

Sfero Döküm'de Görülen White Flim (Beyaz Flim) Döküm Hatasının Oluşum Sebepleri ve Elimine Edilmesi

Dr.Reinhard Stotzel, Shengyin Liu, Fumihiko Kimura, Sul-Gi Cha – ASK Chemicals GmbH
Çeviren - C.Metin POYRAZ, Bs. (ODTU Metalurji ve Malzeme Bölümü)

Özet

Demir döküm için (özellikle sfero dökme demir) asit bazlı kalıp malzemesi kullanan birçok dökümhane, beyaz film (ince tabaka) adı verilen inklüzyon hatasından müzdarip oluyorlar. Bu hata, kenar bölgelerdeki sıvı metal ile kalıp malzemesi arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon yüzünden meydana gelmektedir. Reaksiyon sonucunda oksijen-karbon ve silikon lifleri/elyafları içeren inklüzyonlar ve amorf silisyum oksit (SiO_x) oluşur. Bunun sonucunda döküm yüzeyinde oluşan katmanlar kırılğan, gözenekli ve çıkarması kolaydır. Bu tabaka çıkarıldıktan sonra arta kalan yüzey sert- pürüzlüdür ve izlidir. Sonuç olarak bu kalan izler taşlanarak düzeltilebilir, lakin bu ilave zaman ve maliyet anlamına gelmektedir. Bu döküm hatası ayrıca malzemenin iç yapısını da etkiler, örneğin: Sfero dökümlerde 0.5-1.0 mm derinliğinde grafit yapısının bozulmasına çoğunlukla neden olur ve yüzeydeki grafitler lamellar/katmanlı yapıda görülür.

Detaylı döküm hata analizi gösterdi ki bu hata oluşmasındaki ana neden kalıp malzemesinde kullanılan organik bağlayıcılardır. Eğer organik bağlayıcı kalıp malzemesinden tamamen çıkarılırsa/eklenmezse hata oluşumundan kaçınmak veya azaltmak mümkündür. İkinci bir neden ise sıvı metal içindeki alaşım elementleridir. Sıvı metal bakır, mangan gibi alaşım elementlerini ne kadar çok içerirse hata oluşma ihtimali o kadar düşüktür. Üçüncü neden ise refrakter esaslı boya ile alakalıdır. Boyalar döküm hatası oluşumunda negatif de pozitif de etki oluşturabilir. Boyaların döküm hatası üzerindeki etkisi ile ilgili birkaç seri test uygulanmıştır.

Kimyasal olarak bağlanmış furan ve fenolik reçine gibi organik bağlayıcılar piroliz (yüksek sıcaklık) yoluyla ayrışır. Serbest karbon derhal oksijen ile tepkimeye girer ve CO (karbon monoksit) oluşturur. Halihazırda indirgenmiş bir atmosfer olduğundan kalan serbest karbonlar SiO_2 (silisyum oksit)'i indirger ve SiO (gaz) oluşur. Organik bağlayıcılar yerine inorganik bağlayıcılar kullanıldığında döküm hatası giderilir. Gerçekleştirilen deneyler ve literatür bilgisi baz alınarak döküm hatası oluşturan reaksiyonunun bir şeması/taslağı gösteriliyor. Amorf ve lifli/elyaf yapıda oluşan silisyum tepkimesi hem kalıp malzemesi hem de döküm açısında incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Pürüzlü ve izli yapıda oluşan yüzey veya döküm sırasında oluşan boşlukların nedeni oluşan gazların deformasyonu veya döküm yüzeyine doğru penetrasyonudur. Gazlar kalıp veya maçada bağlayıcının yanmasından dolayı görülür. Bu hatayı gidermek için çeşitli yöntemler gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yumuşak Demir, Döküm Hatası, Beyaz Film, Çukurlu Yüzey, Refrakter Kaplama



Şekil 2: Siyah inklüzyon ile beraber beyaz film halindeki döküm hataları

Bu hata bir defa kaldırıldığında ardında kaba-sert ve çukurlu bir yüzey bırakır (Şekil 3b). Bunun sonucunda da pürüzlü yüzey macunla doldurulmalı veya taşlanmalıdır, bu da zaman alıcı ve masrafları arttıran bir işlemdir. Bu döküm hatası malzeme iç yapısını da etkiler, örneğin: sfero dökme demirlerde 0.5 – 1.0 mm yapıda bozulma gözlemlenebilir. Grafit yapı bozulması grafitlerin yüzeyde lamellar yapıya dönüşmesi olarak tarif edilir [1].



Şekil 3: Döküm yüzeydeki hatalar (a); hatanın ayrılması sonrasında döküm yüzeyinde etki (b)

Bu döküm hatası genellikle kalıp malzemesinde furan ve fenolik reçine kullanıldığında sfero ve lamellar grafit dökme demirlerde meydana gelir. Furan reçineli kalıplar, para toluene sülfonik asit (PTS) veya fosforik asit ile oda sıcaklığında kürlenebilir. Bu bağlayıcılar döküm esnasında piroliz reaksiyonuna girerler. Piroliz ise termokimyasal olarak organik bağlayıcının dağılması / bozulmasıdır [2]. Gaz oluşumu ve yanma, düşük oksijenli veya oksijensiz ortamdaki yüksek ısı etkisinde meydana gelir. Karbon ortamdaki serbest oksijenle reaksiyona girerek CO gibi toksik gazlar oluşturur. Kalan karbon ise sistemde kalarak reaksiyona girmeye devam eder. Burada karbon, SiO₂'yi indirgeyerek SiO oluşturabilir.

Potter'a göre SiO bileşiği yüksek sıcaklıklarda stabil/kararlı iken düşük sıcaklıklarda tıpkı Bouduard carbon dengesindeki gibi ayrışabilir (Eşitlik 5)





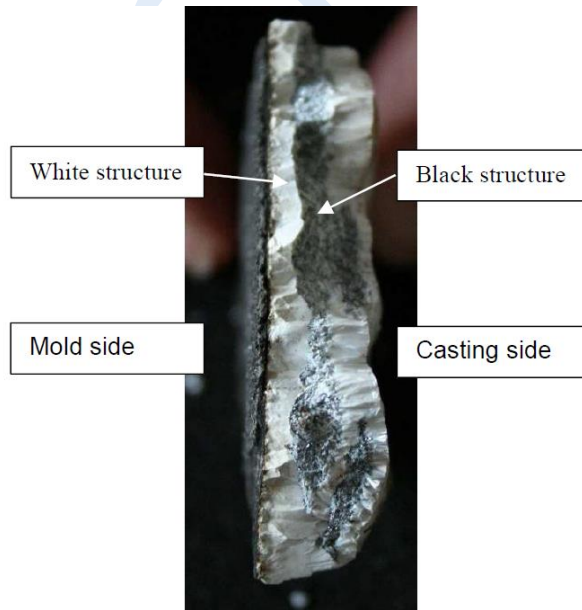
Siyah inklüzyonlarla beraber beyaz film/çökelti halinde oluşan döküm hatası Tablo 1' de belirtilen şartlarda meydana gelir.

Tablo 1: Hatayı Tetikleyici Etken Profili

Sıvı Metal	Sfero Dokme Demir (GJS) (GJS 300 – 400) veya bazen GJL döküm
Döküm parça kalınlığı	< 100 mm
Bölge	Köşelere, Kenar, Sıcak bölge alt kısımları
Bağlayıcı Tipi	Asit ile kürleşen Furan ve Fenolik Reçine sistemi (bazen PUCB Sistemi)
Kum tipi	Silis Kumu (Kromit kumu ve soğutucu içermeyen)
Kum Özelliği	Yüksek LOI içeriği (> 5%)

Döküm hatasının detaylı analizi

Kalıp malzemesi tarafından (demire doğru) alınan bir parça beyaz film/tabaka (şekil 4) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Numune hazırlanırken, bu tek parça üç küçük parçaya kesildi ve altınla kaplanarak elektron mikroskobunda analiz edildi.

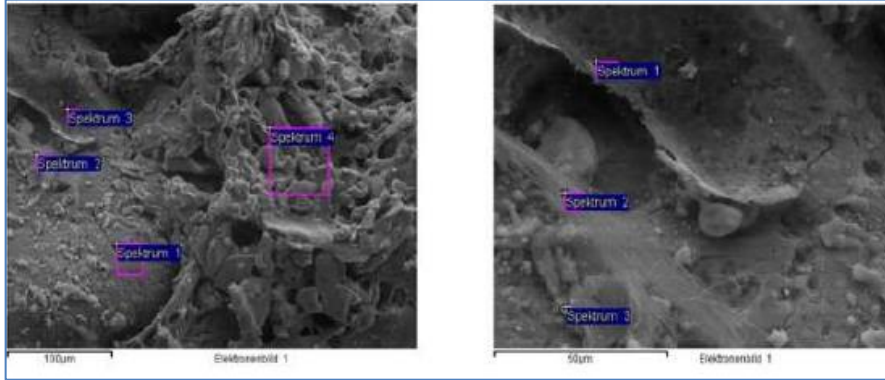


Şekil 4: Siyah inklüzyon ile beraber Beyaz film/tabaka halinde oluşan döküm hatası

Kapsül içine alınan kaplanmış haldeki kum taneleri aşağıdaki fotoğraflarda görülebilir (Şekil 5). Daha uzaktan alınan görüntüde (Şekil 5 sol) 1.bölgeden alınan kimyasal spektrum (spektrum 1) gösterdi ki kum taneleri karbon ve demir inklüzyonları içeriyor. Bunun yanı sıra sülfür ve karbon içeren bir kum tanesi de spektrum 3' de görüldü. Daha yüksek



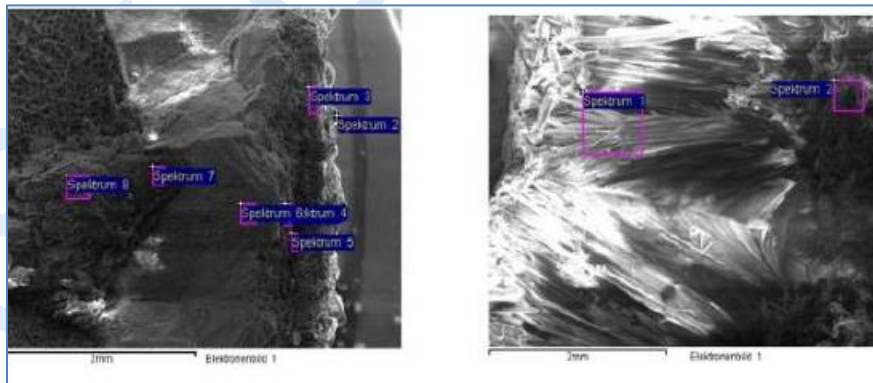
büyütmelerde (Şekil 5 sağ) karbon inklüzyonlarının büyük ihtimalle bağlayıcı köprülerinden kaynaklandığı görülebilir. Bu varsayım spektrum 1'de görülen sülfür ve carbon bileşenlerinden dolayı doğrulandı. Böylece karbon ve sülfürün kalıp malzemesi için kullanılan reçine bazlı bağlayıcıdan kaynaklandığı ve döküm hatasına neden olduğu tasdik edildi. Bu görüntüler ayrıca kaplama alanını (spektrum 3) ve lifli/fibröz silisyumu (spektrum 2) da gösteriyor.



Şekil 5: Kalıp malzemesi tarafından SEM görüntüleri

Elektron mikroskobunda döküm hatası üstünde daha yüksek büyütmelerde (Şekil 6 sol) kompakt beyaz ve siyah mercan şekilli fazlar görülebiliyor. Bu kompakt beyaz yapı saf silisyum ve oksijenden oluşuyor. Mercan şeklindeki faz ise başlıca karbondan oluşuyor.

Detaylı bir elektron mikroskobu analizinin yanı sıra bu döküm hatası x-ray kırınımı (XRD) testiyle de analiz edildi. Bu test sonucunda numunenin amorf SiO₂ ve koloidal karbon içerdiği onaylandı.



Şekil 6: Numune kesit alanından SEM görüntüleri

Detaylı döküm hatası analizi gösterdi ki bu beyaz film üç farklı fazdan oluşuyor: silisyum, oxygen ve koloidal karbon. Ayrıca bu döküm hatası kalıp tarafından demire doğru yayılıyor.



Teori

Literatüre göre katı amorf haldeki SiO, silisyum ve silisyum dioksitin vakum altında 1400°C' de eş zamanlı buharlaşması ve yoğunlaşması sonucunda oluşur. Gaz halindeki SiO, silisyum-oksijen çifte bağı içeren iki atomlu moleküllerden oluşur. Literatüre göre SiO (silisyum oksit)' in soğutma hızına veya yoğunlaşma sıcaklığına bağlı olarak beş farklı formu bulunmaktadır [5]

[6] [7] [8]. 800°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda sarı-kahverengi arası renkte bir toz oluşur, 1000°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda sarı renkte bir cam oluşur. Bu oluşan maddelerin her ikisi de Si ve SiO₂ içerirler. 800°C' nin altında siyah camsı bir madde oluşur, daha da düşük sıcaklıklarda kok-kömürü yapıda SiO oluşur. Su verme işlemi (su ile) sırasında siyah fibröz/lifli bir değişim meydana gelir. Teoriye göre SiO molekülleri, (SiO)n zincirlerine/halkalarına ayrılmadan hemen önce buharlaşma sırasında bağ yapar [4] [9] [10].

Gaz halinde SiO (silicon oxide) 1000°C' nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda kararlı/stabildir. Aşağıdaki parametreler halihazırda gaz hali için hesaplanmıştır;

- $C_p^0 = 29,901J / molK$
- $\Delta H_{Bil.} = 100000kJ / mol$
- $S_{298}^0 = 211,489J / molK$

Hızlı soğutma esnasında SiOg yoğunlaşarak açık kahverengi amorf bir ürün olan SiO_{x-1} (yoğunluk=2.15 g/cm³) oluşturur. Vakum altında buharlaşmaya devam eder ve yoğunlaşarak amorf SiO_x (0<x<1) oluşturur ve bu maddenin özelliklerini buharlaşma koşulları belirler. Tavlama ve yaşlandırma işlemi sırasında SiO_x bozularak silisyum kümelenmeleri ve SiO₂ oluşturur, bu da 1020 cm⁻³ 'e kadar paramanyetik merkez içerebilir. Silicon oksitin belirli ne birerime sıcaklığa ne de kaynama sıcaklığı vardır ($\Delta H^{\circ}Verd. = 240 - 380 kJ mol^{-1}$). SiO_x' in görünümü yoğunlaşma hızı, oxygen basıncı ve diğer etkenlere bağlıdır. Silicon oksit açık atmosferde ısıtıldığında kısmi oksitlenme reaksiyonuna girer. SiO₂ indirgendiğinde şu takip eden bileşenlerle beraber silisyum oksit oluşturur; silisyum, karbon, H₂, hidrokarbonlar [11] [12] [13] [14].

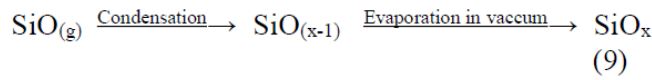
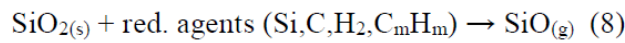
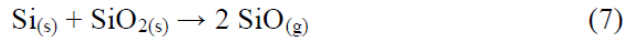
Varsayımsal SiO fazı 1180°C – 1170°C arasında oluşur. Brewer ve Edwards çalışmaları sonucunda belir bir oransız SiO karışımının faz dönüşümü sabit bir SiO fazında gerçekleşir;



Bu yolla oluşan fazın varlığı daha sonraları Brewer ve Greene tarafından doğrulanacaktır, Si ve fazlalık SiO₂ arasındaki 1417°C' deki (silisyum erime sıcaklığı)



reaksiyon sonucunda olduğu sonucuna varılacaktır [15]. Varsayımsal SiO fazı faz diyagramında gösterilmiştir. Ekhult ve Carlberg tarafından gerçekleştirilen müteakip çalışmada ise bu fazın SiO₂ ve sıvı silisyum arasındaki dengede varolduğu, ölçülen silisyum içindeki oksijen çözünürlüklerinin teorik hesaplamalarla kıyas edilmesi sayesinde doğrulanmıştır [16]. Ayrıca konsantrasyon gradiyenti/değişimi yüzünden oksijen konsantrasyonunun sıvı silisyum içinde çok düşük olduğu belirlenmiştir [17]. Bu teori baz alınarak SiO_x' in beyaz film halinde oluşumu aşağıdaki eşitlikler kullanılarak tarif edilebilir;



Deneysel Prosedür

Döküm hatasının detaylı bir incelenmesi ve bu fenomen ardındaki teori gösterdi ki bu hatanın asıl nedeni kalıp malzemesindeki organik bağlayıcıdır. Eğer bu bağlayıcılar kullanımından tamamen kaçınılırsa bu hatanın oluşumunun önüne geçilecek veya zararı azaltılacak. Bunu denemek için organik bağlayıcıyla bir dizi deney yapılmıştır. Bu hatanın ikinci bir nedeni ise eriyik metalin içindeki element yüzdeleridir. Bakır, mangan gibi alaşım elementlerin sıvı metal içindeki yüzdesi arttıkça bu hatanın etkisi azalmıştır. Fakat pratikte seçenekler kısıtlıdır çünkü değişik özellikleri olan farklı alaşımlar ortaya çıkacaktır. Bu hataya sebep olan diğer bir etmenin ise boya olduğu düşünülür. Tabi ki boyalar proste daha önemli bir rol oynar çünkü hem olumlu hem olumsuz anlamda döküm hatasına etki edebilir. Burada boyalardaki 'kirlilikleri' tespit edip ortadan kaldırmak için birkaç dizi deney gerçekleştirilmiştir.

Bu deneyler üç ana başlığa ayrılmıştır; kalıp malzemesindeki bağlayıcı deneyleri, birincil ve ikincil silisyum komponenti içeren boyaların testleri ve farklı boyalardaki refrakter malzeme karışımları. Deneyleri müteakip metalle kaplanan numuneler taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. İncelemelerde makro görüntüleme ve kimyasal haritalandırma yapılmıştır çünkü döküm hataları döküm tarafında zar zor görülürken çukurlu yüzeyde oluşumu gözlemlenmiştir.

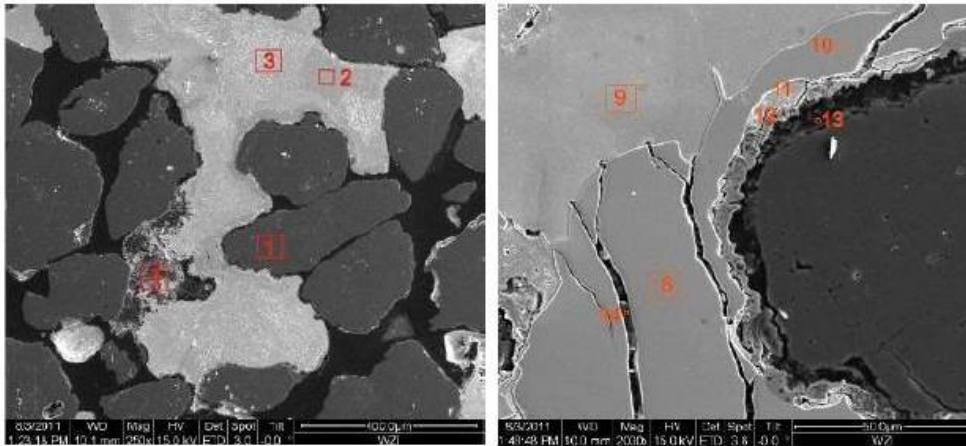
Organik yerine inorganik bağlayıcı kullanılan deneyler esnasında döküm hatasının zararının olumlu bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Döküm yüzeyinin döküm kusurlarından arındığı ve herhangi bir çukur-boşluk oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu deneyler, organik bağlayıcı yandığında karbon içeren atmosferlerin bu döküm hatası üzerinde olumsuz etkisi olduğu doğrulanmıştır. İnorganik bağlayıcı teknolojisi şuanda kısıtlı kullanıma sahiptir çünkü bu bağlayıcıların aşırı sıcaklıklarda kullanımı kalıp malzemesinin şiddetli bir şekilde sinterlenmesine sebep olur.



**Şekil 9: Solda:furan reçineli sistem-geri kazanılmış kum ve zirkon bazlı kaplama
Sağda:inorganik bağlayıcı sistemi-yeni kum ve zirkon bazlı kaplama**

Furan reçine bağlayıcılı kum sistemlerinin analizi

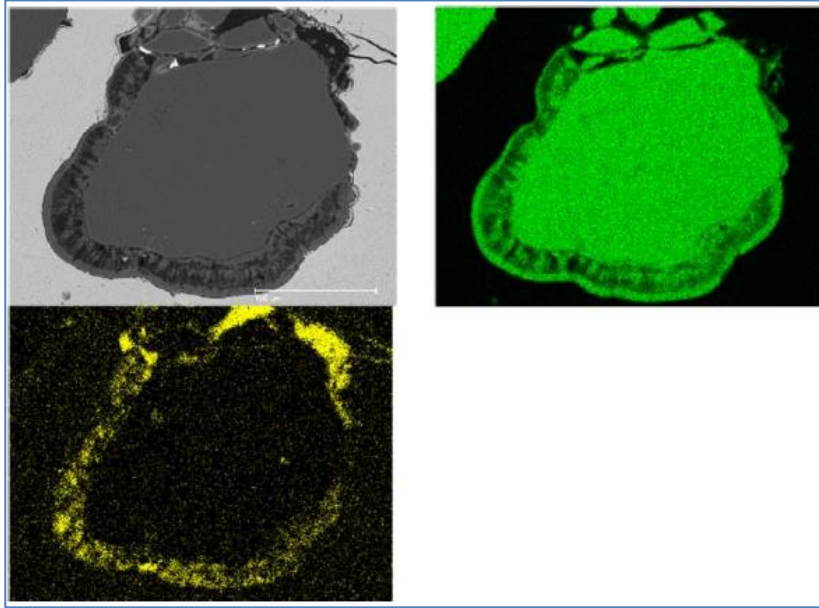
Metalle kaplanan/metallenen katmanların daha sonraki analizlerde kalıp malzemesi tarafında aynı kimyasal reaksiyonlar tespit edilmiş. Dijital mikroskop görüntüleri de gösterdi ki kum taneleri arasındaki bir reaksiyon film oluşumuna neden oluyor. Burada oluşan fazlar silisyum, karbon ve oksijen içerir. Bu fazların detaylı SEM analizinde metalik bir matris spektrumlar 2 ve 3' de ve spektrum 1' deki bir kum tanesinde görülüyor. Tepkime fazları kum tanelerinin ve metalik matrisin arasında görülebiliyor. Bu fazlar başlıca demir, karbon ve karışık faz (spektrumlar 4, 12 ve 14) olarak görülüyor. Spektrum 12' de ise potansiyel olarak FeO (demir oksit) oluşuyor.



Şekil 10: Analiz edilen numunelerin SEM görüntüleri [19]

Kimyasal element haritanıdırma görüntüleri daha açıkça gösterdi ki metalik faza doğru reaksiyon sonucu büyüyen filmler mevcuttur. Bu reaksiyon sonucu oluşan ürünler silisyum, oksijen ve karbon hiçbir şekilde demir içermiyor, bu sonuç element dağılım görüntülerinde çok net bir şekilde belli oluyor. Kum tanesi üstünde kaplama tabakasından

kaynaklanan bir alüminyum zenginliği/yoğunluğu gözlemlendi, bunun anlamı burdaki reaksiyonda oluşan fazlar döküm tarafında oluşan fazlarla aynıdır.

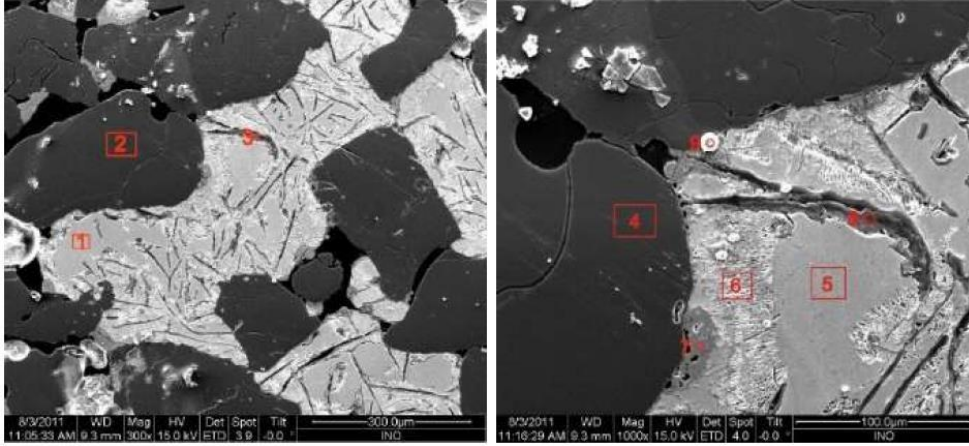


Şekil 11: Sol: Reaksiyon sonucu oluşan filmler ile tek bir kum tanesi, Orta: Silisyum element haritalandırma, Sağ: Karbon element haritalandırma [20]

İnorganik bağlayıcıyla yapılan deneylerin analizi

Daha önceki deneydeki gibi metallenme katmanları analiz edilmiştir. Dijital mikroskop görüntülerinde kum taneleri, siyah inklüzyon ve reaksiyon ürünleri görülmüştür. Soldaki görüntü bir mineral kaplama tabakasını gösteriyor. Kum taneleri oldukça az çatlak içeriyor, bunun nedeni de büyük ihtimalle kalıp malzemesinin yüksek sıcaklıklarda aşırı sinterlenmesidir. Siyah inklüzyonlar ise karbon içeren bileşikler olabilirler.

SEM analizi quartz tanelerinin metalin tane aralarına sızacağı kadar büyük ölçüde sinterlendiğini gösterdi. Filmlerin kalıp malzemesi, eriyik ve kaplama katmanları arasında olduğu görüldü. Spektrumlar 2 ve 4 çok düşük ölçüde (2-4 %) karbon parçacıklarının da görülebildiği quartz taneleridir. Daha açık renkli inklüzyonlar ise eriyiktir (spektrum 5). Spektrum 8' de ise silisyum (%26.3), oksijen (56.1%) ve düşük miktarda demir (%9) ve karbondan (%9) oluşan film görülebilir. Döküm yüzeyinde istenmeyen herhangi bir oyuk/çukur bulunmadığı için bu reaksiyonlar kalıp malzemesinde gerçekleşmiştir ve Si-O- C fazları metal inklüzyonlarla birlikte oluşmuştur.



Şekil 12: Temas yüzeyi, kalıp malzemesi kaplama tabakası ve eriyik analizleri [19]

Element haritalandırma analizi için tek bir kum tanesi detaylı bir şekilde incelendi. Kum tanesinin dışında Fe, C, Mn, Al ve Na elementlerinin ayrı ayrı dağılımı mevcuttur, tam olarak buralarda da kum tanesi ve metal arasında oluşan fazlar görülebilir. Al ve Na gibi diğer elementler göz ardı edilebilir, bu elementler kaplama kaynaklı olsalar bile.

Boya ile ilgili Deneyler

Bu deneyler sonucunda yüksek silisyum içeren boya'nın düşük silisyum içeren boyalara göre daha zararlı/şiddetli döküm hatalarının oluşumuna neden olduğu görülmüştür. Boyalara farklı mineraller eklendiğinde, döküm hatalarının değişen oranda etkilendiği görülmüştür. Bu hata sadece döküm yüzeyinde değil kalıp malzemesinde de tespit edilmiştir. Boya ile ilgili bir dizi deneyin sonuçları gösterdi ki bu döküm hatasının şiddeti mangan içeren kaplamalarla azaltılabilir.



Şekil 13: Döküm yüzeyi, standarttan (solda) manganlı boya'ya geçiş (sağda)

Bu görüntüde standard boya ile manganlı boya arasında fark açıkça gösteriliyor. Bu durumda yüzeyde herhangi bir şekilde çukur-oyuk-boşluk gözlemlenmedi ve kusursuz bir yüzey elde edildi. Bu deneyin tek dezavantajı metallenme katmanını ayırmadaki zorluktadır, bu da temizlik açısından oldukça fazla bir iş yükü gerektirdi.



Dijital mikroskoptan alınan görüntülerde raksiyon sonucu kalıp malzemesinde oluşan filmler görüldü. Bu reaksiyon sonucu oluşan ürünler pullu bir görünüşe sahipti. Topaklanış oksitli ürünler de bu görüntülerde görülebilir. Bu filmler, zirkon içeren daha önceki kaplama deneylerindeki filmlerden çok farklı görünüyordular ve daha az miktardaydı. Element haritalandırma görüntüleri ortaya çıkan silikon-karbon ve oksijen içeren içeren az miktardaki fazları da gösterdi. Mangan ve sülfür de bu alanlarda tespit edilebildi, yani mangan fazlalık sülfürü bağlayarak mangan sülfür oluşturmuş. Buna bağlı olarak sülfür grafit nodüllerini/kürelerini yok edemiyor ve grafit bozulmasına neden olamıyordu çünkü sülfürler çoktan bağ yapmış.

Optimize Edilmiş Çözümler

Mangan içeren boyalar düşük sinterg sıcaklığına sahip oldukları ve güçlü metalleme katmanları oluşturdukları için, mangan içeren kaplamalar emdirmeli kaplama metodu olarak tasarlandı. Bu teknolojinin kullanım alanı mevcut durumda çok kısıtlı ve tamamen döküm parçanın büyüklüğüne/ebatına bağlıdır.

Yüzeydeki düzelmeler açık bir şekilde şekil 14' te görülebilir.

Teori ve pratikteki deneyler baz alındığında beyaz film şeklinde oluşan döküm hatasının oluşumu yukarıdaki reaksiyonlara (3,4 ve 5) göre izah edilebilir. Bu hatanın oluşmasını tetikleyip şiddetlendiren "kirletici" bileşenler başlıca organik bağlayıcılar, organik bağlayıcılı kaplamalar primer silisyumdur.



Şekil 14: Mangan emdirmesiz kaplama (solda), mangan emdirmesli kaplama (sağda). Üst katman olarak alüminyum-silisyat kaplama kullanılmıştır.

Eğer kalıp malzemesindeki organik bağlayıcılar inorganik türevleriyle değiştirilebilirse bu hata oluşmayacak ve piroliz sonucu gaz oluşumu gözlemlenmeyecek, ayrıca SiO₂ karbon ile indirgenmeyecek. Yani karbon başka bileşenler tarafından bağlanırsa döküm hatasının şiddeti yine azalacaktır. Burada bahsedilen durum da kaplamaya mangan oksit eklenmesiyle gerçekleşir. Reaksiyona mangan oksit eklenmesiyle karbon oksitlenebilir. Termodinamik hesaplamalara göre bu



reaksiyon oda sıcaklığından 677⁰K' e kadar meydana gelebilir ($\Delta G > 0$, $\Delta H > 0$ and $\Delta S > 0$). Kimyasal haritalandırma analizleri sonucunda MnS tespit edildi ki bu da döküm hatalarının oluşumunu bastırıp grafit yapısının bozulmasını engelleyebilir.



Veya daha yüksek sıcaklıklarda;



Burda sunulan sonuçlar bir doktora tezinde incelenmiştir [22] ve beyaz film oluşumu /çukurlu - boşluklu yüzey oluşumuna karşı önerilen ve en bariz çözüm olan mangan içerikli kaplamanın patenti alınmıştır [23].

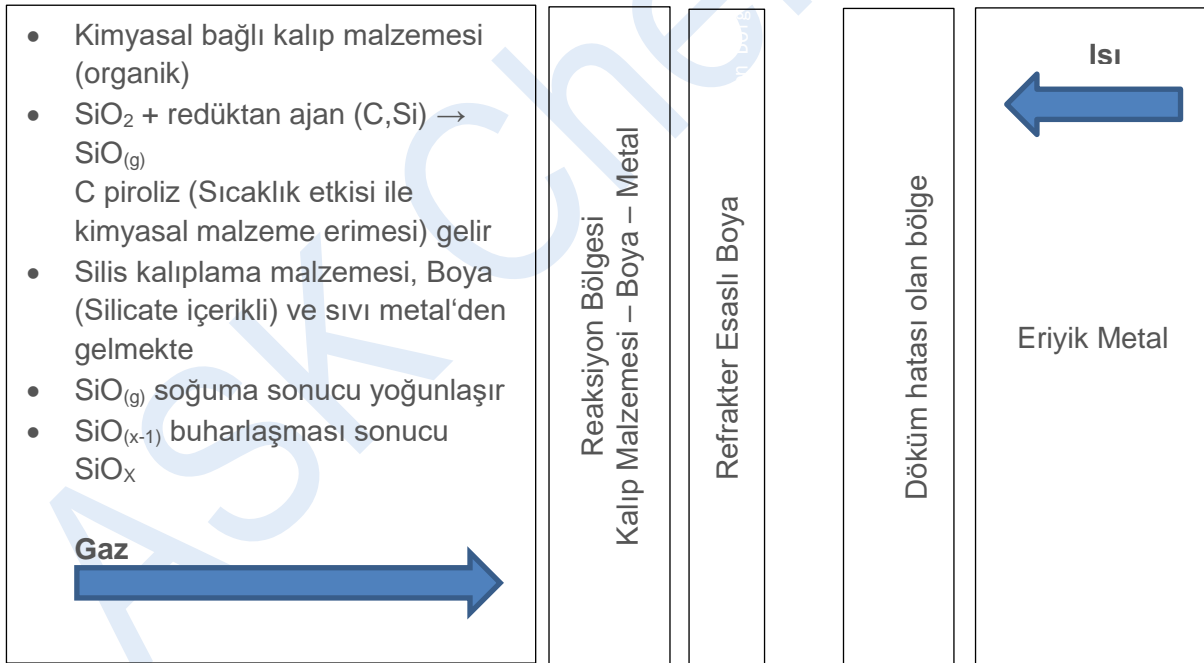
ASK Chemicals



Sonuç

Beyaz film şeklinde oluşan döküm hataları genelde kimyasal bağlayıcı furan ve fenolik reçineli kalıp malzemeleriyle beraber görülür. Alaşım da burda önemli bir rol oynar: eğer eriyiğin içinde daha az alaşıma elementi varsa döküm hatası daha şiddetlidir. Kimyasal bağlı organik bağlayıcılar (furan ve fenolik reçine) piroliz tepkimesi sonucu ayrışır. Serbest karbon ani bir şekilde oksijenle tepkimeye girerek CO oluşturur. İndirginme atmosferi kapalı kalıpta daha baskın halde olduğundan bazı serbest karbonlar tepkimeye girmeden kalır ve 3.reaksiyonda anlatıldığı gibi SiO_2 ' yi indirger, SiO oluşur. Silisyum da indirgeyici element olarak kullanılabilir, yani $SiO(g)$ 4.reaksiyonda belirtildiği üzere oluşur. Bu yüzden daha az indirgeyici madde içeren sistemlerin kullanımı son derece önemlidir. SiO_2 bileşeni az miktarda veya neredeyse hiç silisyum içeren kaplamalarla indirgenebilir. Böylece döküm hatasının zararları minimize edilebilir hatta tamamen önlenir. Organik yerine inorganik bağlayıcılar kullanıldığında ise döküm hatası engellenir, fakat bu sefer de kalıp malzemesinin aşırı oranda sinterlenme problemi ortaya çıkar.

Gerçekleştirilen deneyler ve literatür bilgisinden yola çıkarak, aşağıdaki şekilde (Şekil 15) bu hatanın muhtemelen oluşmasına sebep olan proses gösterilir.



Şekil 15: Kalıp malzemesi-kaplama-eriyik sistemindeki tepkime süreci

Reaksiyon sonucu oluşan ürünler; amorf ve lifli/fibröz silisyum hem kalıp malzemesi hem döküm açısından incelendi ve değerlendirildi. Karbon benzeri yapılar bu fazlar içinde tespit edildi. Bu fazlar sistemde $1000^{\circ}C$ altında oluştu çünkü döküm sıcaklığı yaklaşık $1350^{\circ}C$ idi ve döküm parçası kalıp içinde bir 3-8 gün daha kaldı. Kalıptan çıkarırken sıcaklık $300-400^{\circ}C$ idi, yani döküm daha sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan önce hava



soğutma sistemi ile soğutulmalıdır. Böylece beyaz film şeklinde oluşan döküm hatası yukarıda bahsedilen proses sonucunda oluşabilir. Tüm işlemler sonunda döküm hataları kolayca yüzeyden kaldırılabilirdiği/sökülebildiği için yüzeyde çukurlar/oyuklar görülmektedir. Bu çukurlar döküm katılaşırken herhangi bir gaz deformasyonu veya gazların döküm yüzeyine penetre olması yüzünden oluşur. Bu gazlar kalıp ve maçada bağlayıcıların yanması sonucu meydana gelir. Bu gazlar döküm yüzeyine sadece aşırı bir miktarda gaz basıncı metal tarafındaki direnci aşarsa nüfuz edebilir. Bu direnç, döküm yüksekliğinin ve sıvı eriyiğin özgül ağırlığının bir fonksiyonudur/bunlarla orantılıdır. Bu yüzden döküm yüzeyinde çok büyük boşluklar oluşabilir. Metal ve kalıp malzemesi ara yüzeyindeki gaz penetrasyonundan (sıvı metale doğru) dolayı daha az yüzey deformasyonu meydana gelir.

ASK Chemicals



KAYNAKLAR

- [1] W. Bauer, Untersuchungen über die Störung der Kugelgraphitbildung in der Randzone von GJS beim Gießen in mit para Toluolsulfonsäure gehärteten Furansandformen, Gießerei-Praxis 1982
- [2] T. Huber, Biokohle: Klimaschutz aus der Pyrolyse, 2010
- [3] H.N. Potter, Silicon Monoxide, Monox, Trans. Electrochem. Soc., 12, 1907
- [4] U. Kahler, dissertation: Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO₂, 2001
- [5] H.-H. Emons, P. Hellmold, Darstellung und Eigenschaftenvon (SiO)_n und (SiS)_n, Z. anorg. allg. Chem. 341, 1965
- [6] H.-H. Emons, P. Hellmold and S. Möhlhenrich, Über die Chemie der Siliciummonochalkogenide, Z. Chem. 15, 1975
- [7] B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey and G. Schulz (Hrsg.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. A 24, VCH, Weinheim, 1993, page 12 ff
- [8] F. Stetter, M. Friz, Siliciummonoxid Herstellung, Eigenschaften und sein Einsatz in der Aufdampftechnik, Chem.-Z. 97, 1973
- [9] L.-S. Wang, S.R. Desai, H. Wu and J.B. Nicholas, Small silicon oxide clusters: chains and rings, Z. Phys. D 40, 1997
- [10] T.S. Chu, R.Q. Zhang and H.F. Cheung, Geometric and Electronic Structures of Silicon Oxide Clusters, J. Phys. Chem. B 105, 2001
- [11] P.V. Geld, O.A. Esin, Prozesse derHochtemperaturreduktion, Sverdlovsk, 1957 (translation from П.В. Гельд, О.А. Есин, Процессы высокотемпературного восстановления, Свердловск, 1957)
- [12] R.B. Sosman, The phases of silica. New Brunswick, 1965
- [13] E.G. Rockow, The chemistry of silicon, Oxf.-[a.o.], 1975 (Pergamon texts hi inorganic chemistry, v. 9)
- [14] J. Finster, D. Schulze, A. Meisel, "Surface Science", 1985, v. 162
- [15] L. Brewer and F.T. Greene, Differential thermal analysis of the Si- SiO₂ system, J. Phys Chem. Solids 2, 1957
- [16] U. Ekhult and T. Carlberg, Oxygen Solubility in Liquid Silicon in Equilibrium with SiO and SiO₂, J. Electrochem. Soc. 136, 1989



- [17] A. Hohl, dissertation: Untersuchungen zur Struktur von amorphem Siliziummonoxid, 2002
- [18] F.A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw Hill, New
- [19] H.-J. Wojtas, SEM images on behalf of ASK Chemicals GmbH, 2011–2012
- [20] IFG Service GmbH, EDX – Mapping analysis in this paper on behalf of ASK Chemicals GmbH, 2011–2012
- [21] Hesse Instruments, hot-stage microscope analyses on behalf of ASK Chemicals GmbH, 2012
- [22] Beitrag zum Entstehungsmechanismus des Gussoberflächenfehlers weißer Belag und Erarbeiten von Lösungsvorschlägen zur Vermeidung, Dissertation E. Potaturina, TU Bergakademie, Freiberg, März 2014
- [23] WO2009144242A1 Coating Composition for Moulds and Cores for avoiding Maculate surfaces

ASK Chemicals