonuçları Tablo 5.28'de verilmiştir. Analiz sonuçları kullanılarak belirlenen element profilleri (Fe, Si, O ve N) Şekil 5.110'da gösterilmiştir. Oksit tabakası kesit boyunca silisyum ve azotça zengindir. Azot miktarı oksit tabakası-metal arayüzeyinde en yüksek değere ulaşmıştır (Şekil 5.110). Daha önce de belirtildiği gibi silisyum miktarındaki artışın silisyumca zengin oksit tabakalarının oluşumunu arttırmakta ve Fe ve O difüzyonunu engelleyerek oksidasyona karşı direnci geliştirmektedir.

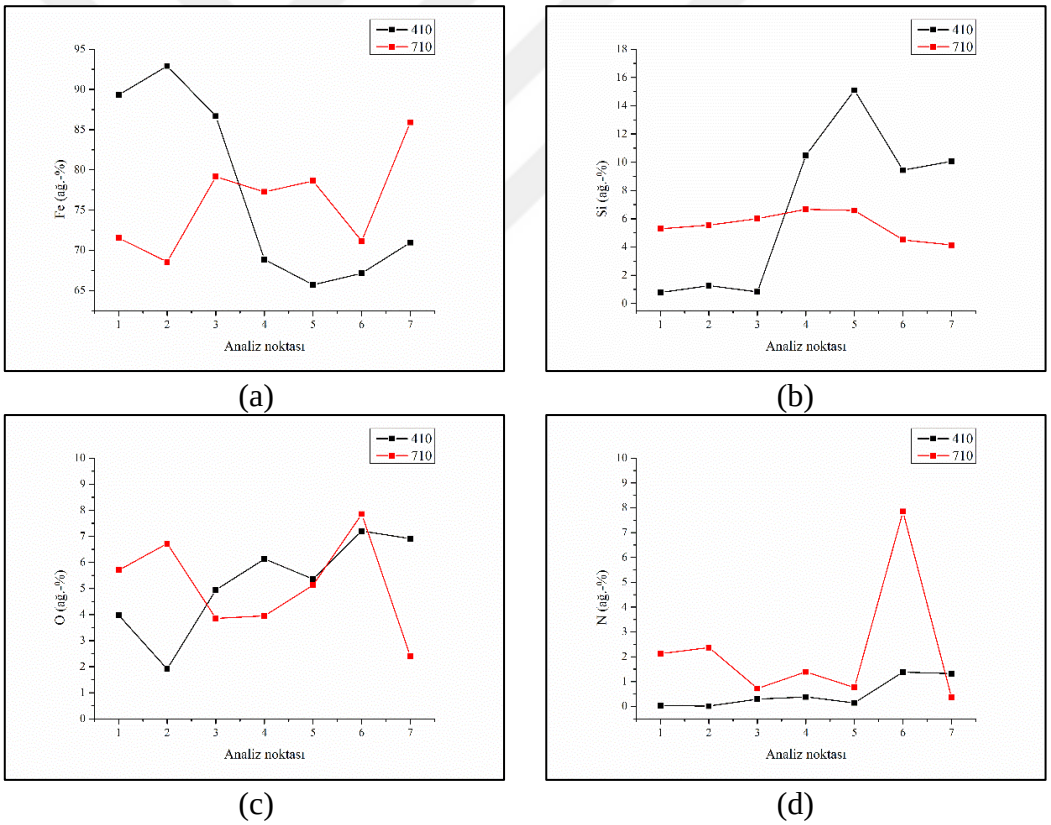
Tablo 5.28. 710 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	Fe	C	Mn	Si	O	N
1	71,53	10,71	4,67	5,29	5,70	2,12
2	68,55	10,84	5,97	5,55	6,72	2,37
3	79,15	6,76	3,51	6,01	3,85	0,72
4	77,26	7,24	3,51	6,66	3,95	1,39
5	78,62	5,12	3,77	6,59	5,13	0,76
6	71,13	10,91	1,77	4,51	7,85	3,83
7	85,92	5,74	1,43	4,14	2,41	0,36



Şekil 5.110. 710 alaşımının oksit tabakasına ait element profili

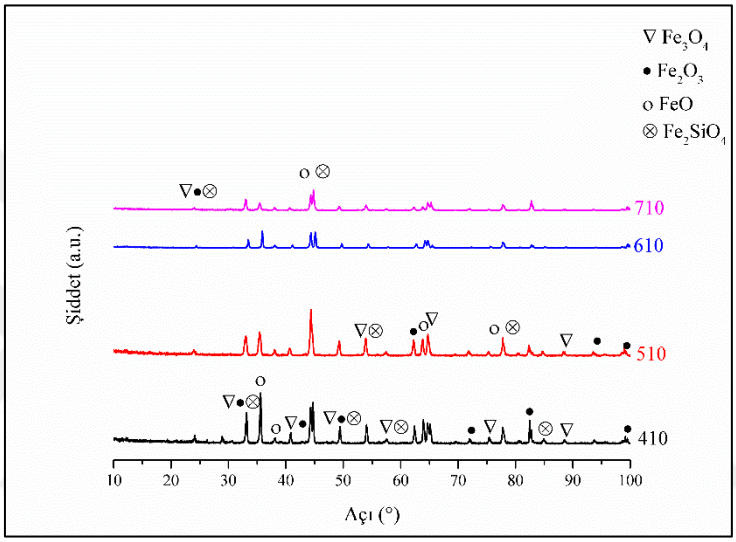
Karışım gazı atmosferinde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrası 410 ve 710 alaşımlarının oksit tabakalarında oluşan element profilleri Şekil 5.111'de karşılaştırılmıştır. 410 alaşımının oksit tabakasında metal yüzeyine doğru demir miktarındaki azalış ve silisyum miktarındaki artış 710 alaşımına göre yüksek seviyede gerçekleşmektedir. Silisyum miktarındaki bu değişim 410 alaşımının iç oksit tabakasının silisyumca zengin oksit bileşenlerinden oluştuğunu göstermektedir. 710 alaşımında ise oldukça ince oluşan oksit tabakasının homojen olarak silisyumca zengin oksit bileşenlerinden meydana geldiği söylenebilir. Oksijen miktarı her iki alaşımın oksit tabakasında yakın değerlerde iken, azot miktarı 710 alaşımının oksit tabakası-metal arayüzeyinde daha yüksek değere ulaşmaktadır (Şekil 5.111). Tholence ve Norell yaptıkları çalışmada oksit tabakasında oksinitrür bileşenlerinin (Si_2N_2O, $Si_{11.5}N_{15}O_{0.5}$) yer alabileceğini belirtmişlerdir (Tholence ve Norell, 2005).



Şekil 5.111. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 410 ve 710 alaşımlarında oksit tabakasının kesiti boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si, (c) O ve (d) N.

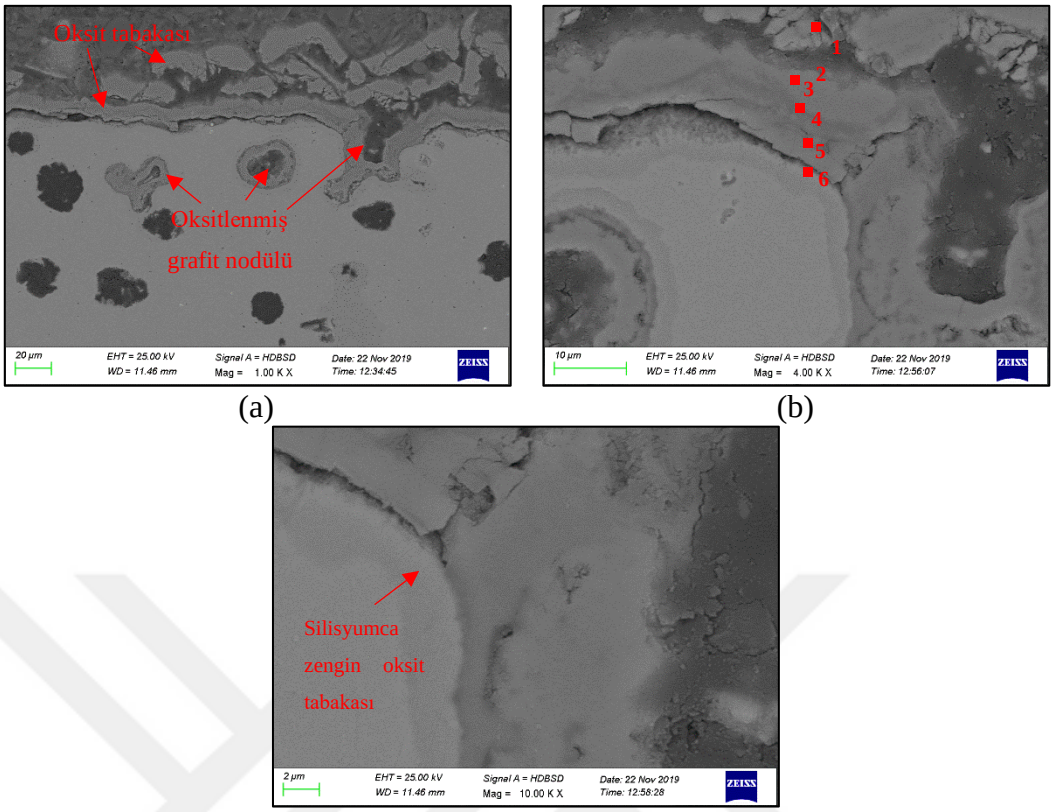
Karışım gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrası Nb içeren alaşımların yüzeylerinde gerçekleştirilen XRD çalışmalarının

sonuçları Şekil 5.112'de verilmiştir. Elde edilen pikler alaşımların tüm alaşımlarda oksit tabakalarının Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO ve Fe_2SiO_4 bileşenlerinden oluştuğunu göstermektedir. Alaşımlarda silisyum miktarındaki artış ile oksit tabakasının kalınlığı ve morfolojik özellikleri değişse de oksit tabakasında aynı bileşenler yer almaktadır. Elde edilen XRD paternleri (Şekil 5.112) 800 °C sıcaklıkta hava atmosferinde gerçekleştirilen oksidasyon testlerinde elde edilen paternlere (Şekil 5.96) oldukça benzerdir. Bu durum oksidasyon ortamında oluşan değişimin oksit tabakasının bileşiminde değişiklik yaratmadığını göstermektedir.



Şekil 5.112. Karışım gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

W içeren alaşımlarda silisyum miktarındaki değişiminin alaşımların oksidasyon davranışına olan etkisinin belirlenebilmesi için 420 ve 720 alaşımları seçilmiş olup, alaşımların kesitleri oksidasyon testleri sonrası SEM/EDS çalışmaları ile incelenmiştir. 420 alaşımına ait SEM-BSE görüntüleri Şekil 5.113'te verilmiştir. Kesit görüntüleri oksit tabakasının alaşımın yüzeyini saran iç oksit tabakasından (~10 µm) ve kırılmış bir dış oksit tabakasından (~20 µm) oluştuğunu göstermektedir. Oksidasyon grafit nodülleri boyunca oksit tabakası-metal arayüzeyinden metal matrikse doğru ilerlemekte ve ayrıca oksijenin difüzyonu sonucu matrikste bulunan grafit nodülleri boyunca oksitlenme gerçekleşmektedir (Şekil 5.113).



(a) (b)

(c)

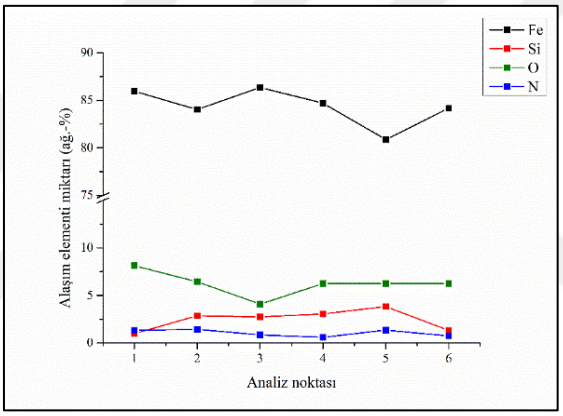
Şekil 5.113. 420 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 4000x ve (c) 10000x

Oksit tabakasının kimyasal kompozisyonu Şekil 5.113b'de verilen noktalarda gerçekleştirilen EDS analizleri ile belirlenmiştir. Analiz sonuçları Tablo 5.29'da verilmiştir. Bilindiği üzere oksit tabakasının dış katman Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 bileşenlerinden, iç katman ise FeO, Fe_2SiO_4/SiO_2 bileşenlerinden oluşmakta ve özellikle Fe_2SiO_4/SiO_2 yapıları oksit tabakası-metal arayüzeyinde ince bir film tabaksı şeklinde yer almaktadır (Tholence ve Norell, 2008; Dawi ve diğ., 2008; Ekström ve diğ., 2013). Bu nedenle oksit tabakası boyunca yapılan analizlerde, silisyum miktarı oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru artarken, demir miktarı azalmaktadır (Şekil 5.114). Egzoz gazının içerdiği N_2 ve NO_x gazlarının oksit tabakası-metal arayüzeyinde ve matrikste Si_3N_4 ve $MgSiN_2$ gibi bileşenlerinin çökelmesine neden olduğu bilinmektedir (Tholence ve Norell, 2008; Dawi ve diğ., 2008). 420 alaşımının kesitinde gerçekleştirilen SEM görüntülerinde Si_3N_4 ve $MgSiN_2$ çökeltileri ayırt edilememiştir (Şekil 5.113), ancak oksit tabakasında ve arayüzeyde azotun yer aldığı görülmektedir (Tablo 5.29). Bu durum oksit

tabakasında oksinitrür bileşenlerinin oluşmasıyla açıklanabilir (Tholence ve Norell, 2005).

Tablo 5.29. 420 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)

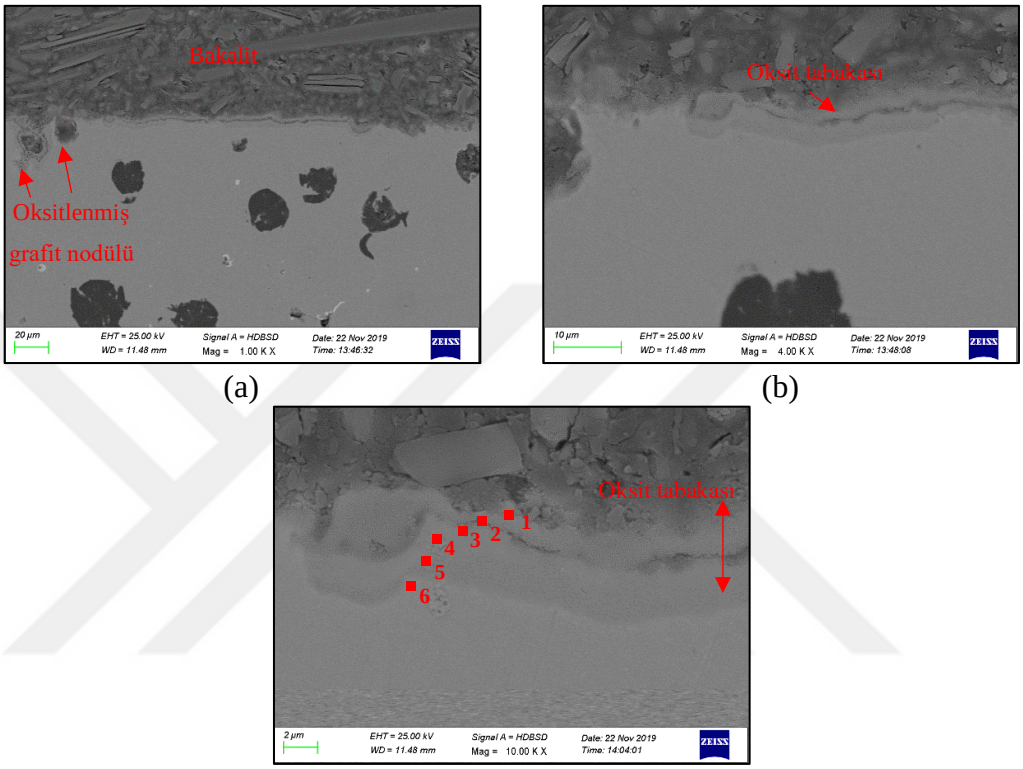
Analiz noktası	Fe	C	Mn	Si	O	N
1	85,95	2,63	1,00	0,97	8,12	1,32
2	84,04	3,93	1,29	2,86	6,44	1,43
3	86,36	4,70	1,28	2,73	4,08	0,85
4	84,70	4,32	1,10	3,05	6,25	0,59
5	80,87	6,68	1,01	3,83	6,26	1,36
6	84,17	6,36	1,16	1,31	6,26	0,74



Şekil 5.114. 420 alaşımının oksit tabakasına ait element profili

Karışım gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca oksidasyon testi uygulanmış 720 alaşımının kesitine ait SEM-BSE görüntüleri Şekil 5.115'te verilmiştir. Kesit görüntülerinde, alaşım yüzeyinde ince (~5µm), homojen ve yüzeyi kaplayan bir oksit tabakasının oluştuğu, oksidasyonun grafit nodülleri boyunca oksit tabakası-metal arayüzeyinden matrikse doğru ilerlediği görülmektedir. Şekil 5.115c'de verilen noktalarda gerçekleştirilen EDS analizleri, oksit tabakası boyunca silisyumun yer aldığını, oksit tabakası-metal arayüzeyinde miktarının arttığını ve matrikste azaldığını göstermektedir (Tablo 5.30). Bilindiği üzere silisyum Fe_2SiO_4 ya da SiO_2 yapılarının oluşumunu destekleyerek, oksijenin yüzeyden içeriye ve demirin ise dışarıya doğru gerçekleşen difüzyonunu yavaşlatmakta ve oksit tabakasının kalınlaşmasını engellemektedir (Ekström ve diğ., 2013; Ebel ve diğ., 2018; Mendez ve diğ., 2019). Ayrıca silisyum miktarının artması sonucu yüzeyde

oluşan silisyumca zengin koruyucu oksit tabakaları (Fe_2SiO_4 ya da SiO_2) yüzeyi kaplayacak şekilde büyüyerek oksidasyon direncini arttırmaktadır (Tholence ve Norell, 2008). Azot miktarı oksit tabakasında fazla iken metal matrikste azalmaktadır (Tablo 5.30, Şekil 5.116). Bu durum ferritik matrikste artan silisyumun azotun çözünürlüğünü azaltması ile açıklanabilir (Tholence ve Norell, 2005).



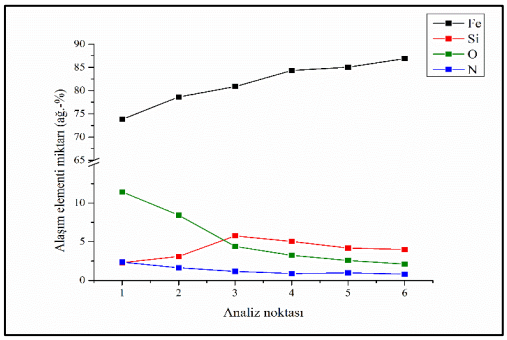
(a) (b)

(c)

Şekil 5.115. 720 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 4000x ve (c) 10000x

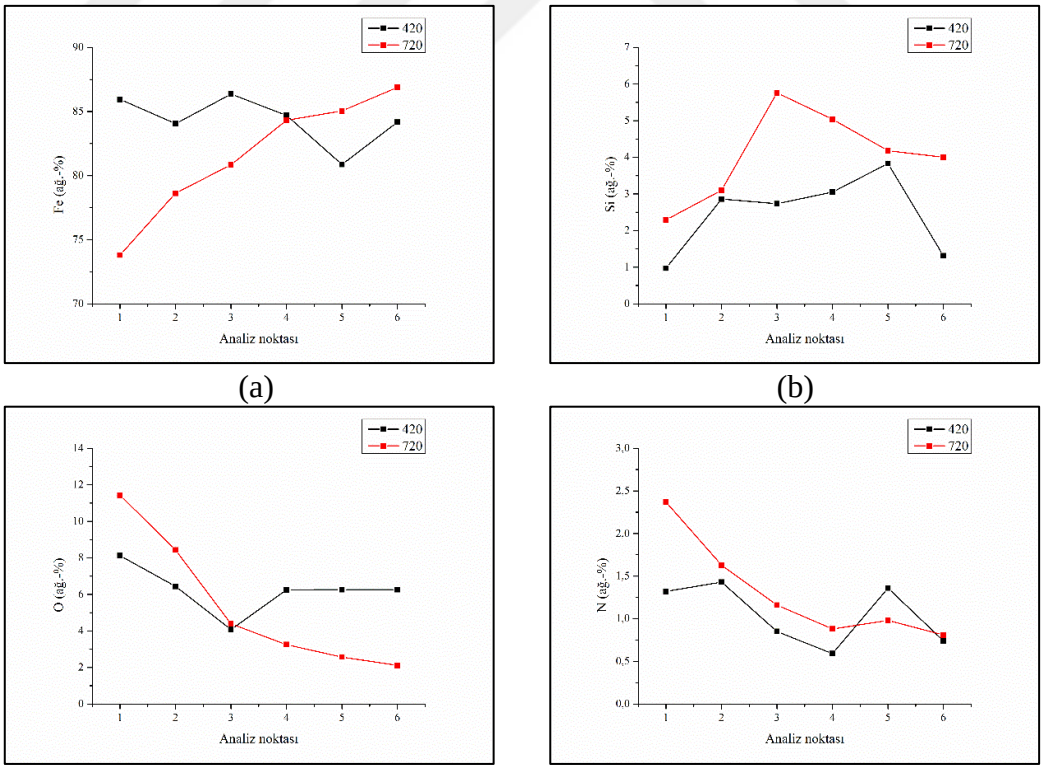
Tablo 5.30. 720 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitine ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	Fe	C	Mn	Si	O	N
1	73,80	8,78	1,33	2,29	11,43	2,37
2	78,62	7,12	1,10	3,10	8,43	1,63
3	80,85	6,58	1,26	5,76	4,39	1,16
4	84,32	5,45	1,07	5,04	3,25	0,88
5	85,05	6,11	1,11	4,18	2,57	0,98
6	86,88	5,46	0,74	4,00	2,11	0,81



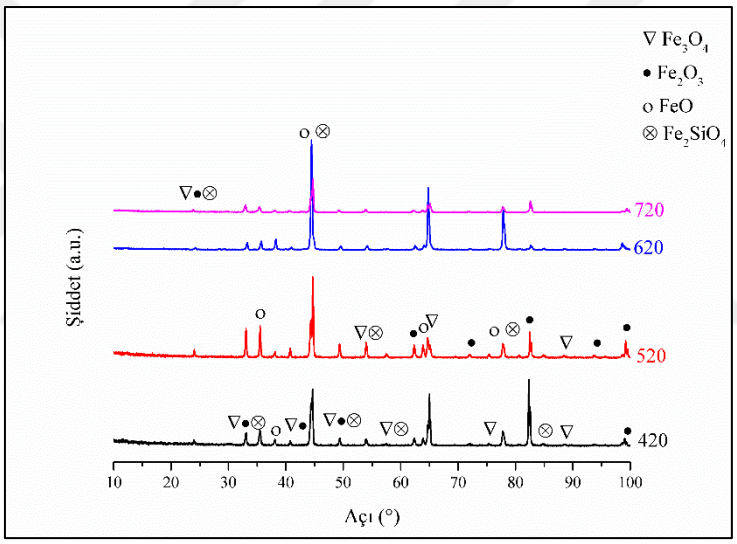
Şekil 5.116. 720 alaşımının oksit tabakasına ait element profili

Karışım gazı atmosferinde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrası 420 ve 720 alaşımlarının oksit tabakalarında oluşan element profilleri Şekil 5.117'de birlikte değerlendirilmiştir. Her iki alaşımda da oksit tabakası boyunca demir azalırken silisyum artmakta, azot metal matrikse doğru azalmaktadır. W içeren alaşımlarda silisyum miktarındaki değişim oksit tabakasının kalınlığını etkilemekte ancak yüzeyden metal matrikse doğru oluşan oksit formlarında değişikliğe neden olmamaktadır.



Şekil 5.117. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 420 ve 720 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si, (c) O ve (d) N

Karışım gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrası W içeren alaşımların yüzeylerinde gerçekleştirilen XRD çalışmalarının sonuçları Şekil 5.118'de verilmiştir. Tüm alaşımlarda oksit tabakaları Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO ve Fe_2SiO_4 bileşenlerinden oluşmaktadır. Alaşımlarda silisyum miktarındaki artış oksit tabakasında yer alan oksit formlarının miktarında değişime neden olsa da oluşan oksit bileşenleri değişmemektedir. Ayrıca karışım gazı atmosferinde uygulanan oksidasyon testleri sonrası elde edilen XRD paternleri (Şekil 5.118) ile 800 °C sıcaklıkta hava atmosferinde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrası elde edilen paternlerin (Şekil 5.105) oldukça benzer olması, oksidasyon ortamında oluşan değişimin oksit tabakasının bileşiminde değişikliğe neden olmadığını göstermektedir.



Şekil 5.118. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

5.5. Farklı Miktarda Aluminyum İçeren Alaşımların Termodinamik Modellenmesi ve Karakterizasyonu

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında geliştirilmiş farklı aluminyum miktarlarına sahip tungsten ve niyobyum içeren alaşımlar termodinamik olarak modellenmiş olup, kum kalıba döküm yöntemi ile üretimlerinin ardından mikroyapısal, mekanik ve termal olarak karakterize edilmiştir.

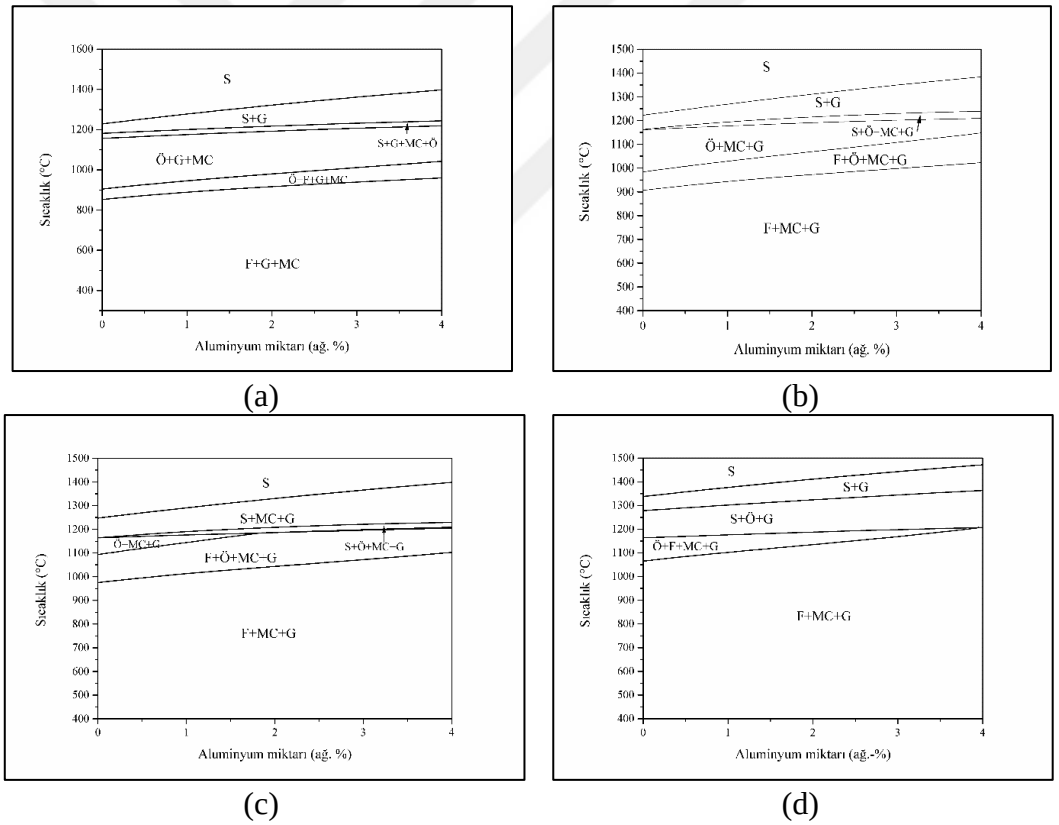
5.5.1. Modelleme çalışmaları

Termodinamik modelleme çalışmaları ile ağ.-% 4, 5, 6 ve 7 silisyum miktarına sahip Nb ve W içeren alaşımların farklı miktarda aluminyum ilavesi (ağ.-% 1, 2, 3 ve 4) ile geliştirilmesi sonucu elde edilen özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, kompozisyonların faz dönüşümleri, fiziksel özellikleri, katılaşma davranışları, katılaşma sırasında oluşan elementel mikrosegregasyon, mekanik özellikleri ve oksidasyon davranışları modellenmiştir.

5.5.1.1. Faz dönüşümleri ve fiziksel özelliklerin belirlenmesi

Nb içeren kompozisyonlara (410, 510, 610, 710) ait aluminyum faz diyagram kesitleri Şekil 5.119'da verilmiştir. Faz diyagram kesitlerinin aluminyum içermeyen (ağ.-% 0 Al) başlangıç çizgileri Şekil 5.33'te verilen karbon faz diyagram kesitlerinde kırmızı kesikli çizgiler ile gösterilen kompozisyonlara aittir. Şekil 5.119'da verilen aluminyum faz diyagram kesitleri, bu kompozisyonlara aluminyum ilave edilmesi durumunda faz dönüşümlerinde gerçekleşen değişimleri göstermektedir. 410 ve 510 alaşım kompozisyonlarında faz dönüşümleri sıvıdan grafitin çekirdeklenmesi ile başlamakta olup, sonrasında sıvıdan sırasıyla MC karbür çökelmekte ve katılaşma östenitin kristallenmesi ile bitmektedir. Faz dönüşümleri, östenit fazından ferritin dönüşmeye başlaması ile devam ederek A_1 sıcaklığında ferrit dönüşümünün tamamlanması ile sonlanmakta ve nihai faz yapısı ferrit, MC karbür ve grafit fazlarından oluşmaktadır. 410 ve 510 alaşım kompozisyonlarına aluminyum ilave edilmesi ile östenit, grafit ve MC karbür içeren (Ö+G+MC) faz alanı daralmakta olup ferrit içeren faz alanları (Ö+F+G+MC ve F+G+MC) genişlemektedir. Alaşımların nihai faz yapıları aluminyum ilavesi ile değişmemektedir (Şekil 5.119a ve b). 610 alaşım kompozisyonuna aluminyum ilave edilmesi ile Ö+G+MC faz alanı oldukça daralmakta ve ~ ağ.-% 1,7 Al ilavesinden sonra bu faz alanı bitmektedir. Bu aluminyum değerinden sonra ve Ö+F+G+MC faz alanı daha yüksek sıcaklıklarda stabil olmakta ve katılaşma sıvı fazdan ferritin dönüşmesi ile tamamlanmaktadır. Nihai faz yapısı (ferrit, MC karbür, grafit) ise aluminyum ilavesi ile değişmemektedir (Şekil 5.119c). 710 alaşım kompozisyonunda ise Ö+G+MC faz alanı bulunmamakta ve tüm aluminyum miktarlarında katılaşma sıvı fazdan ferritin kristallenmesi ile tamamlanmaktadır. 710 kompozisyonuna aluminyum ilave edilmesi ile Ö+F+G+MC faz alanı daralmakta olup ~ ağ.-% 3,9 Al ilavesinden sonra bu faz alanı bitmektedir

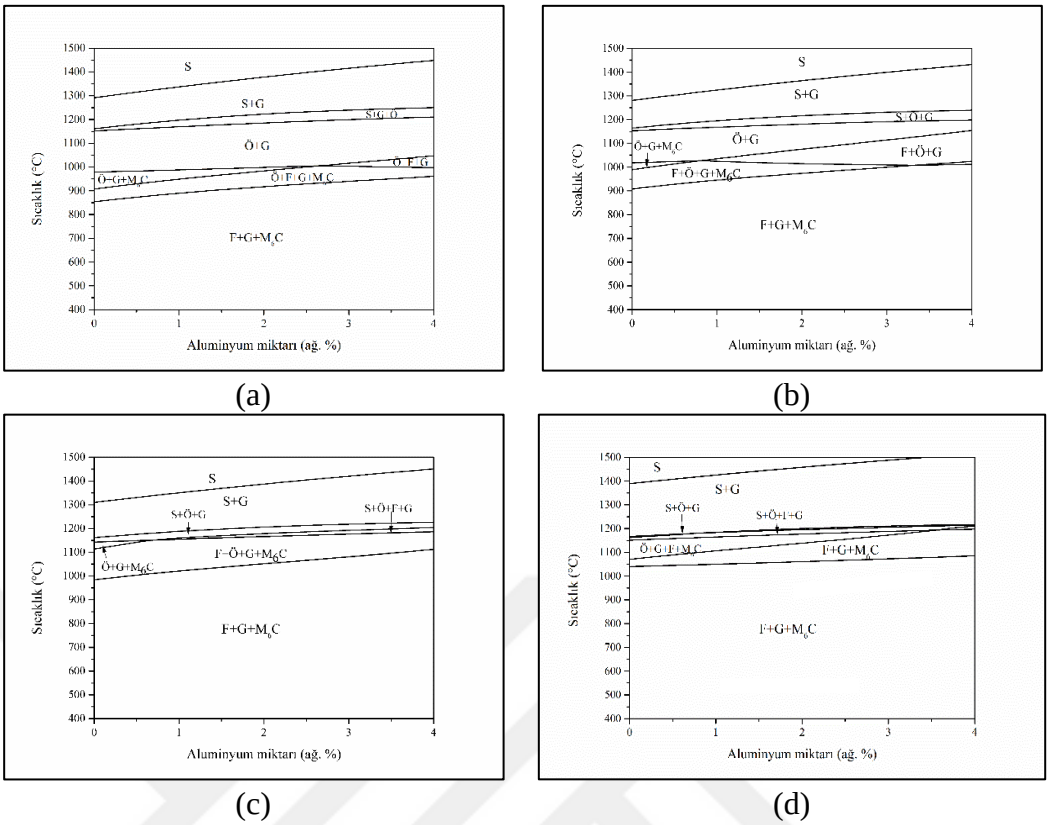
ve F+G+MC faz alanı daha yüksek sıcaklıklarda stabil olmaktadır. Böylece östenit dönüşümü gerçekleşmeden sıvıdan ferrit dönüşmektedir (Şekil 5.119d). Kiani-Rashid (2009) dökme demir kompozisyonuna aluminyum ilave edilmesini termodinamik olarak modellemiştir. Yapılan çalışmada, aluminyum ilavesi ile östenit alanının daraldığını ve belirli bir değerden sonra bu alanın kaybolduğunu, ferrit fazının ise sıvıdan dönüştüğünü göstermiştir (Kiani-Rashid, 2009). Aluminyum ve silisyum demir-karbon alaşım sisteminde benzer etkiye sahiptir (Haque, 2007; Kashani ve Boutorabi, 2009; Kiani-Rashid, 2009). Her iki alaşım elementi de ferrit kristal kafesinde çözünmekte ve ferrit fazının daha yüksek sıcaklıklarda stabil olmasını sağlamaktadır (Kiani-Rashid, 2009). Bu nedenle silisyum ve aluminyumun birlikte ilave edildiği kompozisyonlarda oda sıcaklığı faz bileşiminde bulunan ferritin daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğu görülmektedir (Şekil 5.119).



Şekil 5.119. Nb içeren (a) 410, (b) 510, (c) 610 ve (d) 710 alaşım kompozisyonlarına ait aluminyum faz diyagram kesitleri

Tungsten içeren alaşımlara ait aluminyum faz diyagram kesitleri Şekil 5.120'de verilmiştir. 420 ve 520 alaşım kompozisyonlarında tüm aluminyum miktarlarında katılaşma sıvı fazdan grafitin çekirdeklenmesi ile başlamakta ve östenitin

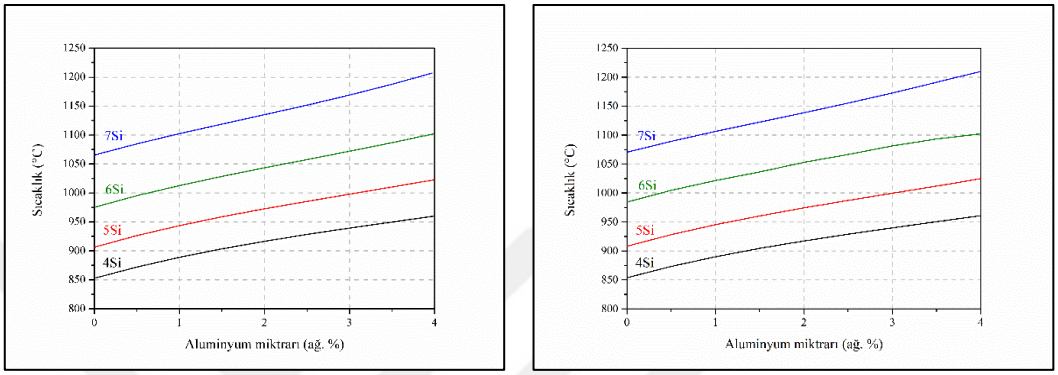
kristallenmesi ile sonlanmaktadır. 420 alaşımında ~ ağ.-% 2,7 Al miktarına kadar faz dönüşümü östenitten M_6C karbürün çökelmesi ile devam etmektedir. Aluminyum miktarı bu değeri geçtiğinde ise östenitten önce ferrit dönüşümü gerçekleşir. Her iki dönüşüm sıralamasından sonra östenit, ferrit, M_6C ve grafitten oluşan faz alanı oluşmakta olup, A_1 sıcaklığından sonra nihai mikroyapı ferrit, M_6C ve grafit fazlarını içerir. Aluminyum ilavesi ile ferrit fazının daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğu görülmektedir (Şekil 5.120a). 520 alaşım kompozisyonunda ise yüksek silisyum miktarı nedeniyle M_6C karbür daha yüksek sıcaklıkta kararlı olmakta (Xu ve diğ., 2015) ancak ~ ağ.-% 0,9 Al miktarından sonra östenitten ferrit dönüşümü kararlı hale gelmektedir. 520 alaşımında da aluminyum ilavesi ile nihai mikroyapı değişmezken ferrit fazı daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olmaktadır (Şekil 5.120b). 620 alaşım kompozisyonunda katılaşma benzer şekilde sıvıdan grafitin çekirdeklenmesi ile başlayıp östenitin kristallenmesi ile tamamlanmaktadır. Ancak kompozisyona ~ ağ.-% 0,5 Al ilavesinden sonra katılaşma östenit dönüşümünden sonra sıvıdan ferrit kristallenmesi ile sonlanmaktadır. Ayrıca aluminyum ilavesi ile ferrit fazının diğer alaşımlara göre daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğu görülmektedir (Şekil 5.120c). 710 alaşım kompozisyonunda ise grafitin çekirdeklenmesi ile başlayan katılaşma tüm aluminyum değerlerinde sıvıdan ferrit fazının kristallenmesi ile sonlanmaktadır. Faz dönüşümü M_6C karbürün çökelmesi ile devam eder ve östenit ve ferrit dönüşümü ile sonlanır. Silisyum miktarının ağ.-% 7 olduğu bu alaşım grubunda ferrit fazının kararlı olduğu en yüksek sıcaklığın 1050-1200 °C arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.120d). Yapılan çalışmalar, (i) silisyumun M_6C karbürün kristal kafesinde yer alması ve (ii) aluminyum ve silisyumun ferrit kristal kafesinde çözünmesi sonucu bu fazların daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olmasını sağladıklarını göstermektedir (Ibrahim ve diğ., 2017a; Xu ve diğ., 2015; Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a; Kiani-Rashid, 2009a).



Şekil 5.120. W içeren (a) 420, (b) 520, (c) 620 ve (d) 720 alaşım kompozisyonlarına ait aluminyum faz diyagram kesitleri

Farklı silisyum miktarlarına (ağ.-% 4, 5, 6 ve 7) sahip Nb ve W içeren alaşımların A_1 sıcaklıklarının aluminyum ilavesi ile değişimi Şekil 5.121'de verilen diyagramlar ile gösterilmiş ve sıcaklılar Tablo 5.31'de verilmiştir. Bilindiği üzere A_1 sıcaklığı ferrit fazının kararlı olduğu en yüksek sıcaklığı tanımlamakta (Bhadeshia, 2006) ve ferritik sünek dökme demirlerin kullanılabileceği en yüksek sıcaklığı belirlemektedir (Ibrahim ve diğ., 2017a). Alaşımların A_1 sıcaklıkları silisyum miktarındaki artış ile artmakta olup tüm silisyum miktarlarında aluminyum ilavesi ile de artmaktadır. Yapılan çalışmalar aluminyumun ferrit kristal kafesinde çözündüğünü ve aluminyum ilavesinin ötektoid dönüşüm sıcaklığını yükselttiğini göstermiştir (Ibrahim ve diğ., 2017a; Bhadeshia, 2006; Jang ve diğ., 2010; Lesuer ve diğ., 1999; Kiani-Rashid, 2009a). Nb ve W içeren tüm alaşımların A_1 sıcaklıkları birbirine oldukça yakın olmakla birlikte W içeren alaşımların A_1 sıcaklıları Nb içeren alaşımlara göre bir miktar yüksektir. Bu etki alaşım elementlerinin A_1 sıcaklığına etkisinin gösterildiği Şekil 5.30b'de de görülmüştür. Hesaplamalar sonucunda elde edilen en yüksek A_1 sıcaklığı (1210 °C) ağ.-% 7 Si ve ağ.-% 4 Al içeren 724 kodlu W alaşımına aittir. Bu

alaşım kompozisyonu ile elde edilen A_1 sıcaklığı ticari SiMo alaşımının hesaplanan A_1 sıcaklığından (823 °C) 387 °C daha yüksektir. Ayrıca Tablo 5.31'den görüleceği üzere silisyum ve aluminyum miktarlarındaki çeşitli varyasyonlarda benzer ve yakın A_1 sıcaklıkları elde edilebilmektedir. Bu durum istenilen A_1 sıcaklığına, talep edilen mekanik, termal ve oksidasyon özelliklerin elde edilebileceği farklı alaşım kompozisyonları ile ulaşılabileceğini göstermektedir.



(a) (b)

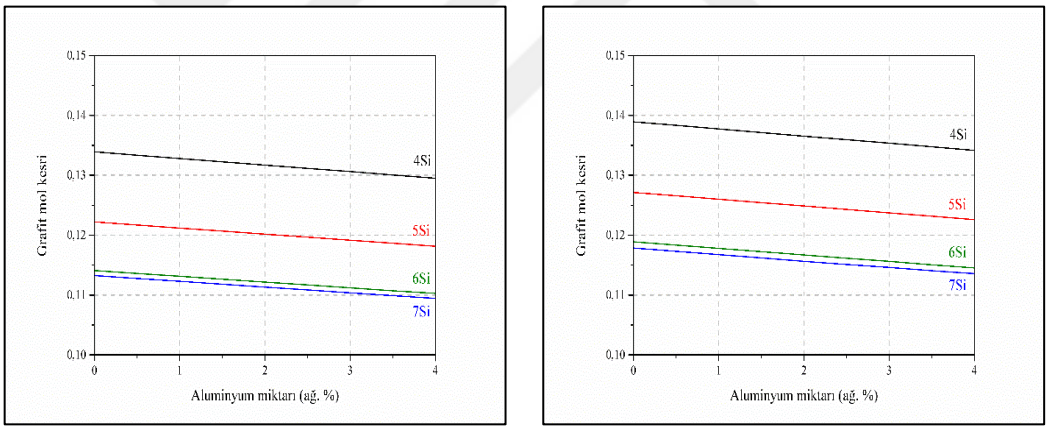
Şekil 5.121. Alaşımların A_1 sıcaklığının aluminyum miktarı ile değişimi; (a) Nb ve (b) W içeren alaşımlar

Tablo 5.31. Nb ve W içeren alaşımların aluminyum ve silisyum miktarlarına (ağ.-%) göre değişen A_1 sıcaklıkları (°C)

Al / Si	0		1		2		3		4	
	Nb	W	Nb	W	Nb	W	Nb	W	Nb	W
4	853	854	889	890	916	917	939	940	960	961
5	906	908	944	945	973	974	998	1000	1023	1024
6	975	984	1012	1021	1043	1053	1072	1081	1102	1102
7	1065	1070	1102	1106	1135	1139	1169	1173	1207	1210

Nb ve W içeren alaşımlarının grafit miktarının aluminyum ilavesi ile değişimini gösteren diyagramlar Şekil 5.122'de verilmiştir. Diyagramlar aluminyum ilavesinin alaşımların grafit miktarını azalttığını göstermektedir. Yapılan çalışmalar alüminyumun grafitin heterojen çekirdeklenmesini sağlayan yöreler oluşturduğunu ve grafit nodül sayısını arttırdığını göstermiştir (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b). Ancak grafitin büyümesi sırasında, aluminyum grafit etrafında segrege olmakta ve

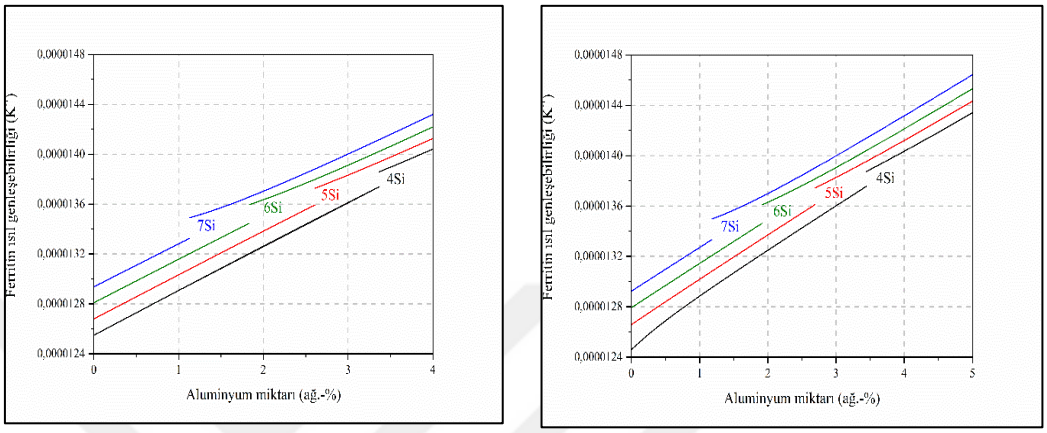
karbon difüzyonunu azaltmaktadır. Karbon difüzyonunun azalması grafitin büyümesini engellemekte ve morfolojisini bozmaktadır (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b; Ibrahim ve diğ., 2017a; Haghdadi ve diğ., 2012). Soinski ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada aluminyum miktarındaki artışın ağ-% 3 değerini geçmesi sonucu grafit miktarının (alan %) azaldığını göstermişlerdir. Diyagramlarda ayrıca Nb içeren alaşımların grafit miktarının W içeren alaşımlara göre daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 5.122). Faz diyagramları, primer grafit çekirdeklenmesinden sonra primer MC karbür çökeldiğini ve ardından ötektik katılaşmanın gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 5.119). MC karbür çökelmesi, sıvıdaki karbon miktarını azaltarak ötektik katılaşma sırasında oluşan grafit miktarının azalmasına neden olmaktadır. W içeren alaşımlarda ise karbür katı fazdan çökeldiği için grafit miktarına Nb gibi etkide bulunmamaktadır. Bravo ve diğerleri (2012) yaptıkları çalışmada, niyobyumun karbür çökelmesinden sonra sıvı fazın grafit oluşturma eğilimini azalttığını, tungstenin ise arttırdığını göstermiştir.



Şekil 5.122. Alaşımların grafit mol kesrinin aluminyum miktarı ile değişimi; (a) Nb ve (b) W içeren alaşımlar

Nb ve W içeren alaşımlarının oda sıcaklığında ısıl genleşebilirliklerinin aluminyum miktarının fonksiyonu olarak değişimi Şekil 5.123'te verilmiştir. Diyagramlar her iki alaşım grubunda da aluminyumun artması ile ferritin oda sıcaklığındaki ısıl genleşebilirliğinin arttığını göstermektedir. Ferrit kristal kafesindeki yüksek çözünürlüğü nedeniyle aluminyum, ferritin oda sıcaklığındaki ısıl genleşebilirliğini arttırmaktadır (Sharma, 2004).

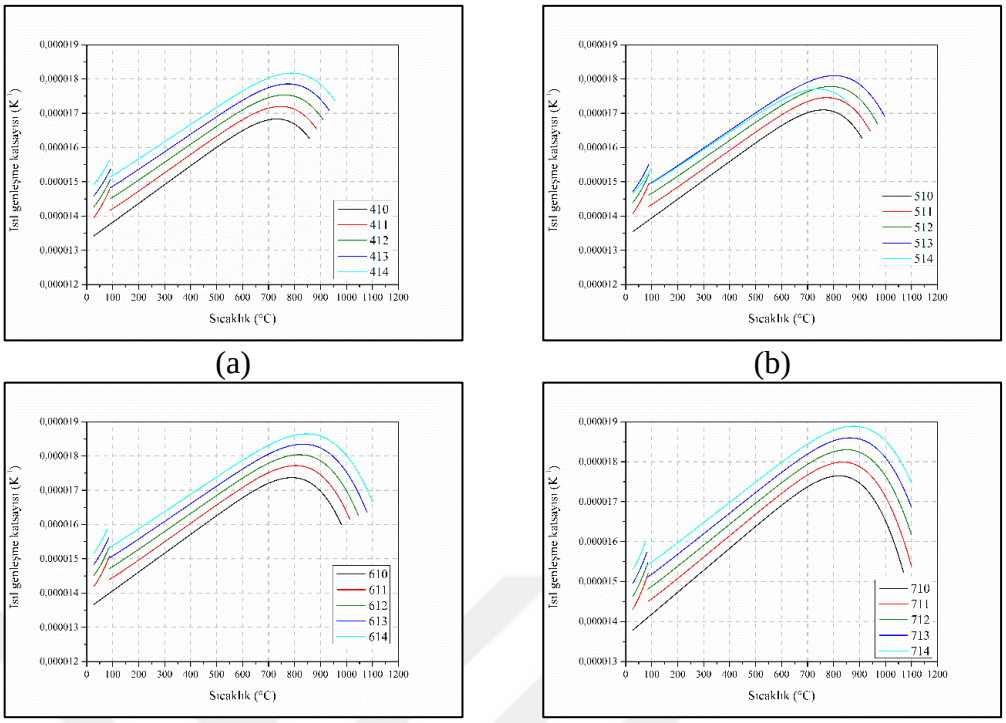
Eğrilerde görülen kesinti, aluminyum gibi empürite atomların demir atomlarının spin transferlerini etkilemesinden kaynaklanabilmektedir (Yang ve diğ., 2013b). W içeren alaşımların ısıl genleşebilirlikleri, Nb içeren alaşımlara göre daha yüksektir. Bu durum tungstenin ferrit kristal kafesinde daha yüksek çözünürlüğe sahip olması ile açıklanabilmektedir (Mohrbacher, 2018).



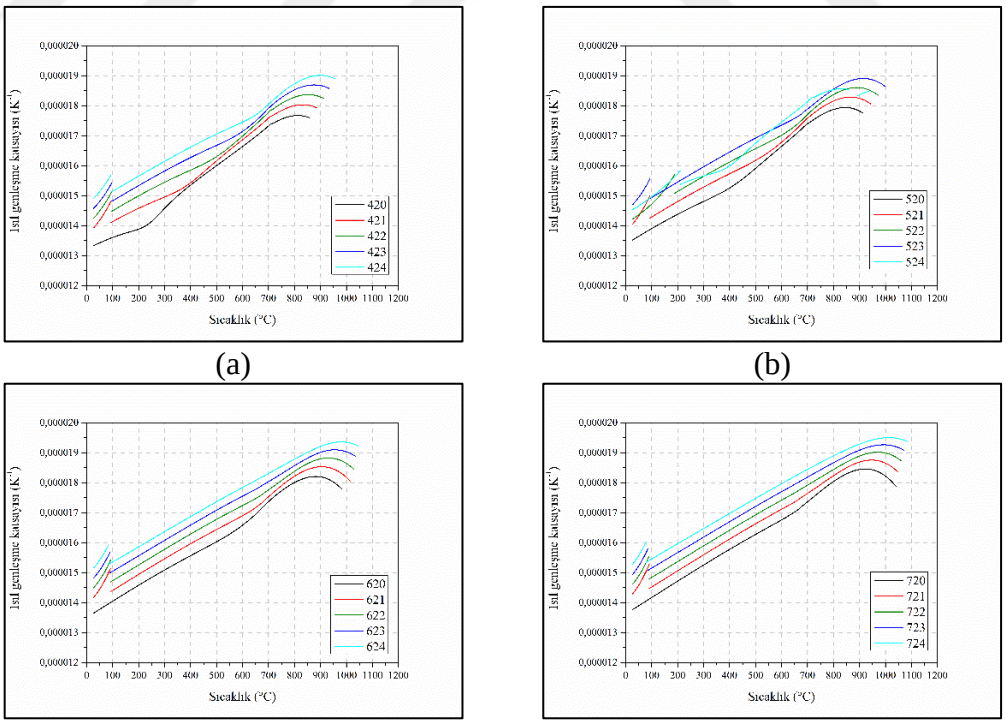
(a) (b)

Şekil 5.123. Ferritin oda sıcaklığındaki ısıl genleşebilirliğinin aluminyum miktarı ile değişimi; (a) Nb ve (b) W içeren alaşımlar

Nb ve W içeren alaşımların ısıl genleşebilirliklerinin sıcaklıkla değişimi sırası ile Şekil 5.124 ve Şekil 5.125'te verilmiştir. Her iki alaşım grubu için de diyagramlar değişen silisyum miktarlarına (ağ.-% 4, 5, 6 ve 7) göre ayrı ayrı çizilmiş ve aluminyum miktarındaki değişim her silisyum miktarı için gösterilmiştir. Her iki alaşım grubunda ve tüm silisyum miktarlarında aluminyum mikatarındaki artış ferritin ısıl genleşebilirliğinin sıcaklık ile değişimini arttırmaktadır (Şekil 5.124 ve 5.125). Ayrıca eğrilerde oluşan kırınım alaşım kompozisyonlarına ait ferrit-östenit dönüşümünün gerçekleştiği A_1 sıcaklıklarını göstermekte olup bu sıcaklığın aluminyum ilavesi ile arttığı görülmektedir (Şekil 5.124 ve 5.125).



Şekil 5.124. Nb içeren alaşımlarda ferritin ısıl genleşebilirliğinin aluminyum ilavesi ve sıcaklıkla değişimi; ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si içeren alaşımlar

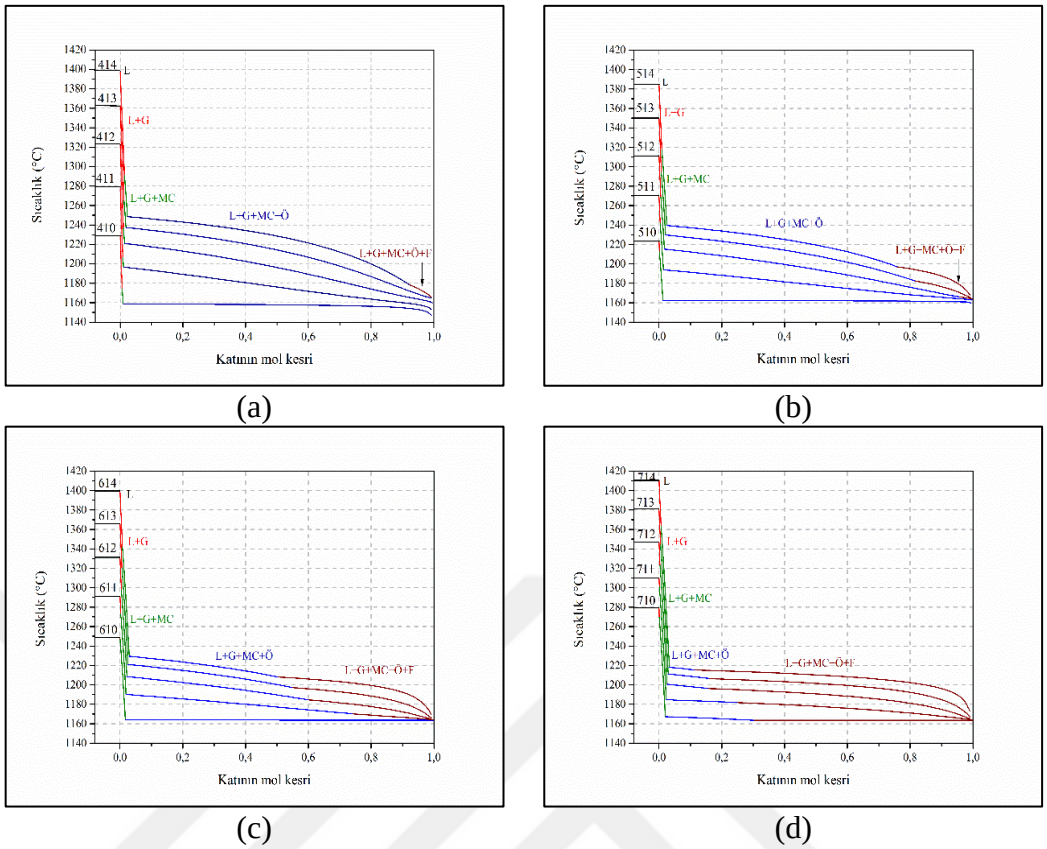


Şekil 5.125. W içeren alaşımlarda ferritin ısıl genleşebilirliğinin aluminyum ilavesi ve sıcaklıkla değişimi; ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si içeren alaşımlar

5.5.1.2. Katılaşma sıralamasının belirlenmesi ve elementel mikrosegregasyon

Tez çalışması kapsamında alaşımların katılaşma davranışları, katılaşma sırasında oluşan fazlar, faz profilleri ve elementel mikrosegregasyonlar kapsamında termodinamik olarak modellenmiştir. Elde edilen sonuçlar Nb ve W içeren alaşımlar için ayrı ayrı paylaşılmış ve değerlendirilmiştir.

Nb içeren alaşımlar için elde edilen katılaşma eğrileri Şekil 5.126'da ve katılaşma sırasında elde edilen kritik sıcaklıklar Tablo 5.32'de verilmiştir. Alaşımların ötektik üstü kompozisyona sahip olmaları nedeni ile tüm alaşımlarda katılaşma sıvıdan grafitin çekirdeklenmesi ile başlamaktadır. Silisyum miktarındaki artış ile 1229-1279 °C arasında değişen likvidüs sıcaklıkları, aluminyum miktarındaki artış ile artmakta ve 714 alaşımında 1410 °C sıcaklığa ulaşmaktadır (Tablo 5.32). Bilindiği üzere T_L sıcaklığındaki artış, üretim koşullarını zorlaştırmakta ve dökülebilirliği azaltmaktadır. Grafitin çekirdeklenmesinin ardından tüm alaşımlarda katılaşma primer MC karbürün çökelmesi ile devam etmektedir (Şekil 5.126). Alaşım kompozisyonuna ilave edilen niyobyum miktarı, östenit fazındaki maksimum çözünürlüğünden daha fazla olduğunda sıvı fazdan primer MC tipi NbC çökelmesi gerçekleşmektedir (Mohrbacher, 2018). Alaşım kompozisyonlarında silisyum ve aluminyumun artması ile MC karbürün çökeldiği sıcaklıklar da yükselmektedir (Tablo 5.32). Katılaşma 410, 411, 412, 413, 510, 511 ve 610 alaşımlarında östenitin kristallenmesi ile tamamlanırken, silisyum ve aluminyum miktarının arttığı diğer alaşımlarda katılaşma sıvıdan ferrit fazının kristallenmesi ile tamamlanmaktadır. Katılaşma sırasında oluşan ferrit fazının miktarı, alaşım kompozisyonunda silisyum ve aluminyum bileşiminin artması ile artmaktadır (Şekil 5.126). Hem silisyumun hem de aluminyumun ferrit kristal kafesinde çözünmesi, ferritin daha yüksek sıcaklıklarda stabil olmasına ve sıvı fazdan çekirdeklenmesine neden olmaktadır (ASM Handbook, 1995; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a).



(a) (b) (c) (d)

Şekil 5.126. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımlara ait katılaşma sıralamaları

Katılaşmanın bittiği sıcaklık (T_S) ise tüm silisyum miktarlarında, aluminyum miktarının artması ile artmaktadır (Tablo 5.32). Dökülebilirlik açısından önemli olan T_L ve T_S sıcaklıkları silisyum ve aluminyum miktarı ile artmış olsa da, sünek dökme demirin üretim koşulları düşünüldüğünde bu artış kabul edilebilir aralıktadır.

Tablo 5.32. Nb içeren alaşımlara ait hesaplanmış katılaşma sıcaklıkları (°C)

Si miktarı	T_L	T_{S+G}	T_{S+G+MC}	$T_{S+G+MC+Ö}$	$T_{S+G+MC+Ö+F}$	T_S
410	1229	1229	1174	1159	-	1147
411	1278	1278	1206	1196	-	1152
412	1321	1321	1236	1220	-	1159
413	1361	1361	1264	1237	-	1164
414	1397	1397	1290	1248	1178	1165
510	1223	1223	1212	1162	-	1160
511	1269	1269	1241	1193	-	1162
512	1311	1311	1268	1215	1166	1164

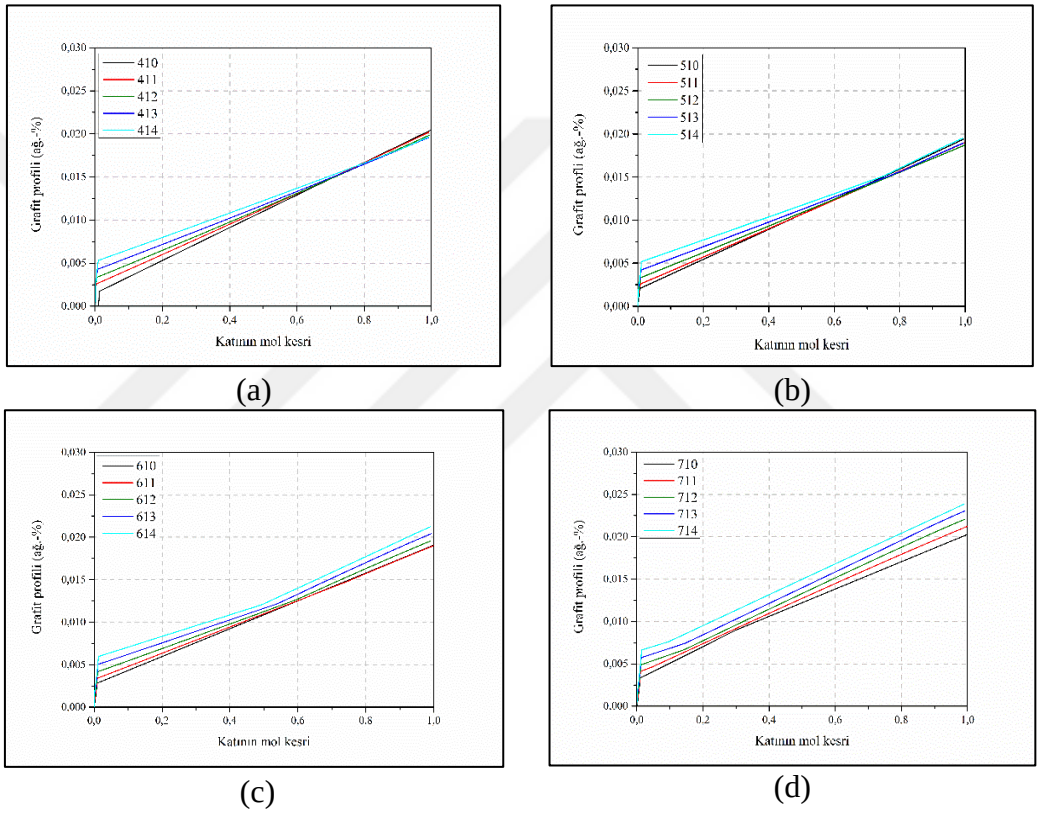
Tablo 5.32. Devam. Nb içeren alaşımlara ait hesaplanmış katılaşma sıcaklıkları (°C)

Si miktarı	T_L	T_{S+G}	T_{S+G+MC}	$T_{S+G+MC+Ö}$	$T_{S+G+MC+Ö+F}$	T_S
513	1349	1349	1294	1229	1182	1165
514	1384	1384	1317	1239	1196	1167
610	1248	1248	1246	1164	-	1163
611	1291	1291	1273	1190	1170	1164
612	1330	1330	1297	1208	1184	1165
613	1366	1366	1320	1221	1196	1166
614	1398	1398	1329	1208	1185	1169
710	1279	1279	1270	1167	1164	1163
711	1309	1309	1301	1184	1182	1163
712	1346	1346	1323	1200	1196	1164
713	1380	1380	1311	1206	1187	1166
714	1410	1410	1362	1218	1215	1172

Alaşımların katılaşması sırasında oluşan fazların miktarları katılaşan hacmin mol kesrinin bir fonksiyonu olarak hesaplanmış ve her bir kompozisyon için faz profilleri oluşturulmuştur. Faz profillerinde katının mol kesrinin "0" olduğu konum sıvı fazı ve katılaşmanın başladığını, "1" olduğu konum ise katılaşmanın tamamlandığı noktayı tanımlamaktadır. Aluminyum miktarının faz profillerine olan etkisi her silisyum miktarı için ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

Nb içeren alaşımların katılaşması sırasında oluşan grafit profilleri Şekil 5.127'de verilmiştir. Tüm alaşımlarda grafitin çekirdeklenmesi katılaşmanın başında gerçekleşmekte ve grafit miktarlarında ani bir artış görülmektedir. Sonrasında ise grafit oluşumu katılaşmanın sonuna kadar devam etmekte ve grafit miktarı lineer olarak değişmektedir. Tüm silisyum değerlerinde lineer ilişkide eğimin değiştiği noktalar görülmektedir. Silisyum ve aluminyum miktarının artması ile bu değişim katının mol kesrinin 0,8 olduğu noktadan (Şekil 5.127a) 0,2 olduğu noktaya (Şekil 5.127d) gelmektedir. Bu kırınım diğer fazların oluşmaya başlaması ile açıklanabilir. Alaşım kompozisyonunda silisyum miktarının artması ile katılaşma sonunda çökelmiş olan grafit miktarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum alaşımların $C_{eş}$ değerlerinin benzer aralıkta tutulması ile açıklanabilmektedir.

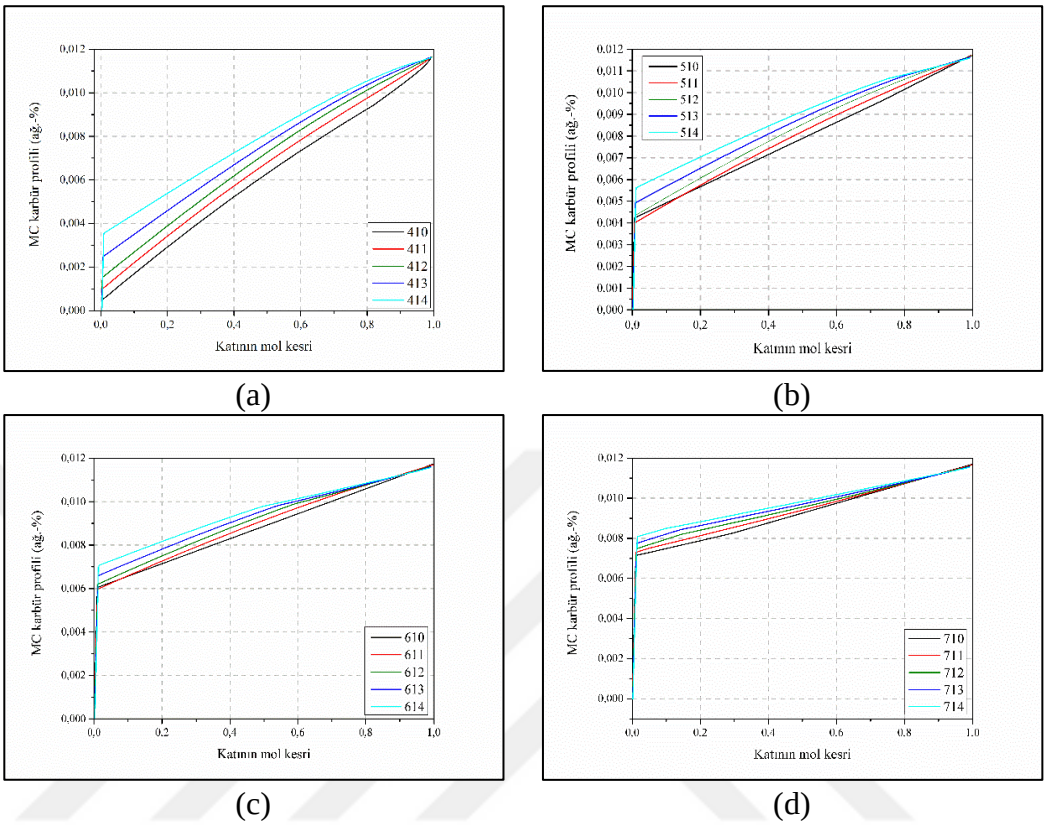
Aluminyum miktarındaki artış ise ağ.-% 4 ve 5 Si içeren alaşımların grafit miktarlarında önemli bir değişime neden olmamıştır. Ancak ağ.-% 6 ve 7 Si içeren alaşımlarda aluminyum miktarının artması grafit miktarını arttırmaktadır. Shayesteh-Zeraati ve diğ. (2010b), bu durumu aluminyum içeren dökme demirlerde sıvı metaldeki karbon difüzyonunun silisyum içerenlere göre daha yüksek olması ile açıklamışlardır. Aluminyum içeren dökme demirlerde küresel grafit daha yüksek sıcaklıkta dönüşmekte ve yüksek sıcaklıkta karbon difüzyon hızı daha yüksek olmaktadır (Shayesteh-Zeraati ve diğ. 2010b).



Şekil 5.127. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan grafit profilleri

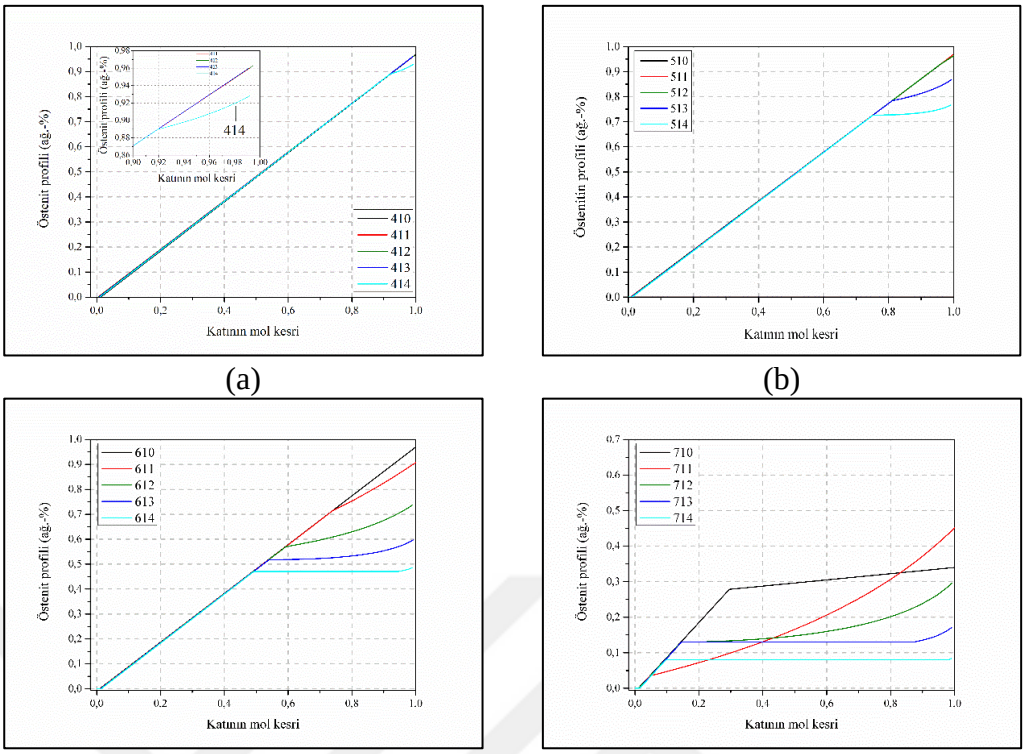
Nb içeren alaşımların katılaşması sırasında oluşan MC karbür profilleri Şekil 5.128'de verilmiştir. Karbür çökelmesi katılaşmanın başında grafitin çekirdeklenmesi ile benzer süreçte gerçekleşmektedir. Tüm alaşımlarda katılaşma sonunda çökelen karbür miktarı yakın değerde olup, aluminyum ve silisyum ilavesi ile değişmediği kabul edilebilir (Şekil 5.128). Ancak literatüre göre grafit oluşumunu destekleyen alaşım elementleri, sıvı fazdaki karbon miktarının azalmasına neden

olduğu için karbür çökelmesini azaltmaktadır (ASM Handbook, 1995; Shayesteh-Zeraati ve diğ. 2010a).



Şekil 5.128. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan MC karbür profilleri

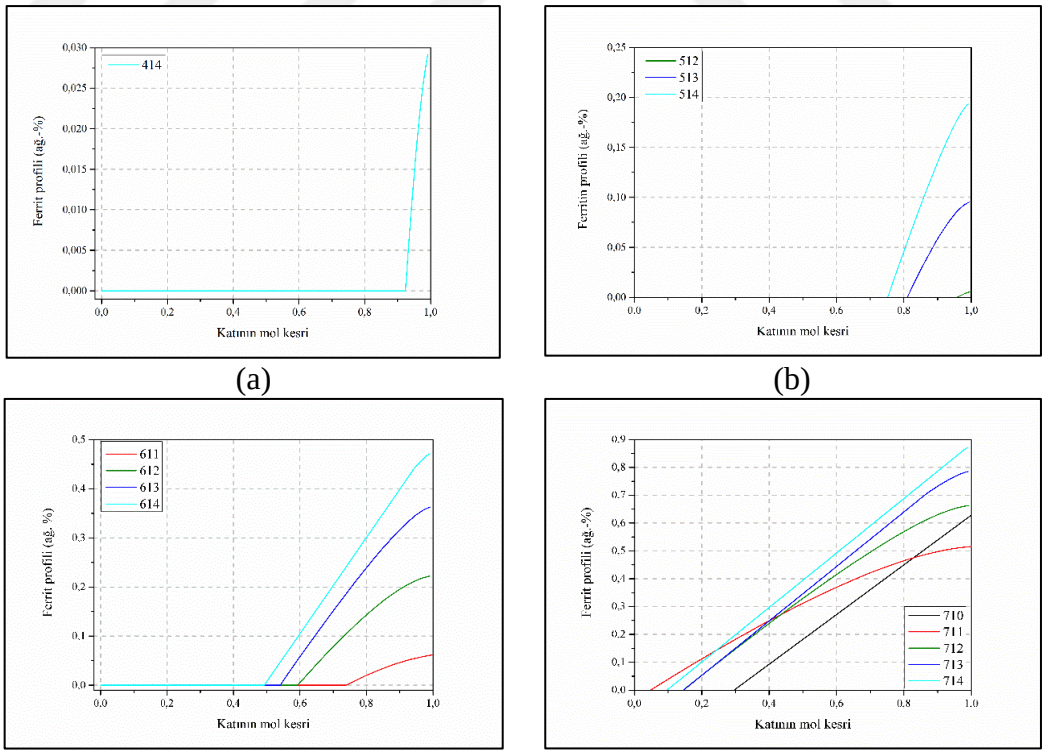
Nb içeren alaşımların katılaşması sırasında oluşan östenit fazına ait profiller Şekil 5.129'da verilmiştir. Tüm alaşımlarda sıvıdan östenit fazının kristallenmesi katılaşmanın başında başlamakta ve östenit oluşumu katılaşma bitene kadar devam etmektedir. Ağ.-% 4 Si içeren alaşımlardan 414 alaşımında ~ 0,9 mol kesrine sahip katı faz miktarında östenit profilinde değişim görülmektedir (Şekil 5.129a). Benzer değişim ağ.-% 5 Si içeren 513 ve 514 alaşımları (Şekil 5.129b) ile silisyum ve aluminyum miktarının arttığı diğer alaşımlarda da (Şekil 5.129c ve d) görülmektedir. Östenit profilinde oluşan bu değişim silisyum miktarındaki artış ile daha düşük katı mol kesirlerine gerilemekte ve özellikle ağ.-% 7 Si içeren alaşımlarda östenit miktarı azalmaktadır (Şekil 5.129d). Ferrit fazının katılaşma sırasında oluşan profili (Şekil 5. 130) incelendiğinde, östenit faz profilindeki değişimin gerçekleştiği alaşımlarda ve katı mol kesirlerinde ferrit fazının oluştuğu görülmektedir. Östenit faz miktarı katılaşma sırasında ferrit fazının oluşması sonucunda azalmaktadır.



(a) (b)

(c) (d)

Şekil 5.129. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan östenit profilleri



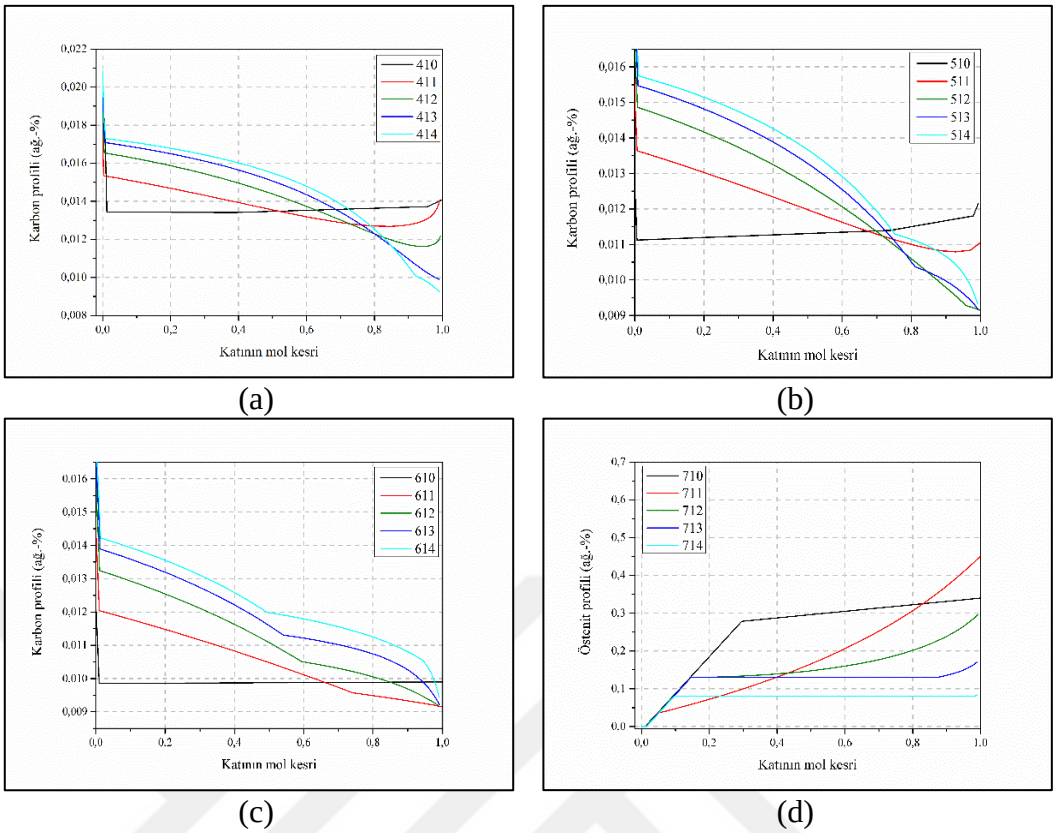
(a) (b)

(c) (d)

Şekil 5.130. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan ferrit profilleri

Termodinamik modelleme kapsamında katılaşma sırasında alaşımların östenit fazı içinde gerçekleşen elementel mikrosegregasyonlar da C, Si, Nb, Al, Mn ve Ni için hesaplanmıştır. Hesaplamalar soncunda, katılaşma sırasında elementlerin miktarsal değişimini gösteren element profilleri katının mol kesrinin bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir.

Nb içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen karbon segregasyonu Şekil 5.131'de verilmiştir. Alaşımlara ait karbon profillerinde katılaşmanın başlaması ile bir düşüş gerçekleşmektedir. Bu düşüş grafitin çekirdeklenmesi ile sıvı fazdaki karbon miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca silisyum miktarındaki artış östenit fazındaki karbon çözünürlüğünü azaltmaktadır (Mohrbacher, 2018). Katılaşmanın devam etmesi ile aluminyum içermeyen 410, 510, 610 ve 710 alaşımlarında karbon pozitif segrege olmakta ve östenit fazı içinde çözünen karbon miktarı katılaşmanın sonuna doğru artmaktadır. Yapılan çalışmalar karbonun östenit fazı içinde pozitif segrege olduğunu göstermektedir (Eiken ve Lacaze, 2017). Ancak aluminyum içeren alaşım kompozisyonlarında karbon negatif segregasyon göstermektedir (Şekil 5.131). Alaşım kompozisyonlarındaki karbon miktarları artan silisyum miktarı ile azalmaktadır (Tablo 4.10). Bu nedenle sıvı fazda ve katılaşma sonunda östenit fazında çözünen karbon miktarı silisyumun artması ile azalmaktadır. Aluminyum miktarındaki artış ise katılaşmanın başladığı noktalarda östenit fazı içinde çözünen karbon miktarının artmasına neden olmaktadır. Ağ.-% 4 Si ve 5 Si içeren alaşımlarda katılaşmanın sonunda östenit fazı içinde çözünen karbon miktarı alaşım kompozisyonundaki aluminyum miktarının artması ile azalmaktadır (Şekil 5.131a ve b). Soinski ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada aluminyum miktarındaki artışın karbon çözünürlüğünü azalttığını göstermişlerdir. Ancak bu azalma eğilimi katılaşma sırasında ferrit fazının dönüştüğü 512, 513 ve 514 alaşımlarında değişmekte, aluminyum miktarındaki artış östenit fazı içinde çözünen karbon miktarındaki artışa neden olmaktadır (Şekil 5.131b). Ayrıca katılaşma sırasında ferrit fazının oluştuğu diğer alaşımlarda da östenit fazı içinde çözünen karbon profillerinde değişim görülmektedir (Şekil 5.131c ve d).

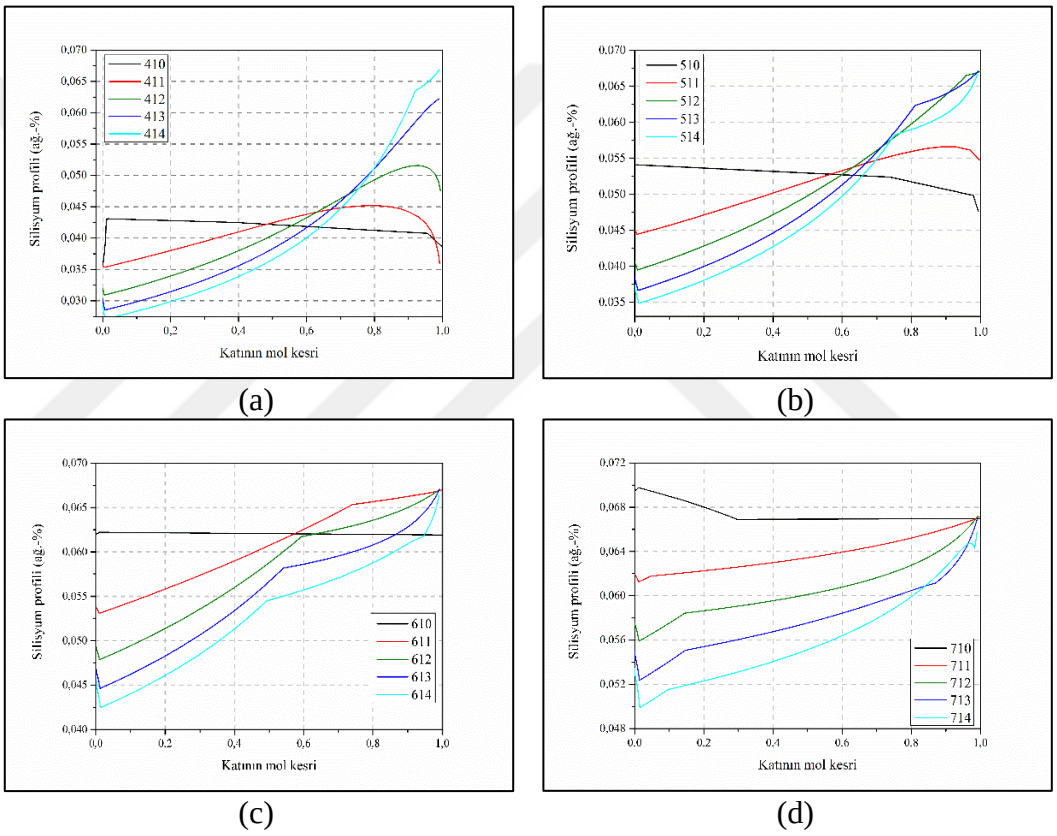


Şekil 5.131. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan karbon segregasyonu

Karbon profillerinde görülen azalma, ferrit fazının oluştuğu katının mol kesri değerlerinde kırınıma uğramakta ve östenit fazında çözünen karbon miktarında artış görülmektedir. Başka bir deyişle karbon miktarındaki azalma düşmektedir (Şekil 5.131). Karbonun ferrit fazındaki çözünürlüğünün düşük olması sıvı fazda çözünen karbon miktarının artmasına neden olmakta ve bu nedenle östenit fazında çözünen karbon miktarı artmaktadır (Mohrbacher, 2018).

Nb içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen silisyum segregasyonu Şekil 5.132'de verilmiştir. Bilindiği üzere silisyum katılaşma sırasında ters segrege olmakta ve östenit hücre sınırında silisyum miktarı azalmaktadır (Lekakh ve diğ., 2012; Alhussein ve diğ., 2014; Lacaze, 1999). Silisyumun ters segregasyonu aluminyum içermeyen 410, 510, 610 ve 710 alaşımlarda gözlenmektedir (Şekil 5.132). Ancak alaşım kompozisyonlarına aluminyum ilave edilmesi ile silisyumun segregasyon hareketi değişmekte ve östenit fazı içinde çözünen silisyum miktarı katılaşma sonuna doğru artarak pozitif segregasyon göstermektektedir (Şekil 5.132). Aluminyum ile modifiye edilmiş sünek dökme

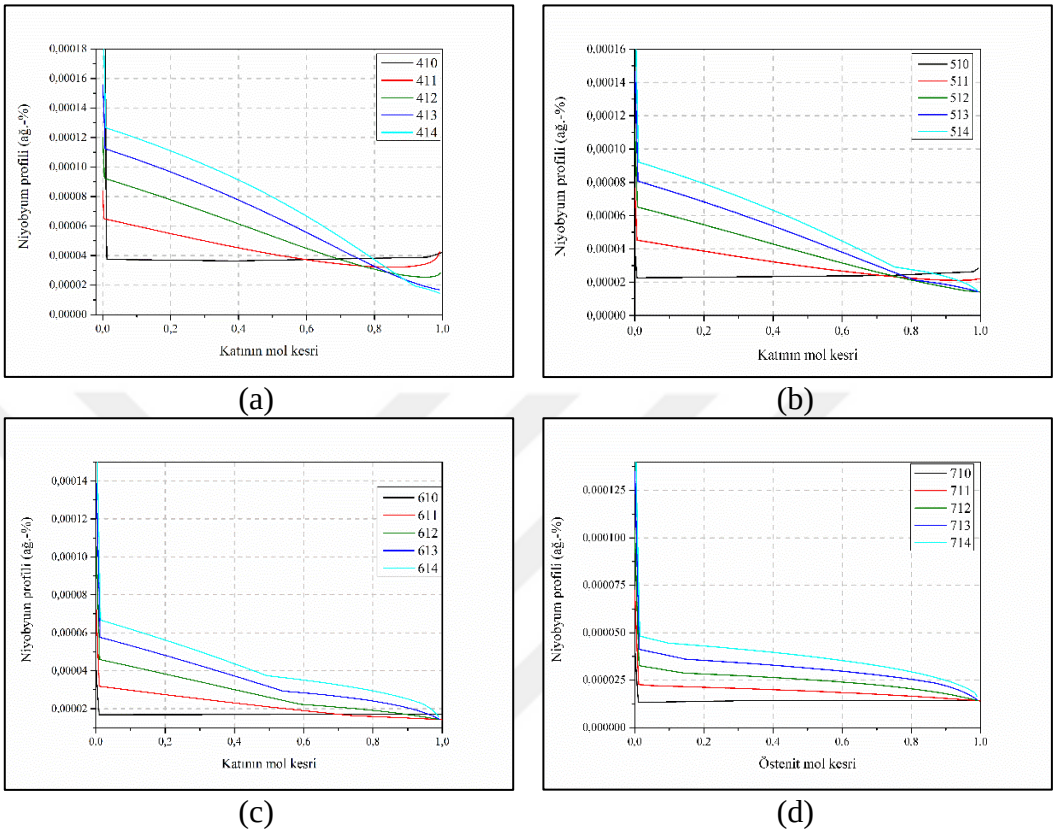
demirler üzerine yapılan çalışmalar, grafit nodülünü saran östenit hücresinde grafit nodülünden hücre sınırına doğru silisyum miktarının arttığını, aluminyum miktarının ise azaldığını göstermiştir (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b; Kiani-Rashid, 2009b; Haghdadi ve diğ., 2012). Katılaşma sırasında ferrit dönüşümün gerçekleştiği alaşımlarda, ferrit fazının dönüştüğü mol kesirlerinde östenit fazında çözünen silisyum miktarındaki artışta azalma görülmektedir. Ferrit fazında silisyum çözünürlüğünün yüksek olması nedeni ile katılaşma sırasında ferrit fazı kristallendiğinde sıvı fazda silisyum miktarı azalmakta ve östenit fazında da silisyum miktarının azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 5.132. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan silisyum segregasyonu

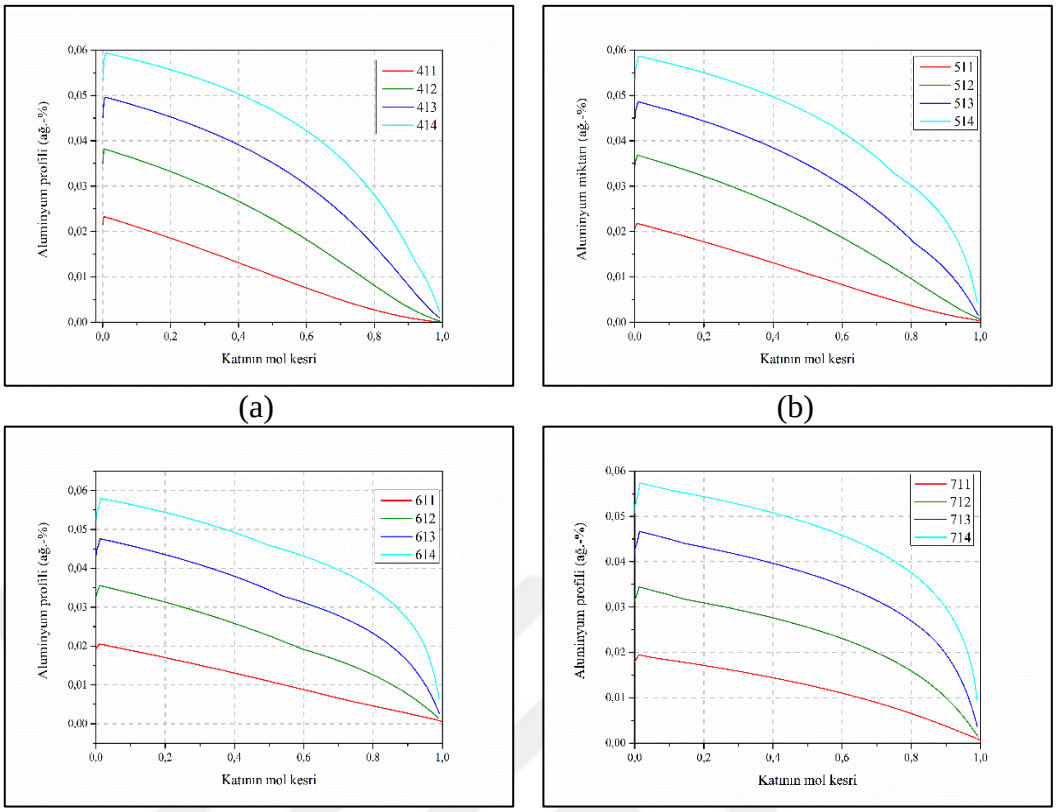
Nb içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen niyobyum segregasyonu Şekil 5.133'te verilmiştir. Katılaşma başladığında grafitin ardından MC tipi karbürün çökelmeye başlaması sonucu sıvı fazda çözünen niyobyum miktarı azalmaktadır. Bu nedenle tüm alaşımlarda, niyobyum miktarında katılaşmanın başlaması ile ani bir azalma görülmekte ve katılaşma boyunca niyobyum miktarında azalma devam etmektedir. Niyobyumun östenit fazındaki çözünürlüğü silisyum ve

aluminyum miktarının artması ile azalmaktadır. Mohrbacher (2018) yaptığı çalışmada silisyum miktarının artması sonucu östenit fazında çözünen niyobyum miktarı azaldığını göstermiştir (Mohrbacher, 2018).



Şekil 5.133. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan niyobyum segregasyonu

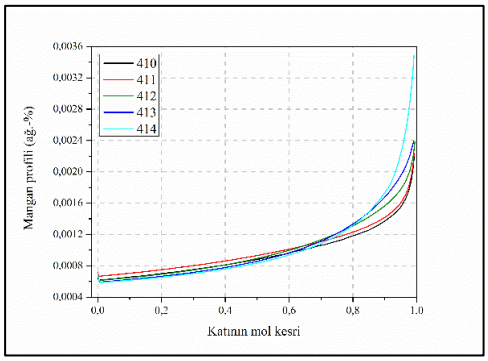
Nb içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen aluminyum segregasyonu Şekil 5.134'te verilmiştir. Aluminyum içeren tüm alaşımlarda, östenit fazı içinde çözünen aluminyum miktarı katılaşma boyunca azalmakta olup ters segregasyon göstermektedir. Yapılan çalışmalar, östenit hücresinde grafit nodülünden hücre sınırına doğru aluminyum miktarının azaldığını göstermiştir (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b; Kiani-Rashid, 2009; Haghdadi ve diğ., 2012).



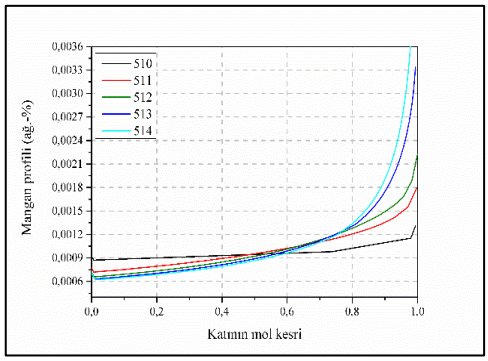
Şekil 5.134. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan aluminyum segregasyonu

Nb içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen mangan segregasyonu Şekil 5.135'te verilmiştir. Bilindiği üzere mangan pozitif segregasyon eğilimine sahiptir (Eiken ve Lacaze, 2017). Bu eğilim hesaplamalar sonucunda da görülmekte olup tüm alaşımlarda östenit fazında çözünen mangan miktarı katılaşma boyunca artmaktadır. Östenit fazı içinde çözünen mangan miktarı aluminyum miktarlarının artması ile artmaktadır.

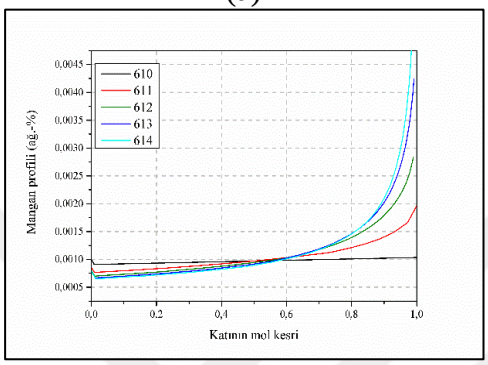
Nb içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen nikel segregasyonu Şekil 5.136'da verilmiştir. Bilindiği üzere nikel, demie esaslı alaşımların katılaşması sırasında ters segregasyona sahiptir (Pietrowski ve Gumienny, 2012). Tüm alaşımlarda östenit fazında çözünen nikel miktarı katılaşma boyunca azalmakta olup, nikel negatif segregasyon göstermektedir.



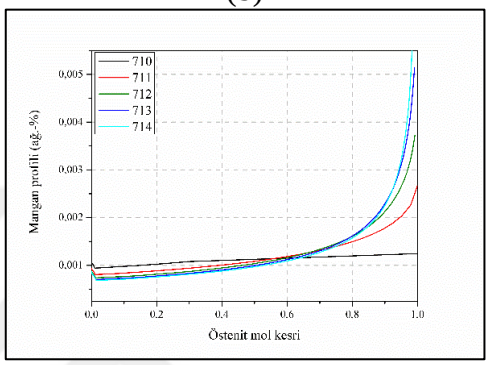
(a)



(b)

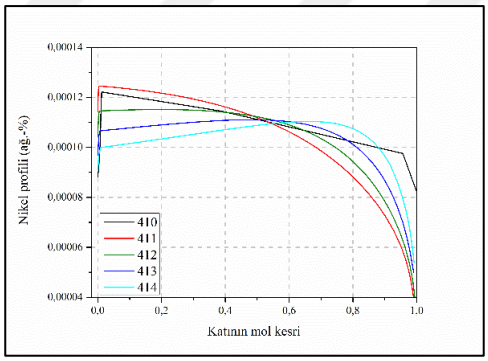


(c)

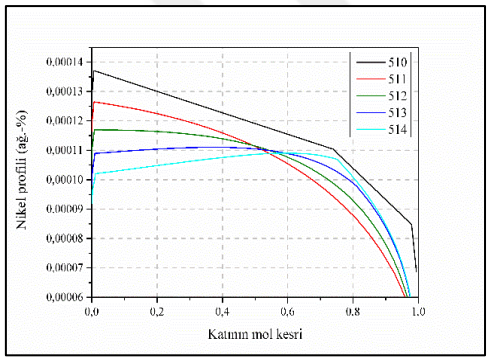


(d)

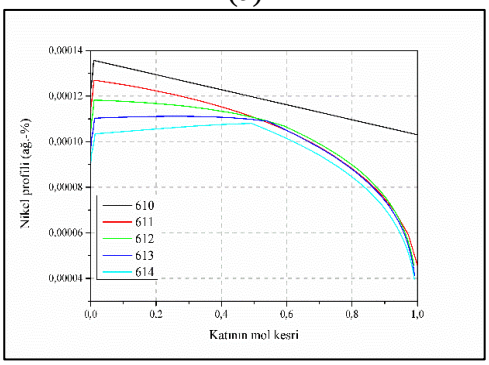
Şekil 5.135. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan mangan segregasyonu



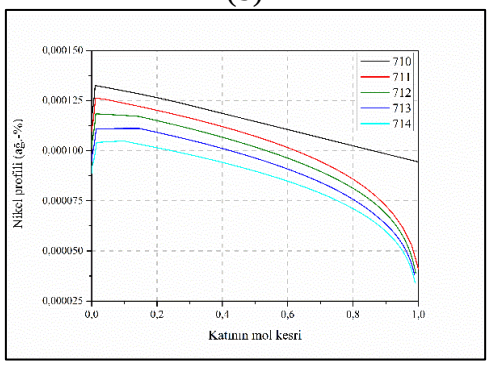
(a)



(b)



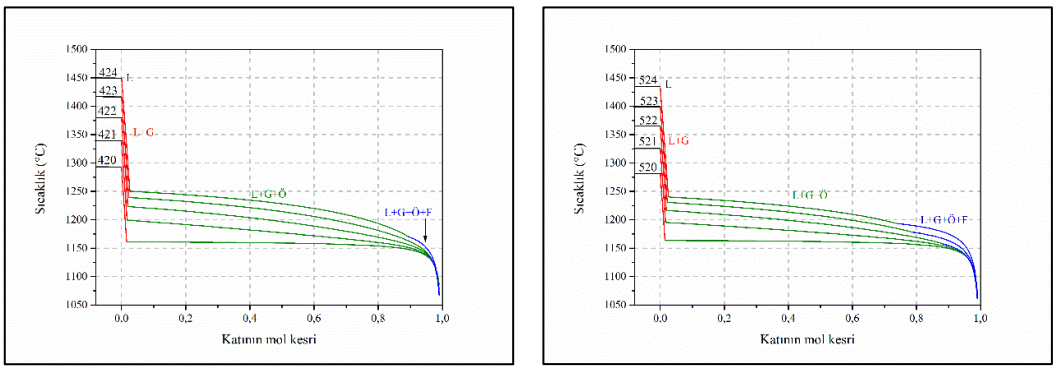
(c)



(d)

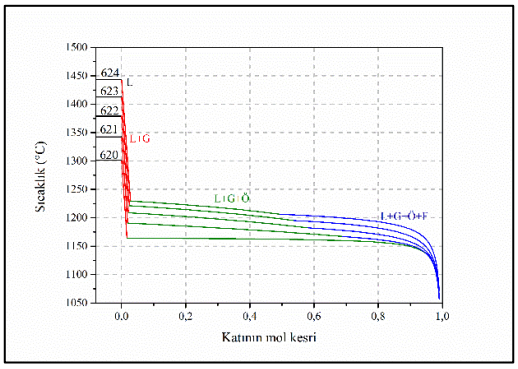
Şekil 5.136. Nb içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan nikel segregasyonu

W içeren alaşımların katılaşmaları sırasında oluşan fazları oluşum sıralamalarını ve sıcaklıklarını gösteren katılaşme eğrileri, katı fazın mol kesrinin fonksiyonu olarak Şekil 5.137'de verilmiştir. Faz dönüşümlerine ait kritik sıcaklıklar ise Tablo 5.33'te paylaşılmıştır. Tüm alaşımların Ceş değerleri ötektik üstü değerde olması nedeni ile katılaşma sıvıdan grafitin çekirdeklenmesi ile başlamaktadır. Aluminyum içermeyen 420, 520, 620 ve 720 alaşımlarında katılaşmanın başladığı T_L sıcaklıkarı silisyum miktarındaki artış ile artmakta ve 1280-1300 °C sıcaklıkları arasında değişmektedir (Tablo 5.33). Bu alaşımlara aluminyum ilave edilmesi ile T_L sıcaklıkları artmakta ve 724 alaşımında 1453 °C sıcaklığa ulaşmaktadır. Grafitin çekirdeklenmesinin ardından katılaşma östenit fazının kristallenmesi ile devam etmektedir. Düşük silisyum ve düşük aluminyum miktarlarına sahip alaşımlarda (420, 421, 422 ve 520) katılaşma östenit dönüşümünün tamamlanması ile sonlanırken, aluminyum ve silisyum miktarlarının arttığı diğer alaşımlarda katılaşma sıvıdan ferrit fazının dönüşmesi ile tamamlanmaktadır (Şekil 5.137). Silisyum ve aluminyum ferrit kristal kafesinde çözünerek ferrit fazının daha yüksek sıcaklıklarda stabil olmasını sağladığı bilinmektedir. Alaşım kompozisyonlarında bu elementlerinin ayrı ayrı veya birlikte artması ferrit fazının sıvıdan kristallenecek kadar kararlı olmasına neden olmaktadır (Ibrahim ve diğ., 2017a; Jiang ve diğ., 2016; Xu ve diğ., 2015; Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a; Kiani-Rashid, 2009; ASM Handbook, 1995; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a). Alaşım kompozisyonların aluminyum miktarının artması sonucu tüm dönüşüm sıcaklıkları yükselmektedir (Tablo 5.33). W içeren alaşımlarda sıvı fazdan birincil karbür ya da ötektik dönüşüm sonucu karbür çekirdeklenmesi gerçekleşmemektedir.

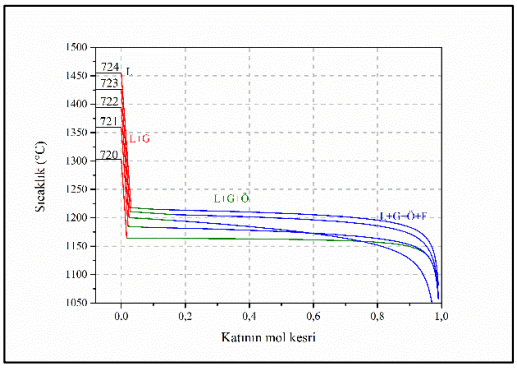


(a) (b)

Şekil 5.137. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımlara ait katılaşma sıralamaları



(c)



(d)

Şekil 5.137. Devam. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımlara ait katılaşma sıralamaları

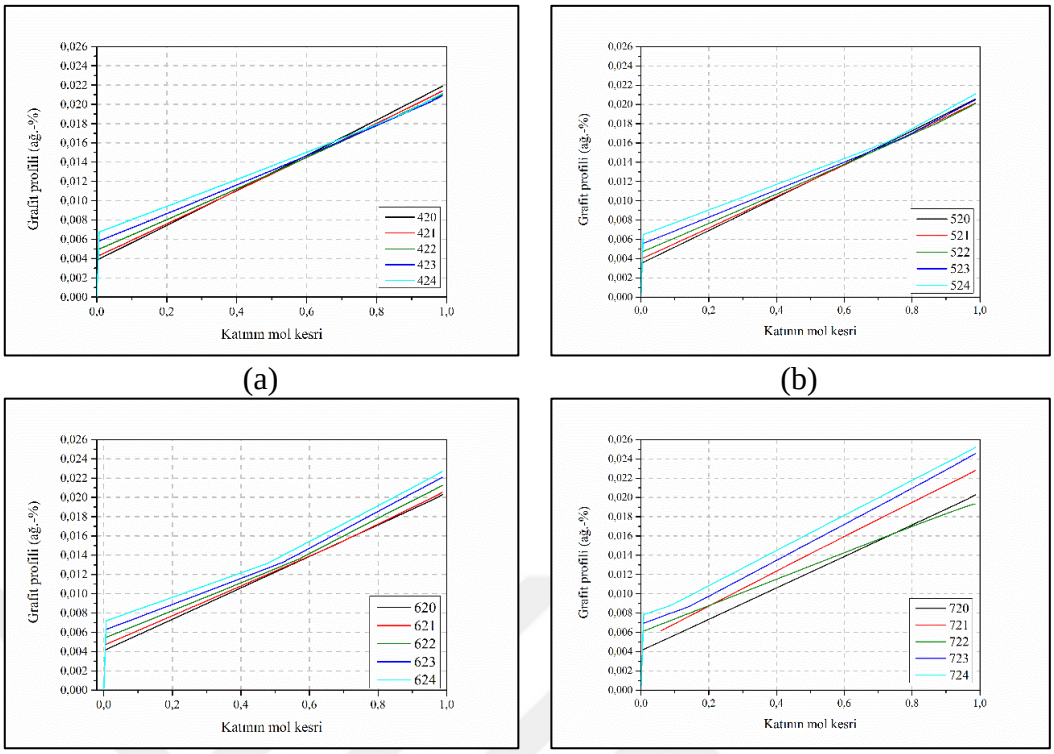
Tablo 5.33. W içeren alaşımlara ait hesaplanmış katılaşma sıcaklıkları (°C)

Alaşım	T_L	T_{S+G}	$T_{S+G+Ö}$	$T_{S+G+Ö+F}$	T_S
420	1292	1292	1161	-	1085
421	1337	1337	1199	-	1077
422	1378	1378	1223	-	1071
423	1415	1415	1239	1137	1067
424	1448	1448	1250	1170	1069
520	1281	1281	1164	-	1074
521	1324	1324	1195	1078	1063
522	1363	1363	1216	1158	1061
523	1399	1399	1231	1178	1063
524	1432	1432	1240	1193	1067
620	1301	1301	1164	1125	1059
621	1342	1342	1191	1167	1057
622	1379	1379	1209	1182	1059
623	1413	1413	1220	1195	1063
624	1443	1443	1229	1206	1072
720	1302	1302	1164	1125	1058
721	1358	1358	1185	1183	1057
722	1393	1393	1200	1195	1061
723	1424	1424	1210	1205	1063
724	1453	1453	1217	1214	1081

W içeren alaşımların katılaşması sırasında oluşan grafit miktarının fazının katılaşma boyunca gerçekleşen miktarsal değişimini gösteren faz profilleri Şekil 5.138'de verilmiştir. Katılaşma grafitin çekirdeklenmesi ile başlamakta olup, tüm alaşımlarda grafit miktarı katılaşmanın başlaması ile ani bir şekilde artmaktadır. Katılaşma

boyunca grafit miktarında linner bir şekilde artış görülmektedir. Bu lineer ilişki katılaşma sırasında ferrit fazının oluştuğu alaşımlarda belirli değerlerde değişmekte ve eğimi artmaktadır. Bilindiği üzere ferrit fazının karbon çözünürlüğü östenit fazına göre düşüktür. Katılaşma sırasında ferrit fazının kristallenmesi ile sıvı fazdaki karbon miktarı artmakta ve grafit çökelmesini arttırmaktadır. Yapılan çalışmalar aluminyum ve silisyumun grafit çekirdeklenmesini desteklediğini göstermiştir (Torre ve diğ., 2016; Baer, 2019; Shayesteh-Zeraati ve diğ. 2010a; Shayesteh-Zeraati ve diğ. 2010b). Geliştirilen alaşım kompozisyonlarında $C_{eş}$ değerinin benzer aralıkta tutulması nedeniyle silisyum miktarındaki artış ile katılaşma sonunda çökelmiş olan grafit miktarında önemli bir değişiklik oluşmamıştır. Ancak aluminyum miktarının etkisi ağ-% 6 ve 7 Si içeren alaşımlarda belirgin bir şekilde görülmekte olup grafit miktarı aluminyum ilavesinin artması ile artmaktadır (Şekil 5.138c ve d). Shayesteh-Zeraati ve arkadaşları (2010a), aluminyumun ilavesi ile grafitin çekirdeklenme sıcaklığının artması sonucu karbon difüzyon hızının arttığını ve grafit nodüllerinin büyüdüğünü vurgulamışlardır. Hesaplamalar W içeren alaşımlarda, Nb içeren alaşımlara benzer olarak, aluminyum miktarının artması ile grafitin çekirdeklendiği sıcaklığın (T_{S+G}) arttığını göstermiştir (Tablo 5.33). Ancak aluminyum ilavesinin alaşımların grafit miktarına olan etkisi üzerine yapılan hesaplamalar, aluminyum miktarındaki artış ile grafit mol kesrinin azaldığını göstermiştir (5.122b).

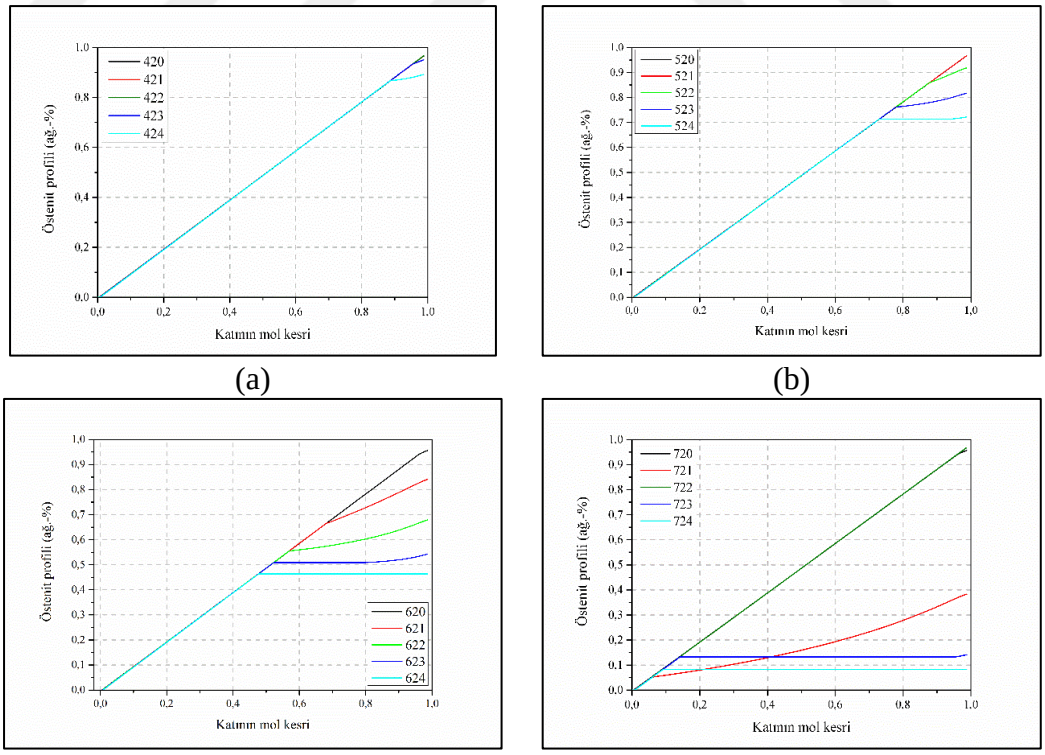
W içeren alaşımların katılaşması sırasında oluşan östenit profilleri Şekil 5.139'da verilmiştir. Östenit fazı katılaşmanın başlamasının hemen ardından kristallenmektedir ve sıvıdan ferrit fazının dönüşmediği 420, 421, 422 ve 520 alaşımlarında östenit miktarı katılaşma bitene kadar lineer olarak artmaktadır (Şekil 5.139a ve b). Diğer alaşımlarda ise lineerlik belirli değerlerde bozulmakta ve östenit miktarındaki artış azalmaktadır (Şekil 5.139). Östenit profilindeki bu değişimin anlaşılabilmesi için katılaşma sırasında oluşan ferrit fazının profillerinin incelenmesi gerekmektedir. Şekil 5.140'ta verilen ferrit fazına ait profillerde, östenit fazında lineerliğin değiştiği katı faza ait mol kesri değerlerinde ferrit fazının oluştuğu ve miktarlarının arttığı görülmektedir (Şekil 5.140).



(a) (b)

(c) (d)

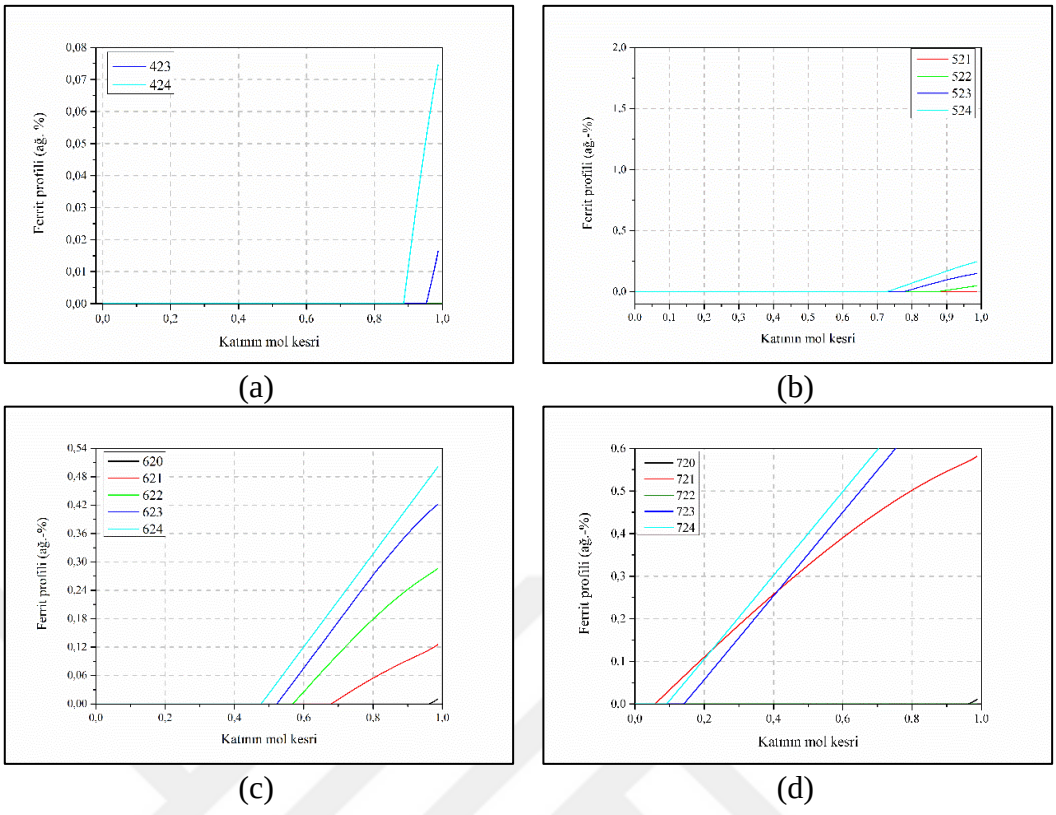
Şekil 5.138. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan grafit profilleri



(a) (b)

(c) (d)

Şekil 5.139. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan östenit profilleri

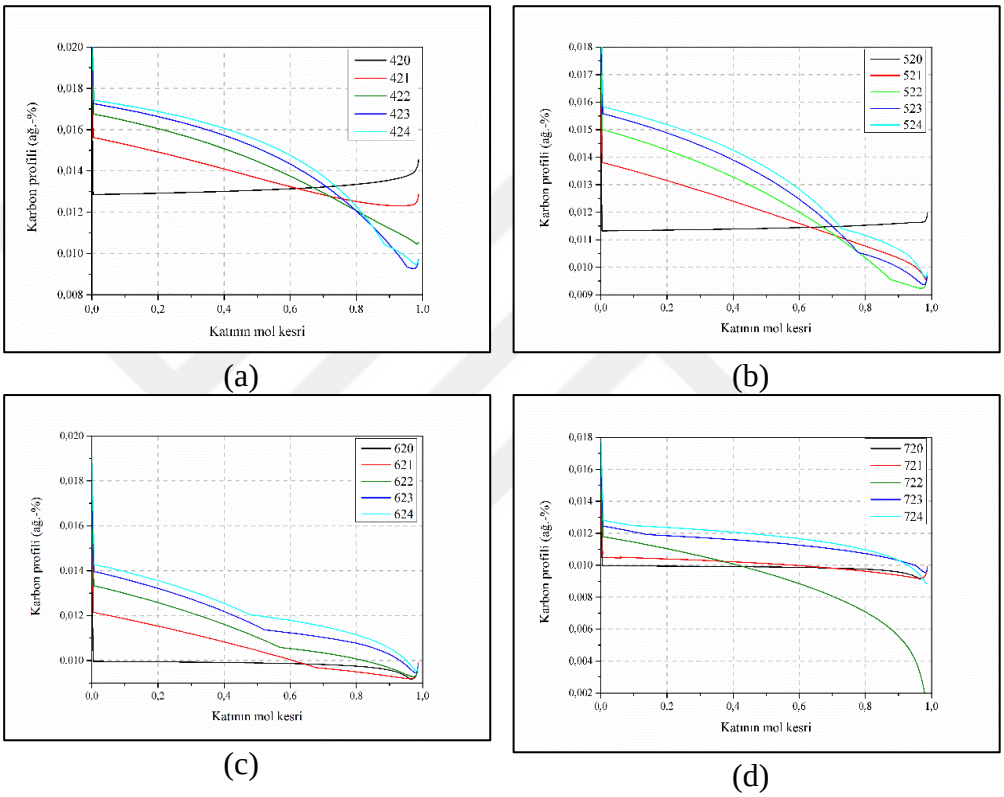


Şekil 5.140. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan ferrit profilleri

Tez çalışması kapsamında alaşımların katılaşması sırasında kompozisyonlarında bulunan elementlerin (C, Si, W, Al, Mn ve Ni) östenit fazında gerçekleşen mikrosegregasyonları modellenmiştir.

W içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen karbon segregasyonu Şekil 5.141'de verilmiştir. Tüm alaşımların karbon profillerinde katılaşma başlarken sıvı fazda çözünen karbon miktarı grafitin çekirdeklenmesinden dolayı azalmaktadır. Katılaşmanın başlaması ile östenit fazı içinde çözünen karbon miktarı silisyum miktarının artması ile azalmaktadır. Bu durum, silisyum miktarının östenit fazı içindeki karbon çözünürlüğünü azaltmasının yanı sıra (Mohrbacher, 2018), silisyum miktarının artması ile alaşım kompozisyonlarında bulunan karbon miktarının azalması ile (Tablo 4.6) açıklanabilmektedir. Aluminyum içermeyen 420, 520, 620 ve 720 alaşımlarında östenit fazı içinde çözünen karbon miktarı katılaşmanın sonuna doğru artarak pozitif segrege olmaktadır. Bilindiği üzere karbon östenit fazı içinde pozitif segregasyona sahiptir (Eiken ve Lacaze, 2017) ancak aluminyum ilavesi ile karbonun segregasyon davranışı değişmekte ve negatif

segregasyon göstermektedir (Şekil 5.141). Katılaşma sırasında ferrit fazının oluştuğu alaşımlarda karbon profillerinde kırınımlar görülmektedir. Katılaşma sırasında ferrit fazının kristallendiği noktada oluşan bu kırınımlardan sonra östenit fazı içinde çözünen karbon miktarında artış görülmüştür. Karbonun ferrit fazındaki çözünürlüğünün düşük olması nedeni ile sıvı fazda çözünen karbon miktarı artmaktadır. Sıvı fazda çözünen karbon miktarının artması östenit fazında çözünen karbon miktarını arttırmaktadır (Mohrbacher, 2018).

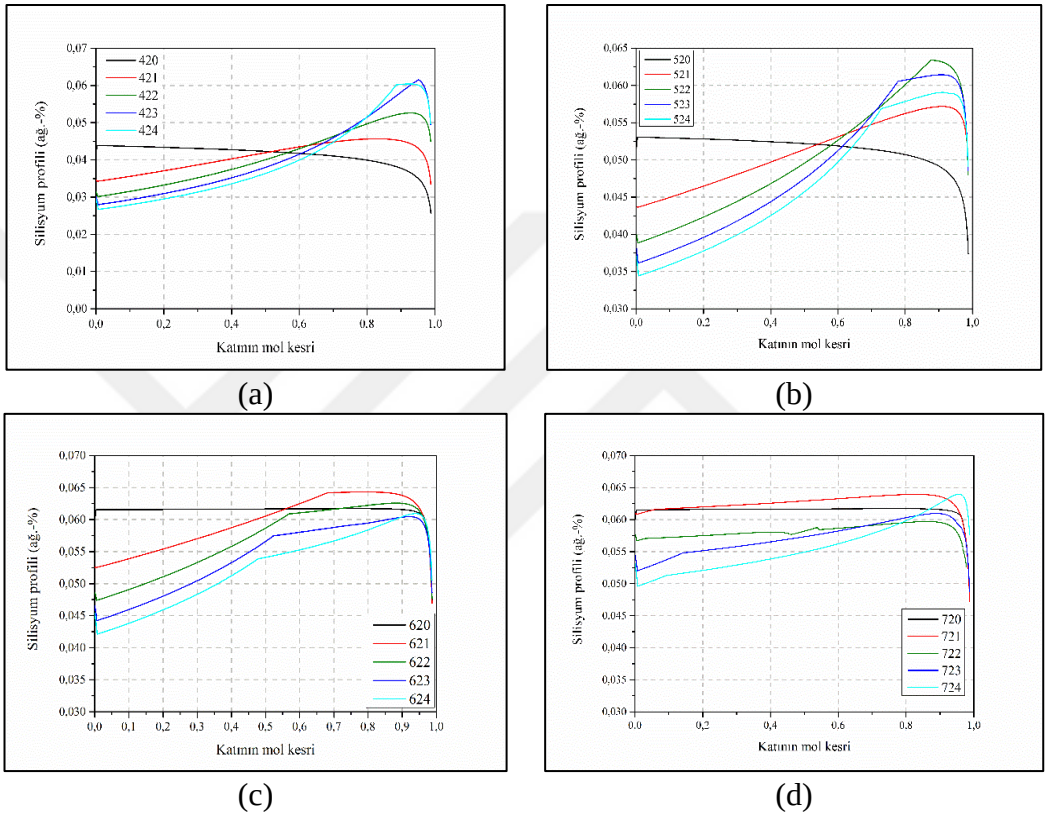


Şekil 5.141. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan karbon segregasyonu

W içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen silisyum segregasyonu Şekil 5.142'de verilmiştir. Silisyum miktarı, aluminyum içermeyen 420, 520, 620 ve 720 alaşımlarında katılaşma boyunca azalarak negatif segregasyon göstermektedir. Yapılan çalışmalar silisyum katılaşma sırasında östenit fazı içinde ters segrege olduğunu göstermektedir (Lekakh ve diğ., 2012; Alhussein ve diğ., 2014; Lacaze, 1999). Ancak, alaşım kompozisyonun aluminyum içeren alaşımlarda silisyum pozitif segrege olmaktadır (Şekil 5.142). Silisyumun pozitif segregasyonu aluminyum ile modifiye edilmiş sünek dökme demir alaşımları üzerine yapılmış

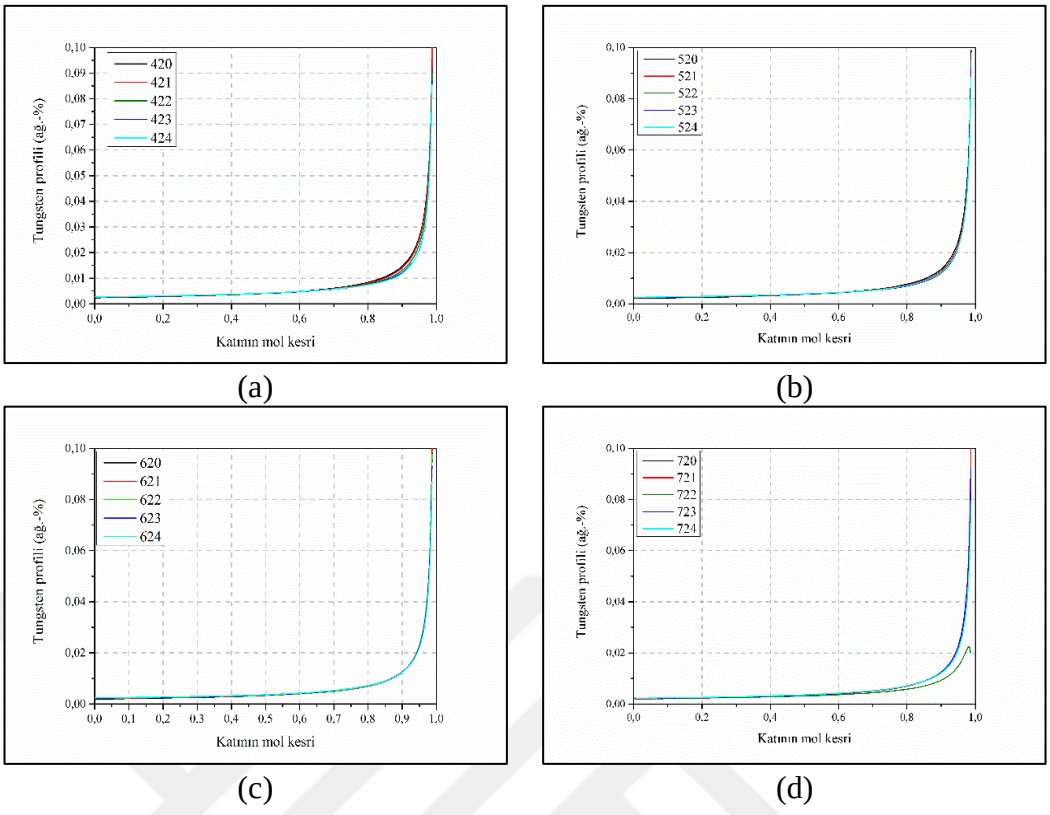
çalışmalarda gösterilmiştir (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b; Kiani-Rashid, 2009; Haghdadi ve diğ., 2012).

Katılaşma sırasında ferrit dönüşümün gerçekleştiği alaşımlarda, ferrit fazında silisyum çözünürlüğünün yüksek olması (Bhadeshia, 2006) nedeni ile ferrit fazı kristallendiğinde sıvı fazda dolayısı ile östenit fazında çözünen silisyum miktarı azalmaktadır (Şekil 5.142).



Şekil 5.142. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan silisyum segregasyonu

W içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen tungsten segregasyonu Şekil 5.143'te verilmiştir. Tüm alaşımlarda tungsten katılaşma sırasında katının mol kesirinin 0,7 olduğu değere kadar düşük bir eğimle lineer olarak artmakta olup bu değerden sonra östenit fazı içinde çözünen tungsten miktarında ani bir artış görülmektedir (Şekil 5.143). Östenit hücre sınırına doğru gerçekleşen bu artış, hücreler arasında tungstence zengin karbür çökelmesini desteklemektedir (Bravo ve diğ., 2012).

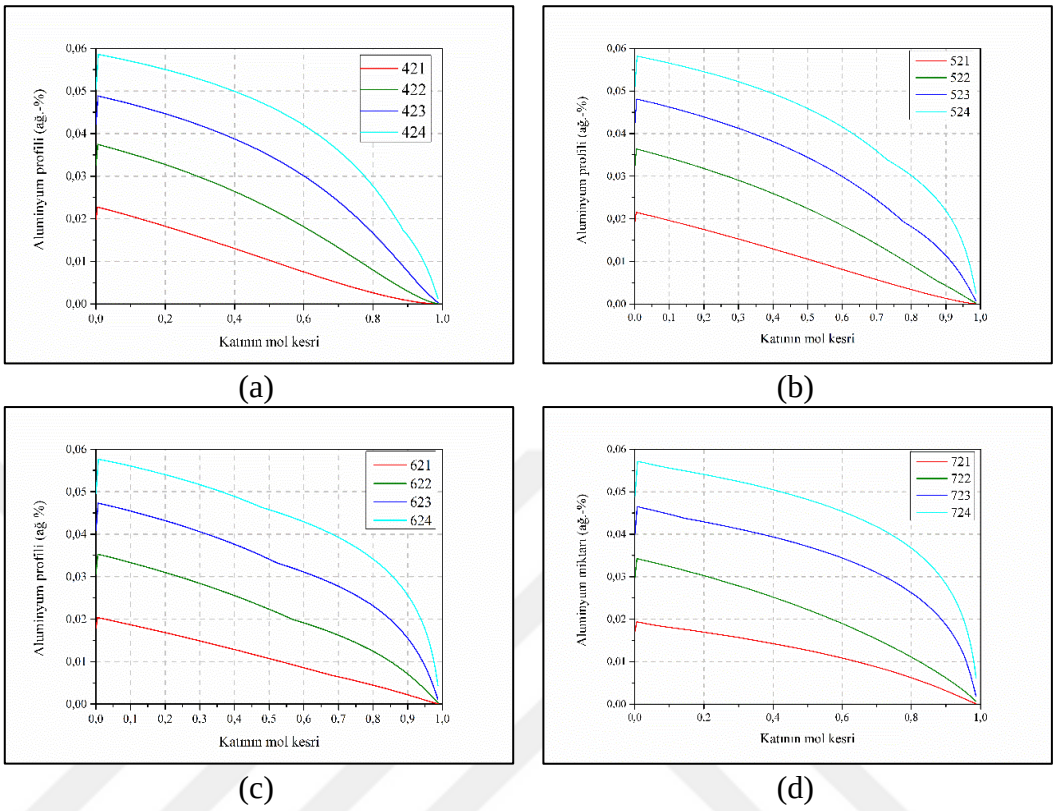


Şekil 5.143. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan tungsten segregasyonu

W içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen aluminyum segregasyonu Şekil 5.144'te verilmiştir. Aluminyum, alaşım kompozisyonunda yer aldığı tüm alaşımlarda negatif segregasyon göstermekte olup östenit fazı içinde çözünen aluminyum miktarı katılaşma boyunca azalmaktadır (Şekil 5.144). Aluminyumun segregasyonun incelendiği çalışmalar, östenit hücresinin grafit nodülü etrafında aluminyumca zengin olduğunu ve aluminyum miktarının hücre sınırına doğru azaldığını göstermiştir (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b; Kiani-Rashid, 2009; Haghdadi ve diğ., 2012).

W içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen mangan segregasyonu Şekil 5.145'te verilmiştir. Tüm alaşımlarda östenit fazı içinde çözünen mangan miktarı katılaşma boyunca artmaktadır. Bilindiği üzere demir esaslı alaşımlar mangan östenit fazında pozitif segrege olmaktadır (Eiken ve Lacaze, 2017). Katılaşma sonunda östenit hücre sınırında çözünen mangan miktarı aluminyum miktarındaki artış ile artmaktadır (Şekil 5.145). Hücre sınırında mangan miktarının artması ötektik ve ötektoid dönüşümlerde sementit çökelmesini desteklemektedir.

Ancak aluminyum içeren alaşımlarda silisyumun da pozitif segrege olması sonucu manganın karbür yapıcı etkisini bastırması beklenebilir.

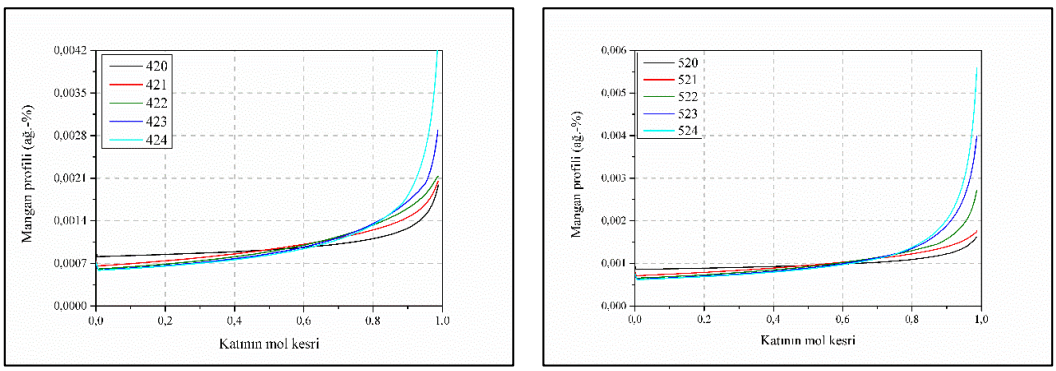


(a) (b)

(c) (d)

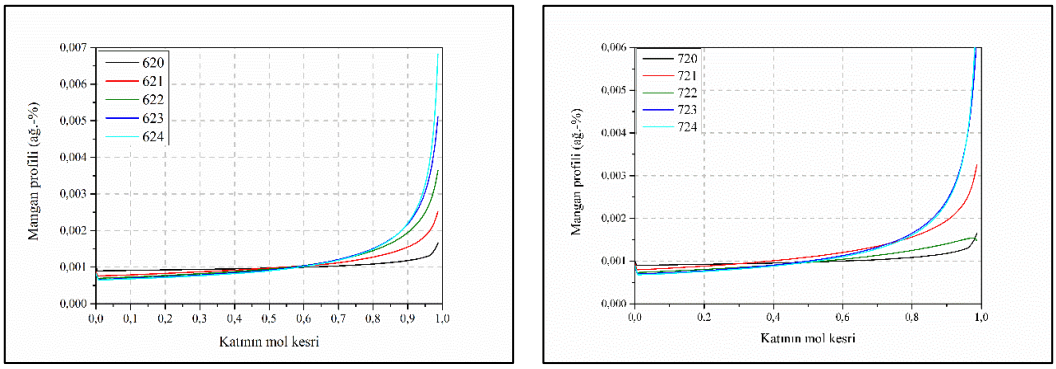
Şekil 5.144. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan aluminyum segregasyonu

W içeren alaşımların katılaşması sırasında östenit fazı içinde gerçekleşen nikel segregasyonu Şekil 5.146'da verilmiştir. Tüm alaşımlarda östenit fazında çözünen nikel miktarı katılaşma boyunca azalmaktadır. Nikelin gösterdiği negatif segregasyon literatür ile desteklenmektedir (Pietrowski ve Gumienny, 2012).



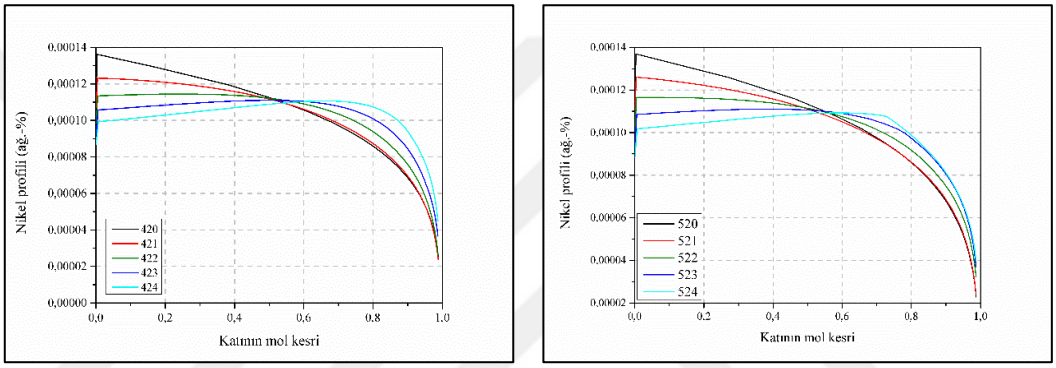
(a) (b)

Şekil 5.145. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan mangan segregasyonu

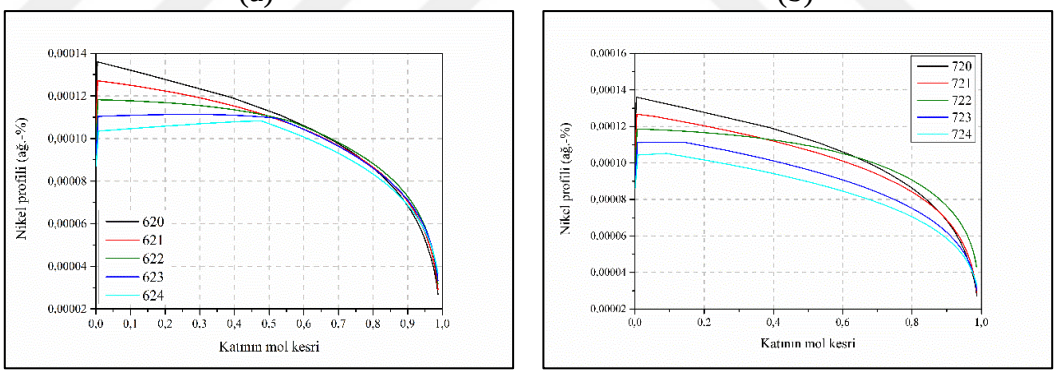


(c) (d)

Şekil 5.145. Devam. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan mangan segregasyonu



(a) (b)



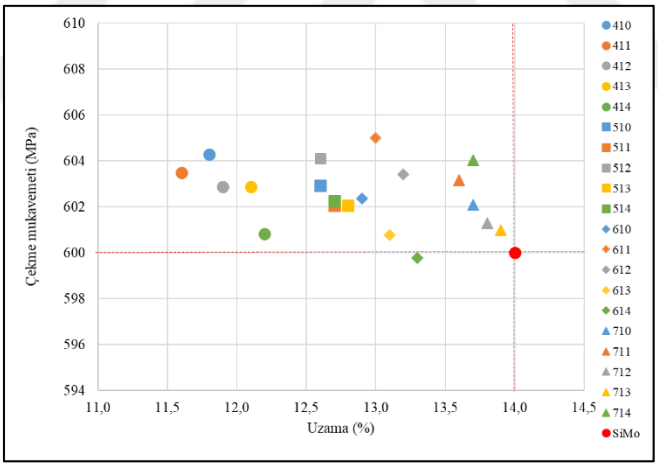
(c) (d)

Şekil 5.146. W içeren ağ.-% (a) 4, (b) 5, (c) 6 ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların katılaşması sırasında oluşan nikel segregasyonu

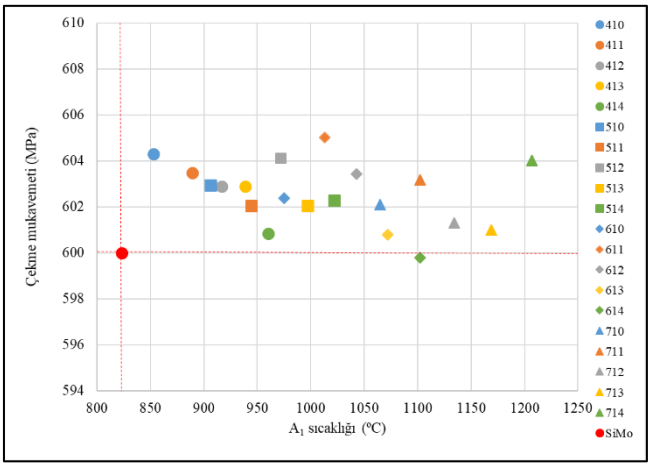
5.5.1.3. Mekanik davranışlarının modellenmesi

Tez çalışması kapsamında, geliştirilen alaşımların mekanik modellemesi JmatPro yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi yazılımın dökme demire ait veritabanı Nb ile alaşımlandırma işlemi için hesaplamaların yapılmasını mümkün kılmıştır. Modelleme çalışmaları ile alaşımların çekme mukavemetleri ve % uzama değerleri elde edilmiş ve referans malzeme olarak kabul edilen SiMo dökme demir

verileri ile karşılaştırılmıştır. Nb içeren alaşımların çekme mukavemeti ve uzama değerlerini gösteren serpilme diyagramı Şekil 5.147'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre, geliştirilen alaşımların çekme mukavemetleri 600 – 606 MPa aralığında değişmekte olup, aluminyum ilavesinin çekme mukavemeti üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Alaşımların uzama değerleri ise silisyum miktarının artması ile artarken, aluminyum ilavesi ile belirgin bir değişim göstermemektedir. Alaşımların çekme mukavemetleri SiMo alaşımından yüksek, uzama değerleri ise SiMo alaşımından daha düşük değerdedir (Şekil 5.147). Çekme mukavemetlerindeki değişim hesaplanan A_1 sıcaklıkları ile de karşılaştırılmasını gösteren diyagram Şekil 5.148'de verilmiştir. İlgili diyagrama göre silisyum ve aluminyum miktarlarının artması ile A_1 sıcaklığı önemli ölçüde artarken çekme mukavemeti değerlerinde belirgin bir değişim görülmemektedir. Alaşımlara ait değerler SiMo dökme demir ile karşılaştırıldığında, tüm alaşımların A_1 sıcaklıkları ve çekme mukavametlerinin SiMo alaşımına göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.147. Nb içeren alaşımlara ait hesaplanan çekme mukavemeti-uzama değerleri



Şekil 5.148. Nb içeren alaşımlara ait hesaplanan çekme mukavemeti- A_1 sıcaklık ilişkisi

5.5.1.4. Oksidasyon davranışlarının modellenmesi

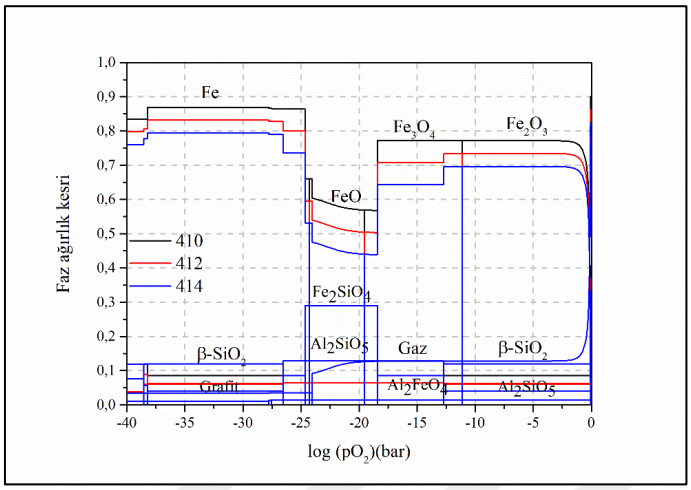
Bu bölümde aluminyum içeren alaşımların 750 ve 850 °C sıcaklıklarda oksijen kısmi basıncının fonksiyonu olarak oluşabilecek oksit fazları termodinamik olarak modellenmiştir. Modelleme çalışmaları için Nb ve W içeren alaşımların ağ.-% 4 ve 6 Si içeren kompozisyon serileri seçilmiş olup, aluminyum ilavesinin oksit faz türüne ve miktarına olan etkisi bu kompozisyonlar üzerinden değerlendirilmiştir. Bilindiği üzere dökme demir kompozisyonunda yer alan silisyum yüksek sıcaklıkta oluşturduğu silisyumca zengin oksit yapısı ile dökme demirlerin oksidasyon direncinin geliştirilmesini desteklemektedir. Ancak konvansiyonel sünek dökme demirlerin kompozisyonundaki miktarı oksidasyon direncinin geliştirilmesinde yetersiz kalmaktadır. Dökme demir kompozisyonlarında silisyum miktarının arttırılmasının yanı sıra alaşım kompozisyonuna kararlı oksit tabakası oluşturabilen alaşım elementlerinin ilave edilmesi oksidasyon direncinin geliştirilmesinde tercih edilmektedir (Ibrahim ve diğ., 2017a; Kiani Rashid ve Edmonds, 2004; Ibrahim ve diğ., 2017b; Ekström ve diğ., 2013). Bu amaçla aluminyum demir esaslı alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon dirençlerinin geliştirilmesinde tercih edilen alaşım elementlerindendir (Ibrahim ve diğ., 2017a; Kiani Rashid ve Edmonds, 2004; Ibrahim ve diğ., 2017b). Aluminyumun silisyuma benzer olarak ferrit ve östenit kristal kafeslerinde yüksek oranda çözünmesi ve grafit yapıcı etkisi, dökme demir kompozisyonlarında kullanılmasını desteklemektedir (Ibrahim ve diğ., 2017b). Aluminyumun oluşturduğu Al_2O_3 oksit formu, oksidasyona karşı bariyer bir tabaka

gibi davranarak alaşımların oksidasyon direncini arttırmaktadır (Kiani Rashid ve Edmonds, 2004; Tomaszewicz ve Wallwork, 1983; Prescott ve Graham, 1992).

Nb içeren alaşımların ağ.-% 4 silisyum bileşimine sahip kompozisyonlarının 750 °C sıcaklık için hesaplanan ve aluminyum ilavesinin etkisini gösteren oksidasyon faz diyagramları Şekil 5.149 verilmiştir. Ağ.-% 4 Si içeren alaşımların oksidasyon faz diyagramları incelendiğinde, tüm alaşımlarda oksijen kısmi basıncının 10^{-40} bar değerinden artmaya başlaması ile önce β-SiO_2 oksit fazının oluştuğu 10^{-25} bar değerinde ise demirin oksitlenmeye başladığı ve sırası ile FeO (vüstit), Fe_2SiO_4 (fayalit), Fe_3O_4 (manyetit) ve Fe_2O_3 (hematit) oksit bileşenlerinin oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.149). Saf demir yüksek sıcaklıkta oksitlendiğinde, yüzeyinde FeO, Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 bileşenlerinden oluşan oksit tabakası oluşur. Fe-Si alaşım sisteminde ise oksit tabakası SiO_2 oluşur ve FeO ile reaksiyona girerek Fe_2SiO_4 oksit formunu oluşturur (Ibrahim ve diğ., 2017a). Alaşım yüzeyinde oksitlenme en düşük kısmi oksijen basıncında dengede olan oksit fazının oluşumu ile başlar ve oksit fazları kısmi basıncın artışına bağlı olarak sıra ile oluşarak oksit tabakasını oluşturur (Ekström ve diğ., 2013; Ibrahim ve diğ., 2017a).

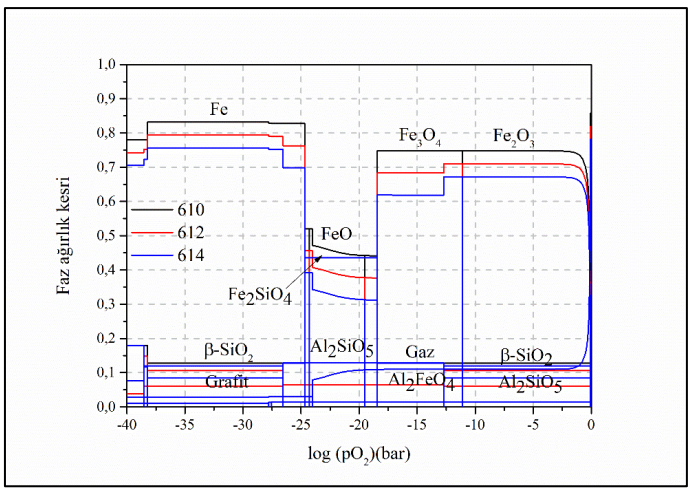
Alaşım kompozisyonuna aluminyum ilave edilmesi temel oksit bileşenlerinin türünü ve oluşum sırasını etkilemez iken, aluminyum miktarının artması ile demir esaslı oksit fazlarının miktarları azalmaktadır. Ayrıca aluminyum ilavesi ile aluminyumca zengin Al_2SiO_5 (andalusit) oksit fazı ile Al_2FeO_4 fazları oluşmakta ve aluminyum miktarının artışı ile bu fazların miktarları artmaktadır. Elde edilen faz diyagramlarında Al_2O_3 formunun oluşumu görülmemektedir. Ibrahim ve arkadaşları (2017b) aluminyum ile modifiye edilmiş sünek dökme demirlerin oksidasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, Al_2O_3 oksit yapısının ağ.-% 5,8 Al miktarından sonra oluştuğunu göstermişlerdir. Ancak yapılan diğer bir çalışma Fe-Al alaşım sisteminde ağ.-% 2,4 Al miktarına kadar metal oksit arayüzeyinde Fe_2O_3, Fe_3O_4, Al_2FeO_4, Al_2O_3 formlarının oluştuğunu göstermiştir (Tomaszewicz ve Wallwork, 1983). Aynı zamanda bu çalışmada ağ.-% 2,4 ile 6,9 arasında aluminyum içeren alaşımlarda dış oksit tabakasında demir oksitler ile Al_2O_3 oksit formunun birlikte oluştuğu, 6,9 değerinden sonra yüzeyde tamamen koruyu Al_2O_3 tabakasının oluştuğu gösterilmiştir. Ayrıca yapılan diğer çalışmalar aluminyumun silisyum ile beraber iç

oksit tabakasında çözündüğünü göstermişlerdir (Ibrahim ve diğ., 2017a; Kiani Rashid ve Edmonds, 2004).



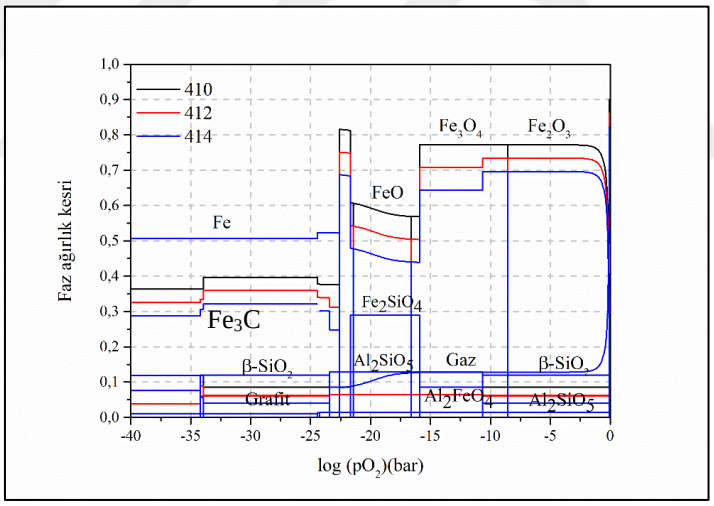
Şekil 5.149. Nb içeren ve ağ.-% 4 Si miktarına sahip alaşımlara ait 750 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları

Silisyum miktarının ağ.-% 6 değerinde olduğu alaşımlarda 750 °C sıcaklıkta oluşabilecek oksit fazlarını gösteren oksidasyon faz diyagramları Şekil 5.150'de verilmiştir. Silisyum miktarının artması ile silisyumca zengin fayalit miktarı artarken FeO miktarı azalmaktadır. Alaşım kompozisyonuna aluminyum ilave edilmesi ise 410, 412 ve 414 alaşımlarında görülen etkiye benzer şekilde (Şekil 5.149), demir ve silisyum esaslı oksit yapılarının azalmasını, aluminyumca zengin oksit yapılarının miktarsal olarak artmasını sağlamaktadır (Şekil 5.150).

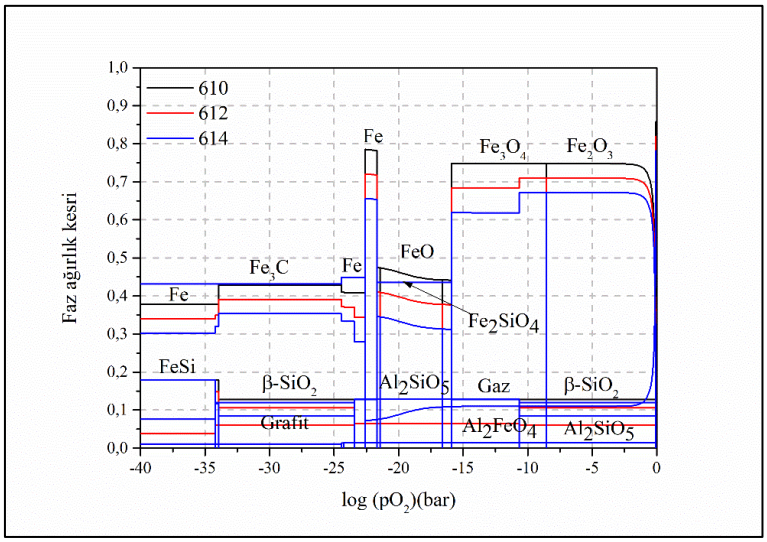


Şekil 5.150. Nb içeren ve ağ.-% 6 Si miktarına sahip alaşımlara ait 750 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları

Nb içeren alaşımların ağ.-% 4 silisyum bileşimine sahip kompozisyonlarının 850 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları Şekil 5.151'de verilmiştir. Sıcaklığın artması sonucu düşük oksijen kısmi basıncı değerlerinde grafit çözünmekte ve Fe_3C fazı stabil hale gelmektedir. Sıcaklığın artması oluşan oksit formlarının türünü ve miktarını etkilememiş ancak kararlı oldukları oksijen kısmi basıncı değerlerini yükseltmiştir. Aluminyum ilavesinin gerçekleştiği 412 ve 414 alaşımlarında alüminyumca zengin oksit formları oluşmakta ve bu yapıların oluşması ile demirce ve silisyumca zengin tüm oksit yapılarının miktarı azalmaktadır. Silisyum miktarının ağ.-% 6 olduğu alaşımlarda bu sıcaklıkta düşük oksijen kısmi basınçlarında Fe_3C fazının yanında FeSi bileşiminin de oluştuğu görülmektedir. Ayrıca artan silisyum miktarı ile silisyumca zengin Fe_2SiO_4 formunun miktarının artmakta ve FeO formundan baskın hale gelmektedir (Şekil 5.152). Alaşımlarda aluminyum ilavesi ile Al_2SiO_5 ve Al_2FeO_4 oksit yapıları oluşmakta ve 614 alaşımında bu fazların miktarı en yüksek seviyelerine ulaşmaktadır (Şekil 5.152).

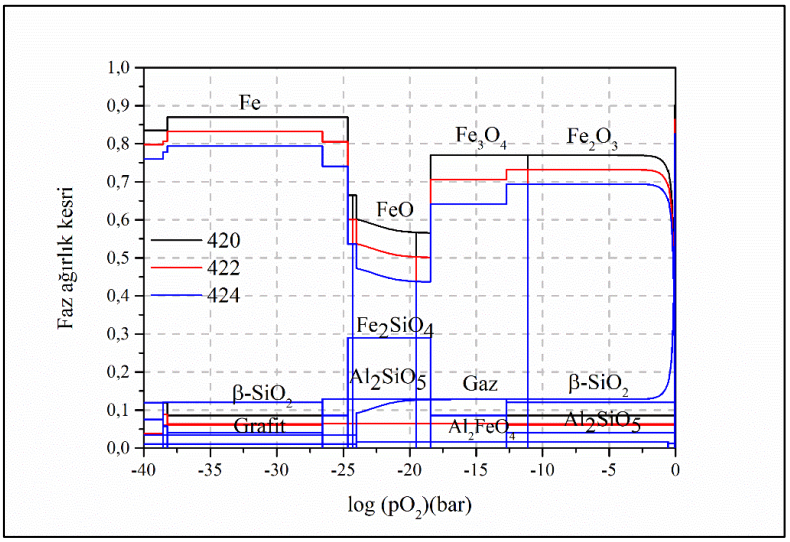


Şekil 5.151. Nb içeren ve ağ.-% 4 Si miktarına sahip alaşımlara ait 850 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları

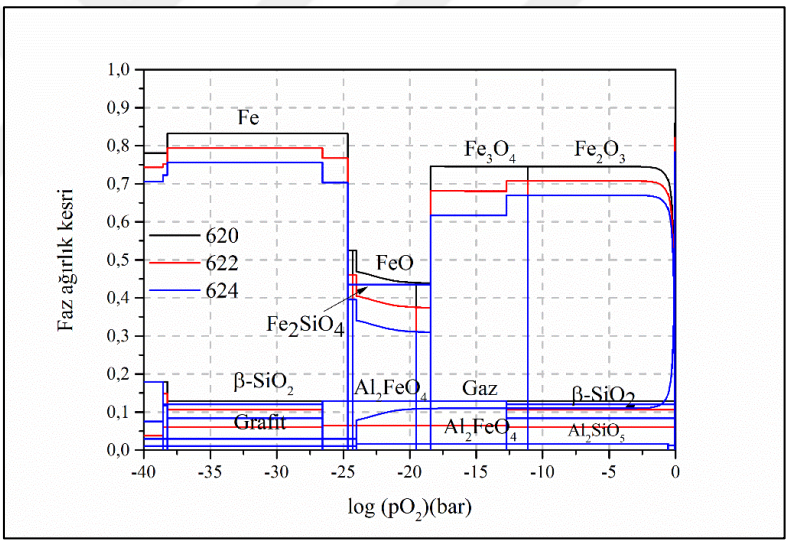


Şekil 5.152. Nb içeren ve ağ.-% 6 Si miktarına sahip alaşımlara ait 850 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları

W içeren alaşımların ağ.-% 4 ve 6 silisyum bileşimine sahip kompozisyonlarının 750 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları sırası ile Şekil 5.153 ve Şekil 5.154'te verilmiştir. Ağ.-% 4 Si içeren alaşımların oksidasyon faz diyagramları incelendiğinde, Nb içeren alaşımlara benzer şekilde tüm alaşımlarda sırası ile FeO (vüstit), Fe_2SiO_4 (fayalit), Fe_3O_4 (manyetit) ve Fe_2O_3 (hematit) oksit bileşenlerinin oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.153). Aluminyum ilave edilen 422 ve 424 alaşımlarında bu oksit formlarına ek olarak Al_2SiO_5 ile Al_2FeO_4 yapılarının oluşmakta ve bu oksit formlarının miktarı 424 alaşımında artış göstermektedir. Beklenildiği üzere aluminyumca zengin oksit formlarının oluşması ile demir ve silisyumca zengin oksit formlarının miktarları azalmaktadır (Şekil 5.153). Alaşım kompozisyonunda bulunan tungsten, alaşımların oksidasyon davranışına etki edecek bir oksit formu oluşturmamaktadır. Silisyum miktarının ağ.-% 6 değerine yükseltildiği alaşımlarda, silisyum miktarının artması nedeniyle Fe_2SiO_4 yapısının miktarı artmakta ve FeO formuna göre daha baskın olmaktadır (Şekil 5.154). Metal oksit arayüzeyinde oluşan bu iki fazdan fayalit miktarının artması alaşımın oksidasyon direncinin artmasını sağlamaktadır (Mendez ve diğ., 2019). Aluminyum miktarının arttığı 622 ve 624 alaşımlarında ise oluşması beklenen Al_2SiO_5 ile Al_2FeO_4 formlarının miktarları artmakta (Şekil 5.154) ve metal-oksit tabakası arayüzeyine koruyucu özellik kazandırabilmektedir (Tomaszewicz ve Wallwork, 1983; Ibrahim ve diğ., 2017a; Kiani Rashid ve Edmonds; 2004).



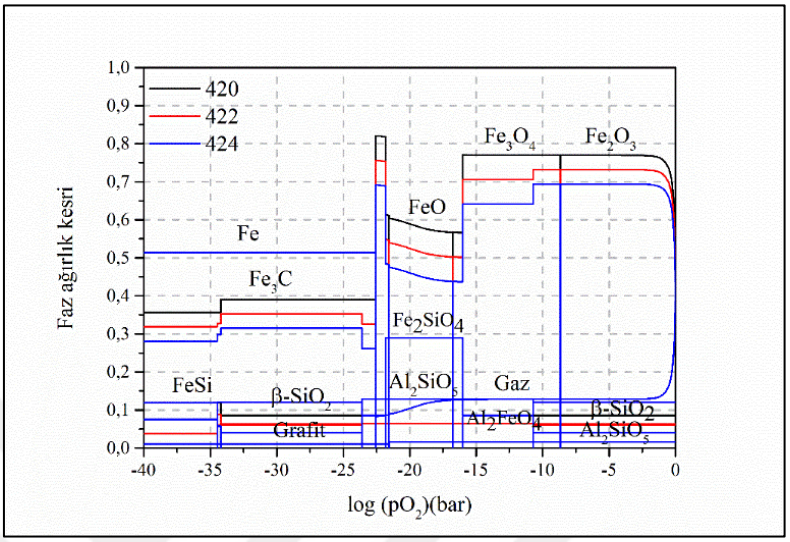
Şekil 5.153. W içeren ve ağ.-% 4 Si miktarına sahip alaşımlara ait 750 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları



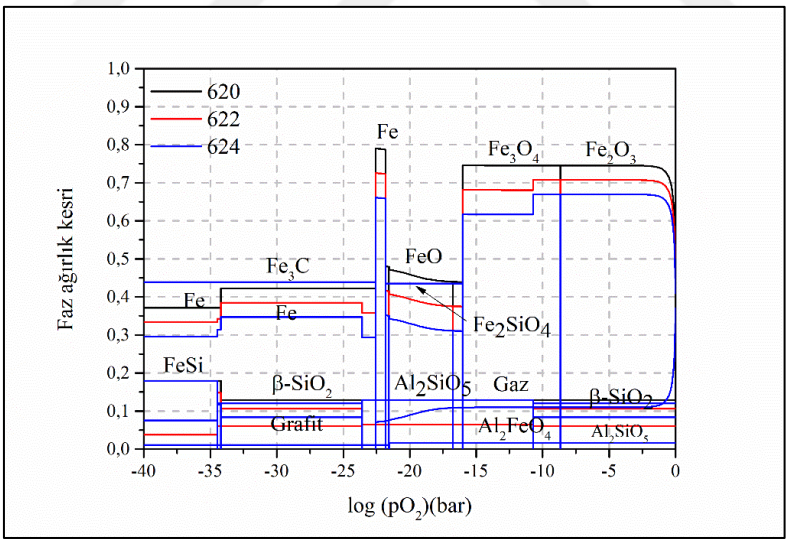
Şekil 5.154. W içeren ve ağ.-% 4 Si miktarına sahip alaşımlara ait 750 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları

W içeren alaşımların ağ.-% 4 ve 6 silisyum bileşimine sahip kompozisyonlarının 850 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları sırası ise Şekil 5.155 ve Şekil 5.156'da verilmiştir. Sıcaklığın 850 °C'ye ulaştığı durumda hem ağ.-% 4 Si içeren hem de ağ.-% 6 Si içeren alaşımlarda oluşan oksit formlarında değişiklik olmamakta ancak kararlı oldukları oksijen kısmi basıncı değerleri artmaktadır. Her iki alaşım grubunda da aluminyum ilavesi ile Al_2SiO_5 ile Al_2FeO_4 formları oluşmakta ve aluminyum miktarı ağ.-% 4 değerine ulaştığında bu oksit formlarının miktarı

artmaktadır (Şekil 5.155 ve Şekil 5.156). Nb içeren alaşımlara benzer şekilde ağ.-% 6 Si içeren alaşımlarda düşük oksijen kısmi basınçlarında FeSi ve Fe_3C fazları kararlı hale gelmekte ve fayalit fazının miktarı önemli ölçüde artmaktadır. (Şekil 5.156).



Şekil 5.155. W içeren ve ağ.-% 4 Si miktarına sahip alaşımlara ait 850 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları



Şekil 5.156. W içeren ve ağ.-% 6 Si miktarına sahip alaşımlara ait 850 °C sıcaklık için hesaplanan oksidasyon faz diyagramları

5.5.2. Karakterizasyon verilerinin değerlendirilmesi

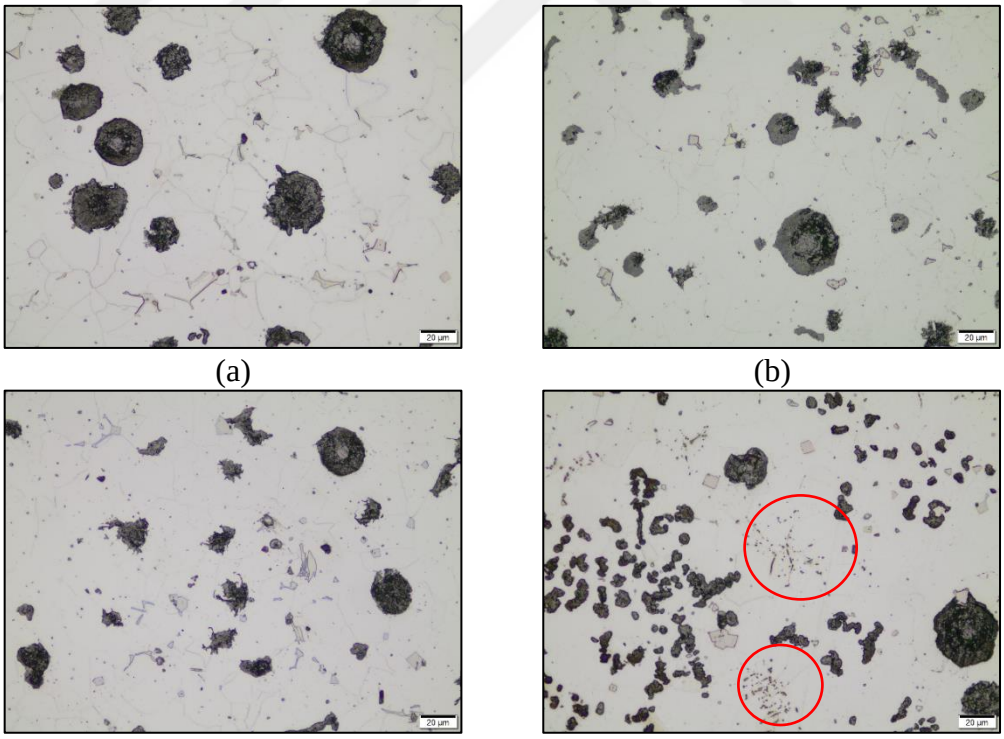
Tez çalışması kapsamında geliştirilen alaşımlar kum kalıba döküm yöntemi ile üretilmiş olup karakterizasyon çalışmaları kapsamında elde edilen alaşımların

mikroyapısal, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu bölümde, aluminyum illavesi ile geliştirilmiş alaşımlarda aluminyum miktarının alaşımların özellikleri üzerine etkisi deneysel çalışma sonuçları ile değerlendirilmiştir.

5.5.2.1. Mikroyapısal karakterizasyon

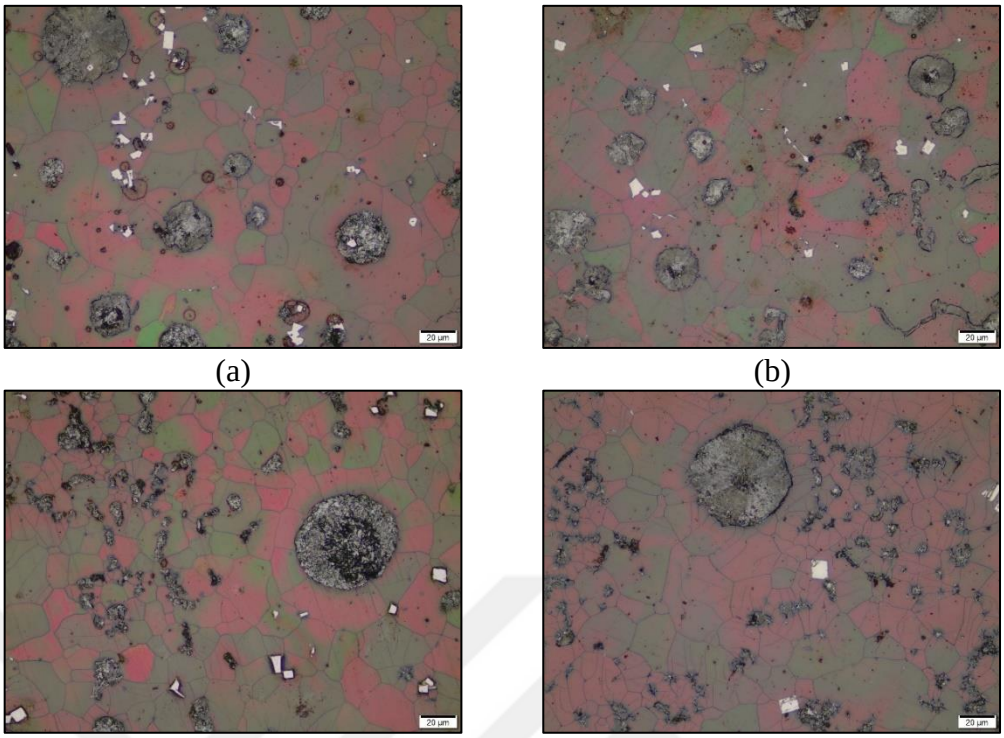
Karakterizasyon çalışmaları kapsamında ilk olarak aluminyum miktarının alaşımların mikroyapısal özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bilindiği üzere geliştirilen alaşımlar Nb ve W ile modifiye edilmiş ve ağ.-% 4, 5, 6 ve 7 Si bileşimine sahiptir. Aluminyum miktarının mikroyapısal özellikler üzerine olan etkileri her silisyum miktarı için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Niyobyum içeren alaşımlarda ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımlar ait IM görüntüleri Şekil 5.157 ve Şekil 5. 158'de verilmiştir. Alaşımların mikroyapıları temel olarak matriks fazına gömülü küresel grafitlerden ve fasetli çökeltilerden oluşmaktadır (Şekil 5.157). Ancak aluminyum miktarının ağ.-% 4 olduğu 414 alaşımının mikroyapısında, küresel grafitlerin yanında vermiküler morfolojide grafitlerin bulunduğu ve matrikste globular yapıda çökeltilerin yer aldığı bölgelerin varlığı görülmektedir (Şekil 5.157d). Bu çökelilerin yer aldığı bölgeler mikroyapı görüntüsü üzerinde işaretlenmiştir (Şekil 5.157d). Aluminyum miktarının artması sonucu oluşan bu çökeltilerin alüminyumca zengin çökeltiler olması mümkündür. Aluminyum ile modifiye edilmiş sünek dökme demirler üzerine yapılan çalışmalar alminyum ile demir arasında Al_6Fe, Fe_3Al, FeAl ve $AlFe_3C_{0.5}$ çökeltilerinin oluştuğunu göstermiştir (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Haghdadi ve diğ., 2012; Soinski ve diğ., 2014). Mikroyapılarda yer alan fasetli çökeltilerin daha net görünmesini sağlayacak kontrast farkının elde edildiği mikroyapı görüntüleri Şekil 5.158'de verilmiştir. Alaşımların mikroyapısında koyu kontrastlı küresel/vermiküler grafitler ile aydınlık kontrastlı fasetli çökeltiler net olarak ayırt edilebilmektedir (Şekil 5.158). Silisyumun alaşımların mikroyapısal özelliklere etkisinin incelendiği Bölüm 5.4.2.1' deki çalışmalar 410 alaşımında yer alan bu fasetli çökeltilerin niyobyumca zengin MC tipi karbürler olduğunu göstermiştir (Şekil 5.51b ve Tablo 5.8). Ayrıca literatürde yer alan çalışmalara göre niyobyum katılaşma sırasında primer MC tipi karbür oluşturmaktadır (Bravo ve diğ., 2012; Mohrbacher, 2018; Souza ve diğ., 2014). 410 alaşım mikroyapısında yer alan perlitik yapılar (Şekil 5.49a) aluminyum içeren alaşımlarda görülmemektedir (Şekil 5.157). Ancak yapılan çalışmalar

aluminyumun ötektoid dönüşümde perlit oluşumunu desteklediğini göstermektedir (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Haghdadi ve diğ., 2012). Dökme demirlerde aluminyumun perlit oluşturucu bu etkisi silisyum tarafından bastırılmaktadır. Negatif segrege olarak östenit hücre sınırına doğru miktarı artan silisyum, dökme demir kompozisyonlarına aluminyum ilave edilmesi ile pozitif segregasyon göstermektedir (Alhussein ve diğ., 2014; Lacaze, 1999; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b; Haghdadi ve diğ., 2012; Kiani-Rashid, 2009). Aluminyum ise ters segrege olmakta ve miktarı östenit hücre sınırına doğru azalmaktadır (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b; Haghdadi ve diğ., 2012). Tez çalışması kapsamında termodinamik modelleme çalışmaları ile hesaplanan aluminyum ve silisyumun segregasyonu bu durumun geliştirilen alaşımlarda da gerçekleşebileceğini göstermektedir (Şekil 5.132 ve 5.134). Sonuç olarak östenit hücresinde çözünen aluminyum miktarının hücre sınırına doğru azalması ve silisyum miktarının artması, aluminyum içeren alaşımlarda hücre sınırlarında perlitik yapının oluşmasını engellemektedir.



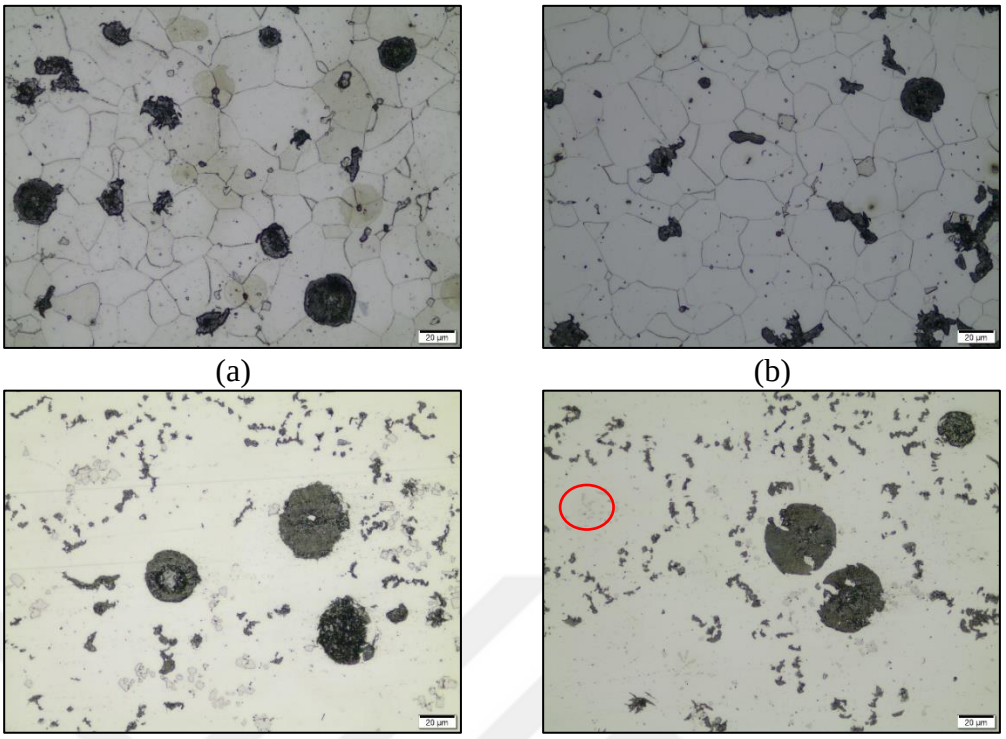
(a) (b) (c) (d)

Şekil 5.157. Nb içeren (a) 411, (b) 412 (c) 413 ve (d) 414 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri



Şekil 5.158. Nb içeren (a) 411, (b) 412 (c) 413 ve (d) 414 alaşımlarının renkli dağlanmış konumuna ait IM görüntüleri

Silisyum miktarının ağ.-% 5 olduğu Nb içeren alaşımlara ait IM görüntüleri Şekil 5.159'da verilmiştir. Alaşımlar ağ.-% 4 Si içeren alaşımlara benzer şekilde ferritik matrikste yer alan grafit ve fasetli çökeltilerden oluşan mikroyapılara sahiptir. Ancak alaşım kompozisyonlarında yer alan aluminyum miktarının ağ.-% 4 olduğu 514 alaşımında alüminyumca zengin yapılar olduğu düşünülen globular yapıda çökeltilerin varlığı görülmektedir (Şekil 5.159d). Ayrıca aluminyum miktarındaki artış sonucu 513 ve 514 alaşımlarında küresel grafit morfolojisinin bozulmaktadır (Şekil 5. 159c ve d). Yapılan çalışmalar sünek dökme demirlerde aluminyum ilavesininin küresel grafit morfolojisini bozduğunu göstermiştir (Ibrahim ve diğ., 2017a; Ibrahim ve diğ., 2017b; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b)

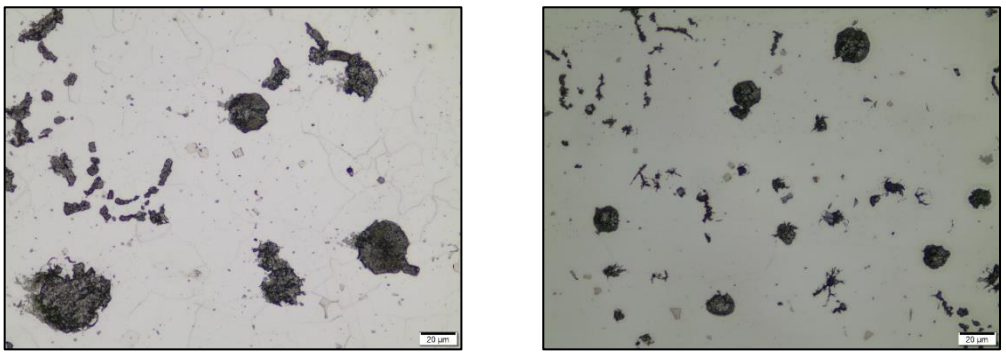


(a) (b)

(c) (d)

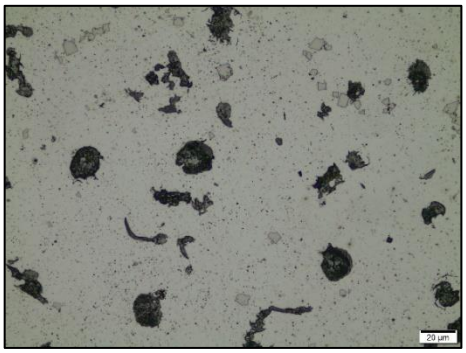
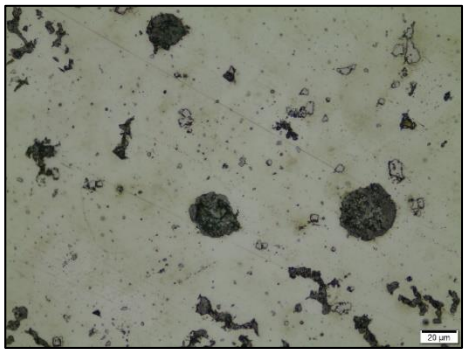
Şekil 5.159. Nb içeren (a) 511, (b) 512 (c) 513 ve (d) 514 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri

Silisyum miktarının ağ.-% 6 ve 7 olduğu Nb içeren alaşımların mikroyapı görüntüleri sırası ile Şekil 5.160 ve Şekil 5.161'da verilmiştir. Her iki alaşım grubunda yer alan alaşımların mikroyapıları ferritik matrikste çökelmiş küresel ve vermiküler grafitler ile fasetli MC tipi karbürlerden oluşmaktadır. Silisyum ve aluminyum miktarının en yüksek seviyede olduğu 714 alaşımın mikroyapısında tane sınırlarını ıslatan çökeltiler görülmektedir (Şekil 5.161).



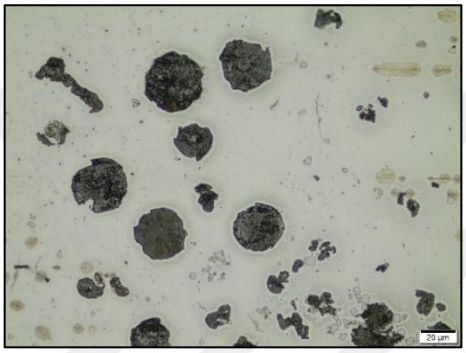
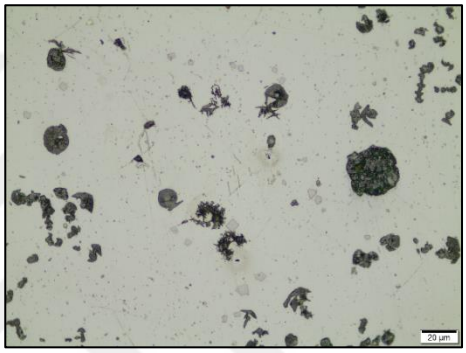
(a) (b)

Şekil 5.160. Nb içeren (a) 611, (b) 612 (c) 613 ve (d) 614 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri

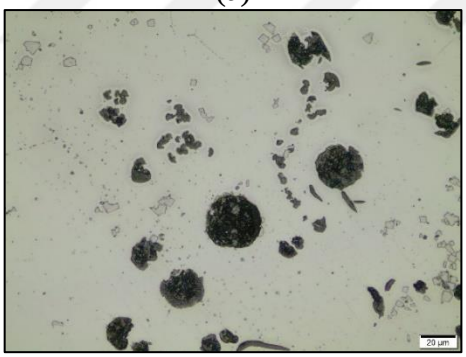



(c) (d)

Şekil 5.160. Devam. Nb içeren (a) 611, (b) 612 (c) 613 ve (d) 614 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri

(a) (b)



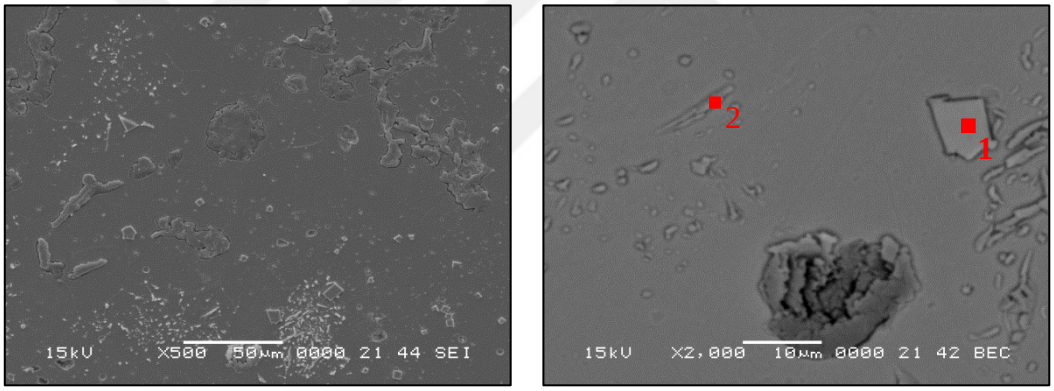

(c) (d)

Şekil 5.161. Nb içeren (a) 711, (b) 712 (c) 713 ve (d) 714 alaşımlarının dağlanmış konum IM görüntüleri

Nb içeren alaşımlara ait mikroyapısal bileşenlerin tanımlanabilmesi için 414 ve 714 alaşımları seçilmiş olup, alaşımarın mikroyapıları SEM ile incelenmiş ve mikroyapısal bileşenlerin kimyasal kompozisyonları EDS analizleri ile belirlenmiştir. 414 alaşımına ait SEM görüntüleri Şekil 5.162'de verilmiştir. Alaşım mikroyapısında ferritik matrikste yer alan küresel ve vermiküler grafitler, fasetli MC tipi karbürler ve disperse olmuş globular çökeltiler yer almaktadır (Şekil 5.162a). Bileşenlerin EDS analizleri Şekil 5.162b'de verilen görüntü üzerinde

gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Tablo 5.34'te verilmiştir. Analiz sonuçları "1" ile işaretlenen fasetli çökeltinin NbC olduğunu, "2" ile işaretlenen matrikste disperse olmuş globular çökeltilerin ise Fe, C ve Al içeren $AlFe_3C_{0.5}$ olduğunu göstermektedir (Tablo 5.34). Çalışma kapsamında yapılan termodinamik modellemeler denge konumunda böyle bir çökeltinin oluşumunu göstermemiştir. Bu çökeltiler döküm koşullarının neden olduğu sıvı fazın kompozisyonundaki heterojenlikten ve bu neden ile değişen elementel segregasyonlar sonucu oluşabileceği düşünülmektedir.

714 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.163'te verilmiştir. Alaşım mikroyapısı matrikste çökelmiş küresel ve vermiküler grafitlerden, fasetli MC tipi karbürlerden ve tane sınırlarını ıslatmış çökeltilerden oluşmaktadır (Şekil 5.163a). Şekil 5.163b'de verilen mikroyapı üzerinde gerçekleştirilen EDS analizleri "1" ile işaretlenen fasetli karbürün NbC olduğunu, tane sınırını ıslatan "2" ile işaretlenen çökeltinin ise Fe, Si, Al ve C içeren bir bileşen olduğunu göstermektedir (Tablo 5.35).

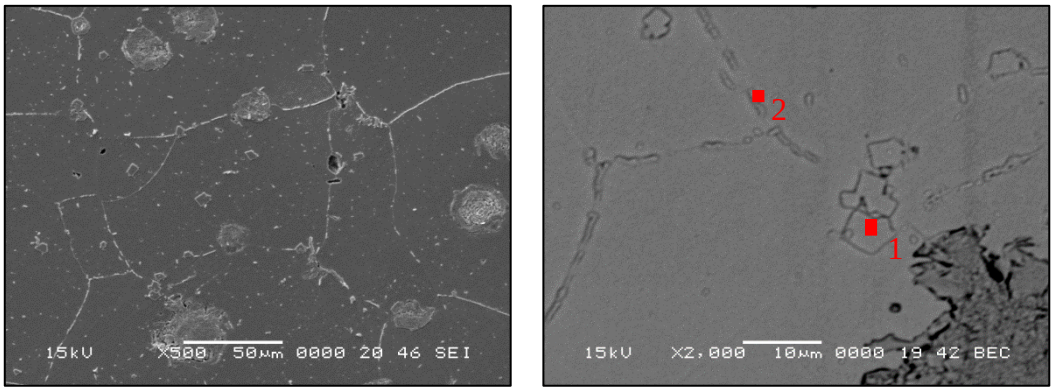


(a) (b)

Şekil 5.162. 414 alaşımının dağlanmış konumuna ait SEM görüntüleri; (a) 500x ve (b) 2000x

Tablo 5.34. Analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	C	Nb	Fe	Si	Al	Mn
1	5,05	92,61	1,72	0,17	-	0,15
2	8,14	-	78,53	5,29	7,71	0,33



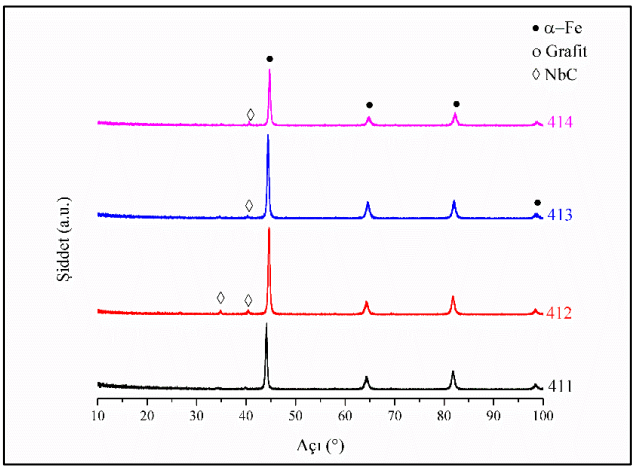
(a) (b)

Şekil 5.163. 714 alaşımının dağlanmış konumuna ait SEM görüntüleri ; (a) 500x ve (b) 2000x

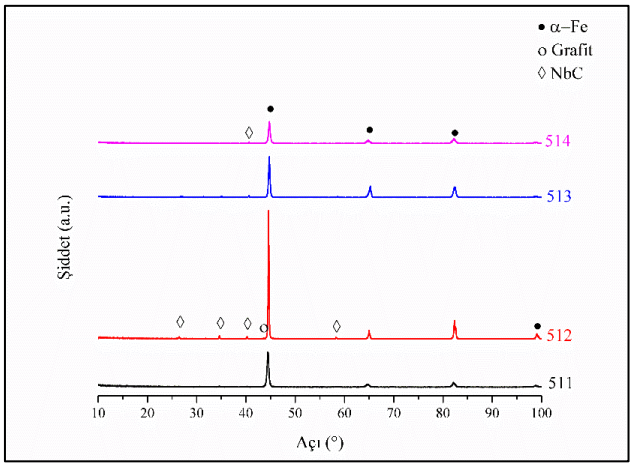
Tablo 5.35. Analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	C	Nb	Fe	Si	Al	Mn
1	7,84	89,35	2,26	0,17	0,10	0,28
2	8,40	-	80,15	2,47	8,52	0,46

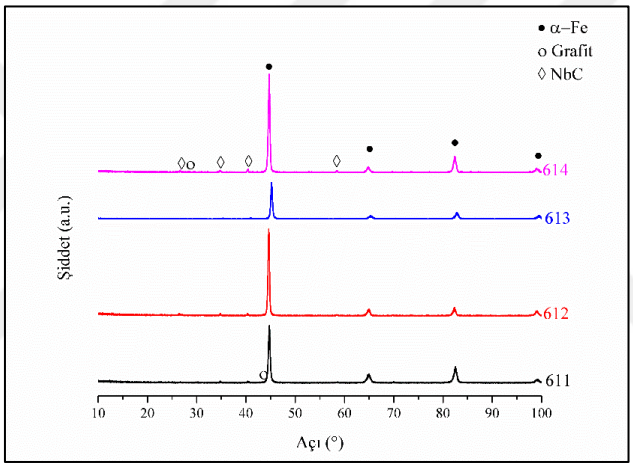
Alaşımların mikroyapısal bileşenlerinin belirlenebilmesi için tüm alaşımlarda XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD paternleri tüm alaşımların ferritik matriks ile grafit ve NbC çökeltilerine sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 5.164, Şekil 5.165, Şekil 5.166, Şekil 5.167). Mikroyapılarda görünen ve EDS analizleri ile belirlenen aluminyumca zengin çökeltilerin miktarının oldukça az olması nedeni ile XRD paternlerinde bu çökeltilere ait pikler görülmemiştir



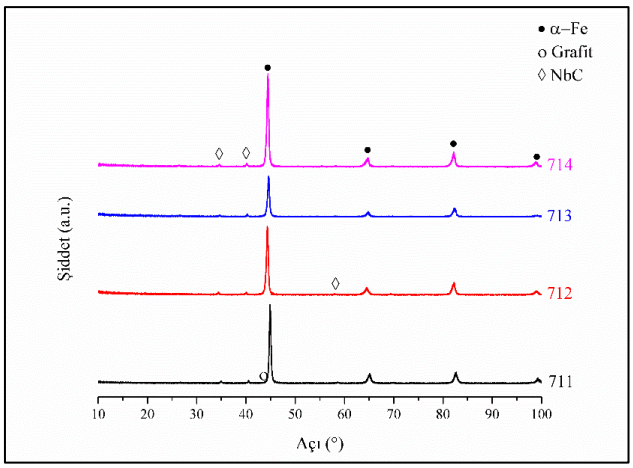
Şekil 5.164. 411, 412, 413 ve 414 alaşımlarına ait XRD sonuçları



Şekil 5.165. 511, 512, 513 ve 514 alaşımlarına ait XRD sonuçları



Şekil 5.166. 611, 612, 613 ve 614 alaşımlarına ait XRD sonuçları

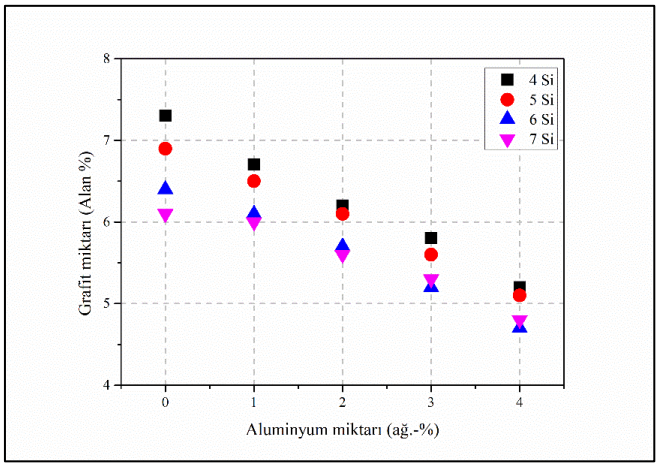


Şekil 5.167. 711, 712, 713 ve 714 alaşımlarına ait XRD sonuçları

Alaşımlara ait faz miktarları görüntü analiz çalışmaları ile belirlenmiş ve analiz sonuçları Tablo 5.36'da verilmiştir. Alaşım kompozisyonlarında silisyum ve aluminyum miktarındaki artış ile grafit miktarı azalmakta (Şekil 5.168), NbC karbür miktarı ise Nb miktarının tüm alaşımlarda sabit olması nedeni ile değişmemektedir. Ayrıca silisyum ve aluminyum miktarının artması sonucu mikroyapılarda perlit oluşumu görülmemektedir (Tablo 5.36). Yapılan çalışmalar aluminyumun grafit çekirdeklenmesini destekleyerek nodül sayısını arttırdığını ancak oluşan nodüllerin boyutunun aluminyum ilavesi ile azaldığını göstermiştir (Ibrahim ve diğ., 2017a; Ibrahim ve diğ., 2017b; Soinski ve diğ., 2014).

Tablo 5.36. Görüntü analiz çalışmaları ile belirlenen alaşımlara ait faz miktarları (Alan %)

Alaşım	Grafit	NbC karbür	Perlit
410	7,3 ± 0,3	1,05 ± 0,06	0,05 ± 0,010
411	6,7 ± 0,4	1,08 ± 0,04	-
412	6,2 ± 0,2	0,95 ± 0,02	-
413	5,8 ± 0,2	0,89 ± 0,04	-
414	5,2 ± 0,3	1,03 ± 0,03	-
510	6,9 ± 0,3	1,12 ± 0,04	0,02 ± 0,005
511	6,5 ± 0,2	1,06 ± 0,03	-
512	6,1 ± 0,4	1,14 ± 0,05	-
513	5,6 ± 0,2	1,09 ± 0,02	-
514	5,1 ± 0,3	1,01 ± 0,04	-
610	6,4 ± 0,4	1,08 ± 0,08	-
611	6,1 ± 0,3	0,96 ± 0,05	-
612	5,7 ± 0,2	1,04 ± 0,06	-
613	5,2 ± 0,3	1,11 ± 0,04	-
614	4,7 ± 0,3	1,05 ± 0,04	-
710	6,1 ± 0,2	1,10 ± 0,05	-
711	6,0 ± 0,2	1,07 ± 0,04	-
712	5,6 ± 0,3	1,06 ± 0,03	-
713	5,3 ± 0,2	1,13 ± 0,02	-
714	4,8 ± 0,4	1,08 ± 0,03	-



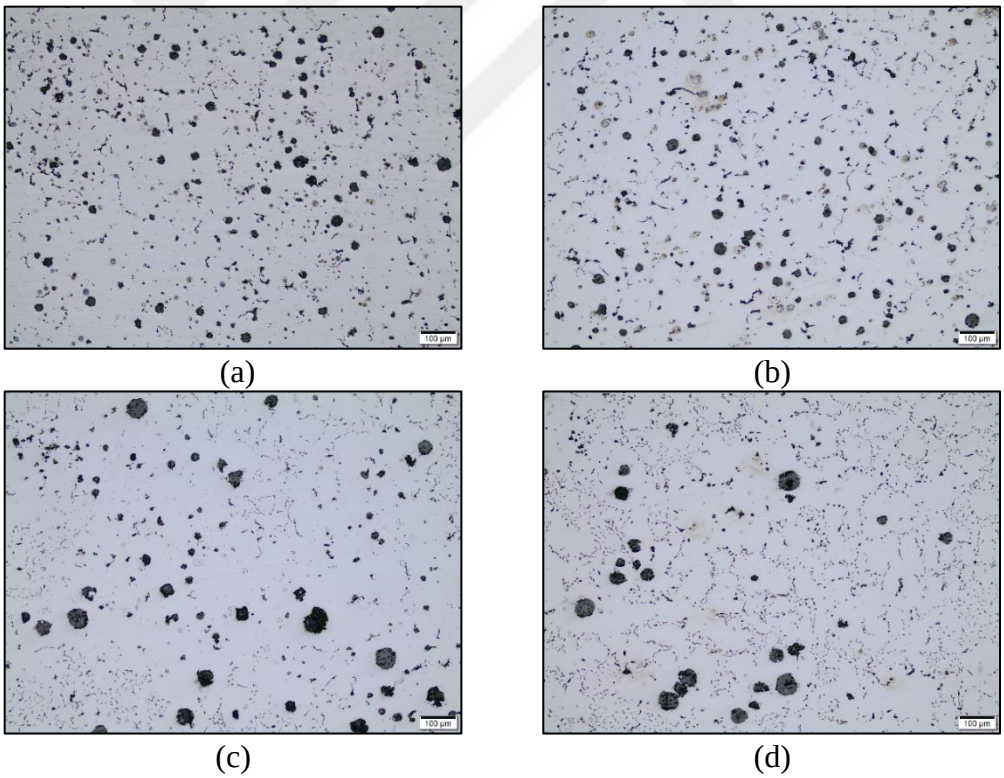
Şekil 5.168. Nb içeren alaşımlarda grafit miktarının silisyum ilavesi ile değişimi

Nb içeren alaşımlara ait ferrit tane boyutları Tablo 5.37'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarda aluminyumun tane inceltici özelliği olduğu belirtilmiştir (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b). Ancak aluminyum ilavesi sonucu tez çalışması kapsamında geliştirilen alaşımların tane boyutlarınıda önemli bir değişiklik oluşmamaktadır. Silisyum miktarının ağ.-% 7 olduğu alaşımların tane boyutları diğer alaşımlara göre bir miktar yüksektir (Tablo 5.37).

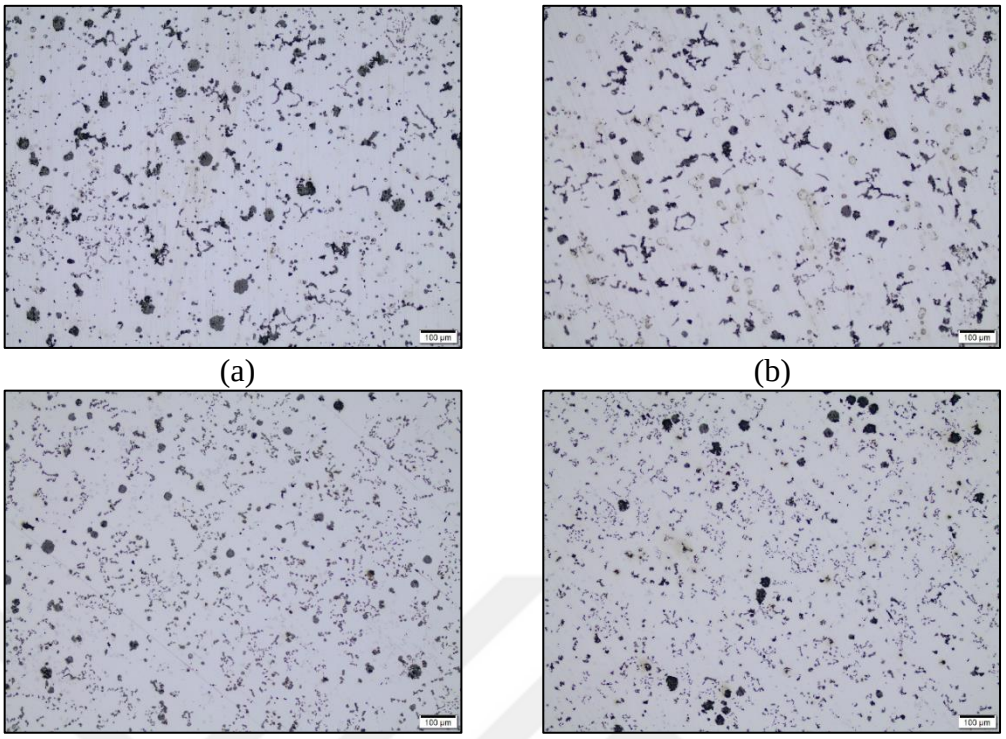
Tablo 5.37. Niyobyum içeren alaşımların ferrit tane boyutu

Alaşım	Tane boyutu (µm)
410	24,3 ± 0,5
411	26,2 ± 0,5
412	27,8 ± 0,5
413	29,3 ± 0,5
414	24,8 ± 0,5
510	25,3 ± 0,6
511	24,6 ± 0,5
512	30,5 ± 0,6
513	29,8 ± 0,7
514	27,2 ± 0,4
610	23,3 ± 0,3
611	28,9 ± 0,4
612	25,2 ± 0,5
613	24,7 ± 0,2
614	26,1 ± 0,2
710	31,1 ± 0,3
711	36,6 ± 0,7
712	34,9 ± 0,4
713	36,4 ± 0,5
714	35,2 ± 0,4

Çalışma kapsamında aluminyum ilavesinin grafit morfolojisine etkisi görüntü analiz yöntemleri ile belirlenmiştir. Alaşımların görüntü analizinde kullanılan mikroyapı görüntülerine ait parlatılmış konum IM mikroyapı görüntüleri ağ.-% 4, 5, 6 ve 7 Si içeren alaşımlar için sırası ile Şekil 5.169, Şekil 5. 170, Şekil 5.171 ve Şekil 5.172' de verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ise Tablo 5.38'de gösterilmiştir. Tüm silisyum miktarlarında, aluminyum miktarındaki artış ile küresel morfolojiye (VI) sahip grafit miktarı azalmaktadır. Alaşımlar baskın olarak kısmi küresel morfolojide grafitlere (VI) sahiptir. Aluminyum ilavesi ile vermiküler grafit miktarında belirgin bir değişiklik oluşmamaktadır. Alaşımlarda sınıflandırılamayan ve "diğer" ile belirtilen grafit formlarının oluştuğu belirlenmiştir (Tablo 5.38). Yapılan çalışmalara göre aluminyum grafit nodülü etrafına segrege olmakta ve grafite doğru gerçekleşen karbon difüzyonunu geciktirmektedir. Böylece aluminyum grafit boyutlarının küçük olmasına ve morfolojilerinin bozulmasına neden olmaktadır (Ibrahim ve diğ., 2017a; Shayesteh-Zeraati, 2010a).



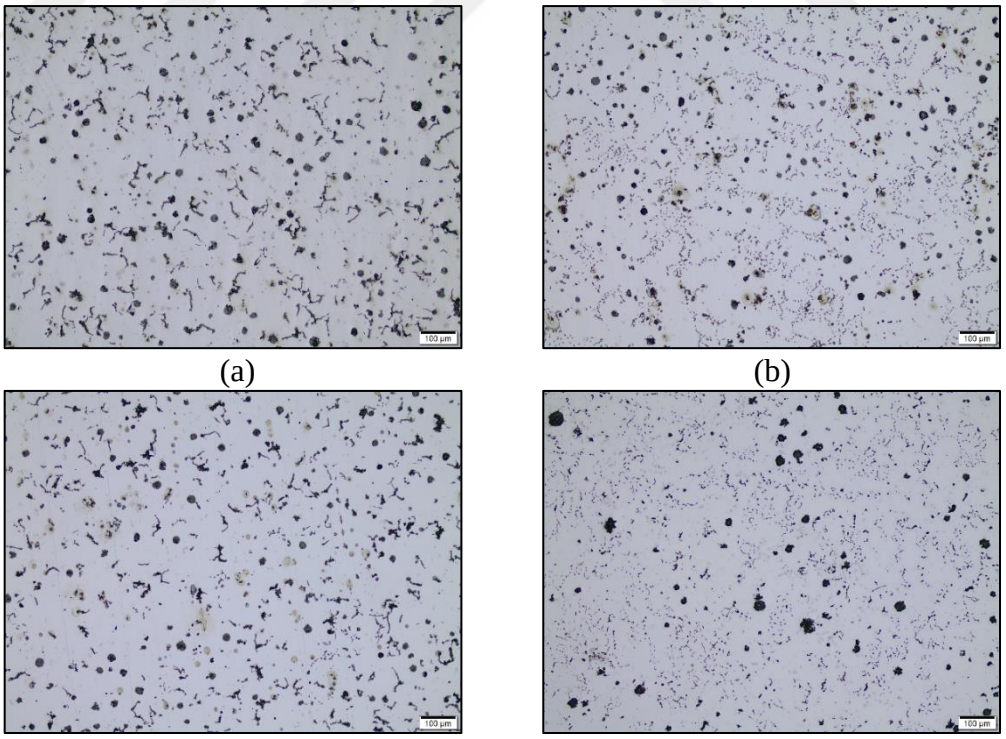
Şekil 5.169. Nb içeren (a) 411, (b) 412 (c) 413 ve (d) 414 alaşımlarına ait parlatılmış konum IM görüntüleri



(a) (b)

(c) (d)

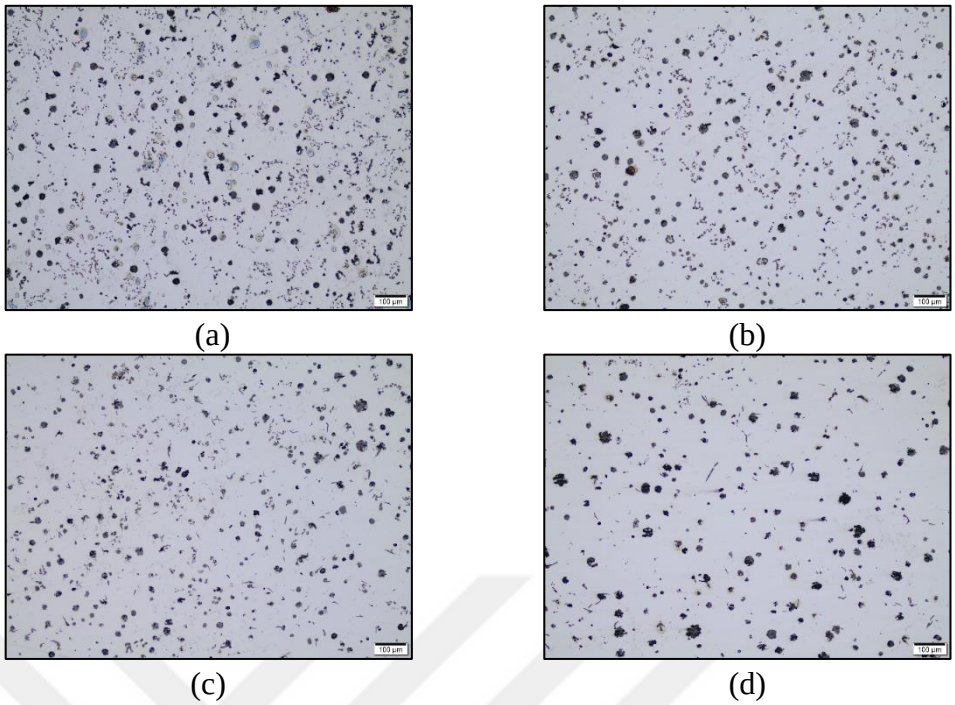
Şekil 5.170. Nb içeren (a) 511, (b) 512 (c) 513 ve (d) 514 alaşımlarına ait parlatılmış konum IM görüntüleri



(a) (b)

(c) (d)

Şekil 5.171. Nb içeren (a) 611, (b) 612 (c) 613 ve (d) 614 alaşımlarına ait parlatılmış konum IM görüntüleri



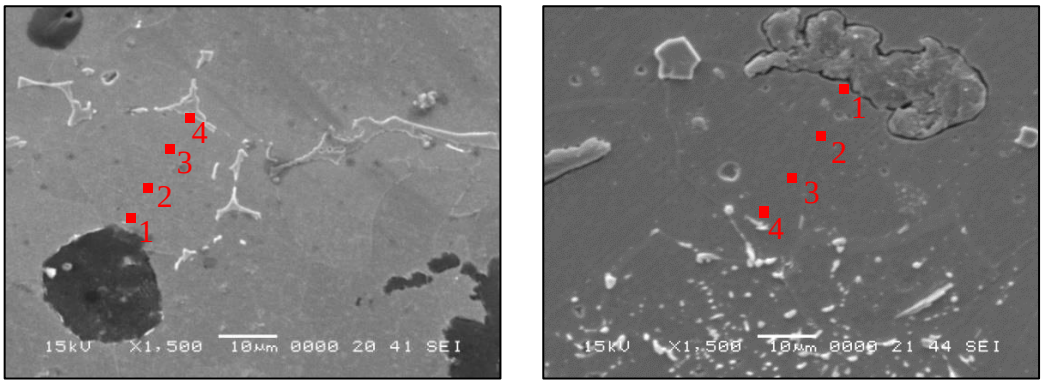
Şekil 5.172. Nb içeren (a) 711, (b) 712 (c) 713 ve (d) 714 alaşımlarına ait parlatılmış konum IM görüntüleri

Tablo 5.38. Nb içeren alaşımlarda grafit morfolojisinin silisyum miktarına bağlı olarak değişimi

Alaşım	III 	V 	VI 	Diğer
410	11,3	54,1	28,8	5,7
411	14,5	52,5	26,6	6,4
412	16,2	50,1	25,3	8,4
413	24,0	44,3	22,8	8,9
414	20,1	48,2	19,9	11,8
510	12,1	53,6	31,0	3,2
511	19,2	47,8	24,4	8,6
512	23,1	47,2	21,9	7,8
513	15,4	51,4	24,3	8,9
514	11,2	55,0	23,3	10,5
610	21,1	49,9	21,9	7,1
611	16,9	47,8	26,6	8,7
612	14,6	51,4	24,7	9,3
613	15,5	45,6	24,2	14,7
614	17,6	46,3	23,3	12,8
710	20,8	49,3	23,4	6,5
711	17,4	45,6	25,4	11,6
712	15,4	52,5	23,4	8,6
713	14,7	52,3	22,1	10,8
714	19,6	54,9	20,1	5,4

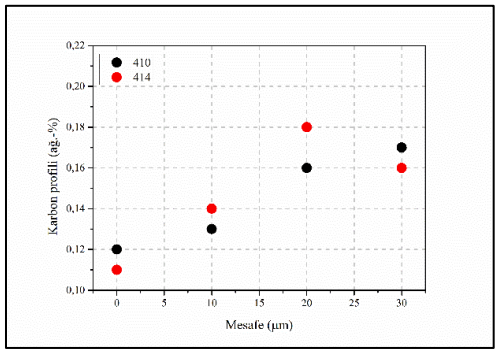
Termodinamik modellemeler ile hesaplanan elementel mikrosegregasyonların deneysel olarak değerlendirilmesi için, grafit nodülü ile katılaşma sırasında hücreler arası bölgelerde oluşan karbür çökeltileri arasında EDS analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar kullanılarak C, Si, Nb, Al, Mn, Ni ve Fe miktarlarındaki değişimi gösteren element profilleri oluşturulmuştur. Bu çalışma kapsamında ağ.-% 4 Si içeren 410 ve 414 alaşımları ile ağ.-% 7 Si içeren 710 ve 714 alaşımları üzerinde analizler gerçekleştirilmiştir.

EDS analizlerinin gerçekleştirildiği 410 ve 414 alaşımlarına ait SEM görüntüleri Şekil 5.173'te verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ile oluşturulan element profilleri ise Şekil 5.174'te verilmiştir. Elementlerin segregasyon eğilimleri termodinamik hesaplamalara benzer şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 5.131-136). EDS analizi sonuçlarında niyobyumun pozitif segregasyon göstermesinin nedeni hücre sınırında analizin karbüre çok yakın noktalardan alınmasından kaynaklanmaktadır. Silisyum 410 alaşımında negatif segrege olurken, aluminyum içeren 414 alaşımında silisyum miktarı grafitten uzaklaştıkça artmaktadır (Şekil 5.174b). Aluminyum miktarı ise grafit nodülün etrafında yüksek iken, grafitten uzaklaştıkça miktarı azalmaktadır (Şekil 5. 174d).

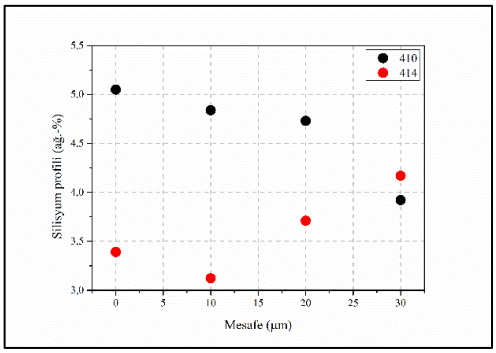


(a) (b)

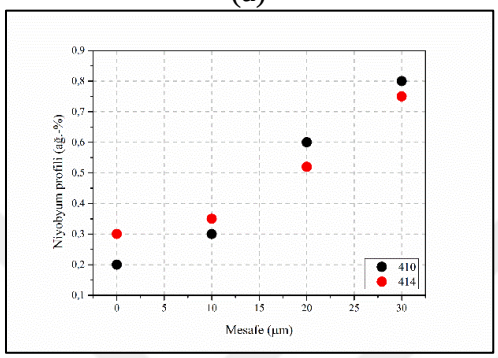
Şekil 5.173. Elementel mikrosegregasyonun belirlendiği EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan (a) 410 ve (b) 414 alaşımlarına ait SEM görüntüleri



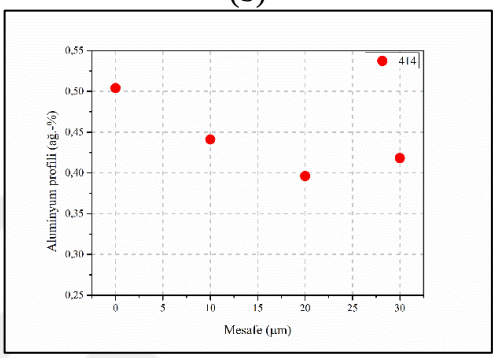
(a)



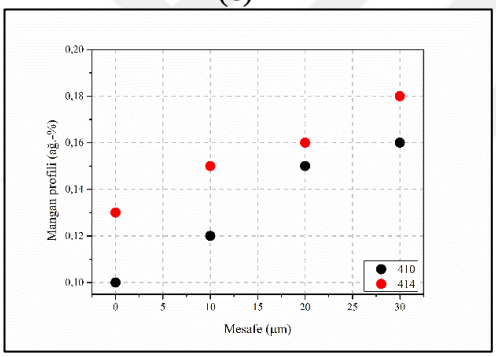
(b)



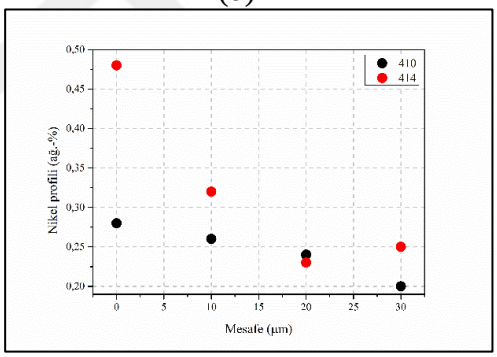
(c)



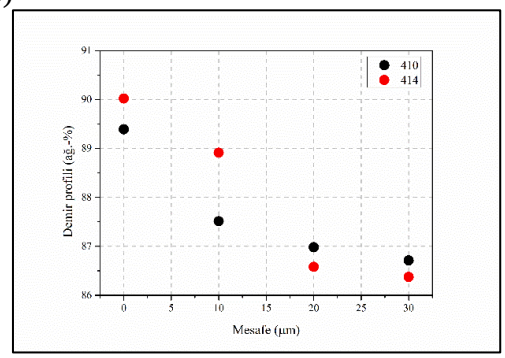
(d)



(e)



(f)

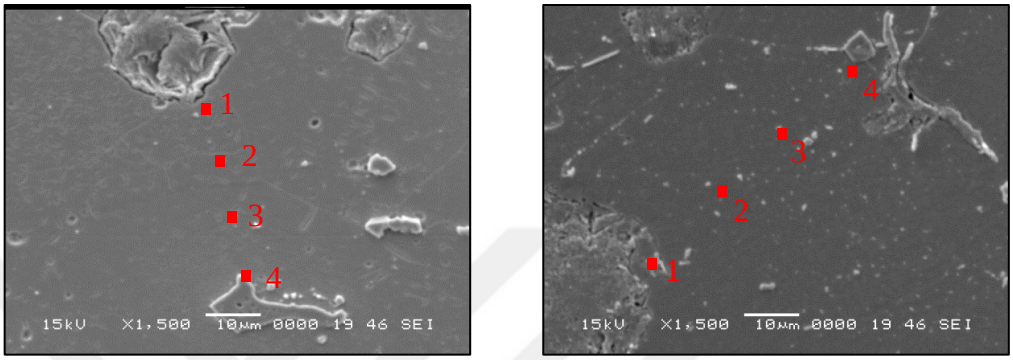


(g)

Şekil 5.174. 410 ve 414 alaşımlarında ferrit fazında gerçekleşen elementel segregasyonu gösteren EDS analiz sonuçları; (a) C, (b) Si, (c) Nb, (d) Al, (e) Mn, (f) Ni ve (g) Fe

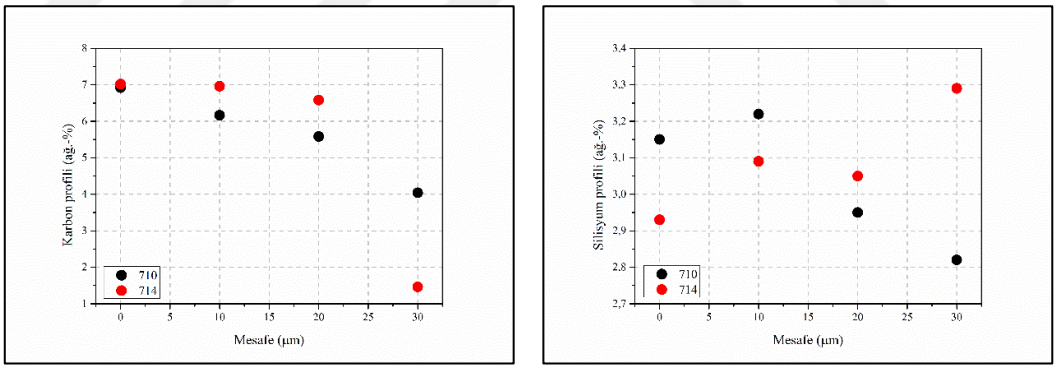
EDS analizlerinin gerçekleştirildiği 710 ve 714 alaşımlarına ait SEM görüntüleri Şekil 5.175'te verilmekte olup oluşturulan element profilleri ise Şekil 5.176'da

verilmiştir. Termodinamik hesaplamalarda görüldüğü gibi elementler benzer şekilde segrege olmaktadır. Ancak niyobyumun hücre sınırında yüksek değere sahip olmasının nedeni EDS analizlerinin Nb-ca zengin karbüre yakın noktalardan alınmasından kaynaklanmaktadır. Silisyum miktarı 710 alaşımında grafitten uzaklaştıkça azalırken, 714 alaşımında pozitif segrege olmaktadır (Şekil 5. 176b). Ayrıca aluminyumun negatif segregasyonu görülmektedir (Şekil 5. 176d).



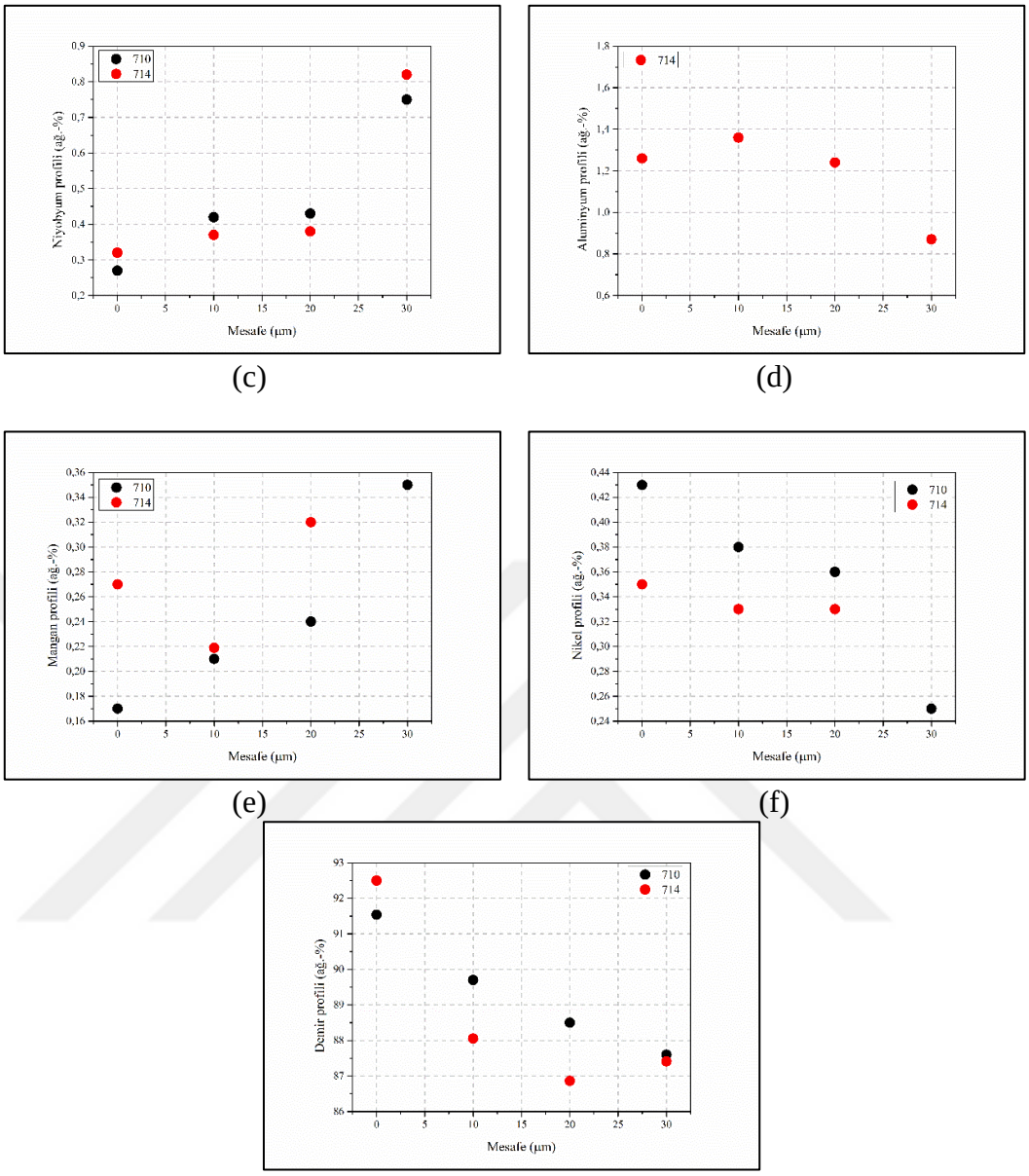
(a) (b)

Şekil 5.175. Elementel mikrosegregasyonun belirlendiği EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan (a) 710 ve (b) 714 alaşımlarına ait SEM görüntüleri



(a) (b)

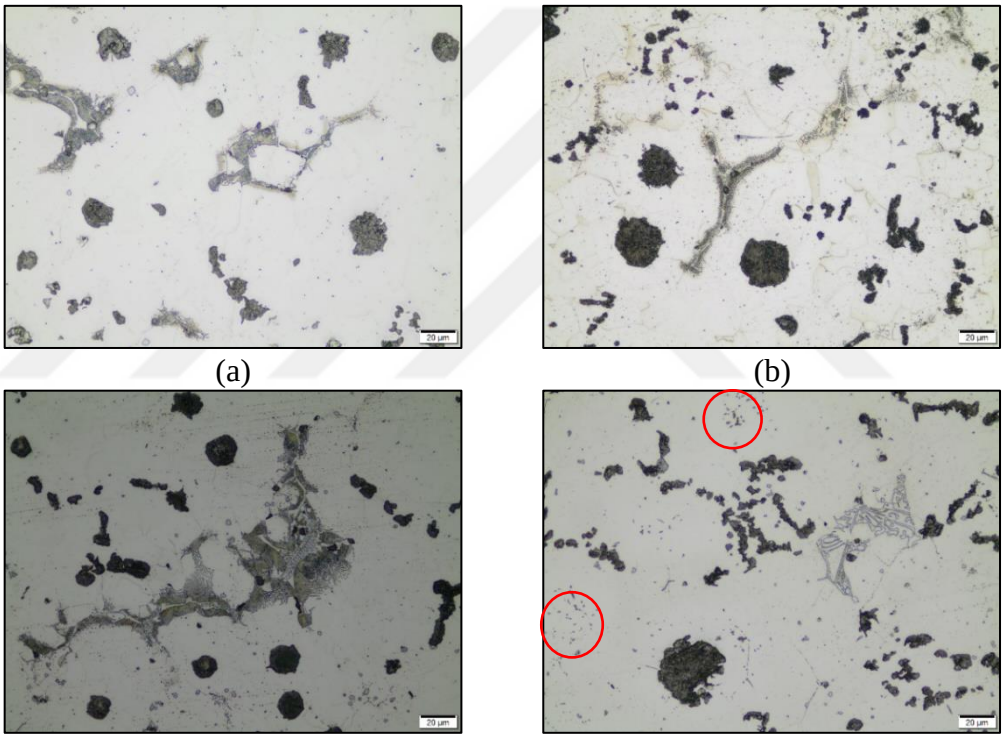
Şekil 5.176. 710 ve 714 alaşımlarında ferrit fazında gerçekleşen elementel segregasyonu gösteren EDS analiz sonuçları; (a) C, (b) Si, (c) Nb, (d) Al, (e) Mn, (f) Ni ve (g) Fe



Şekil 5.176. Devam. 710 ve 714 alaşımlarında ferrit fazında gerçekleşen elementel segregasyonu gösteren EDS analiz sonuçları; (a) C, (b) Si, (c) Nb, (d) Al, (e) Mn, (f) Ni ve (g) Fe

Tez çalışması kapsamında W içeren alaşımların mikroyapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Silisyum miktarı ağ.-% 4 olan alaşımların IM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.177' de verilmiştir. Alaşımların mikroyapıları genel olarak matriks fazı içine gömülü küresel ve vermiküler grafitlerden ile hücre sınırlarında yer alan iskeletvatri çökeltilerden oluşmaktadır. Bölüm 5.4.2.1'deki çalışmalara göre 420 alaşımında yer alan bu iskeletvari çökeltilerin tungstence zengin M_6C tipi karbürlerdir (Şekil 5.59b ve Tablo 5.14). 421, 422 ve 423 alaşımlarında bu çökeltiler

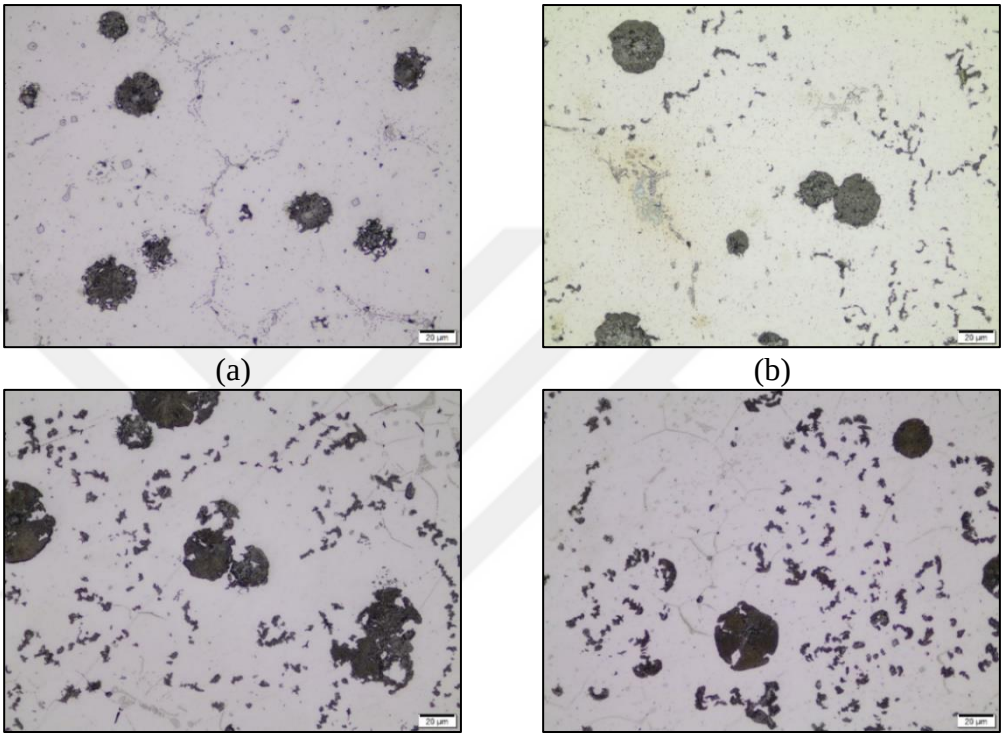
etrafında oluşmuş perlitik yapılar bulunur iken aluminyum miktarının ağ.-% 4 olduğu 424 alaşımında perlitik dönüşüm gerçekleşmemiştir. Bilindiği üzere silisyum sementit çökelmesini geciktirmektedir (Delagnes ve diğ., 2005). Aluminyum ilavesinden sonra katılaşma sırasında pozitif segrege olarak östenit hücre sınırına doğru miktarı artan silisyum, 424 alaşımında perlitik yapının oluşmasını engellemiştir. Ayrıca 424 alaşımında matriks fazında disperse olmuş globular çökeltiler yer almaktadır (Şekil 5.177d). Aluminyum miktarının artması sonucu oluşan bu çökeltilerin aluminyumca zengin çökeltiler (Al_6Fe, Fe_3Al, FeAl ve $AlFe_3C_{0.5)}$ olması mümkündür (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Haghdadi ve diğ., 2012; Soinski ve diğ., 2014).



Şekil 5.177. W içeren (a) 421, (b) 422 (c) 423 ve (d) 424 alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri

Silisyum miktarının ağ.-% 5 olduğu W içeren alaşımlara ait IM görüntüleri Şekil 5.178'de verilmiştir. Alaşımlar ağ.-% 4 Si içeren alaşımlara benzer şekilde ferritik matrikste yer alan grafit ve hücre sınırlarında yer alan iskeletvari çökeltilerden oluşan mikroyapılara sahiptir. Bu alaşım grubunda silisyum miktarının artması ve aluminyum ilavesinin sonucunda hücre sınırlarında perlitik yapılar oluşmamıştır. Aluminyum miktarının ağ.-% 4 olduğu 524 alaşımında tane sınırlarını ıslatan ve

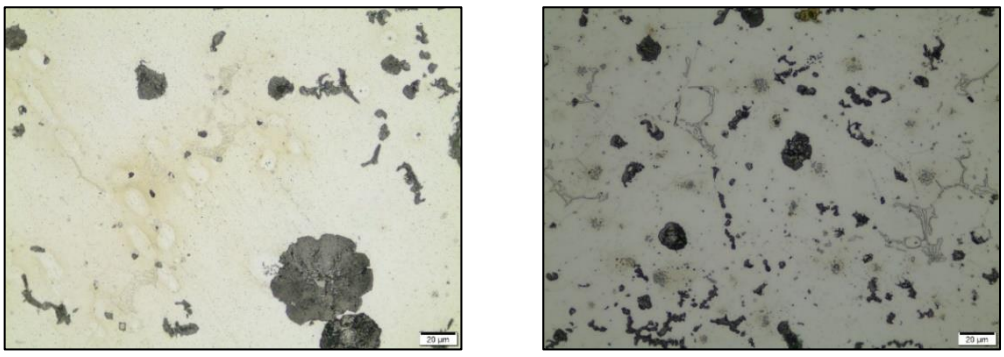
aluminyumca zengin yapılar olduğu düşünülen çökeltilerin varlığı görülmektedir (Şekil 5.178d). Ayrıca aluminyum miktarındaki artış sonucu alaşımlarda küresel grafit morfolojisinin bozulmaktadır (Şekil 5. 178). Yapılan çalışmalar sünek dökme demirlerde aluminyum ilavesininin küresel grafit morfolojisini bozduğunu göstermiştir (Ibrahim ve diğ., 2017a; Ibrahim ve diğ., 2017b; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b)



(a) (b)

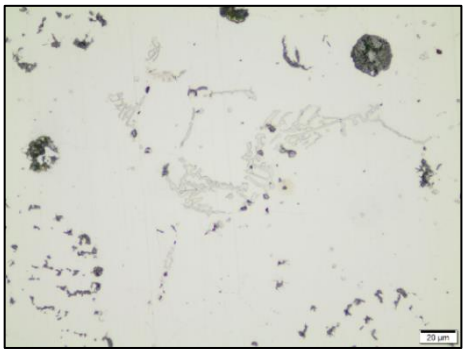
(c) (d)

Şekil 5.178. W içeren (a) 521, (b) 522 (c) 523 ve (d) 524 alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri

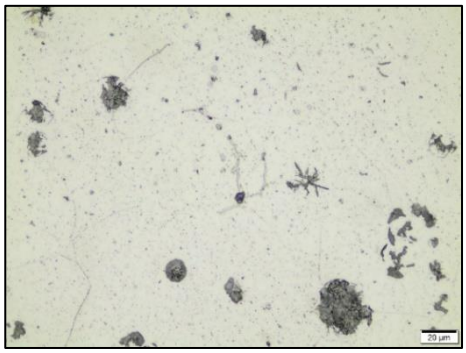


(a) (b)

Şekil 5.179. W içeren (a) 621, (b) 622 (c) 623 ve (d) 624 alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri



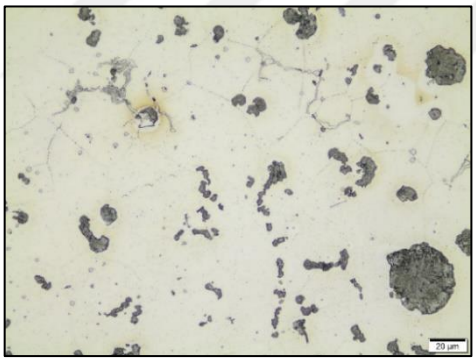
(c)



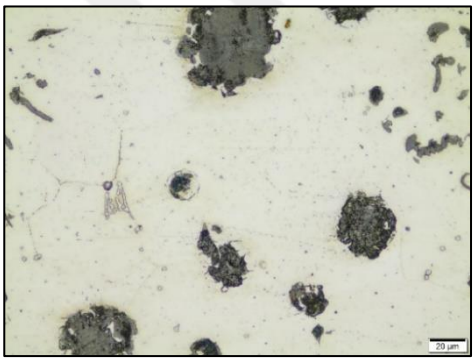
(d)

Şekil 5.179. Devam. W içeren (a) 621, (b) 622 (c) 623 ve (d) 624 alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri

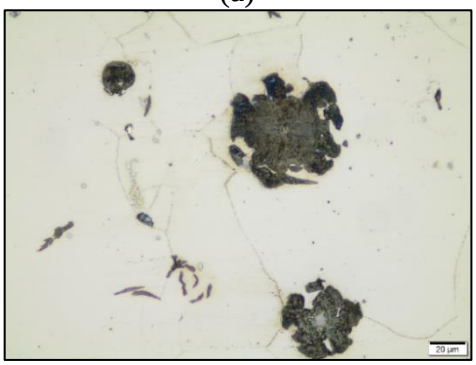
Silisyum miktarının ağ.-% 6 ve 7 olduğu W içeren alaşımların mikroyapı görüntüleri sırası ile Şekil 5.179 ve Şekil 5.180'de verilmiştir. Her iki alaşım grubunda yer alan alaşımların mikroyapıları ferritik matrikste çökelmiş küresel ve vermiküler grafitler ile fasetli iskeletvari karbürlerden oluşmaktadır. Silisyum ve aluminyum miktarının artması sonucu 624, 721, 722, 723 ve 724 alaşımlarında tane sınırlarını ıslatan çökeltilerin yer aldığı görülmektedir (Şekil 5. 179 ve Şekil 5. 180).



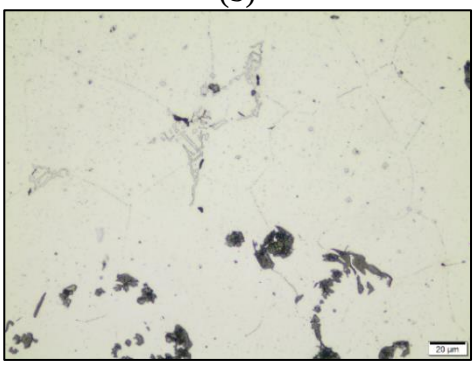
(a)



(b)



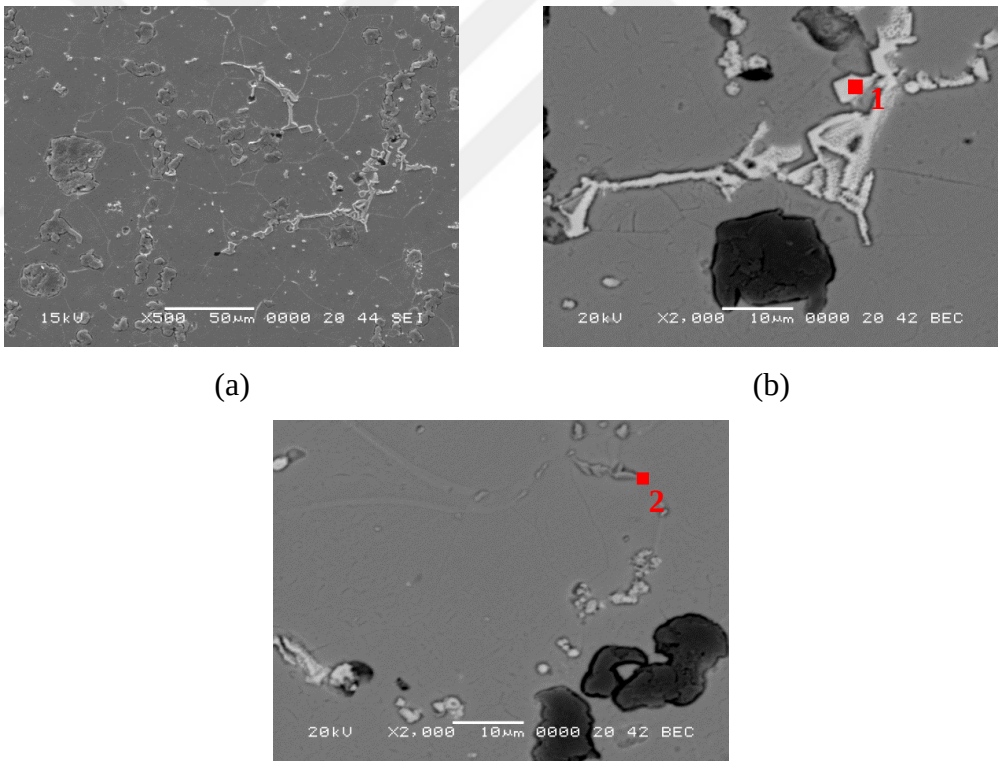
(c)



(d)

Şekil 5.180. W içeren (a) 721, (b) 722 (c) 723 ve (d) 724 alaşımlarının dağlanmış konumlarına ait IM görüntüleri

W içeren alaşımlara ait mikroyapısal bileşenlerin tanımlanabilmesi için 424 ve 724 alaşımları seçilmiş olup, alaşımarın mikroyapıları SEM ile incelenmiş ve mikroyapısal bileşenlerin kimyasal kompozisyonları EDS analizleri ile belirlenmiştir. 424 alaşımına ait SEM görüntüleri Şekil 5.181'de verilmiştir. Alaşım mikroyapısında ferritik matrikste yer alan küresel ve vermiküler grafitler, iskeletvari karbürler ve disperse olmuş globular çökeltiler yer almaktadır (Şekil 5.181a). Bileşenlerin EDS analizleri Şekil 5.181b'de verilen görüntü üzerinde gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Tablo 5.39'da verilmiştir. Analiz sonuçları "1" ile işaretlenen fasetli çökeltinin tungstence zengin M_6C karbür olduğunu, "2" ile işaretlenen matrikste disperse olmuş globular çökeltilerin ise Fe, C ve Al bileşiminden oluştuğunu göstermektedir (Tablo 5.39). Haghdadi ve diğerleri (2012) dökme demirlere aluminyum ilave edildiğinde $AlFe_3C_{0.5}$ bileşimine sahip çökeltilerin oluştuğunu göstermiştir.



(a) (b)

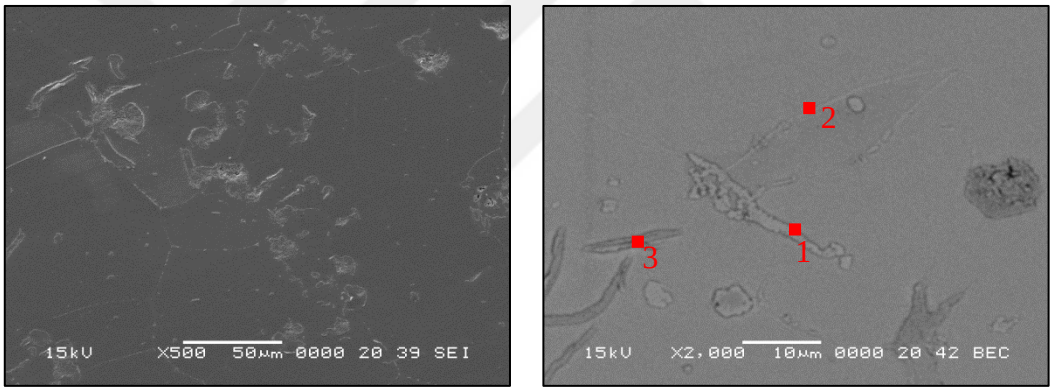
(c)

Şekil 5.181. 424 alaşımının dağlanmış konumuna ait SEM görüntüleri; (a) 500x, (b) ve (c) 2000x

Tablo 5.39. Analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	C	W	Fe	Si	Al	Mn
1	7,94	48,27	28,42	14,68	-	0,62
2	2,05	8,91	84,77	0,91	2,96	0,40

724 alaşımına ait SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.182'de verilmiştir. Alaşım mikroyapısı matrikste çökelmiş küresel ve vermiküler grafitlerden, iskeletvari karbürlerden ve tane sınırlarını ıslatmış çökeltilerden oluşmaktadır (Şekil 5.182a). Şekil 5.182b'de verilen mikroyapı üzerinde gerçekleştirilen EDS analizleri "1" ile işaretlenen karbürün tungstence zengin M_6C tipi karbür olduğunu, tane sınırını ıslatan "2" ve "3" ile işaretlenen çökeltilerin ise Fe, Si, Al ve C içeren bileşime sahip olduğunu göstermektedir (Tablo 5.40).



(a) (b)

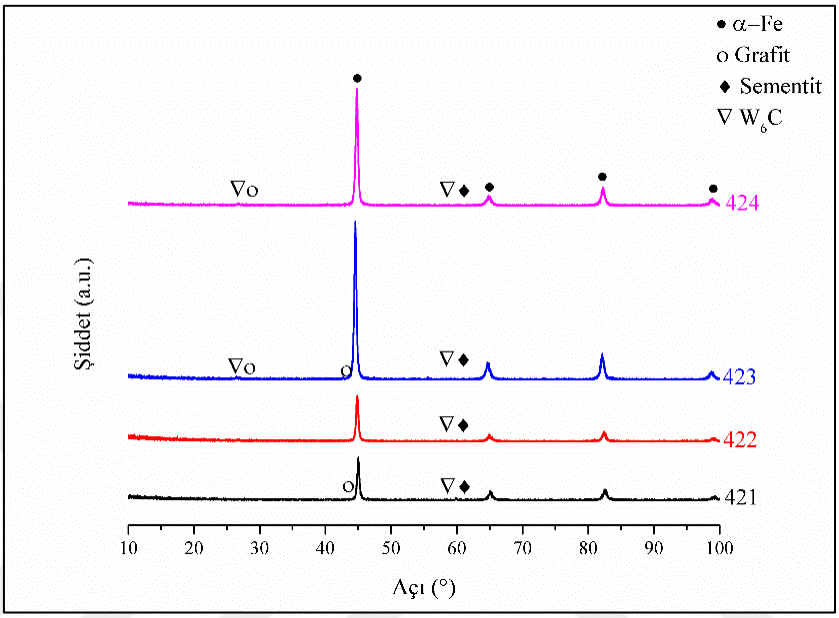
Şekil 5.182. 724 alaşımının dağlanmış konumuna ait SEM görüntüleri; (a) 500x, (b) 2000x

Tablo 5.40. Analiz noktalarına ait EDS sonuçları (ağ.-%)

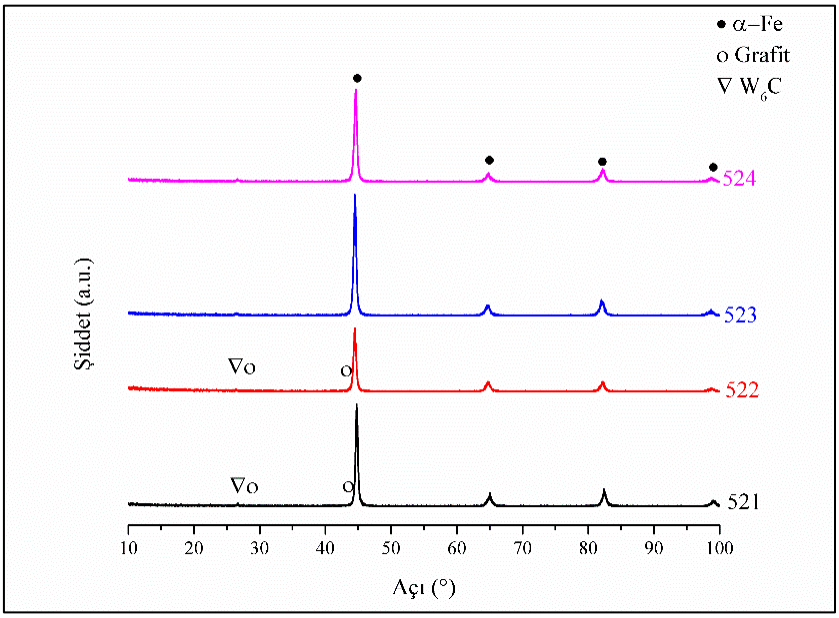
Analiz noktası	C	W	Fe	Si	Al	Mn
1	10,03	48,14	35,95	3,42	0,45	1,78
2	7,02	19,86	59,12	9,24	3,13	0,90
3	6,94	20,91	58,85	9,06	3,02	0,94

Alaşımların mikroyapısal bileşenlerinin belirlenebilmesi için tüm alaşımlarda XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD paternleri tüm alaşımların ferritik

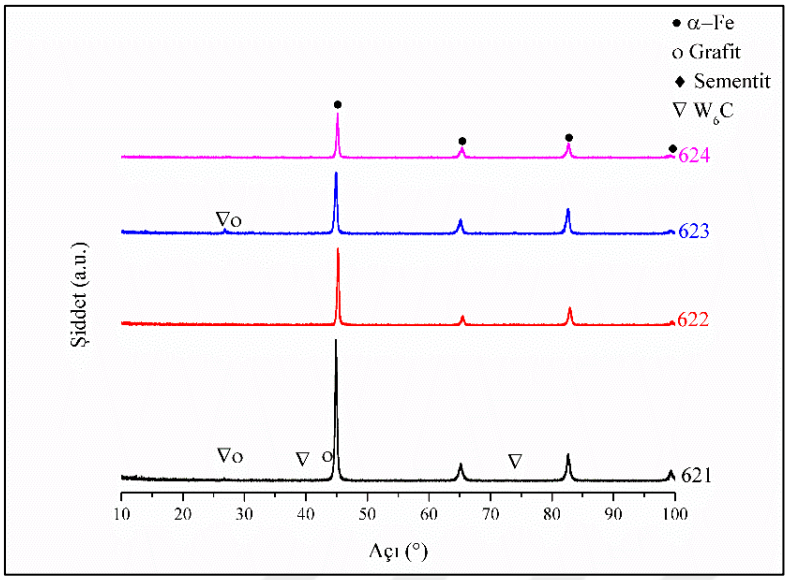
matriks ile grafit ve W_6C çökeltilerine sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 5. 183, 5.184, 5.185 ve 5.186). 421,422 ve 423 alaşımlarında sementite ait pikler ayırt edilmiştir (Şekil 5. 183). Mikroyapılarda görünen ve EDS analizleri ile belirlenen aluminyumca zengin çökeltilerin miktarının oldukça az olması nedeni ile XRD paternlerinde bu çökeltilere ait pikler görülmemiştir.



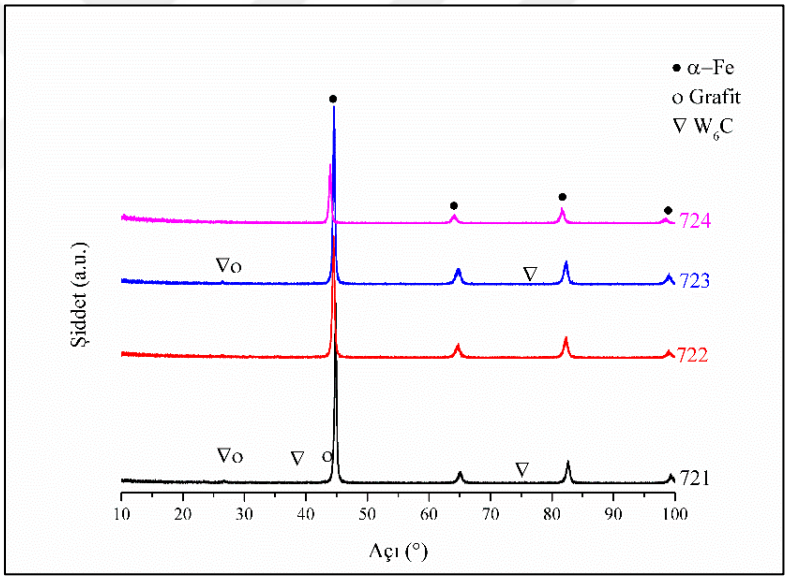
Şekil 5.183. 421, 422, 423 ve 424 alaşımlarına ait XRD sonuçları



Şekil 5.184. 521, 522, 523 ve 524 alaşımlarına ait XRD sonuçları



Şekil 5.185. 621, 622, 623 ve 624 alaşımlarına ait XRD sonuçları

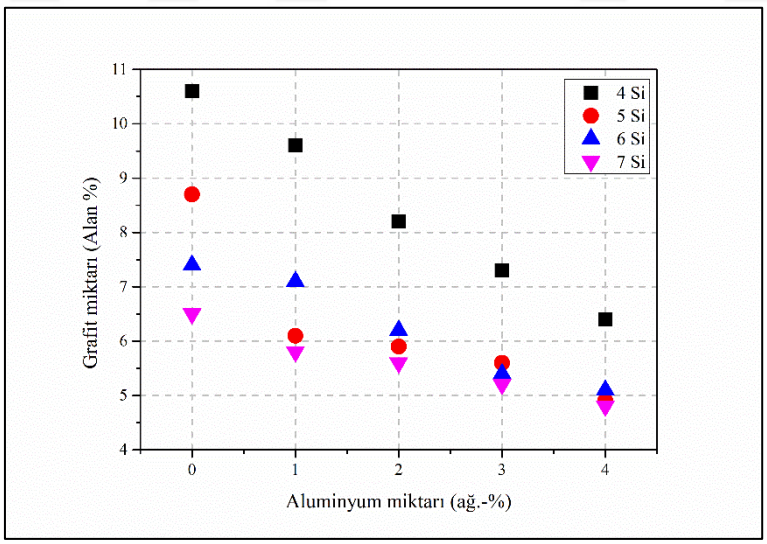


Şekil 5.186. 721, 722, 723 ve 724 alaşımlarına ait XRD sonuçları

Alaşımlara ait faz miktarları görüntü analiz çalışmaları ile belirlenmiş ve analiz sonuçları Tablo 5.41'de verilmiştir. Alaşım kompozisyonlarında silisyum ve aluminyum miktarındaki artış ile grafit ve perlit miktarı ve azalmaktadır (Tablo 5.41). Grafit miktarındaki değişim Şekil 5.187'de verilen serpilme diyagramında gösterilmektedir. Bilindiği üzere aluminyum grafit çekirdeklenmesini destekleyerek nodül sayısını arttırmakta ancak oluşan nodüllerin boyutunun küçülmesine neden olmaktadır (Ibrahim ve diğ., 2017a; Ibrahim ve diğ., 2017b).

Tablo 5.41. Görüntü analiz çalışmaları ile belirlenen alaşımlara ait faz miktarları (Alan %)

Alaşım	Grafit	W_6C Karbür	Perlit
420	10,6 ± 0,3	1,08 ± 0,03	0,06 ± 0,010
421	9,6 ± 0,4	1,01 ± 0,02	0,05 ± 0,005
422	8,2 ± 0,3	0,92 ± 0,04	0,03 ± 0,006
423	7,3± 0,5	1,03 ± 0,02	0,02 ± 0,003
424	6,4 ± 0,4	1,05 ± 0,04	-
520	8,7 ± 0,3	1,06 ± 0,05	0,02 ± 0,005
521	6,1 ± 0,5	1,04 ± 0,04	-
522	5,9± 0,3	0,95 ± 0,06	-
523	5,5± 0,3	1,09 ± 0,04	-
524	4,8± 0,4	0,97 ± 0,03	-
620	7,4 ± 0,4	1,11 ± 0,03	-
621	7,1± 0,3	1,08 ± 0,04	-
622	6,2± 0,5	1,02 ± 0,05	-
623	5,5± 0,3	1,09 ± 0,03	-
624	5,1± 0,2	1,12 ± 0,04	-
720	6,5 ± 0,2	1,09 ± 0,02	-
721	5,8± 0,4	1,04 ± 0,05	-
722	5,6± 0,3	1,12 ± 0,04	-
723	5,2± 0,2	1,05 ± 0,05	-
724	4,9± 0,4	1,02 ± 0,02	-



Şekil 5.187. W içeren alaşımlarda grafit miktarının aluminyum ilavesi ile değişimi

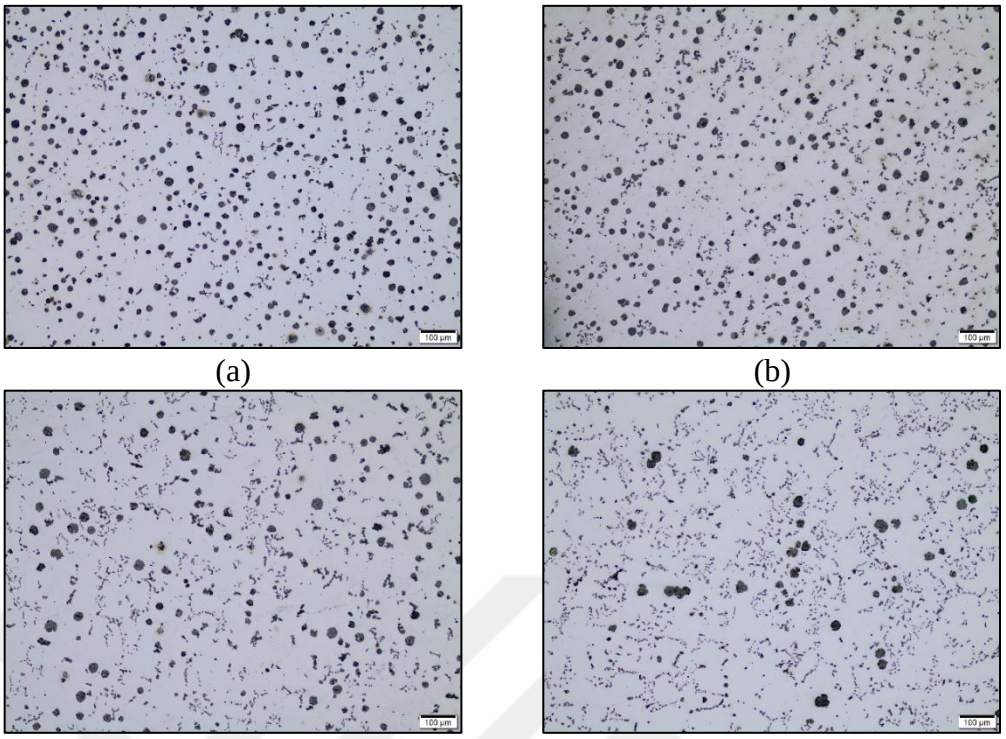
W içeren alaşımlara ait ferrit tane boyutları Tablo 5.42'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarda aluminyumun tane inceltici özelliği olduğu belirtilmiştir (Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010b). Ancak aluminyum ilavesi

sonucu tez çalışması kapsamında geliştirilen alaşımların tane boyutlarınıda önemli bir değişiklik oluşmamaktadır. Silisyum miktarının ağ.-% 7 olduğu alaşımların tane boyutları diğer alaşımlara göre bir miktar yüksektir (Tablo 5.42).

Tablo 5.42. W içeren alaşımların ferrit tane boyutu

Alaşım	Tane boyutu (µm)
420	27,4 ± 0,5
421	26,2 ± 0,6
422	30,6 ± 0,4
423	29,5 ± 0,5
424	28,8 ± 0,3
520	23,7 ± 0,4
521	29,4 ± 0,5
522	31,3 ± 0,3
523	33,5 ± 0,4
524	25,7 ± 0,6
620	25,6 ± 0,7
621	28,3 ± 0,5
622	31,3 ± 0,3
623	30,3 ± 0,4
624	27,3 ± 0,3
720	32,5 ± 0,8
721	34,8 ± 0,5
722	37,6 ± 0,6
723	36,5 ± 0,4
724	39,4 ± 0,5

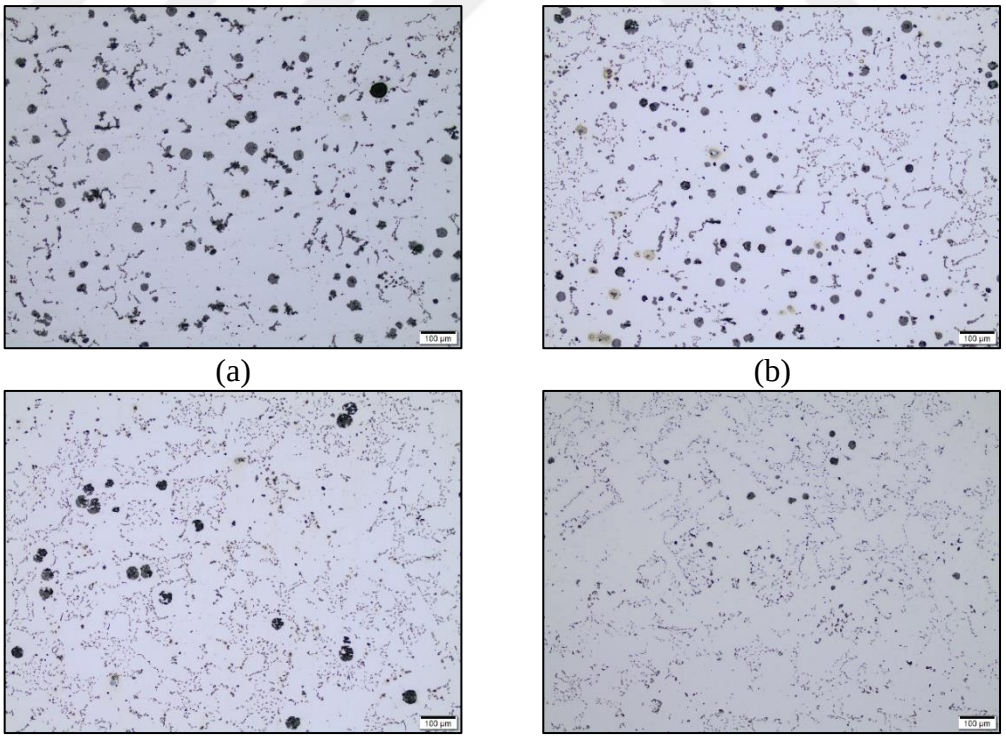
Çalışma kapsamında aluminyum ilavesinin grafit morfolojisine etkisi görüntü analiz yöntemleri ile belirlenmiştir. Alaşımların görüntü analizinde kullanılan parlatılmış konum IM mikroyapı görüntüleri ağ.-% 4, 5, 6 ve 7 Si içeren alaşımlar için sırası ile Şekil 5.188, Şekil 5. 189, Şekil 5.190 ve Şekil 5.191' de verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ise Tablo 5.43'de gösterilmiştir. Alaşımlar baskın olarak kısmi küresel morfolojide grafitlere (V) sahiptir. Aluminyum miktarındaki artış ile küresel morfolojiye (VI) sahip grafit miktarı azalmakta ancak vermiküler grafit miktarında belirgin bir değişiklik oluşmamaktadır. Alaşımlarda sınıflandırılamayan ve "diğer" ile belirtilen grafit formlarının oluştuğu belirlenmiştir (Tablo 5.43). Bilindiği üzere aluminyum grafit nodülü etrafına segrege olmakta ve grafite doğru gerçekleşen karbon difüzyonunu geciktirmektedir. Böylece aluminyum grafit boyutlarının küçük olmasına ve morfolojilerinin bozulmasına neden olmaktadır (Ibrahim ve diğ., 2017a; Shayesteh-Zeraati, 2010a).



(a) (b)

(c) (d)

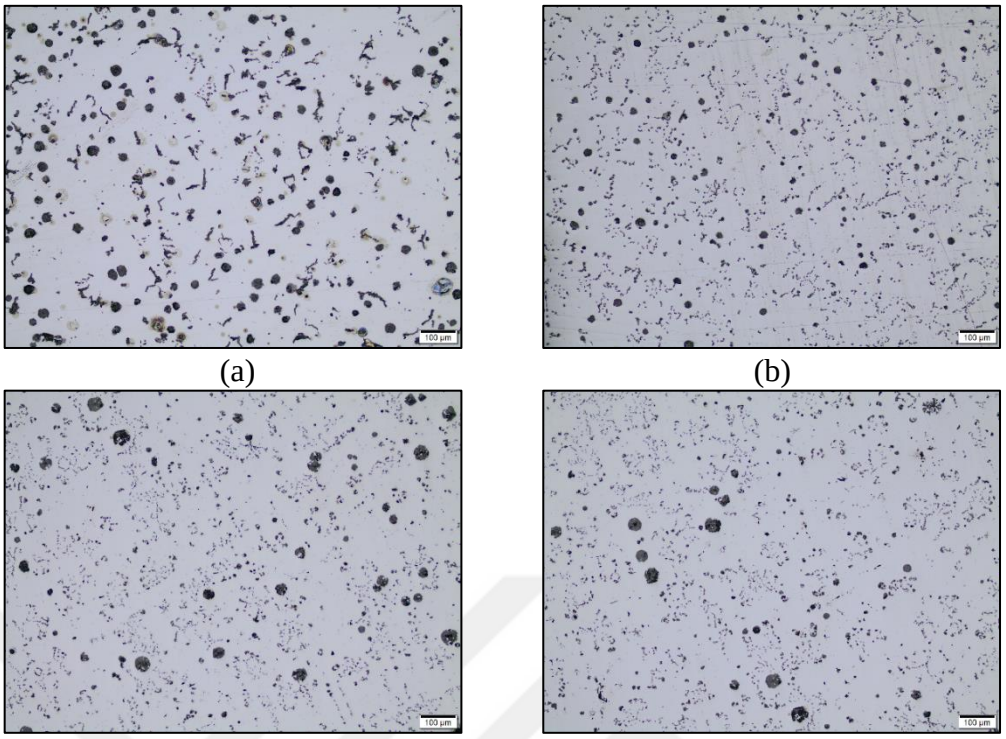
Şekil 5.188. W içeren (a) 421, (b) 422 (c) 423 ve (d) 424 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri



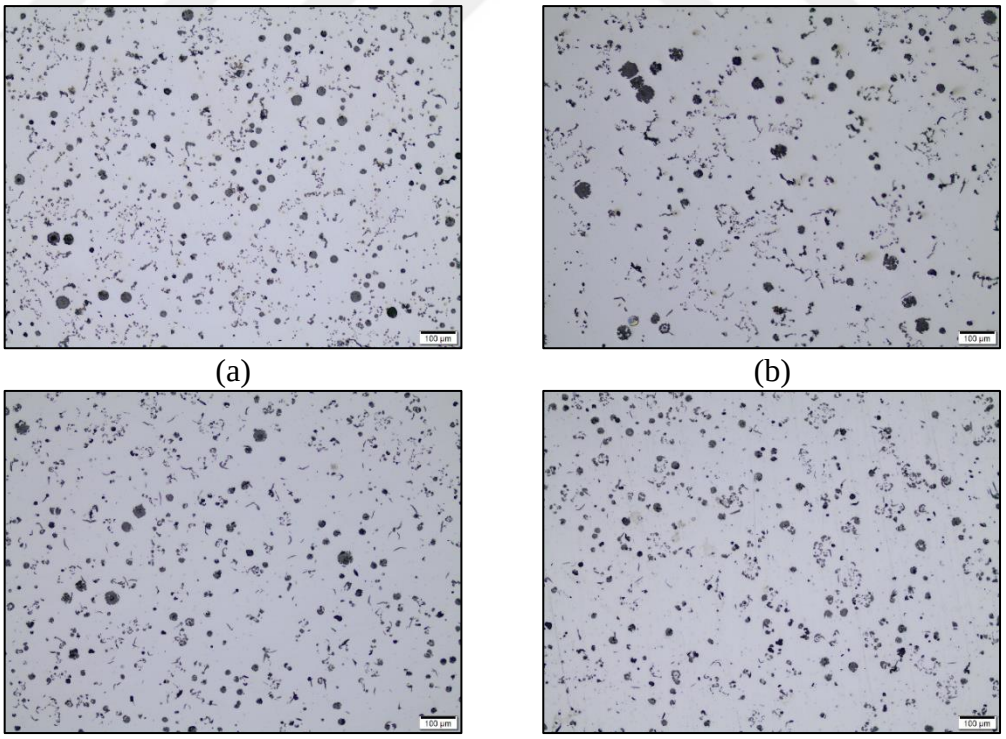
(a) (b)

(c) (d)

Şekil 5.189. W içeren (a) 521, (b) 522 (c) 523 ve (d) 524 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri

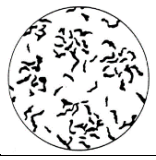
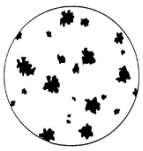
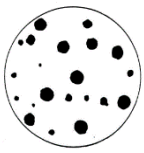


Şekil 5.190. W içeren (a) 621, (b) 622 (c) 623 ve (d) 624 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri



Şekil 5.191. W içeren (a) 721, (b) 722 (c) 723 ve (d) 724 alaşımlarının parlatılmış konum IM görüntüleri

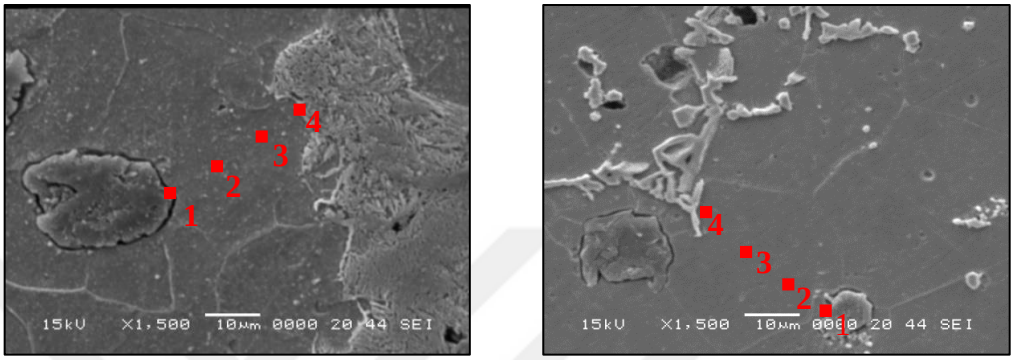
Tablo 5.43. W içeren alaşımlarda grafit morfolojisinin silisyum miktarına bağlı olarak değişimi

Alaşım	III 	V 	VI 	Diğer
420	6,0	49,6	40,7	3,7
421	8,6	40,3	46,5	4,6
422	15,0	45,3	32,1	7,6
423	15,1	41,7	36,6	6,6
424	20.7	41,3	25,5	12,5
520	8,4	51,3	37,9	2,4
521	14,2	50,2	26,7	9,0
522	7,3	45,7	36,0	11,1
523	15,4	49,9	20,0	14,7
524	12,3	53,1	20,5	14,1
620	9,5	37,6	45,5	7,4
621	20,1	42,6	31,0	6,3
622	5,8	36,7	44,4	13,0
623	9,5	44,1	33,7	12,7
624	7,8	51,9	31,0	9,3
720	20,3	60,1	14,0	5,6
721	8,8	38,6	41,1	11,5
722	24,8	50,3	17,5	7,4
723	17,8	50,2	22,0	10,0
724	13,3	52,1	22,0	12,5

Çalışma kapsamında termodinamik modellemeler ile hesaplanan elementel mikrosegregasyonlar deneysel olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla mikroyapılar üzerinde grafit nodülünden katılaşma sırasında hücreler arası bölgelerde oluşan karbür çökeltileri arasında EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak C, Si, W, Al, Mn, Ni ve Fe miktarlarındaki değişimi gösteren element profilleri oluşturulmuştur. Bu çalışma kapsamında ağ.-% 4 Si içeren alaşımlardan 420 ve 424 alaşımları ile ağ.-% 7 Si içeren alaşımlardan 720 ve 724 alaşımları üzerinde analizler gerçekleştirilmiştir.

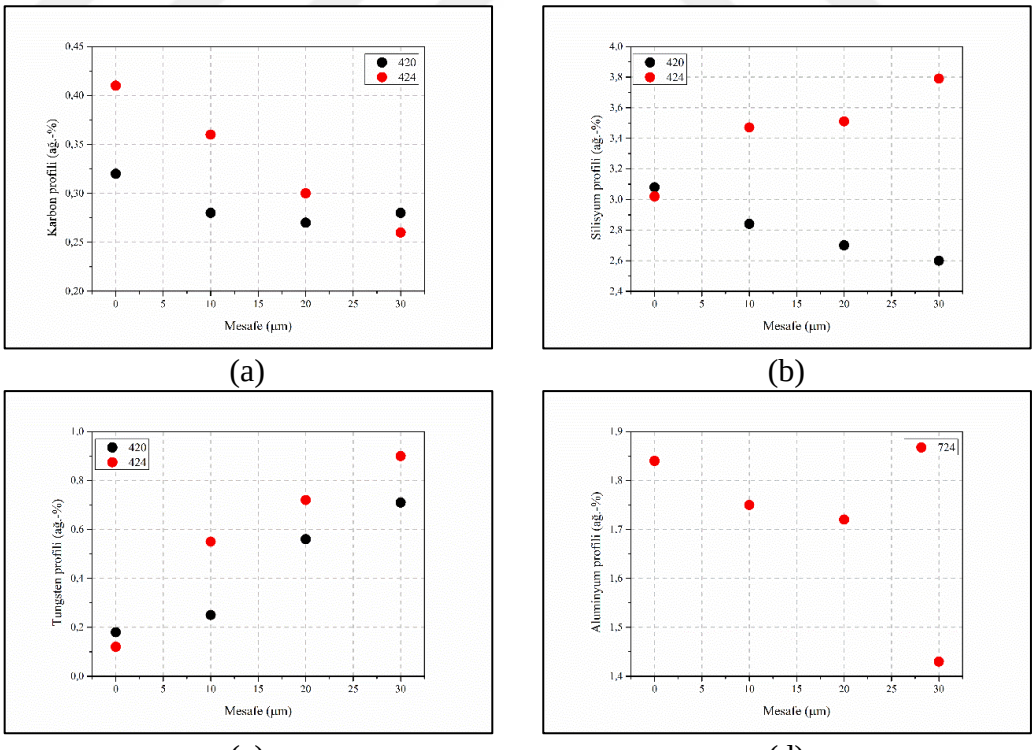
EDS analizlerinin gerçekleştirildiği 420 ve 424 alaşımlarına ait SEM görüntüleri Şekil 5.192'de verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları ile oluşturulan element profilleri ise Şekil 5.193'te verilmiştir. Elementlerin segregasyon eğilimleri termodinamik hesaplamalar benzer şekilde gerçekleşmekte olduğu halde miktarları

hesaplamalara göre oldukça farklıdır. Miktarlarındaki bu farklılık analiz sırasında analiz edilen nokta dışından da sinyallerin alınmasından kaynaklanmaktadır. 420 alaşımında silisyum negatif segrege olurken, aluminyum içeren 424 alaşımında silisyum miktarı grafitten uzaklaştıkça artmaktadır (Şekil 5.193b). Aluminyum miktarı ise grafit nodülünün etrafında yüksek iken, grafitten uzaklaştıkça miktarı azalmaktadır (Şekil 5. 193d).



(a) (b)

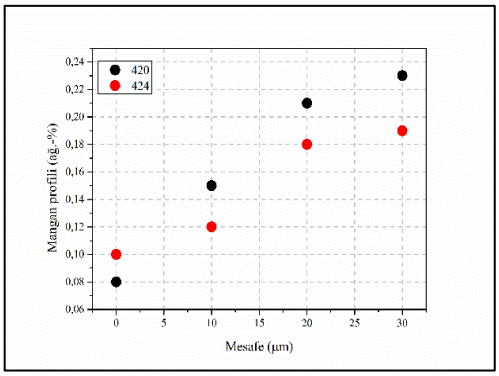
Şekil 5.192. Elementel mikrosegregasyonun belirlendiği EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan (a) 420 ve (b) 424 alaşımlarına ait SEM görüntüleri



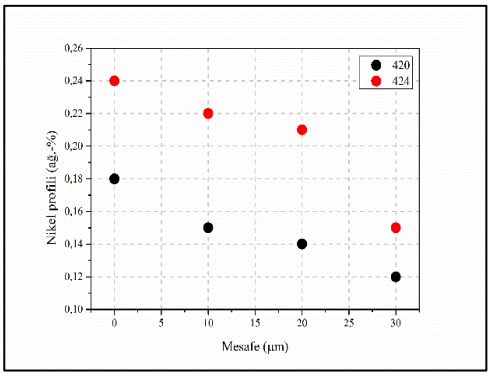
(a) (b)

(c) (d)

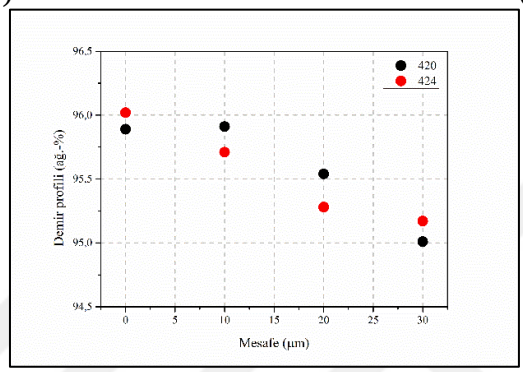
Şekil 5.193. 420 ve 424 alaşımlarında ferrit fazında gerçekleşen elementel segregasyonu gösteren EDS analiz sonuçları; (a) C, (b) Si, (c) W, (d) Al, (e) Mn, (f) Ni ve (g) Fe



(e)



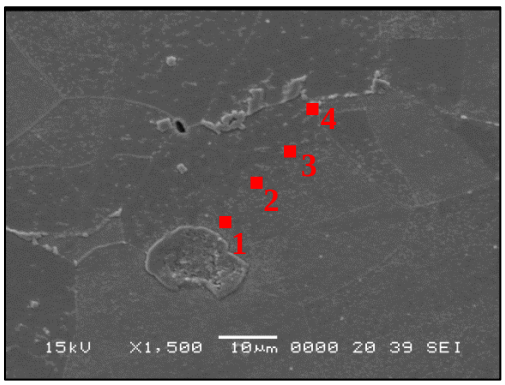
(f)



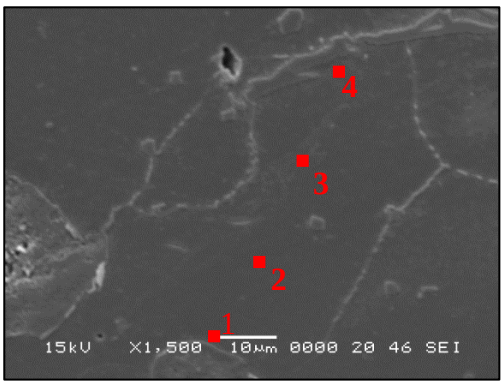
(g)

Şekil 5.193. Devam. 420 ve 424 alaşımlarında ferrit fazında gerçekleşen elementel segregasyonu gösteren EDS analiz sonuçları; (a) C, (b) Si, (c) W, (d) Al, (e) Mn, (f) Ni ve (g) Fe

EDS analizlerinin gerçekleştirildiği 720 ve 724 alaşımlarına ait SEM görüntüleri Şekil 5.194'te verilmiştir.



(a)

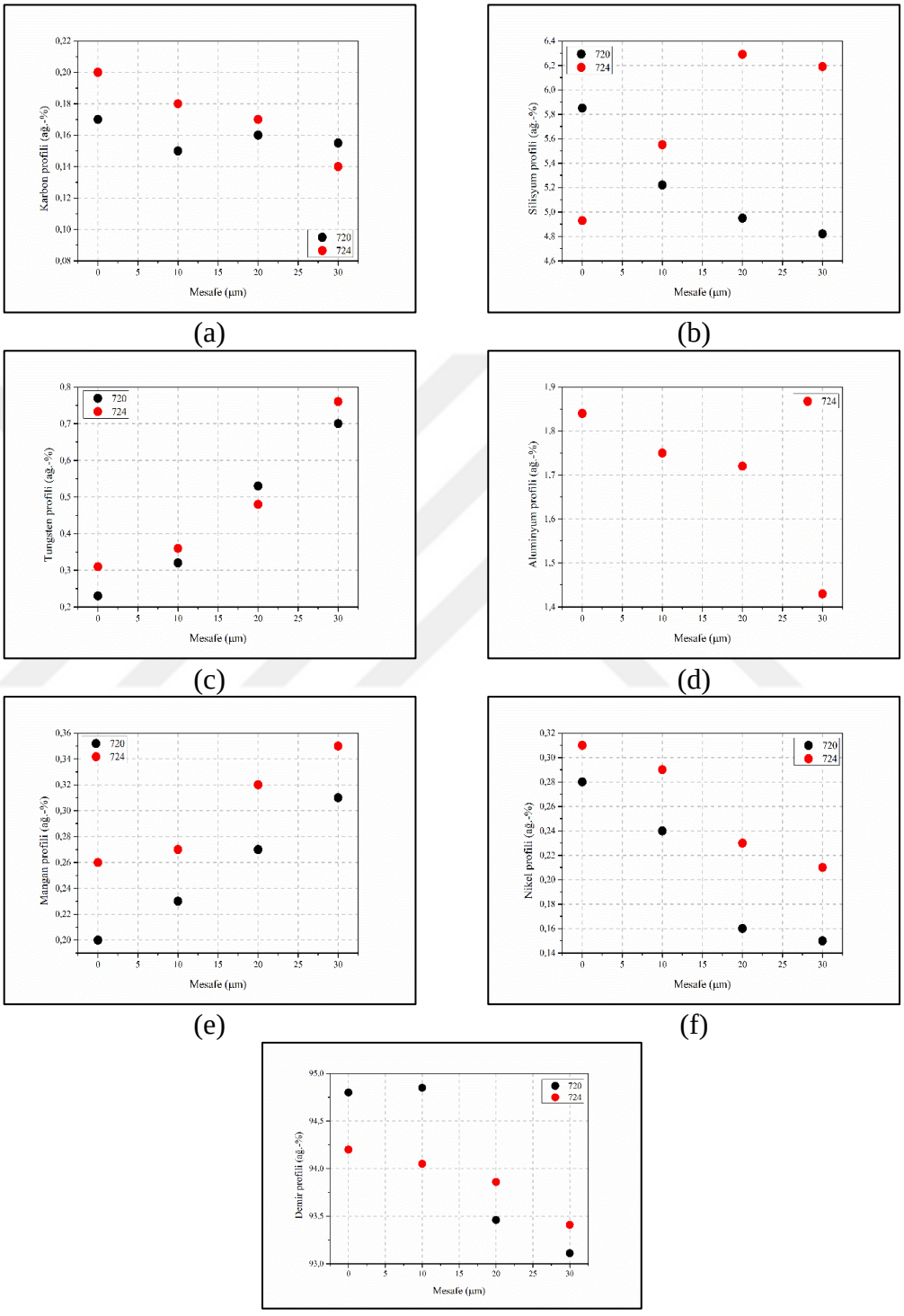


(b)

Şekil 5.194. Elementel mikrosegregasyonun belirlendiği EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan (a) 720 ve (b) 724 alaşımlarına ait SEM görüntüleri

Mikroyapı görüntüleri üzerinde işaretlenen noktalarda yapılan EDS analizleri sonucu elde edilen verilerin kullanılması ile oluşturulan element profilleri ise Şekil 5.195'te verilmiştir. Termodinamik hesaplamalarda görüldüğü gibi elementler benzer şekilde

segrege olmaktadır. Silisyum miktarı 720 alaşımında grafitten uzaklaştıkça azalırken, 724 alaşımında pozitif segrege olmaktadır (Şekil 5. 195b). Ayrıca aluminyumun negatif segrgasyonu görülmektedir (Şekil 5. 195d).

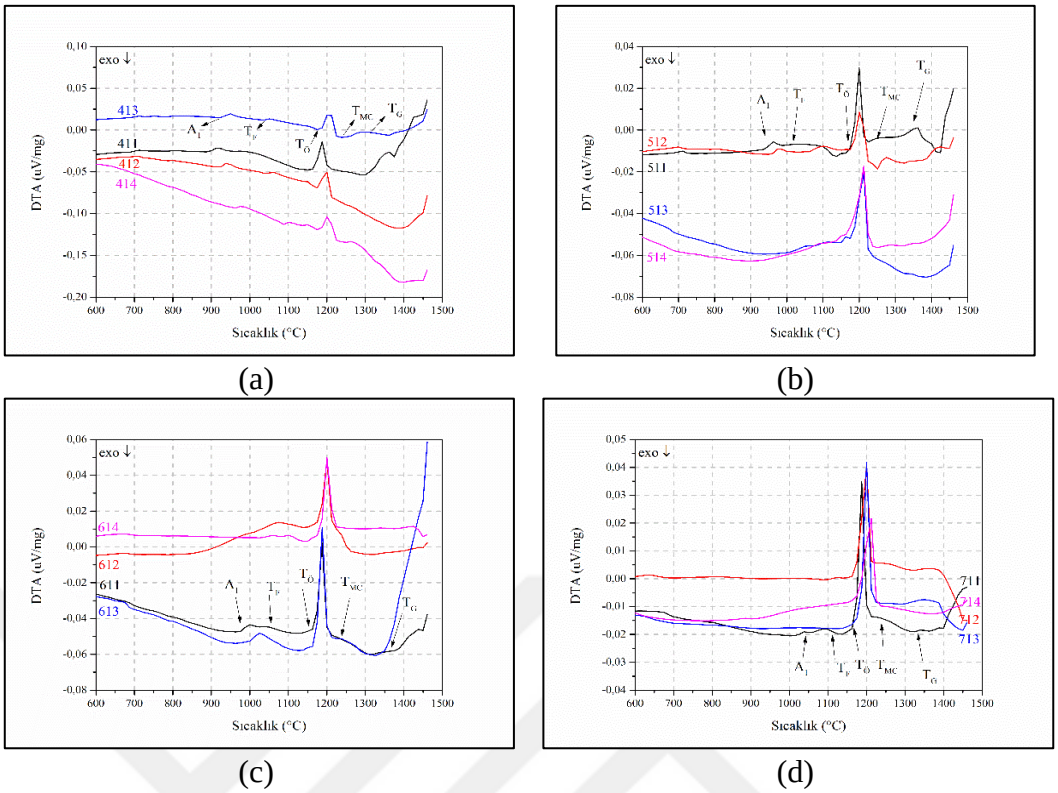


Şekil 5.195. 720 ve 724 alaşımlarında ferrit fazında gerçekleşen elementel segregasyonu gösteren EDS analiz sonuçları; (a) C, (b) Si, (c) W, (d) Al, (e) Mn, (f) Ni ve (g) Fe

5.5.2.2. Termal karakterizasyon

Tez çalışması kapsamında geliştirilen ve üretilen alaşımların faz dönüşüm sıcaklıkları termal analiz çalışmaları ile belirlenmiştir.

Nb içeren alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları Şekil 5.196' da, elde edilen faz dönüşüm sıcaklıkları ise Tablo 5.44'te verilmiştir. Termogramlar üzerinde; sıvıdan grafitin çökelmeye başladığı sıcaklık T_G, sıvıdan MC karbürün çekirdeklendiği sıcaklık T_{MC}, sıvıdan östenitin kristallendiği sıcaklık $T_Ö$, östenitten ferritin dönüşmeye başladığı sıcaklık T_F ve ötektoid dönüşüm sıcaklığı A_1 ile işaretlenmiştir. Termogramlarda aluminyum miktarının artması ile A_1 sıcaklığını gösteren pikler daha yüksek sıcaklıklara ötelenmektedir. Silisyum miktarının ağ.-% 4 olduğu alaşımlarda A_1 ile tanımlanan pikler net olarak ayırt edilirken, silisyumun arttığı diğer alaşım gruplarında aluminyum artışı ile bu pikler net olarak ayırt edilememektedir. Bu durum silisyum ve aluminyum artışının A_1 sıcaklığı 1000 °C civarına ötelemesi ile faz dönüşüm sıcaklıklarının birbirine oldukça yaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 714 alaşımında A_1 sıcaklığı 1180 °C sıcaklık ile en yüksek değere ulaşmıştır (Tablo 5.44). Yapılan çalışmalar silisyum ve aluminyumun ferrit kristal kafesinde çözünerek ferrit fazının daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olmasını sağladığını ve hatta katılaşma sırasında sıvıdan ferrit çekirdeklenmesi gerçekleştiğini göstermiştir (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a; Shayesteh-Zeraati ve diğ., 2010a; Jang ve diğ., 2010). Thermo-Calc çalışmaları aluminyum ve silisyum artışı ile sıvıdan ferrit fazının kristallendiğini göstermektedir (Şekil 5.126). Ancak termogramlar üzerinde bu dönüşüme ait pik ayırt edilememiştir. Faz dönüşüm sıcaklıkları incelendiğinde silisyum ve aluminyum miktarının artması ile tüm dönüşüm sıcaklıklarının yükseldiği görülmektedir (Tablo 5.44).



(a) (b)

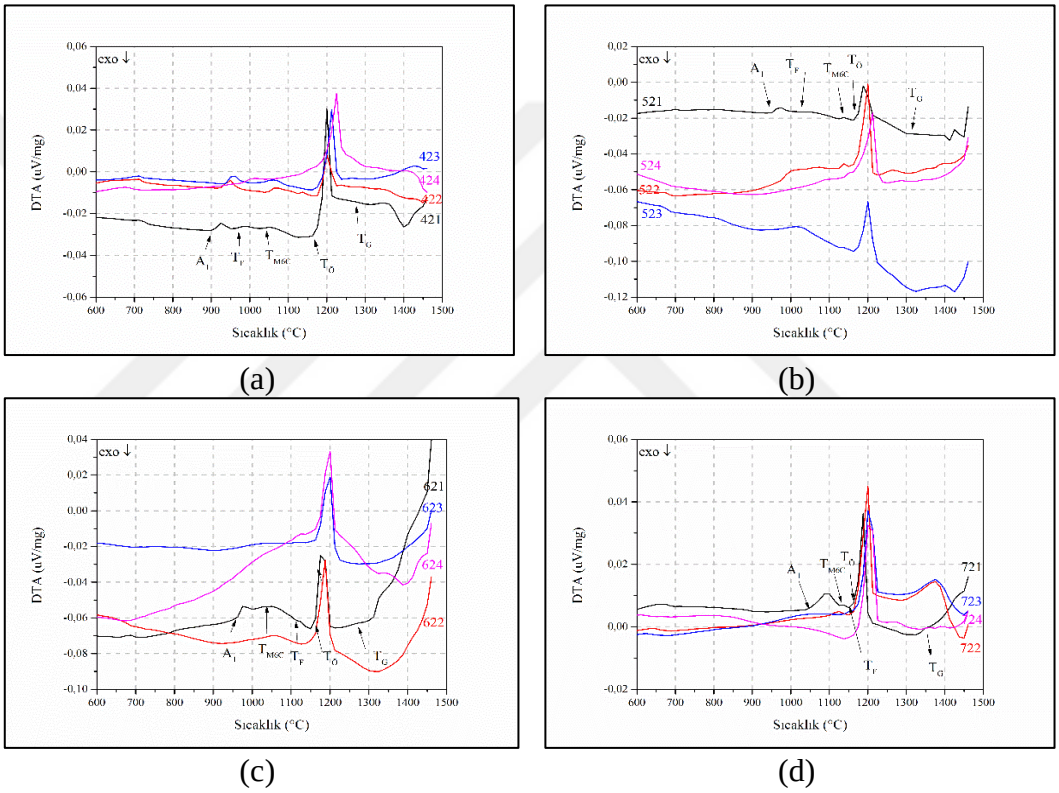
(c) (d)

Şekil 5.196. Nb içeren ağ.-% (a) 4 Si, (b) 5 Si, (c) 6 Si ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları

Tablo 5.44. Alaşımlara ait DTA ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları (°C)

Alaşım	T_G	T_{MC}	$T_Ö$	T_F	A_1
410	1289	1244	1160	976	860
411	1295	1195	1185	985	879
412	1305	1226	1212	1003	908
413	1321	1245	1231	1055	925
414	1364	1281	1252	1068	960
510	1312	1270	1158	1054	912
511	1326	1248	1196	1089	934
512	1302	1257	1221	1152	978
513	1335	1275	1232	1176	1004
514	1358	1304	1248	1204	1023
610	1305	1278	1162	1112	951
611	1308	1265	1175	1132	1002
612	1316	1286	1212	1165	1024
613	1343	1324	1228	1186	1063
614	1354	1335	1215	1192	1095
710	1321	1268	1150	1050	1013
711	1324	1295	1186	1184	1085
712	1338	1310	1191	1190	1101
713	1351	1322	1203	1200	1152
714	1384	1358	1208	1203	1180

W içeren alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları ise Şekil 5.197'de verilmiştir. Dönüşüm sıcaklıklarına ait pikler termogram üzerinde; sıvıdan grafitin çökelmeye başladığı sıcaklık için T_G, östenit dönüşümü için $T_Ö$, katılaşma sonrası M_6C karbürün çökelmesi için T_{M6C}, östenitten ferritin dönüşmeye başladığı sıcaklık T_F ve ötektoid dönüşüm A_1 ile işaretlenmiştir. Piklere ait sıcaklıklar Tablo 5.45'te paylaşılmıştır. Silisyum miktarının artması ile A_1 ve T_F sıcaklıkları yüksek değerlere ötelenmektedir.



Şekil 5.197. W içeren ağ.-% (a) 4 Si, (b) 5 Si, (c) 6 Si ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımlara ait ısıtma koşulunu gösteren DTA termogramları

Tablo 5.45. Alaşımlara ait DTA ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları (°C)

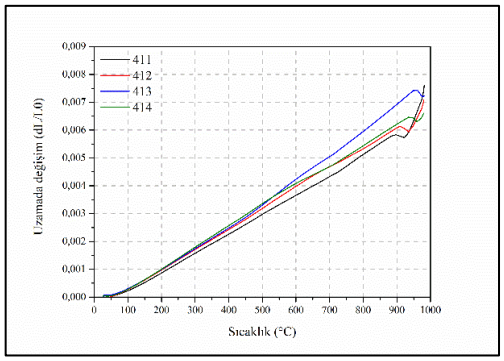
Alaşım	T_G	$T_Ö$	T_F	T_{M6C}	A_1
420	1247	1145	908	1042	863
421	1305	1199	985	1043	894
422	1347	1223	1008	1046	908
423	1368	1239	1048	1025	935
424	1448	1250	1072	1017	952

Tablo 5.45. Devam. Alaşımlara ait DTA ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları (°C)

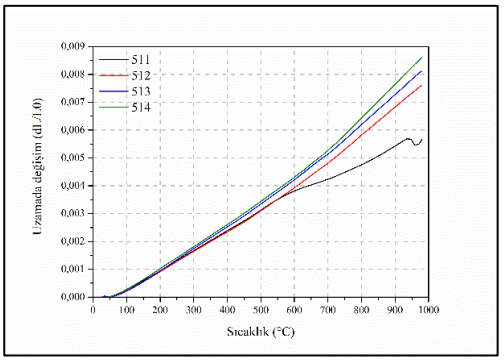
Alaşım	T_G	$T_Ö$	T_F	T_{M6C}	A_1
520	1258	1155	942	1054	908
521	1293	1191	1082	1065	936
522	1316	1212	1105	1038	978
523	1335	1229	1136	1024	994
524	1352	1236	1148	1011	1028
624	1405	1235	1196	1197	1095
720	1273	1164	1053	1092	1006
721	1345	1198	1191	1186	1095
722	1368	1212	1198	1192	1125
723	1405	1224	1210	1208	1156
724	1410	1230	1223	1215	1203

Alaşımların sıcaklık değişimine bağlı olarak gösterdikleri ısıl genleşebilirlik, dilatometre çalışmaları ile boyutsal değişim üzerinden belirlenmiştir. Nb içeren alaşımlara ait dilatometre eğrileri Şekil 5.198'de verilmiştir. Sıcaklık artışı alaşımların boyutsal değişimini arttırmaktadır (Şekil 5.198). Bilindiği üzere sıcaklık artışı kristal kafeste bulunan atomların titreşimlerini arttırarak birbirinden uzaklaşmasına ve makroskopik boyutta malzemede boyutsal değişimlerin oluşmasına neden olmaktadır (Saro, 2013). Alaşımların kimyasal kompozisyonlarında aluminyum miktarının artması ile genleşme katsayılarının arttığı görülmektedir (Şekil 5.198).

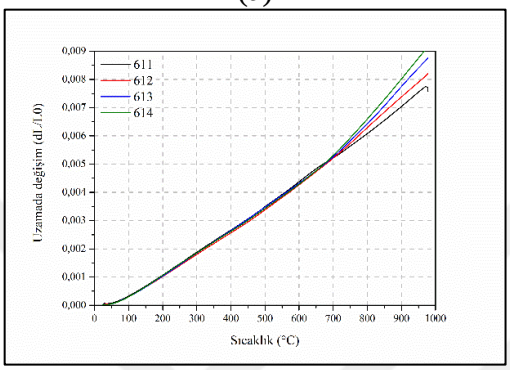
W içeren alaşımların sıcaklığa bağlı olarak boyutsal değişimlerini gösteren dilatometre eğrileri Şekil 5.199'da verilmiştir. W içeren alaşımlar Nb içeren alaşımlara benzer ısıl genleşme davranışı göstermekte ve ısıl genleşme katsayıları aluminyum miktarındaki artış ile artmaktadır (Şekil 5.199) Bunların yanı sıra tüm eğrilerde belirli sıcaklıklarda ani azalma görülmektedir (Şekil 5.198 ve 5.199). Ani azalmanın görüldüğü bu sıcaklıklar alaşımların A_1 sıcaklıklarını göstermektedir. Tüm alaşımlar için silisyum miktarındaki artışın A_1 sıcaklığını arttırdığı dilatometre eğrileri ile de görülmektedir.



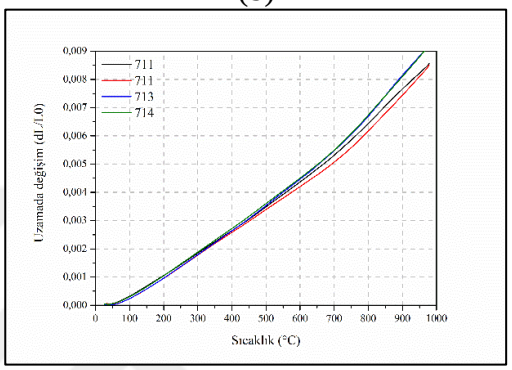
(a)



(b)

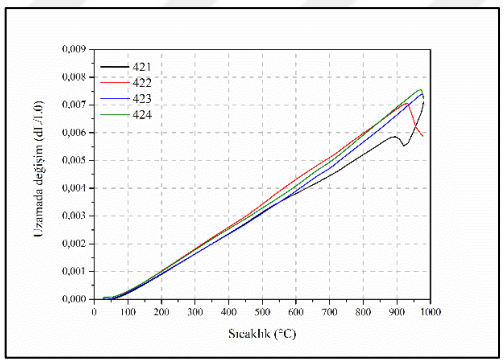


(c)

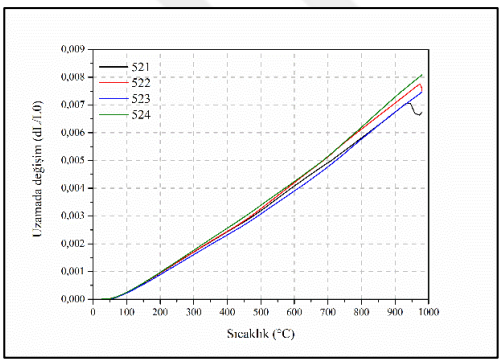


(d)

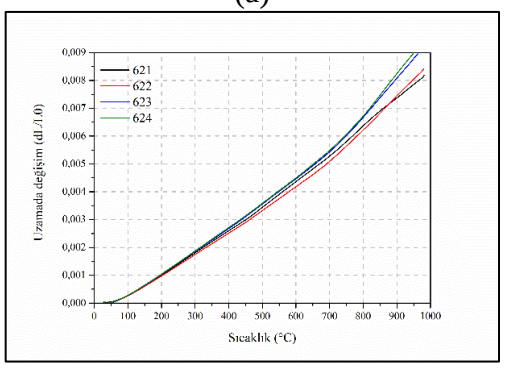
Şekil 5.198. Nb içeren ağ.-% (a) 4 Si, (b) 5 Si, (c) 6 Si ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi



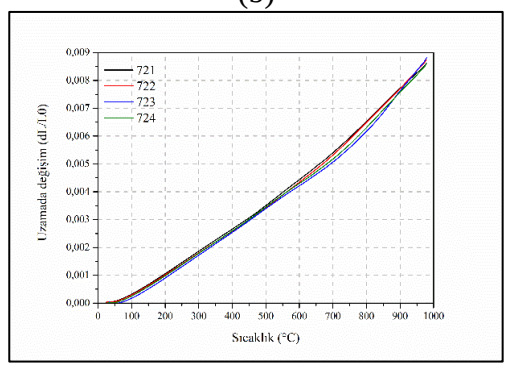
(a)



(b)



(c)



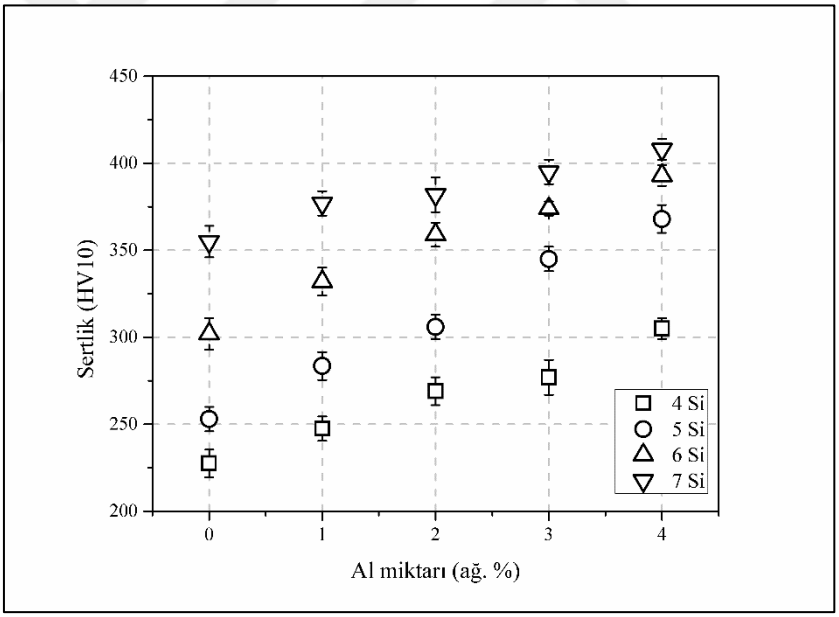
(d)

Şekil 5.199. W içeren ağ.-% (a) 4 Si, (b) 5 Si, (c) 6 Si ve (d) 7 Si bileşimine sahip alaşımların sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi

5.5.2.3. Mekanik karakterizasyon

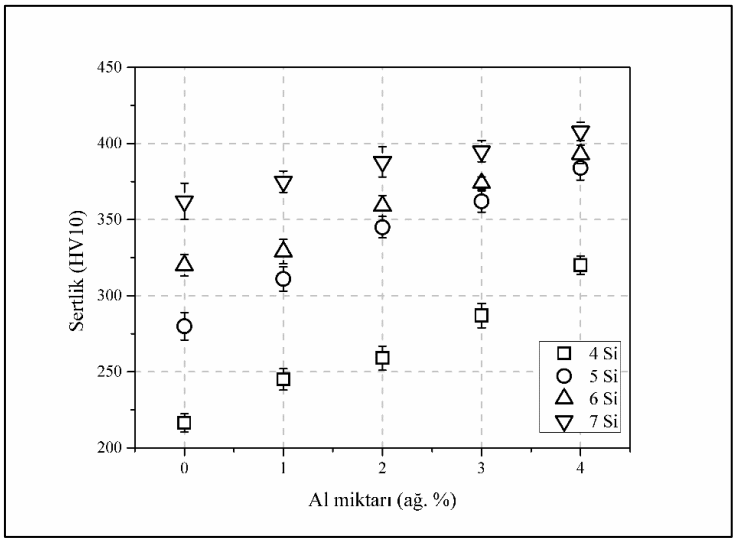
Tez çalışması kapsamında, aluminyum miktarının alaşımların mekanik özellikleri üzerine olan etkisi sertlik ölçümleri, çekme ve darbe testleri ile incelenmiştir.

Nb içeren alaşımların sertlik değerlerinin aluminyum miktarı ile değişimini gösteren diyagram Şekil 5.200'de verilmiştir. Her silisyum değerinde alaşımların sertlik değerleri aluminyum miktarının artması ile artmaktadır. Aluminyum ferrit kristal kafesinde çözünerek katı ergiyik sertleşmesi sağlamaktadır. Aluminyum ilavesi ile distorsiyona uğrayan HMK kristal kafesi dislokasyon hareketini yavaşlatarak alaşıma sertlik/mukavemet kazandırmaktadır (Pang ve diğ., 2017). Benzer şekilde silisyum ferrit kristal kafesinde çözünerek katı ergiyik sertleşmesi sağlamaktadır (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018a). Alaşım kompozisyonlarında her iki alaşım elementinin artışı 714 alaşımında görüldüğü gibi alaşıma oldukça yüksek sertlik (400 HV10) kazandırmaktadır.



Şekil 5.200. Nb içeren alaşımların aluminyum miktarının fonksiyonu olarak sertlik değerlerindeki değişim

W içeren alaşımların aluminyum miktarının fonksiyonu olarak değişen sertlik değerleri Şekil 5.201'de verilmiştir. Alaşımların sertlik değerleri aluminyum miktarlarının artışı ile artmakta olup Nb içeren alaşımların sertlik değerlerine oldukça yakındır.

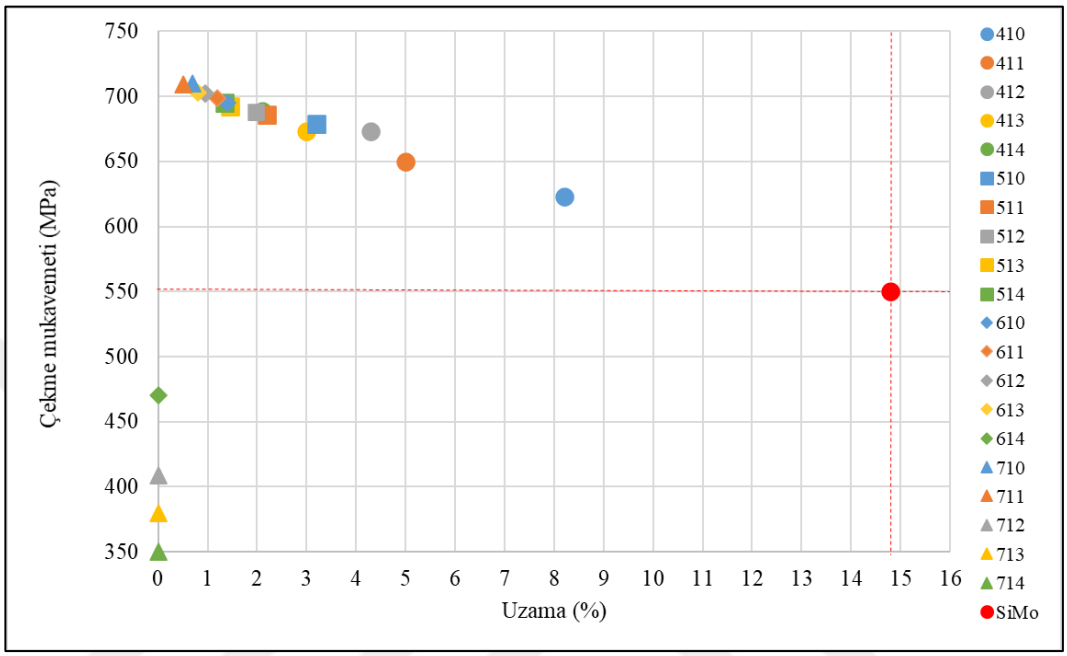


Şekil 5.201. W içeren alaşımların aluminyum miktarının fonksiyonu olarak sertlik değerlerindeki değişim

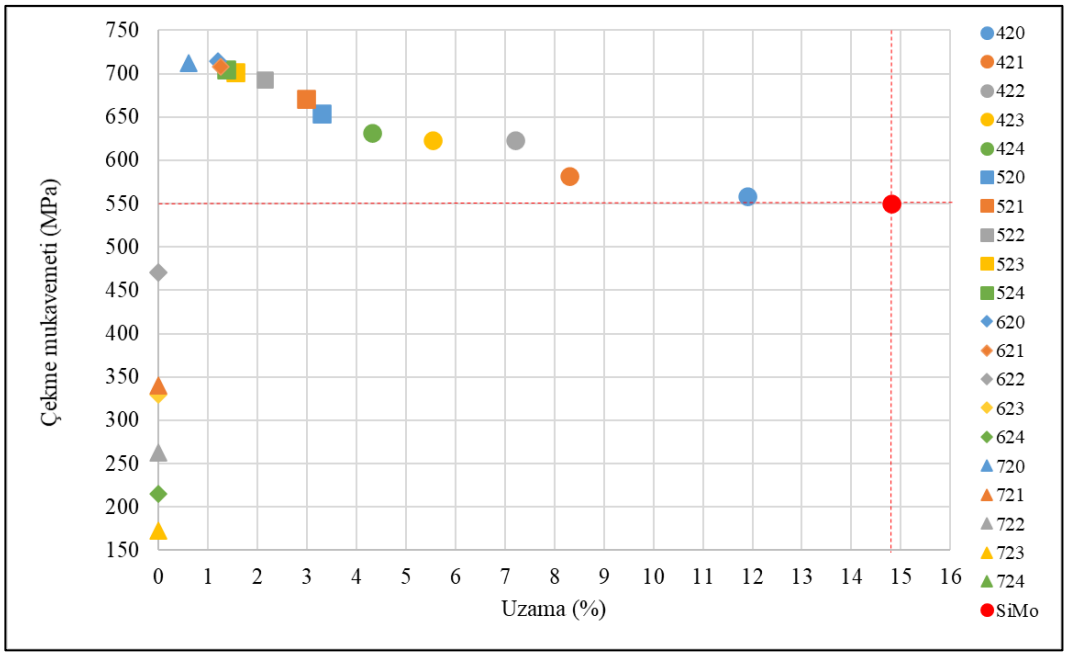
Nb ve W içeren alaşımların çekme mukavemeti ve % uzama değerlerini gösteren serpilme diyagramları sırası ile Şekil 5.202 ve Şekil 5.203'te verilmiştir. Diyagramlarda ticari SiMo alaşımına ait değerler kırmızı kesikli çizgiler ile belirtilmiştir.

Her iki alaşım grubunda aluminyum miktarındaki artış ile alaşımların çekme mukavemetlerinin artmakta olup % uzama değerleri azalmaktadır. Her iki alaşım grubunda ağ.-% 6 ve 7 Si içeren alaşımlarda çekme mukavemetleri oldukça yüksek değerlere ulaşmakta ancak alaşımların uzama değerleri % 2'yi geçmemektedir. Ayrıca silisyum ve aluminyumun arttırıldığı Nb içeren 614, 712, 713 ve 714 alaşımları ile W içeren 622, 623, 624, 721, 722, 723 ve 724 alaşımları düşük yüklerde kırılmış olup anlamlı mukavemet ve uzama değerleri göstermemektedir (Şekil 5.202 ve 5.203). Alaşımların artan silisyum miktarı ile sünek davranıştan gevrek davranışa geçmesinin temel sebebi olarak silisyum ilavesi ile ferrit kristal kafesinin düzeninin (ordering) değişmesi olarak gösterilmektedir. Yapılan çalışmalar HMK kristal kafeste çözünen silisyum ve aluminyum atomlarının artması ile ferrit fazının A2 düzeninden B2 (FeSi ve FeAl) ve $D0_3$ (Fe_3Si ve Fe_3Al) düzenine geçtiğini göstermiştir (Lacaze ve Sundman, 1991; Gonzales-Martinez ve diğ., 2018b). Kristal kafeste oluşan bu düzen değişikliği sonucunda ferrit matriksinin sertliğinin, akma gerilmesi ile çekme mukavetinin arttığını ancak uzamanın ve darbe direncini azaldığını vurgulamışlardır (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018b). Erken kırılmanın

gerçekleşmediği diğer alaşımların çekme mukavemetleri ticari SiMo alaşımının değerlerinden yüksek, % uzama değerleri ise düşüktür. SiMo alaşımına en yakın uzama değerlerine Nb içeren 410 ve W içeren 420 alaşımları sahiptir (Şekil 5.202 ve 5.203).

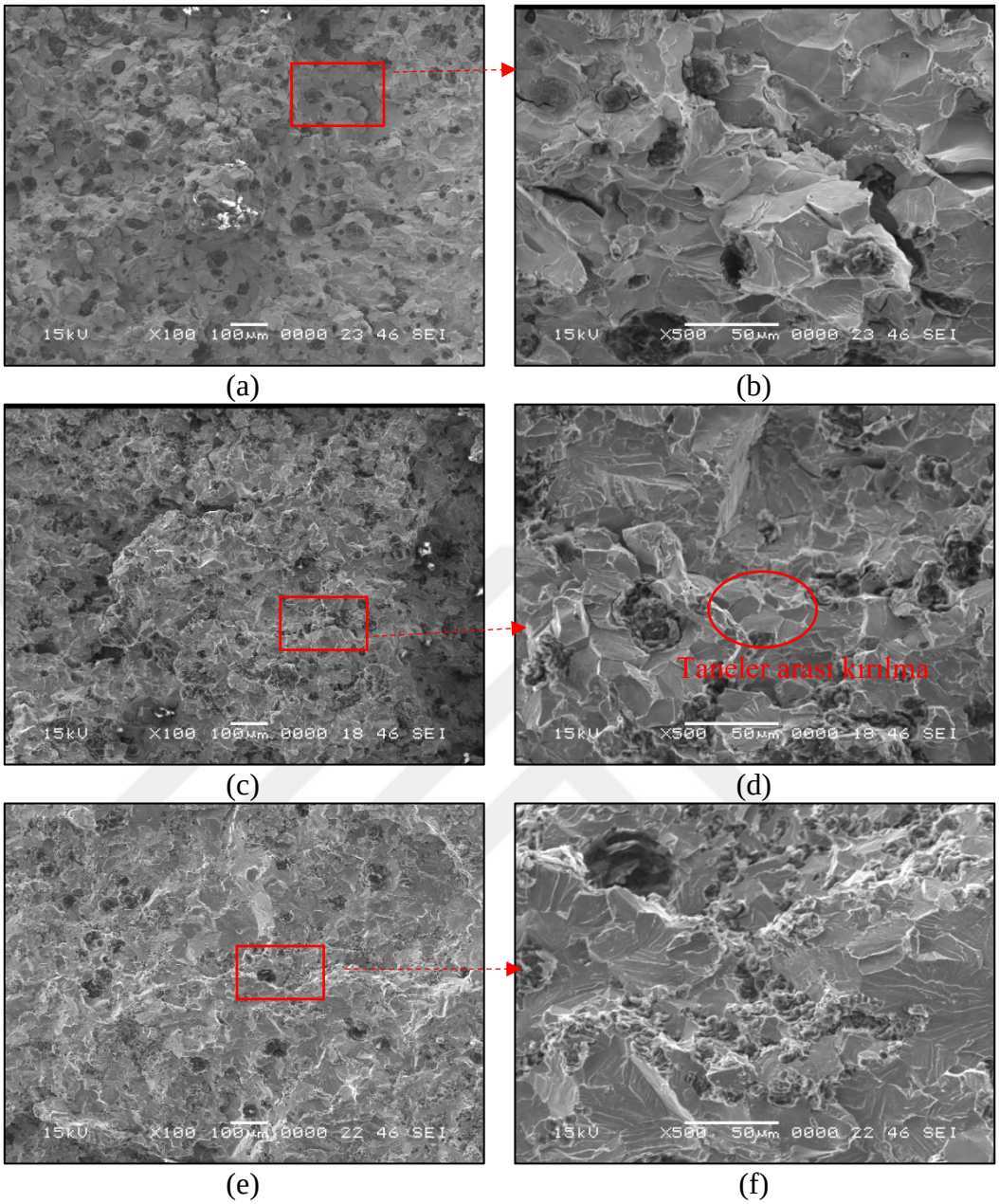


Şekil 5.202. Nb içeren alaşımların çekme mukavemeti ve uzama değerleri



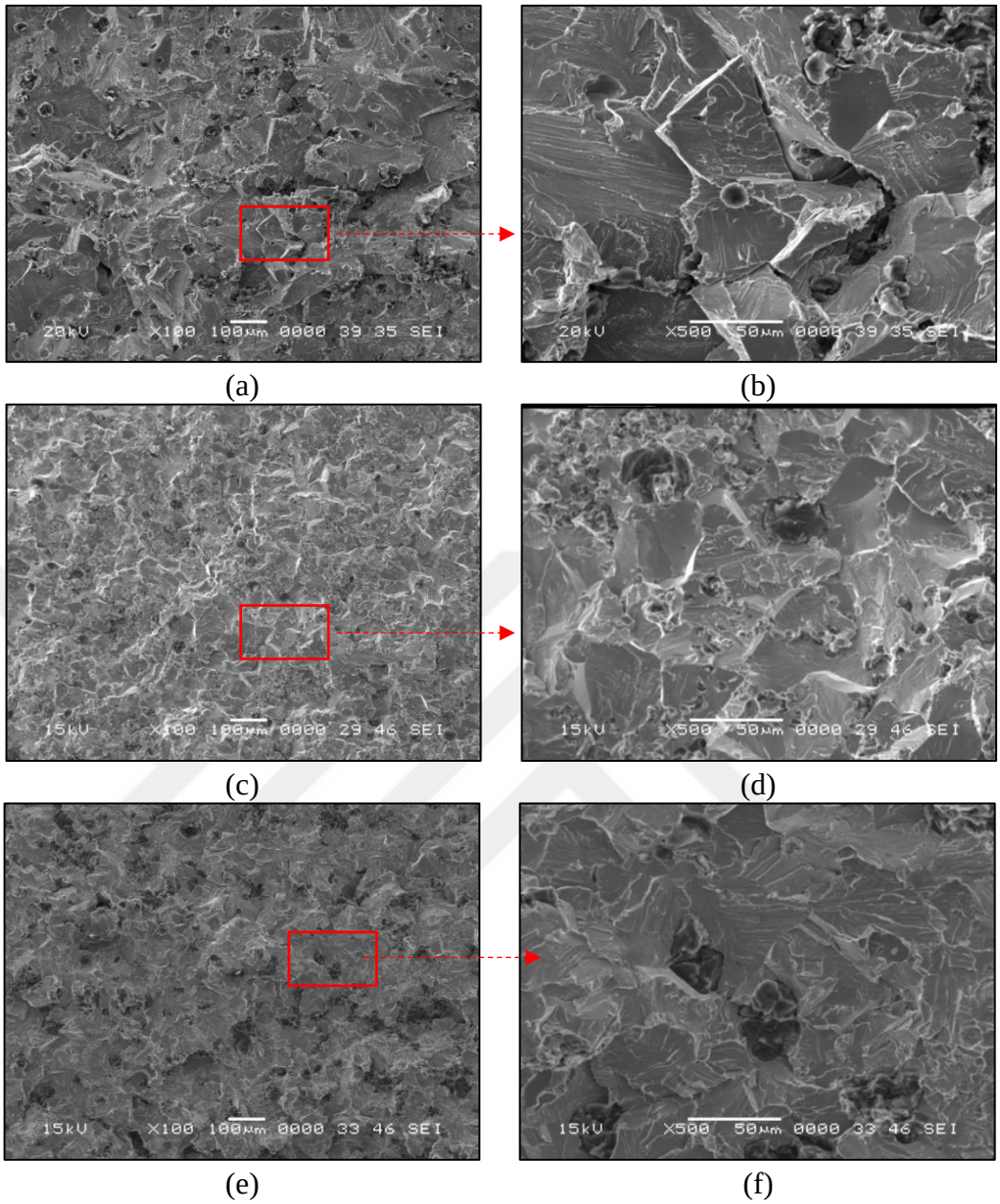
Şekil 5.203. W içeren alaşımların çekme mukavemeti ve uzama değerleri

Aluminyum miktarının alaşımların fraktografisi üzerine olan etkisi SEM çalışmaları değerlendirilmiştir. Nb içeren alaşımların arasından 410, 412 ve 414 alaşımları ile 710, 712 ve 714 alaşımları seçilmiş olup çekme testleri sonrası alaşımların kırık yüzeyleri SEM çalışmaları ile incelenmiştir. Silisyum miktarının ağ.-% 4 olduğu alaşımların kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 5.204'te verilmiştir. 410 alaşımında taneler arası kırılma baskın olmakla birlikte bazı alanlarda klivaj fasetleri de bulunmaktadır (Şekil 5.204a ve b).Aluminyum miktarının ağ.-% 2 olduğu 412 alaşımında baskın olarak taneler arası kırılma görülmektedir (Şekil 5.204c ve d). Aluminyum miktarının ağ.-% 4 olması ile 414 alaşımında baskın olarak klivaj kırılması gerçekleşmiştir (Şekil 5.204e ve f). Dökme demirlerin kırılma davranışı önemli ölçüde matriks fazı ve grafit morfolojisi tarafından kontrol edilmektedir (Liu ve diğ., 2018b; Alhussein ve diğ., 2014; Gonzalez -Martinez ve diğ., 2018; Nakayama ve diğ., 2018). Matriks fazının sahip olduğu kristal kafes türü baskın kayma sistemlerini belirlemekte olup kristal kafeste çözünen atomlar etkin kayma sistemleri üzerine etkide bulunabilmektedir (Pang ve diğ., 2017). Örneğin ferritik matrikse sahip alaşımlarda aluminyum ve silisyum ferritin kristal kafesinde çözünmekte ve HMK kristal kafesin distorsiyonuna neden olmaktadır. Bu katı ergiyiklerin miktarsal artışı ile HMK kristal kafes B2 ve $D0_3$ düzenine sahip süper kafes yapısına geçmekte ve matriks fazının plastik deformasyon kabiliyeti azalarak gevrek davranış sergilemektedir (Pang ve diğ., 2017; Franzen ve diğ., 2019). Dökme demirlerin grafit morfolojisi ise gerilme yığılmalarının oluştuğu ve çatlak çekirdeklenmesinin gerçekleştiği bölgeleri belirler. Matrikste bulunan vermiküler grafitlerin uç bölgelerinde gerilme yığılmaları artar ve bu bölgelerde çekirdeklenen çatlaklar hızlıca ilerleyerek gevrek kırılmaya neden olur (Gonzales-Martinez ve diğ., 2018b; Alhussein ve diğ., 2014; Al-Ghonamy ve diğ., 2010; Nakayama ve diğ., 2018; Sjögren ve Svensson, 2007; Liu ve diğ., 2018b). Bu etki vermiküler grafit miktarının daha fazla olduğu 414 alaşımında görülebilmektedir (Şekil 5.204e ve f).



Şekil 5.204. Çekme testi sonrası Nb içeren (a, b) 410, (c, d) 412 ve (e, f) 414 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri

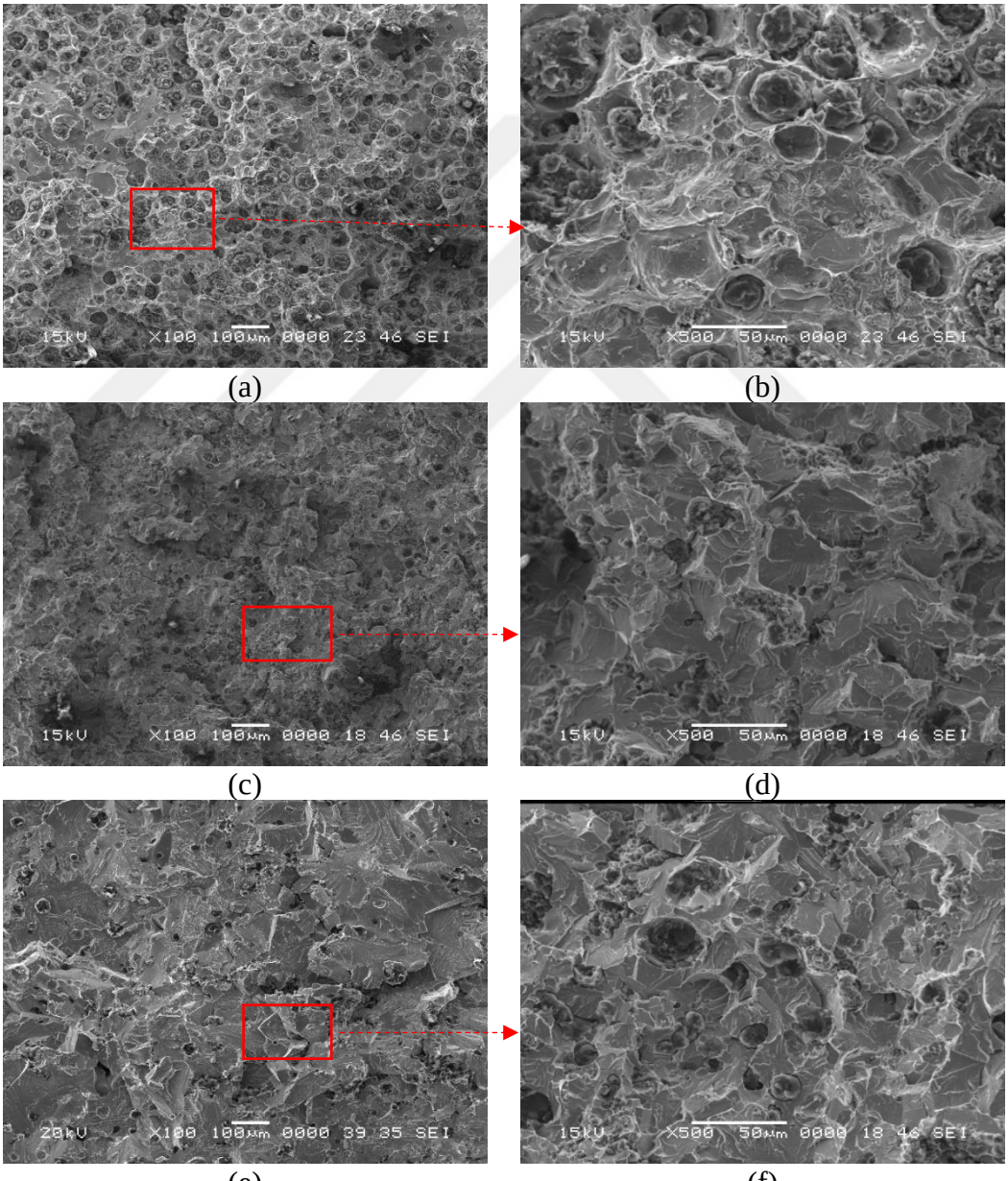
Silisyum miktarının ağ.-% 7 olduğu alaşımlarda baskın olarak klivaj kırılması görülmektedir (Şekil 5.205). Bilindiği üzere aluminyum ve silisyum ferrit kristal kafesinde çözünerek plastik deformasyon kabiliyetini azaltır. Silisyum ve aluminyumun arttığı 712 ve 714 alaşımlarında aşırı doygun ferrit fazı, kristalin en yoğun düzlemleri üzerinden düşük yükler altında kırılmıştır (Şekil 5.502 ve 5.205f).



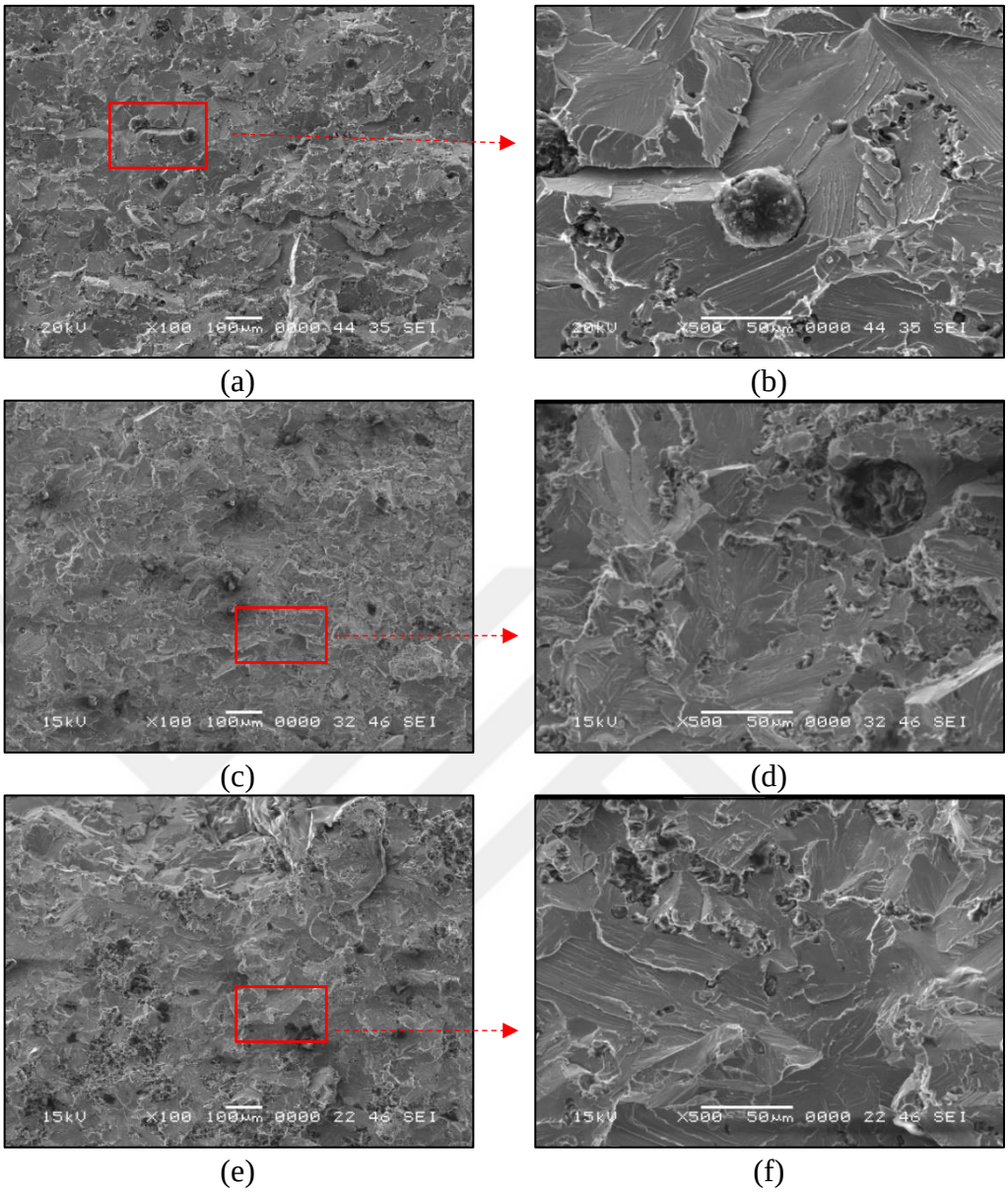
Şekil 5.205. Çekme testi sonrası Nb içeren (a, b) 710, (c, d) 712 ve (e, f) 714 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri

W içeren alaşımların kırık yüzey incelemeleri 420, 422 ve 424 alaşımları ile 720, 722 ve 724 alaşımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Silisyum miktarının ağ.-% 4 olduğu alaşımların kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 5.206'da verilmiştir. Kırık yüzey görüntülerinde aluminyum miktarının artışı ile sünek kırılma morfolojisinin değiştiği ve 424 alaşımında taneler arası kırılmanın gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.206). Silisyum miktarının ağ.-% 7 olduğu alaşımların kırık yüzey görüntülerinde ise baskın kırılma morfolojisin klivaj kırılması olduğu görülmektedir (Şekil 5.207). Bu alaşımlarda silisyum tarafından aşırı doygun olan

ferritik matriksin kırılma morfolojisinin aluminyum ilavesi ile değişmemekte (Şekil 5.207) ancak alaşımların kırıldığı gerilme değerleri oldukça azalmaktadır (Şekil 5.203). Aluminyum ilavesinin mekanik özelliklere etkisinin incelendiği bu çalışmada elde edilen deneysel verilerin JMat-Pro yazılımı kullanılarak hesaplananlar ile uyum göstermediği görülmektedir. Hesaplamalar aluminyum miktarındaki artışın çekme mukavemeti ve uzama değerleri üzerine bir etkisi olmadığını, alaşımların ortalama olarak benzer çekme mukavemeti ve uzama değerlerine sahip olacağını göstermiştir (Şekil 5.147).



Şekil 5.206. Çekme testi sonrası W içeren (a, b) 420, (c, d) 422 ve (e, f) 424 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri

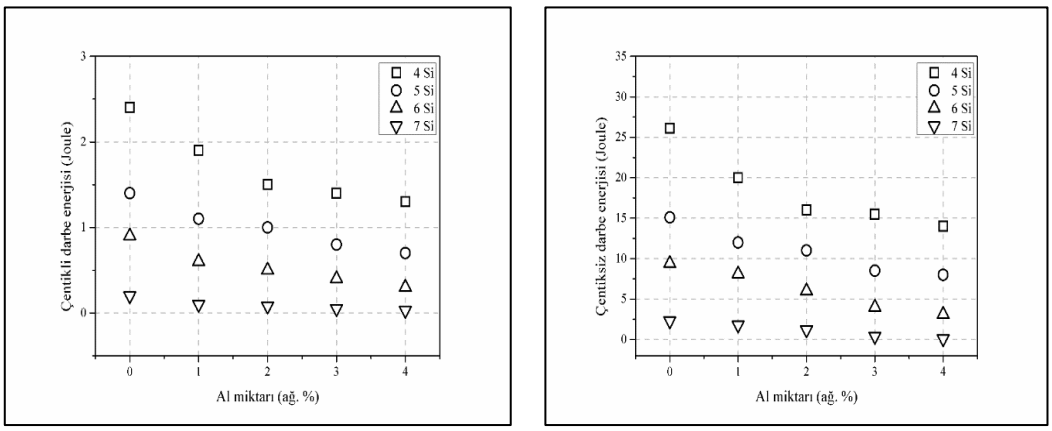


Şekil 5.207. Çekme testi sonrası W içeren (a, b) 720, (c, d) 722 ve (e, f) 724 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri

Tez çalışması kapsamında, alaşımların darbe sırasında sönümlediği enerjinin belirlenebilmesi için alaşımlara oda sıcaklığında çentikli ve çentiksiz darbe testleri uygulanmıştır. Nb içeren alaşımlara ait darbe enerjisi değerleri Şekil 5.208'de verilmiştir. Alaşımların çentikli darbe değerleri 0 – 3 J arasında değişmekte olup silisyum ve aluminyum miktarının artması ile azalmaktadır (Şekil 5.208a). Silisyum miktarının ağ.-% 7 olduğu alaşımların çentikli darbe enerjileri "0" civarında olup, alaşımların darbe sırasında enerji sönümleyemediği görülmektedir (Şekil 5.208a). Çentiksiz darbe testi sonuçlarında absorblanan enerji miktarı da silisyum ve

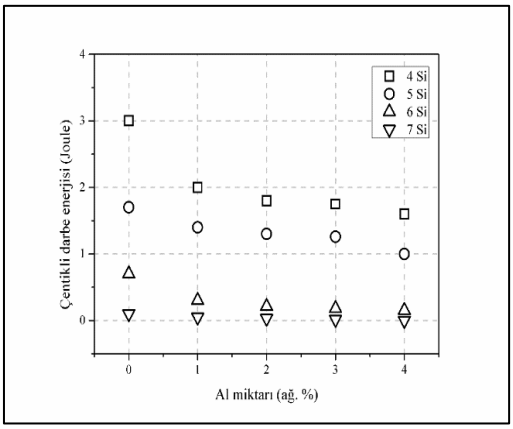
aluminyum miktarındaki artış ile azalmaktadır. Absorblanan enerji miktarı en yüksek 27 J değerinde iken ağ.-% 7 Si ve 4 Al içeren alaşımda bu değer sıfıra düşmüştür. Daha önce belirtildiği gibi, katı ergiyik olan silisyum ve aluminyum ferrit kristal kafesin distorsiyonuna neden olarak plastik şekil değiştirme kabiliyeti ve dolayısıyla darbe sırasında sönümlediği enerji miktarı azaltmaktadır (Gonzales-Martinez ve diğ. 2018b; Lacaze ve Sundman, 1991). W içeren alaşımlara ait darbe enerjisi değerleri Şekil 5.209'da verilmiştir. Alaşımların çentikli ve çentiksiz darbe enerjileri Nb alaşımlarına benzer şekilde silisyum ve aluminyum miktarının artması ile azalmaktadır. Çentikli darbe enerjileri 0-3 J arasında değişmekte olup ağ.-% 7 Si içeren alaşımların çentikli darbe enerjileri sıfırdır (Şekil 5.209a). Çentiksiz darbe enerjileri ise anlamlı değerlere sahip olup en yüksek değer 33 J'dür. Ancak silisyum ve aluminyum miktarlarının artması sonucu sönümlenebilen darbe enerjisi 2 J değerine düşmüştür (Şekil 5.209b)

Tez çalışması kapsamında geliştirilen alaşımların çekme mukavemetleri SiMo alaşımından yüksek ancak çentikli darbe enerjileri SiMo alaşımından düşüktür (Şekil 5.77). Alaşımlar diğer ticari sünek dökme demirler ile karşılaştırıldığında, artan çekme mukavemeti ile darbe enerjisindeki azalmanın benzer aralıkta olduğu görülmektedir (Şekil 5.77).

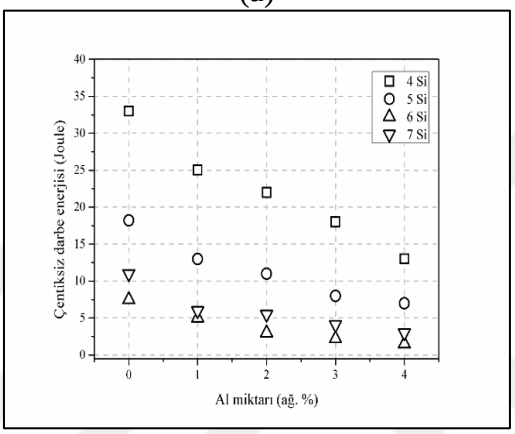


(a) (b)

Şekil 5.208. Nb içeren alaşımların (a) çentikli ve (b) çentiksiz darbe enerjilerinin aluminyum miktarına göre değişimi



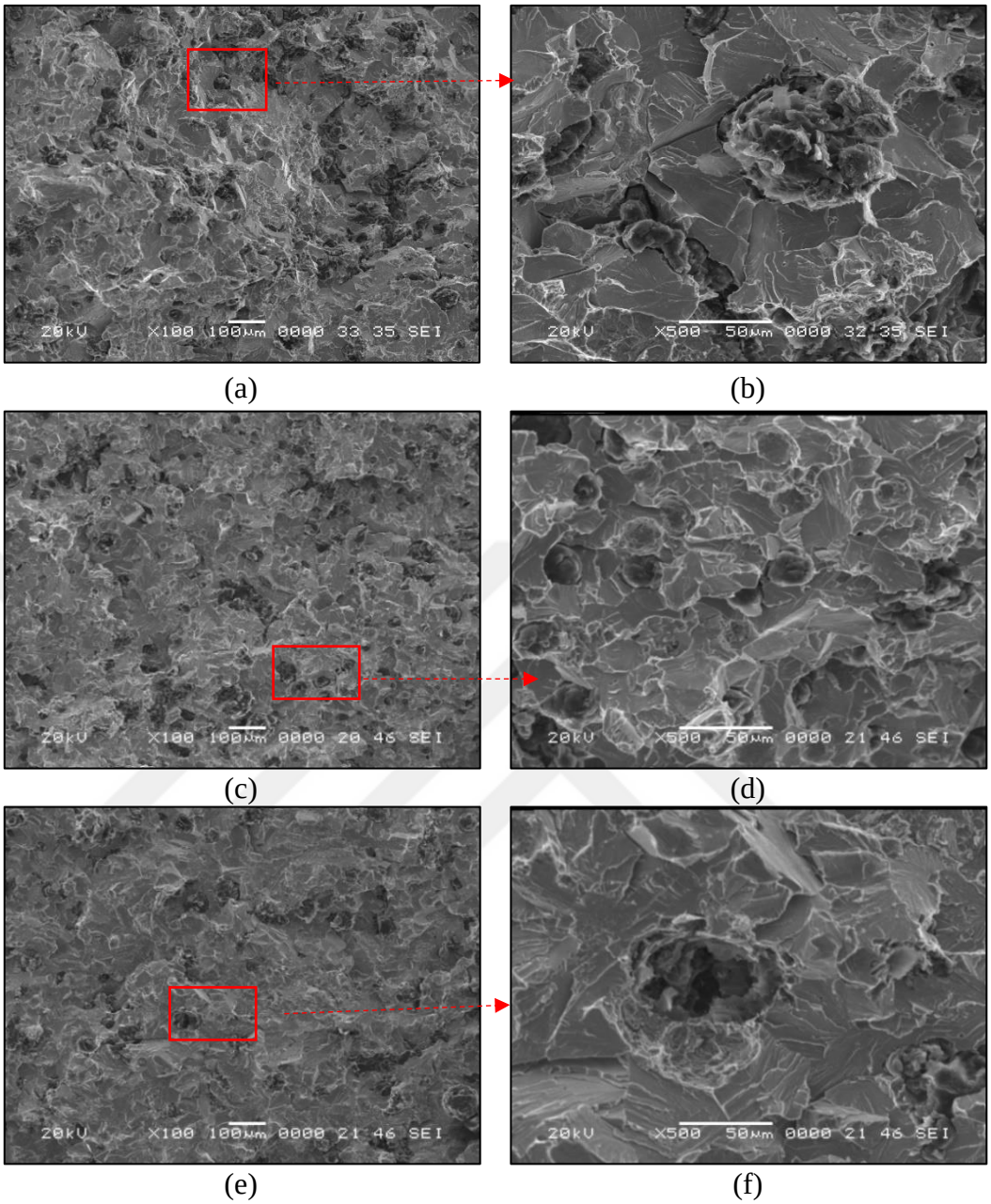
(a)



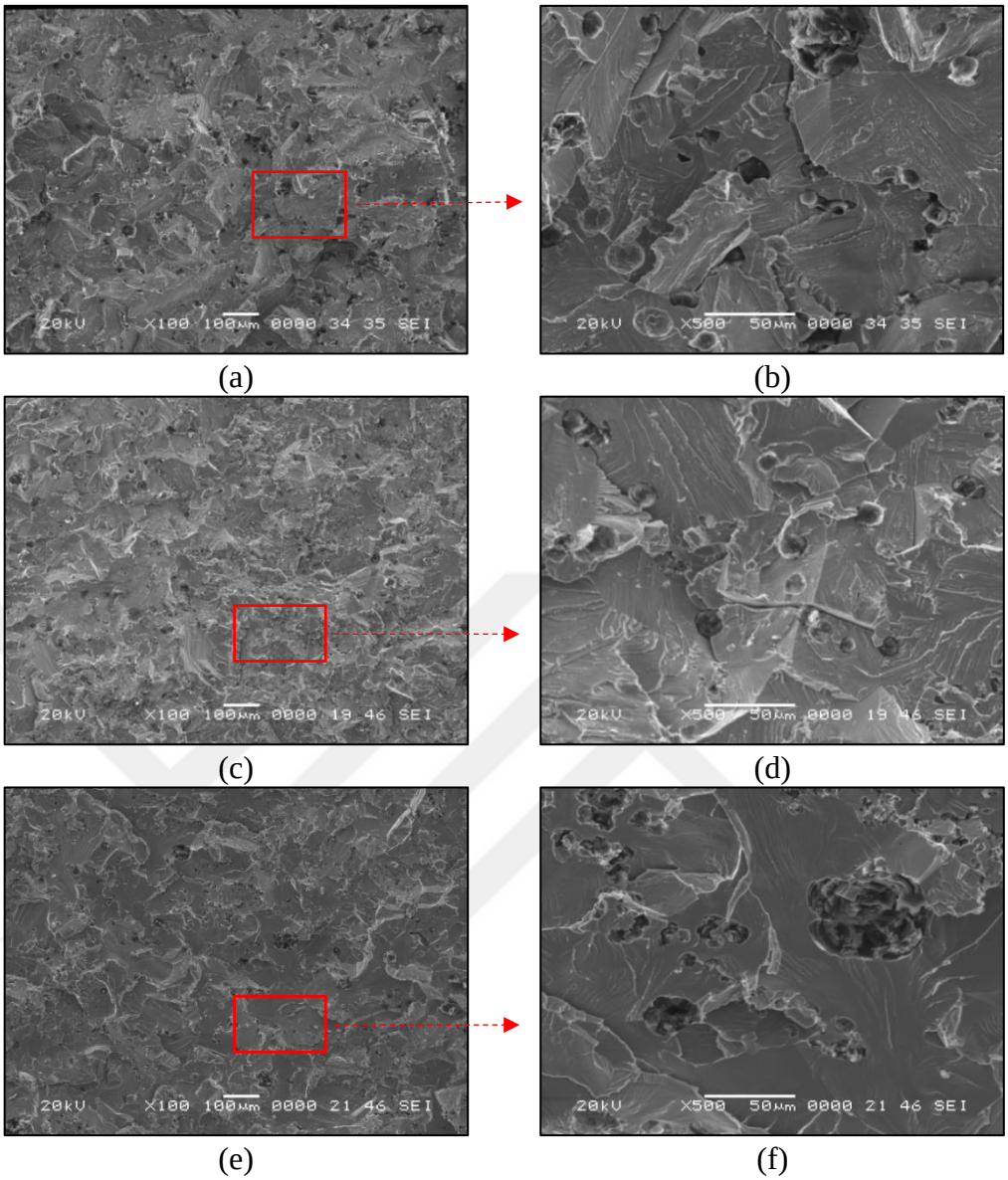
(b)

Şekil 5.209. W içeren alaşımların (a) çentikli ve (b) çentiksiz darbe enerjilerinin aluminyum miktarına göre değişimi

Tez çalışması kapsamında geliştirilen alaşımların çentiksiz darbe testleri sonrası elde edilen kırık yüzeyleri SEM çalışmaları ile incelenmiştir. Aluminyum miktarının kırılma morfolojisine etkisinin belirlenebilmesi için Nb içeren alaşımlardan 410, 412 ve 414 alaşımları ile 710, 712 ve 714 alaşımları seçilmiş olup kırık yüzey görüntüleri sırası ile Şekil 5.210 ve Şekil 5.211'de verilmiştir. Silisyum miktarının ağ.-% 4 olduğu alaşım grubunda 410 ve 412 taneler arası kırılma morfolojisine sahip iken aluminyum miktarının ağ.-% 4 olduğu 414 alaşımında klivaj kırılması baskın hale gelmiştir (Şekil 5.210). Silisyum miktarının maksimum değere ulaştığı 710, 712 ve 714 alaşımların hepsinde baskın olarak klivaj kırılması görülmektedir.



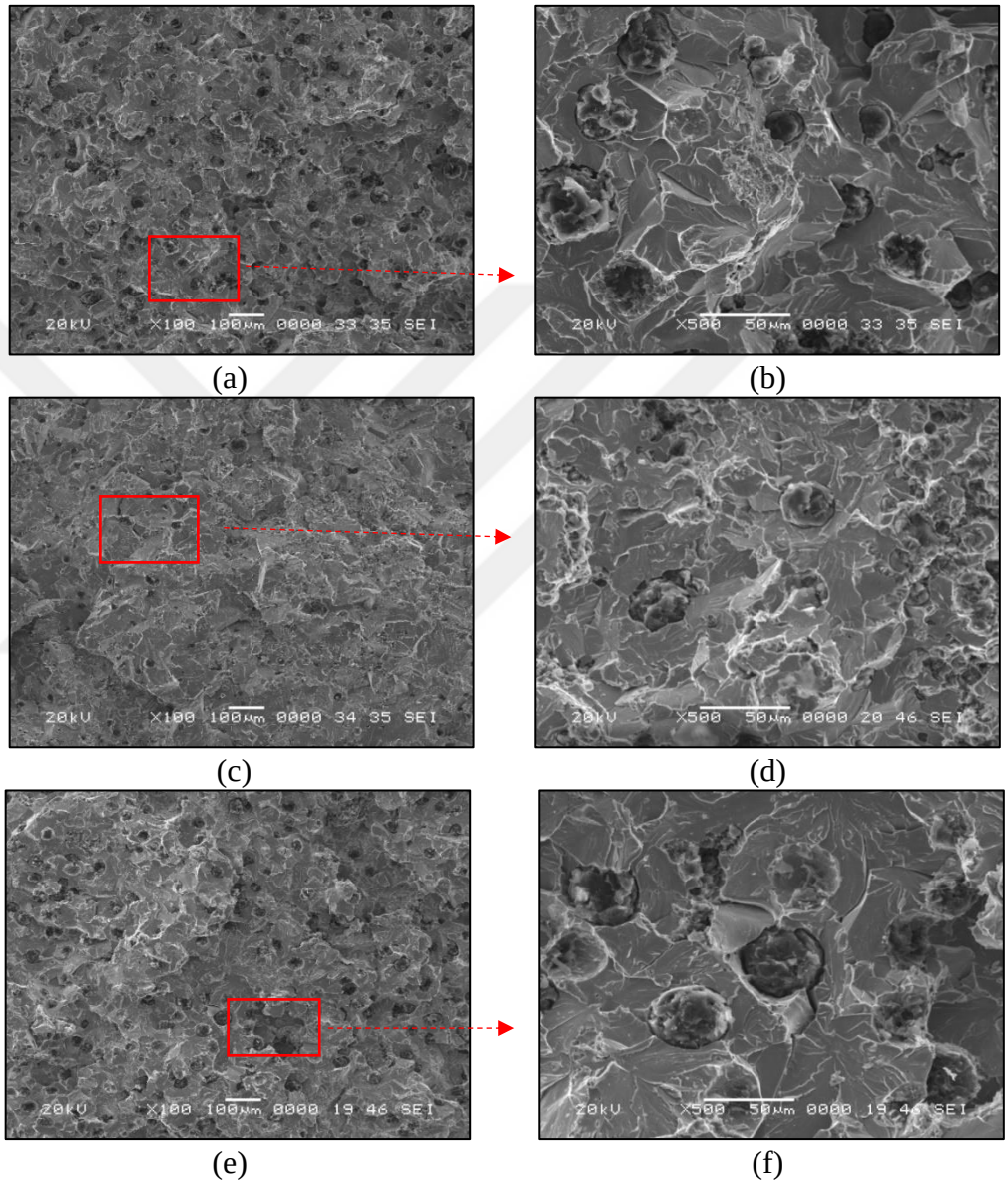
Şekil 5.210. Çentiksiz darbe testi sonrası Nb içeren (a, b) 410, (c, d) 412 ve (e, f) 414 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri



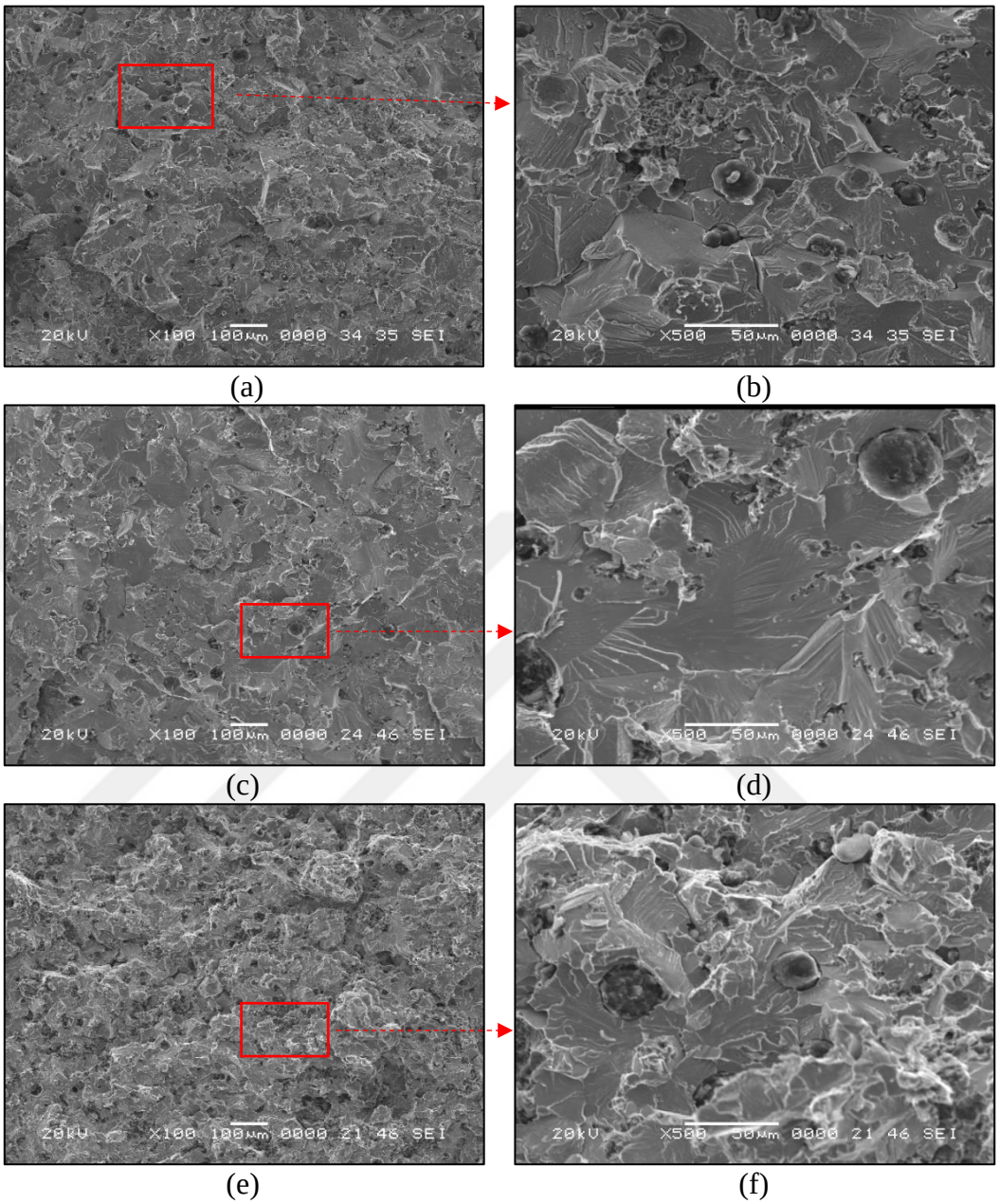
Şekil 5.211. Çentiksiz darbe testi sonrası Nb içeren (a, b) 710, (c, d) 712 ve (e, f) 714 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri

W içeren alaşımlardan 420, 422 ve 424 alaşımları ile 720, 722 ve 724 alaşımları seçilmiş olup kırık yüzey görüntüleri sırası ile Şekil 5.212 ve Şekil 5.213'te verilmiştir. Silisyum miktarının ağ.-% 4 olduğu alaşım grubunda 420 taneler arası kırılma gerçekleşirken aluminyum miktarının artışı ile ve 422 ve 424 alaşımları kırık yüzeylerinde klivaj kırılmasına ait yapılar görülmektedir (Şekil 5.212). Ayrıca grafit matriks arayüzeyi boyunca mikro çatlaklar büyümüş ve arayüzeylerde ayrılmalar gerçekleşmiştir (Şekil 5.212e ve f). Bilindiği üzere dislokasyon hareketleri grafitler boyunca engellenmektedir ve aluminyumun negatif segragasyonu ile grafit nodülleri etrafında miktarının artması, ferrit matriksin grafit nodülleri boyunca daha gevrek

davranmasına neden olmaktadır. Bu iki faktörün bir araya gelmesi ile, mikro çatlaklar ferrit-grafit arayüzeyinde çekirdeklenip büyümektedir (Franzen ve diğ., 2019; Lekakh ve diğ., 2012). Silisyum miktarının maksimum değere ulaştığı 720, 722 ve 724 alaşımlarda aşırı doygun ferritik matrikste klivaj kırılmasının gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.213).



Şekil 5.212. Çentiksiz darbe testi sonrası W içeren (a, b) 420, (c, d) 422 ve (e, f) 424 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri



Şekil 5.213. Çentiksiz darbe testi sonrası W içeren (a, b) 720, (c, d) 722 ve (e, f) 724 alaşımlarının kopma yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri

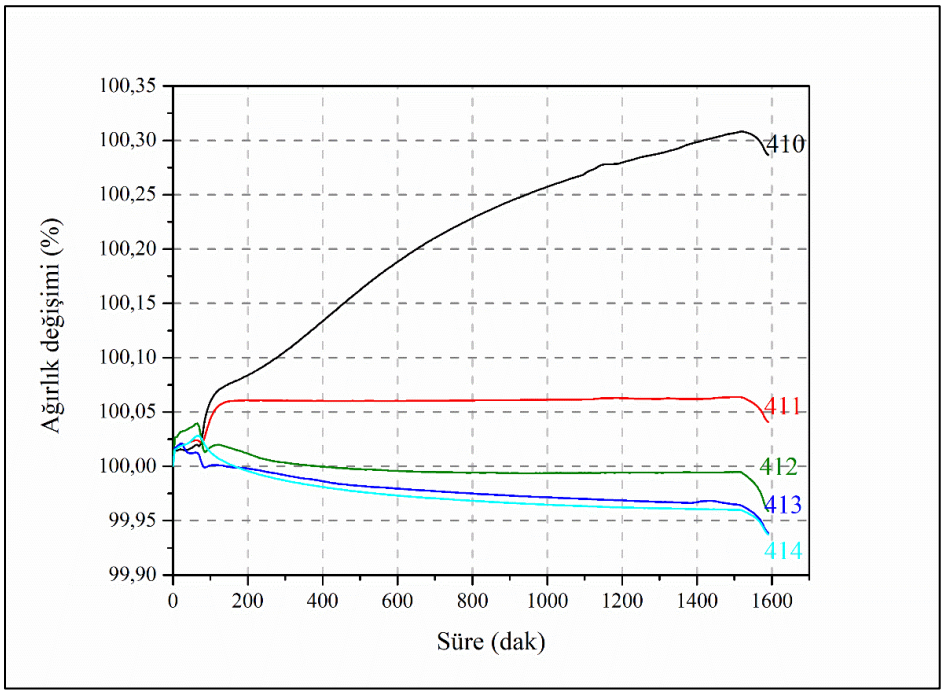
5.5.2.4. Oksidasyon davranışlarının belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında aluminyum modifikasyonunun egzoz manifoldu olarak geliştirilen alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon davranışları üzerine olan etkisi incelenmiştir. Alaşımların hava ve egzoz gazı bileşimine benzer bir karışım gazı (% 9 CO_2, % 4 O_2, 40 ppm C_3H_8, 100 ppm CO, balans N_2) atmosferinde gösterdikleri

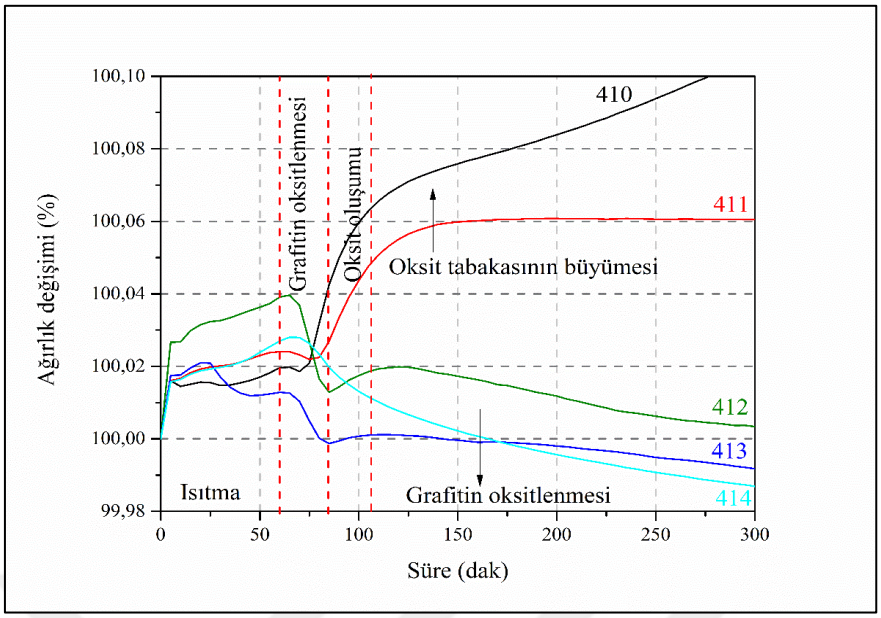
oksidasyon davranışları ağırlık değişimi, kesit ve yüzey karakterizasyon çalışmaları ile değerlendirilmiştir.

Öncelikle aluminyum ilavesinin alaşımların oksidasyon kinetiği üzerine olan etkisi TGA ile gerçekleştirilen testler ile ağırlık değişimi üzerinden incelenmiştir. Bu amaçla silisyum miktarının ağ.-% 4 olduğu Nb içeren alaşımlar seçilmiş ve testler hava ortamında 800 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Bölüm 5.4.2.4' te aktarılan çalışmalar sonucunda oksidasyon kinetiğinin 800 °C sıcaklıkta yapılan test ile daha net anlaşıldığı belirlenmiş olup bu sıcaklık TGA ile gerçekleştirilen oksidasyon testlerinde referans sıcaklık olarak seçilmiştir. Testler sonrasında süreye bağlı olarak gerçekleşen ağırlık değişimini gösteren eğriler elde edilmiş ve Şekil 5.214'te verilmiştir. Eğrilerde ilk 120 dakika içinde ağırlık artışında lineer bir artış gözlenmekte olup bu süreden sonra oksidasyon hızı parabolik olarak değişmektedir. Eğriler genel olarak aluminyum miktarının artması ile oksidasyon hızının yavaşladığını ve test sonunda oluşan ağırlık artışının azaldığını göstermektedir (Şekil 5.214). Elde edilen eğrilerin ilk 300 dakikası detaylı olarak Şekil 5.215'te verilmiştir. Testlerde ilk 60 dakika test düzeneğinin ısıtılması ile geçmekte ve bu sürede artan sıcaklık ile alaşımlarda oksidasyon başlatmaktadır. Yaklaşık olarak 60 ile 80 dakika arasında oksidasyon sonucu alaşımlarda ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Yapılan çalışmalar bu ağırlık kabının grafitlerin oksitlenmesi neticesinde oluştuğunu göstermiştir (Ebel ve diğ., 2018). Oluşan ağırlık kaybının aluminyum miktarının arttığı 413 ve 414 alaşımlarında daha fazla olduğu görülmektedir. Ferritik matrikste çözünen aluminyum metal matriksin oksidasyonunu yavaşlatmaktadır. Bu nedenle grafitlerin oksidasyonu sırasında bu alaşımların matriksi diğer alaşımlara göre daha az oksitlenmektedir. Aluminyum miktarının artması ile grafitlerin oksidasyonu nedenli oluşan ağırlık kaybı metal matriksin oksitlenmesi ile oluşan ağırlık artışından daha fazla olmaktadır (Şekil 5.215). Eğrilerde 80 dakikadan sonra hızlı ağırlık artışı görülmektedir. Aluminyum içermeyen 410 alaşımında bu ağırlık artışı, aluminyum içerenlere göre yüksek seviyededir. Alaşımların aluminyum miktarının artması bu süreçte görülen ağırlık artışını azaltmaktadır. Oluşan bu hızlı ağırlık artışının, metal matriksin oksitlenmesi sırasında hızlı büyüyen demir oksit nodüllerinin tüm yüzeyde çekirdeklenmesi ve yan yüzeyleri boyunca büyümesinden kaynaklanmaktadır (Ebel ve diğ., 2018).

Alaşımlarda silisyum ve aluminyum miktarının artması sonucu bu ağırlık artış kinetiğinin azaldığı görülmektedir (Şekil 5.81, Şekil 5.214). Ani ağırlık artışından sonra eğrilerin eğiminde azalma olmakta ve ağırlık artışı parabolik olarak devam etmektedir. Bu süreçte büyüyen oksit nodülleri birleşerek tüm yüzeyi kaplayan oksit tabakasını oluşturmaktadır. Oksit tabakasının yüzeyi kaplaması ile oksitleyici bileşenlerin difüzyonu azalmakta ve metal matriksin oksidasyonundan kaynaklı ağırlık artış hızını azalmaktadır (Ebel ve diğ., 2018). Matriks fazında çözünen aluminyum miktarının artması demir oksit formlarının yanında aluminyumca zengin koruyucu oksit formlarının ($AlFeO_4$ ya da Al_2O_3) oluşmasını destekleyerek oksidasyon kinetiğinin azalmasını sağlamaktadır (Kiani Rashid ve Edmonds, 2004; Tomaszewicz ve Wallwork, 1983; Prescott ve Graham, 1992). Aluminyumum miktarının artması sonucu aluminyumca zengin oksit formu ve yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığı ile morfolojik özellikleri değişmektedir (Ibrahim ve diğ., 2017b; Tomaszewicz ve Wallwork, 1983). Yapılan bir çalışmada ağ.-% 2,4 ile 6,9 arasında aluminyum içeren alaşımlarda dış oksit tabakasında demir oksitler ile Al_2O_3 oksit formunun birlikte oluştuğu, 6,9 değerinden sonra yüzeyde tamamen koruyucu Al_2O_3 tabakasının oluştuğu gösterilmiştir (Tomaszewicz ve Wallwork, 1983).



Şekil 5.214. Nb içeren alaşımlarının 800 °C sıcaklıkta 24 saat oksidasyon testinde elde edilen TGA eğrileri



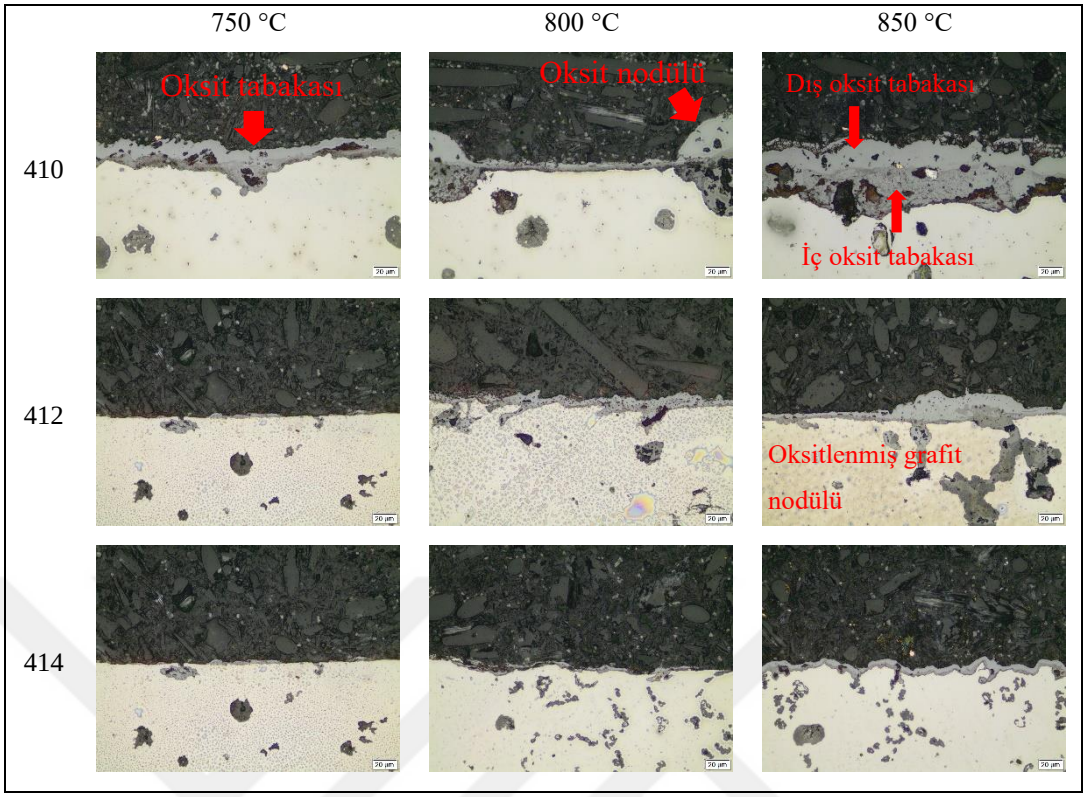
Şekil 5.215. Nb içeren alaşımların hava atmosferinde 800 °C sıcaklıkta oksidasyonu sırasında oluşan evrelerin gösterimi

Tez çalışması kapsamında ısıl işlem fırını kullanılarak tüm alaşımlara hava atmosferinde 24 saat boyunca üç farklı sıcaklıkta (750 °C, 800 °C ve 850 °C) oksidasyon testleri uygulanmıştır. Oksidasyon testleri sonrası alaşımların kesitleri IM ve SEM/EDS çalışmaları incelenmiş aluminyum ilavesinin oksidasyon tabakasının kalınlığı, morfolojisi ve kimyasal kompozisyonu üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Ayrıca alaşımların yüzeylerinde oluaşn oksit tabakalarının içerdiği oksit bileşenler XRD çalışmaları ile analiz edilmiştir.

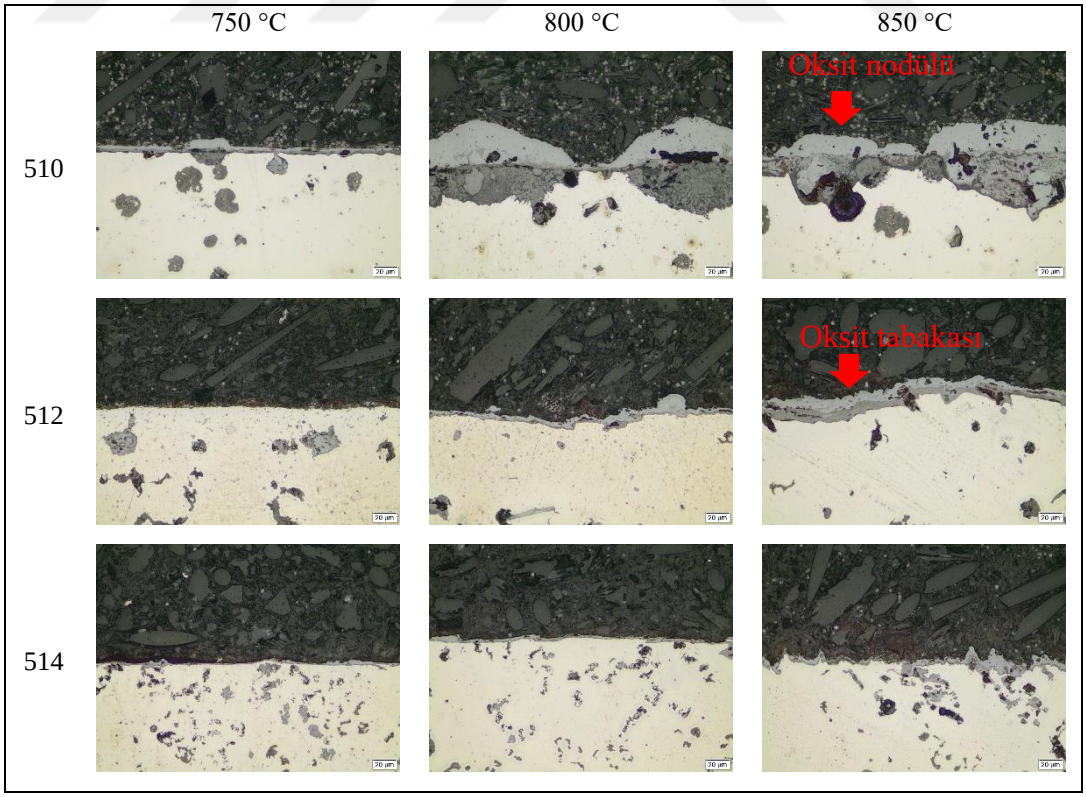
Silisyum miktarının ağ.-% 4, 5, 6 ve 7 olduğu Nb içeren alaşımların IM kesit görüntüleri sırası ile Şekil 5.216, Şekil 5.217, Şekil 5.218 ve Şekil 5.219' da verilmiştir. Silisyum miktarının değişmediği alaşım gruplarında aluminyum ilavesinin oksit tabakasına olan etkisi aluminyum içermeyen ile ağ.-% 2 ve 4 aluminyum içeren alaşımlar üzerinden değerlendirilmiştir. Ayrıca sıcaklığın oksit tabakasının özellikleri üzerine olan etkisinin değerlendirilebilmesi için şekillerde üç sıcaklığa ait kesit görüntülerinin verildiği bir matriks oluşturulmuştur. Testler sonrası elde edilen oksit tabakalarına ait kalınlık değerleri Tablo 5.46'da verilmiştir. Aluminyum ilavesinin oksidasyon tabakasının kalınlığı üzerine olan etkisi incelendiğinde tüm alaşımlarda aluminyum miktarının artması ile oksit tabakasının kalınlığının azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda silisyum miktarındaki artış da yüzeyde oluşan oksit tabakasının incelmesini sağlamıştır (Tablo 5.46). Yapılan

çalışmalar aluminyum ve silisyumun alaşımların oksidasyon davranışı üzerine benzer etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Tez çalışması kapsamında silisyumun alaşımların oksidasyon davranışı üzerine etkisi Bölüm 5.4.2.4' te detaylı olarak değerlendirilmiştir. Ibrahim ve diğerleri (2017b) yaptıkları çalışmada düşük aluminyum seviyelerinde alaşım yüzeyinde baskın olarak demir oksit formlarının yer aldığı kalın oksit tabakalarının oluştuğunu, aluminyum ilavesi ile $AlFeO_3$ formunun yer alarak tabaka kalınlığının azalmaya başladığını ve Al_2O_3 formunun oluşması ile demir oksit formlarının yer almadığı ince bir oksit tabakasının oluştuğunu göstermişlerdir (Ibrahim ve diğ., 2017b). Bilindiği üzere koruyucu oksit tabakaları oksijen ve demir iyonlarının difüzyonuna karşı bariyer oluşturmakta ve bu nedenle yüzeyde demir oksit tabakalarının büyüme hızını yavaşlatmaktadır (Ibrahim ve diğ., 2017a; Ibrahim ve diğ., 2017b; Liu ve diğ., 2013; Tholence ve Norell, 2008; Mendez ve diğ., 2019; Ekström ve diğ., 2013).

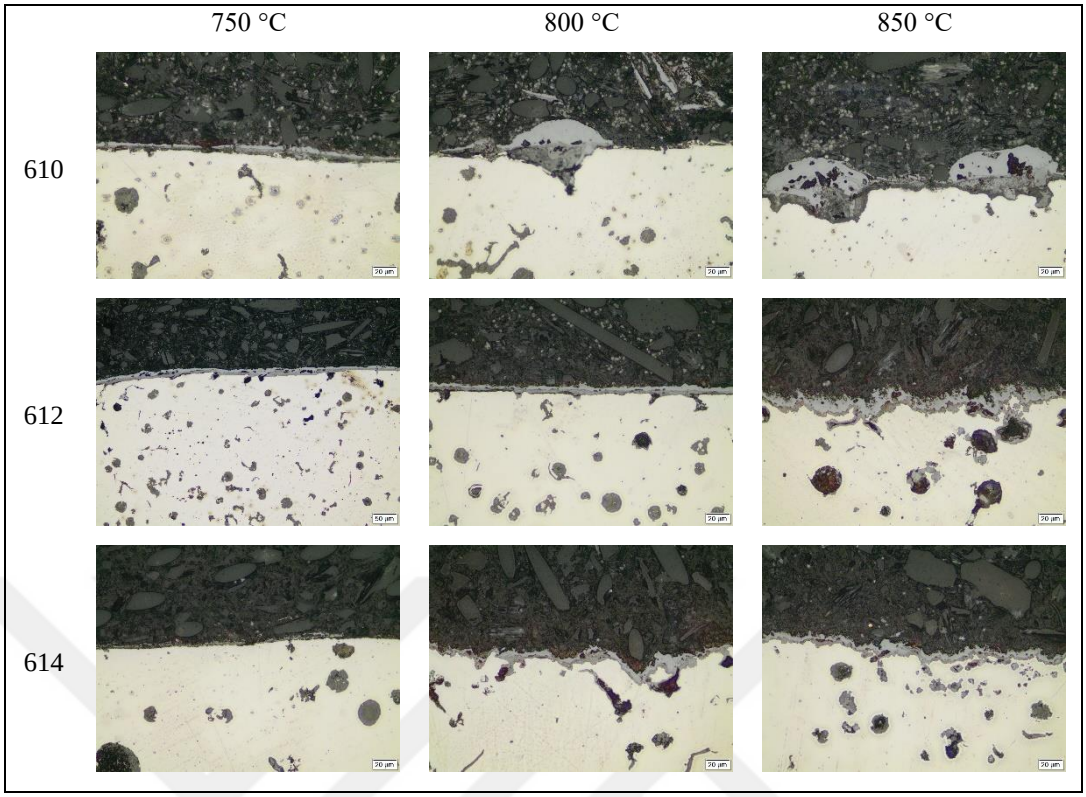
Sıcaklık artışının ise daha kalın oksit tabakası oluşumuna neden olduğu görülmektedir (Tablo 5.46). Sıcaklık artışı ile beraber oksitleyici bileşenlerin difüzyon hızının artması yüksek sıcaklıklarda oksidasyonun artmasına neden olmaktadır (Ebel ve diğ., 2018). Ayrıca sıcaklık artışı ile birlikte grafit oksidasyonu artmakta ve oksidasyon grafit nodülleri boyunca oksit tabakasının altından metal matrikse ilerlemektedir (Ebel ve diğ., 2018; Mendez ve diğ., 2019). Oksit tabakalarının morfolojileri incelendiğinde oksit tabakalarının farklı kontrasta sahip iç ve dış katmanlardan oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.216). Bilindiği üzere iç tabaka oksijenin içeri hareketiyle oluşur ve içeri doğru büyüyen bu katman grafiti ve karbür fazlarını kapsar. Dış tabaka ise demirin dışarı doğru difüzyonu sonucu oluşur (Ekström ve diğ., 2013). Aluminyum miktarının artması ile tabaka kalınlığı azalmakta olup tüm alaşımlarda ve tüm sıcaklıklarda oksit tabakaları iç ve dış katmandan oluşmaktadır (Şekil 5.216, 5.217, 5.218 ve 5.219). Ayrıca oksit tabakasında özellikle grafit nodülleri etrafında büyüyen oksit nodülleri oluşabilmektedir (Şekil 5.216). Oksit tabakasının çekirdeklenmesi ile oluşan bu nodüller grafitler etrafında hızlıca büyüyebilmektedir (Liu ve diğ., 2013). Alaşımlarda aluminyum miktarının artması sonucu bu oksit nodüllerinin oluşmadığı görülmektedir.



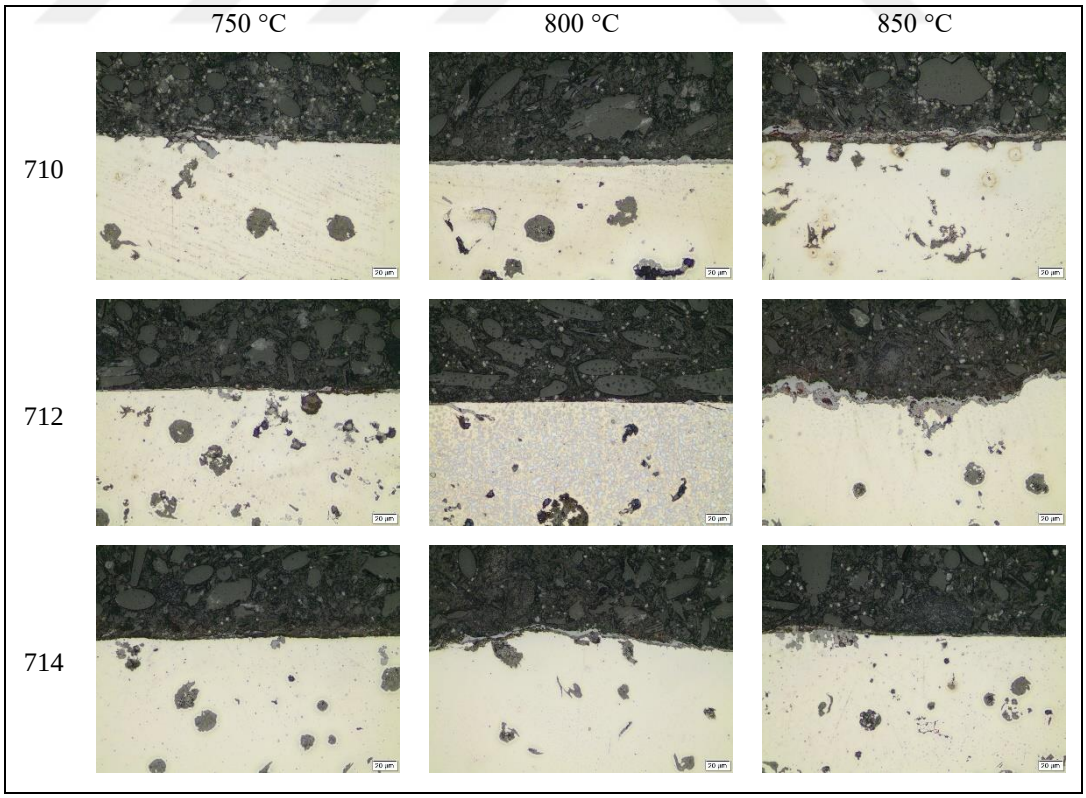
Şekil 5.216. Nb içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri



Şekil 5.217. Nb içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri



Şekil 5.218. Nb içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri



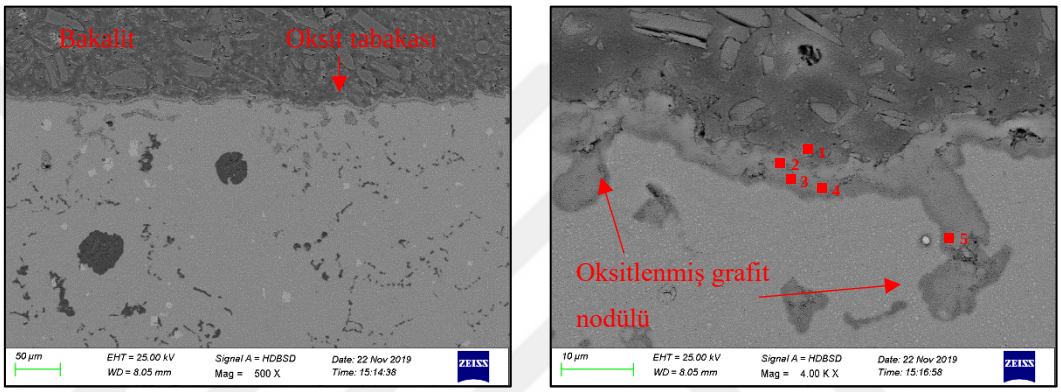
Şekil 5.219. Nb içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri

Tablo 5.46. Nb içeren alaşımlara ait sıcaklık ile değişen oksit tabakası kalınlığı (µm)

Alaşım	750 °C	800 °C	850 °C
410	25,2 ± 3,1	45,5 ± 5,0	60,7 ± 5,2
411	10,5 ± 2,0	30,7 ± 3,6	40,6 ± 5,5
412	7,9 ± 2,7	10,6 ± 2,5	25,8 ± 2,4
413	5,7 ± 1,5	8,6 ± 2,7	19,3 ± 2,5
414	3,1 ± 1,1	5,1 ± 2,6	10,6 ± 3,6
510	12,7 ± 2,9	40,9 ± 5,8	55,1 ± 5,0
511	10,1 ± 2,0	22,6 ± 2,1	35,3 ± 5,8
512	5,3 ± 1,7	7,2 ± 2,7	22,8 ± 2,2
513	4,4 ± 0,5	6,7 ± 0,5	15,6 ± 2,4
514	2,7 ± 0,5	4,9 ± 0,5	10,1 ± 1,2
610	10,7 ± 3,0	37,4 ± 5,6	48,9 ± 5,3
611	6,3 ± 0,5	19,1 ± 2,0	29,4 ± 2,5
612	4,8 ± 0,5	5,5 ± 0,5	17,2 ± 2,3
613	3,3 ± 0,2	4,5 ± 0,2	14,7 ± 2,8
614	2,9 ± 0,2	4,2 ± 0,3	10,9 ± 2,2
710	8,7 ± 1,0	30,9 ± 2,4	40,2 ± 5,0
711	5,4 ± 0,5	16,2 ± 1,5	21,1 ± 2,7
712	2,5 ± 0,2	4,8 ± 0,2	14,2 ± 1,6
713	2,5 ± 0,2	3,4 ± 0,2	8,2 ± 1,8
714	1,6 ± 0,2	2,3 ± 0,2	7,6 ± 0,5

Sıcaklığın aluminyum içeren alaşımın oksidasyon tabakası üzerine olan etkisi SEM/EDS çalışmaları ile de değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında 414 alaşımı seçilmiş ve 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda hava ortamında 24 saat yapılan oksidasyon testleri sonrası kesitler SEM/EDS çalışmaları ile incelenmiştir. EDS analizleri oksit tabakasının yüzeyinden metal matrikse doğru görüntüler üzerinde işaretlenen noktlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler kullanılara oksit boyunca alaşım elementlerinin miktarını gösteren element profilleri elde edilmiştir.

414 alaşımının 750 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitine ait BSE-SEM görüntüleri Şekil 5.220'de verilmiştir. Görüntülerde ince bir oksit tabakasının oluştuğu ve oksidasyonun oksit nodülleri boyunca metal matrikse ilerlediği görülmektedir (Şekil 5.220). Şekil 5.220b'de işaretlenen noktalarda gerçekleştirilen EDS analiz sonuçları Tablo 5.47'de verilmiştir. Oksit tabakasının kimyasal kompozisyonu demirce zengin olup aluminyum ve silisyum içermektedir. Aluminyum miktarı oksit tabakasının yüzeyinde az iken, metal matrikse doğru artmaktadır. Yapılan çalışmalar aluminyumca zengin oksit bileşenlerinin oksit tabakası-metal arayüzeyinde oluştuğunu göstermiştir (Ibrahim ve diğ., 2017a; Ibrahim ve diğ., 2017b).



(a) (b)

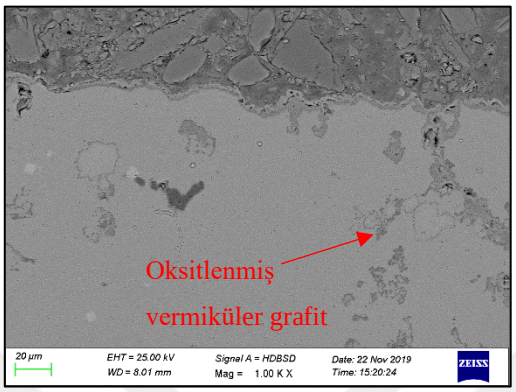
Şekil 5.220. 414 alaşımının 750 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 500x ve (b) 4000x

Tablo 5.47. 414 alaşımın 750 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları (ağ.-%)

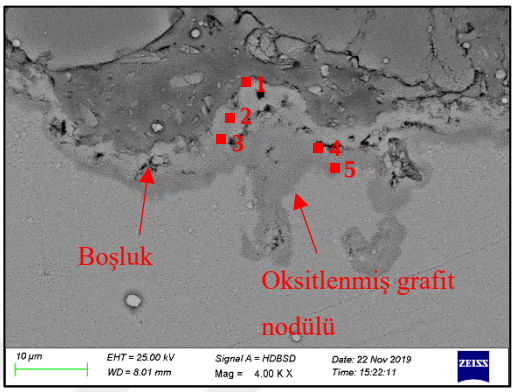
Analiz noktası	Fe	C	Al	Si	O
1	78,06	10,22	2,44	1,99	7,29
2	89,10	4,04	1,71	1,45	3,70
3	76,53	10,95	2,29	1,90	8,33
4	80,64	8,85	2,27	1,94	6,30
5	78,05	6,63	8,14	2,05	5,13

800 °C sıcaklıkta hava ortamında gerçekleştirlen oksidasyon testi uygulanan 414 alaşımının BSE-SEM kesit görüntüleri Şekil 5.221'de verilmiştir. İnce oksit tabakası yüzeyi tamamen kaplamakta olup poroz bir yapıya sahiptir. Aluminyum ilavesi metal matriksi oksidasyona karşı koruyucu etkide bulunsa da, oksidasyonun vermiküler

grafitler boyunca matrikse doğru ilerlediği görülmektedir (Şekil 5.221). Oksit tabakasının kesiti boyunca gerçekleştirilen EDS analizlerinin sonuçları Tablo 5.48'de verilmiştir. Oksit tabakası demir, silisyum ve aluminyum içermekte olup, aluminyum miktarı oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru artmaktadır.



(b)



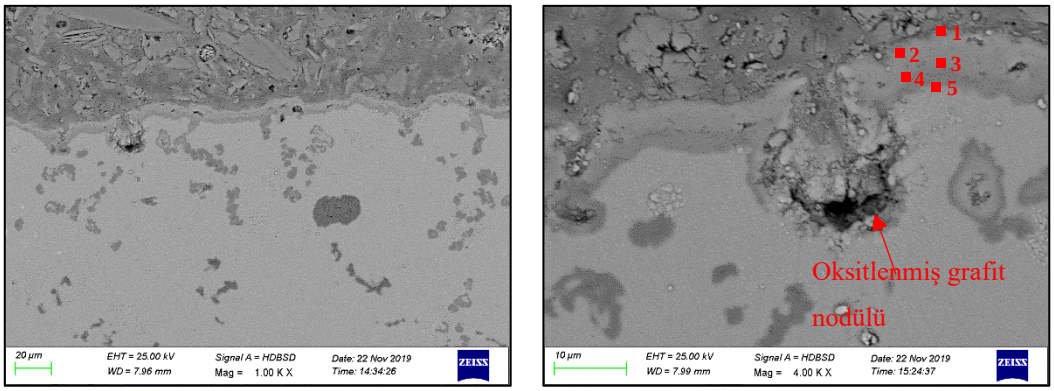
(c)

Şekil 5.221. 414 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x

Tablo 5.48. 414 alaşımın 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	Fe	C	Al	Si	O
1	76,69	9,15	2,20	2,01	6,94
2	74,59	11,02	2,02	2,79	9,58
3	77,15	10,86	2,38	2,32	7,29
4	73,73	12,90	2,47	2,22	8,68
5	76,57	10,12	3,39	3,15	6,77

850 °C sıcaklıkta hava ortamında gerçekleştirlen oksidasyon testi uygulanan 414 alaşımının BSE-SEM kesit görüntüleri Şekil 5.222'de verilmiştir. Görüntülerde oksit tabakasının yüzeyi tamamen kapladığı ve oksidasyonun grafit nodülleri boyunca matrikse ilerlediği görülmektedir (Şekil 5.222). Oksit tabakasının kesiti boyunca gerçekleştirilen EDS analizlerinin sonuçları Tablo 5.49'da verilmiştir. Diğer sıcaklıklarda elde edilen verilere benzer şekilde oksit tabakası demir, silisyum ve aluminyum içermekte olup, aluminyum miktarı oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru artmaktadır.



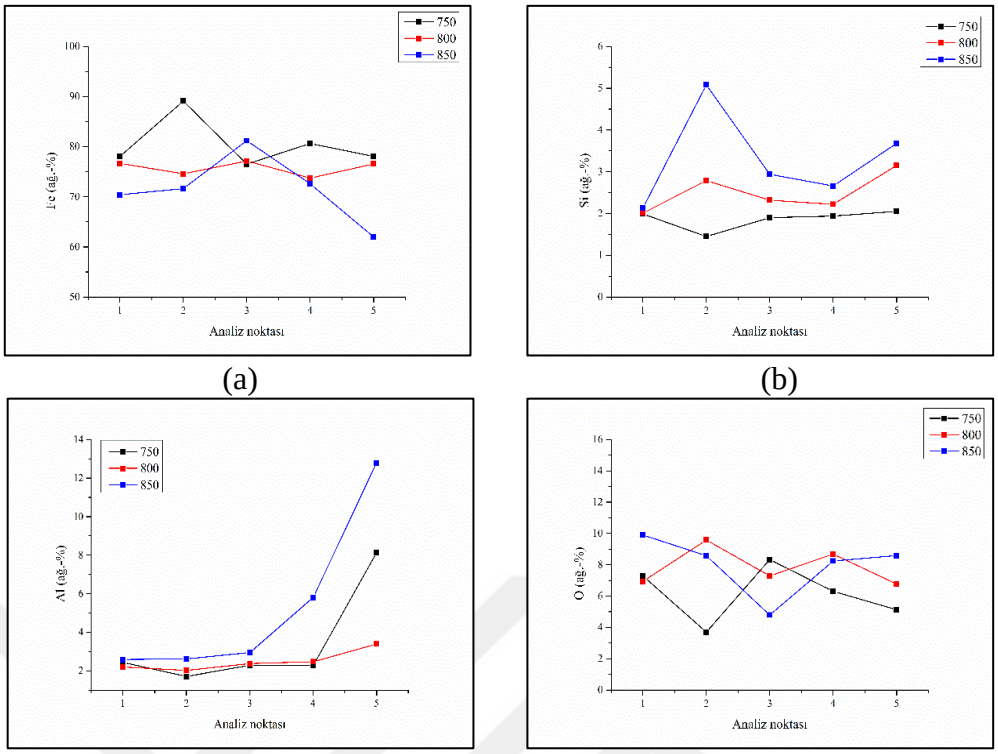
(a) (b)

Şekil 5.222. 414 alaşımının 850 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x

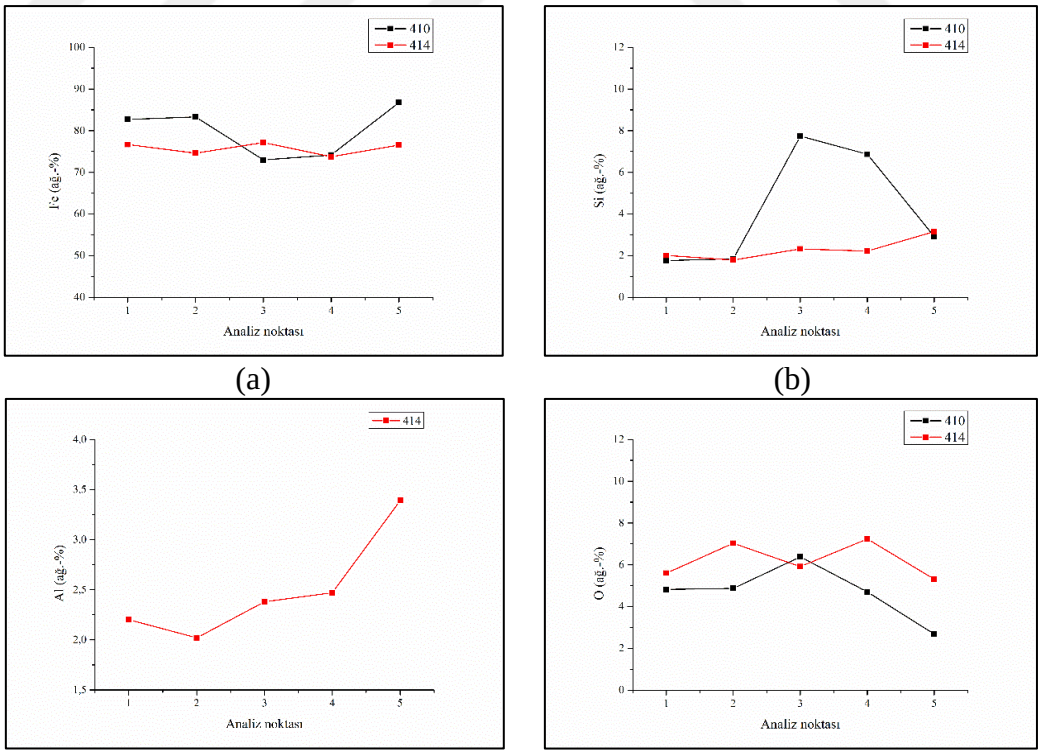
Tablo 5.49. 414 alaşımın 850 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	Fe	C	Al	Si	O
1	70,42	14,96	2,59	2,13	9,90
2	71,64	12,07	2,62	5,08	8,58
3	81,2	8,12	2,95	2,94	4,79
4	72,6	10,7	5,8	2,66	8,24
5	61,98	12,95	12,8	3,68	8,59

Silisyum miktarının ağ.-% 4 olduğu alaşımlarda aluminyum ilavesinin oksit tabakasının kimyasal kompozisyonuna olan etkisi 410 ve 414 alaşımlarının EDS analiz sonuçları üzerinden değerlendirilmiştir. Alaşımların 800 °C sıcaklıkta hava ortamında oksitlenen kesitlerine ait element profilleri (Fe, Si, Al ve O) Şekil 5.224'te verilmiştir. 410 alaşımının oksit tabakasında bulunan silisyum miktarı 414 alaşımından daha yüksektir. 414 alaşımının oksit tabakasında bulunan aluminyum, silisyuma göre daha yüksek değere sahiptir. Elde edilen bu verilere göre, alaşım kompozisyonunda aluminyum bulunması ile oksit tabakasında aluminyumca zengin oksit formlarının silisyumca zengin formlara göre daha baskın olduğu söylenebilir.

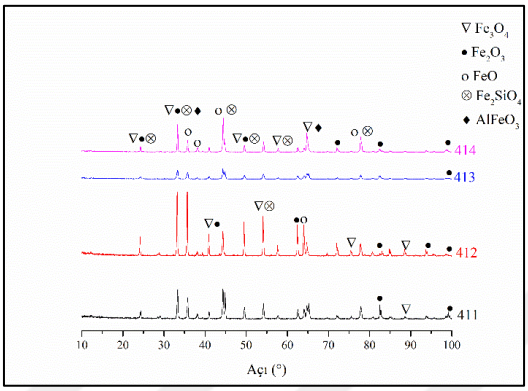


Şekil 5.223. 414 alaşımının oksit tabakasında kesit boyunca sıcaklığa bağlı olarak değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si ve (c) Al ve (d) O

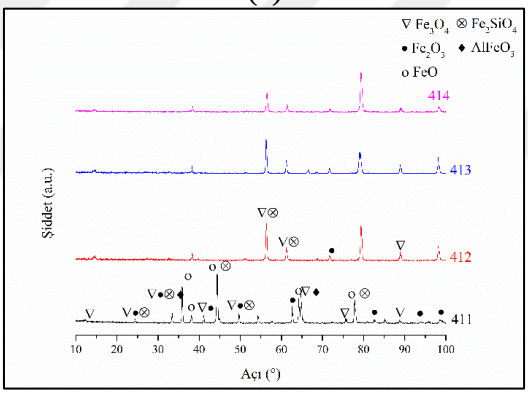


Şekil 5.224. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 410 ve 414 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si (c) Al ve (d) O

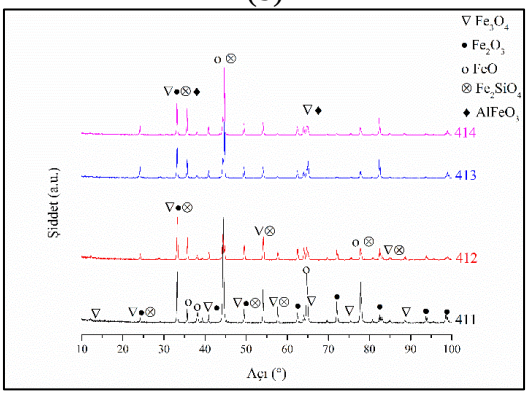
Nb içeren alaşımların yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının bileşenleri alaşım yüzeylerinde yapılan XRD analizleri ile belirlenmiştir. Hava ortamında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda oksidasyon testi uygulanmış ağ.-% 4, 5, 6 ve 7 silisyum miktarına sahip alaşımların XRD sonuçları sırasıyla Şekil 5.225, Şekil 5.226, Şekil 5.227 ve Şekil 5.228'de verilmiştir.



(a)



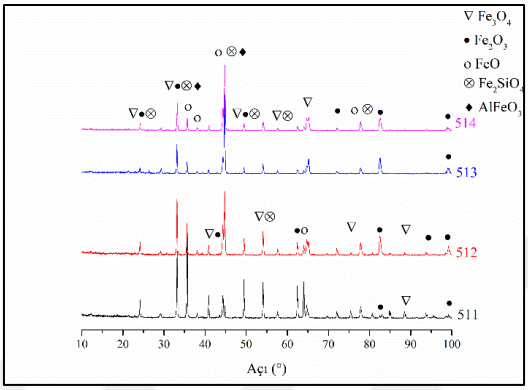
(b)



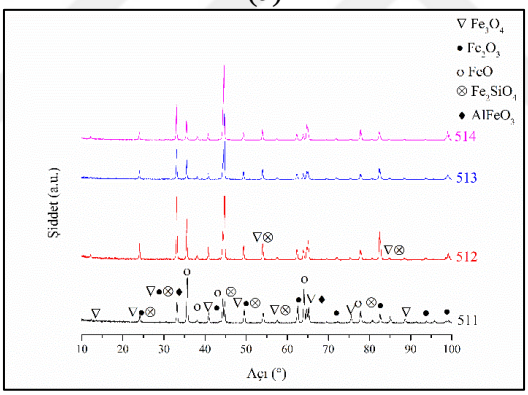
(c)

Şekil 5.225. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış Nb içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

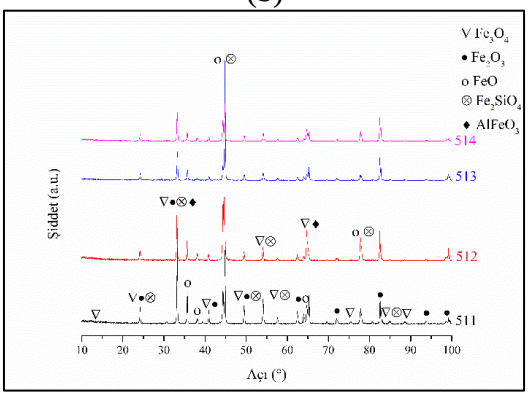
Alaşımlar tüm sıcaklıklarda Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO ve Fe_2SiO_4 ve $AlFeO_3$ piklerine sahiptir. Aluminyum içeren alaşımların oksit tabakalarında Al_2O_3 formuna ait pik elde edilememiştir. Ibrahim ve diğerleri (2017b) Al_2O_3 formunun 5,8 Al ilavesinden sonra oluştuğunu göstermiştir. Tüm sıcaklıklarda aluminyum miktarının artması ile oksit piklerinin şiddetlerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum koruyucu oksit bileşenlenlerinin varlığı sayesinde oksit tabaka kalınlığının azalması ile açıklanabilir.



(a)

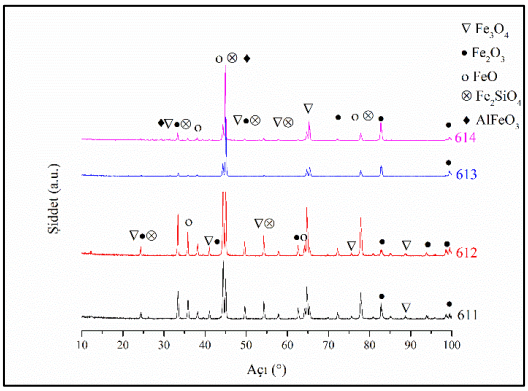


(b)

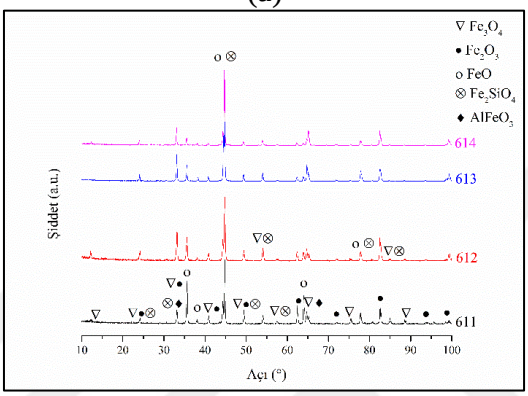


(c)

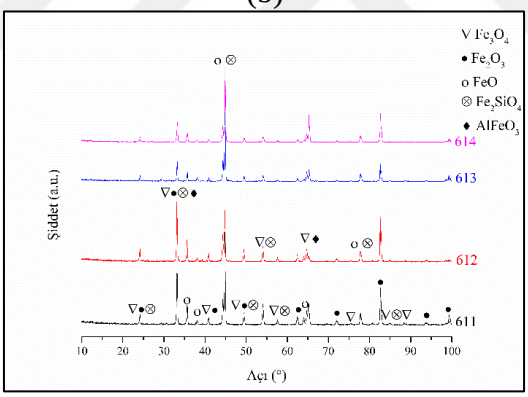
Şekil 5.226. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış Nb içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



(a)

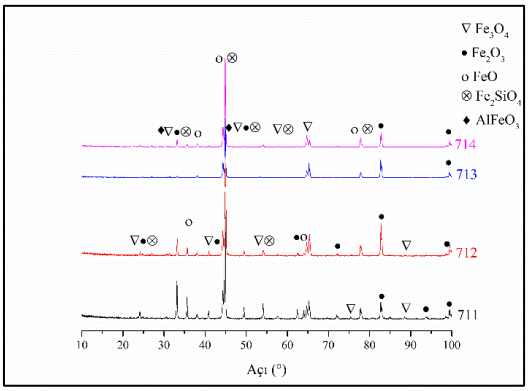


(b)

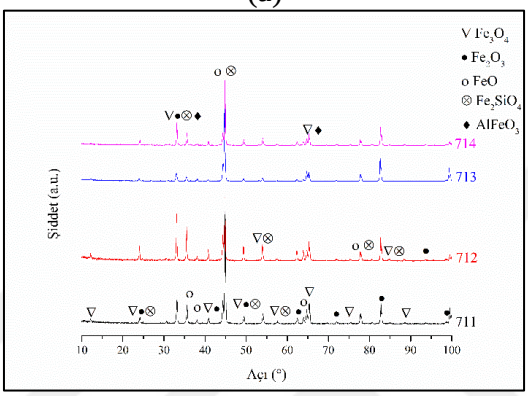


(c)

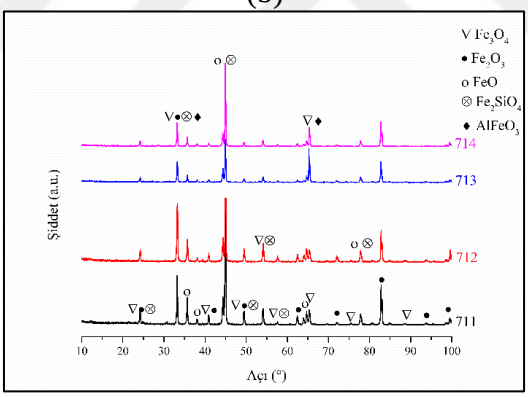
Şekil 5.227. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış Nb içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



(a)



(b)

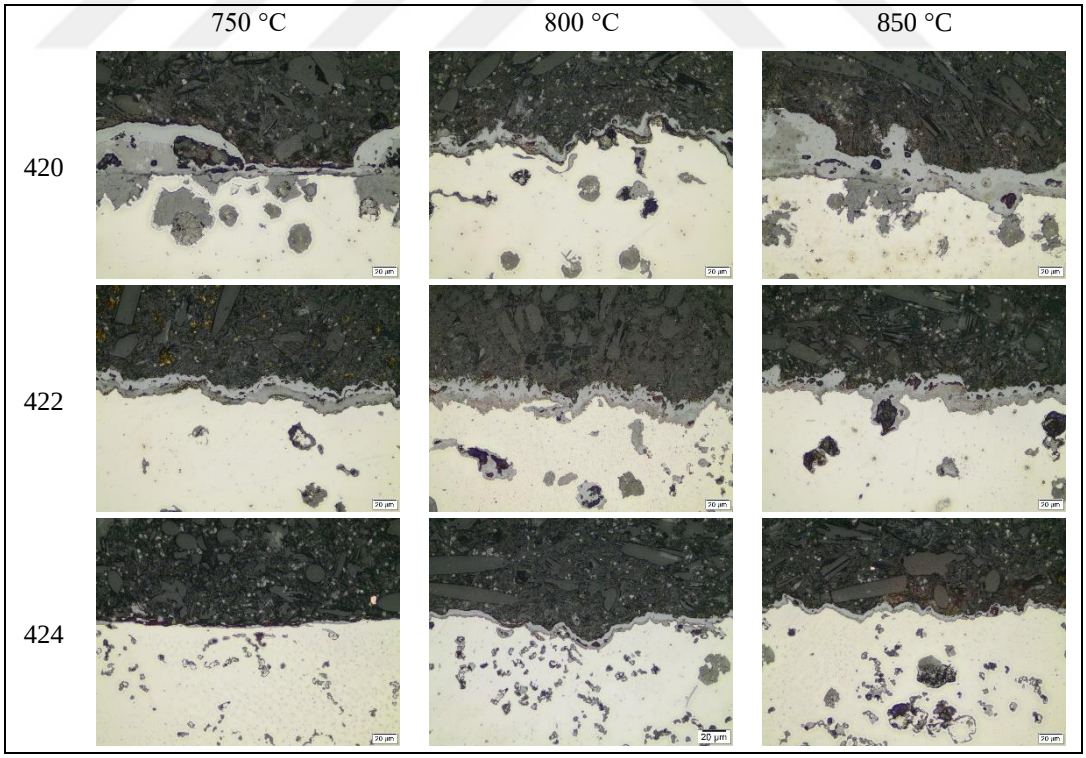


(c)

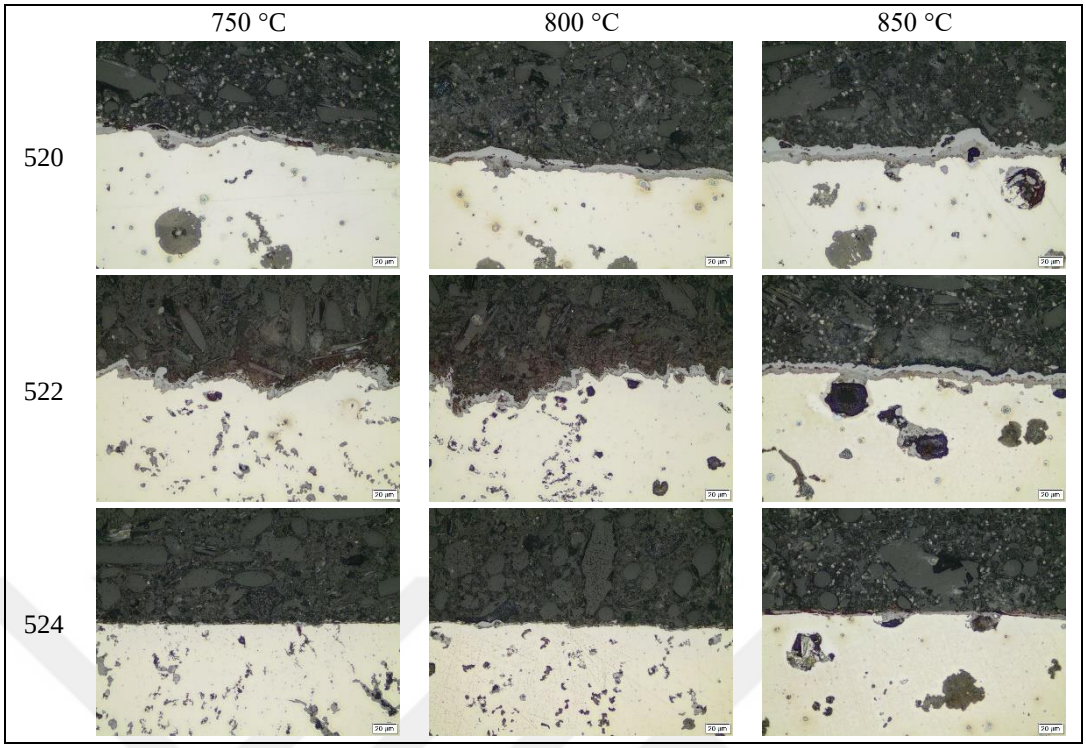
Şekil 5.228. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış Nb içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

Tez çalışması kapsamında W içeren alaşımlara da hava atmosferinde 750, 800 ve 850 °C sıcaklıklarda oksidasyon testleri uygulanmıştır. Oksidasyon testleri sonrası alaşımların kesitleri IM ve SEM/EDS çalışmaları ile, yüzeyleri ise XRD analizleri ile incelenmiştir.

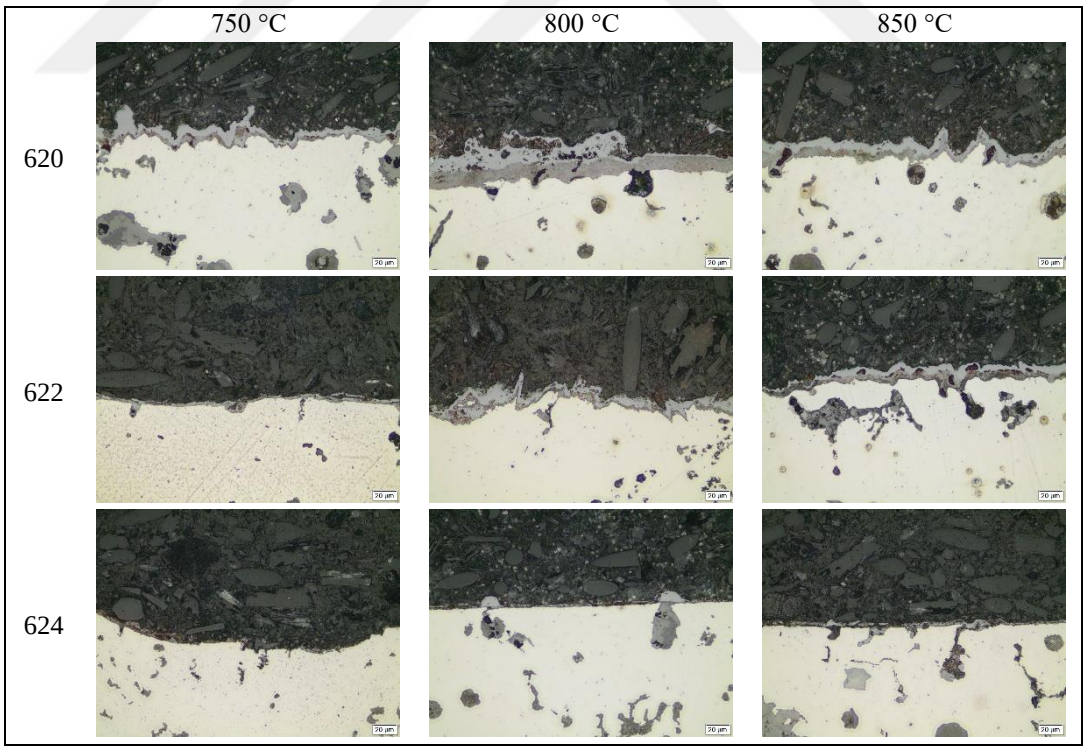
Silisyum miktarının ağ.-% 4, 5, 6 ve 7 olduğu W içeren alaşımların IM kesit görüntüleri sırası ile Şekil 5.229, Şekil 5.230, Şekil 5.231 ve Şekil 5.232'de aluminyum miktarının ve sıcaklığın değişimi gösteren bir matriks içinde verilmiştir. Alaşımların kesitlerinde yüzeyleri kaplayan iki katmanlı oksit tabakası oluştuğu görülmektedir. Oksit tabakalarının kalınlıklarının aluminyum miktarına ve sıcaklığa göre değişmektedir (Tablo 5.50). Kesit incelemelerine göre aluminyum miktarındaki artış tüm sıcaklıklarda yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığını azaltmış, sıcaklık artışı ise tüm alaşımlarda oksidasyon tabakasının kalınlığını arttırmıştır (Tablo 5.50). Yapılan çalışmalar aluminyum miktarının artışı ile demirce zengin oksit tabakası-metal arayüzeyinde aluminyumca zengin oksit bileşenlerinin oluştuğunu ve bu tabakanın oksijenin ve demirin difüzyonunu azaltarak oksidasyon kinetiğini yavaşlattığını göstermiştir (Kiani Rashid ve Edmonds, 2014; Ibrahim ve diğ., 2017b). Sıcaklık artışı ise grafit oksidasyonunu hızlandırmakta, oksitleyici bileşenlerin difüzyonunu arrtırmakta ve oksit tabakasında kırılmalara, boşluk oluşumuna neden olarak oksit tabakasının kalınlığının artmasına neden olmaktadır (Liu ve diğ., 2013; Lin ve diğ., 2011).



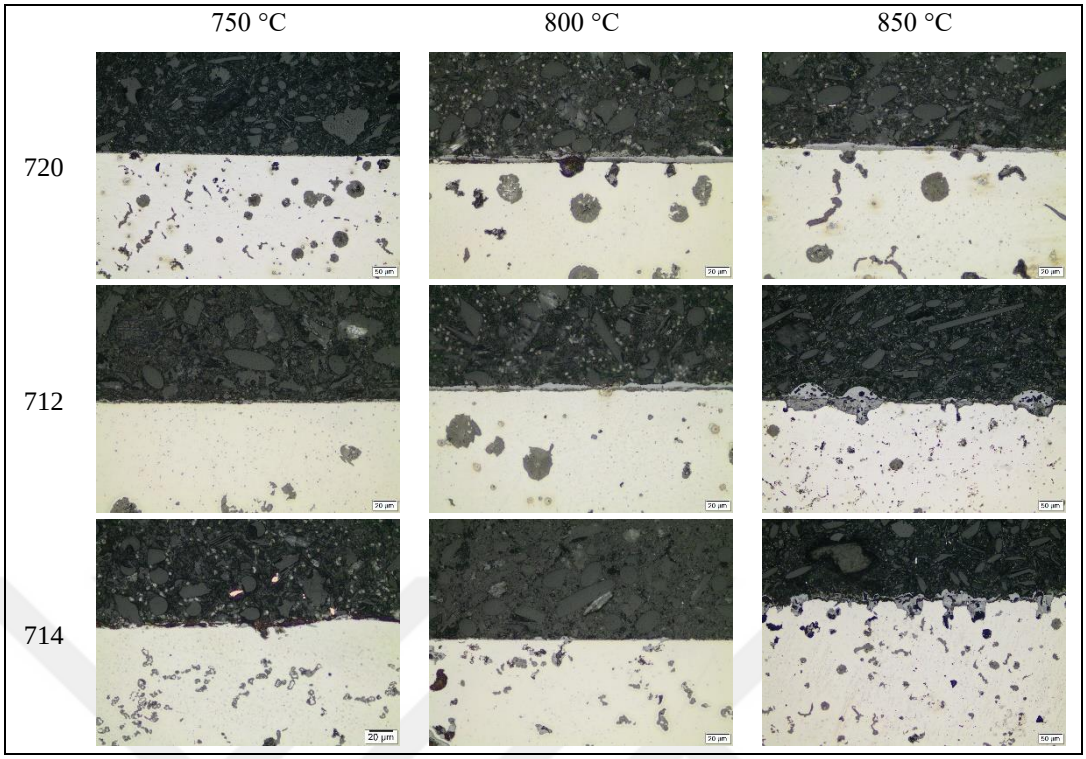
Şekil 5.229. W içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri



Şekil 5.230. W içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri



Şekil 5.231. W içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri

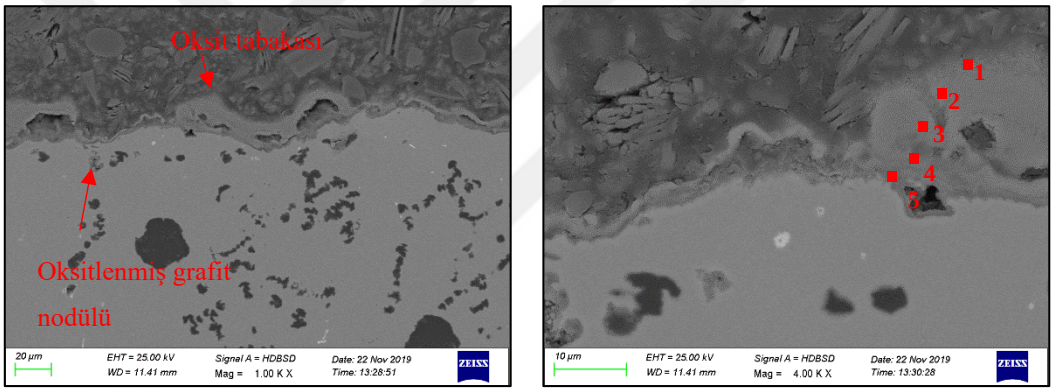


Şekil 5.232. W içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların fırında 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrası IM kesit görüntüleri

Tablo 5.50. W içeren alaşımlara ait sıcaklık ile değişen oksit tabakası kalınlığı (µm)

Alaşım	750 °C	800 °C	850 °C
420	20,6 ± 2,3	47,3 ± 5,6	58,5 ± 4,6
421	9,5 ± 1,1	28,4 ± 4,2	37,4 ± 5,0
422	8,0 ± 1,2	15,9 ± 2,2	29,9 ± 3,5
423	7,3 ± 1,9	10,6 ± 1,8	17,3 ± 2,4
424	5,8 ± 0,5	6,0 ± 0,5	11,4 ± 1,5
520	14,3 ± 2,6	39,7 ± 4,7	52,0 ± 4,3
521	8,6 ± 1,0	22,8 ± 3,6	34,7 ± 3,2
522	7,5 ± 0,5	13,1 ± 1,5	27,9 ± 2,1
523	5,1 ± 0,4	9,5 ± 2,0	16,7 ± 2,3
524	3,3 ± 0,5	5,7 ± 0,7	9,6 ± 0,7
620	10,3 ± 2,6	26,6 ± 2,5	40,4 ± 0,5
621	7,0 ± 0,5	19,1 ± 2,1	25,6 ± 3,1
622	6,7 ± 0,5	7,3 ± 0,9	15,1 ± 1,3
623	4,1 ± 0,5	6,5 ± 1,2	14,3 ± 0,9
624	2,5 ± 0,5	3,0 ± 0,2	8,9 ± 0,4
720	9,4 ± 1,7	21,4 ± 2,4	35,5 ± 5,6
721	6,8 ± 0,9	17,3 ± 2,1	20,7 ± 3,0
722	4,0 ± 0,6	5,9 ± 0,5	10,4 ± 0,5
723	3,5 ± 0,2	4,6 ± 0,8	8,0 ± 1,6
724	1,9 ± 0,2	2,2 ± 0,2	5,1 ± 0,4

W içeren alaşımlar arasından ağ.-% 4 Al bileşimine sahip 424 alaşımı seçilmiş olup 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon testi sonrası alaşımın kesiti SEM-EDS çalışmaları ile incelenmiştir. Alaşımın oksitlenmiş kesitine ait BSE-SEM görüntüleri Şekil 5.233'te verilmiştir. Kesit görüntülerine alaşım yüzeyinde oluşan oksit tabakasının değişen kalınlıkta olduğu, kalın bölgelerde oksit tabakasının kırılarak iki katman şeklinde ayrıştığı ve oksidasyonun grafit nodülleri boyunca metal matrikse ilerlediği görülmektedir (Şekil 5.233). Şekil 5.233b'de işaretlenen noktalarda gerçekleştirilen EDS analiz sonuçları Tablo 5.51'de verilmiştir. Oksit tabakası demir, silisyum ve aluminyum içermekte olup, aluminyum miktarı oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru artmaktadır. Yapılan çalışmalar aluminyumca zengin oksit bileşenlerinin oksit tabakası-metal arayüzeyinde oluştuğunu göstermiştir (Ibrahim ve diğ., 2017a; Ibrahim ve diğ., 2017b).



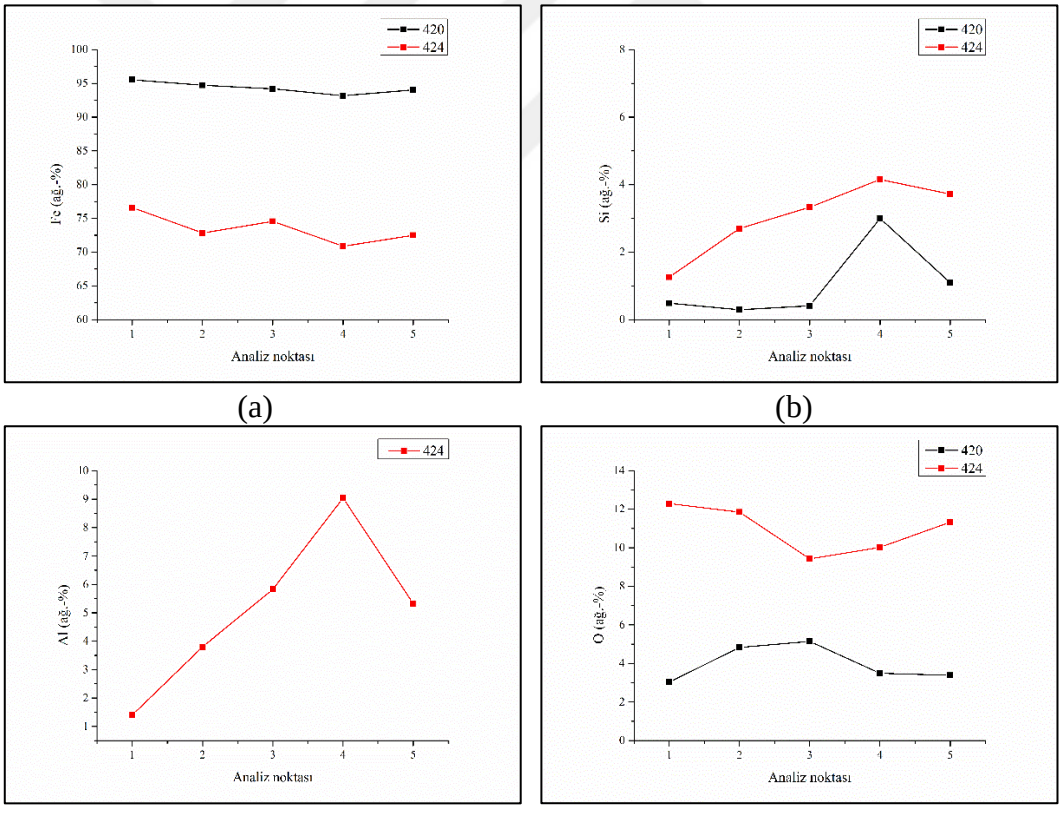
(a) (b)

Şekil 5.233. 424 alaşımının 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x ve (b) 4000x

Tablo 5.51. 424 alaşımın 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları

Analiz noktası	Fe	C	Al	Si	O
1	76,60	8,45	1,40	1,26	12,29
2	72,83	8,82	3,80	2,70	11,85
3	74,56	6,86	5,83	3,33	9,42
4	70,87	5,92	9,04	4,15	10,02
5	72,49	7,14	5,32	3,72	11,33

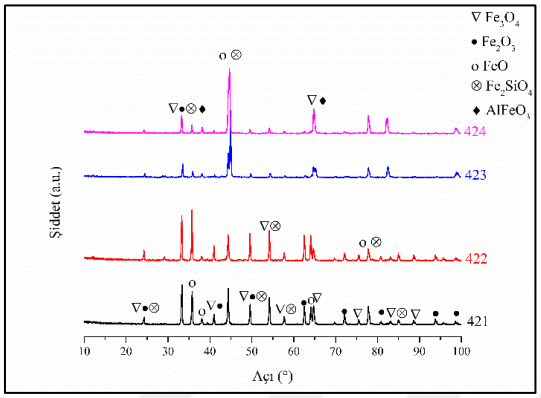
Aluminyum ilavesinin oksit tabakasının kimyasal kompozisyonuna olan etkisi, Şekil 5.234'te verilen 420 ve 424 alaşımlarının kesitlerine ait element profilleri (Fe, Si, Al ve O) üzerinden değerlendirilmiştir. Silisyum miktarı her iki alaşımın oksit tabakasında yüzeyden oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru artmaktadır (Şekil 5.234b). 424 alaşım kompozisyonunda bulunan aluminyum da silisyuma benzer şekilde oksit tabakası-metal arayüzeyinde daha yoğun olarak bulunmaktadır (Şekil 5.234d). 424 alaşımında arayüzeyde bulunan aluminyum miktarı silisyuma göre daha yüksek seviyededir. Al_2O_3 formu 800 °C sıcaklıkta SiO_2 bileşiminden daha düşük Gibbs serbest enerjisine sahiptir ve bu nedenle silisyumca zengin oksit bileşenlerinden önce oluşmaktadır. Elde edilen bu verilere göre, alaşım kompozisyonunda aluminyum bulunması ile oksit tabakasında aluminyumca zengin oksit formlarının silisyumca zengin formlara göre daha baskın olduğu söylenebilir (Young, 2008).



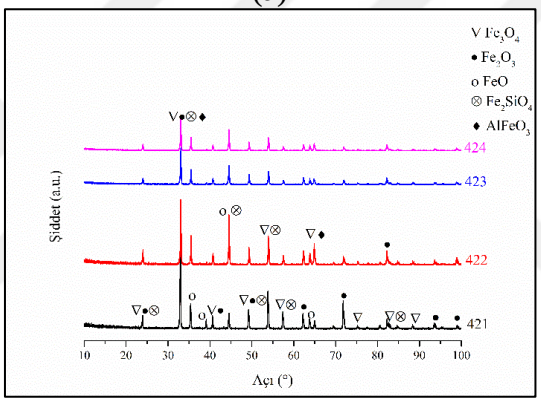
Şekil 5.234. 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 420 ve 424 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si (c) Al ve (d) O

W içeren alaşımların yüzeylerinde XRD analizleri gerçekleştirilmiş olup oluşan oksit tabakasının bileşenleri belirlenmiştir. Hava ortamında 750 °C, 800 °C ve 850 °C

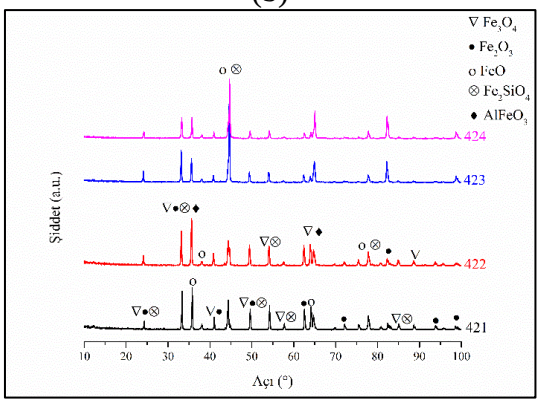
sıcaklıklarda oksidasyon testi uygulanmış ağ.-% 4, 5, 6 ve 7 silisyum miktarına sahip alaşımların XRD sonuçları sırasıyla Şekil 5.235, Şekil 5.236, Şekil 5.237 ve Şekil 5.238'de verilmiştir.



(a)



(b)

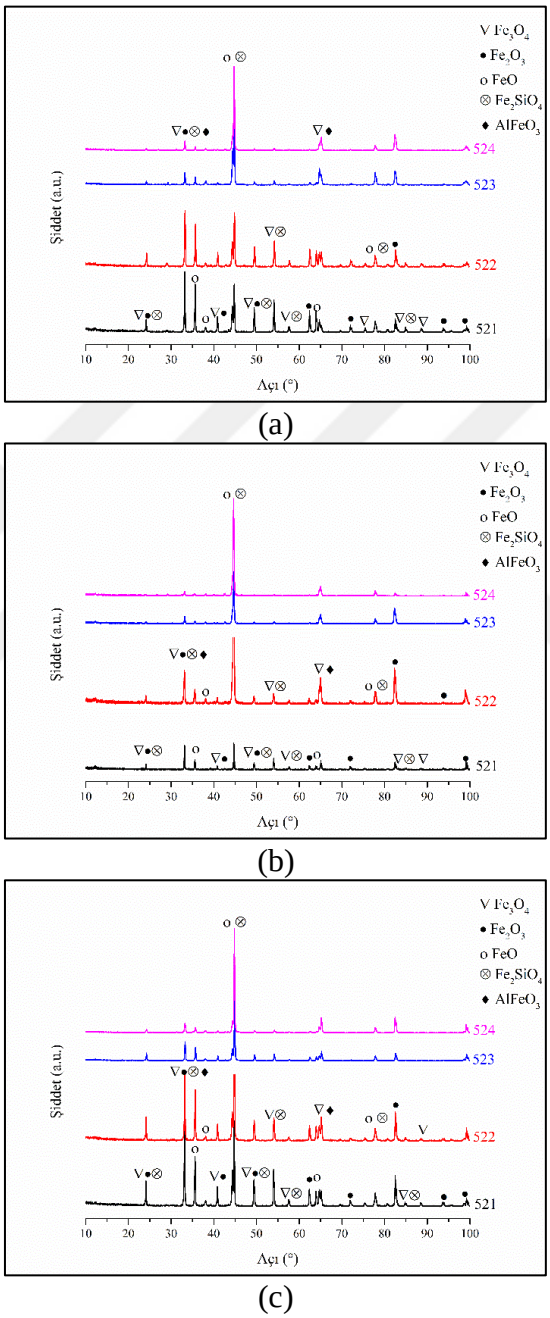


(c)

Şekil 5.235. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış W içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

XRD paternleri alaşımların tüm sıcaklıklarda Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO ve Fe_2SiO_4 ve $AlFeO_3$ bileşenlerinden oluşan oksit tabakalarına sahip olduğunu göstermiştir. XRD

paternlerinde Al_2O_3 formuna ait pik görülememiştir. Tüm sıcaklıklarda aluminyum miktarının artması ile oksit piklerinin şiddetlerinin azalması aluminyum ve silisyumun oksit formlarının bariyer tabaka gibi davranarak oksidasyonu azalttığı anlamına gelmektedir.

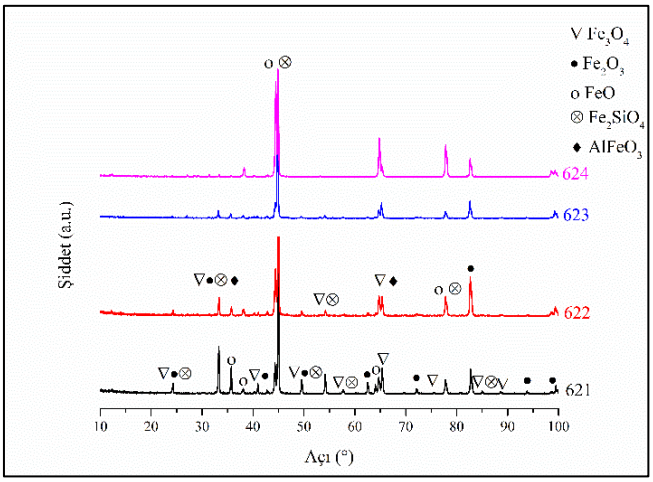


(a)

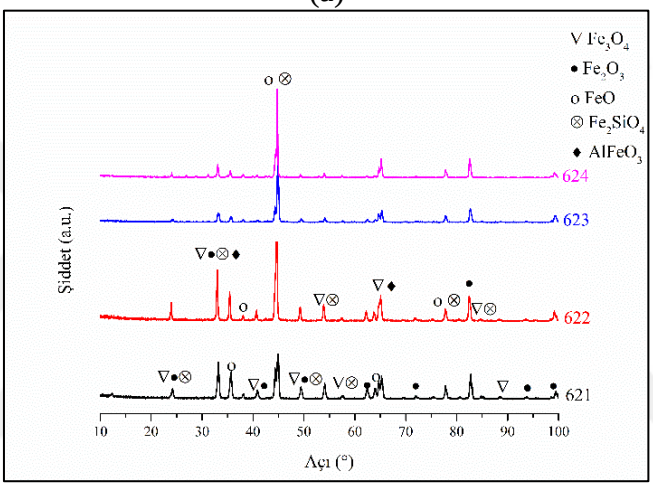
(b)

(c)

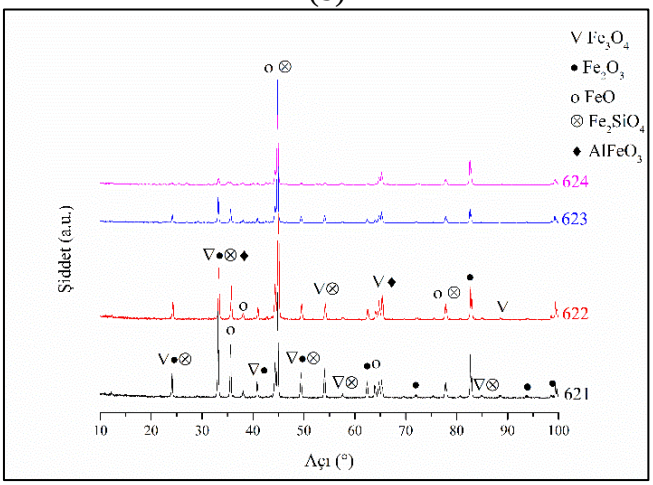
Şekil 5.236. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış W içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



(a)

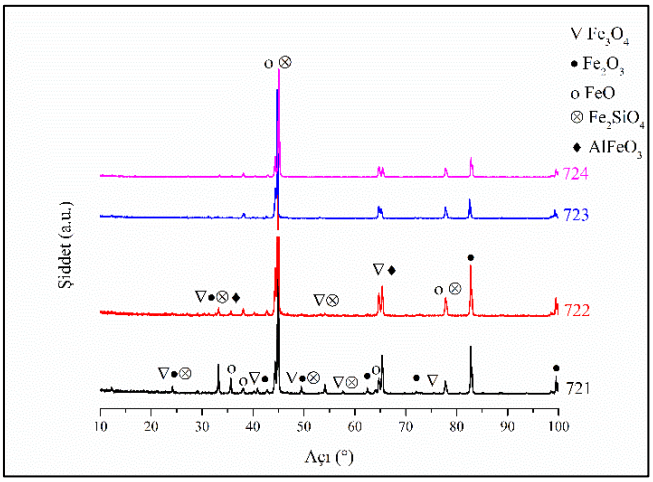


(b)

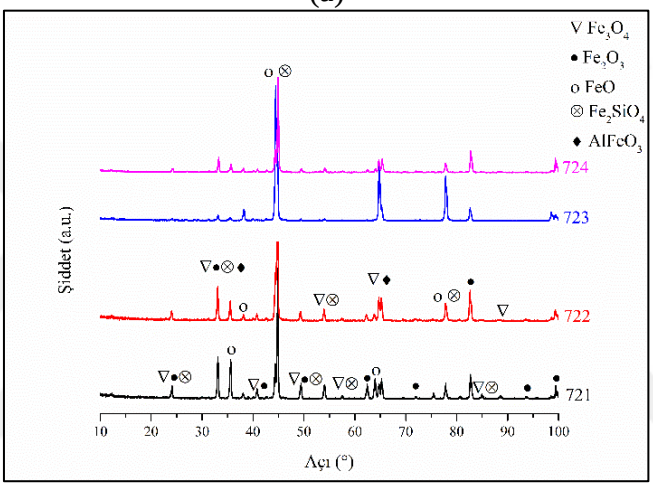


(c)

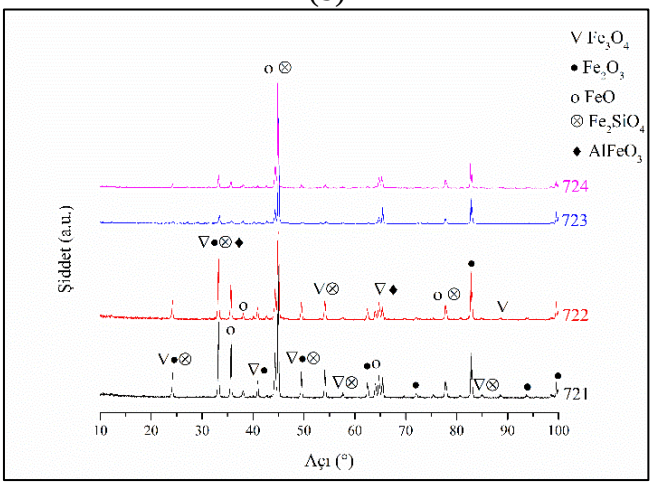
Şekil 5.237. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış W içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



(a)



(b)



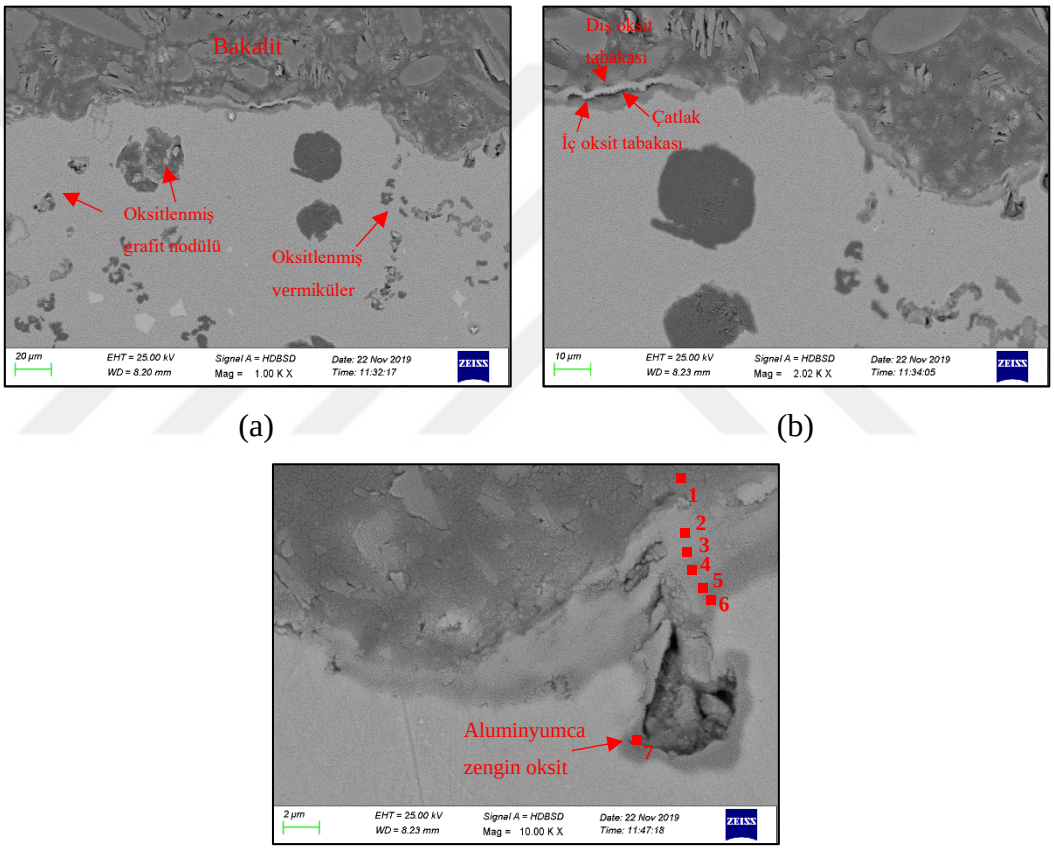
(c)

Şekil 5.238. (a) 750 °C, (b) 800 °C ve (c) 850 °C sıcaklıkta oksidasyon testi uygulanmış W içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

Oksidasyon testleri hava ortamı dışında egzoz gazı bileşimine benzer bir karışım gazı (% 9 CO_2, % 4 O_2, 40 ppm C_3H_8, 100 ppm CO balans N_2) atmosferinde de 800 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Testler sonrası alaşımların kesitleri SEM/EDS, yüzeyleri ise XRD çalışmaları ile incelenmiştir.

Alaşım kompozisyonunda bulunan aluminyumun Nb içeren alaşımların egzoz gazı atmosferindeki oksidasyon davranışına olan etkisi 414 alaşımı üzerinden incelenmiştir. 414 alaşımının kesitine ait SEM-BSE görüntüleri Şekil 5.239'da verilmiştir. Alaşım yüzeyinde oluşan oldukça ince oksit tabakasının yer yer kalınlaştığı, bazı alanlarda belirgin bir şekilde oluşmadığı ya da döküldüğü görülmektedir. Oksit tabakasının kalınlaşan bölgesinde tabaka iki katmandan oluşmuş ve bu katmanlar arasında çatlak meydana gelmiştir. Oluşan bu çatlaklar tabakalar arası genleşme farkından kaynaklanmaktadır (Ekström ve diğ., 2013). Oksidasyonun grafit nodülleri ve vermiküler grafit ağları boyunca metal yüzeyinden matrikse ilerlediği görülmektedir (Şekil 5.239). Yapılan çalışmalar, vermiküler grafit morfolojisinin oksitleyici bileşenlerin metal matrikse taşınmasını kolaylaştırdığını ve grafitlerin oksitlenmesi sonucu bu bileşenler ile temas eden yeni metal yüzeylerin meydana geldiğini bu nedenle oksidasyonun hızlandığını göstermiştir (Mendez ve diğ., 2019). Oksidasyon tabakasının kimyasal bileşimi Şekil 5.239c'de verilen kesit boyunca işaretlenen noktalarda gerçekleştirilen EDS analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen değerler, oksit tabakasının demirce zengin bileşime sahip olduğunu, oksit tabakası metal arayüzeyine doğru özellikle aluminyum ve azotun miktarsal olarak arttığını göstermektedir (Tablo 5.52). Bilindiği üzere oksit tabakası dış katmanı Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 bileşenlerinden oluşurken iç katmanda FeO, Fe_2SiO_4/SiO_2, $AlFeO_3/Al_2O_3$ bileşenleri yer almaktadır (Tholence ve Norell, 2008; Dawi ve diğ., 2008; Ekström ve diğ., 2013; Ibrahim ve diğ., 2017b). Egzoz gazının içerdiği N_2 ve NO_x gazları ise metal matrikste Si_3N_4 ve $MgSiN_2$ gibi bileşenlerinin çökelmesine neden olmaktadır (Tholence ve Norell, 2008; Dawi ve diğ., 2008). Bu bilgiler doğrultusunda silisyum, aluminyum ve azotun oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru artması beklenmektedir. Aluminyum ilavesinin oksit tabakasının kimyasal bileşimine olan etkisi 410 ve 414 alaşımlarının EDS analiz sonuçları üzerinden değerlendirilmiştir. Alaşımların 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenen kesitlerine ait element profilleri (Fe, Si, Al ve O) Şekil 5.240'da verilmiştir. Her iki

alaşımın oksit tabakalarında oksit yüzeyinden oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru demir miktarı azalmakta, silisyum, oksijen ve azot miktarı artmaktadır. Ancak alaşım kompozisyonunda ağ.-% 4 Al bulunan 414 alaşımının oksit tabakasında bulunan silisyum oldukça düşük seviyededir ve kesit boyunca değişimi daha azdır (Şekil 5.240b). Aluminyum miktarı ise oksit tabakası-metal arayüzeyinde ağ.-% 25 değerine yükselmiştir (Şekil 5.240c). Azot ise aluminyum miktarının maksimum olduğu noktada en yüksek seviyesine ulaşmıştır (Şekil 5.240e). Elde edilen veriler, alaşım kompozisyonuna ilave edilen aluminyumun beklenildiği gibi silisyumdan daha önce oksit formlarını oluşturduğunu göstermiştir.



(a) (b)

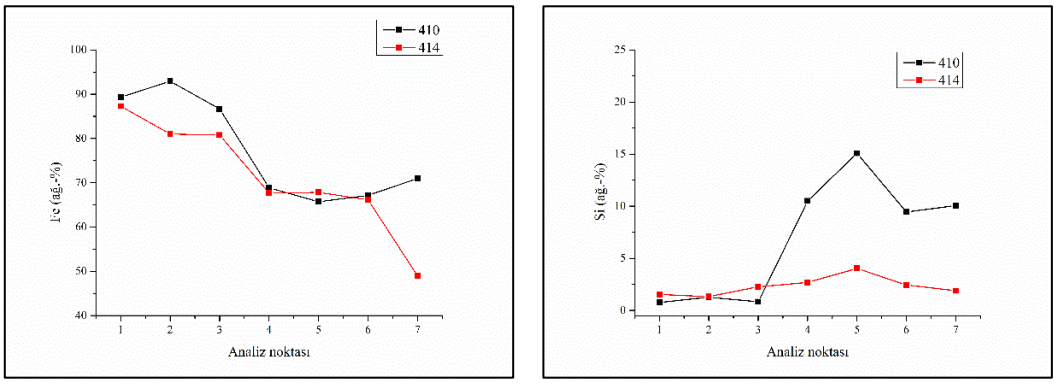
(c)

Şekil 5. 239. 414 alaşımının egzoz gazı atmosferinde, 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 2000x ve (c) 10000x

Tablo 5.52. 414 alaşımının egzoz gazı atmosferinde, 800 °C sıcaklıkta oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları (ağ.-%)

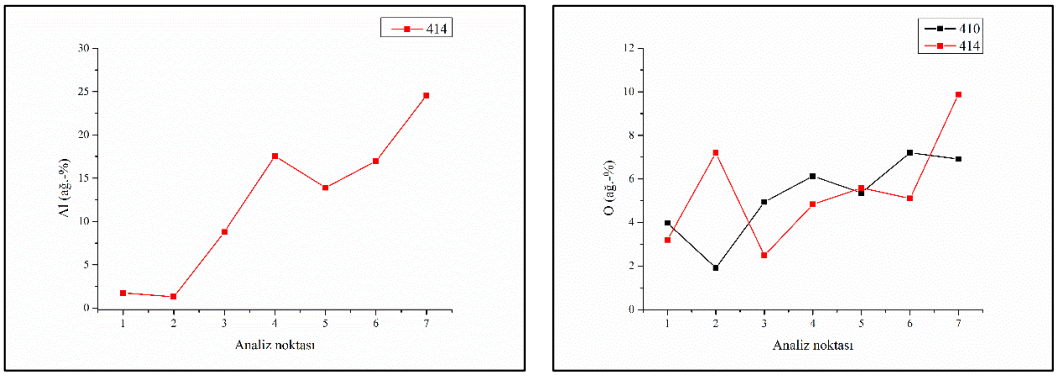
Analiz noktası	Fe	C	Si	Al	O	N
1	87,29	6,23	1,53	1,74	3,20	0,01
2	81,01	8,30	1,32	1,29	7,19	0,89
3	80,74	5,07	2,26	8,76	2,48	0,11
4	67,68	7,14	2,68	17,56	4,83	0,54
5	67,82	8,23	4,03	13,90	5,59	0,43
6	66,15	7,66	2,43	16,97	5,10	0,76
7	48,94	12,47	1,89	24,56	9,88	2,26

Egzoz gazı bileşimine yakın karışım gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrası Nb içeren alaşımların yüzeylerinde oluşan oksit tabakasına ait oksit bileşenleri XRD çalışmaları ile belirlenmiştir. Elde edilen XRD paternleri, ağ.-% 4, 5, 6 ve 7 silisyum miktarına sahip alaşımlar için sırasıyla Şekil 5.241, Şekil 5.242, Şekil 5.243 ve Şekil 5.244'de verilmiştir. Alaşımların tüm sıcaklıklarda Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO ve Fe_2SiO_4 ve $AlFeO_3$ piklerine sahip olduğu ve bu piklerin şiddetlerinin aluminyum ve silisyum miktarının artması ile azaldığı görülmektedir. Yüzeyde etkin hale gelen koruyucu oksit formları, oksit tabakasının kalınlığını dolayısı ile oluşan oksit bileşenlerini azaltmıştır.

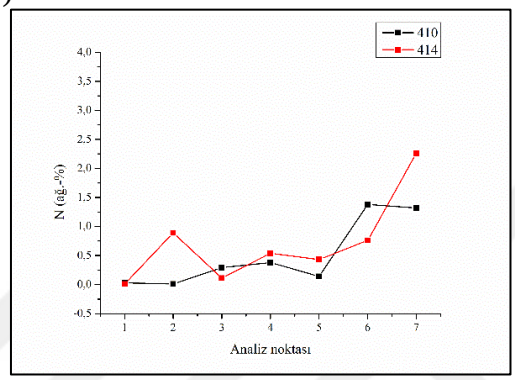


(a) (b)

Şekil 5.240. Egzoz gazı atmosferinde, 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 410 ve 414 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si (c) Al ve (d) O ve (e) N

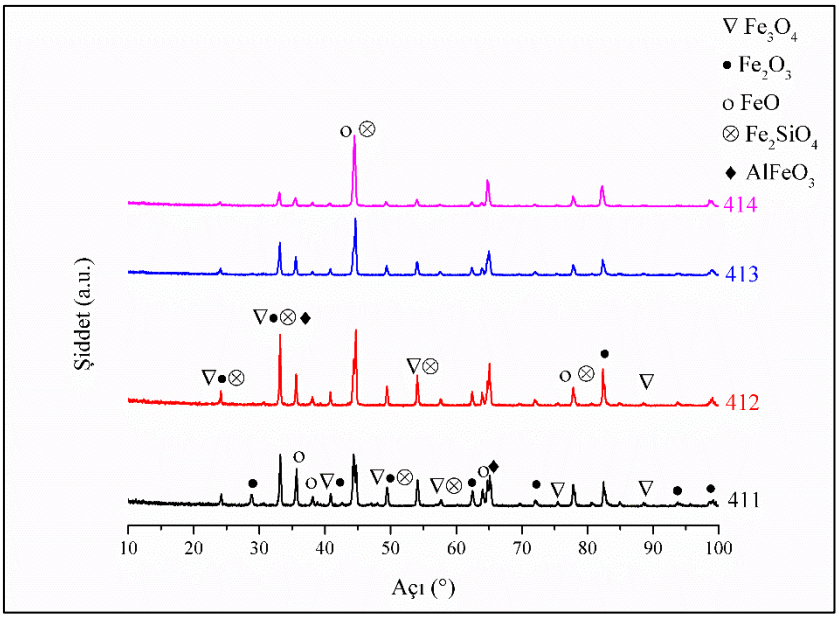


(c) (d)

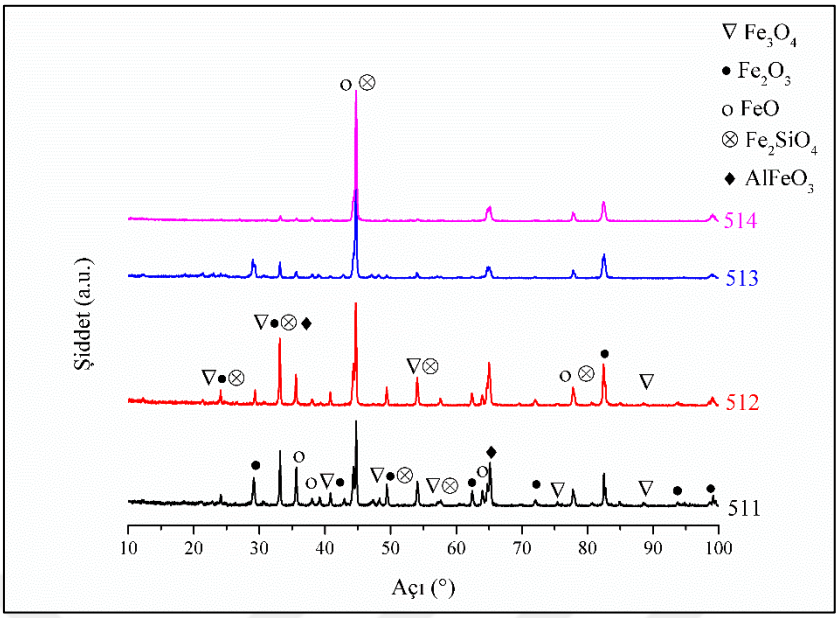


(e)

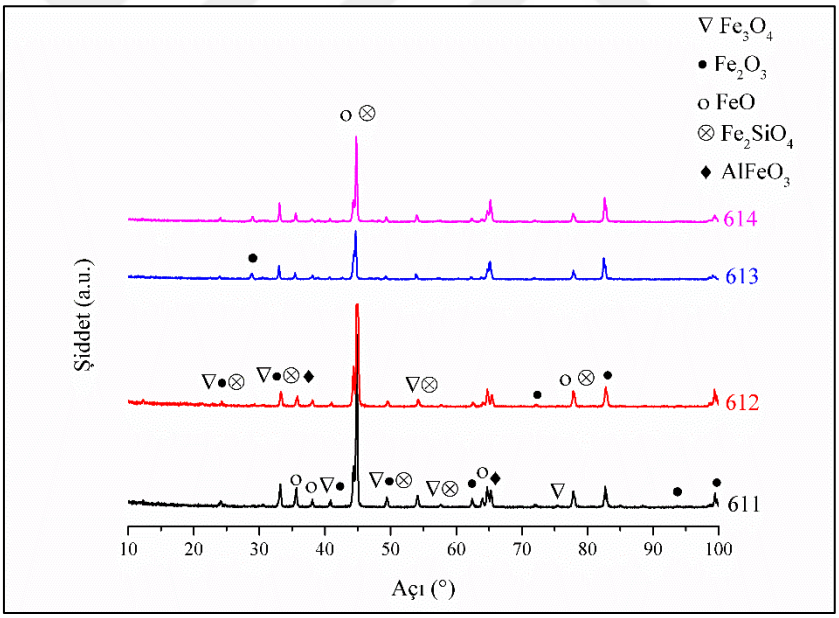
Şekil 5. 240. Devam. Egzoz gazı atmosferinde, 800 °C'de oksidasyon testi uygulanmış 410 ve 414 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si (c) Al ve (d) O ve (e) N



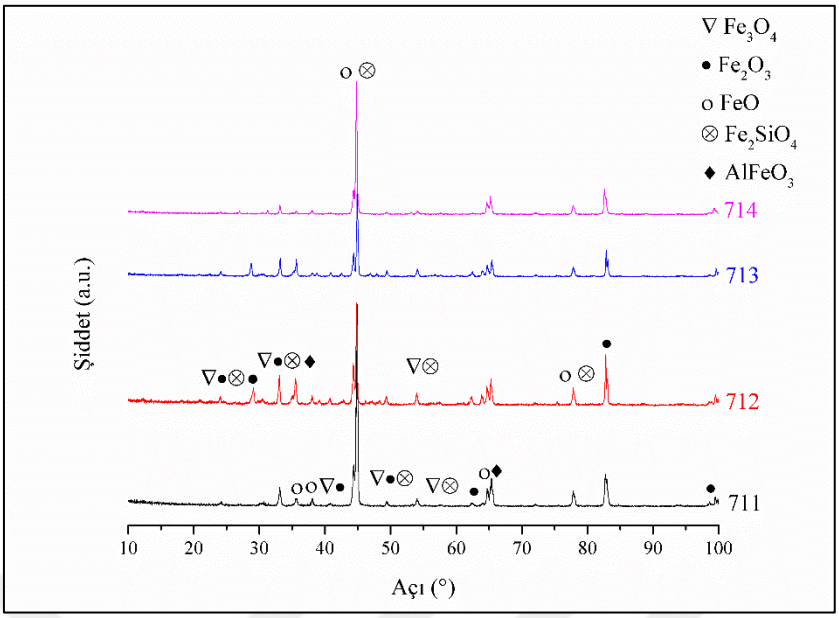
Şekil 5.241. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



Şekil 5.242. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



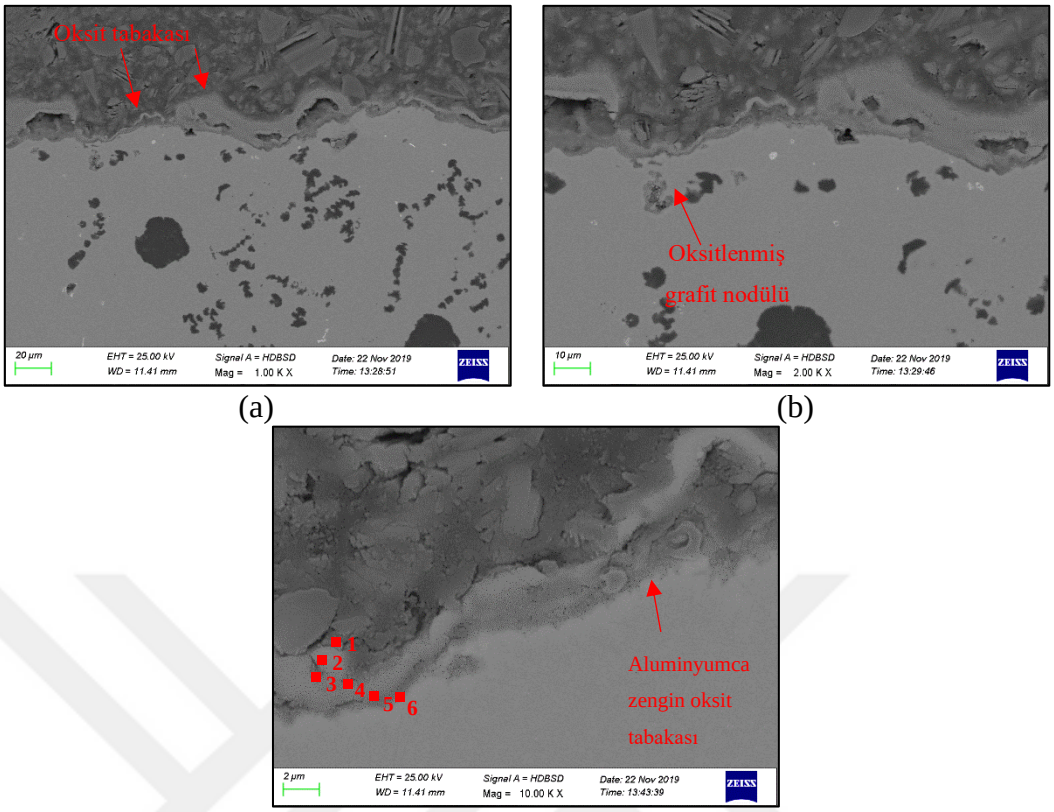
Şekil 5.243. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



Şekil 5. 244. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası Nb içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

W içeren alaşımlarında aluminyum ilavesinin egzoz gazı atmosferindeki oksidasyon davranışına etkisi 424 alaşımının SEM kesit incelemeleri ve EDS analizleri ile incelenmiştir.

424 alaşımının kesitine ait SEM-BSE görüntüleri Şekil 5.245'te verilmiştir. Verilen kesit görüntülerinde alaşım yüzeyinde oluşan ince oksit tabakasının tüm yüzeyi kapladığı ve bazı alanlarda kalınlığının arttığı görülmektedir. Kalınlığın arttığı bu alanlarda çatlaklar ve boşluklar oluşmuştur. Bilindiği üzere demirin dışarı doğru olan difüzyonu oksit tabakasının iç katmanında, grafitin oksitlenmesi ise dış katmanda boşluk oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan çatlakların ise oksit tabakası ile metal matriksin farklı ısıl genleşme özelliklerinden kaynaklandığı bilinmektedir (Ekström ve diğ., 2013). Oksit tabakasının kimyasal bileşimi Şekil 5.245c'de işaretlenen noktalarda gerçekleştirilen EDS analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen değerlere göre, oksit tabakası demirce zengin bileşime sahiptir ve metal arayüzeyine doğru aluminyum ile azotun miktarları artmaktadır (Tablo 5.53). Beklenildiği üzere, oksit tabakası-metal arayüzeyinde aluminyumca zengin oksit formları oluşmuştur. Azot artışı ile ise metal matrikste Si_3N_4 ve $MgSiN_2$ ya da AlN gibi bileşenlerinin çökelmesi beklenmektedir (Tholence ve Norell, 2008; Dawi ve diğ., 2008).



(a) (b)

(c)

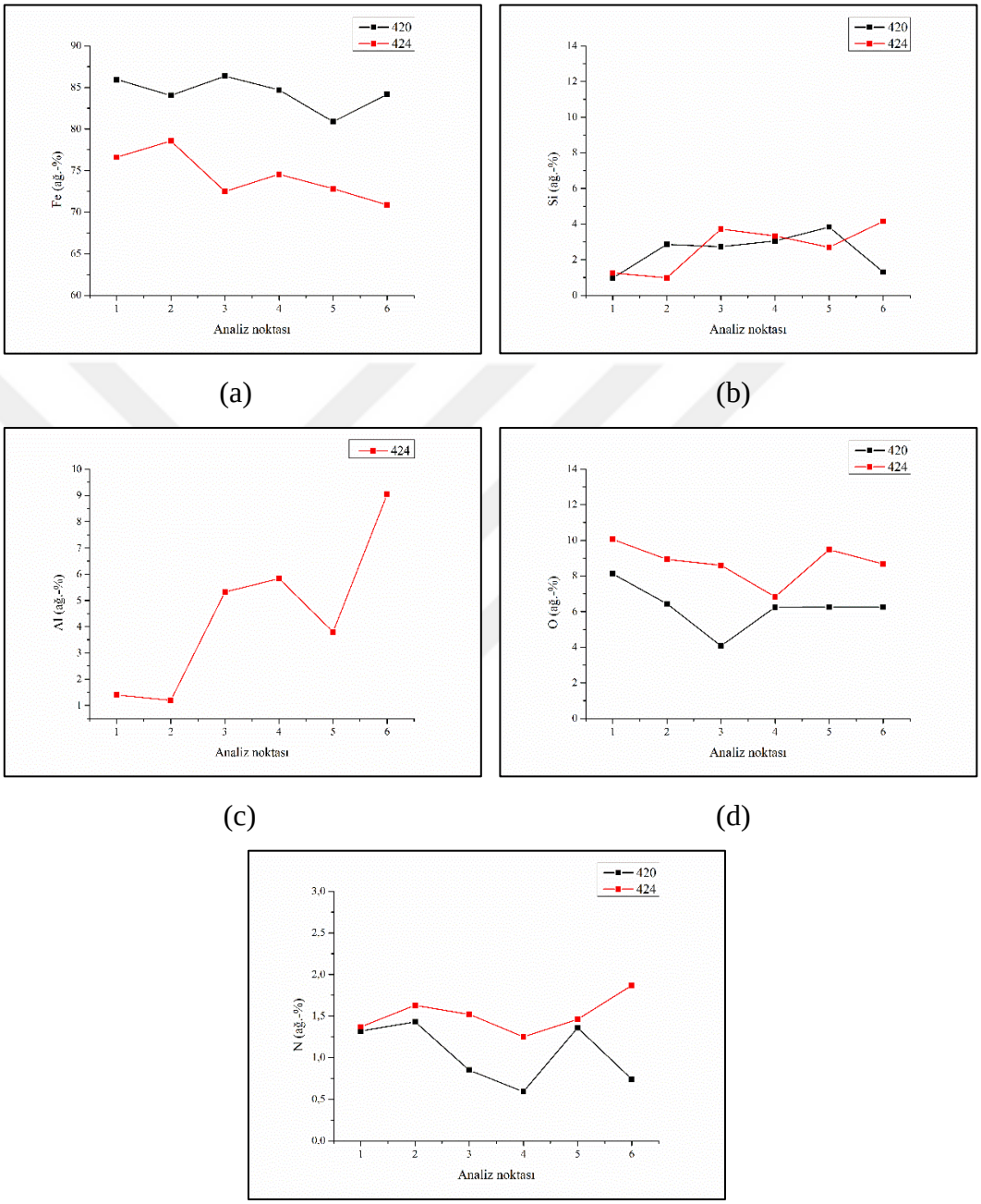
Şekil 5. 245. 424 alaşımının 800 °C sıcaklıkta egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri; (a) 1000x, (b) 2000x ve (c) 10000x

Tablo 5.53. 424 alaşımının 800 °C sıcaklıkta, egzoz gazı atmosferinde oksitlenmiş kesitinde yapılan EDS analiz sonuçları (ağ.-%)

Analiz noktası	Fe	C	Mn	Si	Al	O	N
1	76,60	8,45	0,87	1,26	1,40	10,05	1,37
2	78,56	7,90	0,81	0,98	1,19	8,93	1,63
3	72,49	7,14	1,21	3,72	5,32	8,60	1,52
4	74,56	6,86	1,34	3,33	5,83	6,83	1,25
5	72,83	8,82	0,91	2,70	3,80	9,48	1,46
6	70,87	6,92	1,35	4,15	9,04	8,67	1,17

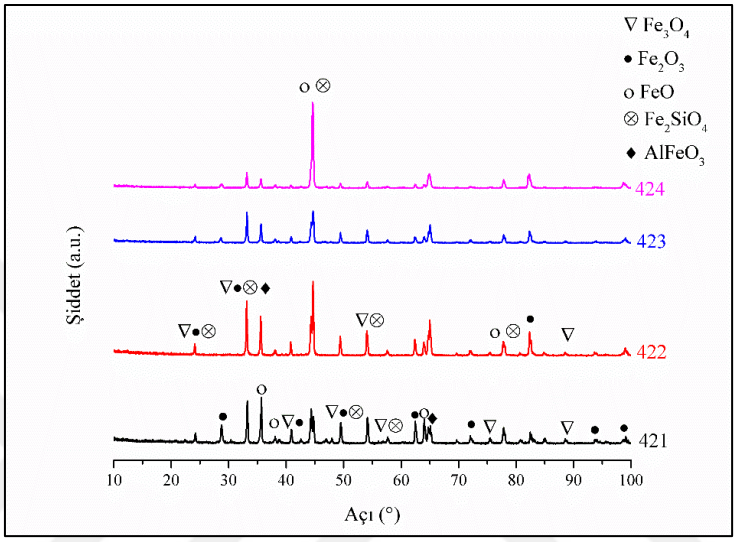
W içeren alaşımlardan 420 ve 424 alaşımlarının oksit tabakalarına ait EDS verileri kullanılarak oluşturulan element profilleri (Fe, Si, Al ve O) Şekil 5.246'da verilmiştir. Alaşımların oksit tabakaları boyunca demir miktarının azaldığı, silisyum ve azot miktarının arttığı görülmektedir. Aluminyum içeren 424 alaşımında ise aluminyum miktarı oksit tabakası-metal arayüzeyine doğru artmaktadır.

Aluminyumun oksit formlarının silisyum oksit yapılarına göre daha önce oluşması, oksit tabakasını kararlı kılmakta ve silisyum oksit formlarının daha geç oluşmasına neden olmaktadır.

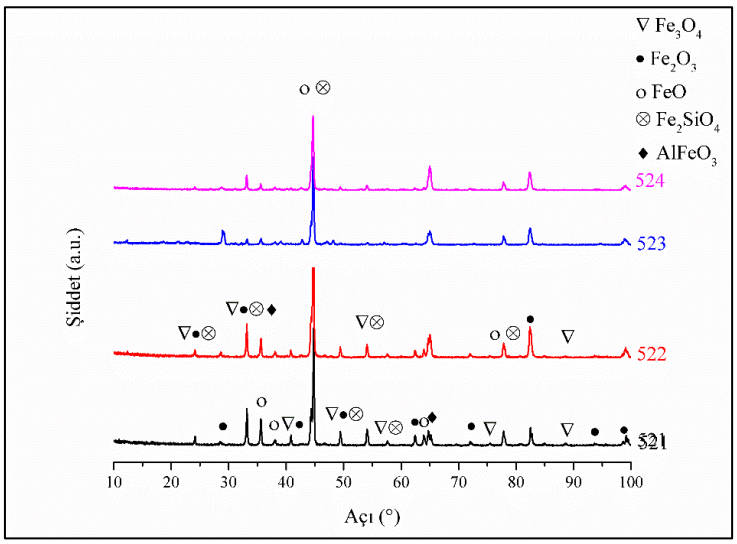


Şekil 5. 246. 800 °C'de egzoz gazı atmosferinde oksidasyon testi uygulanmış 420 ve 424 alaşımlarında kesit boyunca değişen element profilleri; (a) Fe, (b) Si, (c) Al, (d) O ve (e) N

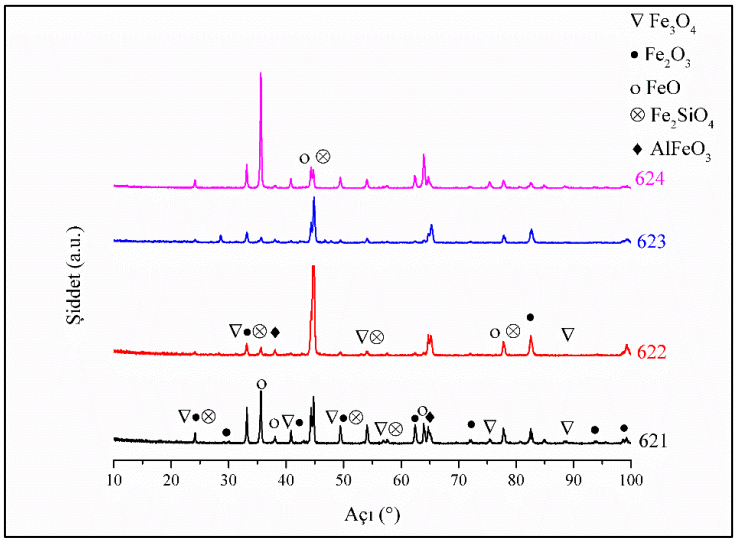
W içeren alaşımların yüzeylerinde oluşan oksit tabakalarına ait oksit bileşenleri XRD ile belirlenmiş ve ağ.-% 4, 5, 6 ve 7 silisyum miktarına sahip alaşımların paternleri sırasıyla Şekil 5.247, Şekil 5.248, Şekil 5.249 ve Şekil 5.250'de verilmiştir. Alaşımlar tüm sıcaklıklarda Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO ve Fe_2SiO_4 ve $AlFeO_3$ bileşenlerine sahiptir. Nb içeren alaşımlarda olduğu gibi W içeren alaşımlarda da piklerin şiddetleri silisyum ve aluminyum miktarındaki artış ile azalmaktadır.



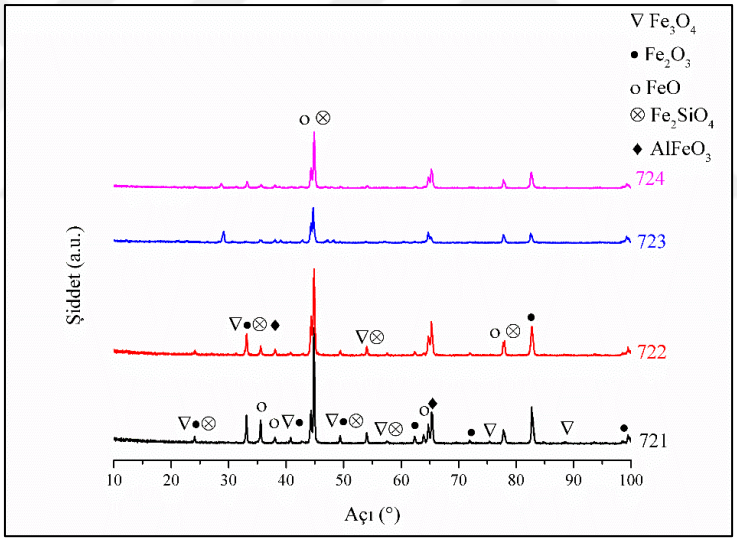
Şekil 5. 247. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren ağ.-% 4 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



Şekil 5. 248. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren ağ.-% 5 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



Şekil 5. 249. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren ağ.-% 6 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri



Şekil 5. 250. Egzoz gazı atmosferinde 800 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testleri sonrası W içeren ağ.-% 7 Si bileşimine sahip alaşımların yüzeylerine ait XRD paternleri

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, egzoz manifoldu olarak kullanılan demir esaslı ticari alaşımların mikroyapısal, termal, mekanik ve oksidasyon özellikleri incelenmiş olup, düşük maliyeti, iyi dökülebilirlik özelliği, düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek ısıl iletkenliği ve oksidasyon direnci nedeniyle SiMo ferritik sünek dökme demir alaşımı odak malzeme olarak seçilmiştir. Bu alaşımın kullanım sıcaklığının A_1 sıcaklığı nedeni ile düşük sıcaklıklarda kısıtlanıyor olması, daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek ve daha yüksek oksidasyon özellikleri sağlayacak yeni sünek dökme demir kompozisyonlarının geliştirilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu nedenle tez çalışması kapsamında daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek sünek dökme demir kompozisyonlarının geliştirilmesi için alaşım dizaynı gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında ilk olarak SiMo alaşım kompozisyonuna alaşım elementlerinin ilavesi sonucu değişen mikroyapı bileşenleri ve A_1 sıcaklıkları Thermo-Calc yazılımı kulanılarak termodinamik modellemeler ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucu SiMo kompozisyonda silisyum miktarının artması ve aluminyum ilavesinin A_1 sıcaklığını önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir. Hesaplama sonuçlarına göre karbür yapıcı elementlerin (Cr, Nb, W, Ti ve V) A_1 sıcaklığını arttırıcı etkisi oldukça düşük seviyededir. SiMo kompozisyonunda molibden ise bu sıcaklığı düşürücü etkide bulunmaktadır. Karbür yapıcı elementlerin arasında W ve Nb'un alaşımın mikroyapısal ve fiziksel özelliklerine olumlu etkide bulunduğu görülmüştür. Hesaplamalar sonucunda, Si, Al, Nb ve W alaşım elementlerini içeren alaşım matrisi geliştirilmiştir. Bu matriste Si ağ.-% 4-7, Al ağ.-% 0-4 aralığında, Nb ve W ağ.-% 1 değerinde yer almaktadır. Matriste yer alan tüm alaşımlar için termodinamik modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, alaşımlarda silisyum ve aluminyum miktarının artması ile A_1 sıcaklığının 1200 °C sıcaklığa kadar arttığını ve oksidasyona dirençli, silisyumca ve aluminyumca zengin oksit yapılarının oluştuğunu göstermiştir. Alaşım dizaynında yer alan tüm kompozisyonlar kum kalıba döküm ile üretilmiş ve elde edilen alaşımların mikroyapısal, termal ve mekanik karakterizasyonları gerçekleştirilmiş olup oksidasyon davranışları incelenmiştir.

Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları; (i) Nb içeren alaşım grubunun ferritik matrikste dağılmış küresel/vermiküler grafitler ile NbC karbürlerden oluştuğunu, (ii) W içeren alaşımların benzer şekilde ferrtitik matrikse, küresel/vermiküler grafite ve W_6C karbüre sahip olduğunu, (iii) silisyum ve aluminyum miktarının artması ile grafit miktarının azaldığını ve grafit morfolojisinin bozulduğunu (iv) aluminyum içermeyen alaşımlarda silisyumun negatif segregasyona sahip olduğunu ancak kompoziyona aluminyum ilave edilmesi ile silisyumun pozitif segregasyon gösterdiğini, (v) aluminyumun ise negatif segregasyona sahip olduğunu, (vi) bu elementlerin segregasyon davranışları sonucu silisyum ve aluminyum miktarının artması ile perlitik dönüşümün bastırıldığını göstermiştir.

Termal karakterizasyon çalışmaları, alaşım kompozisyonlarında silisyum miktarının artması ve aluminyum ilave edilmesi ile A_1 sıcaklığının 1200 °C sıcaklığa kadar arttırılabildiğini göstermiştir. Alaşımların genleşme katsayıları ise silisum ve aluminyum miktarının artması ile bir miktar yükselmiştir.

Gerçekleştirilen mekanik testler sonrası silisyum ve aluminyum miktarının artması ile; (i) alaşımların sertliklerinin 220 HV değerinden 400 HV seviyesine ulaştığı, (ii) çekme mukavemetinin 720 MPa değerine yükseldiği ancak uzama değerlerinin % 13'ten %1 seviyesine düştüğü hatta düşük yüklerde kırılmaların oluştuğu, (iii) çentiksiz darbe enerjisinin 33 J'den 3 J değerine azaldığı, (iv) çentikli darbe testlerinde ise anlamlı değerler elde edilmediği görülmüştür. Testler sonrası yapılan fraktografik incelemeler ise silisyum ve aluminyum miktarının artması ile sünek kırılma davranışının sırası ile taneler arası kırılmaya ve tane içi klivaj kırılmasına doğru değiştiğini göstermiştir.

Alaşımların oksidasyon davranışları ise hem hava hem egzoz gazına yakın kompozisyona sahip karışım gazı atmosferinde incelenmiştir. Alaşımların oksidasyon davranışları her iki ortamda da matriks kompozisyonundan ve grafit morfolojisinden etkilenmiştir. Matriks kompozisyonunda yer alan silisyum ve aluminyum miktarının artışı ile oksit tabakası-metal arayüzeyinde silisyumca ve aluminyumca zengin oksit formları oluşmuştur. Silisyum ve aluminyum miktarının artması ile oksidasyon kinetiği önemli ölçüde yavaşlamış ve maksimum 80 µm kalınlığa sahip oksit tabakasının kalınlığı 3 µm'ye kadar azalmıştır. Grafit morfolojisinin vermiküler olması durumunda, oksidasyonun grafit ağları boyunca koruyucu oksit tabakası altından matriksin iç kısımlarına ilerlediği ve malzeme kaybını arttırdığı görülmüştür.

Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda termodinamik modellemeler ile elde edilen verilerin deneysel çalışma sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin modellendiği çalışmalarda grafit ile ilgili bilgilerin kullanılamaması elde edilen sonuçların mekanik karakterizasyon sonuçlarından farklı olmasına neden olmuştur.

KAYNAKLAR

Åberg L. M., Hartung C., Solidification of SiMo Nodular Cast Iron for High Temperature Applications, *Transaction of Indian Institute of Metals*, 2012, **65**(6), 633-636.

Aktaş Çelik G, Tzini M. I. T., Polat Ş., Aristeidakis J. S., Atapek Ş. H., Sarafoglou P. I., Haidemenopoulos G. N., Simulation and Analysis of the Solidification Characteristics of a Si-Mo Ductile Iron, *1st International Mediterranean Science and Engineering Congress*, Adana, Turkey, 26-28 October 2016.

Aktaş Çelik G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Haidemenopoulos G. N., Microstructural and Mechanical Characterization of Solidified Austenitic Stainless Steels, *Archives of Foundry Engineering*, 2017, **17**(3), 163-167.

Aktaş Çelik G., Tzini M. I. T., Atapek Ş. H., Polat Ş., Haidemenopoulos G. N Simulation and Analysis of the Solidification Characteristics of a Cast Austenitic Stainless Steel, *3rd Iron and Steel Symposium*, Karabük, Turkey, 3-5 April 2017.

Al-Ghonamy A. I., Ramadan M., Fathy N., Hafez K. M., El-Wakil A. A., Effect of Graphite Nodularity on Mechanical Properties of Ductile Iron for Waterworks Fittings and Accessories, *International Journal of Civil & Environmental Engineering*, 2010, **10**(3), 1-5.

Alhussein A., Risbet B., Bastien A., Chobaut J. P., Balloy D., Favergeon J., Influence of Silicon and Addition Elements on the Mechanical Behavior of Ferritic Ductile Cast Iron, *Materials Science & Engineering A*, 2014, **605**, 222-228.

Aniekan E I., Kelly O. E., Abdulsamad G., Engineering material selection for automotive exhaust systems using CES software, *International Journal of Engineering Technologies*, 2017, **3**(2), 50-60.

Aristeidakis J. S., Haidemenopoulos G. N., Alloy Design Based on Computational Thermodynamics and Multi-objective Optimization: The Case of Medium-Mn Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, **48**(5), 2584-2602.

ASM Handbook, Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*, 4th ed., ASM International, Ohio, 17-210, 1995.

Baer W., Chunky Graphite in Ferritic Spherodial Graphite Cast Iron: Formation-Prevention, Characterization, Impact on Properties: An Overview, *International Journal of Metalcasting*, 2019, published online: https://doi.org/10.1007/s40962-019-00363-8.

Bauer B., Pokopec I. M., Petric M., Mrvar P., Effect of Si and Ni Addition on Graphite Morphology in Heavy-Section Spheroidal Graphite Iron Parts, *Materials Science Forum*, 2018, **925**, 70-77.

Bedolla-Jacuinde A., Solis E., Hernandez B., Effect of Niobium in Medium Alloyed Ductile Cast Irons, *International Journal of Cast Metals Research*, 2003, **16**(5) 1-6.

Bedolla-Jacuinde A., Rainforth M. W., Mejia I., The Role of Silicon in the Solidification of High-Cr Cast Irons, *Metallurgical and Materials Transactions A*., 2013, **44**, 856-872.

Bhadeshia H. K. D. H., Honeycombe R. W. K., *Steels Microstructure and Properties*, 3rd ed., Elsevier Ltd., Oxford, UK, 2006.

Brady M. P., Muralidharan G., Leonard D. N., Haynes J. A., Weldon R. G, England R. D., Long-Term Oxidation of Candidate Cast Iron and Stainless Steel Exhaust System Alloys from 650 to 800 °C in Air with Water Vapor, *Oxidation of Metals*, 2014, **82**, 359-381.

Bravo S. V., Yamamoto K., Miyahara H., Ogi K., Control of Carbides and Graphite in Cast Irons Type Alloy's Microtstructures for Hot Strip Mills, *Journal of Metallurgy*, 2012, Article ID 438659, 1-6, doi:10.1155/2012/438659.

Brown J. R., *Foseco Ferrous Foundryman's Handbook*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2000.

Cardoso A. de A., Andreatta E. C., Thermomechanical Analysis of Diesel Engine Exhaust Manifold, *SAE International*, 2016, 36-0258, 1-8.

Chen X., Xu J., Hu H., Mohrbacher H., Kang M., Zhang W., Guo A. Zhai Q., Effect of Niobium Addition on Microstructure and Tensile Behavior of As-Cast Ductile Iron, *Materials Science & Engineering A.*, 2017, **688**, 416-428.

Choi B. L., Chang H., Park K. H., Low Cycle Thermal Fatigue of the Engine Exhaust Manifold, *International Journal of Automotive Technology*, 2004, **5**(4), 297-302.

Çehiz C., Cooling curve thermal analyses and oxygen activity analyses for the estimation of microstructural properties of nodular cast iron, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019, 581090.

Dawi K., Favergeon J., Moulin G., High Temperature Corrosion of the Si-Mo Cast Iron in Exhaust Atmosphere, *Materials Science Forum*, 2008, **595-598**, 743-751.

Delagnes D., Lamesla P., Mathon M. H., Mebarki N., Levaillant C., Influence of Silicon Content on the Precipitation of Secondary Carbides and Fatigue Properties of a 5%Cr Tempered Martensitic Steel, *Materials Science and Engineering A*, 2005, **394**, 435-444.

Delprete C., Sesana R., Experimental Characterization of Si-Mo-Cr Ductile Cast Iron, *Materials and Design*, 2014, **57**, 528-537.

Ebel A., Brou S. Y., Malard B., Lacaze J., Monceau, D., Vaissière L., High-Temperature Oxidation of a High Silicon SiMo Spheroidal Cast Iron in Air with In Situ Change in H_2O Content, *Materials Science Forum*, 2018, **925**, 353-360.

Eiken J., Lacaze J., Microsegregation Build-up During Solidification of Nodular Cast Iron – Phase-Field Simulation versus Experimental Information, Proceedings of the *6th Decennial International Conference on Solidification Processing*, Old Winsor, UK, 25-28 July 2017.

Ekström M., Szakalos P., Jonsson S., Influence of Cr and Ni on High-Temperature Corrosion Behavior of Ferritic Ductile Cast Iron in Air and Exhaust Gases, *Oxidation of Metals*, 2013, **80**, 455-466.

Ekström M., Development of a Ferritic Ductile Cast Iron for Increased Life in Exhaust Applications, Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2013, ISBN 978-91-7501-711-2.

Ekström M., Jonsson S., High-Temperature Mechanical- and Fatigue Properties of Cast Alloys Intended for Use in Exhaust Manifolds, *Materials Science & Engineering A*, 2014, **616**, 78-87.

Ekström M., Thibblin A., Tjemberg A., Blomqvist C., Jonsson S., Evaluation of Internal Thermal Barrier Coatings for Exhaust Manifolds, 2015, *Surface & Coatings Technology*, 2015, **272**, 198-212.

Feng J., Pan C., Lu L., Huang Q., Cao H., Plasma Transferred Arc Surface Alloying of Cr-Ni-Mo Powders on Compacted Graphite Iron, *Journal of Iron and Steel Research International*, 2016, **23**(6), 618-624.

Franzen D., Weiß P., Pustal B., Bührig-Polaczek A., Influence of Aluminium on Silicon Microsegregation in Solution Strengthened Ductile Iron, *Materials Science and Technology*, 2019, **35**(6), 687-694.

Gonzáles-Martinez R., Torre U., Lacaze J., Sertucha J., Effects of High Silicon Contents on Graphite Morphology and Room Temperature Mechanical Properties of As-Cast Ferritic Ductile Cast Irons. Part I – Microstructure, *Materials Science & Engineering A*, 2018, **712**, 794-802.

Gonzáles-Martinez R., Torre U., Ebel A., Lacaze J., Sertucha J., Effects of High Silicon Contents on Graphite Morphology and Room Temperature Mechanical Properties of As-Cast Ferritic Ductile Cast Irons. Part II – Mechanical Properties, *Materials Science & Engineering A*, 2018, **712**, 803-811.

Górny M., Kawalec M., Effects of Titanium Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Thin-Walled Compacted Graphite Iron Castings, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, **22**(5), 1519-1524.

Haghdadi N., Bazaz B., Erfanian-Naziftoosi H. R., Kiani-Rashid A. R., Microstructural and Mechanical Characteristics of Al-alloyed Ductile Iron upon

Casting and Annealing, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2012, **19**(9), 812-820.

Haidemenopoulos G. N., Alloyneering: an Integrated Computational Materials Engineering Approach to Alloy Design, *Honorary Volume in Memory of Professor Vassilios Papazoglou National Technical University of Athens*, 2015.

Haque M. M., Investigation on Properties and Microstructures of Spheroidal Graphite Fe-C-2Si and Fe-C-2Al Cast Irons, *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, **191**, 360-363.

Hartung C., White D., Copi K., Liptak M., Logan R., The Continuing Evolution of MgFeSi Treatments for Ductile and CG Irons, *International Journal of Metalcasting*, 2014, **8**(2), 7-15.

Ibrahim M. M., Nofal A., Mourad M. M., Microstructure and Hot Oxidation Resistance of SiMo Ductile Cast Irons Containing Si-Mo-Al, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, **48**, 1149-1157.

Ibrahim M. M., Mourad M. M., Nofal A. A., Farahat A. I. Z., Microstructure, Hot Oxidation Resistance and Damping Capacity of Al-alloyed Cast Iron, *International Journal of Cast Metals Research*, 2017, **30**(2), 61-69.

Jang Y. S., Phaniraj M. P., Kim D-I, Shim J-H., Huh M-Y., Effect of Aluminum Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Hypereutectoid Steels, *Metalurgical and Materials Transactions A,* 2010, **41**, 2078-2084.

Kashani S. M. M., Boutorabi S. M. A., As-Cast Acicular Ductile Aluminum Cast Iron, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2009, **16**(6), 23-28.

Kattner U. R., The Calphad Method and its Role in Material and Process Development, *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, 2016, **13**(1), 3-15.

Kazdal Zeytin H., Kubilay C., Aydın H., Ebrinc A. A., Aydemir B., Effect of Microstructure on Exhaust Manifold Cracks Produced from SiMo Ductile Iron, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2009, **16**(3), 32-36.

Kiani Rashid A. R., Edmonds D. V., Oxidation Behaviour of Al-alloyed Ductile Cast Irons at Elevated Temperature, *Surface and Interface Analysis*, 2004, **36**, 1011-1013.

Kiani-Rashid A. R., Influence of Austenitising Conditions and Aluminium Content on Microstructure and Properties of Ductile Irons, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **470**, 323-327.

Kurbet A. U., Dubey S., Kumar A. R., Razdan S., Design and Analysis of an exhaust manifold subjected to thermo-mechanical loading, *International Engineering Research Journal (IERJ) Special Issue*, 2015, **2**, 4494-4503.

Kühn H-J, Rehmer B., Skrotzki B., Thermomechanical Fatigue of Heat-Resistant Austenitic Cast Iron EN-GJSA-XNiSiCr35-5-2 (Ni-Resist D5S), *International Journal of Fatigue*, 2017, **99**, 295-302.

Lacaze J., Sundman B., An Assessment of the Fe-C-Si System, *Metallurgical Transactions A*., 1991, **22**, 2211-2223.

Lacaze J., Solidification of Spheroidal Graphite Cast Irons: III. Microsegregation Related Effects, *Acta Materialia*, 1999, **47**(14), 3779-3792.

Lacaze J., Asenjo I., Méndez S., Sertucha J., Larrañaga P., Suárez R., Experimental Evidence for Metallurgical Modification Associated to Chunky Graphite in Heavy-Section Ductile Iron Castings, *International Journal of Metalcasting*, 2012, **Winter**, 35-42.

Laird II G., Nielsen R. L., Macmillan N. H., On the Nature of Eutectic Carbides in Cr-Ni White Cast Irons, *Metallurgical Transactions A*, 1991, **22**, 1709-1719.

Larsson H., and Höglund L., Multiphase Diffusion Simulations in 1D Using the DICTRA Homogenization Model, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2009, **33**, 495-501.

Lekakh S. N., Richards V. L., Medvedeva N., Effect of Si Segregation on Low Temperature Toughness of Ductile Iron, *AFS Proceedings*, 2012, **12-031**, 1-9.

Lemaitre J., Desmorat R., *Engineering Damage Mechanics; Ductile, Creep, Fatigue and Brittle Failures*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2005.

Lesuer D. R., Syn C. K., Whittenberger J., D., Sherby O. D., Microstructure-Property Relations in As-Extruded Ultrahigh-Carbon Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, **30**, 1559- 1568.

Li D. Discussion of "Microstructure and Hot Oxidation Resistance of SiMo Ductile Cast Irons Containing Si-Mo-Al" *Metallurgical and Materials Transactions B*., 2018, **49**, 858-859.

Lin M-B., Wang C-J., Volinsky A. A., High Temperature Oxidation Behavior of Flake and Spheroidal Graphite Cast Irons, *Oxidation of Metals*, 2011, **76**, 161-168.

Liu L. L., Guo Q. Q. Niu Y., Transition Between Different Oxidation Modes of Binary Fe-Si Alloys at 600-800 °C in Pure O_2, *Oxidation of Metals*, 2013, **79**, 201-224.

Liu Y., Li Y., Xing J., Wang S., Zheng B., Tao D., Effect of Graphite Morphology on the Tensile Strength and Thermal Conductivity of Cast Iron, *Material Characterization*, 2018, **144**, 155-165.

Liu Y., Chen Y-H., Sawkar N., Xu N., Gaikwad S., Seaton P., Singh K., A Thermomechanical Fatigue Analysis on a Ductile Cast Iron Exhaust Manifold, *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, 2018, **11**(4), 517-528.

Lv Y., Sun Y., Zhao J., Yu G., Shen J., Hu S., Effect of Tungsten on Microstructure and Properties of High Chromium Cast Iron, *Materials and Design*., 2012, **39**, 303-308.

Matteis P., Scavino G., Castello A., Firrao D., High-Cycle Fatigu Resistance of Si-Mo Ductile Cast Iron as Affected by Temperature and Strain Rate, *Metalurgical and Materiasl Transactions A*, 2015, **46**, 4086-4094.

Mavrigian M., *Performance Exhaust Systems: How to Design, Fabricate, and Install,* , CarTech Inc., North Branch, MN, 2014.

Mendez S., Arenas M. A., Niklas A., González R., Conde A. Sertucha J., Damborenea J. J. D., Effect of Silicon and Graphite Degeneration on High-Temperature Oxidation of Ductile Cast Irons in Open Air, *Oxidation of Metals*, 2019, **91**, 225- 242.

Merchant H. D., Oxidation Kinetics of Iron-Carbon Base Alloys, *Oxidation of Metals*, 1970, **2**(2), 145-153.

Mohrbacher H., On the Metallurgical Effects of Niobium in Cast Irons, *WFO*, 2018.

Nakayama H., Zhao B-R., Furusato N., Yamada S., Nishi T., Ohta H., Effect of Amount of Chunky Graphite on Mechanical Properties of Spheroidal-Graphite Cast Iron, *Materials Transactions*, 2018, **59**(3) 412-419.

Öberg C., Thermal Cycling, Creep-and Tensile Testing of Cast Exhaust Materials at Elevated Temperatures, Licentiate Thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2018, ISBN 978-91-7729-822-9.

Öberg C., Rablbauer R., Zhu B., Jonsson S., Monotonic and Cyclic Creep of Cast Materials for Exhaust Manifolds, *SAE Int. J. Mater. Manuf.*, 2019, **12**(2), 149-162.

Pang J. C., Xu B. Y., Wang G. D., Lu Q., Wang J. F., Yi H. L., Effect of Silicon and Aluminium in Ferrite on Tensile and Impact Properties, *Materials Science and Technology*, 2017, **33**(15), 1806-1810.

Park S. H., Kim, J. M., Kim H. J., Ko S. J., Park H. S., Lim J. D., Development of a Heat Resistant Cast Iron Alloy for Engine Exhaust Manifolds, *SAE Technical Paper*, 2005, 2005-01-1688.

Partoaa A. A., Abdolzadeh M., Rezaeizadeh M., Effect of Fin Attachment on Thermal Stress Reduction of Exhaust Manifold of an Off Road Diesel Engine, *Journal of Central South University*, 2017, **24**, 546-559.

Paul S. K., Sivaprasad S., Dhar S., Tarafder S., Key Issues in Cyclic Plastic Deformation; Experimentation, *Mechanics of Materials*, 2011, **43**(11), 705-720.

Pedersen K. M., Solidification and Microstructure of Thin Walled Ductile Cast Iron, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 2006, ISBN 87-91035-42-2.

Pietrowski S., Gumienny G., Microsegregation in Nodular Cast Iron with Carbides, *Archives of Foundry Engineering*, 2012, **12(**4), 127-134.

Prescott R., Graham M. J., The Oxidation of Iron-Aluminum Alloys, *Oxidation of Metals*, 1992, **38**(1/2), 73-87.

Rajadurai S., Afnas M., Ananth S., Surendhar S., Materials for Automotive Exhaust System, *International Journal of Recent Development in Engineering Technology*, 2014, **2**(3), 82-89.

Randle V., Laird II G., A Microtexture Study of Eutectic Carbides in White Cast Irons Using Electron Back-Scatter Diffraction, *Journal of Materials Science*, 1993, **28**, 4245-4249.

Reşitoğlu İ. A., Altinişik K., Keskin A., The Pollutant Emissions from Diesel-Engine Vehicles and Exhaust Aftertreatment Systems, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2015, **17**, 15-27.

Samaras G. F., Haidemenopoulos G.N., Carburization of High-Temperature Steels: A Simulation-Based Ranking of Carburization Resistance, *Engineering Failure Analysis*, 2015, **51**, 29-36.

Saro A. G., Thermal Conductivity in High Silicon Cast Iron, Tekniska Högskolan , Materials and Manufacturing-Casting, Exam Work, Jönköping, İsveç, 2013.

Schön C. G., Sinatora A., Simulation of Solidification Paths in High Chromium White Cast Irons for Wear Applications, *Calphad*, 1998, **22**(4), 437-448.

Seifert T., Riedel H., Mechanism-Based Thermomechanical Fatigue Life Prediction of Cast Iron. Part I: Models, *International Journal of Fatigue*, 2010, **32**, 1358-1367.

Sertucha J., Suárez R., Asenjo I., Larrañaga P., Lacaze J., Ferrer I., Armendariz S., Thermal Analysis of the Formation of Chunky Graphite During Solidification of Heavy-Section Spherodial Graphite Iron Parts, *ISIJ International*, 2009, **49**(2), 220-228.

Sharma, C. P., *Engineering Materials-Properties and Applications of Metals and Alloys*, Prentice-Hall of India, New Delhi, 2004.

Shayesteh-Zeraati A., Naser-Zoshki H., Kiani-Rashid A. R., Yousef-Sani M. R., The Effect of Aluminum Content on Morphology, Size, Volume Fraction, and Number of Graphite Nodules in Ductile Cast Iron, *Journal of Materials: Design and Applications*, 2010, **224(**3**)**, 117-122.

Shayesteh-Zeraati A., Zoshki H. N., Kiani-Rashid A. R., Microstructural and Mechanical Properties (Hardness) Investigations of Al-Alloyed Ductile Cast Iron, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **500**, 129-133.

Shingledecker J. P., Maziasz P. J., Evans N. D., Pollard M. J., Creep Behavior of a New Cast Austenitic Alloy, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2007, **84**, 21-28.

Sissa S., Giacopini M., Rosi R., Low-Cycle Thermal Fatigue and High-Cycle Vibration Fatigue Life Estimation of a Diesel Engine Exhaust Manifold, *Procedia Engineering*, 2014, **74**, 105-112.

Sjögren T., Svensson I. L., The effect of graphite frction and morphology on the plastic deformation behavior of cast iron, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, **38**(4), 840-847.

Soiński M. S., Jakubus A., Kordas P., Skurka K., The Effect of Aluminium on Graphitization of Cast Iron Treated with Cerium Mixture, *Archives of Foundary Engineering*, 2014, **14**(2), 95-100.

Solmaz H., Çelikten I., Estimation of Amount of Pollutants Generated by Vehicles in Turkey Until 2030, *Gazi University Journal of Science*, 2012, **25**(2), 495-503.

Song E. J., Suh D. W., Bhadeshia H. K. D. H., Oxidation of Silicon Containing Steel, *Ironmaking and Steelmaking*, 2012, **39**(8), 599-604.

Souza T. N. F., Nogueira R. A. P. S., Franco, F. J. S., Aguilar, M. T. P., Cetlin, P. R., Mechanical and Microstructural Characterization of Nodular Cast Iron (NCI) with Niobium Additions, *Materials Research*, 2014, **17**(5), 1167-1172.

Stefanascu D. M., *Science and Engineering of Casting* Solidification, 2nd ed., Springer, New York, USA, 2009.

Thermo-Calc® Software System (Thermodynamic Framework and Data), Foundation of Computational Thermodyanmics Stockholm, Sweden, Copyright 1995-2013.

Tholence F. and Norell M., Nitride Precipitation During High Temperatıre Corrosion of Ductile Cast Irons in Synthetic Exhaust Gases, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, **66**, 530-534.

Tholence F., Norell M., High Temperature Corrosion of Cast Alloys in Exhaust Environments I- Ductile Cast Irons, *Oxidation of Metals*, 2008, **69**, 13-36.

Tomaszewicz P., Wallwork G. R., Observations of Nodule Growth During the Oxidation of Pure Iron-Aluminum Alloys, *Oxidation of Metals*, 1983, **19**(5/6), 165-185.

Torre U., Lacaze J., Sertucha J., Chunky Graphite Formation in Ductile Cast Irons: Effect of Silicon, Carbon and Rare Earths, *International Journal of Materials Research*, 2016, **107**(11), 1041-1050.

Totten G. E. (Editor), *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*, 2nd ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2007.

Unocic K. A., Dryepondt S., Yamamoto Y., Maziasz P. J., Creep and Oxidation Behavior of Modified CF8C-Plus with W, Cu, Ni and Cr, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2016, **47**(4), 1641-1653.

URL-1: http://www.military.com/off-duty/autos/auto-repair-the-exhaust-system.html (Ziyaret tarihi: 26 Ekim 2019)

URL-2: https://community.cartalk.com/t/rust-in-exhaust-manifold/93161/3 (Ziyaret tarihi: 26 Ekim 2019)

URL-3: http://www.roadandtrack.com/new-cars/car-technology/a10201136/why-volkswagen-uses-a-water-cooled-exhaust-manifold/ (Ziyaret tarihi: 28 Ekim 2019)

URL-4: https://www.reuters.com/article/us-ford-motor-emissions/ford-offers-repairs-to-prevent-exhaust-leaks-in-1-4-million-explorers-idUSKBN1CI2N3 (Ziyaret tarihi: 28 Ekim 2019)

URL-5:https://www.cnbc.com/2017/10/13/reuters-america-ford-to-offer-free-repairs-to-prevent-exhaust-gas-leaks-in-1-point-4-million-explorer-suvs.html (Ziyaret tarihi: 1 Kasım 2019)

URL-6: https://www.lme.com/ (Ziyaret tarihi: 1 Kasım 2019)

Xin Q., *Diesel Engine System Design*,Woodhead Publishing, Oxford, 2011.

Xu Z., Jiang Li., Dong J., Li Z., Zhou X., The Effect of Silicon on Precipitation and Decomposition Behaviours of M_6C Carbide in a Ni-Mo-Cr Superalloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **620**, 197-203.

Yang Y. L., Cao Z. Y, Lian Z. S and Yu H. X., Thermal Fatigue Behavior and Cracking Characteristics of High Si-Mo Nodular Cast Iron for Exhaust Manifolds, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2013, **20**(6), 52-57.

Yang, Z., Liu X., Fu J., Zhao X., Jiang L., Wang S., Thermal Expansion Properties of Fe-Ni-Co Super-Invar Alloy with Mn, *Chinese Journal of Rare Metals*, 2013, **37**, 501-505.

Yogesh K., Ananthesha, Mahendra Babu N. C., Assesment of Thermo-Mechanical Fatigue Performance of an Exhaust Manfold Through Simulation, *Indian Journal of Sicence and Technology*, 2017, **10**(12), 1-6.

Young D. J., *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Elsevier, Oxford, 2008.

Zhang Y., Li M., Godlewski L. A, Zindel J. W., Feng Q., Creep Behavior at 1273 K (1000 °C) in Nb-Bearing Austenitic Heat-Resistant Cast Steels Developed for Exhaust Component Applications, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2016, **47**, 3289-3294.

Zhang Y. H., Li M., Godlewski L. A., Zindel J. W., Feng Q., Effective Design of New Austenitic Cast Steels for Ultra-High Temperature Automotive Exhaust Components

Through Combined CALPHAD and Experimental Approaches, *Materials Science & Engineering A*, 2017, **683**, 195-206.

Zhang Y., Larry, M. L., Godlewski L. A., Zindel J. W., Feng Q., Effects of W on Creep Behaviors of Novel Nb-Bearing High Nitrogen Austenitic Heat-Resistant Cast Steels at 1000 °C, *Materials Characterization*, 2018, **139**, 19-29.

Zhou J., Schmitz W., Engler S., Untersuchung der Gefügebildung von Gußeisen mit Kugelgraphit bei langsamer Erstarrung, *Giessereiforschung*,1987, **39**, 55-70.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Aktaş Çelik G., Tzini M. I. T., Polat Ş., Atapek Ş. H., Haidemenopoulos G. N., Thermal and microstructural characterization of a novel ductile cast iron modified by aluminum addition, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, **27**, 190-199, 2020.

Tülek F., **Aktaş Çelik G**. , Atapek Ş. H. , Polat Ş., Characterization of medieval glazed ceramics of the East Plain Cilicia survey, *Journal of Archaeological Science: Reports*, **29**, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102136.

Atapek Ş. H. , Pantelakis S., Polat Ş. , Chamos A., **Aktas Celik G.**, Fatigue behavior of precipitation strengthened Cu-Ni-Si alloy modified by Cr and Zr addition, *Internatıonal Journal of Structural Integrıty*, 2020. DOI: 10.1108/ijsi-11-2018-0080.

Aktaş Çelik G. , Tzini M. I. T., Polat Ş., Atapek Ş. H. , Haidemenopoulos G. N., Matrix design of a novel ductile cast iron modified by W and Al: A comparison between thermodynamic modeling and experimental data, *Metallurgical and Materials Engineering*, **26**, 15-29, 2020.

Aktaş Çelik G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Effect of Single and Duplex Thin Hard Film Coatings on the Wear Resistance of 1.2343 Tool Steel, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **71**(2), 2018 411-419.

Atapek Ş. H., **Aktaş Çelik** G., Polat Ş., Boguslaw P., Tribological Characterization of Al-Bronzes Used as Mold Materials, *Archieves of Foundary Engineering*, 2017, **17**(4), 7-12.

Aktaş Çelik G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Tribological Behavior of CrN-Coated Cr–Mo–V Steels Used as Die Materials, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2017, **24**(12), 1394-1402.

Kömeç A., Dikçi K., Atapek Ş. H., Polat Ş., **Aktaş Çelik** G., Microstructural and Mechanical Characterization of the Parabolic Spring Steel 51CrV4, *Materials Testing*, 2017, **59**(11-12), 997-1002.

Aktaş Çelik G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Haidemenopoulos G. N., Microstructural and Mechanical Characterization of Solidified Austenitic Stainless Steels. *Archives of Foundry Engineering*, 2017, **17**(3), 163-167.

Atapek Ş. H., Dikova T., **Aktaş** G., Polat Ş., Dzhendo D., Maksim D. S., Tribo Corrosion Behavior of Cast and Selective Laser Melted CoCr Alloy for Dental Applications, *International Journal of Machines, Technologies, Materials*, 2016, **12**(1), 61-64.

Atapek Ş. H., Pantelakis S., Polat Ş., **Aktaş** G., Chamos A., Fractographical Analysis of Fatigue Failed Cu 2 55Ni 0 55Si Alloy, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics,* 2016, **83**, 60-66.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Wear Behavior of Surface Treated X45MoCrV5 3 1 Tool Steel at Room and Elevated Temperatures, *Acta Physica Polonica A*, 2015, **127**(4), 1221-1224.

Polat Ş., Atapek Ş. H., Türedi E., **Aktaş** G., Wear Behavior of Heat Treated Hot Work Tool Steels Under Dry Sliding Conditions, *MP Materials Testing-Materials and Components Technology and Application*, 2013, **55**(3), 163-167.

Polat Ş., Atapek Ş. H., Türedi E., **Aktaş** G., Wear behavior of heat treated hot work tool steels under dry sliding conditions", *International Iron and Steel Symposium*, Karabük, 2-4 April 2012.

Aktaş G., Türedi E., Polat Ş., Atapek Ş. H., The effect of heat treatments on the wear behavior of AISI H11 hot work tool steel, *3rd International Conference of Engineering Against Failure*, Kos, 26-28 June 2013.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Türedi E., Investigation of heat treatment effect on the wear resistance of AISI H11 hot work tool steels", *7th International Advanced Technologies Symposium*, Istanbul, 30 October-1 November 2013.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Wear behavior of surface treated X45MoCrV5-3-1 tool steel at room and elevated temperatures", IV. *International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress Technologies Symposium*, Fethiye, 24-27 April 2014.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., High temperature wear characteristics of surface treated AISI H11 tool steel, G. Aktaş, Ş. Polat, Ş. H. Atapek, *VI. International Congrees of Metallurgists of Macedonia*, 29 May -01 June 2014.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Comparison of the structures, properties and wear characteristics of heat treated hot work tool steels used as die materials, G. Aktaş, Ş. Polat, Ş. H. Atapek, VI. International Congrees of Metallurgists of Macedonia, 52, 2014.

Aktaş G., Atapek Ş. H., Polat Ş., Türedi E., Investigation Of heat treatment effect on the wear resistance of AISI H11 hot work tool steels, *International Advanced Technologies Symposium*, Istanbul, 30 September 2014, 01 October 2014.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Investigation of the wear performance of nitrided, CrN coated and nitrided-CrN coated DIN 1.2343 hot work tool steels, *European Symposium on Friction, Wear and Wear Protection*, Karlsruhe, 6-8 May 2014.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Effect of nitriding process on tribological properties of surface engineered steel / aluminum pairs, *European Conference on Heat Treatment 2015 & 22nd IFTSH Congress*, Venice, 20-22 May 2015.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Multi-surface treatments for enhancement of the tribological properties of hot work tool steels used in AA6080 extrusion", G. Aktaş, Ş. Polat, Ş. H. Atapek, *European Conference on Heat Treatment 2015 & 22nd IFTSH Congress*, Venice, 20-22 May 2015.

Atapek Ş. H., Pantelakis S. G., Polat Ş., Chamos A. N., **Aktaş** G., An investigation on the fatigue behaviour of Cu-2.55Ni-0.55Si alloy, *IV. International Conference of Engineering Against Fracture*,Skiathos, 24-26 June 2015.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Wear behaviour of hard thin film coated DIN 1.2367 steels used as die materials, *IV. International Conference of Engineering Against Fracture*,Skiathos, 24-26 June 2015.

Aktaş G., Yıldıran Y., Yörük M. C., Avcu E., Atapek Ş. H., Dry sliding wear behavior of high Cr and Mn alloyed cast alloys, *II. International Iron and Steel Symposium*, Karabük, 1-3 April 2015.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Effect of nitriding process on tribological properties of surface engineered steel / aluminum pairs, *XXII. International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress*, Venice, 20-22 May 2015.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Multi-surface treatments for enhancement of the tribological properties of hot work tool steels used in AA6080 extrusion, *XXII. International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress*, Venice, 20-22 May 2015.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Tribological behavior of cast CF3 and CF3M austenitic stainless steels", *18th International Metallurgy and Materials Congress*, Istanbul, 29 September-01 October 2016.

Aktaş G., Atapek Ş. H., Fidan S., Polat Ş., Solid particle erosion behavior of cast CuCrZr alloy, *18th International Metallurgy and Materials Congress*, Istanbul, 29 September-01 October 2016.

Atapek Ş. H., **Aktaş** G., Polat Ş., Chamos A. N., Pantelakis S. G., Microstructure and properties of age hardenable Cu-2.55Ni-0.55Si alloy, *18th International Metallurgy and Materials Congress*, Istanbul, 29 September-01 October 2016.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Effect of CrN and AlTiN thin hard film coatings on the wear resistance of DIN 1.2343 tool steel at elevated temperature, *13th International Sientific Congress- Machines, Technologies, Materials*, Varna, 14-17 September 2016.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Dry sliding wear and tribo-corrosion behavior of CuSn10 cast alloy, *13th International Sientific Congress- Machines, Technologies, Materials*, Varna, 14-17 September 2016.

Atapek Ş. H., **Aktaş** G., Polat Ş., Alkan A., Tribo-corrosion behavior of Al-bronzes used as mold materials, *13th International Sientific Congress- Machines, Technologies, Materials*, Varna, 14-17 September 2016.

Atapek Ş. H., Dikova T., **Aktaş** G., Polat Ş., Tribo-corrosion behavior of the cast and selective laser melted CoCr alloy for dental applications, *13th International Sientific Congress- Machines, Technologies, Materials*, Varna, 14-17 September 2016.

Aktaş G., Tzini M. I., Polat Ş., Aristeidakis S., Atapek Ş. H, Sarafoglou I., Haidemenopoulos G. N., Simulation And Analysis Of The Solidification Characteristics Of A Si Mo Ductile Iron, Tam Metin Bildiri, *1. International Mediterranean Science And Engineering Congress*, Adana, 26-28 October 2016.

Atapek Ş. H., Pantelakis S. G., Chamos A. N., Polat Ş., **Aktaş** G., Fractography of aged Cu 2 55Ni 0 55Si 0 25Zr 0 25Cr Alloy, *1. International Mediterranean Science And Engineering Congress*, Adana, 26-28 October 2016.

Aktaş Çelik G., Tzini M. I., Atapek Ş. H, Polat Ş., Haidemenopoulos G. N., Simulation and analysis of the solidification characteristics of a cast austenitic stainless steel", *3rd International Iron and Steel Symposium*, Karabük 3-5 April 2017.

Aktaş Çelik G., Polat Ş., Atapek Ş. H, Haidemenopoulos G. N., Microstructural and mechanical characterization of solidified austenitic stainless steels, *17. International Science Conference; Optimization of Production Systems in Foundaries*, Lodz, 19-21 June 2017.

Aktaş Çelik G., Polat Ş., Atapek Ş. H, Tribological behavior of cast CF3 and CF3M austenitic stainless steels, *17. International Science Conference; Optimization of Production Systems in Foundaries*, Lodz, 19-21 June 2017.

Aktaş Çelik G., Fountas K., Atapek Ş. H, Kamoutsi E., Polat Ş., Zervaki A. D., Adhesion and tribological performance of hard CAPVD coatings, *EUROMAT*, Thessaloniki, 17-22 September 2017.

Aktaş Çelik G., Polat Ş., Atapek Ş. H, Haidemenopoulos G. N., Characterization of the high temperature oxidation behavior of SiMo cast iron used as exhaust manifolds, *EUROMAT*, Thessaloniki, 17-22 September 2017.

Aktaş Çelik G., Tzini M. I. T., Atapek Ş. H., Polat Ş., Haidemenopoulos G. N.,Computation of the Effect of Alloying Elements on the Physical Properties of SiMo Ductile Cast Iron, 19. *International Metallurgy and Materials Congress, Istanbul*, 25-27 October 2018.

Aktaş Çelik G., Tzini M. I. T., Polat Ş., Atapek Ş. H., Haidemenopoulos G. N., Development of a Novel Ductile Cast Iron for Elevated Temperatures by Th ermoCalc Studies: Effect of Aluminum Content, 19. *International Metallurgy and Materials Congress, Istanbul*, 25-27 October 2018.

Jashari N., Cvetkovski S. Atapek Ş. H., Polat Ş., **Aktaş Çelik** G., Ion plasma nitriding of ferritic steel AISI 430 F, *XV. International Scientific Congress Machines, Technologies, Materials* 2018.

Atapek Ş. H., Jashari N., Cvetkovski S. Polat Ş., **Aktaş Çelik** G., Tribological characterization of ion plasma nitrided stainless steels, *VIII. International Metallurgical Congress*, Ohrid, 30 May- 3 June 2018.

Aktaş Çelik G., Atapek Ş. H., Polat Ş., Tribological properties of Cu-0.1Cr-0.01Zr alloys, *VIII. International Metallurgical Congress*, Ohrid, 30 May- 3 June 2018.

Aktaş Çelik G., Atapek Ş. H., Polat Ş., Tribological behavior of heat treated CuCrZr alloy, *V. International Conference of Engineering Against Failure*, Chios, 20-22 June 2018.

Aktaş Çelik G., Kahrıman F., Atapek Ş. H., Polat Ş., Characterization of the high temperature oxidation behavior of iron based alloys used as exhaust manifolds, *V. International Conference of Engineering Against Failure*, Chios, 20-22 June 2018.

Atapek Ş. H., Pantelakis S. G., Polat Ş., Chamos A. N., **Aktaş Çelik** G., Characterization of fatigue failed aged Cu-Ni-Si alloys. V. International Conference of Engineering Against Failure, *V. International Conference of Engineering Against Failure*, Chios, 20-22 June 2018.

Yiğit B., Bodur D., Gencay C. K., **Aktaş Çelik** G., Atapek Ş. H., Lokal ısıl girdi koşullarında S500MC kalite çeliğinin yapısal karakterizasyonu, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, 26 - 28 Nisan 2019.

Aktaş Çelik G., Polat Ş., Atapek Ş. H., 3.2C-5Si-1W yeni nesil sünek dökme demirin mikroyapısal ve mekanik karakterizasyonu, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimleri Kongresi*, Kocaeli, 26 - 28 Nisan 2019, 1093-1907.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., AlTiN kaplanmış DIN 1.2999 çeliğinin tribolojisi üzerine kaplama öncesi nitrasyon işleminin etkisi, *IV. İleri Teknolojiler Çalıştayı*, İstanbul, 2014.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., CrMoV çeliği ile A6080 alaşım çiftinin yüksek sıcaklık tribolojik karakteristikleri", G. Aktaş, Ş. Polat, Ş. H. Atapek, *IV. İleri Teknolojiler Çalıştayı*, İstanbul, 2014.

Aktaş G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Dilibal S., Deprem mühendisliğinde kullanılan şekil hafızalı alaşımlar için fiziksel metalurjik yaklaşımlar", *IV. İleri Teknolojiler Çalıştayı*, İstanbul, 2014.

Aktaş Çelik G., Tülek F. , Atapek Ş. H. , Polat Ş., Domuzdamı Hellenistik ve Roma dönemi seramiklerinin mikroyapısal karakterizasyonu, *18. Ulusal Kil Sempozyumu*, Kocaeli, 25 - 28 Eylül 2019.

Kömeç A., Dikçi K., Atapek Ş. H., Polat Ş**., Aktaş G.,** Kurt Z., Çakır B., Yay çeliklerinde yüzey ve yüzey altı mikroyapısı üzerine deformasyon, ısıl işlem ve bilyalı dövme etkisinin incelenmesi, *MakinaTek*, 222, 46-52, 2016.

Kömeç A., Dikçi K., Atapek Ş. H., Polat Ş**., Aktaş G.,** Kurt Z., Çakır B., 51CrV4 yay çeliğinin yüzey özelliklerinin incelenmesi, *Metal Dünyası*, 277, 93-97, 2016.

Aktaş Çelik G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Fidan S., Solid particle erosion behavior of SiMo ductile cast iron, *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi,* 2018, **1**(1), 22-28.

Aktaş Çelik G., Polat Ş., Atapek Ş. H., Haidemenopoulos G. N., Characterization of Ferritic Ductile Cast Irons Modified by W and Nb Additions, *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi,* 2018, **1**(1), 15-21.

ÖZGEÇMİŞ

Gülşah Aktaş 1989 Biga / Çanakkale doğumlu olup ilköğretimini doğduğu kasabada tamamlamış, lise hayatına Biga Atatürk Anadolu Lisesi'nde devam etmiştir. 2007 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2011 yılında bölüm birincisi olarak tamamlamıştır. Eğitimine Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Eğitimi ile devam etmiştir. 2014 yılında Yüksek Lisans eğitimini tamamlamış ve Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda doktora eğitimine başlamıştır. Bu süreçte Ekim 2012'de Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başlamıştır. Mart 2014'ten itibaren bu göreve Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde devam etmektedir.