

## NIHARD-4 BEYAZ DÖKME DEMİRİN KATI LAŞMA DAVRANIŞININ SİMÜLASYONU VE METALURJİK KARAKTERİZASYONU

Gülşah AKTAŞ ÇELİK \* 

Alınma: 06.02.2024; düzeltme: 27.02.2024; kabul: 18.04.2024

**Öz:** NiHard-4 beyaz dökme demir tarım ve madencilik endüstrilerinde yüke, katı partikül erozyonuna ve aşınmaya maruz kalan iş parçalarında çoğunlukla kullanılan bir malzemedir. Katılaşma yapısının metalurjik olarak tanımlanması, katılaşmada mikrosegregasyonun izlenmesi ve tüm faz dönüşümlerine ait kritik sıcaklıkların tanımlanması dökme demirin tokluğunun ve aşınma direncinin optimizasyonunda önemli bir rolü olan ısıtma işlem koşullarının belirlenmesine katkı sağlar. Bu çalışmada, NiHard-4 beyaz dökme demir kompozisyonu üzerine Thermo-Calc hesaplamaları kullanılarak termodinamik bir modelleme yapılmıştır. Böylece dökme demirde katılaşma sıralaması, faz dönüşümleri ve elementel mikrosegregasyonlar hesaplanmıştır. Hesaplamalar; (i) dökme demirin katılaşma yapısında östenit ve Cr-ca zengin  $M_7C_3$  ötektik karbürlerin var olduğunu, (ii) katılaşmanın sıvıdan östenit fazının kristallenmesi ile başladığını ve ötektik katılaşma sonrası tamamlandığını ve (iii) C, Cr, Mn ve Fe elementlerinin pozitif segregasyona karşılık Si ve Ni elementlerinin negatif segregasyona eğilimi olduğunu göstermiştir. Y blok olarak kum kalıba dökümü gerçekleştirilen dökme demir üzerine yapılan mikroyapısal ve termal karakterizasyon çalışmaları alaşımın katılaşma davranışını, kritik faz dönüşüm sıcaklıklarını ve elementlerin segregasyon eğilimini modele göre doğrulamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** NiHard-4 beyaz dökme demir, CALPHAD, Thermo-Calc, katılaşma, karakterizasyon.

### Simulation of Solidification Behavior of Nihard-4 White Cast Iron and Its Metallurgical Characterization

**Abstract:** NiHard-4 white cast iron is a material mostly used in workpieces subject to load, solid particle erosion and wear in the agricultural and mining industries. Metallurgical definition of the solidification structure, monitoring microsegregation in solidification and identification of critical temperatures for all phase transformations contribute to the determination of heat treatment conditions, which have an important role in optimizing toughness and wear resistance of cast iron. In this study, a thermodynamic modeling is carried out using the CALPHAD methodology on the composition of NiHard-4 white cast iron. Thus, solidification sequence, phase transformations and elemental microsegregations in cast iron are calculated. Calculations reveal that (i) austenite and Cr-rich  $M_7C_3$  eutectic carbides are present in solidification structure, (ii) solidification begins with the crystallization of the austenite phase from the liquid and is completed after eutectic solidification, and (iii) C, Cr, Mn and Fe elements tend to have positive segregation, whereas Si and Ni elements tend to have negative segregation. Microstructural and thermal characterization studies on cast iron produced as Y block in a sand mold confirm the solidification behavior of the alloy, critical phase transformation temperatures and segregation tendency of the elements according to the model.

**Keywords:** NiHard-4 white cast iron, CALPHAD, Thermo-Calc, solidification, characterization.

\* Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 41001, Türkiye  
İletişim Yazarı: Gülşah Aktaş Çelik (gulsah.aktas@kocaeli.edu.tr)

## 1. GİRİŞ

Beyaz dökme demirler metalurjik olarak tasarlanabilen matriks yapıları ve özellikle katılma yapılarında bulunan Cr-ca zengin karbürlerle bağlı olarak değişken mukavemet, tokluk ve aşınma direnci sergileyebilmektedir (Mourad vd., 2015; Gushchin vd., 2018; Gushchin vd., 2020; Ngqase ve Pan, 2020; Guerro Lopez vd., 2023). Malzemenin sahip olduğu bu avantaj özellikle maden endüstrisinde (Mourad vd., 2015; Gushchin vd., 2018; Yoganandh vd., 2013; Al-Rubai ve Pohl, 2014; Zouch vd., 2023), tarımcılıkta kullanılan çoğu alet/ekipmanda (Erkoçak ve Kayır, 2023) ve hem titreşimsel yüke hem de erozif aşınmaya maruz kalan iş parçalarının üretiminde tercihen kullanılmasına nedendir (Studnicki vd., 2006). Endüstriyel uygulamalarda özellikle mekanik özelliklere göre malzeme seçim kriterinin işletilmesi halinde perlitik (Ngqase ve Pan, 2020),  $M_3C$  ötektik karbür içeren NiHard (Jokari-Sheshdeh vd, 2022; Mourad vd, 2015),  $M_7C_3$  karbür içeren NiHard-4 (Jokari-Sheshdeh vd, 2023; Al-Rubai ve Pohl, 2014), yüksek kromlu (Lai vd, 2016) ve özel alaşımlandırılmış beyaz dökme demir kompozisyonlarına ulaşmak mümkündür (Bedolla-Jacuinde vd., 2015; Imurai vd., 2014; Purba vd., 2023). Tüm bu malzemeler arasında NiHard-4 beyaz dökme demirler hem döküm yapısında hem de ısıtma işlem uygulaması sonrasında kullanılmaktadır (Al-Rubai ve Pohl, 2014). NiHard-4 beyaz dökme demir diğer beyaz dökme demirlere göre daha yüksek nikel ve nispeten daha düşük krom içermekte olup daha yüksek silisyum miktarına sahiptir (Jokari-Sheshdeh vd, 2022). Kimyasal kompozisyonunda yer alan silisyum sayesinde ötektik katılma  $M_3C$  karbür baskılanmakta ve kromca zengin  $M_7C_3$  karbür çökelmektedir (Al-Rubai ve Pohl, 2014; Bedolla-Jacuinde ve Rainforth, 2001). Kimyasal kompozisyonun yanı sıra alaşım elementlerin katılma sırasında sergilediği mikrosegregasyon çökecek fazı ve çökeldiği yeri belirlemektedir (Lai vd, 2016). Karbon, krom ve mangan gibi karbür yapımını destekleyen alaşım elementlerinin pozitif segregasyonu dendritik katılma sırasında interdendritik bölgelerde  $M_3C$  ve  $M_7C_3$  gibi ötektik karbürlerin çökmesini desteklemektedir (Al-Rubai ve Pohl, 2014; Lai vd, 2016; Jokari-Sheshdeh vd, 2023; Purba vd., 2023; Nayak vd., 2023). Silisyumun negatif segregasyonu göz önüne alındığında ise  $M_3C$  karbürün baskılanması için alaşım kompozisyonunda silisyum miktarın artırılması kaçınılmazdır. Üretim sürecine bağlı olarak değişen mikroyapısal bileşenler bu alaşımda geniş aralıkta sertlik (47-65 HRC / 10.55–15.75 GPa) ve kırılma tokluğunun (1.99–4.68 MPa.m<sup>0.5</sup>) elde edilmesini mümkün kılmaktadır (Davis, 1996; Zum Gahr ve Doane, 1980).

NiHard-4 dökme demir kompozisyonunun bir sonucu olarak katılma yapısında östenitik-martenzitik bir matriks içerisinde  $M_7C_3$  ötektik karbürler bulunur. Isıtma işlem uygulaması sonrasında ise alaşım mikroyapısında  $M_7C_3$  ötektik karbürler, kalıntı östenit içeren martenzitik matriks ile matrikste disperse olmuş ikincil karbürler elde edilmektedir (Al-Rubai ve Pohl, 2014;). Mikroyapısal bileşenlerin mekanik özelliklere etkisi değerlendirildiğinde, yük altında matriks fazının sert karbür çökeltilerini taşıdığı ve deformasyon sönümlene kabiliyeti ile kırılma tokluğuna etki ettiği bilinmektedir (Bedolla-Jacuinde vd., 2015; Heino vd., 2017). Yapılan çalışmalar, katılma yapısında oluşan östenitik matriksin martenzitik matrikse göre daha yüksek kırılma tokluğu sağladığını göstermiştir (Guerro Lopez vd., 2023; Zum Gahr ve Doane, 1980). Çökelen karbürlerin türü, miktarı tüm yapının sertliğine etki ederken, karbürlerin morfolojisi, yönlene ve matriksteki dağılımı çatlak çekirdeklenmesi ve ilerlemesi konusunda önemli rol oynamaktadır (Guerro Lopez vd., 2023). Katılma yapısının anlaşılması alaşımın döküm konumunda kullanılabileceği ortamın seçilmesini sağlayabildiği gibi ihtiyaç duyulan ısıtma işlem süreci için gerekli sıcaklık ve süre parametrelerinin belirlenmesine de katkı vermektedir (Studnicki vd., 2006; Gushchin vd., 2018).

Alaşımların katılma yapılarının ve alaşım kompozisyonlarına ait kritik sıcaklıkların belirlenmesinde termodinamik modelleme çıktıların kullanımı gün geçtikçe artmaktadır (Luo, 2015; Liu, 2023). Ancak beyaz dökme demir kompozisyonları üzerine modelleme çalışmaları oldukça kısıtlıdır ve günümüzde özellikle yüksek kromlu yeni nesil beyaz dökme demir kompozisyonların elde edilmesine yönelik modelleme çalışmalarına ulaşılmaktadır. Yapılan bu

çalışmalar, geliştirilen kompozisyonlara ait Fe-C faz diyagramları içermekte olup, katılaşma yapısı için önemli olan elementel segregasyonlar hakkında bilgi vermemektedir (Hashimoto vd., 2004; Li vd., 2009; Akyıldız vd., 2018; Nayak vd., 2019). Bu çalışmada, NiHard-4 beyaz dökme demir kompozisyonu için Thermo-Calc yazılımı kullanılarak alaşımın sahip olduğu karbon içeriğinde (ağırlıkça-%) izoplet elde edilerek alaşıma özgü denge konumunda katılaşma eğrisi ve elementel segregasyonlar hesaplanmıştır. Kum kalıba döküm ile üretilen alaşım metalurjik yapısı karakterize edilmiş ve elde edilen çıktılar modelleme verileri ile karşılaştırılmıştır. Böylece yüksek karbonlu ve alaşımlandırılmış beyaz dökme demir kompozisyonunda Thermo-Calc hesaplamaların doğruluğu değerlendirilmiştir. Deneysel veriler ile değerlendirilen hesaplama çıktıları ile malzemenin ısı işlem koşullarına yönelik kritik sıcaklıkların hesaplama çalışmaları ile doğru bir şekilde belirlenebileceği ortaya koyulmuştur.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Termodinamik simülasyon çalışmaları

Tablo 1’de verilen ve tipik NiHard-4 dökme demir bileşimi kompozisyon kullanılarak termodinamik simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Simülasyon çalışmalarında Thermo-Calc (2019a) yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dökme demirin sıvı fazdan oda sıcaklığına kadar gösterdiği faz dönüşümleri, kritik sıcaklıklar ve oda sıcaklığı fazları TCFE6 veritabanı kullanılarak hesaplanmıştır. Dökme demirde katılaşmanın gerçekleştiği sıcaklık aralığı, katılaşması sırasında oluşan fazlar ve katılaşma sırasında oluşan elementel mikrosegregasyonlar ise Scheil modül ile belirlenmiştir.

**Tablo 1. Simülasyon çalışmalarında kullanılan NiHard-4 dökme demir kimyasal kompozisyonu (ağırlıkça-%)**

C	Si	Ni	Cr	Mo	Mn	Fe
2,96	1,93	5,36	9,47	0,197	0,543	balans

### 2.2. Malzeme

Dökme demir kum kalıba döküm yöntemi ile ASTM A 536-84 standardına uygun olarak Y blok şeklinde üretilmiştir. Ergitme prosesi ticari bir indüksiyon ocağı (Inductotherm, 500 kg-600 kW) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve 1420°C sıcaklıkta tamamlanmıştır. Katılaşma yapısından numune alınarak kimyasal kompozisyon belirlenmiştir. Optik emisyon spektrometresi (OES, Foundry Master) ile yapılan ölçümler dökümü yapılan malzemenin kimyasal kompozisyonu Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2. NiHard-4 dökme demire ait kimyasal kompozisyon (ağ. %)**

C	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Mn	Al	Co	Ti
2,96	1,93	5,36	9,47	0,197	0,0998	0,0708	0,543	0,0498	0,0736	0,0278

### 2.3. Karakterizasyon çalışmaları

Modelleme sonuçlarının değerlendirilmesi amacıyla döküm konumundaki NiHard-4 dökme demirde hem mikroyapısal incelemeler hem de termal analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Mikroyapısal inceleme çalışmaları ile oda sıcaklığında kararlı olan fazlar belirlenmiş, termal analiz çalışmaları ile sıvı fazın kararlı olduğu sıcaklıktan oda sıcaklığına kadar gerçekleşen faz dönüşümlerine ait sıcaklıklar belirlenmiştir. Mikroyapısal incelemeler için Y blok olarak

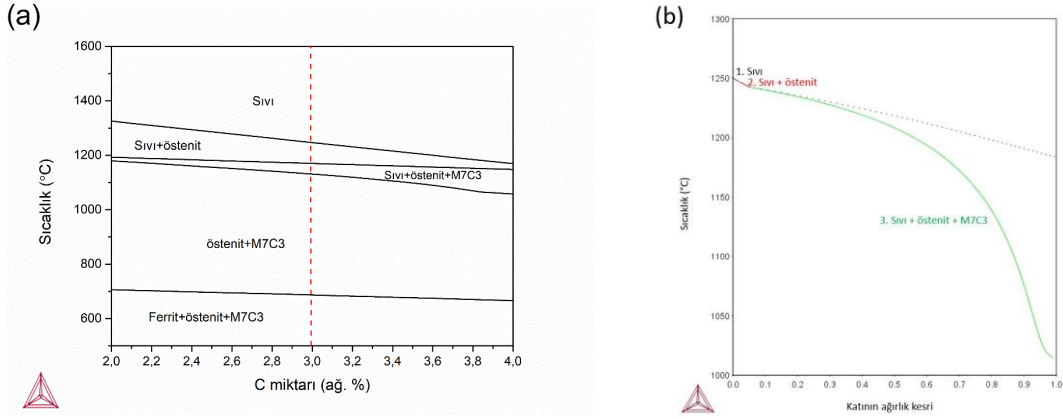
dökülmüş döküm parçadan ASTM A 536-84 standardına uygun bir şekilde numune elde edilmiş ve numuneler metalografik olarak hazırlanmıştır. Metalografik işlemlerde numune yüzeyleri 320, 600 ve 1000 mesh'lik SiC esaslı zımpara kağıtları kullanılarak zımparalanmıştır. Yüzeyler daha sonrasında 3 µm'luk elmas pasta ile parlatılmıştır. Mikroyapısal bileşenlerin ayırt edilebilmesi için parlatılmış yüzeyler % 3 Nital çözeltisi ile dağlanmıştır. Mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları ışık mikroskobu (IM, Olympus BX41M-LED), taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Evo MA15) ve enerji dağılım spektrometresi (EDS, EDAX) ile gerçekleştirilmiştir. Faz bileşenlerinin tanımlanması için ayrıca x-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku Ultima+) kullanılmış olup, analizler Cu-K<sub>α</sub> ışını kullanılarak 1.0 °/dakika hızda gerçekleştirilmiştir. Termal analiz çalışmalarında diferansiyel termal analiz cihazı (DTA, Netzsch STA 409 PG Luxx) kullanılmıştır. DTA çalışmalarında numune 5 °C/dakika hızla 1460°C sıcaklığa ısıtılmış, çıkılan sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiş ve sonrasında oda sıcaklığına 5 °C/dakika hız ile soğutulmuştur.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. İzoplet ve katılma davranışı

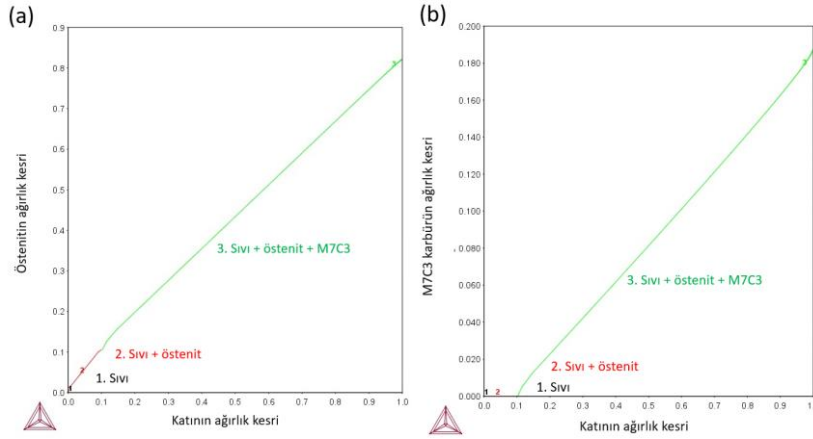
NiHard-4 beyaz dökme demir kompozisyonuna ait faz dönüşümleri, bu dönüşümlerin gerçekleştiği kritik sıcaklıklar ve oda sıcaklığında kararlı olan fazlar Thermo-Calc yazılımı ile modellenmiştir. Şekil 1a'da modelleme ile elde edilen tipik bir izoplet gösterilmiştir. Bu alaşıma ait karbon değeri faz diyagramı üzerinde kırmızı kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Seçilen karbon değeri için sıvı fazdan başlayarak oda sıcaklığına kadar azalan sıcaklıkla birlikte katılma süreci dengede değerlendirilebilmektedir. Ötektik altı kompozisyona sahip NiHard-4 dökme demirde katılma likidüs sıcaklığında (T<sub>L</sub>) sıvı fazdan östenitin kristallenmesi ile başlamakta ve sonrasında ötektik reaksiyon ile sıvıdan M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> karbür çekirdeklenmektedir. Katılmanın bittiği solidüs sıcaklığından (T<sub>S</sub>) sonra geniş bir östenit-M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> karbür faz alanı bulunmaktadır. NiHard-4 kompozisyonunda bulunan nikel östenit yapıcı bir elementtir ve miktarsal varlığına da bağlı olarak östenit faz alanı genişletebilmektedir. Bu durumda östenitin oda sıcaklığında kararlı olabilmesi de mümkündür (Bhadeshia ve Honeycombe, 2017). Bu östenit faz alanı beyaz dökme demirin ısıtılmasında östenitleştirme adımı için sınır sıcaklıkları belirlemektedir (Berns ve Theisen, 2008). Soğumanın devam etmesi ile kısmi östenit ferrit dönüşümü gerçekleşmekte olup, yapı oda sıcaklığında ferrit, östenit ve M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> karbür içermektedir.

Beyaz dökme demirlerin katılma yapılarının anlaşılması döküm konumunda elde edilecek mekanik özelliklerin belirlenmesini sağlamak ve ısıtılma uygulamasında özellikle homojenizasyon/östenitleştirme adımıyla sıcaklık ve süre seçiminde etkili olmaktadır. Dökme demirlerin katılması ve katılma sırasında oluşan elementel mikrosegregasyonlar Thermo-Calc yazılımında Scheil modül kullanılarak modellenmektedir. NiHard-4 beyaz dökme demir kompozisyonu için modellenen katılma eğrisi Şekil 1b'de verilmiştir. Katılma 1250°C sıcaklıkta sıvı fazdan östenitin kristallenmesi ile başlamakta, 1237°C sıcaklıkta sıvıdan M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> karbürün çekirdeklenmesi ile devam etmekte ve 1022°C sıcaklıkta tamamlanmaktadır. Katılma sırasında dönüşen fazların miktarları ise ağırlık kesirleri üzerinden hesaplanmış ve hem östenite hem de M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> karbürüne ait profiller Şekil 2'de verilmiştir. Dönüşen östenit miktarı takip edildiğinde katılma hacim miktarı ile östenit miktarının eşlenik gittiği ve bu süreçte sadece östenit dönüşümünün gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 2a). Katılma 0.1 ağırlık kesirlik miktar sonrasında katılma östenit-M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> ötektik yapısının oluşması ile devam etmiştir (Şekil 2b). Katılmanın östenit fazı ile başlaması, katılma sırasında östenit ve sıvı faz arasında elementel mikrosegregasyonların oluşmasına neden olmaktadır. Yapılan çalışmalar elementel mikrosegregasyonların katılma yapısında karbür oluşumunu desteklediğini (Al-Rubai ve Pohl, 2014; Lai vd, 2016; Jokari-Sheshdeh vd, 2023; Purba vd., 2023) ya da baskıladığını (Al-Rubai ve Pohl, 2014; Bedolla-Jacuinde ve Rainforth, 2001) göstermiştir.



Şekil 1:

a. Ni-Hard 4 dökme demir kompozisyonu için izople ve b. hesaplanan katılaşma sıralaması.

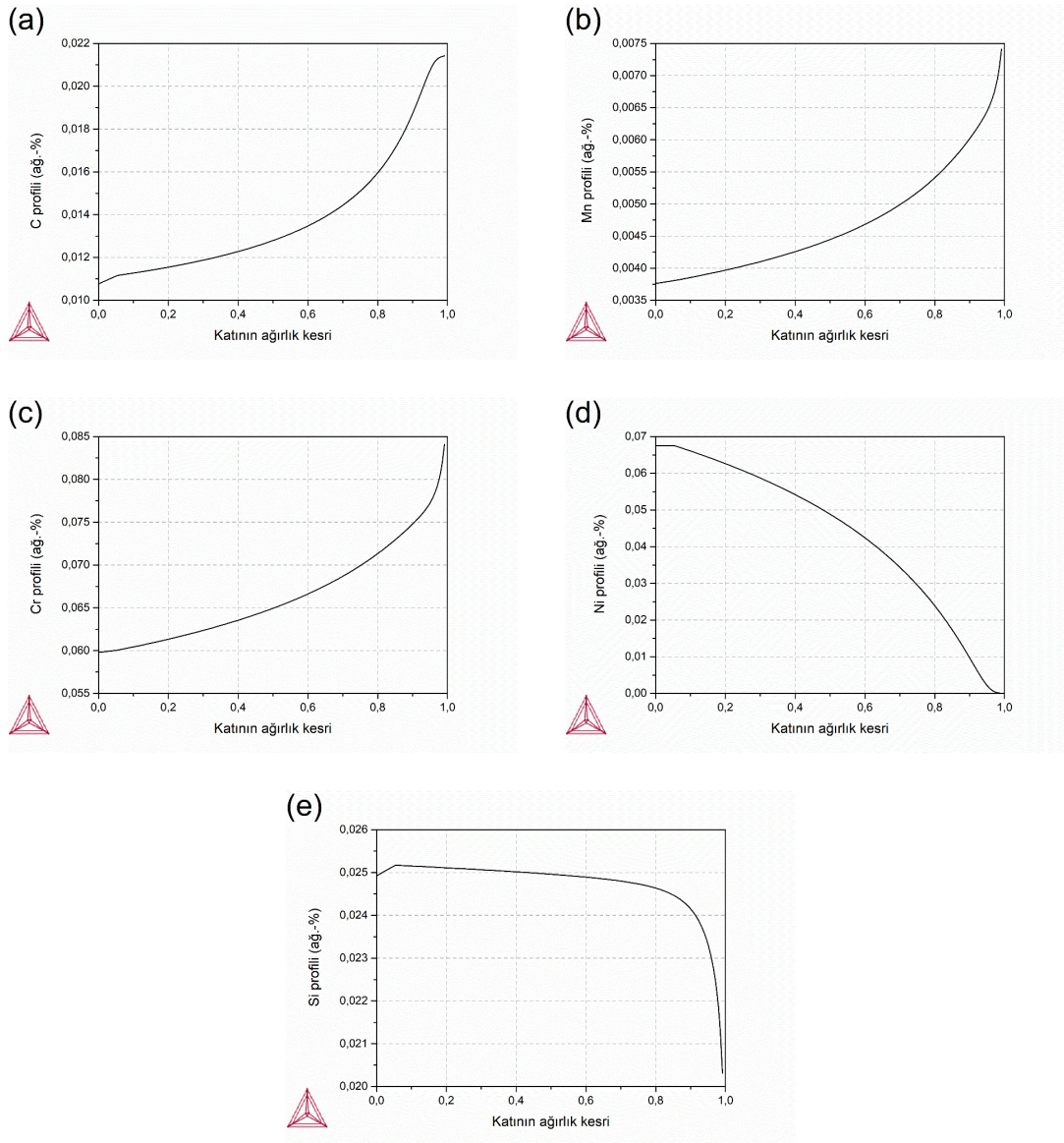


Şekil 2:

Katılaşan hacmin ağırlık kesrinin fonksiyonu olarak a. östenit fazına ve b.  $M_7C_3$  karbüre ait ağırlık kesir profilleri.

NiHard-4 kompozisyonunda katılaşma sırasında östenit fazı içerisinde oluşması beklenen elementel mikrosegregasyonlar C, Mn, Cr, Ni ve Si elementleri için Scheil modül kullanılarak hesaplanmıştır ve katılaşan hacim boyunca elementlerin miktarını gösteren profiller Şekil 3'te verilmiştir. Katılaşma sırasında sıvıdan östenit fazı kristallenmeye başladığında atomlar sıvı-östenit ara yüzeyinde paylaşılır. Östenit kristaline katılan atomlar östenit fazı içerisinde çözünürken çözünemeyenler östenit-sıvı arayüzeyinde birikir. Elementlerin fazlar tarafından paylaşılması paylaşım katsayısı (k) üzerinden takip edilebilir. Paylaşım katsayısı, katı fazdaki element konsantrasyonunun sıvı fazdaki element konsantrasyonuna oranını verir. Katılaşma sırasında "k" değeri 1'den küçükse, sıvı faz elementler açısından zenginleşir. Bu koşulda, elementlerin östenit fazından sıvıya doğru segregasyonu (pozitif segregasyon) gerçekleşir. Östenit fazı içinde paylaşım katsayısı artışı elementlerin östenit fazında çözünebildiklerini ve negatif segregasyon eğilime sahip olduğunu gösterir. Thermo-Calc yazılımı ile paylaşım katsayıların hesaplandığı bir çalışmada elementlerin  $k_T$  değerleri listelenmiş olup bu değer C için 0,34 iken nikel için 0,95 olarak verilmiştir. Paylaşım katsayıları açısından bakıldığında karbonun pozitif, nikelin ise negatif segregasyon eğilimi olduğu görülmektedir (Zhang, 2015). C, Mn ve Cr elementlerine ait profiller bu elementlerin pozitif segregasyon eğilimine sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 3a-c). Katılaşan östenit hacmi boyunca karbon, mangan ve krom miktarının artması, östenit hacminin sonra erdiği bölgede sıvının bu elementlerce zengin olduğunu gösterir. Bilindiği üzere elementel konsantrasyonun değişmesi faz dönüşümlerine ait Gibbs serbest

enerjisini belirlemektedir. Elementel konsantrasyonun arttığı sıvı bölgelerde kromca zengin karbür çökmesinin gerçekleşmesi mümkün hale gelmektedir (Lai vd, 2016; Jokari-Sheshdeh vd, 2023; Purba vd., 2023). Mangan ise karbür kristal kafesinde çözünmekte ve karbürün kararlı kalmasını desteklemektedir. Bu nedenle karbür çökmesini sağlayan krom ve karbonun yanı sıra manganın gösterdiği pozitif segregasyon da karbür çökmesini teşviklendirmektedir (Kadhim vd, 2011). Ni ve Si elementleri ise negatif segregasyon eğilimine sahiptir (Şekil 3d ve e). Nikelin negatif segregasyonu östenit kristal kafesinde nikelin çözüldüğünü gösterir ve nikelin çözünürlüğü östenitin düşük sıcaklıklarda dahi kararlı olmasını sağlamaktadır (Jokari-Sheshdeh vd, 2022). Bilindiği üzere silisyum  $M_3C$  karbür çökmesini engellemektedir. Dolayısıyla sıvı-östenit arayüzüne doğru silisyum miktarının azalması  $M_3C$  çökmesini destekleyici bir etkiye bulunmaktadır. Silisyumun negatif segregasyonuna rağmen  $M_3C$  karbürün baskılanabilmesi ancak alaşım kompozisyonunda silisyum miktarının artırılması ile mümkündür (Bedolla-Jacuinde ve Rainforth, 2001; Lai vd, 2016).

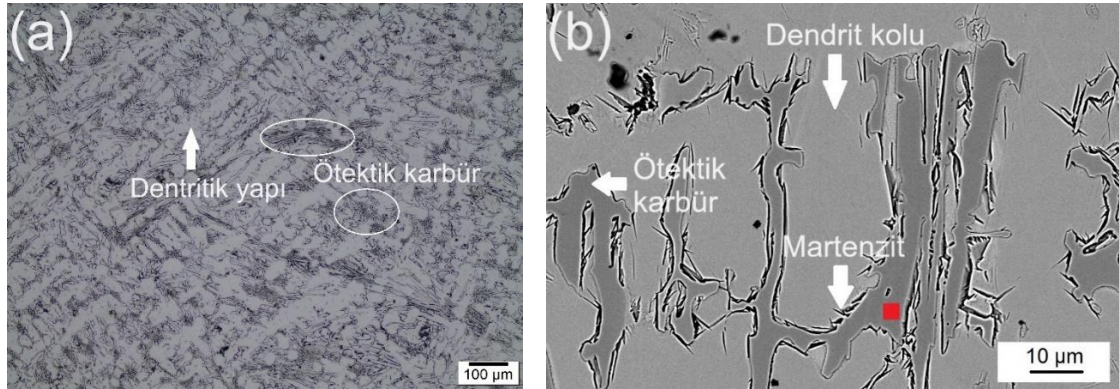


**Şekil 3:**

*Ni-Hard 4 dökme demirin katılma sırasında oluşan, a. C, b. Mn, c. Cr, d. Ni ve e. Si segregasyonu.*

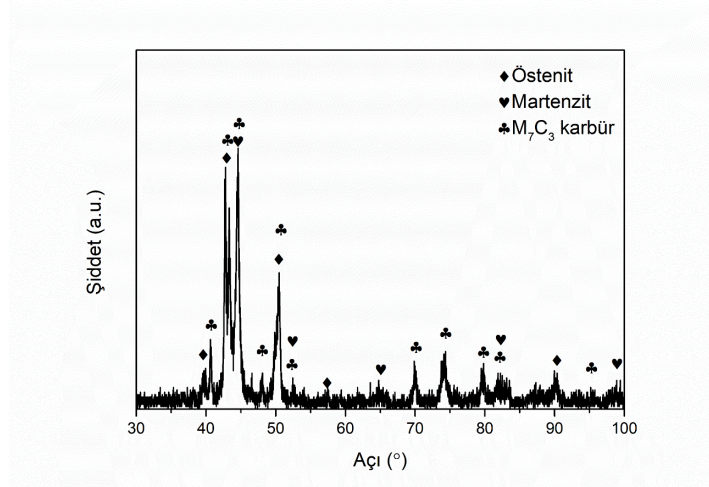
### 3.2. Mikroyapısal karakterizasyonu

Kum kalıba döküm yöntemi ile üretilmiş NiHard-4 dökme demir hem IM hem de SEM çalışmaları ile karakterize edilmiş olup, elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4'te verilmiştir. Dökme demire ait genel mikroyapı dendritik katılaşmanın gerçekleştiğini ve interdendritik bölgelerde karbür çökelmelerinin varlığını göstermektedir (Şekil 4a). Bilindiği üzere ötektik altı kompozisyona sahip bu dökme demirde katılaşma östenit dendritleri ile başlamaktadır (Jokari-Sheshdeh vd, 2022; Imurai vd, 2014; Lai vd, 2016). Yapılan çalışmalar bu alaşımın oda sıcaklığında östenit dendritlerine sahip olduğunu ve lokal olarak martenzitik dönüşümlerin gerçekleştiğini göstermektedir (Jokari-Sheshdeh vd, 2022). Şekil 4b'de verilen SEM görüntüsünde dendrit kolları, interdendritik bölgede çökelen karbür çökeltileri ve dendrit sınırlarında yer alan martenzit plakaları belirgin bir şekilde görülmektedir. Şekil 4b üzerinde işaretlenmiş karbür çökeltisi üzerinde gerçekleştirilen EDS analizi, karbürün 46Cr, 30C ve 24Fe (atomik-%) kompozisyonuna sahip kromca zengin bir karbür olduğunu göstermiştir. Mikroyapısal bileşenlerin tanımlanması için XRD analizi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen patern Şekil 5'te verilmiştir. Elde edilen piklere göre NiHard-4 beyaz dökme demir mikroyapısında östenit, martenzit ve  $Cr_7C_3$  karbür (#01-089-7244) fazları bulunmaktadır. Mikroyapısal karakterizasyon sonuçları Thermo-Calc verileri ile uyumludur ancak martenzitik dönüşümün varlığı denge dışı bir dönüşüm olması nedeniyle termodinamik simülasyon çalışmalarında görülmemiştir.



Şekil 4:

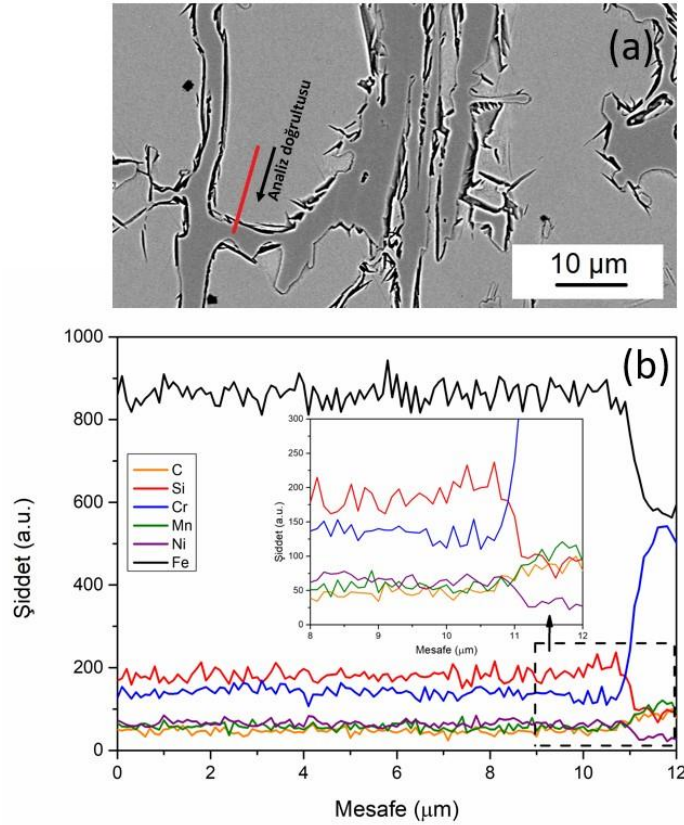
- a. NiHard-4 dökme demire ait genel döküm mikroyapısını gösteren IM görüntüsü  
b. interdendritik alanlarda çökelen karbür yapısını gösteren SEM görüntüsü..



Şekil 5:

NiHard-4 dökme demirin döküm yapısına ait XRD datası.

Elementel mikrosegregasyonun belirlenebilmesi için Şekil 6a'da verilen SEM görüntüsünde kırmızı çizgi ile gösterilen doğrultuda EDS çizgi analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ile östenit esaslı dendritten başlayarak ötektik karbür çökeltisine doğru gerçekleştirilen analiz karbon, mangan, krom, nikel, silisyum ve demir içeriğinin takip edilmesine olanak vermektedir (Şekil 6b). Bilindiği üzere elementler sıvıdan östenit dendritinin büyümesi sırasında dendrit kolu-sıvı arayüzeyi boyunca segregasyon olmaktadır ve bu durumda çözünürlük açısından bileşimsel sınırlar da dikkate alındığında elementel içerik değişkenlik göstermektedir (Haidemenopoulos, 2018; Smallman ve Bishop, 1999). Östenit dendritinden karbür sınırına doğru olan değişim takip edildiğinde karbon, mangan ve krom miktarının arttığı, silisyum, nikel ve demir miktarının da azaldığı görülmektedir. Bu durum elementlerin pozitif veya negatif segregasyon eğilimi ile ilişkilendirilmelidir. Karbon, mangan ve kromun pozitif segregasyonu östenit-sıvı arayüzeyinde kromca zengin karbür çökeltmesini desteklemiştir. Elde edilen bu veriler, elementel segregasyon hesaplama sonuçları ile oldukça uyumludur.



**Şekil 6:**

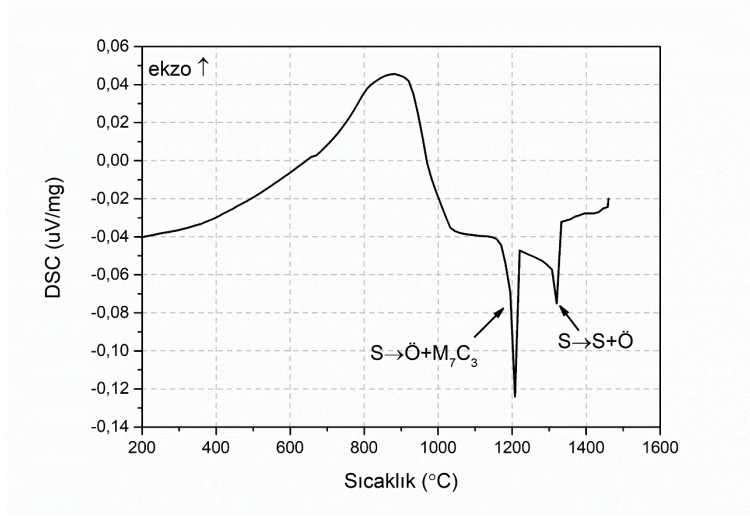
*a. Elementel mikrosegregasyonun takibi için EDS analizinin gerçekleştirildiği SEM görüntüsü ve b. doğrultu boyunca elde edilen elementel dağılım.*

### 3.3. Termal karakterizasyon

NiHard-4 dökme demirin katılaşması sırasında gerçekleşen faz dönüşümlerine ait kritik sıcaklar DTA çalışması ile belirlenmiş olup, soğuma koşulunda elde edilen termogram Şekil 7'de verilmiştir. Katılaşma boyunca iki reaksiyon için pikler elde edilmiş bu pikler literatüre göre eşleştirilen reaksiyonlar termogram üzerinde gösterilmiştir. Reaksiyonlarda S: sıvı ve Ö: ötektik olarak tanımlanmıştır. Katılaşma, likidüs sıcaklığında östenitin çekirdeklenmesi ile başlamış ( $S \rightarrow S + \text{Ö}$ ) ve ötektik reaksiyon ( $S \rightarrow S + \text{Ö} + M_7C_3$ ) sonrasında tamamlanmıştır. Termal analiz ile



elde edilen kritik sıcaklıklar modelleme sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Tablo 2’de verilmiştir. Modellenen ve termal analiz ile elde edilen sıcaklıklar birbiri ile uyumludur.



**Şekil 7:**

*NiHard-4 dökme demirin dönüşüm sıcaklıklarını gösteren DSC termogramı.*

**Tablo 3. Thermo-Calc hesaplamaları ve DTA çalışmaları ile belirlenen faz dönüşümleri ve sıcaklıkları.**

Reaksiyon	Oluşan faz	Sıcaklık (°C)	
		Thermo-Calc	DTA
$S \rightarrow S + \ddot{O}$	Östenit	1250	1312
$S + \ddot{O} \rightarrow S + \ddot{O} + M_7C_3$	Östenit + $M_7C_3$ (ötektik yapı)	1237	1218
$T_s$	-	1022	1108

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada ilk olarak NiHard-4 beyaz dökme demir kompozisyonu üzerine termodinamik modelleme gerçekleştirilmiş olup, katılaşma sıralaması, faz dönüşümleri ve elementel mikrosegregasyon hesaplanmıştır. Hesaplama çalışmaları sonrasında dökme demir kum kalıba döküm yöntemi ile Y blok olarak üretilmiş olup mikroyapısal ve termal karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Modelleme çalışmalarına ait çıktılar ve deneysel veriler; (i) NiHard-4 beyaz dökme demirde katılaşmanın sıvıdan östenit fazının kristallenmesi ile başladığını ve ötektik katılaşma sonrası tamamlandığını, (ii) dökme demirin katılaşma yapısının östenitik dendritlere, interdendritik bölgelerde çökelmiş kromca zengin  $M_7C_3$  ötektik karbürlere ve östenit alanlarında dönüşmüş kısmı martenzitik bölgelere sahip olduğunu ve (iii) nikel ve silisyum negatif segregasyon eğilimi gösterirken karbon, mangan, krom ve demir elementlerinin pozitif segregasyon eğilimine sahip olduğunu göstermiştir. Çalışma çıktıları, beyaz dökme demirlerin modelleme ile öngörülen kritik faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi ve özellikle bu grupta yer alan dökme demirler için ısıl işlem sıcaklıklarının belirlenmesi açısından CALPHAD yaklaşımının faydalı bir model olabileceğini de ortaya koymuştur.

#### TEŞEKKÜR

Yazar, çalışmaya olan karakterizasyon çalışmaları katkısından dolayı ASAŞ Alüminyum Sanayi ve Ticaret A.Ş. Ar-Ge birimine teşekkürlerini sunmaktadır.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

## YAZAR KATKISI

Gülşah Aktaş Çelik, çalışmanın kavramsal ve tasarım süreçlerinin belirlenmesi ve yönetimi, veri toplama, veri analizi ve yorumlama süreçlerini tamamlamıştır.

## KAYNAKLAR

1. Akyıldız, Ö., Candemir, D., Yıldırım, H. (2018) Simulation of phase equilibria in high chromium white cast irons, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 23, 179 – 190, <https://doi.org/10.17482/uumfd.333701>
2. Al-Rubaie, K. S., Pohl, M.. (2014) Heat treatment and two-body abrasion of Ni-hard 4, *Wear*, 312, 21 – 28, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.01.013>
3. Bedolla-Jacuinde, A., Guerra, F. V., Mejía, I., Zuno-Silva, J., Rainforth, M., (2015), Abrasive wear of V-Nb-Ti alloyed high-chromium white irons, *Wear*, 332 – 333, 1006 – 1011, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.049>
4. Berns, H., Theisen, W. (2008) *Ferrous materials, steel and cast iron*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
5. Bhadeshia, H. K. D. H. & Honeycombe, R. W. K. (2017) *Steels: microstructure and properties*. (4th ed.) Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
6. Davis, J. R. (1996) *ASM specialty handbook cast iron; classification and basic metallurgy of cast irons*. ASM International.
7. Erkoçak, Y., Kayır, Y. (2023) Analyzing the impacts of cutting parameters on cutting forces in the Taguchi Method for boring high-alloy white cast irons with CBN inserts, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48, 12569 – 12585, <https://doi.org/10.1007/s13369-023-08008-z>
8. Guerra Lopez, F.V., Beltz-Perez, T. (2023) Bedolla-Jacuinde, A. et al. Effect of Mn and Al additions on the microstructure and hardness of a high Cr white cast iron for severe wear applications. *MRS Advances* 8, 1177–1181. <https://doi.org/10.1557/s43580-023-00714-y>
9. Gushchin, N. S., Gudenko, A. S., Korneev, A. A. (2020) Effect of silicon and vanadium on the composition of carbide phase in mottled medium-alloy chromium-nikel cast iron, *Metal Science and Heat Treatment*, 62, 3 – 4, <https://doi.org/10.1007/s11041-020-00542-z>
10. Gushchin, N. S., Takhirov, A. A., Nuraliev, F. A., Adreev, V. V. (2018) Special features of formation of cast structure of chromium-nikel iron, *Metal Science and Heat Treatment*, 60, 7 – 8, <https://doi.org/10.1007/s11041-018-0294-2>
11. Haidemenopoulos, G. N. (2018) *Physical metallurgy, principles and design*. Taylor & Francis \_CRC Press.
12. Hashimoto, M., Kubo, O., Matsubara, Y. (2004) Analysis of carbides in multi-component white cast iron for hot rolling mill rolls, *ISIJ International*, 44, 372 – 380, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.372>
13. Heinoa, V., Kalliob, M., Valtonena, K., Kuokkalaa, V. T. (2017) The role of microstructure in high stress abrasion of white cast irons, *Wear*, 388 – 389, 119 – 125, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.04.029>
14. Imurai, S., Thanachayanont, C., Pearce, J. T. H., Tsuda, K., Chairuangstri, T. (2014) Effects of Mo on microstructure of as-cast 28 wt.% Cr – 2.6 wt.% C – (0 – 10) wt.% Mo irons, *Materials Characterization*, 90, 99 – 112, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.01.014>

15. Jacuinde, A. B., Rainforth, W. M. (2001) The wear behavior of high-chromium white cast irons as a function of silicon and mischmetal content, *Wear*, 250, 449 – 461, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00633-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00633-0)
16. Jokari – Sheshdeh, M., Ali, Y., Gallo, S. C., Lin, W., Gates, J. D. (2023) Effect of Cr-Fe ratio on the mechanical properties of (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> ternary carbides in abrasion-resistant white cast irons, *Journal of Materials Science*, 58, 7504 – 7521, <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08461-z>
17. Jokari-Sheshdeh, M., Ali, Y., Gallo, S. C., Lin, W., Gates, J. D., (2022), Comparing the abrasion performance of Ni hard-4 and high-Cr-Mo white cast irons: the effects of chemical composition and microstructure, *Wear*, 492 – 493, 204208, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204208>
18. Kadhim, M., Abood, A., Rabiha Y., (2011), The Role of Manganese on Microstructure of High Chromium White Cast Iron, *Modern Applied Science*, 5(1), <https://doi.org/10.5539/mas.v5n1p179>
19. Lai, J. P., Pan, Q. L., Peng, H. J., Cui H. J., Xiao, C. A., (2016), Effects of Si on the microstructures and mechanical properties of high-chromium cast iron, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, 4617 – 4623, <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2331-x>
20. Li, D., Liu, L., Zhang, Y., Ye, C., Ren, X., Yan, Y., Yang, Q., (2009), Phase diagram calculation of high chromium cast irons and influence of its chemical composition, *Materials & Design*, 30 (2), 340 – 345, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.04.061>
21. Mourad, M., El – Hadad, S., Ibrahim, M. M., (2015), Effects of molybdenum addition on the microstructure and mechanical properties of Ni-Hard white cast iron, *Trans Indian Ins. Met.*, 68 (5), 715 – 722, <https://doi.org/10.1007/s12666-014-0504-6>
22. Nayak, U. P., Guitar, M. A., Mücklich, F., (2009), A comparative study on the influence of chromium on the phase fraction and elemental distribution in as-cast high chromium cast irons: simulation vs. experimentation, *Metals*, 10 (1), 30, <https://doi.org/10.3390/met10010030>
23. Nayak, U. P., Schäfer, F., Mücklich, F., Guitar, M. A., (2023), Wear induced sub-surface deformation characteristics of a 26 wt.%Cr white cast iron subjected to a destabilization heat treatment, *Tribology Letters*, 71, 9, <https://doi.org/10.1007/s11249-022-01683-3>
24. Ngqase, M., Pan, X., (2020), An overview on types of white cast irons and high chromium white cast irons, *International Conference on Multifunctional Materials*, 1495, 012023 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012023>
25. Purba, R. H., Kusumoto, K., Shimizu, K., Gaqi, Y., Huq, M. J., (2023), Influence of tempering temperature on abrasive-wear performance of high-chromium-based multicomponent white cast iron, *Lubricants*, 11 (7), 28, <https://doi.org/10.3390/lubricants11070285>
26. Smallman, R.E. & Ngan, A.H.W. (1999). *Modern physical metallurgy and materials engineering* (6th ed.). Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
27. Studnicki, A., Kilarski, J., Przybyl, M., Suchoń, J., Bartocha, D., (2006), Wear resistance of chromium cast iron-research and application, *Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering*, 16, 63 – 73.
28. Yogenanadh, J., Natarajan, S., Babu S. P. K., (2013), Erosive wear behavior of nickel-based high alloy white cast iron under mining conditions using orthogonal array, *Journal of Materials and Performance*, 22 (9), 2534 – 2541, <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0539-6>
29. Zhang D., (2015), Characterisation and modelling of segregation in continuously cast steel slab, Thesis of Doctor of Philosophy, School of Metallurgy and Materials, College of Engineering and Physical Sciences The University of Birmingham. <http://etheses.bham.ac.uk/id/eprint/6256>.
30. Zouch, F., Bahri, A., Antar, Z. (2023) Tribological performance of high chromium white cast iron and heat-treated steel used in barite crushing industry. *Sci Rep* 13, 9229 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29627-4>

31. Zum Gahr K.-H., Doane, D. V., (1980), Optimizing fracture toughness and abrasion resistance in white cast irons, Metallurgical Transactions A, 11A, 613, <https://doi.org/10.1007/BF02670698>