

Alaşımli dökme demir kalıp malzemelerinin cam ambalaj üretimindeki davranışı

C. Fahir ARISOY*, M. Kelami ŞEŞEN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Üretim Metalurjisi Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıplar, havada yüksek sıcaklıktaki ergimiş camla temas ederek ürüne şekil verirler. Ergimiş cam ile temas eden kalıpların çalışma yüzeyleri, mekanik gerilmelere ve ısı çevrimlerine maruz kalırlar. Bu etkilerle kalıp yüzeylerinde meydana gelen hasarlar, kalıpların kullanım ömürlerini sınırlar ve mamul kalitesini bozar. Cam ambalaj üretimi kalıbı malzemelerinden beklenen özellikleri sağlayan kalıp metalleri arasında en ucuz ve kolay şekil verilebilen malzemeler gri dökme demirlerdir. Bu çalışmada, alaşımli gri dökme demir kalıp malzemesi örneklerinin, üretim koşullarına benzer koşullar altındaki davranışı laboratuvar ortamında incelenmiştir. Metal-sıvı cam etkileşmesini sağlamak amacıyla, hazırlanan deney düzeneğinde taşıyıcı kola bağlı olan dökme demir örnekler, fırın içerisine aşağıya doğru hareket ettirilerek ergimiş cam banyosuna temas ettirilmiş ve bir süre bekletildikten sonra fırın dışına çıkarılarak üflenen basınçlı hava ile soğutulmuştur. Çevrimsel olarak tekrarlanan bu hareketle oluşturulan performans deneyleri süresince oluşan hasarlar; oksidasyon ve ısı yorulmanın bir arada olduğu hasarlardır. Yüzeyde, ilerleyen oksitlenme ile poroz yapıda yoğun oksit fazları oluşmaktadır. Isıl gerilmeler ve cama temasla oluşan gerilmeler, hasar oluşumunda ikincil etki olarak, mikro çatlaklar oluşturmakta ve adhesif aşınmada yüzeyden malzeme kaybını hızlandıran kırılma ve ayrılmalara neden olmaktadır. Cam örneklerin yüzeyine kalıp metalinden, adhesif aşınma ile metaloksit kalıntıları geçmekte ve cam yüzeyini kirletmektedir. Hava atmosferi koşullarında yapılan deneylerde camın köpürmeye başladığı sıcaklıklar inert gaz atmosferindeki sıcaklıklardan daha düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda argon gaz atmosferinde alaşımli dökme demir ile temas halindeki cama zamana bağlı olarak metal-cam arayüzeyinden demir geçişleri olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Alaşımli dökme demir, cam ambalaj üretimi, kalıp.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: C. Fahir ARISOY. fahir@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 35 48.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Üretim Metalurjisi Programında tamamlanmış olan "Borlama ve nitrokarbürleme yüzey işlemlerinin cam ambalaj üretiminde kullanılan dökme demir kalıpların performansına etkileri" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 24.11.2005 tarihinde dergiye ulaşmış, 02.02.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Behaviour of alloyed cast iron mould materials in the production of glass container

Extended abstract

The mould materials used in the glass container production form the glass product by contacting with molten glass in air at elevated temperatures. The performing surfaces, which contact with molten glass, are subjected to the mechanical stresses and the thermal cyclic operations. These failures at the mould surfaces limit the service life of the moulds and affect the quality of glass products. Production of high-quality glass with smooth surface is related with the contact behaviour of the hot glass towards the mould. Therefore, beside cost and rate of production, the selection of a mould material has significant importance in the glass industry. Cast irons are commonly used as a mould material in the production of glass materials. One of the most inexpensive and easily machinable materials is grey cast iron for the mould materials, which meet the desirable properties in the glass container production. However, these materials require further surface treatment applications to improve the surface properties.

In this study, behaviour of alloyed grey cast iron mould material under the production conditions simulated in the laboratory and the effects of the hot glass contact and failure formation mechanisms on the glass forming mould surfaces were investigated.

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

investigated and characterised. The surface hardness of alloyed cast iron decreases during the experimental processes. Thermal and contact stresses create micro cracks and cause the acceleration of material losses from the surface of the material by adhesion, as a secondary factor. The wear tracks, especially through the graphite flakes obtained on the surface of alloyed cast iron. The formation of decarburised pitting at the surface that growth through the graphite flakes, due to the oxidation and the adhesion, propagates material losses causing intensive adhesive wear at the surface. Failures in alloyed cast iron were oxidation and thermal fatigue failures. Adhesive wear occurred on the surfaces because of the formation of micro holes, tracks that molten glass penetrates. The dense oxide phases occurred with the oxidation progressing on the surface. Metal oxides transferred into the glass from mould surface and contaminated the glass surface. The surface of alloyed cast iron was rapidly oxidised at elevated temperatures and thicker oxide layer occurred at the surfaces. The oxide layer pulled out from the surface by molten glass and the surface smoothness decreased. The oxide phases, which occurred at the sample surfaces during the performance experiments, were characterised by x-ray analyses. After 5000 cycle both Fe_3O_4 and Fe_2O_3 phases occurred at the alloyed cast iron surface. TG-DTA analyses were carried out in air atmosphere. At about 400 °C oxidation began and the maximum oxidation peak in the DTA curve was recorded at about 750 °C. Decarburisation reaction, which started with mass loss, occurred after 765 °C. The rate of decarburisation increased with rise in temperature from 920 to 973°C. The wetting tests were carried out for determination of the contact angles and the wetting behaviour of alloyed cast iron and glass ball at elevated temperature. The oxygen at the glass-metal interface caused gasification and foaming during the wetting experiments. The glass foaming temperature for the experiments done in air atmosphere was lower than the experiments done in Ar atmosphere for alloyed cast iron. Iron diffusion occurred on the glass-metal interfaces depending on the time in Ar atmosphere. The iron diffusion from alloyed cast iron to the glass increased with time. The contamination occurred at the glass surface by iron diffusion.

Keywords: Alloyed cast iron, glass container production, mould.

Giriş

Cam; yüzyıllardan beri farklı amaçlarla insanlığın hizmetindedir. Kimyasal rijitliği, kolay temizlenebilmesi ve sağlamlığı ile yiyeceklerin korunmasında, depolanmasında ve taşınmasında ambalaj ürünü olarak kullanılmaktadır. Camın ambalaj malzemesi olarak kullanılmasındaki en önemli nedenlerden biri, son kullanım yeri ile ilişkili olarak tüketicinin istekleri doğrultusunda kolay şekil verilebilir olmasıdır (Robertson, 1993).

Cam ambalaj üretiminde kullanılan tipik cam soda kireç camıdır. Cam ergitme fırınları ortalama 1500 °C'de çalışırlar. Şarj edilen ham madde ergime zonlarında sıvı faza geçer. Fırında ergimiş olan cam, besleme oluğuna ulaşır ve buradan cam damlasını oluşturan makinaya gelir. Cam sürekli ve viskoz olarak aşağıya akarken yatay eksende çalışan çelik makaslarla kesilir. İlk şeklini alacağı kalıba ulaşan cam damlasının sıcaklığı 1100°C civarındadır (Robertson, 1993; Kuşçuluoğlu vd., 1993).

Günümüzde, cam damlasının şişe veya kavanoza dönüştüğü pek çok şekil verme makinası geliştirilmiştir. Bu makinalardan en çok tercih edileni, farklı parçalardan oluşan I.S. (Individual Section) makinalarıdır. Bu makinalar, cam damlasını içi boş bir taşıyıcı kaba dönüştürürken, aynı zamanda cam damlasının ısını transfer ederek ürünün kendi ağırlığı ile deforme olmasını engeller. Makinalarda kullanılan kalıplar sabittir ve açılıp kapanarak hareket ederler. I.S. makinalarında üretim son derece hızlı olarak yapılabilmektedir; örneğin çift damla girişli 16 parçalı bir I.S. makinasında günde yarım milyon şişe üretilebilmektedir (Robertson, 1993; Kuşçuluoğlu vd., 1993).

Cam ambalaj üretiminde kalıp malzemesi olarak kullanılan dökme demirler

Tampon, müldebak, ring, mandren, finisör, müldefon, ebüşör gibi isimlerle anılan, ayrı kalıp parçalarının biraraya gelerek oluşturduğu kalıpların imalatında farklı kalıp malzemeleri kullanılır. Kalıbın dizaynında ana kriter, uzun ömürlü kalıplarla, verimli ve hızlı ürünler üretmektir. Kriterler içerisinde şüphesiz dizaynın ekonomikliği de yer almaktadır. Bu nedenle ka-

lıp tasarımı çalışma şartlarına uygun malzeme seçimi çok önemlidir (Ensor, 1990).

Dökme demirler, yapılarında silisyum ve ötektik sıcaklığında ostenitin yapısında katı eriyik olarak barındırabileceğinden daha fazla karbon içeren demir alaşımlarıdır. Gri dökme demirler, ostenit içerisindeki çözünmüş karbonun lamel (yapraksı) grafitler olarak katılaştığı dökme demirlerdir (ASM Handbook Committee, 1990). Kükürt ve fosfor yapısı içerisinde kalıntı em-püriteleri oluştururlar. Gri dökme demirler, özellikle alaşımlı dökme demirler, cam üretiminde tüm kalıp parçalarında kullanılabilen uzun ömürlü malzemelerdir. Küresel grafitli dökme demirler, ısı iletimlerinin düşük olmasından dolayı sadece ebüşör, tampon ve mandrende kullanılmaktadır (Eriñç, 1986).

Cam ambalaj üretimi kalıp malzemesi olarak gri dökme demirlerde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta grafit büyüklükleri ve dağılımı ile anayapıdır. Cam ile temas eden yüzeyde ASTM A 247 D-tipi grafit dağılımının bulunması gerekmektedir (ASTM, 1998). Aşırı soğumuş olarak da tanımlanan bu grafit dağılımı, iyi bir yüzey düzgünlüğü elde etmek ve oksitlenme direncini arttırmak için gereklidir. Kalıp malzemesi olarak kullanılan dökme demirlerin yüzeylerinde grafit boylarının ASTM A 247'ye göre 7-8 standartında olması gerekir. Kalıp malzemelerinin kullanılabilirliğini belirlemede en önemli etkenlerden biri, mikroyapısının uygunluğudur. Kalıplarda istenen mikroyapı özelliklerini sağlamak için kokil uygulaması, alaşımlama ve ısı iletim yöntemleri kullanılmaktadır (Eriñç, 1986).

Günümüzde kalıp imalinde gri dökme demirler ve küresel grafitli dökme demirlerin birçok tipi, alaşımlı veya alaşımsız olarak, kullanım alanı bulmaktadır. Alaşımlı dökme demirlerin yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon ve abrasif aşınma dirençleri alaşımsız gri dökme demirlere göre oldukça üstündür (Cingi vd, 2001).

I.S. makinalarında kalıp bileşenleri, ergimiş cama belirli zaman aralıklarıyla çevrimsel olarak temas ederek, hızlı olarak yüksek sıcaklık dalgalanmalarına maruz kalırlar. Tipik bir presleme

üfleme çevrimi sadece birkaç saniye sürmektedir. Metal kalıp malzemeleri oldukça hızlı gelişen bu zor koşullarda çok hızlı olarak yüzey özelliklerini yitirerek kullanılamaz hale gelmektedir (Ensor, 1978).

Cam ambalaj üretimi kalıp malzemelerinden beklenen özellikleri sağlayan kalıp metalleri arasında en ucuz ve en kolay şekil verilebilen malzemeler dökme demirlerdir. Ancak cam ambalaj üretiminde kullanılan dökme demir kalıpların, yüksek sıcaklıktaki cam damlası ile sürekli teması sonucunda yüzeyleri hasara uğramakta ve bu hasarların sonucunda, kalıplar kullanılamaz hale gelmektedir (Ensor, 1978).

Dökme demir kalıp parçalarında oluşan hasarlar, cam ambalaj üretimi sırasındaki ortam koşullarının kalıbı olumsuz olarak etkilemesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıkların ve hızlı soğumanın oluşturduğu ısı farklılıkları kalıp malzemesi üzerinde ısı gerilmeleri yaratmaktadır. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda meydana gelen oksidasyon, kalıp yüzey özelliklerini bozmakta bunun da ürün yüzey kalitesini kötü yönde etkilemesiyle kalıpların kullanım ömürleri azalmaktadır (Ensor, 1978).

Cam üretimi için kullanılan kalıp malzemeleri yüksek sıcaklık ve viskozite şartlarında yapışma eğilimi gösterirler ve yapışan camın kalıp yüzeyinden ayrılması için uygulanan gerilim kuvvetlerine maruz kalırlar. Yüksek sıcaklıklarda oksitleyici atmosferde yapılan çalışmalarda, farklı kalıp malzemelerinin ergimiş sıcak cam ile etkileşimine bağlı olarak performanslarda çok büyük farklılıklar bulunmuştur (Winter ve Schaeffer, 1988).

Islatma, yayılma ve yapışma

Sıvı, katı ve gaz bileşenlerinin bulunduğu bir ortamda, sıvıların katı yüzeylerle teması sırasında, temastaki sıvı yüzeyi katı düzlemi ile temas açısı olarak adlandırılan bir açı oluşturur. Gaz, sıvı ve katı yüzeylerin bir arada bulunduğu ıslatma sisteminde yüzey gerilmeleri γ ile ifade edilir. ıslatma açısının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ile sıvı-katı arası çekim kuvvetlerinin büyüklüklerinin

farkına bağlıdır. Bu fark ne kadar büyük ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur. Sıvı damlası tarafından katı yüzeyde oluşan ıslatma, arayüzey enerjilerini içeren bir termodinamik eşitlik olan Young-Dupré eşitliği ile ifade edilir,

$$\gamma_{KG} - \gamma_{KS} = \gamma_{SG} \cos \Theta \quad (1)$$

Eşitlikteki farklı γ ifadeleri sırasıyla; katı-gaz, katı-sıvı ve sıvı-gaz arasındaki arayüzey enerjilerini, Θ ise katı-sıvı ve sıvı-gaz arayüzey çizgileri arasındaki ölçülen açı değerini göstermektedir. Temas açısı olarak adlandırılan bu açı (Θ), sıvının ıslatma özelliğinin bir ölçüsüdür. Mükemmel bir ıslatma için temas açısının 0° olması gerekir. Eğer açı 90° 'den küçük ise sıvının katı yüzeyi ıslattığı, 90° 'den büyük ise ıslatmadığı söylenebilir. 20° 'nin altında bir temas açısı güçlü bir ıslatmayı, 140° 'den büyük açı ise güçlü bir ıslatmama özelliğini gösterir (Pask, 1987).

Temas halindeki metal-metal ve seramik-seramik yüzeylerinde, en düşük serbest enerji düzeyindeki bileşime ulaşmak için, kolaylıkla katı eriyik veya bileşik oluşumu meydana gelir. Cam-metal ve seramik-metal arayüzeylerinde metalin oksidasyonu ile cam veya seramik katyonlarının redüksiyonu meydana gelir. Oksit fazı, katyonların metal tarafından redüksiyonundan açığa çıkan oksijen ile metalin oksit formlara dönüşmesi sonucunda meydana gelir (Manns vd., 1995).

Ergimiş cam ile metalik kalıp malzemesi arasında meydana gelen yapışma kuvvetinin büyüklüğü, temas halindeki bu malzemelerin birbirlerinden ayrılması için gerekli olan kuvvetle ifade edilir. Yüzeyde adhezyon oluşması durumunda, yüzeylerin birbirinden ayrılmasında yüzeylerde hasar meydana gelirken, yapışma oluşması durumunda ise ayrılma sırasında yüzeylerde hasar meydana gelmez (Winter ve Schaeffer, 1988).

Bu çalışmada, cama otomatik makinalarda şekil verilmesi sırasında oluşan koşullara benzer koşulların laboratuvar ortamında oluşturulduğu

deneysel düzenekler kullanılarak, alaşımlı dökme demir kalıp malzemelerinin yüzeylerinde meydana gelen oluşumlar ve hasarlar incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar

Deneysel çalışmalarda cam ambalaj üretiminde kalıp malzemesi olarak, Tablo 1’de kimyasal bileşimi ve bazı özellikleri verilen alaşımlı dökme demir örnekler kullanılmıştır.

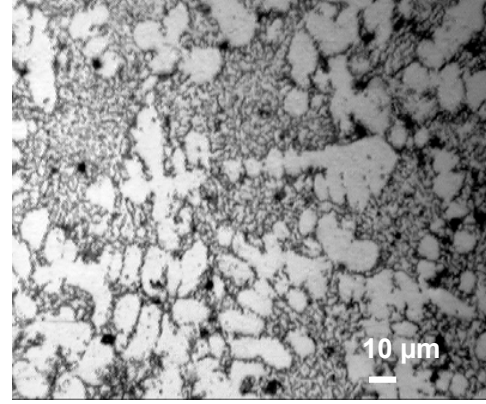
Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan alaşımlı dökme demirin kimyasal bileşimi ve bazı özellikleri

Element	%, Ağırlıkça
%C	3.57
%Si	2.10
%Mn	0.81
%Cu	0.09
%Cr	0.13
%Mo	0.32
%Ni	0.30
%Ti	0.11
%P	0.02
%S	0.03
Matris yapısı	Ferritik
Grafit tipi	D
Grafit ASTM No	7
Sertlik, HRB	96

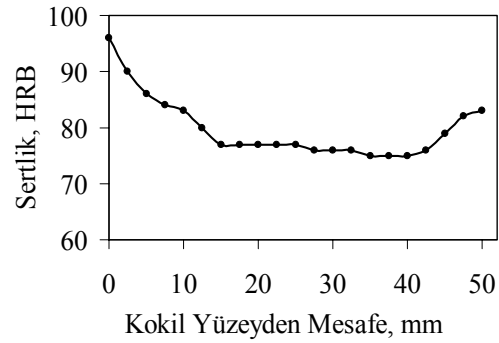
Alaşımlı dökme demir örnekler; ASTM A 247 ‘ye göre D tipi alaşımlı dökme demir olarak tanımlanan ferritik matristeki mikroyapıya sahiptir ve grafit boyutu standartta 7 numara ile belirtilen boyuta uymaktadır (Şekil 1). Ayrıca üretimi sırasında kokil kalıba dökülerek bir yüzeyine çil uygulanmıştır. Örneğin kesitinde, yüzeyinden itibaren ölçülen sertlik değerleri Şekil 2’de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan cam örneklerin kimyasal bileşimi Tablo 2’de görülmektedir.

Tablo 2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cam örneğin kimyasal bileşimi (% ağırlıkça)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
71.5	1.6	0.11	10.8	2.80	13.1	0.4



Şekil 1. Deneylerde kullanılan alaşımlı dökme demir örneğinin mikroyapısı



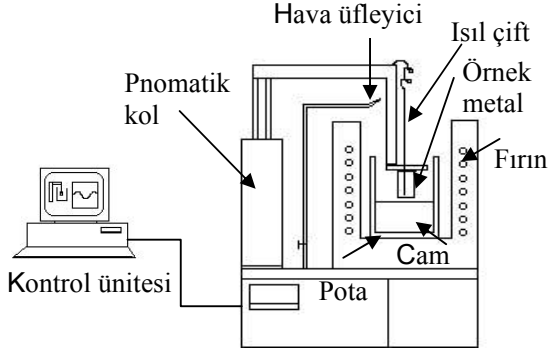
Şekil 2. Deneylerde kullanılan çil uygulanmış alaşımlı dökme demirde kokil yüzeyden itibaren kesit boyunca ölçülen sertlik değerleri

Üretim koşullarına benzer koşullarda uygulanan deneyler

Cam ambalaj üretimin süreçlerinde ergimiş haldeki cam ile sürekli olarak hava kanalları ile soğutulan kalıp metalinin belirli sürelerde ve belirli aralıklarla birbirleri ile teması sonucu metal kalıplarda sürekli bir ısınma-soğuma çevrimi olmakta ve metal kalıplar başlangıç özelliklerini yitirmektedir. Deneysel çalışmaların bu bölümünde, cam ambalaj üretim koşulları laboratuvar ortamında gerçekleştirilerek, dökme demir kalıp malzemelerinde üretim koşullarında oluşan hasarların belirlenmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Çalışmalarda, Şekil 3’te görülen düzenek kullanılmıştır. Bu düzenek 1100°C maksimum çalışma sıcaklığı olan bir fırın ve fırına entegre edilmiş pnömatik tahrikli hareketli taşıyıcı kolu

içermektedir. Taşıyıcı kol basınçlı hava ile çalışmakta ve düşey ekseninde hareket edebilmektedir. Düzenek ayrıca bir bilgisayara bağlıdır ve düzenegın çalışma koşulları bilgisayar üzerinden ayarlanabilmektedir.



Şekil 3. Kullanım koşullarına benzer koşulların oluşturulduğu deney düzenegi

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

Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan örnek 25x30x50mm boyutlarında kesilerek termal çift girişi ve tutucuya bağlanması için gerekli vida yuvası açılmıştır. Kokil döküm uygulanmış örnekte deneylerde cam ile temas edecek yüzeyin kokil yüzey olması sağlanmıştır.

Yapılan deneylerde fırın içerisindeki ergimiş lapamsı halde bulunan cam banyosunun sıcaklığı 800 °C'de sabit tutulmuştur. Taşıyıcı kolun hareket mesafesi, üzerine monte edilen deney metalin yüzeyi fırın içerisindeki lapamsı cama temas ederek içine yaklaşık 3 mm kadar dalacak şekilde ayarlanmıştır. Düzenek metal yüzeyin cam ile temas süresi 5 sn, temastan sonra fırın dışında hava

üflenerek soğuma süresi 7 sn olarak ayarlanmıştır. Taşıyıcı kolun aşağıya ve yukarıya hareketi, kompresör basınç regülatörü uyarınca, yaklaşık 1 sn'den toplam 2 sn'ye kadar sürmektedir. Bir çevrimi oluşturan bu hareket önceden belirlenen 1000, 2000 ve 5000 çevrim sayılarına ulaşıncaya dek sürdürülmüştür. Bu çevrim sayılarında cam teması sağlanan örnekler deney düzeneginden alınarak örnekler yüzey özelliklerinin karakterizasyonları yapılmıştır.

Karakterizasyonlar için bu örneklerden metalografik kesitler alınmıştır. Belirli sayılarda cam temas deneyleri yapılan bu örneklerin, metalografik kesitler alındıktan sonraki bölümü, cam temas deneylerini devam ettirmek üzere deney sistemine monte edilmiş ve aynı örneklerle deneylere belirlenen çevrim sayılarına dek devam edilmiştir.

Mikroyapı incelemeleri

1000, 2000 ve 5000 çevrim sayıları sonunda elde edilen örneklerden alınan kesitler metalografik olarak hazırlanarak oluşan hasarlar ışık mikroskopunda ve Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiştir.

Mikrosertlik ölçümleri

Kullanım koşullarının oluşturulduğu düzenekte yapılan deneyisel çalışmada kullanılan örneğin farklı çevrim sayıları sonunda yüzeyinde ve kesiti boyunca oluşan mikrosertlik değerleri belirlenmiştir. Mikrosertlik ölçümlerinde Fischer Fischerscope HP 100 X-Y Prog Ultra Micro Hardness Tester marka sertlik cihazı ve Clossen MFK görüntüleme ve ölçeklendirme sistemi kullanılmıştır.

X-ışınları analizleri

Kullanım koşullarının oluşturulduğu düzenekte yapılan deneyisel uygulamada 5000 çevrim sonunda örneğin yüzeyinde oluşan fazların incelenmesi amacıyla Philips PW 3710 X-ışınları Difraktometresi ve JADE Materials Data XRD Pattern Processing V5.0.2195(2) Service Pack 2 ve ICDD veri tabanı ile X-ışınları analizleri yapılmıştır.

TG-DTA analizleri

Alaşımli dökme demir kalıp malzemelerinin yüzeyleri, cam ambalaj üretimi sırasında hava at-

mosferi ortamı koşullarında yüksek sıcaklıklara çıkmaktadır. Kalıp metallerinin yüzey kısımları bu koşullardan etkilenmektedir. Hava atmosferi koşullarında ve 100°C/dk ısıtma hızı ile 973°C sıcaklığa çıkılarak örnekteki ağırlık farkları ve ısıl farkların incelenebildiği TG-DTA analizi yapılmıştır. Analizde kullanılan, 3 mm çapında ve 3 mm yüksekliğinde silindirik örneklerin yüzeyleri 1 µm elmas pasta ile parlatılmıştır. Analiz, Perkin-Elmer Diamond TG-DTA analiz cihazında yapılmıştır.

Islatma açısı ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda, ergimekte olan cam ile alaşımli dökme demir örnekler arasında oluşacak ıslatma açılarının belirlenmesi amacıyla, Şekil 4'te resmi verilen atmosfer kontrollü tünel fırın ve görüntüleme sistemi kullanılmıştır. Tünel tip fırın Hereaus marka elektrik rezistans ısıtmalı fırındır. Görüntüleme sisteminde bilgisayara bağlı bir TV kartı ile kumanda edilen, teleobjektife bağlanmış bir CMOS kamera kullanılmıştır.

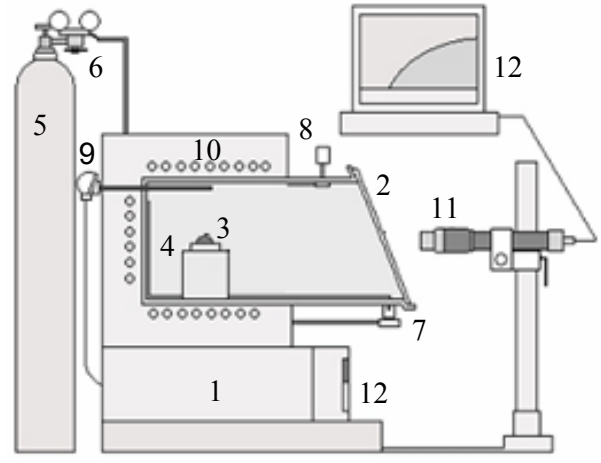
Hazırlanan alaşımli dökme demir örneklerin üzerine yerleştirilen 10 mm çapındaki küresel cam örneklerle atmosfer kontrollü fırında 1050 °C'a kadar ısıtılarak elde edilen görüntüler kaydedilmiştir. Görüntü kayıtları 500 °C'dan itibaren 50 °C'lık adımlarla ısıtılan fırında ve her adımda 20 dakika bekleme süresi sonunda kaydedilmiştir. Fırın ısıtma hızı dakikada 10 °C kadardır. Elde edilen görüntüler üzerinden, Corel Draw 10 (version 10.410) grafik programının boyutsal analiz menüsü yardımıyla, ilgili açı değeri ölçülmüştür.

Yapılan deneyler, normal hava atmosferi koşullarında ve 1 atm basıncında Ar inert gaz atmosferi altında olmak üzere iki farklı ortam koşulunda yapılmıştır.

Metal-Cam etkileşimlerinin kimyasal analizlerle belirlenmesi

Yüksek sıcaklıklarda temas halindeki cam-metal kimyasal etkileşmelerinin incelendiği deneylerde 5x20x25 mm'lik plakalar halinde hazırlanan örnekler, üzerlerine yerleştirilen 4x4x4 mm'lik kare kesitli cam örnekler ile birlikte, 750 °C'a ısıtılmış

atmosfer kontrollü fırında alümina tüp içerisinde 30, 60 ve 90 dakika bekletilmişlerdir. Deneylerde, dökme demir örneklerle cam arasında meydana gelen etkileşmenin, havanın oksijeninden etkileneceği göz önünde tutularak, fırın atmosferinde inert Ar gazı kullanılmıştır. Cam örnekler, diğer deneylerde kullanılan cam örneklerle aynı yapıdaki soda-kireç-silis ambalaj camından elmas diskle kesilerek hazırlanmışlardır. Kimyasal analizler Perkin-Elmer 1100-B atomik absorpsiyon cihazında yapılmıştır.



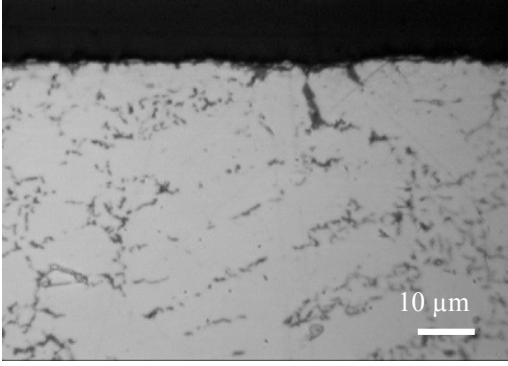
- | | | |
|----------------|----------------|--------------------|
| 1. Tünel Fırın | 6. Manometre | 11. Makro Kamera |
| 2. Cam Panel | 7. Gaz Girişi | 12. Kaydedici |
| 3. Örnek Cam | 8. Gaz Çıkışı | 13. Kontrol Paneli |
| 4. Örnek Metal | 9. Termal Çift | |
| 5. İnert Gaz | 10. Direnç | |

Şekil 4. Cam-metal ıslatma açılarının belirlenmesinde kullanılan deney düzeneği

Deneyel sonuçlar ve değerlendirme

Alaşımli dökme demirlerin sıcak camla çevrimsel olarak temasındaki davranışlarının incelendiği deneylerde 1000, 2000 ve 5000 çevrimi tamamlayan örnek metalden kesitler alınarak incelemeler yapılmıştır. Yapılan mikroyapısal incelemelerde deney sürecinde ilk 1000 çevrim sonunda yüzeyde morfolojinin bozulduğu görülmüştür. 5000 çevrim sonuna dek meydana gelen hasarlar ise yüzey düzgünlüğünü oldukça bozmaktadır. Grafitlerin yüzeye açıldığı bölgelerde grafitin yanması ile meydana geldiği belirlenen oyuk şeklindeki hasarların yanı sıra, oluşan oksitli tabakanın 5000 çevrim sonunda dahi diğer örneklerle göre, oldukça ince olması yüzeydeki oksit tabakaları-

nın çok kısa sürede yüzeyden ayrıldığını göstermektedir (Şekil 5). Ayrıca yapılan incelemelerde yüzeyde oluşan hasar içerisinde köşe bölgelerine yakın alanlarda ısıl yorulma oluşumunu gösteren hasarlar belirlenmiştir. Şekil 6'da bu yapıya ait stereo mikroskop görüntüsü verilmiştir. Yüzeyin genel yapısının oksitlenmiş bir yapı olması, bazı bölgelerde ısıl yorulmanın da oksidasyon ile birlikte yüzey hasarı oluşturduğunu göstermektedir. Şekil 7'de aynı örneğin kesitinde yapılan SEM incelemesinde yüzeyde oluşan oksit tabakası görülmektedir.



Şekil 5. Örneğin 5000 çevrim sonunda kesitine ait mikroyapısı

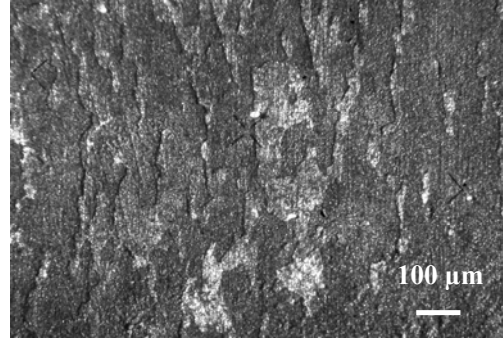
Örnekten alınan mikrosertlik incelemelerinde metal-cam temas çevrimleri ile yüzeyden içeriye dek sertlik düşüşü belirlenmiştir.

Şekil 8'de verilen alaşımli dökme demirin başlangıçta yüzeyde 300 Hv civarında okunan ve içerilere doğru benzeri değerler alan sertlik değerleri, ilk 1000 çevrim sonunda yüzeyde 150 Hv değerlerine düşmüştür. 40–50 µm içerilere doğru bu düşüş sürmektedir. Bu sertlik değerleri 5000 çevrim sayısına dek ilerleyen süreçlerde oldukça benzer eğriler oluşturarak tekrar etmişlerdir.

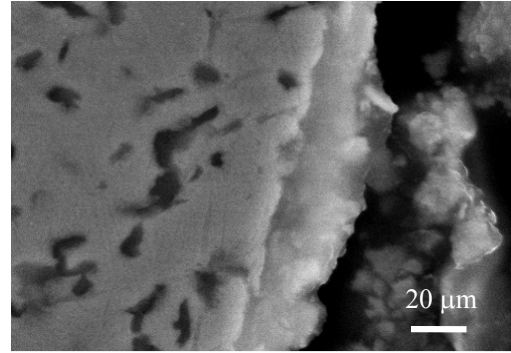
Yüzeyde oluşan fazların belirlendiği X-ışınları incelemelerinde 5000 çevrim sonunda örnek yüzeyinde yapılan X-ışınları analizinde, yapının Fe, Fe₃O₄ ve Fe₂O₃ fazlarını içerdiği belirlenmiştir.

Deneylerde kullanılan cam örnek üzerinde, metal örnekten cam yüzeyine yapışarak ayrılan metal kalıntıları belirlenmiştir. Meydana gelen

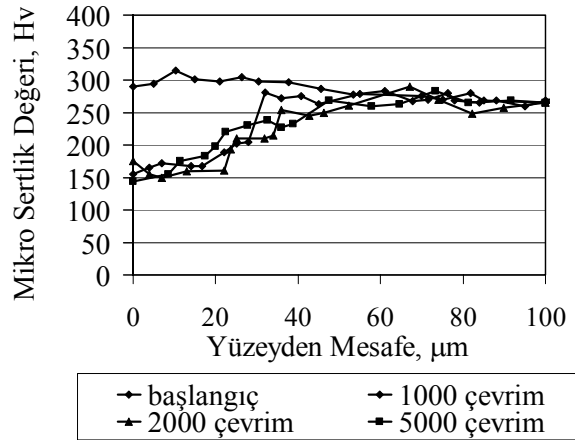
aşınmanın adhezif aşınma olduğu Şekil 9'da verilen resimde görülmektedir.



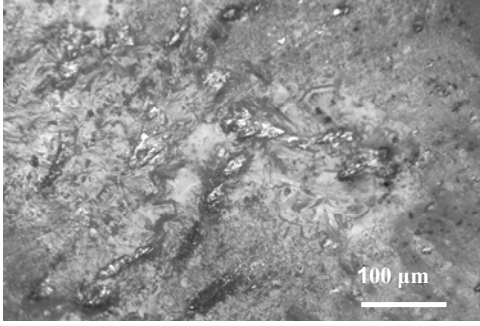
Şekil 6. Örneğin 5000 çevrim sonunda yüzeyinde oluşan ısıl yorulma hasarları



Şekil 7. Örneğin 5000 çevrim sonunda kesitine ait SEM görüntüsü

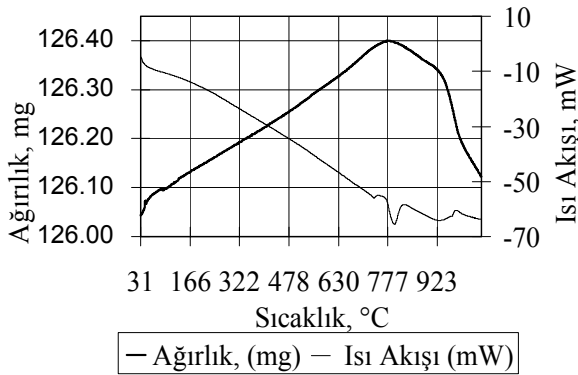


Şekil 8. Yüzeyi işlemlenmiş alaşımli dökme demirin deneylerden önceki ve 1000, 2000 ve 5000 çevrim sonunda elde edilen mikrosertlik dağılımlarına ait eğriler



Şekil 9. Deneyler sonunda cam örnek yüzeyinde bulunan metal kalıntıları

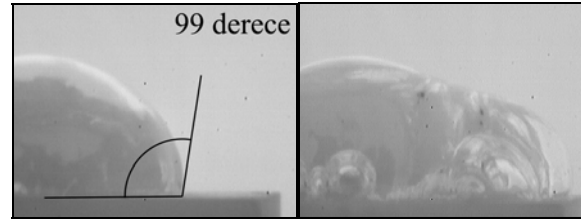
Yapılan TG-DTA incelemelerinde, alaşımli dökme demir örneğin hava atmosferi şartlarında 100 °C/dk ısıtma hızı ile 973 °C'a kadar ısıtılması ile elde edilen TG-DTA grafiğinde (Şekil 10) örneğin 480 °C gibi düşük sıcaklıklardan itibaren oksitlenmeye başladığı görülmektedir. 737°C'da α -ferritin γ -ferrite dönüşmesinin ardından 765 °C'dan itibaren yüzeyde karbonun yanması ile birlikte dekarbürizasyon başlamaktadır. Bu noktada ağırlık artışı durmakta ve yanan karbonun gazlaşması ile ağırlık azalması başlamaktadır. 924 °C'da başlayan sementitin demir ve karbona bozunması ile birlikte ortaya çıkan karbonun yüzeye difüzyonu ile dekarbürizasyon hızlanmaktadır. Deneye 126.044 mg olarak başlayan örneğin ağırlığı 786 °C'da 126.404 mg'a artmış, ardından dekarbürizasyon nedeniyle azalarak 973 °C'da 126.122 mg değerine gelmiştir. Bulunan bu bulgular Muscalu ve Fatu'nun (1998) küresel grafitli dökme demirlerle yaptığı çalışmalarda elde edilen sonuçlarla uyumludur.



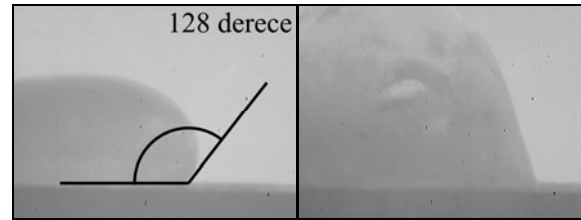
Şekil 10. Alaşımli dökme demir örneği TG-DTA analizi

Cam metal temasında alaşımli dökme demirin cam tarafından ısıtılması ve camın yüzeye yayılmasının incelendiği deneylerde, normal hava şartlarında ve Ar atmosferinde, ısıtma açıları kaydedilen fotoğraflardan belirlenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerden elde edilen örnek resimler Şekil 11'de ve Şekil 12'de verilmiştir. Ölçülen ısıtma açılarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 13'te verilmiştir. Deneysel çalışmalarda belirli sıcaklıklara ulaşıldığında dökme demir üzerine yerleştirilmiş cam küre deney örneğinden sağlıklı olarak ısıtma açısı ölçümü yapılamayacak şekilde köpürme ve gaz çıkışları gözlenmiştir.

Köpürmelerin meydana geldiği sıcaklıklardan sonra, doğal olarak, ısıtma açısı ölçümü yapılamamıştır. Örneklerde meydana gelen köpürme ile birlikte oluşan gazlaşma sonucunda cam, yüzeye yayılacak şekilde hareket etmekte ve özellikle hava atmosferi şartlarında 1000 °C'dan itibaren gazlaşmanın hızlanması ile cam yüzeye tamamen yayılmaktadır.



Şekil 11. Örneğin Ar atmosferinde 900°C'de ve köpürmenin oluştuğu 950°C'deki görüntüleri



Şekil 12. Örneğin hava atmosferinde 950°C'de ve köpürmenin oluştuğu 1000°C'deki görüntüleri

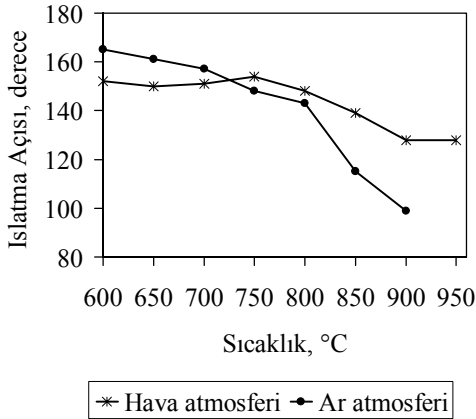
Yüksek sıcaklıklarda temas halindeki cam-metal kimyasal etkileşmelerinin incelendiği deneylerin sonunda örnekler, fırın içerisinde Ar gaz atmosferinde soğutulmuştur. Dökme demir yüzeyin-

den kolaylıkla ayrılan cam örneklerin dökme demirle temas yüzeylerinde bazı kirlenmelerin olduğu gözlenmiştir. Yüzeylerinde metal kirlenmeleri oluşan örneklerde toplam Fe element analizleri yapılarak cama temas eden alaşımli dökme demirden cama Fe geçişleri belirlenmiştir. Buna göre 750°C'da Ar atmosferinde üç farklı örnek metalin farklı sürelerde camla teması sonucu camda bulunan demir miktarları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. 750°C'da Ar atmosferinde farklı sürelerde metal örnek ile temas eden camdaki demir miktarları

	Başlangıç	30 dk	60 dk	90 dk
Fe _{Toplam} , %	0.11	0.17	0.23	0.29

Elde edilen Fe_{toplam} analiz sonuçlarına göre, demirin cam bünyesine kimyasal reaksiyonlar uyarınca geçtiği anlaşılmaktadır.



Şekil 13. Hava ve Ar atmosferinde ölçülen ısılatma açısı değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Genel sonuçlar

- Alaşımli dökme demirin yüzey sertlik değerleri, cam ambalaj üretimi koşullarına benzer çevrimsel metal-cam temas deney süreçlerinde düşmektedir.
- Isıl gerilmeler ve cama temasla oluşan gerilmeler, mikro çatlaklar oluşturmakta ve adhesif aşınmada yüzeyden malzeme kaybını hızlandıran kırılma ve ayrılmalara neden olmaktadır.

- Alaşımli dökme demirde üretim koşullarına benzer koşullardaki deneyler süresince oluşan hasarlar, oksidasyon ve ısıl yorulmanın bir arada olduğu hasarlardır. Yüzeyde, ilerleyen oksitlenme ile poroz yapıda yoğun oksit fazları oluşmaktadır.
- Dökme demirlerde yüzeyde oluşan, mikro boşluklar, çizikler, kopmuş grafit bölgeleri gibi hasarların ergimiş camın penetre olduğu boşlukları oluşturması sonucunda, yüzeylerde adhesif aşınma meydana gelmektedir. Cam örneklerin yüzeyine kalıp metalinden, adhesif aşınma ile, metaloksit kalıntıları geçmekte ve cam yüzeyini kirlenmektedir.
- TG-DTA analizlerinde, alaşımli dökme demir düşük sıcaklıklardan itibaren oksitlenmeye başlamaktadır. Artan sıcaklıklarla birlikte oksidasyon devam etmekte 765°C'dan itibaren yüzeyde karbonun yanması ile birlikte dekarbürizasyon başlamaktadır. Bu noktada ağırlık artışı durmakta ve yanan karbonun gazlaşması ile ağırlık azalması başlamaktadır. 924°C'da başlayan sementitin demir ve karbona bozunması ile birlikte ortaya çıkan karbonun yüzeye difüzyonu ile dekarbürizasyon hızlanmaktadır.
- Cam metal temasında atmosferdeki oksijen, arayüzeyde gazlaşmaya ve camın köpürmesine neden olmaktadır.
- Yüzey işlemsiz alaşımli dökme demirde hava atmosferi koşullarında yapılan deneylerde camın köpürmeye başladığı sıcaklıklar inert gaz atmosferindeki sıcaklıklardan daha düşüktür.
- Argon gaz atmosferinde alaşımli dökme demir ile temas halinde yüksek sıcaklıkta, zamana bağlı olarak metal-cam arayüzeyinden cama demir geçişleri olmaktadır.

Kaynaklar

- ASM Handbook Committee., (1990). *Classification and basic metallurgy of cast iron, Metals Handbook 10. edition Volume 1: Properties and selection: Irons, steel, and high-performance alloys.*, ASM International, 3-12, United States, Ohio.
- ASTM A 247-67., (1998). *Standard test method for evaluating the microstructure of graphite in iron castings*, American Society for Testing and Materials, United States, Pennsylvania.

- Cingi, M., Arısoy, C. F., Başman, G. ve Şeşen, M. K., (2001). The effects of metallurgical structures of different alloyed glass mold cast iron on the mold performance, *Materials Letters*, **55**, 360-363.
- Ensor, T. F., (1978). Mould Materials, *Glass Technology*, **19**, 113-119.
- Ensor, T. F., (1990). Mould Materials, *Glass Technology*, **31**, 85-88.
- Erinç, N., (1986). *Cam kalıp malzemeleri (dökme demirler)*, Araştırma Müdürlüğü, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş., İstanbul.
- Kuşçuluoğlu, S., Yücesoy, D. ve Engin, S., (1993). *Cam Teknolojisine Giriş Cilt II*, Eğitim Müdürlüğü, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş., İstanbul.
- Manns, P., Döll, W. ve Kleer, G., (1995). Glass in contact with mould materials for container production. *Glass Science and Technology Glas-technische Berichte*, **68**, 389-399.
- Muscalu, M. ve Fatu, D., (1998). Consideration on the thermal behaviour and oxidation resistance of cast iron. *Journal of Thermal Analysis*, **52**, 425-438.
- Pask, J. A., (1987). From technology to the science of glass/metal and ceramic/metal sealing. *Ceramic Bulletin*, **11**, 1587-1592.
- Robertson, G. L., (1993). *Manufacture in Food Packaging: Principles and Practice*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Winter, S. ve Schaeffer, H. A., (1988). Effect of aggressive gases on the behavior of glass surfaces in contact with mold materials. *Glastechnische Berichte International Journals of Glass Science and Technology*, **61**, 184,190.