

## KRİSTALİN GRAFİT VE DÖKME DEMİRLERDE GRAFİT MORFOLOJİSİ

Metin YEREBAKAN\*

### ÖZET

Bu yazıda grafitin kristalize oluşuna ilişkin çeşitli teknikler ile kristal grafitin dökme demirlerdeki morfolojisi incelenmektedir. Grafit kristallerinin elde edilmesi ile grafitin modifikasyonları üzerinde durularak, daha yüksek mukavemetli dökme demirlerin üretilmesinde morfolojik olarak grafitin rolü izah edilmektedir.

### GİRİŞ

Tabiatta değişen kalitede çeşitli grafit kristallerine rastlamak mümkündür. Doğal olarak bulunabilen grafitin, çeşitli teknikler yardımı ile deneysel olarak elde edilmesi de uzun zamanlardan beri gerçekleştirilebilen bir işlemdir.

Grafit kristallerinin mekanik ve fiziksel özellikleri son yıllarda önemli mühendislik uygulamalarına yol açmıştır. Tek kristalli grafit fiberleri yüksek mukavemetli kompozitlerin yapımında kullanılırken, elektronik endüstrisi de bunlardan önemli ölçüde yararlanmaya başlamıştır. Grafit kristallerinin daha iyi anlaşılması, dökme demir yapısının geliştirilmesine de yolaçmaktadır. Modifiye edilmiş grafit yapıları ile daha iyi döküm malzemeler elde edilebilmektedir.

Grafit doğada iki şekilde bulunur. Birincisi karbonlu malzemelerin katihâl dönüşümü ile oluşan değişik kalitedeki karbon kütleleridir. Diğeri ise kayaç ve özellikle kireçtaşı, şist ve gnays gibi minerallerle beraber bulunur. Kayaç ve minerallerle beraber kristalize olan grafitin oluşum ortamı ve şekli hakkında henüz yeterli bilgiler bulunmamaktadır. Deneysel çalışmalarda parametreler doğal grafitten sağlanmaktadır. Kristalografik yapısının bilinmesi ile grafit morfolojisi arasında bir ilişki kurulabilir. Grafitin pekçok şekline dökme demirlerde rastlamak mümkün olduğundan kristalografik yapısı bilinmesi ile dökme demirler daha iyi anlaşılacak olacaktır.

### GRAFİTİN KRİSTALOGRAFİK YAPISI

İlk defa Bernal<sup>1</sup> doğal grafit örneklerini inceleyerek grafitin kristalografik düzeni hakkında bilgiler vermiştir. Bernal'a göre grafit tek bir dönme eksenine göre simetrik iki tür kristalin elemanından oluşmakta-

\* Yard.Doç.Dr.; Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Bursa.

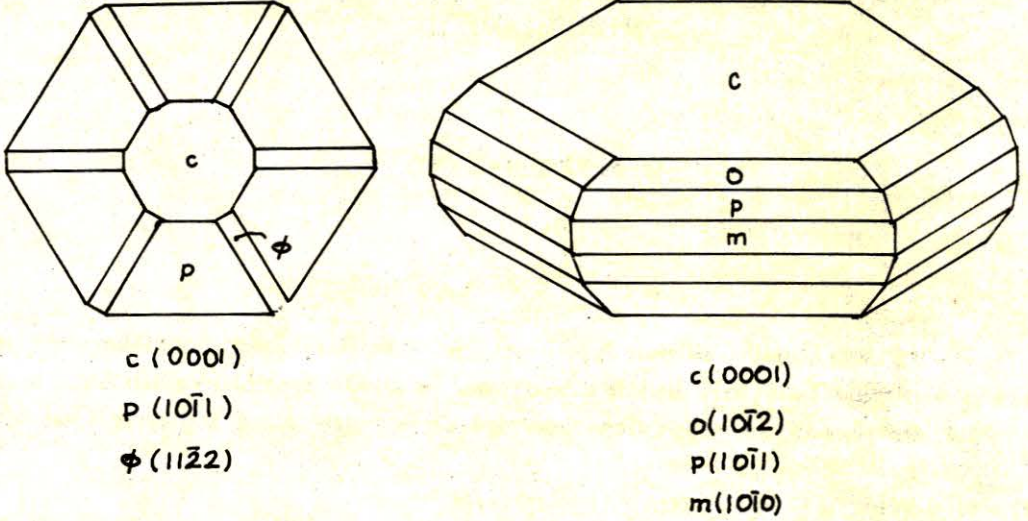
dır. Bernal her kristali sınırından ikiye bölerek birer bağımsız kristal elde etmeyi başarmış ve incelemelerini bu kristal üzerine yapmıştır. Bu incelemede birim hücre boyutları;

$$a = 2.46 \text{ \AA}$$

$$c = 6.80 \text{ \AA}$$

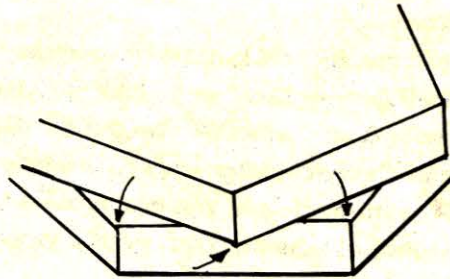
olarak bulmuştur. Grafitin teorik yoğunluğu ise  $2.265 \text{ gm/cm}^3$  olarak hesaplanmıştır.

Doğal olarak bulunan grafit kristalleri iki tip morfoloji göstermektedir. Doğal kristallerin şematik görüntüleri Şekil (1) de verilmiştir<sup>2</sup>.



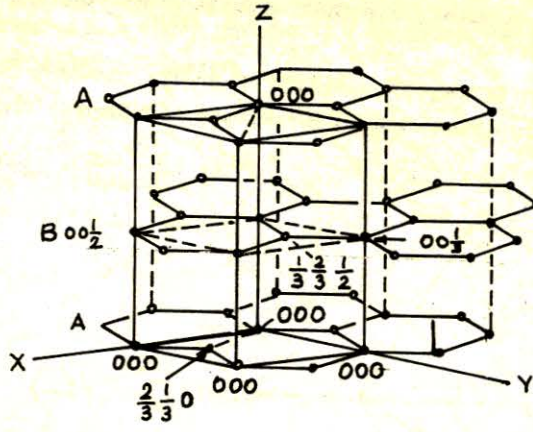
Şekil 1 – Doğal Grafit Kristalleri

Şekil 2 (a) da bir grafit kristalindeki atomların (0001) düzlemindeki düzeni verilmektedir. (101M) indeksli dış hegzagonal kafes, kristali çevreleyen düzlemi temsil etmektedir. Şekil 2 (b) de karbon atomlarının hegzagonal kafesin (0001) düzlemindeki dizilişi şematize edilmiştir<sup>3</sup>.



Şekil 2 – a) Grafit kristalinin (0001) düzleminde atomların düzenlenmesi  
b) Hegzagonal yapıdaki karbon kristalinin (0001) düzlemindeki atomların dizilişi

Karbon ve grafit kristallerindeki atomal dizilişlerde büyük benzerlikler bulunmaktadır. Kristal yapının daha iyi anlaşılabilmesi için bir grafit kristal kafesi Şekil (3) de şematize edilmiştir<sup>3</sup>.



Şekil 3 — Bir grafit kristali kafesinin şematik görünümü

Şekil 3'de verilen kristal kafesin ABCABC tabaka düzlemine yapışık rombik grafit kristalleri de bulunabilir. Bu husus yapışma hatası olarak tanımlanmakta ve dislokasyon mekanizmasından kaynaklanmaktadır.

### GRAFİT KRİSTALLERİNİN ÇEKİRDEKLENMESİ ve BÜYÜMESİ

Karbon içeriği % 2 den yüksek demir-karbon alaşımlarında grafitin çekirdeklenmesi alaşım henüz sıvı fazında iken başlamaktadır. 1300-1400°C sıcaklıklarındaki sıvı demir-karbon alaşımında oluşan ilk grafit çekirdeklerinin 10-100° A mertebesinde olduğu bulunmuştur<sup>4</sup>. Bu durumda sıvının grafit yönünden suspansiyon halinde olduğu söylenebilir. Bu husus uzun yıllar dökme demir bilimcilerini müteredit bırakmış olmasına rağmen günümüzde tamamen benimsenmiştir.

Grafitin kristalleşmesinde çekirdeklenme genellikle heterojen niteliktedir. Çok saf malzemelerle ve düşük katılma hızında önemli ölçüde alt soğuma sağlanarak homojen grafit çekirdeklenmesi mümkündür. Başka bir ifade ile homojen çekirdeklenme için gerekli 0,2 Tm daha yüksek bir alt soğumaya ulaşılabilir. Alt soğuma sıcaklığı büyüdükçe grafitin çeşitli morfolojik konfigürasyonları elde edilebilir.

Grafitin heterojen çekirdeklenmesine ilişkin çeşitli görüşler bulunmaktadır. Heterojen çekirdeklenmedeki ilke ve prensipler grafit için de aynen geçerlidir. Grafit sıvı faza ilâve edilen yapay çekirdeklerle de kristalleşebilmektedir.

Demir-karbon sisteminde normal grafit büyüme alt soğuması takriben 4°C mertebindedir<sup>3</sup>. Alt soğuma miktarı sıvı fazdaki impürite ile doğrudan orantılıdır. Kükürt çekirdeklenmeyi minimum alt soğuma veya başka bir ifade ile likidüs sıcaklığında başlatırken magnezyum alt soğumayı arttırdığı gibi grafit morfolojisini de değiştirmektedir. Grafit büyüme hızı arttıkça sıvı fazdan dönüşüm yavaşlamakta yerine sementit kristalleşmektedir. Bu itibarla grafit kristalleşmesinde düşük termal gradyan gerekmektedir.

Sıvı fazdan heterojen çekirdeklenme ile oluşan grafit kristalleri, bir miktar impürite taşırlar. Grafit 2500°C nin üzerinde ısıtılırsa buharlaşmaya başlayabilir. Buharlaştırılan grafitten katı kristaller üretildiğinde oldukça saf grafit elde edilebilir. % 2,5 - 8,2 C lu demir karbon çözeltisi 2800°C sıcaklıklara kadar ısıtıldığında oluşan grafit buharları 80-270° A kritik çaplı çekirdeklere dönüşürler<sup>4</sup>.

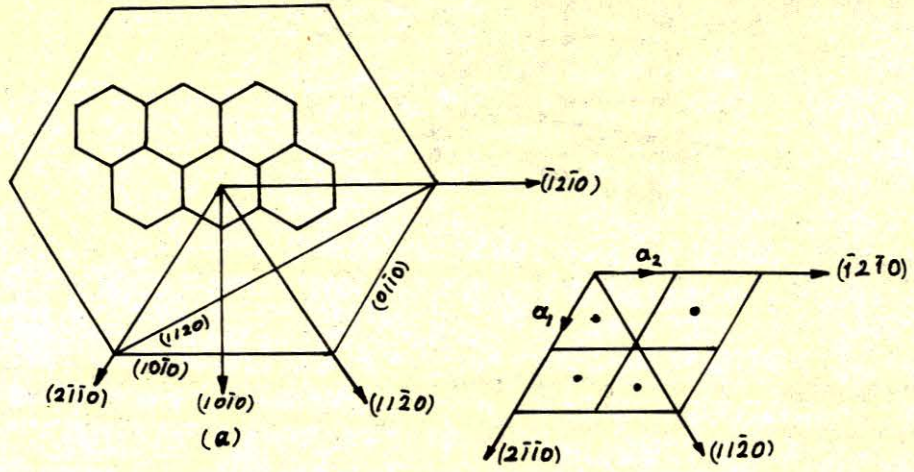
Grafit kristalleri üç mekanizmadan biri ile büyümektedir. Büyümede kristallerin uyduğu bu mekanizmalar kısaca aşağıda gözden geçirilmiştir.

#### a. Dönel Sınır Tabakası ile Büyüme:

Grafit kristalleşirken belli düzlemlerde dizilen atomların bir kısmı büyümede bir sonraki tabakanın basamağı gibi davranabilirler. Bu durumda büyüme, bir eksen etrafında belli bir açıda dönen sınır tabakası-

nın ilerlemesi ile gelişir. Büyümede asimetrik dallanmalar olmakta birden çok doğrultuda dendritik grafit kristalleri oluşabilmektedir.

Minkoff ve Lux<sup>5</sup> dönel sınır tabaka teorisi ile büyüyen grafit kristallerini Şekil (4) deki gibi şematize etmişlerdir. Dönel eksenli büyümede basamak (1010) düzlemi olup büyüme bu doğrultuda gelişmektedir.



Şekil 4 - Dönel eksenli büyüme modeli

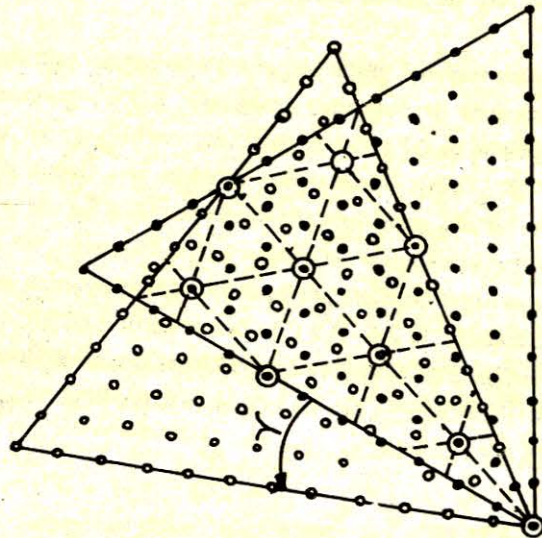
(1010) düzleminde büyüme normal olarak yavaş gelişir. Büyüme hızı sıcaklığa bağlı olup analitik olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$- Q/KT$$

$$R = K e \dots\dots\dots (1)$$

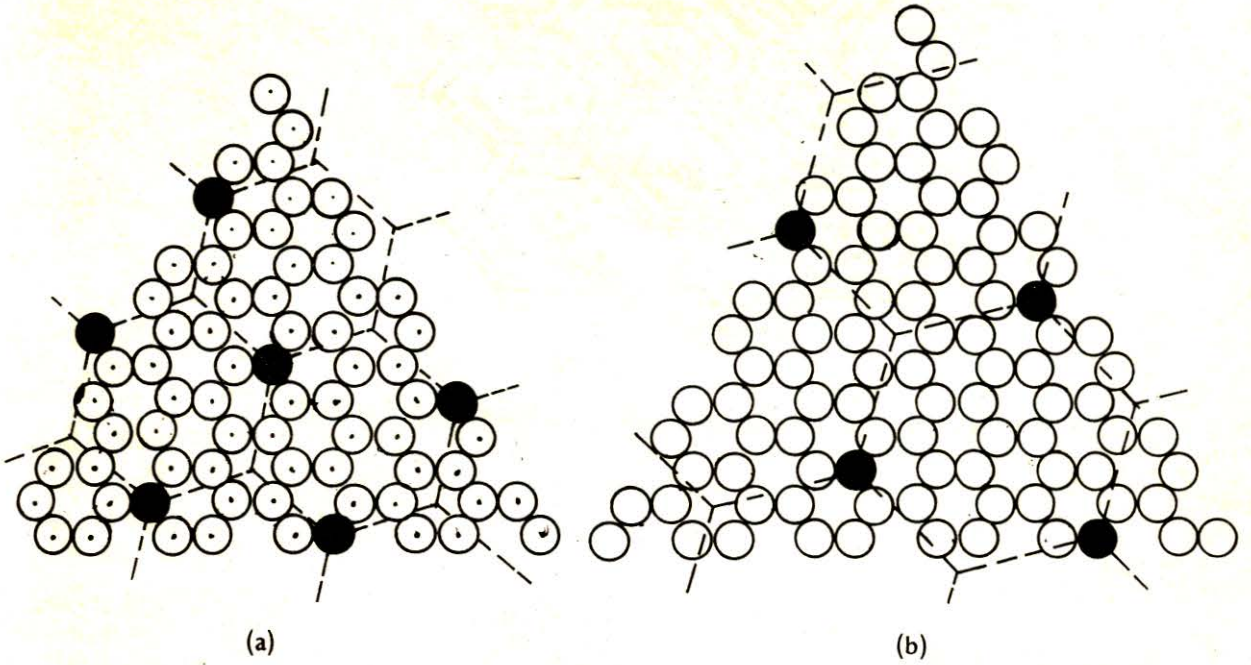
Burada Q : (1010) düzlemindeki katılma için gerekli serbest enerjisini ifade eder. Dönel eksenli büyümede kristal kusurları oldukça fazladır. Dönmeye arakesit sınırının ilerlemesi kristal kusurlarının kaynağı olarak kabul edilir. İlerlemede büyüme hızındaki dalgalanmalar önemli problemlere yol açmaktadır.

Şekil (5) de arakesit latis düzleminin atomal düzeni verilmiştir.



Şekil 5 - Arakesit latis düzleminin atomal düzeni

Şekil (5) de dönme açısı  $\nu$  olarak gösterilmiştir. Dönme açısının  $21.8^\circ$  ve  $22.8^\circ$  değerleri için arakesit düzenleri Şekil (6) da resimlendirilmiştir.



Şekil 6 — Arakesit latis düzlemi  
a)  $21.8^\circ$  lik dönüş için,  
b)  $27.8^\circ$  lik dönüş için.

Arakesitlerde bir grafit atomu iki düzlem tarafından paylaşılmaktadır. Bu itibarla tek düzlemde ancak yarım grafit atomuna rastlanabilir. Büyüme hızındaki dalgalanmalar atomların bölüşümünde düzensizliklere neden olabildiğinden grafit yapılarında kusurlar ortaya çıkar.

#### b. Vida dislokasyonu ile grafit kristallerinin büyümesi:

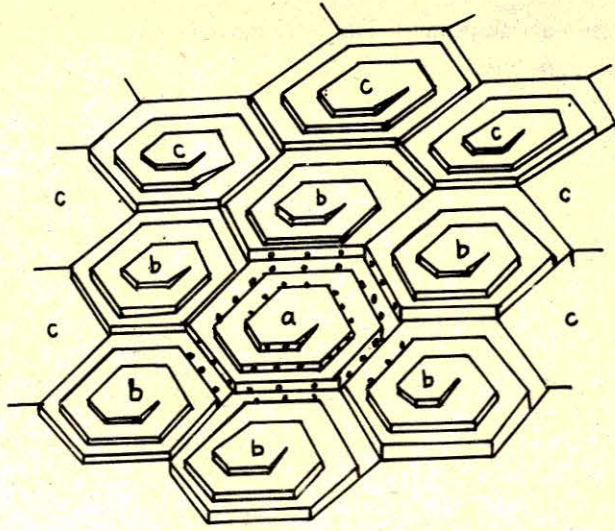
Genellikle (0001) kristalografik düzleminin vida dislokasyonu ile büyüdüğü görülmüştür<sup>6</sup>. Büyümede grafit kristallerinin spiral oluşturması bu mekanizmaya bağlanmaktadır. Doğal grafit kristallerinde vida dislokasyon yoğunluğunun  $10^6/\text{cm}^2$  mertebesinde olduğu hesaplanmıştır<sup>7</sup>.

Vida dislokasyonu ile büyüyen grafit kristallerinde görülen deliklerin impurite absorblama kabiliyetinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Düşük çözünen konsantrasyonunda absorblama uniform olmayıp vida dislokasyon bölgeleri impurite etkisi ile bölgesel olarak kilitlenmektedir. Büyüme kilitlenme bölgesi dışında devam edeceğinden kilit bölgesi çukurlaşmış kalır. Grafit kristallerinde görülen çukur bölgeler Şekil (7) de şematize edilmiştir.

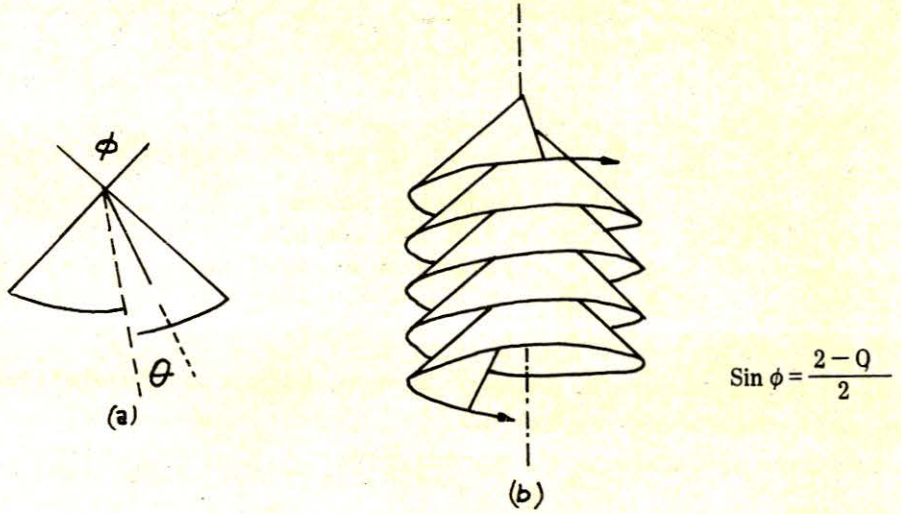
#### Spiral büyüme:

Kristalin bir yüzeyin deforme olması ile büyümede yeni bir basamak oluşmakta, tek doğrultuda basamakların sürekli ilerlemesi ile grafit helisel bir morfolojiye ulaşmaktadır. Helisel büyümede tepe açısı ile katlama açısı arasında bir ilişki bulunmaktadır. Şekil 8 de bu ilişki resimlenmiş açılar analitik olarak birbirine bağlanmıştır.

Buhar fazından elde edilen grafit kristallerinin bir kısmı bir dönme eksenine paralel ferman şeklinde oluşmaktadır. Ferman şeklinde katlanan grafit plakalarının tepe açısı yoktur. Silindirik tüp şeklinde olup sadece katlama açısı veya adımına sahiptir. Helisel ve ferman tipli grafitler aynı mekanizma ile oluşmaktadır.



Şekil 7 — Grafit kristalleşmesinde çukur bölgelerin görüntüsü.



Şekil 8 — Helisel büyüyen grafitin morfolojisi

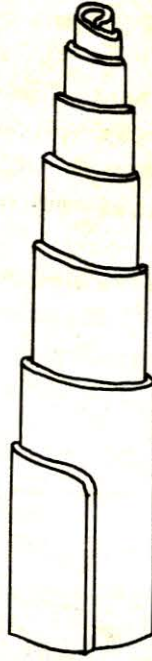
Bazı hallerde band genişliği sabit olmakla beraber sarım helis şeklinde olmakta ve helisel ilerleme tek doğrultuda devam etmektedir. Bu tür yapı Şekil 9'da resimlenmiştir.

Doğal olarak oluşan grafit kristalleri deneysel olarak da üretilebilir. Deneysel üretme koşullarının değiştirilmesi ile grafit morfolojisi arasında ilişkiler, endüstriyel üretimlerde pratik yararlar sağlamaktadır.

Kompakt haldeki grafit kristallerinin üretilebilmesi deneysel verilerden kaynaklanmış ve günümüzde büyük popülaritesi olan bir dökme demir türü ortaya çıkmıştır. Bu itibarla deneysel grafit kristalleri büyüme yöntemlerine kısaca göz atmakta yararlar vardır.

#### Deneysel Grafit Kristali Büyütme Yöntemleri:

Grafit kristalleri sıvı metal çözeltilerinden büyütülebilir. Bu amaçla karbonlu sıvı metal çözeltileri ile yüksek ergime sıcaklığına sahip karbürler kullanılmaktadır. Tablo 1'de grafitin oluşabildiği karbonlu metalik sistemler verilmiştir. Karbon aynı zamanda minerallerde de çözünmekte fakat bu çözeltilerden laboratuvar düzeyinde grafit kristallerinin üretilmesi mümkün olmamaktadır.



Şekil 9 — Helisel ilerleyen ferman tipli bir grafit morfolojisi

Laboratuvarlarda deneysel olarak grafit kristallerinin büyütülmesi için Fe-C, Ni-C ve Co-C çözelti sistemleri en uygunu olup ilk ikisi en çok uygulananıdır.

Tablo: 1  
Metallerde Karbonun Çözünürlük Oranları

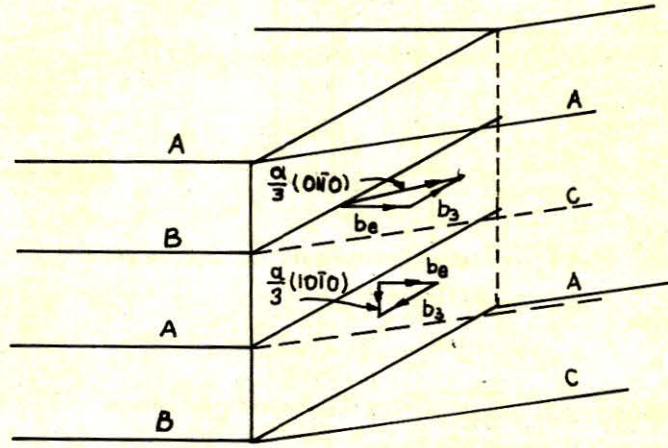
Sistem	Ort. Çözünürlük Sıc. (°C)	Max. Çöz. Sıc. (°C)	Karbon Çözünürlüğü
C-Fe	1135	3000	4.3
C-Ni	1455	2900	2.2
C-Co	1495	2900	2.9
C-Cu			1500°C da % 0.001 1800°C da 0.006 ya yükselir.
C-Ca	842	1240	
C-Cd	320	767	
C-Hg	— 38	356	
C-Sn	231	2270	
C-Zn	419	907	
C-Ir	2454	4800	2.8
C-Os	2700	5300	3.8-4.0
C-Pd	1549	2200	2.45
C-Pt	1773	4300	1.45
C-Rh	1996	2500	2-19
C-Ru	385	700	?
C-Pb	327	1620	0.094
C-Sb	630	1380	0.094

Kristalizasyon sisteminin seçiminde kriter olarak matriste kolay karbonun çözünmesi ve saf bileşenlerin bulunabilmesidir. Nikelin bunu sağlaması yüzünden en çok kullanılan sistem olduğu söylenebilir. Ancak platin grubu metallerde karbon çözünürlüğü çok fazla olmasına karşın sistemin pahalı olması yüzünden pratik değeri yoktur.

Nikel-karbon sisteminde soğutma sistemi ne olursa olsun grafit kristallerinin üretilmesi mümkündür. Genellikle 50°C/dakika'lık bir soğuma hızı kristalizasyon için yeterli olmaktadır.

Demir-karbon sistemi de nikel-karbon sistemi gibi kristal grafitin elde edilmesinde önemli bir kaynaktır. Ancak demir-karbon sisteminde her an demir-sementit fazının çekirdeklenmesi mümkün olup çözeltiliye % 2 Si ilave ile bu durum önenebilir.

Çözeltilerden deneysel olarak grafit kristallerinin büyütülmesinde ikiz teşekkülleri daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. İkiz teşekküllü daha çok (1121) düzleminde ortaya çıkmaktadır. Ardarda (1121) düzlemlerinin dislokasyonu ile ortaya çıkan ikiz teşekkülleri Şekil 10'da şematize edilmiştir.



Şekil 10 — İkiz teşekkülünün şematik görüntüsü

Grafit morfolojisi deneysel kristalizasyonla daha kolay anlaşılmıştır. Kristalizasyonda sıvı-grafit arayüzey kararsızlığı morfolojiyi tayin eden en önemli parametre olup kararsızlık derecesine göre oluşan grafit tiplerinin önceden tahmini mümkündür.

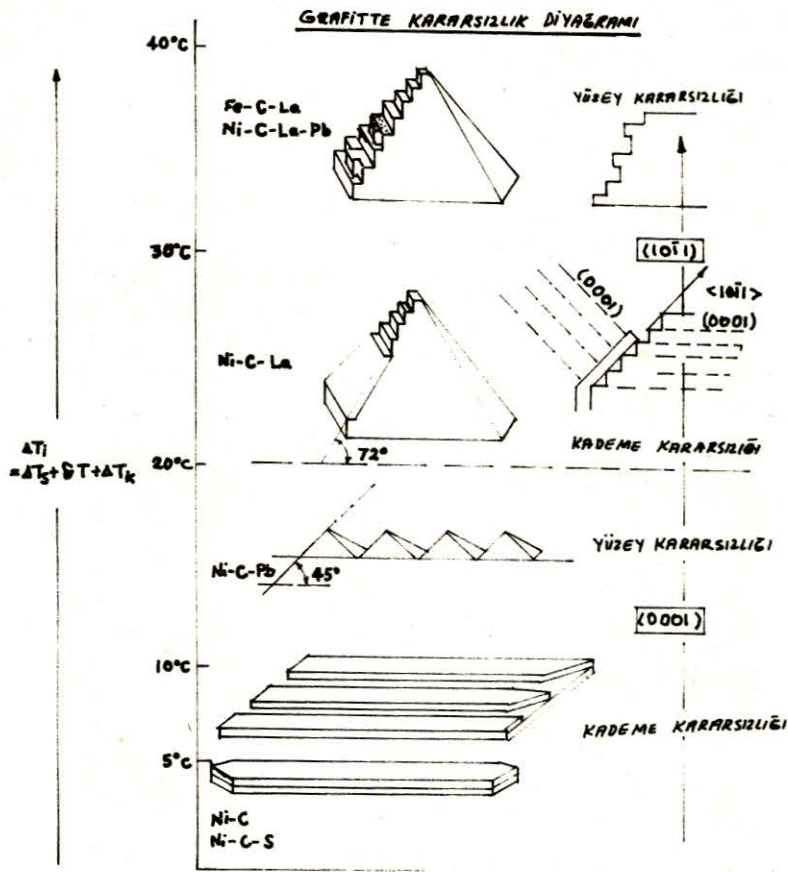
Arayüzey kararsızlığına bileşim ve kinetik altoğumalarının etkisi oldukça fazladır. Özellikle alaşım kompozisyonuna bağlı altoğuma sınırlarının değişmesi çeşitli grafit kristali büyüme şekillerine neden olmaktadır. Oluşan kararsızlık şekli ve altoğuma miktarına bağlı grafit morfolojileri Şekil 11'de topluca verilmiştir.

### DÖKME DEMİRDE GRAFİT MORFOLOJİSİ

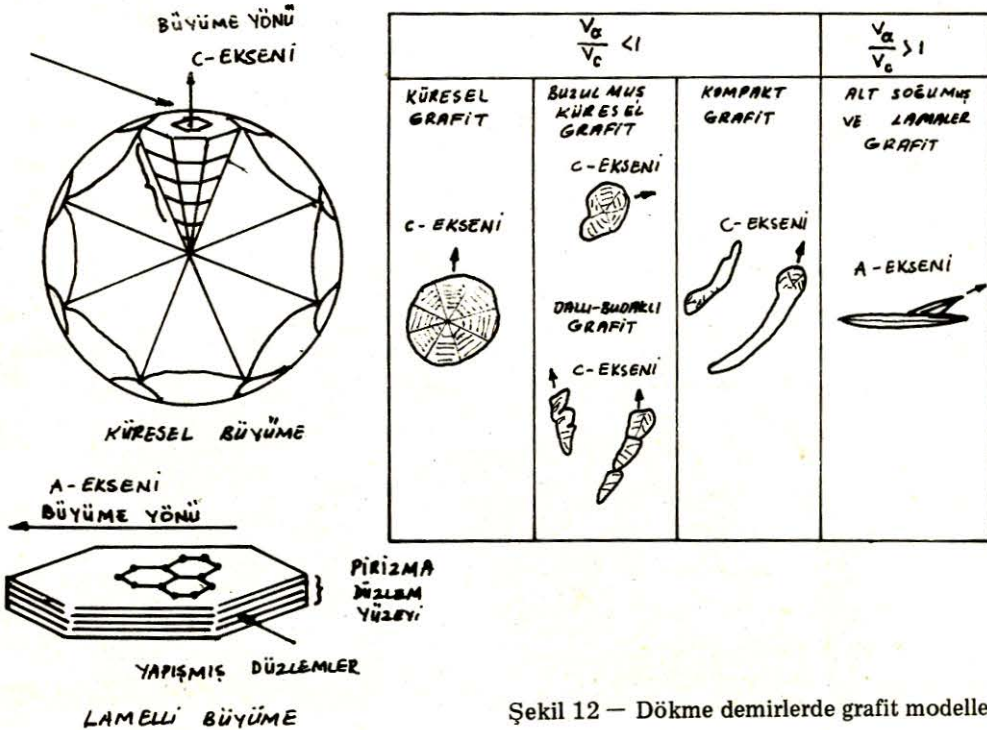
Dökme demirlerde görülen grafit tipleri daha önce genel incelemesi verilen kristallerin tümünü içine almaktadır. Dökme demirlerde görülen grafit morfolojileri topluca Şekil 12'de verilmiştir<sup>8</sup>.

Şekil 12'de verilen grafit tiplerinin mikroskopta ayrı ayrı incelemesi yapılmıştır. Bu amaçla, gri, sfero ve kompakt grafitli numuneler alınmış ve bunların demir matrisi % 10-20 H CL çözeltilisinde çözülmüştür. Grafit morfolojisine bağlı olarak çözeltideki H CL oranı değiştirilerek grafitin serbest hale geçmesine çalışılmıştır. Grafit serbest hale getirildikten sonra numuneler % 5 HF çözeltisinde yıkanmış, müteakiben alkolde durulanmış ve asetonla kurularak elektron mikroskobunda incelenebilir duruma getirilmiştir.





Şekil 11 — Arayüzey alt soğumasının bir fonksiyonu olarak çeşitli grafit büyüme tiplerinin oluşumu



Şekil 12 — Dökme demirlerde grafit modelleri

MIT Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında mevcut taramalı elektron mikroskopunda hazırlanan numunelerin üç boyutlu grafit yapıları incelenmiş ve Şekil 12'de verilen morfoloji tipleri gözlenmiştir.

Şekil 13'de SEM görüntüsü verilen A tipi gri dökme demir grafitinin ötektik hücreleri ile bağlantılı olduğu görülmüştür. Grafit lamellerinde görülen dallanmanın helisel veya spiral büyüme mekanizmasından ileri geldiği tahmin edilmiştir.



Şekil 13 — Lamel grafitli dökme demirde A tipi grafitlerin üç boyutlu SEM görüntüsü

Lamel grafitli dökme demirlerde grafit kristalleri sıvı faz içinde çekirdekleşip büyürler. Katı-hal dönüşümü ile oluşan grafit kristalleri ana kristalin uzantıları şeklinde olup bir bütün teşkil etmektedir. Şekil 12'de gösterildiği gibi lameler grafitte büyüme a-ekseni doğrultusundadır.

Demir-karbon sisteminin bir miktar Mg, Ce, Y gibi elementlerle muamele edilmesi halinde grafit küresel formda kristalleşir. Şekil 14'de küresel grafitli bir dökme demir yapısı verilmiştir.

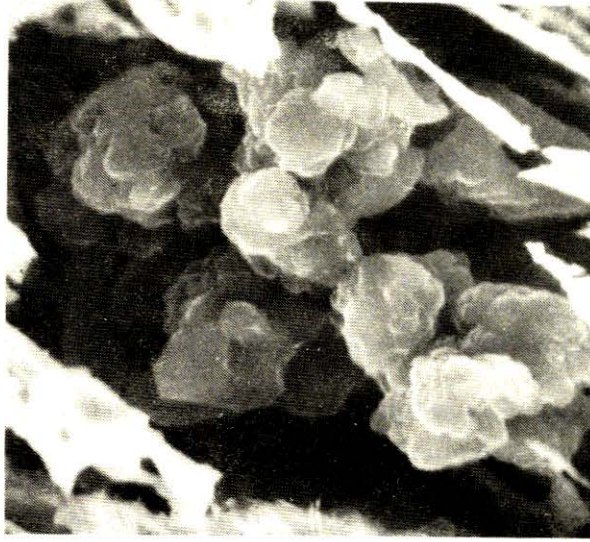


x 2200

Şekil 14 — Bir küresel grafitli dökme demirde grafit kristalinin üç boyutlu SEM görüntüsü

Grafitin küresel formda kristalleşmesi ile ilişkin çeşitli görüşler bulunmaktadır. Daha önce oluşum mekanizması açıklanan dönel eksenli büyüme modelinin küresel kristalleri meydana getirdiğine inanılmaktadır. Büyümenin dönel eksenli kristalizasyona uymasına karşın Şekil 14'de verilen kürenin merkezine denk gelen eksen bölgesinin Mg, Ce, Y gibi çekirdek yapıcı elemanlardan oluştuğu elektron mikroskop analizleri ile anlaşılmıştır<sup>5</sup>. Büyüme Şekil 12'de verilen şematik kristal doğrultusundan da görülebileceği gibi C doğrultusunda daha hızlı gelişmektedir. Büyüme hızındaki dalgalanmalardan ötürü grafit küre yüzeyleri pürüzlü bir yapıya sahiptir. Bu yapı Şekil 14'den de görülebilir.

Henüz üretimi yakın tarihlere dayanan kompakt-vermiküler grafitli dökme demirlerin grafit morfolojileri oldukça farklıdır. Burada kompakt grafitlerin lameler grafitlerde olduğu gibi ötektik hücreleri ile bağlantılı olduğu gözlenmiştir. Kompakt grafitli dökme demir görüntüsü Şekil 15'de verilmiştir.



x 380

Şekil 15 — Kompakt grafitli dökme demirin üç boyutlu SEM görüntüsü

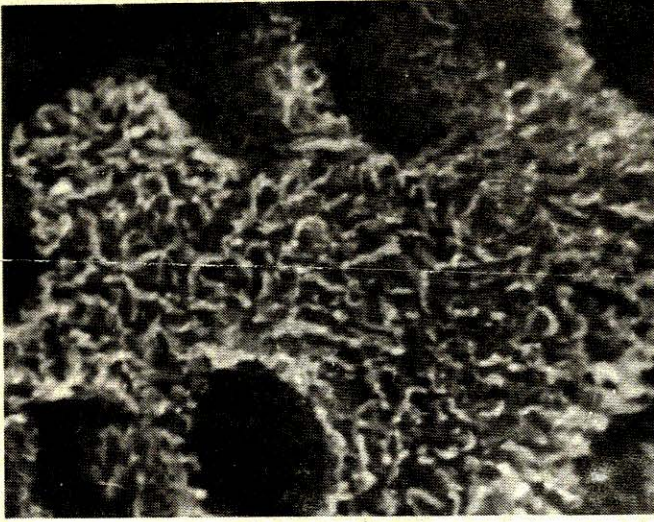
Yapı segmentler halinde olmasına rağmen kristalografik oluşumu küresel grafitte olduğu gibi dönel eksen mekanizmasına dayanmaktadır. Bazı gözlemlerde spiral kompakt grafit morfolojisi küresel grafitin aynısı olduğu kanaati daha yaygındır. Optik mikroskopta yapılan incelemelerde kompakt grafitin gri dökme demirdeki lameler grafitlere benzediği kanaatini vermektedir. Ancak SEM analizlerinde durumun tamamen değişik olduğu ve küresel grafit morfolojisi ile aynı olduğu görülmüştür.

Hegzagonal sıkı paket kristal yapısındaki kompakt grafit kristallerinde büyüme C ekseninin doğrultusunda gelişmektedir. Bazı hallerde alt soğumuş grafit kristalleri görülebilir. Özellikle ince kesitli gri dökme demir malzemelerin mikroyapılarında bu tür oluşumlara rastlanabilir. Lameler grafitlerin çok küçük boyutlarda oluşması ve dendrit kolları arasında yığılması ile meydana gelen grafit kristallerine alt soğumuş grafitler adı verilir. Şekil 16'da alt soğumuş grafitlere bir örnek verilmiştir.

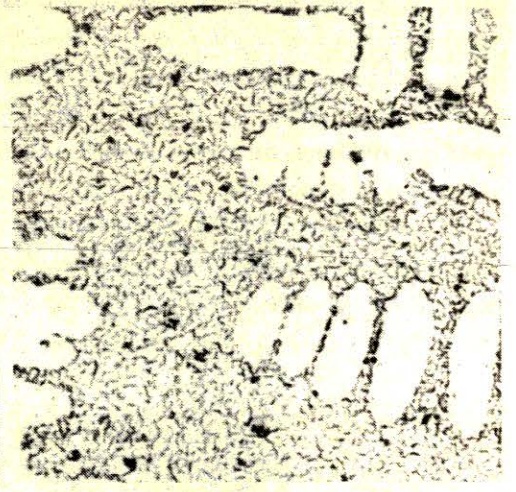
## İNOKÜLASYON

Dökme demir grafit yapısının modifiye edilmesi işlemine genel olarak inokülasyon adı verilmektedir. İnokülasyonda sıvı demir-karbon sistemine heterojen çekirdekleme elemanı katılır.

Bir hipo ötektik dökme demirde denge diyagramına göre önce astenit fazı oluşur. Büyümede asimetrik birleşme teorisine göre ötektik dökme demirde ilk önce grafit fazı ortaya çıkar. Grafit fazını



x 320



x 160

Şekil 16 — Alt soğumuş grafit kristallerinin SEM görüntüsü

takiben dendritik katı faz oluşarak katılaşma hızlanır. İkinci grafit çökmesi dendritik formasyonu takip eder. Ostenitin hipo ötektik dökme demirlerde grafitin heterojen çekirdeklenmesine neden olduğu ileri sürülmesine karşın, ostenite basamaklı büyüme olmadığı düşünülerek büyümenin bağımsız grafit çekirdeklerinden kaynaklanacağına inanılmaktadır<sup>9</sup>.

İnokülasyonda amaç ostenitin teşekkülünü önleyerek grafitin çekirdeklenmesinin teşvik edilmesidir. Bu amaçla çeşitli aşılama malzemeleri kullanılmaktadır.

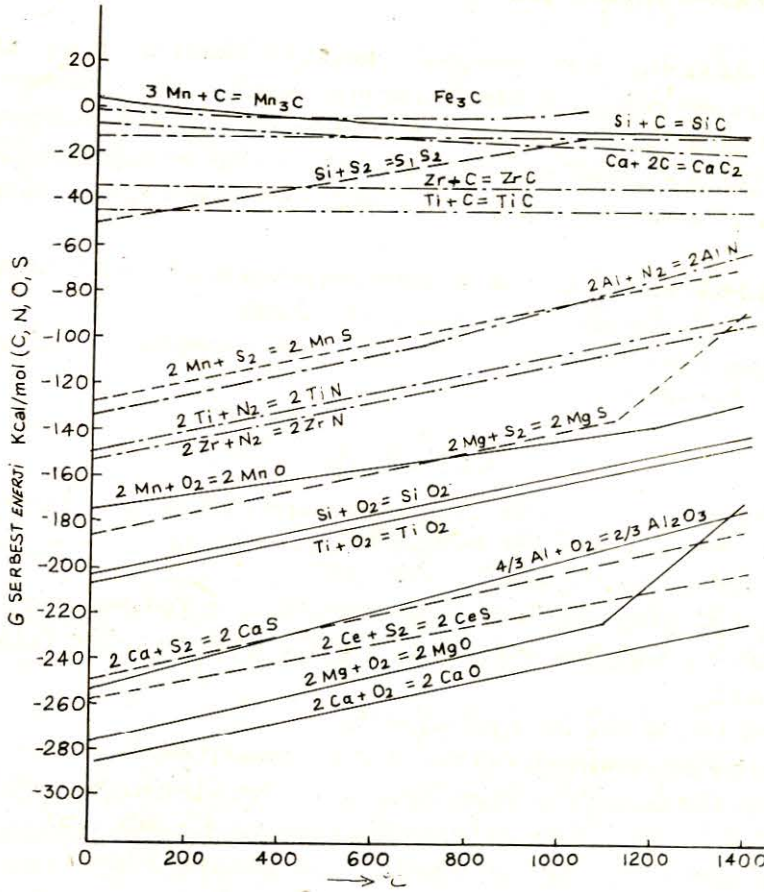
Sıvı haldeki bir demir-karbon sisteminin bir santimetre küpünde beş milyon oksit, kırküç milyon sülfid ve beş milyon kadar karbondioksit partiküllerinin bulunduğu ileri sürülmektedir<sup>10</sup>. Bu görüşe göre heterojen çekirdeklenme için yeterli ortam daima bulunmaktadır. Sıvı faza ilave edilecek daha iri grafit partiküllerinin çekirdek gibi davranarak kristal grafit oluşumunu sağlayabileceği deneysel olarak belirlenmiştir. Bu grafit tanecikleri ortamın termodinamik durumuna göre kürecik veya lameler fermasyonda katılaşmayı sağlamaktadır. Aşılama daha yüksek verimin elde edilebilmesi için grafit tozları ile Fe-Si tozları karıştırılmaktadır.

Bir geçiş elementi olan demirin d yörüngesindeki elektronik düzeni tam değildir. Yörüngedeki elektron spinlerinin dengelenememesi d yörüngesinden s'e veya tersi kolayca gerçekleşebilmektedir. Halbuki grafitte  $sp^2$  melezinden oluşmuş bir kovalent bağ kabuğu ile çevrelenmiştir. n elektronu olarak bilinen dördüncü elektron bağı gevşemekte ve kolayca hegzagonal kafesin c-düzlemine yapışmaktadır. Bu elektronlar yardımı ile grafit demirle temas kurmaktadır. Demir atomunun s yörüngesine ilişen n elektronları daha sonra s p değişimi ile yerlerini sağlamlaştırırlar. Sonuçta kararlı sementit fazı teşekkülü ile katılaşma tamamlanır.

Periyodik tablonun III ve IV'üncü grubuna ait Al, Si gibi elementlerin (d) yörüngeleri serbest durumda bulunmazlar. Ya bu yörünge boş veya tamamen dolu halde olur. Element d yörüngesinden s yörüngesine elektron mübadelesi ile daha yoğunlaşırken s'den d'ye geçişte tersi olmaktadır. Bu durumda Fe-C bağlama enerjisi de s yörüngesinden d'ye atlayan elektronlarla zayıflatılmış olur. Bu ilişki grafitin sonundaki elektron bağlarını da zayıflattığından reaksiyon karbon-grafit sistemine kaymış olur. Karbon aktivitesindeki artış katılaşmanın grafit kristalleri ile sonuçlanmasını sağlamaktadır. Silisyum elementinin karbonu aktivelemesi bu mekanizmadan kaynaklanmaktadır. Aktifleşmenin primer dendrit kolları arasında biriken silisyum metalinden kaynaklandığını elektron mikroskop analizi ile kolaylıkla anlaşılabilir.

Silisyumun oksijen süpürücü olma özelliği karbon aktivitesini de endirekt olarak arttırmaktadır. Sistemde oluşan karbid ve mitridlerin de heterojen çekirdeklenmede grafit kristallerine basamak teşkil etme-

dikleri karbonun aktivitesini arttırmadıkları çeşitli literatürlerde rastlanmaktadır. Bu hususun doğru olduğu varsayılmış, SEM ve Elektron mikroskop analizine başvurulmamıştır. Ancak konunun teorik etüdü Ellingham diagramının incelenmesi ile yapılabilir<sup>7</sup>. Diagram Şekil 17'de verilmiştir.



Şekil 17 — Ellingham diagramı

Diagramdan da görülebileceği gibi karbürlerin düşük negatif serbest enerjiye sahip olmaları yüzünden grafit kristalleşmesinde çekirdek rolünü oynayamazlar. Bunlar diğer tür impürlere oranla daha kararlı olamazlar. Nitrid ve oksitlerin de grafit oluşumunda çekirdek rolünü oynamaları diagramdan da görülebileceği gibi oldukça zordur. Ancak sülfidlerde durum farklıdır. Kükürlü inklüzyonların grafit oluşumunda rol oynadıkları çeşitli kaynaklarda ifade edilmektedir. Sülfürün sadece sistemin termodinamik karakterine değil, fakat kinetik karakterine de etkisi vardır. Bu itibarla sülfürlü bileşenlerin grafitin yeniden sıvı içinde çözülmesini geciktireceği kuvvetle söylenebilir.

Aşılmalı malzemenin katılışmada konveksiyona yolaçtığı, katılışmada zorlanmış konveksiyonun esasen sıvı halde büyümeye başlayan grafitin morfolojisini değiştirdiği de ileri sürülmektedir<sup>11</sup>. Aşılmalı malzemenin alt soğumaya etki etmesi ile de grafit kristalleri modifiye edilebilmektedir. Böylece lameler grafit, alt soğumuş grafitte kompakt, grafit de küresel grafitte geçiş yapabilmekte yapı daha mükemmel mekanik özelliklere ulaşmaktadır.

Küresel grafitli dökme demirin karbon ekivalanı yüksek olması halinde aşılmalı elemanlar grafit küreciklerini patlatmaktadır. Bunun konveksiyonun etkisi ile büyüme mekanizmasındaki değişikliklerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Aşırı inokülasyon tamamen küreleri tahrip ederek yumak yapısına dönüştürebilir.

## SONUÇ

Grafit kristalizasyon mekanizmasının tümüne dökme demir ailesinde rastlamak mümkündür. Grafit tek kristalinin elde edilmesinde uygulanan proses parametreleri çoğunlukla dökme demir üretiminde uygulanabilir.

Grafit morfolojisi katılma mekanizmasının bir sonucudur. Katılma hızı, katılma ara yüzey alt soğuması ve katılma şekli oluşan grafit kristalinin tipini tayin eden başlıca parametredir.

Katılma bileşim ve kinetik alt soğumalarının doğrudan grafit tiplerini tayin etmektedir.

İnokülasyon işleminde silisyum elementinin rolü sistemin elektronik düzeninden kaynaklanmaktadır. İnokülasyon hızı grafit morfolojisinin modifiye edilmesine yardımcı olan başlıca parametrelerden biridir.

Grafitin çekirdeklenmesi ve büyümesi farklı mekanizmalarla izah edilmekte, yapının ıslahına ilişkin prensipler de tamamen büyüme mekanizmasına bağlı tutulmaktadır.

Karbürler, nitrürler ve oksitlerin grafit için çekirdekleştirici nitelikleri zayıf olduğu fakat sülfürlerin teşvik edici olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. J.D. Bernal; Proc. Roy. Soc., Ser A 106, p. 749, 1964.
2. M. Oron and I. Minkoff; Phil. Mag. Vol. 9, p. 1059, 1964.
3. I. Minkoff; Graphite Crystalization, Dept. of Mat. Science and Eng. Technion, Haifa.
4. L. Mayer; Graphite Wiskers, Proceedings of the 3 rd. Conference on Carbon, Pergamon Press, New York, p. 451, 1959.
5. I. Minkoff and B. Lux, Micron, Vol. 2, p. 282, 1971.
6. L.I. Levi; "Non metallic inclusion in cast iron" Russian lasting Production, n. 8, p. 321, 1974.
7. S. Tetra; Cast Iron Inoculation Mechanisms; AFS Int. Cast Metals Journal Dec. 1980, p. 7.
8. P.C. Liu, and C.R. Loper Jr.; Scanning Electron Microscopy vol. 1, p. 402, 1980.
9. A. Munitz and I. Minkoff; 45th. International Foundry Congress Official exchange paper no. 32. Budapest, 1978.
10. Y. Kavano and T. Sawamoto; AFS Transaction, p. 463, 1981.
11. M.C. Flemings; Solidification Processing, Mc-Graw Hill Book Comp. Inc, New York, 1974.