T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM TİTANYUM KARBÜR TANE KÜÇÜLTÜCÜLERİN ELEMENTEL KARBON YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE FARKLI ALÜMİNYUM ALAŞIMLARINDA PERFORMANS ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer Faruk KARADENİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Işıl KERTİ

Temmuz, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM TİTANYUM KARBÜR TANE KÜÇÜLTÜCÜLERİN ELEMENTEL KARBON YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE FARKLI ALÜMİNYUM ALAŞIMLARINDA PERFORMANS ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer Faruk KARADENİZ tarafından hazırlanan tez çalışması 17.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Işıl KERTİ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Işıl KERTİ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sibel DAĞLILAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ÖZER, Üye
Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Işıl KERTİ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Alüminyum Titanyum Karbür Tane Küçültücülerin Elementel Karbon Yöntemi ile Üretilmesi ve Farklı Alüminyum Alaşımlarında Performans Etkilerinin İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim

Ömer Faruk KARADENİZ

İmza

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin yönetimini üstlenen, değerli fikirlerini ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Işıl KERTİ'ye, deneysel çalışmalarda göstermiş olduğu yardım ve desteğinden ötürü Dr. Öğr. Üyesi Fatih TOPTAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde görevli tüm öğretim üyeleri, idareci, araştırma görevlisi ve teknisyen çalışanlara üzerimdeki emeklerinden ötürü saygılarımı sunmayı borç bilirim.

Katkılarından ötürü Assan Alüminyum Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketine ve Teknoloji Direktörü Dr. Müh. Murat DÜNDAR'a, meslektaşım Korhan YAŞAR'a, Yük. Müh. Ayşin AMBARKÜTÜK'e ve Dr. Müh. Hüseyin KARADENİZ'e teşekkürü borç bilirim.

Yoğun ve yorucu tez çalışmam boyunca biricik çocuklarımıza ayıramadığım zaman ve ilgiyi benim adıma telafi eden ve desteğini hep yanımda hissettiğim eşim Aslı KARADENİZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak varlıklarının güç verdiği, her zaman saygıyla andığım ve tecrübelerinden ilham aldığım canım annem ve babama, abileri olmaktan gurur duyduğum kardeşlerime en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ömer Faruk KARADENİZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

TABLO LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xix

1 Giriş 1

1.1 Literatür Özeti....1

1.2 Tezin Amacı....3

1.3 Hipotez....3

2 Alüminyumda Tane Küçültme İşlemi 4

2.1 Alüminyum Metalinin Genel Özellikleri....4

2.2 Alüminyumun Sektörlere Göre Kullanım, Üretim ve Tüketim Miktarları...6

2.3 Alüminyumda Tane Küçültme İşlemi....8

2.3.1 Tane Küçültme İşlemi....8

2.3.2 Çekirdeklenme....11

2.3.3 Katılaşma ve Tane Oluşumu....17

2.3.4 Tane Küçültme Mekanizması....21

3 Alüminyumda Kullanılan Tane Küçültücüler 29

3.1 Al-Ti-B Tane Küçültücüler....30

3.2 Al-Ti-C Tane Küçültücüler....33

3.3 Al-Ti-C Tane Küçültücülerin Üretim Yöntemleri.... 38

3.3.1 Alüminyum Ergiyiği İçerisine Potasyum Titanyum Florür ve Karbon Karışımı İçeren Toz İlavesi İle Üretim Yöntemi....39

3.3.2 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi(SHS) Prosesiyle Üretim.... 40

3.3.3 Toz Metalurjisi Tekniği İle Tane Küçültücü Üretimi....43

3.3.4 Elementel Karbon İle Al-Ti-C Tane Küçültücü Üretimi....44

3.4 Tane Küçültücülerin Kullanım Alanları....46
3.4.1 İkiz Merdane Döküm Tekniğinde Kullanım....47
3.4.2 Ekstrüzyon Kütüklerinde Kullanım....47
3.4.3 Hadde Yassı Kütükte Kullanım....47

4 Deneysel Çalışmalar 49
4.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler....49
4.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar....50
4.3 Deneysel Yöntem....56
4.3.1 Tane Küçültücülerin Üretimi....58
4.3.2 Performans Testleri....60

5 Deneysel Bulgular 64
5.1 Tane Küçültücü Üretimi Sonuçları....64
5.2 AA1080 Ticari Saf Alüminyumda Performans Testi Sonuçları....70
5.3 AA6063 Alaşımında Performans Testi Sonuçları....75
5.4 AA7075 Alaşımında Performans Testi Sonuçları....78

6 Sonuç ve Öneriler 86

Kaynakça 88

SİMGE LİSTESİ

g	Gram
kg	Kilogram
t	Ton
ağ.	Ağırlıkça
μm	Mikrometre
cm	Santimetre
cm^3	Santimetreküp
mm	Milimetre
mm^2	Milimetrekare
m	Metre
km	Kilometre
°C	Derece Santigrat
J	Joule
W	Watt
K	Kelvin Derece
Δl	Uzama Miktarı
Ω	Ohm(Direnç)
N	Newton
π	Pi sayısı
r	Partikül Yarıçapı
V	Hacim
A	Alan
ΔG	Serbest Enerji Değişimi
ΔG_V	Hacim Serbest Enerjisi
σ	Arayüzey Serbest Enerjisi
r^*	Kritik Partikül Yarıçapı
ΔT	Alt Soğuma
ΔS	Entropi Değişimi
ΔH_f	Katılaşma Entalpisi
T_m	Ergime Sıcaklığı
$f(\theta)$	Temas Açısı
$I^V_{heterojen}$	Heterojen Çekirdeklenme Hızı
N_v^p	Birim m^3 İçindeki Çekirdek Miktarı
K_B	Boltzmann sabiti
σ_{ks}	Katı ve Sıvı Arasındaki Yüzeyin Enerjisi
σ_{st}	Sıvı ve Alt Tabaka Arasındaki Yüzeyin Enerjisi
σ_{kt}	Katı ve Alt Tabaka Arasındaki Yüzeyin Enerjisi
C_0	Ortalama Çözünen İçeriği
k	Katı ve Sıvı Arasındaki Çözünme Katsayısı
G_L	Sıvı İçerisinde Katı-Sıvı Arayüzeyindeki Sıcaklık Gradyanı
R	Fazın Büyüme Oranı
D_L	Sıvı İçerisindeki Çözünenin Difüzyon Katsayısı
dk.	Dakika
sn.	Saniye

KISALTMA LİSTESİ

ACF	Alcoa Cold Finger
BEI	Geri Saçılmış Elektron Görüntüsü
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
GRF	Büyüme Sınırlama Faktörü
HMK	Hacim Merkezli Kübik
HSP	Hekzagonal Sıkı Paket
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SHS	Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
XRD	X-Işını Difraksiyonu
YMK	Yüzey Merkezli Kübik
UTS	Maksimum çekme dayanımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Sektörlere göre dünya alüminyum tüketimi oranları 7

Şekil 2.2 Yarı mamül alüminyum ürünleri kullanımının toplam dünya ticaret hacmine göre dağılımı 7

Şekil 2.3 Çekirdeklenme ve tanelerin oluşumu.....10

Şekil 2.4 A356 alaşımına ait makroyapı görüntüleri (a) tane küçültücü eklenmemiş, (b) Al–5Ti–0,25C–2Sr tane küçültücü eklenmiş (c) Al–5Ti–0,25C–8Sr tane küçültücü eklenmiş 11

Şekil 2.5 Sıvı ve katı parçacıkları arasındaki arayüzey.....12

Şekil 2.6 Çekirdek oluşumunda serbest enerji değişimi 13

Şekil 2.7 f(θ)'nın θ'ya bağlı olarak değişimi.....16

Şekil 2.8 Altlık üzerinde küresel katı oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin şematik gösterimi 17

Şekil 2.9 Dendrit ve dendritik yapı.....17

Şekil 2.10 Dendritik büyümenin şematik gösterimi 18

Şekil 2.11 Metallerde katılaşmanın ilerleyişi (a) çekirdeğin oluşması (b) çekirdeğin kristaller haline büyümesi (c) bir araya gelen kristallerin taneleri ve tane sınırlarını oluşturması.....18

Şekil 2.12 Dendritik büyüme ile içyapının ortaya çıkışı (a) çekirdeğin oluşması (b),(c) çekirdeğin kristaller halinde dendritik büyümesi (d) bir araya gelen dendritik kristallerin taneleri ve tane sınırlarını oluşturması 19

Şekil 2.13 Al alaşımında tane küçültücü ilavesiyle alt soğuma değişimi 20

Şekil 2.14 Katılaşma süresinin ikincil dendrit kolları arası mesafeye etkisi ...20

Şekil 2.15 Alüminyum alaşımında ikincil dendrit kolları arası mesafe değişiminin mekanik özelliklere etkisi 21

Şekil 2.16 Çekirdeklenmenin oluştuğu alan ile büyüyen dendrit önündeki yapısal alt soğuma bölgesi 22

Şekil 2.17 Tane boyutunun GRF'ye bağlı olarak değişimi.....25

Şekil 2.18 Yapısal alt soğuma bölgesinde çözünen element etkisi 26

Şekil 2.19 Yalnızca TiB_2 çekirdekleyici partikül varlığında (çözünen yokken) ilave oranına bağlı olarak kolonsal tanelerin boyut değişimi 27

Şekil 2.20 Çözünen Ti ilavesinin etkisi (a) sadece %0,03 TiB_2 ilave edilmiş saf alüminyum (b) %0,03 TiB_2 ve %0,01 Ti birlikte ilave edilmiş saf alüminyum 27

Şekil 2.21 Etkili tane küçültme için gerekli tane küçültücünün içeriğinin seçimi 28

Şekil 3.1 Tane büyüklüğünün temas süresine bağlı değişimi.....31

Şekil 3.2 Al-Ti-B tane küçültücülerin besleme sistemi 32

Şekil 3.3 Saf alümyumun a) tane küçültücü kullanılmadığı b) %0,3 Al–2,2Ti–1B tane küçültücü kullanıldığı c) %0,3 Al–2,2Ti–1B+ %0,084 Al–10Ti tane küçültücü kullanıldığı d) %0,3 Al–5Ti–1B tane küçültücü kullanıldığı e) Yüksek miktarda bozulmadan sonra %0,3 Al–5Ti–1B tane küçültücü kullanıldığı f) %4 Al–5Ti–1B tane küçültücü kullanıldığı durumlardaki makroyapıları 33

Şekil 3.4 Al–6,2Ti–0,38C tane küçültücünün SEM mikroyapıları.....35

Şekil 3.5 Al–6,7Ti–0,44C tane küçültücünün SEM mikroyapıları.....36

Şekil 3.6 Al–6,1Ti–0,42C tane küçültücünün SEM mikroyapıları.....36

Şekil 3.7 Saf alüminyuma farklı ilave oranlarında Al-5Ti-0,25C tane küçültücü ilavesiyle tane boyutu ve sertlik değişimi 37

Şekil 3.8 Saf alüminyuma farklı sıcaklık değerlerinde Al-5Ti-0,25C tane küçültücü ilavesiyle tane boyutu değişimi.....38

Şekil 3.9 Cüruftaki ve metaldeki titanyum ve karbon miktarının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi.....40

Şekil 3.10 SHS reaksiyonu için gerçekleşen gecikme zamanı ve aşırı ısınma sıcaklığı artışı 42

Şekil 3.11 Tane küçültücünün makroyapısı (a) numune 1; flaks ilavesi yapılmamış (b) numune 2; Na_3AlF_6 flaks ilavesi yapılmış 42

Şekil 3.12 (a) Titanyum ekleme oranının saf alüminyumun Al-Ti-C ve Al-Ti-B ile tane küçültme işlemine etkisi (b) Farklı bekleme sürelerinde Al-Ti-C tane küçültücünün performans etkisi 44

Şekil 4.1 AND hassas terazi.....50

Şekil 4.2 Şerit testere 51

Şekil 4.3 Disk testere.....51

Şekil 4.4 İndüksiyon fırını 51

Şekil 4.5 Tane küçültücü üretimi için kullanılan dereceli kalıp 52

Şekil 4.6 Isıl işlem fırını.....52

Şekil 4.7 Bor nitrür kaplı grafit pota.....52

Şekil 4.8 Sıcaklık ölçer 53

Şekil 4.9 Etüv fırın 53

Şekil 4.10 Alcoa Cold Finger test düzeneği 54
Şekil 4.11 Dönel tablalı zımpara ve parlatma cihazı.....55
Şekil 4.12 Optik mikroskop 55
Şekil 4.13 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....55
Şekil 4.14 Tane küçültücü üretimi ve performans testi akış şemaları 57
Şekil 4.15 Al-Ti faz diyagramı 59
Şekil 4.16 Ergitme işlemleri ve dereceli kalıba döküm 59
Şekil 4.17 Konik ucun alt noktasının 1 inch (2,54 cm) altından itibaren inceleme için numune alınan 1 cm'lik kısım 62
Şekil 4.18 Alcoa Cold Finger test düzeneği 63
Şekil 5.1 Al-%3Ti numunelerine ait EDS analizi ve BEI modundaki (a) x100 (b) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....65
Şekil 5.2 Al-%3Ti-%0,15C numunelerine ait BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri 65
Şekil 5.3 Al-%3Ti-%0,30C numunelerine ait BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri 66
Şekil 5.4 Al-%3Ti-%0,45C EDS analizi ve BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....66
Şekil 5.5 Al-%3Ti-%0,60C numunelerine ait BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri 67
Şekil 5.6 Al-%3Ti-%0,75C numunelerine ait BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri 67
Şekil 5.7 Al-%3Ti-%0,90C EDS analizi ve BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....68
Şekil 5.8 AA1080 ticari saf alüminyum için karşılaştırmalı performans testi makro görüntüleri (a) tane küçültücü eklenmemiş (b) Al-3Ti-0,15C eklenmiş (c) Al-3Ti-0,30C eklenmiş (d) Al-3Ti-0,45C eklenmiş (e) Al-3Ti-0,60C eklenmiş (f) Al-3Ti-0,75C eklenmiş (g) Al-3Ti-0,90C eklenmiş 71
Şekil 5.9 Tane küçültücü numunelerin ACF kesit görüntüsü (a) Al-3Ti-0,15C eklenmiş (b) Al-3Ti-0,30C eklenmiş (c) Al-3Ti-0,45C eklenmiş (d) Al-3Ti-0,60C eklenmiş (e) Al-3Ti-0,75C eklenmiş (f) Al-3Ti-0,90C eklenmiş.....72
Şekil 5.10 AA1080 ticari saf alüminyum performans testi sonucu tane boyutu değerleri 72

Şekil 5.11 AA1080 ticari saf alüminyum için karşılaştırmalı performans testi optik mikroskop görüntüleri (a) Al-3Ti-0,45C eklenmiş (b) Al-3Ti-0,60C eklenmiş (c) Al-3Ti-0,75C eklenmiş (d) Al-3Ti-0,90C eklenmiş 73

Şekil 5.12 Matris (α-Al katısı) ile çekirdekleyici partikül arasındaki kafes uyumsuzluğu 74

Şekil 5.13 TiC çekirdekleyicisi üzerinde heterojen çekirdeklenme modeli 75

Şekil 5.14 AA6063 ticari alüminyumu için karşılaştırmalı performans testi sonuçları (a) tane küçültücü eklenmemiş optik mikroskop görüntüsü (b) Al-3Ti-0,90C eklenmiş optik mikroskop görüntüsü (c) Al-3Ti-0,90C eklenmiş tane boyutu küçültme performansı 76

Şekil 5.15 Moldovan ve Popescu çalışmasında 6063 alaşımında Al-3Ti-0,15C ve Al-5Ti-1B tane küçültücü ilavesiyle elde edilen tane küçültme performansı.....77

Şekil 5.16 Wang ve arkadaşlarının çalışmasında 6063 alaşımında Al-3Ti-0,15C ve Al-5Ti-1B tane küçültücü ilavesiyle elde edilen tane küçültme ve mekanik özellikler performansı.....78

Şekil 5.17 Havacılık endüstirisinde 7xxx alaşımı kullanımı 79

Şekil 5.18 AA7075 ticari alüminyum için karşılaştırmalı performans testi sonuçları (a) tane küçültücü eklenmemiş optik mikroskop görüntüsü (b) Al-3Ti-0,90C eklenmiş optik mikroskop görüntüsü (c) Al-3Ti-0,90C eklenmiş tane boyutu küçültme performansı 81

Şekil 5.19 Ticari saf alüminyum karşılaştırmalı performans testi sonuçları (a,b,c) enine kesit görüntüsü (d,e,f) boyuna kesit görüntüsü (a,d) tane küçültücü eklenmemiş (b,e) %0,1 ticari Al-5Ti-1B tane küçültücü eklenmiş (c,f) düşük Zr oranında bile tane küçültücünün etkisinin kırıldığını gösteren %0,1 ticari Al-5Ti-1B tane küçültücü ve %0,058 (558ppm) Zr eklenmiş numune 82

Şekil 5.20 AA7050 alaşımının Al-3Ti-0,2C tane küçültücü ile ağırlıkça farklı ilave oranları sonucunda tane boyutu değişimi 83

Şekil 5.21 AA7050 alaşımının (a) Al-3Ti-0,2C tane küçültücü eklenmiş (b) Al-5Ti-1B tane küçültücü eklenmiş mikroyapı görüntüleri.....84

Şekil 5.22 AA7050 alaşımının Al-3Ti-0,2C ve Al-5Ti-1B tane küçültücü ile farklı bekleme zamanlarında tane küçültme sonucu tane boyutu değişimi 85

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Alüminyumun mekanik özelliklerinin diğer metaller ile karşılaştırılması 5

Tablo 2.2 Dünya birincil alüminyum üretimi.....8

Tablo 2.3 Bazı elementlerin alüminyumda çözünme kuvvetleri.....24

Tablo 3.1 Döküm sektöründe yaygın olarak kullanılan tane küçültücüler 29

Tablo 3.2 Farklı Al-Ti-C tane küçültücü üretiminde deney koşulları.....35

Tablo 3.3 Tane küçültücü numunelerinin kimyasal bileşimi ve %ağ. TiC içeriği 42

Tablo 3.4 Hazırlanan Al-Ti-C tane küçültücü numunelerin bileşimi 43

Tablo 3.5 Elementel karbon ilavesi ile gerçekleştirilen deney şartları.....46

Tablo 4.1 Deneylerde kullanılan ticari saf alüminyumun kimyasal içeriği 49

Tablo 4.2 Deneylerde kullanılan Al-%10Ti alaşımının kimyasal içeriği.....49

Tablo 4.3 Deneylerde kullanılan AA6063 alaşımı kimyasal içeriği.....50

Tablo 4.4 Deneylerde kullanılan AA7075 alaşımı kimyasal içeriği.....50

Tablo 4.5 Tane küçültücü üretiminde ağırlıkça oranlar 58

Tablo 4.6 Tane küçültücü üretiminde deney koşulları.....60

Tablo 4.7 Performans testi deney koşulları (ticari saf alüminyum)..... 61

Tablo 5.1 Kerti çalışmasında tane küçültücü üretiminde deney koşulları 70

ÖZET

Alüminyum Titanyum Karbür Tane Küçültücülerin Elementel Karbon Yöntemi İle Üretimi Ve Farklı Alüminyum Alaşımlarında Performans Etkilerinin İncelenmesi

Ömer Faruk KARADENİZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Işıl KERTİ

Tane küçültme işlemi alüminyum alaşımlarının döküm işleminde çok önemli bir rol oynamakta, üretim süreçlerinin iyileştirilmesinin yanısıra akma dayanımı, süneklik ve sertlik gibi mekanik özelliklerin geliştirilmesi açısından avantaj sağlamaktadır. Tane küçültme günümüzde çoğunlukla ergiyik içerisine master alaşım katarak heterojen çekirdeklenme yoluyla gerçekleştirilir.

Bu tez çalışmasında, Al-Ti-C tane küçültücünün farklı alüminyum alaşımları üzerindeki tane küçültme etkisi incelenmiştir. İlk olarak ağırlıkça %0 ile %0,90 arasında farklı karbon oranına sahip Al-Ti-C tane küçültücüler elementel karbon ilavesi yöntemiyle üretilmiştir. Tüm numunelerde Ti oranı ağırlıkça %3 olarak sabitlenmiştir. SEM analizi tane küçültücülerde küresel yapıda TiC çekirdekleyici partiküller ve iğnemsi çözünür $TiAl_3$ fazının oluştuğunu göstermektedir. Ardından ticari saf alüminyumda Alcoa Cold Finger yöntemi ile performans testleri yapılmıştır. En iyi tane küçültme performansı ağırlıkça %0,90 karbon oranına sahip tane küçültücü ile elde edilmiştir. Son olarak, en iyi tane küçültme performansını gösteren tane küçültücü ile AA6063 ve AA7075 alaşımları üzerinde performans testleri yapılmıştır. Sonuçlar AA6063'te %50, AA7075'te ise %30 tane küçültme sağlandığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum, Al-Ti-C tane küçültücü, Alcoa Cold Finger

ABSTRACT

Production of Aluminium Titanium Carbide Grain Refiners by the Addition of Elemental Carbon and Investigation of Performance Effects on Different Aluminium Alloys

Ömer Faruk KARADENİZ

Department of Metallurgical and Materials Science Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Işıl KERTİ

The grain refinement plays a crucial role during the casting of aluminium alloys. It is beneficial both in terms of optimization of the manufacturing processes and improving mechanical properties such as yield strength, ductility and hardness. Today, grain refinement is mostly obtained through heterogeneous nucleation by forming potent nucleant particles in the melt with master alloy.

This thesis investigates the grain refinement effect of Al-Ti-C refiner on different aluminium alloys. Initially, Al-Ti-C grain refiners are produced by the elemental carbon addition method with carbon weight ratio from 0% to 0.90%. For each sample, Ti weight ratio is fixed to 3%. SEM images show that potent inoculant spherical TiC particles and soluble needle-like $TiAl_3$ phase are formed in the refiners. Then, they are tested on commercial pure aluminium with the Alcoa Cold Finger method. Best refiner is found as carbon weight ratio with 0.90%. Finally, this best refiner is tested on AA6063 and AA7075 alloys. According to the results, the grain size reduces 50% for AA6063 and 30% for AA7075.

Keywords: Aluminium, Al-Ti-C grain refiner, Alcoa Cold Finger

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

Alüminyum yeryüzünde en çok bulunan üçüncü elementtir ve dikkat çeken fiziksel özelliklerinin yanında saf alüminyumdan birçok kompleks alaşıma kadar geliştirilmiş mekanik özellikleriyle geniş kullanım imkanı sunmaktadır. Paketleme, inşaat, ulaşım, elektrik malzemeleri gibi farklı sektörlerde kullanımına ek olarak, ileri mühendislik uygulamaları kapsamında havacılık, otomotiv, uzay, denizaltı gibi sektörlerde giderek artan oranlarda kendisine yer edinmiştir.

Tane küçültme işlemi, içinde bulunduğumuz yüzyılda alüminyum ürünlerinin metalürjik karakteristiklerini ve mekanik özelliklerini geliştirmede önemli bir teknik olarak yerini almıştır [1]. Alüminyum alaşımlarının tane büyüklüğü ergiyik metalin döküm işlemi yapılmadan önceki faz durumuyla yakından ilgilidir. Ergiyik metalin iyileştirilmesi mekanik ve döküm özelliklerinin de geliştirilmesine yardımcı olacaktır [2]. Metallerin katılaşma mekanizmasında ergiyikten kararlı çekirdeklerin oluşması için heterojen çekirdeklerin kontrollü bir şekilde sıvıda oluşumu tane küçültücüler vasıtasıyla gerçekleştirilir. Potansiyel çekirdekleyici partiküllere sahip tane küçültücülerin ergiyikte oluşumuyla birlikte kolonsal ve ikiz kolonsal tanelerin büyümesi bastırılarak ince ve homojen yapıya sahip taneler elde edilir [3]. İnce taneli yapının haddeleme, dövme, ekstrüzyon işlemleri esnasında etkisi büyüktür. İnce taneli yapı çekme mukavemeti ve akma dayanımı açısından eşsiz mekanik özellikler sağlar, direk soğutma döküm yöntemi kullanılan dökümhanelerde geliştirilmiş besleme sağlayarak daha yüksek döküm hızı sağlar, külçe kırıklarını azaltır, poroziteyi azaltır ve sıcak çatlak oluşumunu giderir, işlenebilirliği arttırır ve iyi yüzey görünümü sağlar [4].

Alüminyum alaşımlarında eş eksenli ve ince taneli mikroyapı elde etmek için ergiyik içerisine Al-Ti-B veya Al-Ti-C gibi tane küçültücülerin ilavesiyle TiB_2, TiC partiküllerinden oluşan heterojen çekirdekleyicilerin oluşması sağlanır [5]. Al-Ti-B master alaşımları 20 yıldır ticari kullanıma hakim olmakla birlikte belirli alaşımlarda çekirdekleyici TiB_2 partiküllerin kolayca topaklanması ve Cr, Zr ve V gibi elementlerin varlığında bozulma(poisoning) gibi dezavantajlara sahiptir [6]. Al-Ti-B tane küçültücülerin bu dezavantajlarından ötürü kısıtlı tane küçültme performansına sahip olması sebebiyle Al-Ti-C tane küçültücüler geliştirilmiş ve alüminyum döküm sektöründe kullanımına yönelik birçok çalışma yapılmıştır.

Literatürde Al-Ti-C tane küçültücülerin üretimine dair birçok çalışma mevcuttur. Alüminyum ergiyiği içerisine titanyum içeren florür tozları ve karbon ilavesiyle üretim, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi prosesiyle(SHS) üretim, toz metalurjisi tekniğiyle üretim ve takviye fazın ergiyik metal içinde çekirdeklendirildiği in-situ tekniğiyle üretim bunlardan birkaçıdır. Bunlardan in-situ tekniğiyle üretim, çok ince ve termodinamik olarak kararlı bir seramik fazın metal matris içerisinde kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşturulmasıyla elde edilir [7].

Bu tezin çalışma konularından birisi olan TiC takviyeli in-situ yöntemine dayalı tane küçültücü üretimi, Al-Ti ergiyiğine elementel karbon ilavesiyle gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin avantajı takviye fazın ıslatılabilirlik ve yüzeyde kirlilik probleminin olmaması, üretiminin basit olmasıdır. Yine bu tezin ana çalışma konusu tane küçültücülerin performans ölçümlerinde kullanılan Alcoa Cold Finger (ACF) test metodu, haddelenebilir alaşımların üretiminde kullanılan sürekli döküm prosesindeki katılaşmayı simüle etmenin yanında, kolonsal ve eş eksenli taneleri ortaya çıkarmadaki başarısıyla da avantajlı bir test metodudur [8].

Bu çalışmada son yıllarda kullanımı giderek artan Al-Ti-C tane küçültücülerin elementel karbon ilavesi yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmiş, farklı alüminyum alaşımlarında tane küçültme performans testleri yapılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Al-Ti-C tane küçültücülerin üretiminde çok farklı yöntemler kullanılmaktadır. Saf alüminyum ve titanyum içeren Al-Ti master alaşım karışımından oluşan ergiyiğe elementel karbon ilavesi ile tane küçültücü temini bu yöntemlerden birisidir. Bu çalışmada öncelikle, ticari saf alüminyum ve titanyum içeren Al-Ti master alaşım karışımından oluşan ergiyiğe ağırlıkça farklı Ti:C oranlarında elementel karbon ilavesi ile tane küçültücülerin elde edilmesi, ikinci olarak bu tane küçültücülerden ticari saf alüminyumda en etkili tane küçültme performansı gösteren numunenin belirlenmesi, üçüncü olarak ise bu numunenin AA6063 ve AA7075 alüminyum alaşımlarındaki tane küçültme performans sonuçlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Tane küçültücülerin performans testleri Alcoa Cold Finger test düzeneği ile yapılmıştır. Numunelerin makroyapıları, mikroyapıları ve tane boyutları incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Ergiyik haldeki alüminyum alaşımlarına doğru tane küçültücünün uygun koşullarda (sıcaklık, bekleme süresi, miktar) ilavesiyle birlikte döküm işleminin gerçekleştirilmesinin nihai ürünün tane yapısı ve boyutu üzerine önemli ölçüde etkisi olduğu bilinmektedir. Yapısında TiC gibi uygun çekirdekleyici fazların ve doğru morfolojide Al_3Ti fazının bulunduğu tane küçültücülerin performans sonuçlarının sadece saf alüminyumda değil, özellikle Cr, Zr, Li, V ve yüksek miktarda Si elementelerinin varlığından kaynaklı bozulma (poisoning) etkisinin görülebileceği alaşımlarda da olumlu sonuçlar elde edilebileceği öngörülmektedir.

2
Alüminyumda Tane Küçültme İşlemi

2.1 Alüminyum Metalinin Genel Özellikleri

Alüminyum fiziksel, kimyasal ve mekanik olarak çelik, pirinç, bakır ya da titanyum gibi bir metaldir. Eritilebilir, dökülebilir, şekillendirilebilir ve elektrik akımını iletir.

Alüminyum 2,7 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir ve bu değer çelik, pirinç ve bakırın yoğunluğunun yaklaşık 1/3'üdür. Hafif olması alüminyum için önemli bir özelliktir, örneğin alüminyumun araçlarda kullanımı aracın yük kapasitesini arttırırken net ağırlığının ve yakıt tüketiminin azaltılmasını sağlar. Alüminyumun dayanıklılığı içerdiği alaşım miktarları düzenlenerek uygulamaya göre adapte edilebilir.

Alüminyumun doğal olarak ürettiği koruyucu oksit tabakası iyi bir korozyon direncine sahip olmasını sağlar. Atmosfer, su, petrokimya ve birçok kimyasala dayanıklı hale getirir [9], [10].

Alüminyum mükemmel bir ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Örneğin, bakır ile eşdeğer ağırlıklarda iki kat daha fazla iletkenlik sunmaktadır. Bu özelliği alüminyumun güç aktarım hatlarında en yaygın olarak kullanılan malzeme olmasını sağlamaktadır. Buna ek olarak eşanjörlerde, evaporatörlerde, elektrikli ısıtma cihazlarında, ev eşyalarında ve otomobil silindir başlığı ve radyatörlerinde kullanımını sağlamaktadır [11].

Alüminyum sünek bir malzemedir ve düşük bir ergime noktasına ve yoğunluğa sahiptir.

Alüminyum metali yapısı itibarı ile toksik değildir ve kokusuzdur, bu ise alüminyumu yiyecek ve ilaç gibi hassas ürünlerin paketlenmesinde ideal yapar. Örneğin herhangi bir yiyecek 0,007 mm (7 μm) kalınlığında çok ince alüminyum

folyo ile sarıldığında bile ultraviyole ışınlardan ve diğer dış etkenlerden korunur, folyonun sağladığı sızdırmazlıkla birlikte koku açığa çıkması engellenir.

Alüminyumun özelliklerinde ya da kalitesinde herhangi bir bozulma olmadan %100 olarak geri dönüşümü yapılabilir. Alüminyumun tekrar eritilmesi çok az bir enerji gerektirir. Geri dönüşüm işlemi için başlangıçta birincil alüminyum üretiminde gerekli enerjinin sadece %5'i yeterlidir [9].

Alüminyumun ve diğer metallerin mekanik ve fiziksel özellikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Alüminyumun mekanik özelliklerinin diğer metaller ile karşılaştırılması [12]

Özellik	**Alüminyum**	**Demir**	**Nikel**	**Bakır**	**Titanyum**
Kristal Kafes Yapısı	YMK	HMK	YMK	HMK	HSP
Yoğunluk (g/cm^3)	2,7	7,85	8,9	8,93	4,5
Ergime Sıcaklığı (°C)	660	1536	1455	1083	1670
Özgül Isı (J/kg K)	930	448	440	385	470
Isıl İletkenlik (W/m K)	235	79,6	92,1	389,4	15,5
Isıl Genleşme Katsayısı ($\Delta l/l°C$)	$33,9x10^{-6}$	$12x10^{-6}$	$1x10^{-6}$	$16,5x10^{-6}$	$8,2x10^{-6}$
Elektrik Direnci ($\mu\Omega cm$)	2,65	9,7	6,8	1,67	55
Elastisite Modülü E (N/mm^2)	$6,7x10^4$	$21x10^4$	$21x10^4$	$12,4x10^4$	$10,8x10^4$
Maksimum Çekme Mukavemeti (N/mm^2)	65	235	300	210	245

2.2 Alüminyumun Sektörlere Göre Kullanım, Üretim ve Tüketim Miktarları

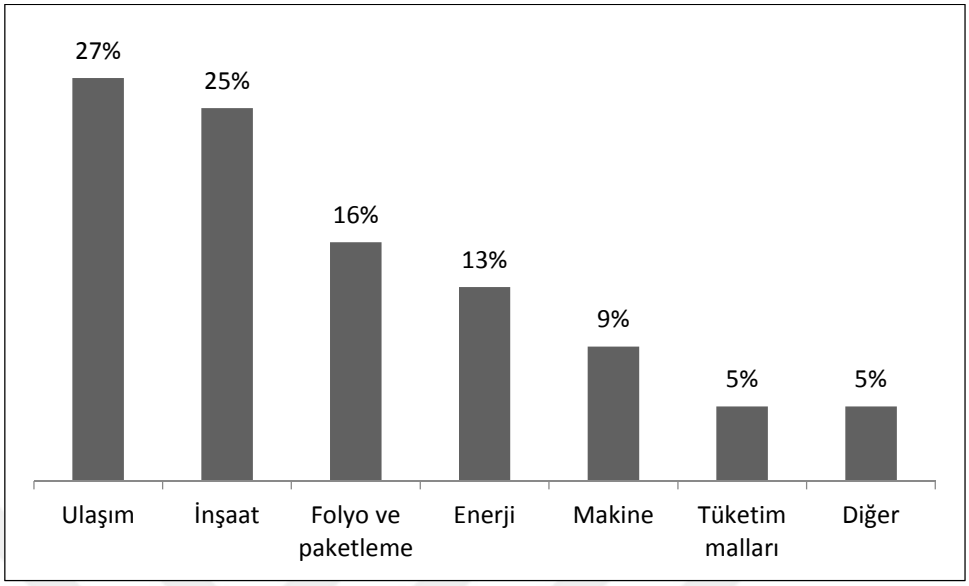
Bölüm 2.1'de belirtilen tüm avantajları göz önünde bulundurulduğunda alüminyum, daha iyi performans gösteren ve yenilikçi proseslere uygun malzeme arayışında olan tasarımcılar, üreticiler ve endüstriyel kullanıcılar için önemini korumaktadır. Ocak 2015'te Avrupa komisyonu Avrupa Metalurji Yol Haritasını yayınlamıştır. Bu yol haritasının uzun dönemli hedefi yüksek mukavemetli, yüksek süneklikte, korozyon ve aşınma direnci yüksek metal matrisli kompozitler geliştirmekle birlikte, ısıya dayanıklı alüminyum alaşımlarının kullanımını yaygınlaştırmak ve 2xxx, 5xxx, 6xxx ve 7xxx serisi alüminyum alaşımlarının mukavemet, şekillendirilebilirlik ve korozyon direncini geliştirmektir. ABD Alüminyum Endüstrisi Birliğinin 2020 yol haritasında ise alüminyum üretim maliyetlerinin %25 düşürülmesi, enerji tüketiminin %25 azaltılması ve sıfır kirlilik emisyonu kapsamında yeni nesil alüminyum alaşımları geliştirilmesi bulunmaktadır. Bugün alüminyum alaşımlarının endüstriyel kullanım uygulamaları havacılık, otomotiv, denizcilik, inşaat, paketleme, enerji dağıtımı gibi birçok alanda kendine yer bulmaktadır [13].

Taşıtlarda alüminyum kullanımı yakıt tasarrufuna ve karbon salınımının azaltılmasına imkan verir. Bir araçta 100 kg alüminyum kullanımı her 200.000 km'de 1000 litre benzin tasarrufu ve 2500 kg karbon salınımının azaltılmasına olanak sağlar.

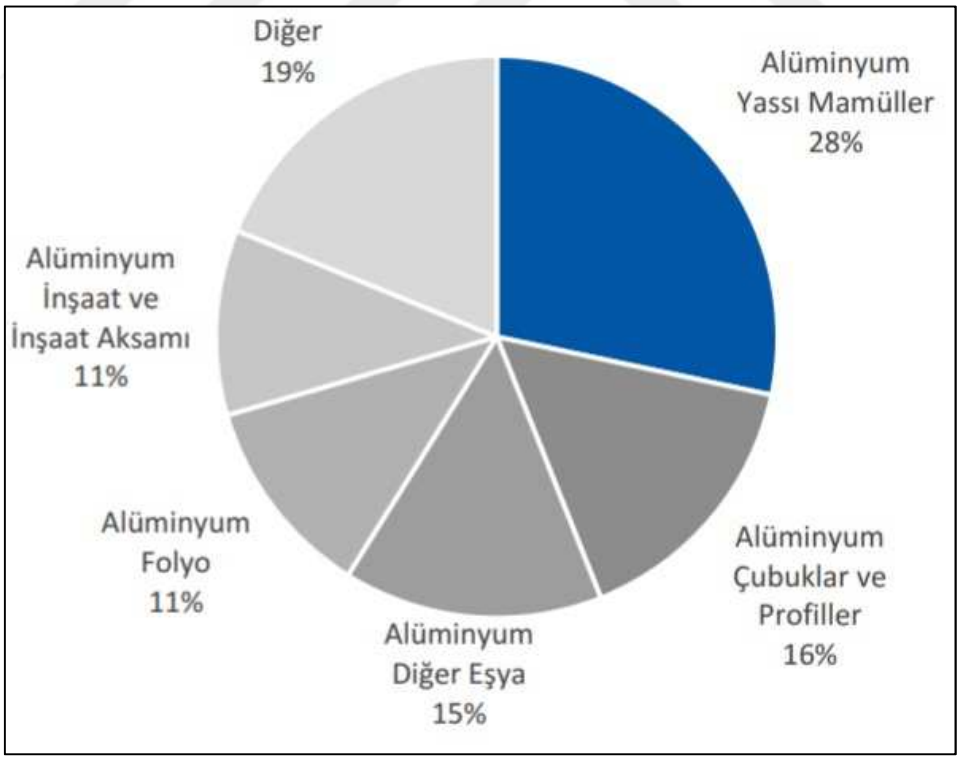
Alüminyum, inşaat sektöründe çok güçlü bir pozisyona sahiptir. Pencere ve kapı profilleri, çatı kaplama, giydirme cephe, dış dekor elemanları, ısıtma ve soğutma sistemleri kullanım alanlarından birkaçıdır. Alüminyumun minimum dizayn ömrü 80 yıldır. -80°C ile +300°C arasında çalışma sıcaklığına sahiptir.

Elektrik söktörü alüminyumun en büyük müşterilerinden birisidir. İletken ürünler, elektrik iletim hatları, telefon kabloları, kapasitörler ve daha birçok üründe kullanılmaktadır [14].

Alüminyumun sektörlere göre tüketim oranları ve dünya ticaret hacmi Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de grafik halinde verilmiştir.



Şekil 2.1 Sektörlere göre dünya alüminyum tüketimi oranları [14]



Şekil 2.2 Yarı mamül alüminyum ürünleri kullanımının toplam dünya ticaret hacmine göre dağılımı [15]

Ülkelere göre yıllık birincil alüminyum üretimi Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2 Dünya birincil alüminyum üretimi (bin ton) [16]

ÜLKELER	2000	2005	2010	2015	2016	2017	2000-2017 değişim
Afrika	1.178	1.753	1.742	1.687	1.691	1.679	%43
Asya	2.221	3.139	2.500	3.001	3.442	3.951	%78
Körfez Ülkeleri	-	-	2.724	5.104	5.197	5.149	%89
Çin	2.794	7.806	17.331	31.518	32.641	35.905	%1185
Kuzey Amerika	6.041	5.382	4.689	4.469	4.027	3.950	- %35
Güney Amerika	2.167	2.391	2.305	1.325	1.361	1.378	- %36
Batı Avrupa	3.801	4.352	3.800	3.745	3.779	3.776	- %1
Doğu ve Merkez Avrupa	3.689	4.194	4.253	3.829	3.981	3.999	%8
Okyanusya	2.904	2.252	2.277	1.978	1.971	1.817	- %13
Diğer	672	636	732	1.080	1.800	1.800	%168
TOPLAM	**24.657**	**31.905**	**42.353**	**57.736**	**59.890**	**63.404**	**%157**

2.3 Alüminyumda Tane Küçültme İşlemi

2.3.1 Tane Küçültme İşlemi

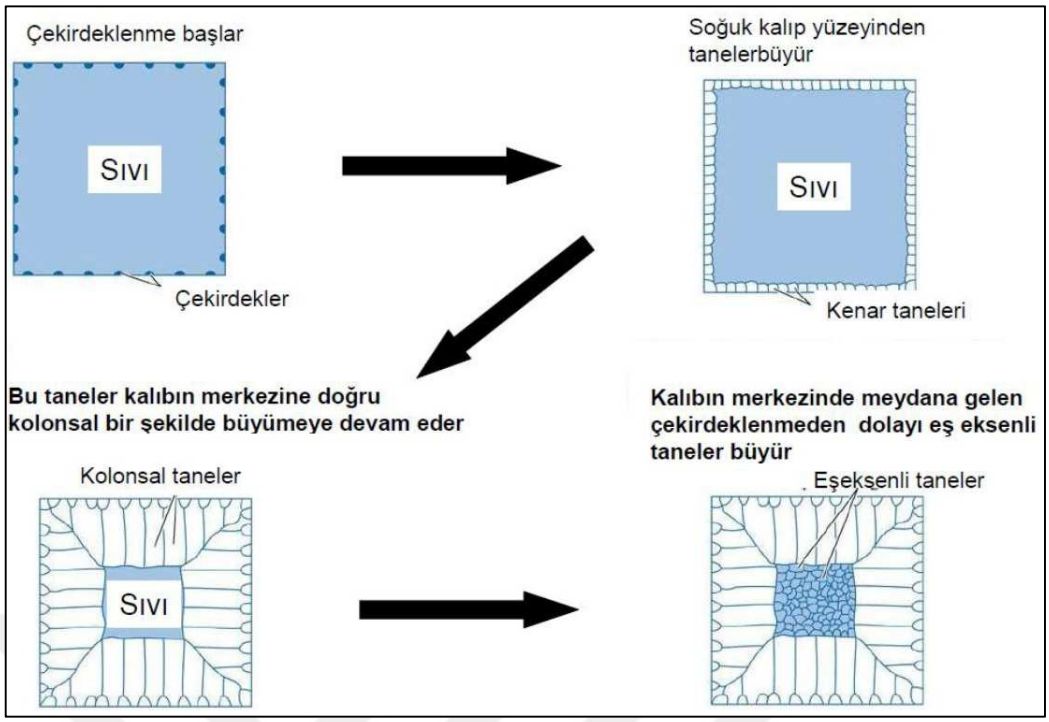
Tane küçültme işlemi uzun yıllardır hem geniş uygulama alanına sahip olması ve hem de küçültme mekanizmalarına dair birçok farklı teoriye sahip olması nedeni ile akademik ve endüstriyel alanlarda sürekli araştırılan bir konu olmuştur [17]. Daha iyi mekanik özelliklere sahip alüminyum alaşımlarına artan taleple birlikte, yüksek mukavemet ve sünekliğe sahip alaşımlar elde etmek için geçtiğimiz on yıllarda birçok teknoloji uygulanmıştır. Bunlar içerisinde tane küçültme mekanik özellikleri iyileştirmede çok önemli bir yer edinmiştir [13]

Eş eksenli ve ince taneli alüminyum dökümlerin, kolonsal ve iri taneli dökümlere göre daha iyi özelliklere sahip oldukları bilinen bir gerçektir [18]. İnce taneli yapı ile birlikte süneklik, akma dayanımı, sertlik ve iletkenlik arttırılabilir.

Eş eksenli yapı ise nihai mekanik özellikler ve döküm sonrası işlemler için avantajlar sunar, döküm esnasında ergiyiğin beslemesini iyileştirerek gözenekli yapıyı (porozite) azaltır.

Alüminyumda tane küçültme birçok yöntemle uygulanabilir. Günümüzde en önemli uygulamalardan birisi ergiyik içerisinde çekirdekleyici ajan kullanımıdır. Dökümden önce master alaşım (tane küçültücü) vasıtasıyla çekirdekleyici etkisi yüksek partiküllerin ergiyiğe ilavesi, kolonsal büyümeyi etkili bir şekilde bastırabilmektedir.

Kolonsal büyüme pota [veya direk soğutmalı (DC) dökümde katı alüminyum] vasıtasıyla ısı açığa çıkmasıyla meydana gelir. Katılaşma Şekil 2.3'te görüleceği gibi daha soğuk olan pota duvarlarında büyük alt soğumalardan kaynaklı çok miktardaki çekirdekçik oluşumundan ötürü eş eksenli başlar ve ardından ısı çıkışının tersine yönde yani kalıp içine doğru tek yönlü olarak uzunlamasına gelişir. Tane küçültme işte bu uzunlamasına kolonsal büyüyen tanelerin önünde master alaşımdan gelen çekirdekleyiciler vasıtasıyla yeni taneler oluşturarak kolonsal büyümeyi bastırıp eş eksenli tanelere dönüştürme prensibine dayanır [19],[20]. Ayrıca katılaşma sırasında az sayıda çekirdeklenme bulunması iri taneli yapı oluşumuna, çok sayıda çekirdeklenme bulunması ise ince taneli bir yapı oluşumuna sebep olacaktır. Bu yüzden çekirdekleyici sayısının da tane küçültmede önemi büyüktür [20].



Şekil 2.3 Çekirdeklenme ve tanelerin oluşumu [21]

Atomların düzensiz dağılımı ve birçok kristal kusurundan ötürü oluşan dislokasyonların aktarılmasında tane sınırları bariyer görevi görerek (örneğin tane sınırlarının plastik deformasyona engel olması) önemli rol oynamaktadır. Tane büyüklüğünün mekanik özellikler üzerine etkisi Hall-Petch formülü ile eşitlik (2.1)'de verilmiştir.

$$\sigma_s = \sigma_0 + k * d^{-1/2} \tag{2.1}$$

Eşitlikte σ_s: akma dayanımı, d: tane boyutu, σ_o ve k: sabittir. Formül göstermektedir ki küçük tane boyutu daha fazla akma dayanımına öncülük etmektedir [22].

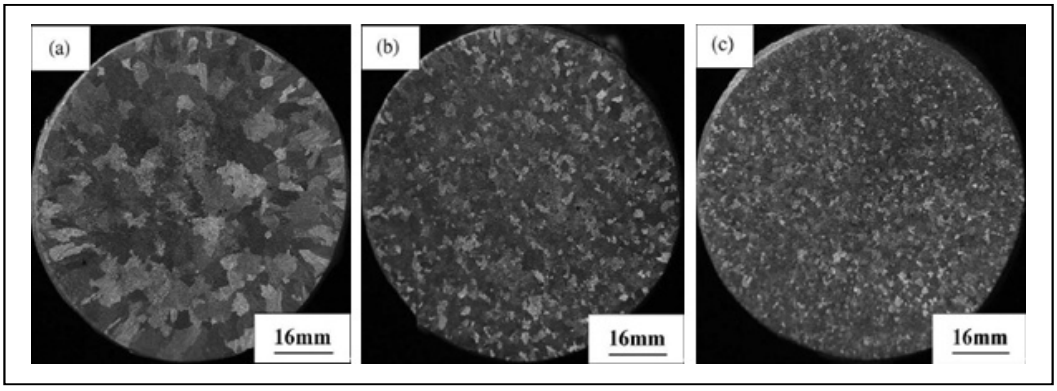
Günümüzde kullanılan alüminyum alaşımlarındaki tane küçültme işlemi genel olarak çubuk formundaki bir tane küçültücünün ergiyik içerisine ilave edilmesi ile gerçekleştirilir. Çekirdekleyici görevini gören bu master alaşım tane büyümesini engeller ve eş eksenli küçük tanelerin oluşumunu sağlar [2]. En çok kullanılan tane küçültücüler TiB_2 ve Al_3Ti içeren Al-Ti-B sistemini temel almaktadırlar. Yaygın olarak kullanılan diğer bir tane küçültücü sistemi ise Al-Ti ve Al-Ti-C'dür [3]. Bu tane küçültücülerin tane küçültme mekanizmaları

hakkında çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Bu teorilerden bazıları çekirdekleyici modeli, çözünen modeli, faz diyagramı teorisidir [23].

Tane küçültücü kullanımının uygulamada birçok olumlu etkisi olmaktadır. Aşağıda tane küçültücü kullanımının neden olduğu olumlu etkiler maddeler halinde sıralanmıştır [24]:

- Özelliklerin uniform bir şekilde dağılması
- Yüksek tokluk ve akma dayanımı
- Kolay işlenebilirlik
- Yüksek yorulma dayanımı
- Yüksek akışkanlık
- İyi yüzey görünümü
- İngot çatlaklarının azaltılması

Tane küçültücülerin performans sonucuna örnek olarak iki farklı tane küçültücü ilave edilmiş A356 alaşımına ait makroyapılar Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Şekilden açıkça görüleceği üzere tane küçültücü eklenmiş numunelerde ince, eş eksenli yapı elde edilmiştir.



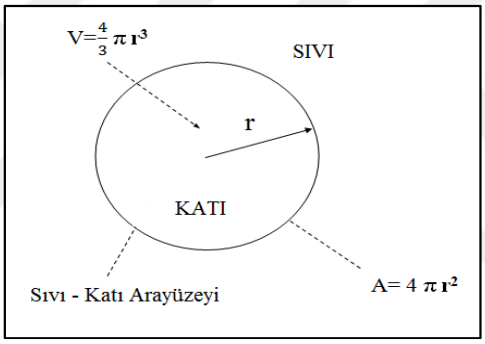
Şekil 2.4 A356 alaşımına ait makroyapı görüntüleri (a) tane küçültücü eklenmemiş (b) Al–5Ti–0,25C–2Sr tane küçültücü eklenmiş (c) Al–5Ti–0,25C–8Sr tane küçültücü eklenmiş [25]

2.3.2 Çekirdeklenme

Bu kısımda alüminyum tane küçültme olayının tam olarak anlaşılabilmesi için bu olayla direkt olarak bağlantılı olan çekirdeklenme ve alüminyum tanelerinin

büyümesi olguları incelenecektir.

Ergiyik haldeki saf bir metalin içerisinde α katı parçacıklarının oluşabilmesi için belirli bir kritik sıcaklığın altına düşülmesi gerekmektedir. Kritik sıcaklığın altına inildikçe sıvı haldeki metal içerisinde α katı parçacıkları oluşmaya başlar. Ayrıca bu katı parçacıkların oluşabilmesi için sağlanması gereken diğer bir şart ise belirli bir kritik çapa ulaşılmasıdır. Çekirdeklenme, belirli bir kritik çap değerine ulaşıldıktan sonra gerçekleşmektedir [26]. Eğer kritik yarıçapa ulaşılmazsa katı parçacıklar embriyo olarak kalır ve kararlı katı dediğimiz çekirdeklenme oluşmadığı için büyüme başlamaz. Katılaşma işlemi öncelikle çekirdeklenme ve sonra katının büyümesi sürecini kapsar [21]. Katı oluştuktan sonra katı ve geriye kalan sıvı arasında bir arayüz oluşur. Bu durum şematik olarak Şekil 2.5'te gösterilmiştir [27].



Şekil 2.5 Sıvı ve katı parçacıkları arasındaki arayüzey [27]

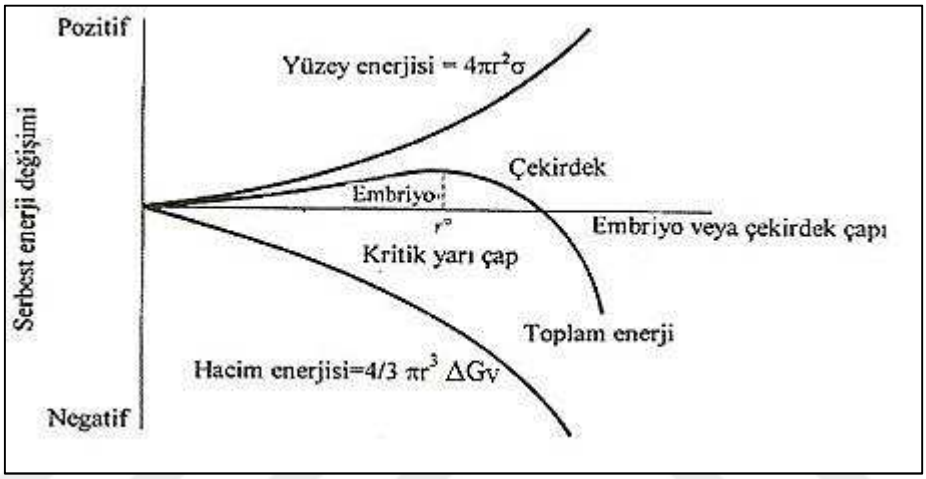
Saf bir metalin katılaşması sırasında r yarıçapında bir çekirdekçik veya çekirdek oluşumu için gerekli toplam serbest enerji değişimi ΔG ile gösterilir ve bu enerji değişimi (2.2) No.lu eşitlikle hesaplanır:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \qquad (2.2)$$

burada ΔG_V: sıvının katıya dönüşmesi sırasında açığa çıkan hacim serbest enerjisi, σ: katı ile sıvı arasında katı-sıvı arayüzeyinin meydana gelebilmesi için gerekli yüzey serbest enerjisi, $\frac{4}{3}\pi r^3$: küresel katı çekirdeğinin hacmi ve $4\pi r^2$: küresel katı çekirdeğin yüzey alanıdır. Sıvı-katı sisteminin toplam serbest enerji değişimi, katının boyutu ile değişir. Katı, kritik yarıçaptan küçük ise

embriyo, büyük ise çekirdektir. Serbest enerjideki değişiklik, embriyonun boyutuna bağlı olup bu durum Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Yüzeyin enerji ihtiyacı, çekirdeğin oluşumuyla ortaya çıkan hacimsel enerji tarafından karşılanmaktadır. Dolayısıyla arayüzeyin oluşması için gerekli yüksek enerji ihtiyacının karşılanarak çekirdeğin kararlı hale gelebilmesi için, çekirdek yarıçapının artması gerekmektedir. Eğer bir çekirdek oluştuğunda açığa çıkan hacimsel enerji miktarı yüksekse, daha küçük çekirdekler bile kararlı hale gelebilmektedir.



Şekil 2.6 Çekirdek oluşumunda serbest enerji değişimi [27]

Çekirdeklenme sırasındaki toplam serbest enerji değişimi negatif değerlere düşerse hacim artışından kaynaklı hacim enerjisinin, katı-sıvı arayüzeyinin meydana gelebilmesi için gerekli yüzey enerjisi ihtiyacını karşılayabildiği varsayılırken, toplam serbest enerji değişiminin pozitif değerlerde olması ise açığa çıkan hacim enerjisinin yüzey enerjisini karşılayamadığı anlaşılır [21].

Çekirdeklenme teorisi homojen ve heterojen çekirdeklenmeyi kapsamaktadır.

2.3.2.1 Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, metal ergiyiğin içerisinde çekirdek görevi yapabilecek parçacıklar bulunmayan ideal ve homojen bir ergiyikte kararlı çekirdeklenme türüdür. Homojen çekirdeklenmede sıvı metalin kendi atomları sıvı içerisinde çekirdek oluşturur. Sıvı metal içinde homojen çekirdeklenme ancak laboratuvar

şartlarında gerçekleşir. Homojen çekirdek oluşumu için bazen birkaç yüz dereceye ulaşan bir alt soğumaya (ΔT) ihtiyaç vardır. Yani katılaşma metalin ergime sıcaklığında değil daha düşük sıcaklıkta başlar [21]. Homojen çekirdeklenme durumunda saf bir metalin katılaşması için gerekli kritik çekirdek büyüklüğü (2.3) No.lu denklemde gösterilmiştir:

$$r^*_{homojen} = \frac{-2\sigma}{\Delta G_V} \tag{2.3}$$

Burada σ**:** katı-sıvı arayüzeyinin yüzey enerjisini temsil etmektedir (J/m^2). Sıvının ve katının özgül ısılarının benzer olacağı kabulü yapılır. Katılaşmada itici güç ΔG_v yani hacim serbest enerjisi olup (2.4) eşitliği yardımıyla belirlenir.

$$\Delta G_V \cong \Delta T \Delta S = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m} \tag{2.4}$$

Burada ΔT: ergime sıcaklığının altındaki alt soğuma, ΔS: sıvı fazdan katı faza geçiş esnasındaki entropi değişimi ($J/K/m^3$), ΔH_f: katılaşma entalpisi ve T_m: ergime sıcaklığıdır.

(2.3) ve (2.4) denklemleri birleştirildiğinde (2.5) No.lu denklem elde edilir.

$$r^*_{homojen} = \frac{-2\sigma T_m}{\Delta H_f \Delta T} \tag{2.5}$$

Eğer katı embriyo çapı, r, kritik çaptan ($r^*_{homojen}$) büyükse bu durumda oluşan katı embriyo durumunu muhafaza ederek çekirdek haline gelir [26].

2.3.2.2 Heterojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme özel laboratuvar ortamları haricinde gerçekleşmez. Gerçek çalışma koşullarında yani sanayi uygulamalarında heterojen çekirdeklenme gerçekleşir. Heterojen çekirdeklenme durumunda sıvı ile temas halinde bulunan karbür, nitrür, oksit ve tane küçültücü içerisinde bulunan çekirdekleyici partiküller gibi yabancı maddeler ya da sıvının içerisinde bulunduğu kabın yüzeyleri çekirdeklenme için gerekli alt soğumayı azaltarak uygun bir yüzey oluşturabilirler. Buna bağlı olarak heterojen çekirdeklenme bu

yüzeylerde oluşur. Sanayi uygulamalarında büyük değerlerde alt soğumalar yoktur. Döküm işlemlerinde alt soğumanın 0,1-10°C olduğu göz önünde bulundurulduğunda heterojen çekirdeklenmenin nispeten daha az bir alt soğuma ile oluşabileceği ortaya koyulmaktadır [20], [21], [27].

Heterojen çekirdeklenme durumunda kritik çekirdek büyüklüğü (2.6) eşitliği ile verilir:

$$r^*_{heterojen} = \frac{-2\sigma}{\Delta G_V} \tag{2.6}$$

Serbest enerji bariyeri ise (2.7) eşitliği kullanılarak gösterilir,

$$\Delta G_{heterojen} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} f(\theta) \tag{2.7}$$

Burada f(θ): çekirdeklenmenin gerçekleştiği alt tabaka ile bu tabakanın arasındaki temas açısını ifade eden θ'nın bir fonksiyonudur.

Heterojen çekirdeklenme durumunda çekirdeklenme hızı (2.8) eşitliği ile ifade edilmektedir [26]:

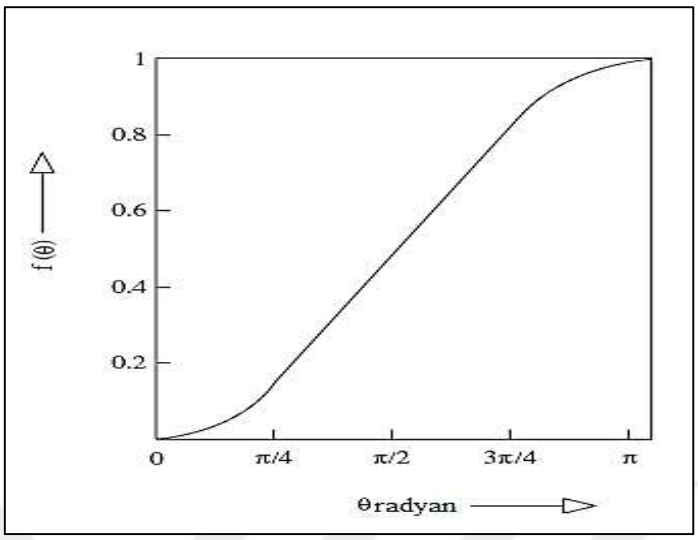
$$I^V_{heterojen} = 10^{18} N_v^p \ \ exp\left[\frac{-16\pi\sigma f^3(\theta)}{3K_B\Delta S^2\Delta T^2}\right] \tag{2.8}$$

Burada $I^V_{heterojen}$: birim hacimdeki çekirdeklenme hızı ($m^{-3}s^{-1}$), N_v^p: birim m^3teki çekirdek miktarı, K_B: Boltzmann sabitidir (J/K). Eşitlikten anlaşılacağı üzere temas açısı sıfıra yaklaştığı zaman alt tabakanın ıslatılabilirliği artmakta ve çekirdeklenme hızı artmaktadır.

Şekil 2.7'de f(θ)'nın θ'ya bağlı olarak değişiminden görüleceği üzere f(θ) daima 1'e eşit veya küçük olacağı için heterojen çekirdeklenmede katı faz, sıvı faz üzerinde çekirdeklendiğinde, oluşan yüzeyin enerji ihtiyacı homojen çekirdeklenmeye eşit veya daha düşük olacaktır.

Kararlı α-Al kristallerinin oluşumu, atomların sıvıdan α-Al fazına çekirdekleyici ajanların yardımı vasıtasıyla transfer olmasıyla açıklanır. Heterojen çekirdeklenme modelinde α-Al katısı; katı, sıvı ve alt tabaka arasındaki üçlü

denge arayüzey enerjileri tarafından belirlenen temas açısı θ'yı muhafaza eder [28].



Şekil 2.7 f(θ)'nın θ'ya bağlı olarak değişimi (f(θ)=2-3cosθ+cos3θ)/4)

Bu 3'lü denge arayüzey enerjisinde σ_{ks}: katı ve sıvı arasındaki yüzeyin enerjisi, σ_{st}: sıvı ve alt tabaka arasındaki yüzeyin enerjisi, σ_{kt}: katı ve alt tabaka arasındaki yüzeyin enerjisi olarak ifade edilir [21].

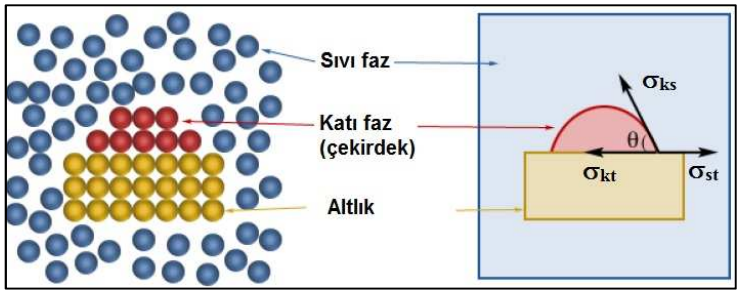
Temas açısı (2.9) eşitliği ile formüle edilir:

$$cos\theta = \frac{\sigma_{st}-\sigma_{kt}}{\sigma_{ks}} \tag{2.9}$$

Eşitlik (2.8)'deki sonuçla doğru orantılı olarak eşitlik (2.9)'da da görüldüğü üzere temas açısı düştükçe kararlı katı oluşumu için gerekli iş miktarı azalır ve çekirdeklenme hızı artar [28].

Heterojen çekirdeklenmede kararlı çekirdek oluşumu için gerekli yüzey enerjisi homojen çekirdeklenmeye göre çok daha düşüktür. Bu sebeple yüzeyi beslemek için gerekli hacim serbest enerjisi ve sonuç olarak toplam serbest enerji değişimi daha düşük olacaktır. Bu da çekirdeğin kritik yarıçapının daha düşük olması sonucuyla birlikte heterojen çekirdeklenmede daha küçük alt soğumalara ihtiyaç olduğu tezini doğrulayacaktır. Katılaşmaya başlayan bir çekirdekteki katı

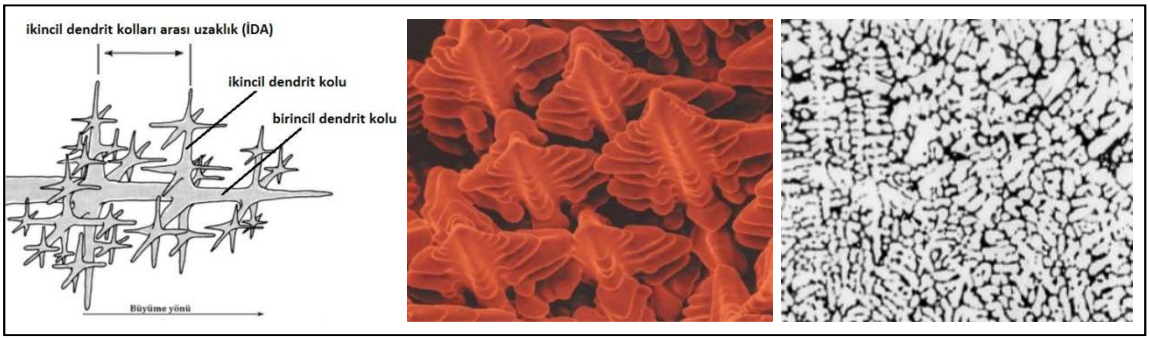
oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetleri arasındaki ilişki Şekil 2.8'de gösterilmiştir [20], [26].



Şekil 2.8 Altlık üzerinde küresel katı oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin şematik gösterimi [21]

2.3.3 Katılaşma ve Tane Oluşumu

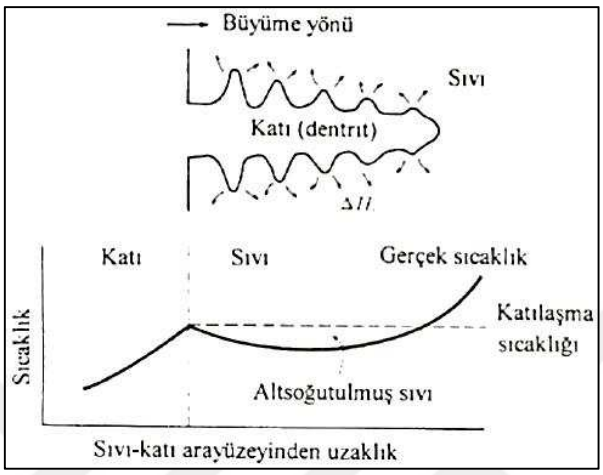
Katılaşan metalde kararlı çekirdek oluştuktan sonra bu çekirdek büyüyerek bir kristal haline gelir [20]. Kübik kristale sahip olan metallerde büyüme bazı tercihli yönlerde (küp yüzeyine dik doğrultularda) çok hızlı, diğer yönlerde ise daha yavaş olur ve bu şekilde ortaya çıkan kristaller Şekil 2.9'da gösterilen dendrit olarak adlandırılır [29]. Bir dendrit kristalinde, ısı akışı yönünde büyüyen yapının merkezi bölgesi birincil dendrit kolu, birincil dendrit koluna dik çubuk şeklindeki çıkıntılar ise ikincil dendrit kolları olarak adlandırılır. İkincil dendrit kolları üzerinde ise üçüncül kollar oluşur.



Şekil 2.9 Dendrit ve dendritik yapı [30]

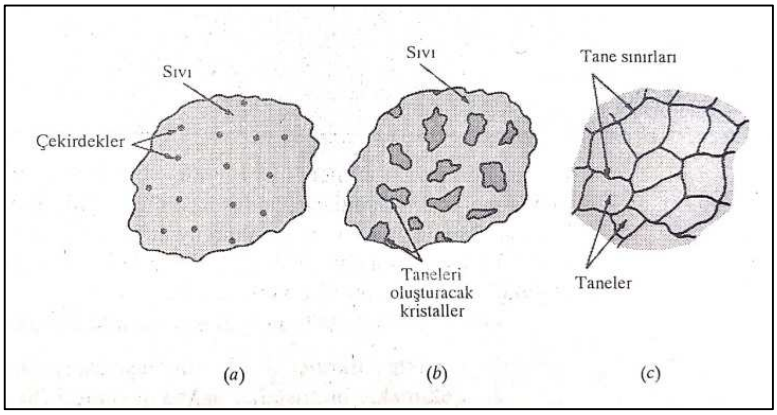
Tek fazlı alaşımlar yapısal aşırı soğuma önlenemediği müddetçe dendritik yapıda olacaktır. Yapısal aşırı soğuma normal ingot ve dökümlerde önlenemediğinden neredeyse bütün alaşımlar dendritik yapıda oluşur [30]. Şekil 2.10'da şematik gösterimi verilen dendritik büyümede sıvı öncelikle katılaşma sıcaklığının altında

bir sıcaklığa soğur. Ardından katı dendrit büyürken ergime gizli ısısı bu alt soğumuş sıvıya iletilir ve sıvının sıcaklığını katılaşma noktasına kadar yükseltir. Dolayısıyla dendritik büyüme alt soğumuş sıvının katılaşma sıcaklığına ulaşmasına kadar devam eder. Alt soğuma (ΔT) ne kadar artarsa dendrit büyüklüğü o kadar artar [31].



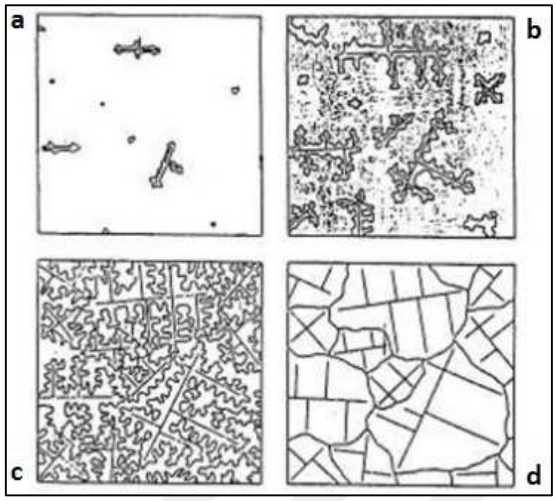
Şekil 2.10 Dendritik büyümenin şematik gösterimi [30]

Metalin katılaşması bittikten sonra farklı yönlenimdeki kristaller birbirlerine bitişerek Şekil 2.11'de görüldüğü gibi tane sınırlarını oluştururlar. Katılaşmış metaldeki kristallere tane, taneler arasındaki yüzeylere ise tane sınırları denir. Katılaşma sırasında nispeten az sayıda çekirdekleyici bulunuyorsa iri taneli yapı, çok sayıda çekirdekleyici bulunuyorsa ince taneli yapı oluşur [20].



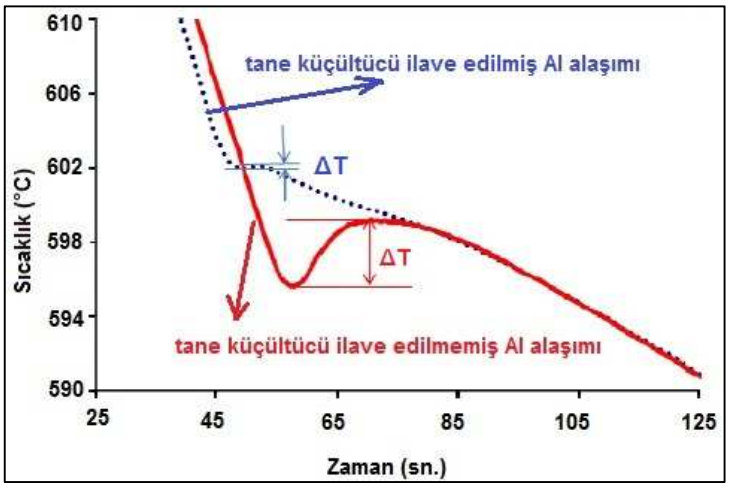
Şekil 2.11 Metallerde katılaşmanın ilerleyişi (a) çekirdeğin oluşması (b) çekirdeğin kristaller haline büyümesi (c) bir araya gelen kristallerin taneleri ve tane sınırlarını oluşturması [20]

Dendritik büyüme ile kristallerin birbiriyle bitişmesi sonucu tane sınırlarının ortaya çıkışı ise Şekil 2.12'de görülmektedir.



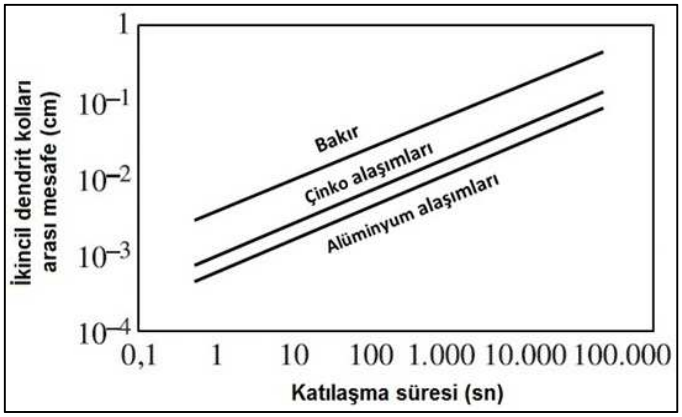
Şekil 2.12 Dendritik büyüme ile içyapının ortaya çıkışı (a) çekirdeğin oluşması (b),(c) çekirdeğin kristaller halinde dendritik büyümesi (d) bir araya gelen dendritik kristallerin taneleri ve tane sınırlarını oluşturması [29]

Katılaşma işleminde dendrit yapısının kontrolü döküm işleminin sağlıklı yürümesi açısından önem arz etmektedir. Sanayi uygulamalarında sıvı içerisine tane küçültücü ilavesi ile oluşturulan çekirdekleyici partiküller vasıtasıyla heterojen çekirdeklenme gerçekleştirilerek düşük alt soğuma ve küçük dendrit boyu hedeflenir. Bu durum Şekil 2.13'te tane küçültücü ilave edilmiş ve tane küçültücü ilavesi yapılmamış alüminyum alaşımının katılaşma eğrisinde görülmektedir. Tane küçültücü ilave edilmiş alüminyum alaşımında düşük alt soğuma ile birlikte kısa katılaşma süresi görülmektedir. Böyle bir alaşımda dendrit boyutu küçük olmakla birlikte ince taneli yapı oluşumu gözlenecektir.



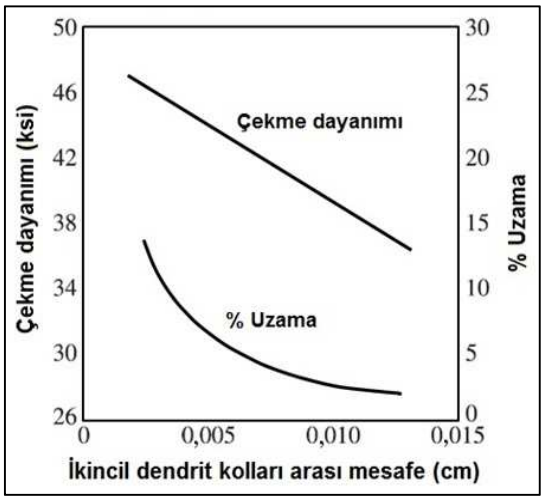
Şekil 2.13 Al alaşımında tane küçültücü ilavesiyle alt soğuma değişimi [32]

Katılaşma süresi dendrit büyüklüğünü etkileyerek döküm mikroyapısına önemli etkide bulunur. Yüksek soğuma oranı hızlı katılaşma veya kısa katılaşma süresi sağlar. Kısa katılaşma süresinde ise dendrit boyutu küçülür. Dendrit büyüklüğü ikincil dendrit kolları arasındaki mesafe ölçülerek belirlenir. İkincil dendrit kolları arasındaki mesafenin, dökümün daha hızlı soğuması veya katılaşma süresinin kısalmasıyla birlikte azaldığı farklı metaller için Şekil 2.14'te gösterilmiştir.



Şekil 2.14 Katılaşma süresinin ikincil dendrit kolları arası mesafeye etkisi [31]

İkincil dendrit kolları arasındaki mesafe kısaldığında yani dendrit boyu küçüldüğünde Şekil 2.15'te görüleceği üzere daha yüksek çekme dayanımı ve süneklik elde edilir.



Şekil 2.15 Alüminyum alaşımında ikincil dendrit kolları arası mesafe değişiminin mekanik özelliklere etkisi [31]

2.3.4 Tane Küçültme Mekanizması

Son yarım yüzyılda hem tane küçültücülerin geliştirilmesi hem de tane küçültücü mekanizmaların anlaşılabilmesi için birçok çalışma yapılmış ve farklı teoriler önerilmiştir. Buna karşın tane küçültücü mekanizmaların bazıları henüz tam olarak anlaşılamamış ve kesin bir görüş birliği sağlanamamıştır [1], [33].

Tane küçültme mekanizmaları ile ilgili ilk detaylı çalışma çekirdekleyici-parçacık teorileri üzerine Cibula tarafından yapılmış, onu F.A. Crossley ve L.F. Mondolfo takip etmiş ve daha sonra tane küçültme mekanizmaları ile farklı çalışmalar yapılmıştır [1]. Cibula çekirdekleşmenin borürler ya da karbürler üzerinde gerçekleştiğini belirtmiştir. Borürler bir tane küçültücü yoluyla ilave edilirken, karbürler ergiyik içerisindeki artık karbon ile titanyumun reaksiyona girerek TiC oluşturması sonucu oluşurlar [18]. Endüstride yoğun olarak pratik edilen yöntem etkin tane küçültücülerin ergiyik içerisine ilave edilmesidir. Kritik alt soğuma elde edildiğinde potansiyel çekirdekleyici partiküller heterojen çekirdeklenme vasıtasıyla tane küçültmeyi sağlayacaklardır.

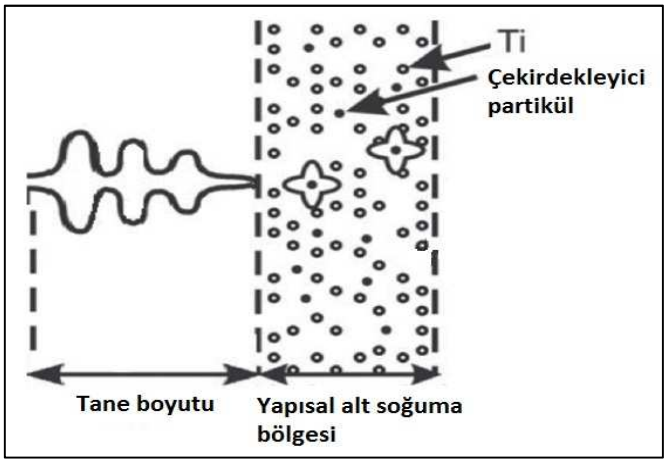
Kararlı α-Al kristallerinin oluşumu bölüm 2.3.2.2'de detayları verilen heterojen çekirdeklenme temelinde gerçekleşmektedir. Tane inceltme işleminde etkin çekirdeklerin, ergiyikte kararlı ve çözünmeyen, α-Al ile kristalografik uyumları yüksek (>%90) ve α-Al ile benzer veya daha yüksek yoğunlukta olmaları tercih

edilir [34]. Buna göre çekirdekleyici partiküllerin alt tabaka oluşturması sayesinde ergiyikte bulunan atomların α-Al fazına transfer olmasıyla katılaşma gerçekleşir [1].

Easton ve St. John [18], [35] tane küçültme mekanizmalarını "çekirdekleyici modeli" ve "çözünen modeli" olarak teorik ve deneysel olarak incelemişlerdir. Çalışmaların sonucunda deneysel doğrulamalarla birlikte etkin çekirdekleyici partiküllerin (TiB_2 vs.) ve çözünen elementlerin (Ti) her ikisinin birlikte Al alaşımlarının tane küçültmesinde etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Borür ilavesinin en yaygın tane küçültücü partikül yöntemi olması sebebiyle çekirdeklenme teorisi borürlerin çekirdekleyici davranışı üzerinden Easton ve St. John'un çekirdekleyici ve çözünen modelinin her ikisinin birlikte değerlendirildiği çalışmasından [18], [35] yola çıkılarak açıklanabilir.

Ergiyik içerisinde bulunan Ti gibi çözünen elementler katı-sıvı arayüzeyinde ayrışarak büyüme oranını sınırlama görevi görürler ve arayüzey önünde Şekil 2.16'da gösterilen yapısal alt soğuma bölgesi oluşumuna sebep olurlar. Bu yapısal alt soğuma bölgeleri ara yüzey önünde TiB_2 gibi çekirdekleyicileri harekete geçirir ve böylelikle bir önceki tanenin büyümesini sınırlar [18], [36].



Şekil 2.16 Çekirdeklenmenin oluştuğu alan ile büyüyen dendrit önündeki yapısal alt soğuma bölgesi [36]

Katılaşma süresince bir elementin çözünme gücü büyüme sınırlama faktörü (GRF) ile tanımlanır. Büyüme sınırlama faktörü GRF, yapısal alt soğuma alanı oranı ile doğru orantılıdır ve alüminyum alaşımlarında tane küçültme ile direk

ilgilidir [36]. GRF, yeni gelişen tanelerin katı-sıvı arayüzeyleri ergiyik içerisine doğru büyürken çözünen elementlerin bu arayüzeyler üzerindeki büyüme engelleyici etkisidir.

GRF=$mC_0(k-1)$ şeklinde tanımlanır. Burada m: sıvı açısı, C_0: sıvı içerisindeki çözünen element bileşimi (%ağ.), k: katı ve sıvı arasındaki çözünme katsayısıdır. Bu parametrelerin genel alaşım elementleri için olan değerleri Tablo 2.3'te verilmiştir. Bir alaşım için GRF değeri $\sum m_i C_0(k_i - 1)$ formülüyle hesaplanır.

Yapısal alt soğuma için geçerli şart (2.10) eşitliğinde gösterilmiştir:

$$\frac{G_L}{R} \geq \frac{-\sum m_i C_0(1-k_i)}{kD_L} \tag{2.10}$$

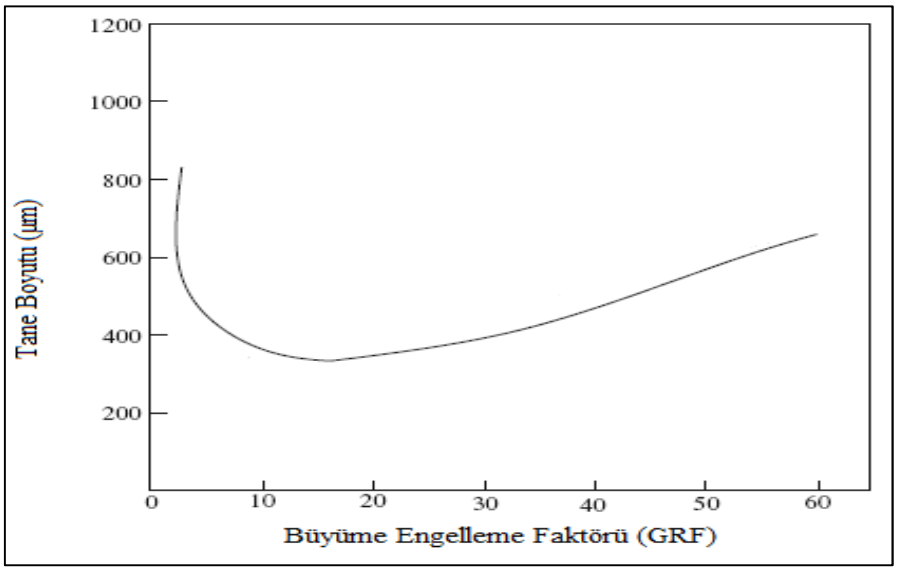
G_L: Katı-sıvı arayüzeyindeki sıcaklık gradyanı (K/m), R: fazın büyüme oranı (K/%ağ.), C_0: sıvı içerisindeki çözünen element miktarı (%ağ.), k: katı-sıvı arasındaki çözünme katsayısı, D_L: sıvı içerisindeki çözünenin difüzyon katsayısıdır (m^2/sn). Yukarıdaki eşitlikten de görüldüğü gibi tane büyüme hızı, GRF ile ters orantılıdır. Yani yüksek GRF, daha ince tane boyutu elde edilmesi anlamına gelmektedir.

Tablo 2.3 Bazı elementlerin alüminyumda çözünme kuvvetleri [1]

Element	k_i	m_i	(k-1)m	Maks. Konsantrasyon (%ağ.)	Reaksiyon Türü
Ti	~9	30,7	245,6	0,15	Peritektik
Ta	2,5	70,0	105,0	0,10	Peritektik
V	4.0	10,0	30,0	~0,1	Peritektik
Mo	2,5	5,0	7,5	~0,1	Peritektik
Zr	2,5	4,5	6,8	0,11	Peritektik
Nb	1,5	13,3	6,6	~0,15	Peritektik
Si	0,11	-6,6	5,9	~12,6	Ötektik
Cr	2,0	-3,5	3,5	~0,4	Peritektik
Ni	0,007	-3,3	3,3	~6,0	Ötektik
Mg	0,51	-6,2	3,0	~3,4	Ötektik
Fe	0,02	-3,0	2,9	~1,8	Ötektik
Cu	0,17	-3,4	2,8	33,2	Ötektik
Mn	0,94	-1,6	0,1	1,9	Ötektik

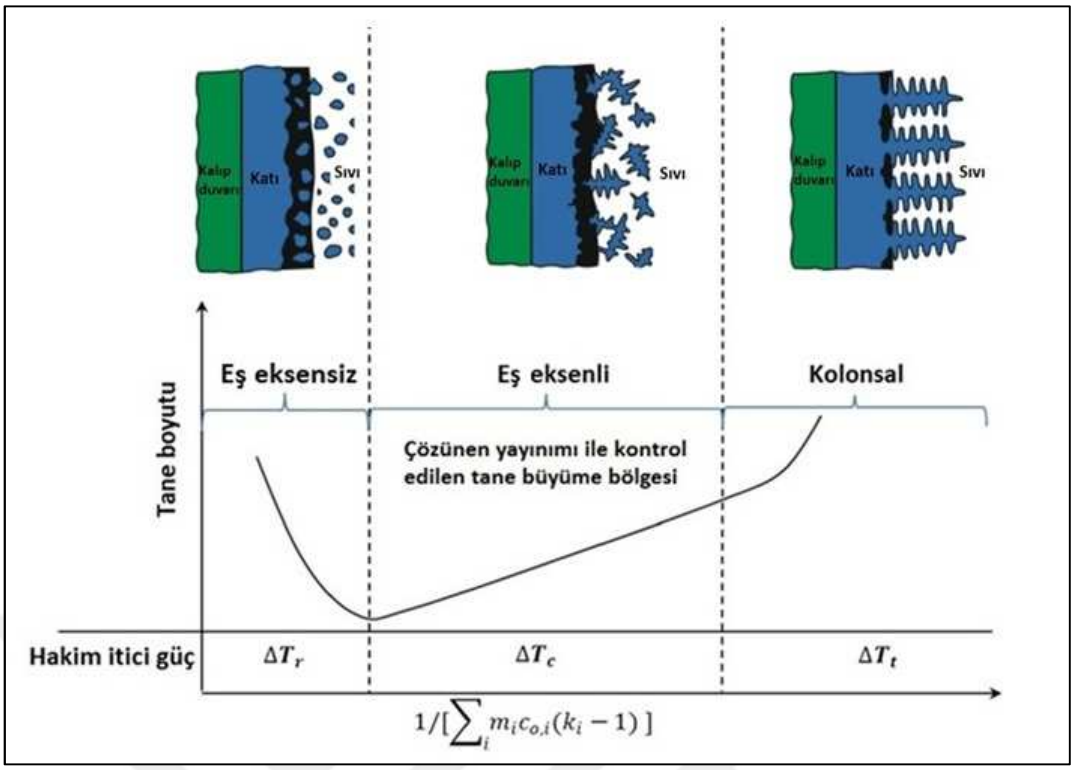
Tablo 2.3'ten görüleceği üzere alüminyumda çözünme kuvveti en yüksek element titanyumdur. Buda titanyumun çözünen olarak kullanılması durumunda GRF'nin yüksek olup ince tane boyutu elde edilmesi anlamına gelmektedir.

Spittle ve Sadli Al-5Ti-B tane küçültücüsü ile çözünen elementler üzerine çalışmalar yapmış ve tane boyutunun artan GRF ile çarpıcı biçimde düştüğünü belirtmişlerdir. Bu çalışma sonuçlarına göre tane boyutunun GRF'ye bağlı olarak değişimi Şekil 2.17'de gösterilmiştir. Buna göre başlangıçta GRF ile birlikte tane boyutunda hızlı düşme görülmüş ancak GRF değerinin 20'nin üzerine çıkmasıyla tane boyutu artmaya başlamıştır [1].



Şekil 2.17 Tane boyutunun GRF'ye bağlı olarak değişimi [1]

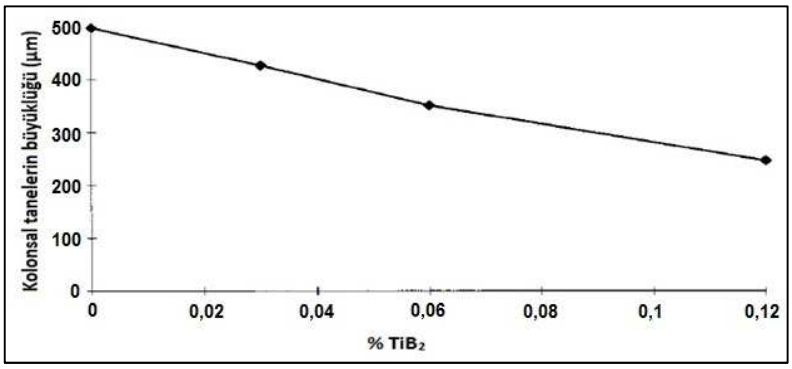
GRF'nin belirli bir değerin üzerine çıktığında tane küçültme etkisinin bozulmasını Şekil 2.18 ile açıklayabiliriz. Şekilde, çözünen değeri sağdan sola doğru artmaktadır. Düşük çözünen element değerlerinde döküm mikroyapısı termal kontrollü kolonsal tanelere sahip olacaktır. Çözünen miktarı arttıkça termal kontrollü kolonsal taneler difüzyon (yayınma) kontrollü eş eksenli tanelere dönüşecektir. Bundan sonra artan çözünen konsantrasyonu ile birlikte dendrit ucu yarıçapı küçülecektir. Dendrit ucu yarıçapı kritik bir yarıçapa ulaştığı anda kılcal (capillary) etki dereceli olarak hakim olmaya başlar ve eş eksenli tanelerin büyümesi bozularak eş eksensiz tanelere dönüşür [37].



Şekil 2.18 Yapısal alt soğuma bölgesinde çözünen element etkisi (çözünen konsantrasyonu sağdan sola doğru artmaktadır) [30] [37]

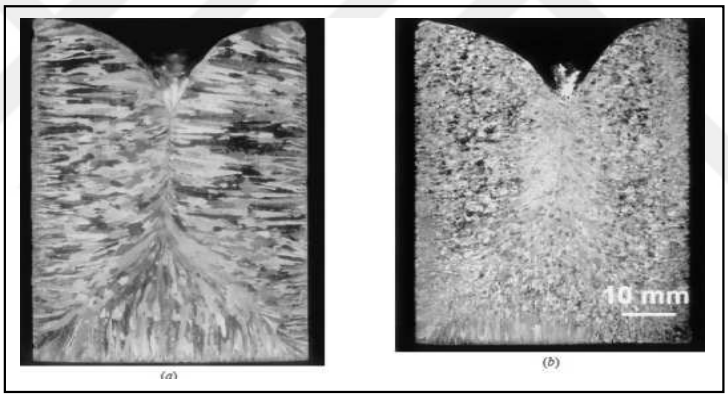
Li vd. deneysel çalışmasında, titanyum ilavesi ile meydana gelen tane küçülmesinin titanyumun bir çözünen olmasından kaynaklandığını belirtmişler, titanyumun güçlü çözünme kabiliyetinden ötürü mevcut çekirdekçiklerin gelişen arayüzeyleri önünde katılaşan bir bölge oluşumuna aracı olduğunu belirtmişlerdir. Mohanthy vd. çalışmasında ergiyik içerisinde çözünen titanyum varlığının olmadığı durumlarda borürlerin zayıf çekirdekleyici etkisi olduğunu iddia etmiştir [1].

Easton ve St. John [35] saf alüminyuma önce tek başına TiB_2 ve ardından TiB_2 içeren ergiyiğe çözünen Ti elementini ilave etmişler ve tane küçültme davranışlarını ayrı ayrı incelemişlerdir. Deneyler göstermiştir ki TiB_2 tek başına ilave edildiğinde makroyapı kolonsal kalmasına rağmen Şekil 2.19'da görüleceği üzere belirgin bir şekilde küçülmüştür. TiB_2'ler kalıp duvarında veya yakınında bulunarak alt tabaka görevini görerek çekirdekleyici olmuşlardır.



Şekil 2.19 Yalnızca TiB_2 çekirdekleyici partikül varlığında (çözünen yokken) ilave oranına bağlı olarak kolonsal tanelerin boyut değişimi [35]

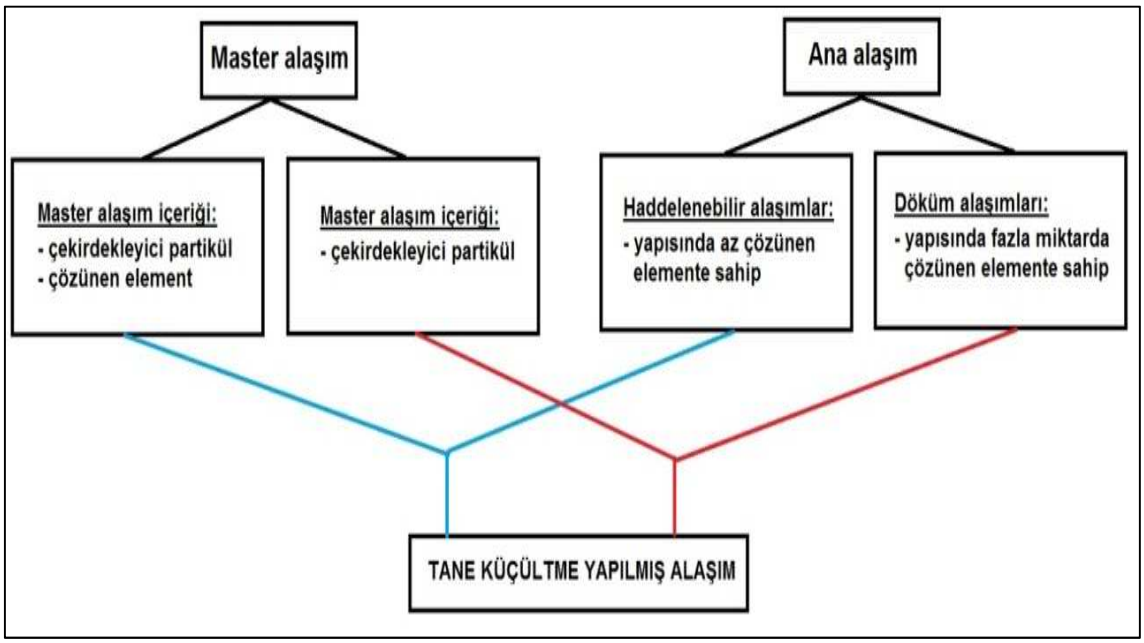
Kolonsal yapının yalnızca TiB_2 ilavesiyle küçülmesine rağmen eş eksenli mikroyapıya dönüşmek için daha fazlasına ihtiyaç vardır. İçerisinde TiB_2 partikülleri bulunan alüminyum ergiyiğine çözünen element olarak az miktarda titanyum eklendiğinde tane boyutunun çarpıcı biçimde düştüğü ve tamamen eş eksenli bir yapı elde edildiği Şekil 2.20'de görülmüştür [35].



Şekil 2.20 Çözünen Ti ilavesinin etkisi (a) sadece %0,03 TiB_2 ilave edilmiş saf alüminyum (b) %0,03 TiB_2 ve %0,01 Ti birlikte ilave edilmiş saf alüminyum [35]

Tüm bu çalışmaların ışığında çözünen element ve çekirdekleyici partiküllerin her ikisinin de etkili bir tane küçültme için gerekli olduğu sonucu çıkartılabilir. Çözünenin olmadığı tek başına TiB_2 bulunan ergiyikte, çözünenin arayüzey önünde yapısal alt sağuma bölgesini oluşturamamasından ötürü çekirdeklenme teşvik edilmez ve eş eksenli tane küçültme gözlenmez [18]. Çözünen varlığında ise TiB_2 partikülleri yapısal alt soğuma bölgesinin oluşmasından ötürü efektif çekirdekleyici konumuna gelir ve eş eksenli tane küçültme sağlanır.

Çekirdekleyici ve çözünen tane küçültme modeli ışığında belirli bir alüminyum alaşımı için Şekil 2.21'deki diyagram vasıtasıyla uygun tane küçültücü seçilebilir. Buna göre yapısında az miktarda çözünen element ve az miktarda çekirdekleyici bulunan haddelenebilir alaşımlar (wrought alloys) için hem çekirdekleyici partikül hem de çözünen element içeren tane küçültücüler (master alaşım) seçilmelidir. Yapısında yüksek miktarda çözünen elementler bulunan döküm alaşımlarında (cast alloys) ise sadece çekirdekleyici partiküle sahip tane küçültücüler seçilebilir [35].



Şekil 2.21 Etkili tane küçültme için gerekli tane küçültücünün içeriğinin seçimi [35]

3
Alüminyumda Kullanılan Tane Küçültücüler

Tane küçültme işlemi alüminyum dökümhanelerinde iyileştirilmiş mekanik ve yüzeysel özelliklere sahip düzgün eş eksenli bir yapı elde edebilmek amacıyla geniş bir kullanım alanı bulmuştur [38]. En çok kullanılan tane küçültücü alaşımlar Al-Ti-B ve Al-Ti-C alaşımlarıdır. Döküm sektöründe yaygın olarak kullanılan tane küçültücüler Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

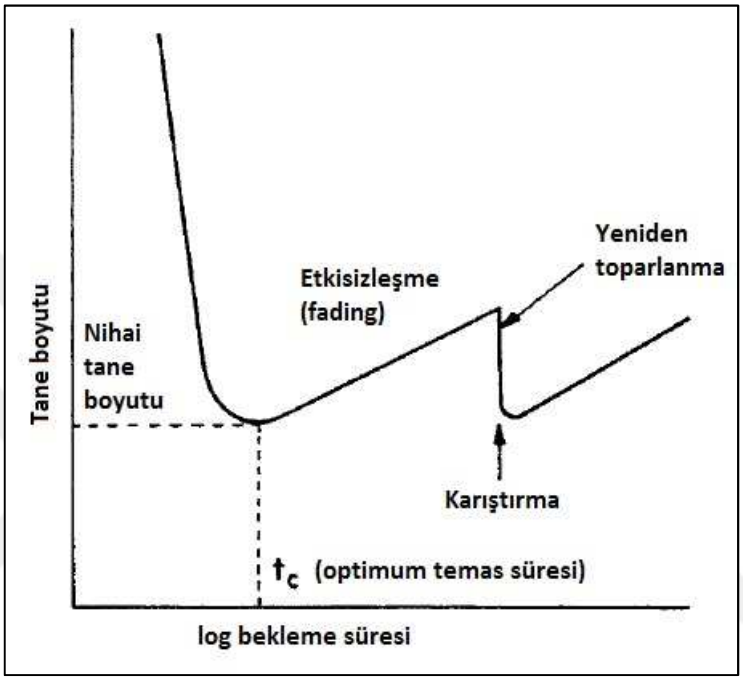
Tablo 3.1 Döküm sektöründe yaygın olarak kullanılan tane küçültücüler [12]

Tane Küçültücü	Kompozisyon (%ağ.)	İlave Miktarı (kg/t)
TiBAlloy™	%1,6Ti - %1,4B	2,0
Hydloy™	%1,2Ti - %0,5B	5,6
Strobloy™	%5Sr - %1,5Ti - %1,3B	2,15
15Sr3Ti1B	%15Sr - %3Ti - %1B	2,8
Al-5%Ti-%1B	%5Ti - %1B	2,8
Al-%3Ti-%1B	%3Ti - %1B	2,8
Stekiometrik	%2,3Ti - %1B	2,8
Al-%3B	%3B	0,93
Al-%8B	%8B	0,35
Al-%3Ti-%0,15C	%3Ti - %0,15C	2,0
Al-Ti-C-B	%2,9Ti - %0,10C - %0,04B	2,0

3.1 Al-Ti-B Tane Küçültücüler

Tane küçültme işleminde en çok uygulama Al-Ti-B alaşımları ile gerçekleştirilmektedir. Bu alaşımlar bir ergiyik içerisindeki alüminyum matrisi içerisinde çok az miktarlardaki Ti ve B ile birlikte, çözünebilir Al_3Ti parçacıkları ve çözünmeyen TiB_2 parçacıkları içerirler. TiB_2 parçacıklarının tane küçültme işleminde etkin rol oynadığı düşünülmektedir ancak artık Ti miktarının da önemli bir etken olduğu tahmin edilmektedir. Bununla birlikte TiB_2 parçacıkları bir araya gelerek bir yığın oluşturma eğilimindedirler ve bu durum bazı kalite problemlerine neden olmaktadır [38]. Bu yüzden tane küçültücünün bileşimi (özellikle Ti/B oranı) tane küçültme işleminde önemli bir etken olmaktadır. Al-Ti-B tane küçültücüler ticari olarak geniş bir Ti/B aralığında üretilirler. TiB_2 oluşumu için 2,2/1 oranı gereklidir ancak hiçbir ticari tane küçültücü bu oranı sağlayamaz. Ticari tane küçültücüler genellikle 3Ti-1B, 5Ti-1B, 5Ti-0,2B gibi gerekenden daha fazla oranda Ti miktarı içerirler ve ancak bu miktarlar alüminyum alaşımları ve saf alüminyum için yeterli olmaktadır. Ti miktarı B miktarının 2,2 katından daha fazla olan tane küçültücüler serbest haldeki Al ile Al_3Ti oluştururlar. Aşılama esnasında (tane küçültücünün ergiyiğe beslenmesi sırasında) Al_3Ti parçacıkları çözünerek ergiyik içerisinde Ti'un serbest bırakılmasını sağlarlar. Bu da sonraki katılaşma esnasında peritektik reaksiyonun gerçekleşmesini sağlar. Buna karşın TiB_2 parçacıkları kararlıdırlar ve oluştuktan sonra alüminyum döküm koşullarında bir daha çözünmez ya da parçalanmazlar. TiB_2 birincil Al fazı için verimli bir heterojen çekirdekleyicidir, bu yüzden Al alaşımlarının tane küçültmesinde etkilidirler. Bu mekanizmaya "parçacık" teorisi denir. Bir başka mekanizma ise "çözünen" teorisi ile belirtilmiştir. Bu teoride TiB_2 parçacıklarına ek olarak çözünen titanyuma ihtiyaç duyulmaktadır. Bu teoriye göre soğuma esnasında Al_3Ti alan parçacıklar küçük ve serbest peritektik hücrelerinin oluşmasını sağlarlar. Bir başka deyişle Al_3Ti çekirdekleşmesi TiB_2 parçacıkları üzerinde başlar ve daha sonra peritektik mekanizmasıyla çözünür [39].

En etkin tane küçültme işleminin gerçekleştirilebilmesi için tane küçültücü ekleme sürecide dikkatli bir şekilde tasarlanmalıdır. Bunun için en yüksek tane küçültücü veriminin elde edildiği kritik temas süresinin belirlenmesi gerekir. Eğer temas süresi çok azsa düzgün tane boyutu elde edilemeyebilir. Buna karşın eğer temas süresi gerekenden fazla olursa tane küçültücünün verimi düşecektir [40]. Bu durum Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Tane büyüklüğünün temas süresine bağlı değişimi [28]

Direk soğutmalı (Direct chill) döküm tekniğinde temas süresi birkaç dakika iken, kalıp dökümde ise daha değişkendir ve birkaç saate kadar ulaşabilir. Tane boyutu başlangıçta temas süresinin bir fonksiyonu olarak düşer, bu durum borür partiküllerinin dağılımından kaynaklıdır. Tane boyutu ayrıca Al_3Ti fazının çözünerek ergiyik içerisinde çözünen titanyum açığa çıkarmasıyla da düşer. Ancak uzun bekleme sürelerinde tane boyutunda etkisizleşme (fading) etkisine bağlı olarak artış görülür. Etkisizleşme çekirdekleyici partiküllerin bozunmasına ve topaklaşmasına sebep olur. Etkisizleşmenin büyük çoğunluğu tane küçültücü partiküllerin çökelmesine bağlıdır. Ergiyiği karıştırma ile birlikte ergiyik tane küçülmesini tekrar optimum seviyesine toparlar. Geri kurtarılamayan etkisizleşme durumu kalıp tabanında oluşan tortulaşmadan kaynaklıdır [28].

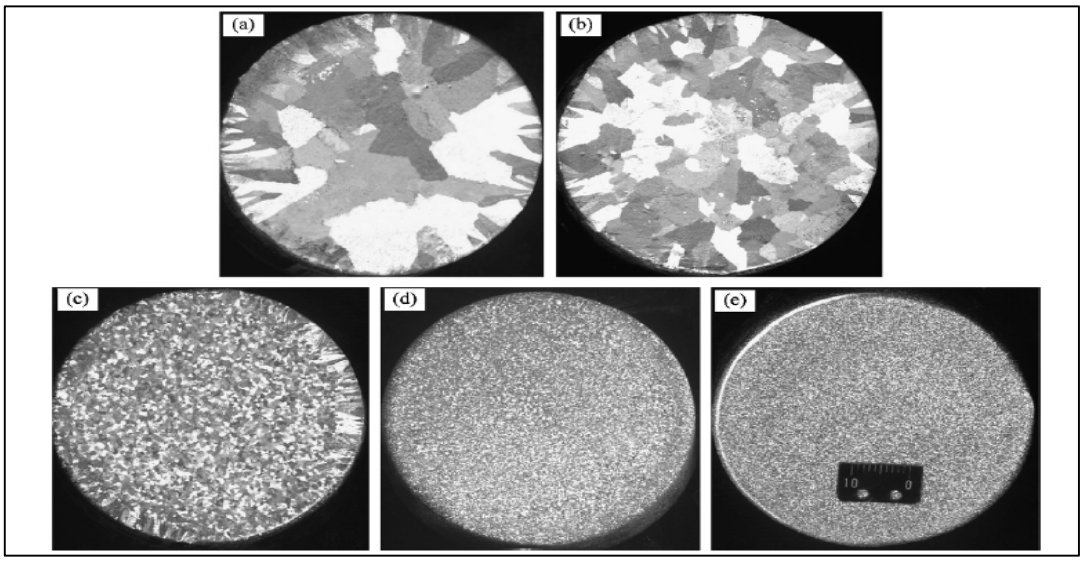
Ticari olarak en fazla kullanılan Al-Ti-B alaşımları şunlardır: Al-5Ti-1B, Al-5Ti-0,6B, Al-5Ti-0,2B, Al-3Ti-1B ve Al-3Ti-0,2B [2]. Tane küçültücülerin döküm oluğuna besleme ve enjeksiyon prosesi örneği Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Al-Ti-B tane küçültücülerin besleme sistemi (UAC Europe SRL) [41]

Al-Ti-B tane küçültücüler verimlidirler ancak bu master alaşımlarla ilgili bazı problemler de mevcuttur. Bunlardan birisi Al alaşımları Zr, Cr ve V elementleri içerdiği zaman Al-Ti-B alaşımlarının tane küçültme etkilerinin azalmasıdır. Zirkonyumun Al-Ti-B alaşımlarının tane küçültme verimi üzerindeki etkisi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Mats. Johnsson'a göre Zr miktarı peritektik üstü konsantrasyondan fazla olduğu zaman bir bozunum meydana gelmekte ve daha sonra $ZrAl_3$ fazı içerisinde titanyum çözünmesi ile ergiyik içerisinden çözünmüş titanyumu uzaklaştıran $(Ti_{1-x}Zr_x)Al_3$ fazı meydana gelmektedir. G. P. Jones ve J. Pearson'a göre bu bozunmanın sebebi ergiyikteki TiB_2 partikülleri üzerinde ince bir ZrB_2 tabakası oluşmasıdır. Bu iki araştırmacıya göre çekirdeklenme titanyumu absorbe eden TiB_2 parçacıkları üzerinde gerçekleşir ve Zr elementi var olduğunda TiB_2 parçacıkları ZrB_2'lerin oluşturduğu tabaka ile kaplanır ve çözünen titanyumun absorbe edilmesini engeller [42].

Tane küçültücü kullanılmadığı ve Al-Ti-B tane küçültücü kullanıldığı durumlardaki saf alüminyumun makroyapıları Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Saf alümyumun a) tane küçültücü kullanılmadığı b) 0,3% Al–2,2Ti–1B tane küçültücü kullanıldığı c) %0,3 Al–2,2Ti–1B+ %0,084 Al–10Ti tane küçültücü kullanıldığı d) %0,3 Al–5Ti–1B tane küçültücü kullanıldığı e) Yüksek miktarda bozulmadan sonra %0,3 Al–5Ti–1B tane küçültücü kullanıldığı f) %4 Al–5Ti–1B tane küçültücü kullanıldığı durumlardaki makroyapıları [17]

3.2 Al-Ti-C Tane Küçültücüler

Al-Ti-C tane küçültücülerin ticari olarak kullanılmasının temeli 1980'li yılların başında Alcoa firması tarafından başlatılan bir çalışmayla atılmıştır. Bu çalışma alüminyum alaşımlarının dökümünde tutarlı tane boyutu elde edebilmek için borür içermeyen tane küçültücülerin üretimini kapsamaktadır. Buna bağlı olarakta 1986 yılında Anglo-Blackwells tarafından Al-Ti-C sistemini temel alan bir ticari tane küçültücü üretilmiştir. Üretilen bu tane küçültücü Al-6Ti-0,02C bileşimine sahiptir. Ancak üretilen bu tane küçültücü yüksek Ti:C oranına sahiptir ve de verimli tane küçültme yapılabilmesi için önemli oranda titanyum ilavesini gerektirmektedir. Bu ilave miktarlarının azaltılabilmesi amacıyla daha düşük Ti:C oranı gerekmiştir ve bu ihtiyacı karşılamak amacıyla Al-3Ti-0,15C tane küçültücü ticari olarak sunulmuştur [2]. Al-3Ti-0,15C tane küçültücüsü 1996 yılında alüminyum endüstrisi tarafından geniş bir şekilde kullanılacak şekilde ticari olarak kullanıma sunulmuştur. Al-Ti-B ile karşılaştırıldığında Al-Ti-C tane küçültücüler alüminyum ergiyiği içerisinde daha az topaklanmaya sebebiyet vermektedir. 2g/kg Al-3Ti-0,15C ilavesiyle birlikte

döküm parçalarının yüzey görünüşü Al-5Ti-1B ilavesiyle elde edilen parçalara göre çok daha iyidir [43].

Son yıllarda üretim teknolojilerinin gelişmesi ile birlikte Al-Ti-C master alaşımlarının kullanımı sürekli olarak artmaktadır. Ayıca bu tane küçültücülerin verimliliği alüminyum alaşımların Zr, Cr ya da V elementleri içerdiği durumlarda da yüksek olmaktadır [42]. Yapısında TiC bulundurması esasına dayanarak Al-Ti-C tane küçültücüler, Al-Ti-B tane küçültücülerin yapısında bulunan TiB_2 partiküllerinin topaklanmasından kaynaklı haddeleme esnasında merdane yüzeyine zarar verme, ekstrüzyon yüzeylerinin üzerindeki sıyrık veya çizik oluşumu gibi dezavantajlara daha az meyillidir [44].

Al-Ti-C tane küçültücüler Al_3Ti ve TiC parçacıkları içermektedirler. TiC parçacıklarının ise tane küçültmede etken rolü oynadığı düşünülmektedir [40]. Ayrıca, alüminyumun peritektik dönüşüm sıcaklığı üstünde ergiyikte sürekli olarak Al_3Ti varken (>0,15 Ti) Al_3Ti parçacıkları üzerinde çekirdekleştiği görülmüştür. Al_3Ti'un ergiyik içerisinde sürekli olarak bulunamadığı peritektik dönüşüm sıcaklığı altında ise TiC'ün ya da diğer muhtemel çekirdekleyici bileşenlerin Al_3Ti yerine çekirdekleyici olarak çalıştıkları görülmektedir. Sato vd. [33] çalışmasında Al_3Ti ve TiC oluşum sıcaklıkları aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir:

$$Ti\ (k) + Al\ (k) = Al_3Ti\ (k) \quad 616°C \tag{3.1}$$

$$Al\ (k) = Al\ (s) \quad 656°C \tag{3.2}$$

$$Ti\ (k) + Al\ (s) = Al_3Ti\ (k) \quad 666°C \tag{3.3}$$

$$3\ Al_3Ti\ (k) + Al_4C_3\ (k) = 3TiC\ (k) + 13\ Al\ (s) \quad 876°C \tag{3.4}$$

$$Al_3Ti\ (k) + C\ (k) = TiC\ (k) + Al\ (s) \quad 881\text{-}986°C \tag{3.5}$$

burada (k) katıyı ve (s) sıvıyı temsil etmektedir.

Al-Ti-C master alaşımlarında boyut, yüzey karakteristikleri, karbürlerin dağılımı ve Al_3Ti'un morfolojisi ve boyutu erime sıcaklığına ve diğer parametrelere bağlıdır. Al-Ti-C tane küçültücülerin tane küçültme verimleri yüzey

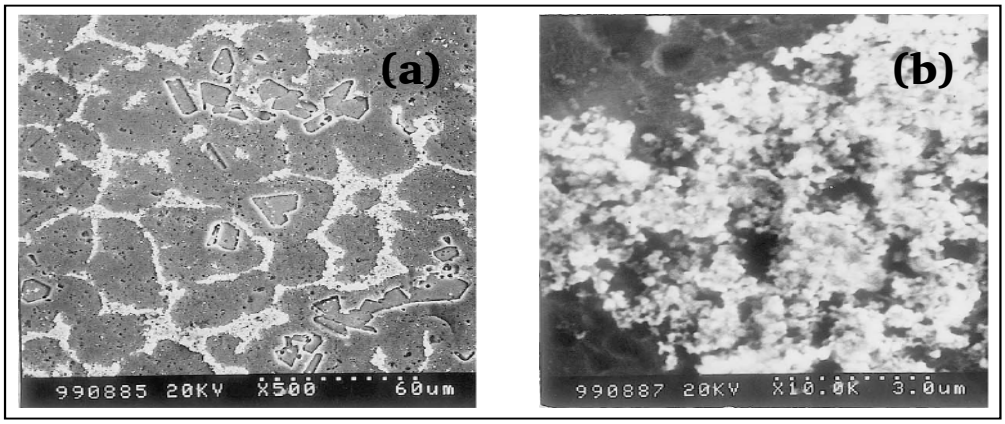
karakteristiklerine, boyuta ve karbürlerin dağılımına bağlı iken Al_3Ti'un morfolojisi ve boyutu tane küçültme verimi üzerinde önemli bir etken olmamaktadır [45].

Xiangfa vd. [46], Al-Ti-C tane küçültücülerin üretiminde karbürlerin yüzey karakteristikleri ve dağılımıyla birlikte Al_3Ti'ların morfoloji ve büyüklüğünün ergime sıcaklığı ve bekleme süresine bağlı olduğunu gösteren bir çalışma yapmıştır. Çalışmada Tablo 3.2'de deney koşulları verilen 3 tip tane küçültücü üretimi yapılmıştır.

Tablo 3.2 Farklı Al-Ti-C tane küçültücü üretiminde deney koşulları

Numune	Bileşim	Ergime Sıcaklığı (°C)	Bekleme süresi (dk.)
1	Al-6,2Ti-0,38C	890	25
2	Al-6,7Ti-0,44C	1210	25
3	Al-6,1Ti-0,42C	1210	3

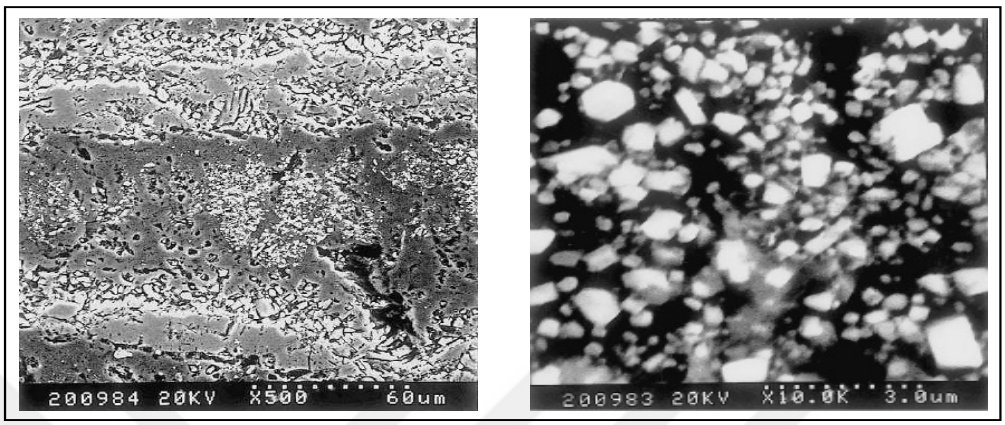
Al–6,2Ti–0,38C'ün (numune 1) mikroyapıları Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Al_3Ti parçacıkları -blok- gibi şekil almışlardır, bu durum düşük ergime sıcaklıkları ile bağlantılıdır. Karbürler Şekil 3.4 (b)'deki yüksek büyütmede α-Al tane sınırlarına yakın bir şekilde yığılmışlardır.



Şekil 3.4 Al–6,2Ti–0,38C tane küçültücünün SEM mikroyapıları [46]

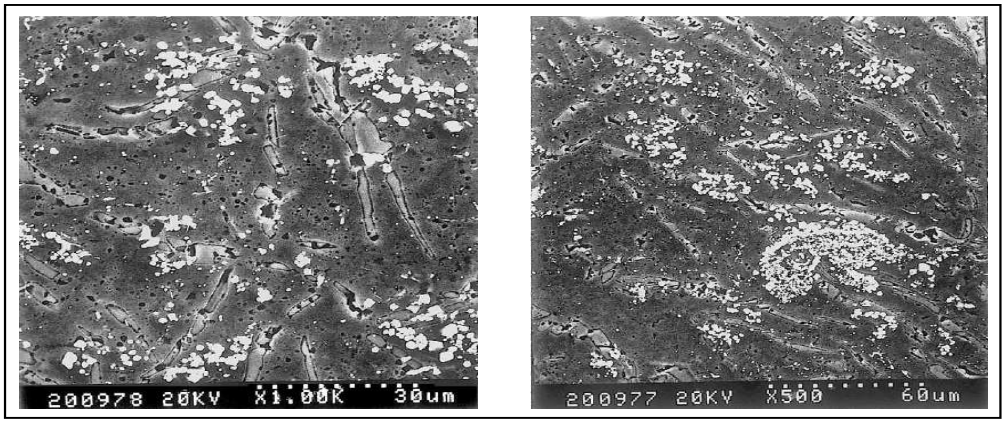
Al–6,7Ti–0,44C (numune 2) tane küçültücüsünün Şekil 3.5'deki mikroyapı görüntülerinde Al matrisi içerisinde çok büyük Al_3Ti plakaları mevcuttur, bu

durum daha yüksek ergime sıcaklıklarına ve uzun tutma sürelerine bağlıdır. TiC parçacıkları Al_3Ti tabakaları arasındaki tabaka gibi bölgeler arasında bulunmaktadır. Düzgün TiC parçacıklarının çoğu eş eksenlidir, yüzeyleri temiz ve düzenlidir.



Şekil 3.5 Al–6,7Ti–0,44C tane küçültücünün SEM mikroyapıları [46]

Al–6,1Ti–0,42C (numune3) tane küçültücüsünün Şekil 3.6'daki mikroyapı görüntülerinde ise iğne formunda Al_3Ti fazı ve alüminyum matris içerisinde dağılmış 0,2–0,8 μm arasında büyüklükte numune 2'deki morfoloji ve yüzey karakteristiğine sahip TiC partikülleri gözlenmiştir. Bu yapı yüksek sıcaklık ve düşük bekleme süresine bağlanmıştır.

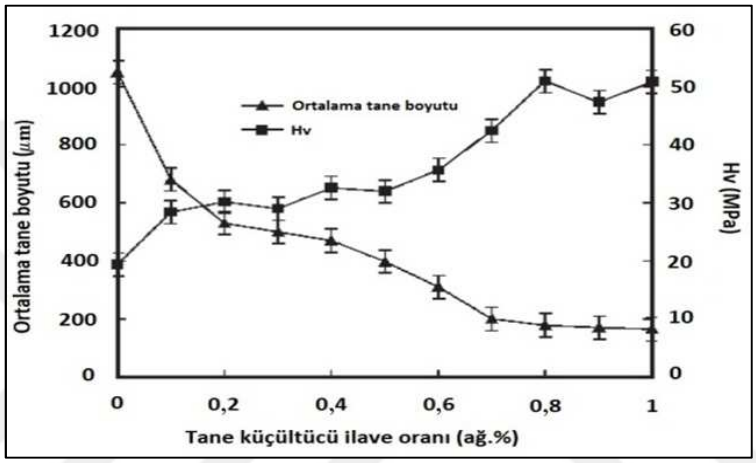


Şekil 3.6 Al–6,1Ti–0,42C tane küçültücünün SEM mikroyapıları [46]

Sonuç olarak ticari saf alüminyum ile yapılan tane küçültme performans testlerinde en iyi sonucu "numune 3" vermiştir. Al-Ti-C tane küçültücülerde

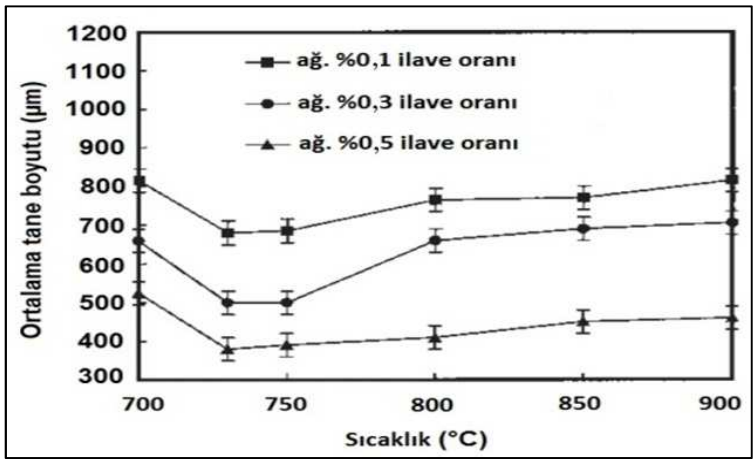
ergime sıcaklığı ve bekleme süresine bağlı olarak oluşan morfoloji ve yüzey karakteristikleri tane küçültme performansında etkin bir rol oynamaktadır [46].

Al-Ti-C tane küçültücülerin tane küçültme performansında ergiyik sıcaklığı, bekleme süresi ve ilave oranları etkilidir. Zhang vd. [47]'nin Al-5Ti-0,25C tane küçültücüyü artan ilave oranlarında, 5 dakika bekleme süresi ve 730°C sıcaklıkta ergiyiğe ilavesiyle birlikte Şekil 3.7'de görüldüğü gibi tane boyutu önemli oranda azalmıştır. Tane boyutunun azalmasıyla birlikte sertlik değerlerinde artış olmuştur.



Şekil 3.7 Saf alüminyuma farklı ilave oranlarında Al-5Ti-0,25C tane küçültücü ilavesiyle tane boyutu ve sertlik değişimi [47]

Aynı çalışmada performans testi için uygun sıcaklıklar açısından denemeler yapılmıştır. Ergiyik sıcaklığının 730°C altına indiği durumlarda Al_3Ti fazının Al ergiyiği içerisinde tamamen çözünemediği ve etkili büyüme sınırlama faktörü (GRF) için çözünen titanyum miktarının düşük olduğu belirtilmiştir. Buna bağlı olarak birçok TiC çekirdekleyicinin yeterli çekirdeklenme için itici güç olamayacağı bahsedilmiştir. 730-800°C arasındaki sıcaklıklarda ise yeterli miktarda çözünen titanyumun yüksek GRF değeri sağlayarak uygun miktarda TiC teşvik edilmesiyle birlikte ideal tane boyutuna ulaşılabileceği Şekil 3.8'de gösterilmiştir. 800°C üzerindeki sıcaklıklarda ise tane boyutu dereceli olarak kötüleşmeye başlayacaktır. Bunun sebebi TiC partiküllerinin kararsızlığı ve bir kısmının Al_4C_3'a dönüşümü olarak belirtilmiştir.



Şekil 3.8 Saf alüminyuma farklı sıcaklık değerlerinde Al-5Ti-0,25C tane küçültücü ilavesiyle tane boyutu değişimi [47]

Schneider vd. [48], AA8079 alaşımı üzerinde 2 kg/t ilave oranıyla Al-5Ti-0,25C ve Al-3Ti-1B ile karşılaştırmalı tane küçültme testi yapmıştır. Normal şartlar altında tane küçültme işleminden sonra tane boyutu kütük (billet) kenarlarında merkeze nazaran daha küçük olmaktadır. Bunun sebebi kenarlardaki termal soğumanın merkeze göre daha yüksek olmasıdır. Ancak deney sonucunda dikkat çekici bir şekilde, Al-Ti-B ile yapılan testte numune içerisinde pozisyona göre tane büyüklüğünün değiştiği gözlemlenirken, Al-Ti-C ile yapılan deney sonucunda tüm numune boyunca uniform olarak dağılım gözlenmiştir.

3.3 Al-Ti-C Tane Küçültücülerin Üretim Yöntemleri

Cibula'nın yoğun çalışmalarından itibaren alüminyum ve alaşımları için çok iyi bir çekirdekleyici olarak TiC bilinmektedir. 1980'li yılların ortalarında Banerji, yeterli miktarda TiC partikülleri içeren ve iyi tane küçültme performansı gösteren Al-Ti-C master alaşımı ürettiklerini raporlamıştır [49]. Yüzey kritik uygulamalarda artan kalite talebiyle birlikte, 1990'lı yıllardaki yoğun gelişmelerin sonucunda Al-3Ti-0,15C tane küçültücülerin kullanımı artmıştır. Bununla birlikte yüksek üretim sıcaklıkları sebebiyle enerji tüketimine bağlı olarak maliyetli oluşları bu tane küçültücülerin kullanım kapsamlarının genişlemesini sınırlamıştır [50].

3.3.1 Alüminyum Ergiyiği İçerisine Potasyum Titanyum Florür ve Karbon Karışımı İçeren Toz İlavesi ile Üretim Yöntemi

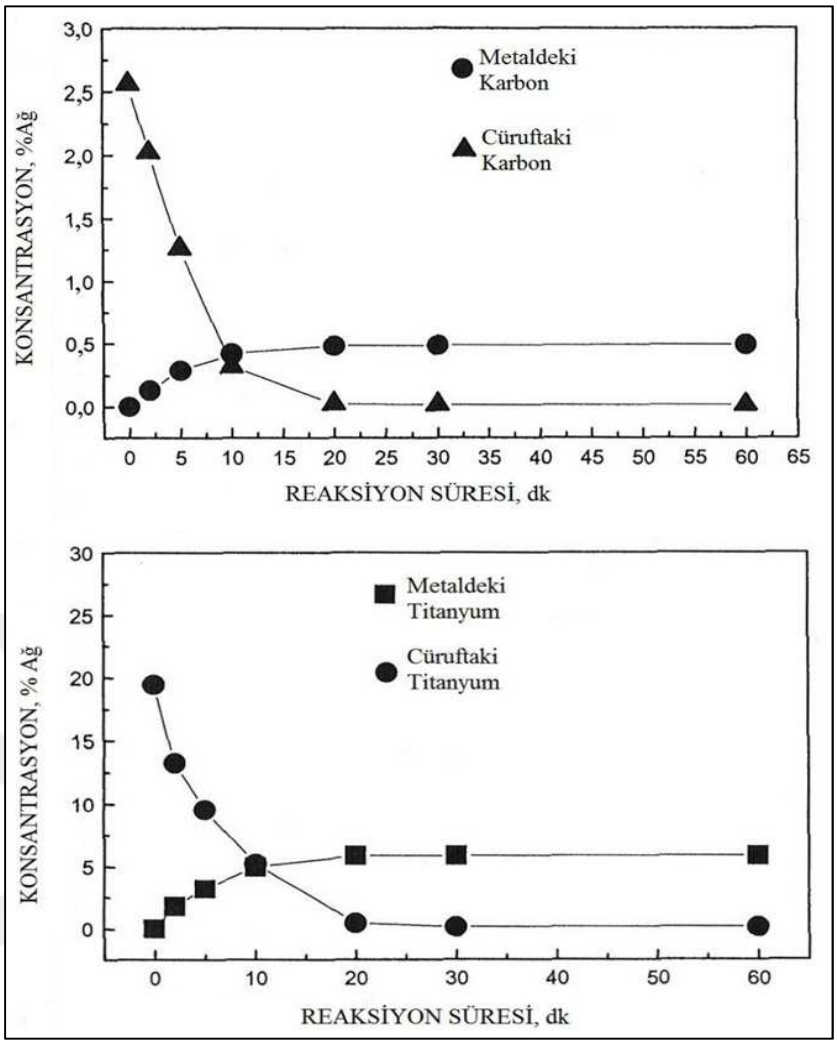
Zhang vd. [51] üzerine çalıştığı bu yöntem, karbon ile titanyum içeren florür tuzlarından (örneğin potasyum titanyum florür) oluşan karışımın, Al ergiyiği içerisinde oluşturduğu reaksiyonlardan elde dilen Al-Ti-C tane küçültücü üretimini içermektedir. Bu üretim yöntemiyle nispeten düşük reaksiyon sıcaklıklarında yüksek miktarlarda TiC sentezlenebilir.

Saf alüminyum öncelikle 850°C'ye ergitilir. Hafif karıştırma ile birlikte bu ergiyik içerisine karbon ve potasyum titanyum florürden oluşan toz karışımı belirli miktarda ilave edilir. Karıştırma yaklaşık olarak 60 dakika boyunca devam eder. Karıştırma işlemi bitiminde dökümden önce, ergiyik 850°C'de 5 dakika bekletilir. Cüruftaki ve alüminyum ergiyiğindeki faz değişimlerini incelemek için cüruftan ve ergiyikten bu 60 dakikalık karıştırma işlemi boyunca farklı reaksiyon zamanlarında kuvars tüp ile örnekler alınır. Alınan örnekler derhal soğuk suda sertleştirilir. Faz değişimleri X-Işını difraksiyon (XRD) makinesinde analiz edilir.

Ağırlıkça %6 titanyum ve %1 karbon karışımı ile 850°C'de elde edilen Al-Ti-C master alaşımının hazırlanması esnasında cüruftan ve ergiyikten alınan numunelerde titanyum ve karbon miktarının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi Şekil 3.9'da gözükmektedir [51]. Buna göre başlangıç aşamasında kuvvetli reaksiyonlar görülmektedir. 20 dakika sonunda reaksiyonlar yavaşlamış ve tamamlanma eğilimine girmiştir. Potasyum titanyum florür, alüminyum ve karbon ile 724°C ve 736°C'de eşitlik (3.6) ve (3.7)'deki gibi reaksiyona girmiş ve alüminyum matrisi içerisinde sırasıyla Al_3Ti ve TiC oluşumuna sebep olmuştur.

$$3K_2TiF_6 + 13Al \rightarrow 3KAlF_4 + K_3AlF_6 + 3Al_3Ti \quad (3.6)$$

$$K_2TiF_6 + 2C \rightarrow TiC + 2KF + CF_4\uparrow \quad (3.7)$$



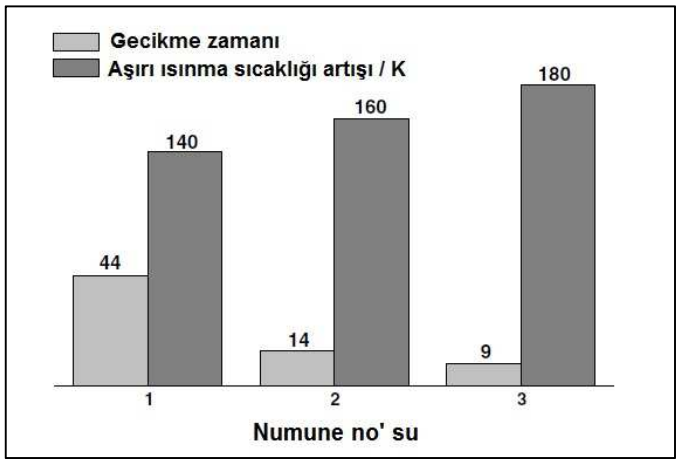
Şekil 3.9 Cüruftaki ve metaldeki titanyum ve karbon miktarının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi [51]

3.3.2 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS) Prosesiyle Üretim

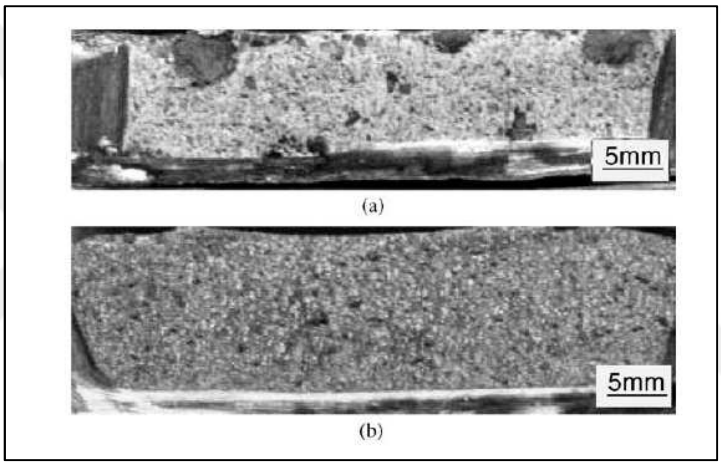
Al-Ti-C master alaşımı içerisinde TiC fazını elde etmede belirli zorluklar bulunmaktadır. 1000°C'ye kadar olan sıcaklıklarda karbonun alüminyum ergiyiği tarafından son derece düşük ıslatılabilirliği ve TiC partiküllerinin 900°C altındaki sıcaklıklarda termodinamik kararsızlığı tane küçültücünün yüksek sıcaklıklarda üretimini gerektirmektedir [52]. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), yüksek ısınma hızları (<106 K/s), saniyelerle ifade edilecek kısa reaksiyon süreleri ve yüksek reaksiyon sıcaklıkları ile karakterize edilen alternatif bir yöntemdir. Bir diğer adı yanma sentezi olan bu yöntem, ilk ısının verilmesiyle

birlikte başlangıç karışımının, reaksiyonun ekzotermik ısısıyla ürüne dönüşmesi prensibine dayanmaktadır [53]. Başlıca avantajları olarak reaksiyonun kendinden ilerleme özelliği ve hızlı gerçekleşmesi sebebiyle düşük enerji gereksinimi, yüksek verimli olması, yüksek saflıkta ürünler ortaya çıkarması ve sentezlenen ürünlerin yapı ve özellik kontrolü sunabilmesi gösterilebilir [53], [54].

Li vd. [54] Al-Ti-C tane küçültücülerinin SHS yöntemi ile üretimi üzerine yaptığı çalışmada, Ti (%97,9 saflık, ≤160 μm) ve C (%99,7 saflık, ≤0,15 μm) tozları karışımı alüminyum folyoya sarılmış ve 1000°C sıcaklıkta ön ısıtılmış direnç fırınında %99,5 saflıktaki ticari alüminyum ergiyiği içerisine eklenmiştir. Deneyler flakssız (no:1), Na_3AlF_6 flaksı (no:2) ve $K_{1-3}AlF_6$ flaksı (no:3) kullanılarak yapılmıştır. Karışım tozların alüminyum ergiyiğine eklenmesinden SHS reaksiyonu başlayana kadar geçen süreye "gecikme zamanı", SHS reaksiyonu esnasında ulaşılan en yüksek sıcaklığa "aşırı ısınma sıcaklığı" şeklinde adlandırma yapılarak tüm sıcaklıklarda ölçüm yapılmıştır. Ti ve C tozlarından oluşan karışım ergiyiğe atılır atılmaz kısa bir gecikme süresinden sonra parlama ve kıvılcımla birlikte yanma (combustion) oluşarak SHS reaksiyonu gerçekleşmiştir. SHS reaksiyonu tamamlandıktan sonra ergiyik karıştırılmış, 5 dakika beklenmiş, ardından cüruf temizlenerek bölmeli dökme demir kalıba dökümü yapılmıştır. Son olarak numuneler mikroyapı analizine tabi tutulmuştur. Şekil 3.10'da görüleceği üzere en uzun gecikme zamanı ve en az aşırı ısınma sıcaklığı flaks eklemesi yapılmayan numune 1'e ait olmuştur. Bu numunenin makroyapısı Şekil 3.11 (a)'da incelendiğinde homojen olmayan görüntü ve SHS reaksiyonunun tamamlanmadığını gösteren ve muhtemelen başlangıç tozlarının artıklarını içeren siyah kalıntıların olduğu gözlenmiştir. 2 ve 3 numaralı flaks eklemesi yapılan numunelerde gecikme zamanı 3-5 kat daha azalmış ve aşırı ısınma sıcaklığı 20-40 K^{-1} artmıştır. Bu iki numunenin makroyapısı incelendiğinde ise kalıntı gözlenmemiş ve homojen olarak gri renkli görülmüştür. 2 numaralı numunenin makroyapısı Şekil 3.11 (b)'de görülmektedir.



Şekil 3.10 SHS reaksiyonu için gerçekleşen gecikme zamanı ve aşırı ısınma sıcaklığı artışı [54]



Şekil 3.11 Tane küçültücünün makroyapısı (a) numune 1; flaks ilavesi yapılmamış (b) numune 2; Na_3AlF_6 flaks ilavesi yapılmış [54]

Tablo 3.3'te görüleceği üzere numune 1'de düşük Ti varlığında, karbon miktarı TiC oluşturmak için fazla gelmiştir (TiC için Ti:C ağırlık oranı 4:1 olmalıdır). Numune 2 ve 3'teki yüksek TiC miktarının ise flaks ilavesiyle birlikte artan SHS reaksiyon şiddetine bağlı olduğu açıkça görülmektedir.

Tablo 3.3 Tane küçültücü numunelerinin kimyasal bileşimi ve %ağ. TiC içeriği [54]

Numune	Flaks ismi	Ti	C	TiC
1	flaks ilavesiz	3,0	2,7	3,75
2	Na_3AlF_6	10,6	2,4	12,0
3	$K_{1-3}AlF_6$	10,0	2,5	12,5

3.3.3 Toz Metalurjisi Tekniği ile Tane Küçültücü Üretimi

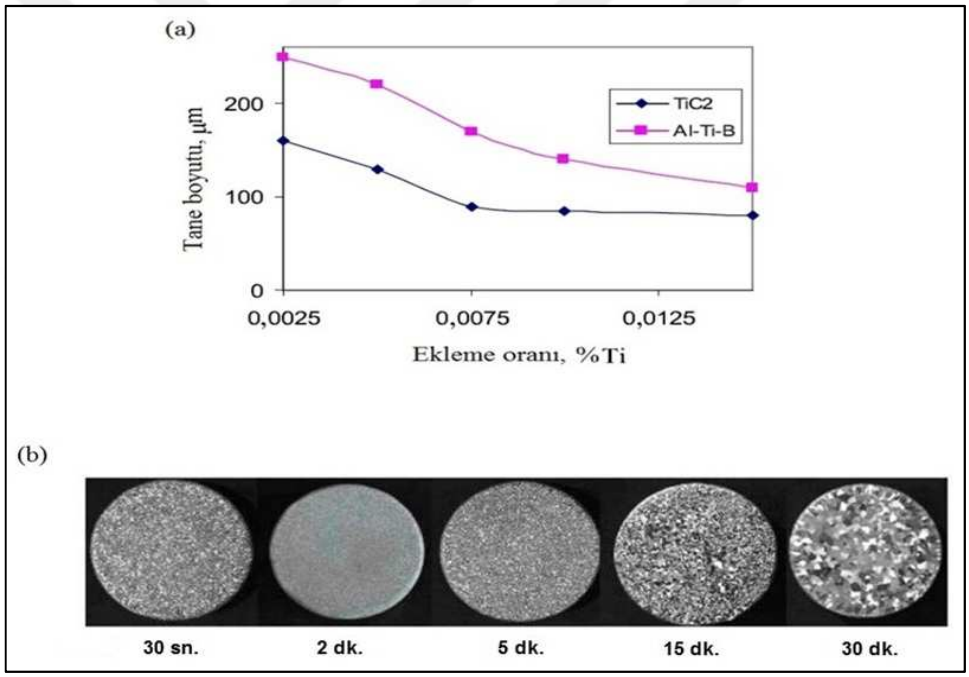
Bu yöntem kullanılarak yapılan örnek tane küçültücü üretimi M.Omran'a ait çalışmada [55] yer almaktadır. Omran toz metalurjisi tekniğini kullanarak ortalama büyüklüğü 59 μm olan alüminyum tozu ve ortalama büyüklüğü 10 μm olan TiC tozu karışımıyla tane küçültücü üretimini Tablo 3.4'te verilen bileşime göre gerçekleştirmiştir. Ağırlıkça sırasıyla %3,75, %5, %6,25 ve %7,5 TiC içeren toz karışım öncelikle silindir formda polietilen yatay karışım makinesinde 150 rpm devir hızında 6 saat boyunca Al_2O_3 topları yardımıyla karıştırılmış ve daha sonra elde edilen numuneler 2 saat boyunca 450°C'de argon atmosferli tüp fırında sinterlenmiştir. Ağırlıkça %7,5 TiC içeren numunenin XRD sonuçları incelendiğinde yapıda alüminyum matris içerisinde sadece homojen dağılmış TiC partikülleri gözlenmiştir. Al tozları ve TiC tozları arasındaki 6 saatlik karıştırmaya rağmen herhangi bir reaksiyon veya faz dönüşümü gözlenmemiştir.

Tablo 3.4 Hazırlanan Al-Ti-C tane küçültücü numunelerin bileşimi [55]

Numune	%Ti	%C	%TiC	%Al
TiC 1	3	0,75	3,75	Kalan miktar
TiC 2	4	1	5	Kalan miktar
TiC 3	5	1,25	6,25	Kalan miktar
TiC 4	6	1,5	7,5	Kalan miktar

Hazırlanan tane küçültücülerin performansını ölçümlemek için %99,7 saflıkta alüminyum, silisyum karbür potaya konulmuş ve dikey örtülü fırına yerleştirilerek 720°C'de ergitilmiştir. Daha sonra pota dışarı alınmış ve yüzeydeki oksitler alınmıştır. Gerekli miktardaki tane küçültücü ergiyik alüminyuma ilave edilmiş ve grafit çubuk yardımıyla 10 sn. karıştırılmıştır. Pota, sıcaklığını korumak için tekrar fırına geri koyulmuş ve ayrı ayrı numuneler olacak şekilde 30 sn., 2 dk., 5 dk., 15 dk., ve 30 dk. bekletilmiştir. Bekleme sonunda numuneler fırından dışarı alınmış ve kalıba dökülmüştür. Katılaşma tamamlandıktan sonra numunelere su verilerek sertleştirme sağlanmış, kurutulmuş ve dağlanarak mikroskobik incelemeleri yapılmıştır.

Deneyler neticesinde Şekil 3.12'de görüleceği üzere 720°C sıcaklıkta 2 dakika bekleme süresinde ve ağırlıkça Ti oranı %0,01'e karşılık gelecek şekilde tane küçültücü eklenen numune en iyi performansı göstermiştir. Bu numunenin sonuçları aynı miktarda ve koşullarda Al-Ti-B tane küçültücüsü ile yapılan performans testi ile karşılaştırılmıştır. Deneyler göstermiştir ki artan Ti oranı ile birlikte tane boyutu, her iki tane küçültücü ile yapılan testlerde düşme eğilimi göstermiştir. Bunun sebebi çekirdekleyici yüzeylerin artması olarak gösterilebilir [55]. Toz metalurjisi ile üretimde katı durumda tane küçültücü üretim yapılmasından ötürü matris ile takviye faz (TiC) arasındaki reaksiyon minumuma inmekte böylece yüksek hacim oranında takviye kullanımı mümkün olmaktadır. Ancak toz metalürjik yöntem ile üretimin pahalı olması en büyük dezavantajıdır [56].



Şekil 3.12 (a) Titanyum ekleme oranının saf alüminyumun Al-Ti-C ve Al-Ti-B ile tane küçültme işlemine etkisi (b) Farklı bekleme sürelerinde Al-Ti-C tane küçültücünün performans etkisi [55]

3.3.4 Elementel Karbon ile Al-Ti-C Tane Küçültücü Üretimi

Elementel karbon ile kompozit üretimi yönteminin temel amacı, en az iki farklı malzemenin bir araya gelerek bir ara yüzey oluşturacak şekilde farklı özellikleri

taşıyan kompozit malzeme elde edilmesini sağlamaktır. Bilindiği gibi kompozit malzeme matris ve takviye fazı olmak üzere iki ana bölümden oluşmaktadır. Genel olarak matris malzemesi sünek, hafif ve düşük mekanik özellikte iken, takviye fazı ise sert, rijit, yüksek dayanımlı tok ve hafiftir. Takviye fazı olarak kararlı karbürler, oksitler, nitrürler silikatlar ve borürler kullanılmaktadır.

Kerti 1998 yılındaki çalışmasında [56] Al-Ti alaşımına dışarıdan elementel karbon ilavesi ile alüminyum matris içerisinde TiC partiküllerinin oluşturulabileceğini belirtmiştir. Yöntemin uygulanmasında üretim sıcaklığının tespiti önemlidir. Kerti'ye göre Al+Ti alaşımının ergitme işlemi Al_3Ti fazının tamamen çözünmesi için 1000°C'den yüksek sıcaklıklarda ve yaklaşık 30 dakika bekleme süresinde yapılmalıdır. Buna ek olarak TiC oluşumunu sağlamak üzere karbon için alüminyum tarafından hem temas açısı hemde ıslatılabilirlik açısından uygun koşulların 1100°C ve üzerindeki sıcaklıklarda oluştuğunu ifade etmiştir.

Bu kapsamda Kerti deneysel çalışmasında TiC takviyeli alüminyum matrisli kompozit üretimi için; Al+%6Ti master alaşımı, ticari saf AA1080 alüminyum ve elementel karbon kullanmıştır. Farklı oranlarda alaşımlar (%4, %5, %6) oluşturacak şekilde Al+%6Ti master alaşımı ile saf alüminyumun ergitme işlemi 1200°C sıcaklıkta 30 dakika bekleme süresinde grafit potada gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ortalama tane boyutu 10-20 μm olan elementel karbon tozları nemi uçurulmak için 850°C'de 1 saat ön ısıtılıp alüminyum folyoya sarılarak ergiyik içerisine ilave edilmiştir. İlave işleminden sonra titanyum ile elementel karbon arasındaki reaksiyonun tamamlanması için uygun sıcaklıklarda yeterli süre bekleme gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklar, artık karbon ilave oranları ve bekleme sürelerinin yapıdaki faz dönüşümlerine etkisini incelemek üzere elementel karbon ilavesi Tablo 3.5'te belirtilen deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.5 Elementel karbon ilavesi ile gerçekleştirilen deney şartları [56]

Numune	Bileşim	Fazla C (%ağ.)	Karbon ilave Sıcaklığı (°C)	İlave sonrası Bekleme süresi (dak.)
1	Al+%4Ti	20	1200	15
2	Al+%4Ti	30	1200	15
3	Al+%4Ti	30	1300	15
4	Al+%5Ti	20	1300	15
5	Al+%5Ti	30	1300	5
6	Al+%5Ti	30	1300	15
7	Al+%6Ti	30	1300	15

Deney sonucunda 3, 6 ve 7 No.lu numunelerdeki Al+%4Ti, Al+%5Ti ve Al+%6Ti alaşımlarının her üçü içinde 1300°C sıcaklık, %30 fazla karbon ilavesi ve 15 dakika bekleme süresinde kullanılan karbonun sıvı tarafından ıslatılabildiği ve Al_3Ti fazının tamamen yok olarak TiC fazına dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu numunelerde TiC çözelti durumundaki titanyum ve çözelti durumundaki karbon arasındaki reaksiyonlarla oluşmuştur. Diğer numunelerde bekleme süresi veya sıcaklık veya artık karbon oranı açısından gerekli şartlar sağlanmadığı için TiC oluşumunun tamamlanamadığı ve yapı içerisinde TiC yanısıra Al_3Ti fazlarınında bulunduğu ifade edilmiştir.

3.4 Tane Küçültücülerin Kullanım Alanları

Ticari olarak kullanılan tane küçültücüler üç ana başlık altında toplanabilir: Al-Ti, Al-Ti-B ve Al-Ti-C. Tane küçültücüler endüstriyel olarak farklı alanlarda kullanılmaktadır. Havacılık, otomobil ve denizcilik endüstrisinde uygulama alanları mevcuttur. Örneğin, otomobil, havacılık ve denizcilik sektörlerinde kullanılan önemli bir malzeme olan A356 alaşımının mekanik özellikleri tane küçültücüler kullanılarak arttırılmaktadır [25]. Benzer bir şekilde Al-%3Ti-%0,15C içeren tane küçültücüler havacılık alanında 7XXX alaşımlarında kullanılmaktadır. Tane küçültücüler ayrıca litografik ve folyo alaşım uygulamalarında da kullanılmaktadır [48].

Endüstride kullanılan Al-Ti-C ve Al-Ti-B tane küçültücüler karşılaştırıldığında, Al-Ti-C tane küçültücülerin daha avantajlı oldukları anlaşılmaktadır. Al-Ti-B tane küçültücüler Al-Ti-C'den daha fazla kirletici etken içermektedir [48],[57]. Verim açısından önemli bir dezavantajının olmaması ve daha az olumsuz yönde etkileyici bileşen açığa çıkarmasından dolayı Al-Ti-C tane küçültücülerin hazırlanması, mikroyapıları ve performansı ile ilgili Al-Ti-B tane küçültücülere göre daha fazla önem verilmiştir [57].

Tane küçültücülerin bu tezde deneysel çalışmalara konu olan haddelenebilir (wrought) alüminyum alaşımları sektöründe kullanımına yönelik özet bilgiler 3.4.1, 3.4.2 ve 3.4.3 alt bölümlerinde verilmiştir [50].

3.4.1 İkiz Merdane Döküm Tekniğinde Kullanım

İkiz merdane döküm tekniğinde yoğun TiB_2 partikülleri düşük akış hızlarında çökelmeye meyilli olduğu için genellikle düşük bor içerikli tane küçültücüler kullanılır. Al-Ti-C tane küçültücüler daha az partikül topaklanması, düşük kimyasal ayrışma, yüksek hızlarda ince tane boyutu gibi avantajlar sunabilir.

3.4.2 Ekstrüzyon Kütüklerinde Kullanım

Bu alanda tane küçültücülerin daha çok 6xxx alaşımlarındakullanımına rastlanır. Direk soğutmalı döküm prosesinde çoğunlukla Al-5Ti-1B kullanılır. Bazen Al-3Ti-1B'da kullanılır. Kütük kesiti boyunca tane boyutunda kararlılık sağlaması, ekstrüzyon esnasında gelişmiş yüzey tesviyesi olanağından ötürü Al-Ti-C tane küçültücüde kullanılabilir.

3.4.3 Hadde Yassı Kütükte Kullanım

1xxx kütük: Tane küçültücü son uygulamaya göre kullanılır. Bir kısım 1xxx alaşımı yüzey kritik sınıfına girmektedir.

2xxx kütük: Başlıca kullanılan tane küçültücüler Al-5Ti-1B ve Al-3Ti-1B'dur.

3xxx kütük: Başlıca kullanılan tane küçültücüler Al-5Ti-1B ve Al-3Ti-1B'dur. Al-Ti-C tane küçültücüler Mn varlığından ötürü bozulma (poisoning) olacağı düşünülerek kullanılmaz.

4xxx kütük: Başlıca kullanılan tane küçültücüler Al-5Ti-1B ve Al-3Ti-1B'dur.

5xxx kütük: Al-Ti-B tane küçültücü kullanımı hakimdir. Ancak magnezyum oksit oluşumu açısından olumsuz etkisi görülmediğinden Al-Ti-C kullanımı da giderek artmaktadır. Al-Ti-C tane küçültücülerin daha az kimyasal ayrışma açısından avantajları vardır.

6xxx kütük: Başlıca kullanılan tane küçültücüler Al-5Ti-1B ve Al-3Ti-1B'dur. Ancak bölüm 3.4.2'de ekstrüzyon kütüklerinde bahsedilen avantajlarından ötürü Al-Ti-C kullanımı yaygınlaşabilir.

7xxx kütük: Al-Ti-C tane küçültücülerin en çok kullanım alanı bulduğu alaşımlardır [50]. Çünkü bu alaşımda örnek olarak küçük miktardaki Zr varlığı bile Al-Ti-B tane küçültücülerin katılaşmadan sonra iri ve tümüyle kolonsal tane yapısını inceltmeye yeterli olmamaktadır. Bunun başlıca sebebi; α-Al ergiyiğindeki heterojen çekirdeklenmeyi sağlayacak TiB_2 partiküllerinin, Al-Zr ergiyiğindeki TiB_2 esaslı yüzey üzerinde Ti_2Zr bileşiminin oluşumuna bağlı olarak yetersiz hale gelmesidir [5]. Al-Ti-C tane küçültücü kullanımında ise Al_3Ti ve TiC fazının ergiyikte birlikte bulunması durumunda Zr elementi tercihen Al_3Ti fazıyla reaksiyona girerek tane küçültme performansına etkide bulunmaz [42].

4
Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada ağırlıkça farklı Ti:C oranlarında Al-Ti-C tane küçültücüler, elementel karbon ilavesi yöntemi ile üretilmiştir. Tane küçültücüler SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu)-EDS (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) analizi yöntemiyle incelenmiştir. Üretilen tane küçültücülerin ticari saf alüminyumda (AA1080) tane küçültme performansı Alcoa Cold Finger (ACF) test metodu dahilinde gerçekleştirilmiş, en iyi performans gösteren tane küçültücü ile AA6063, AA7075 haddelenebilir (wrought) alaşımlarında da performans testleri gerçekleştirilmiştir. Performans testlerinin sonuçlarının etkili olup olmadığı makro ve mikroyapısal olarak incelenmiştir.

4.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneylerde Al-Ti-C tane küçültücü üretimi için; Seydişehir Eti Alüminyumdan tedarik edilen ticari saf alüminyum (AA1080), Al-%10Ti master alaşımı ve tane boyutu 10–20 μm olan Elftex Cabot karbon tozu kullanılmıştır. AA1080 ve Al-%10Ti alaşımının kimyasal içerikleri Tablo 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir. Performans testleri için ticari saf alüminyum ve Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'te kimyasal içerikleri verilen AA6063 ve AA7075 alaşımları kullanılmıştır.

Tablo 4.1 Deneylerde kullanılan ticari saf alüminyumun kimyasal içeriği [12]

Alaşım	%Al	%Fe	%Si	%Cu	%Ti	%Zn	Diğerleri
AA 1080	99,80	0,15	0,10	0,03	0,02	0,03	0,10

Tablo 4.2 Deneylerde kullanılan Al-%10Ti alaşımının kimyasal içeriği [12]

Alaşım	%Ti	%Fe	%Si	%Al
Al-%10Ti*	9,947	0,179	0,126	Diğer
Al-%10Ti**	11,80			88,18

* Firmadan gelen analiz sonuçları ** İstanbul Teknik Üniversitesi analiz sonuçları

Tablo 4.3 Deneylerde kullanılan AA6063 alaşımı kimyasal içeriği [58]

Alaşım	Al	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Diğer
AA6063	kalan	0,35	0,2-0,6	0,1	0,1	0,45-0,9	0,1	0,1	0,10	0,15

Tablo 4.4 Deneylerde kullanılan AA7075 alaşımı kimyasal içeriği [58]

Alaşım	Al	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Diğer
AA7075	kalan	0,5	0,4	1,2 - 2	0,3	2,1-2,9	5,1-6,1	0,18-0,28	0,20	0,15

Ergitme işlemleri grafit potada gerçekleştirilmiştir. Grafit çubuk ile karıştırma gerçekleştirilmiştir. Pota ve grafit çubuk ergiyik metalin empüritelerden korunması amacıyla her bir döküm için bor nitrür ile kaplanmıştır. Metalografik incelemeler için 60-120-180-240-600-800-1000-1200 meshlik SiC zımpara kullanılmış, 0,05 μm boyutlu alumina pasta ve 3 μm boyutlu Struers elmas pasta ile parlatma yapılmıştır. Makroyapı ve tane boyutu ölçümleri için çeşitli dağlayıcılar kullanılmıştır.

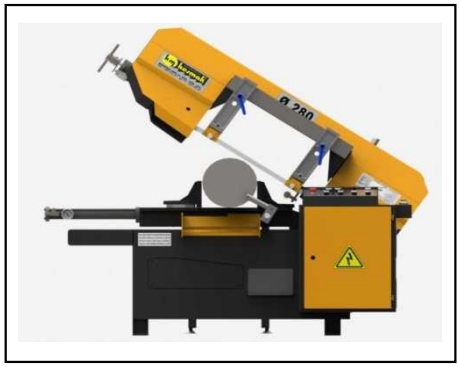
4.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Tane küçültücü bileşiminin ayarlanmasında, saf alüminyum, master alaşım ve karbon tozu ağırlığının hassas ölçümünde Şekil 4.1'deki hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 4.1 AND hassas terazi

Külçe alaşımların kesimi için Şekil 4.2'deki şerit testere kullanılmıştır.



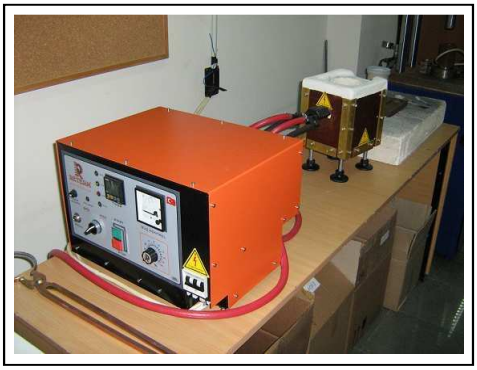
Şekil 4.2 Şerit testere

Master alaşımı, tane küçültücü ve performans numunelerinin kesimi için Şekil 4.3'deki disk testere kullanılmıştır.



Şekil 4.3 Disk testere

Ergitme işlemleri için Şekil 4.4'deki Reterm marka indüksiyon fırını kullanılmıştır.



Şekil 4.4 İndüksiyon fırını

Tane küçültücü numunelerinin dökümü için Şekil 4.5'deki dereceli metal kalıp kullanılmıştır.



Şekil 4.5 Tane küçültücü üretimi için kullanılan dereceli kalıp

Performans dökümleri için kullanılan alçı kalıbın (Alcoa Cold Finger test düzeneği) ön ısıtması için Şekil 4.6'daki Protherm marka ısıl işlem fırını kullanılmıştır.



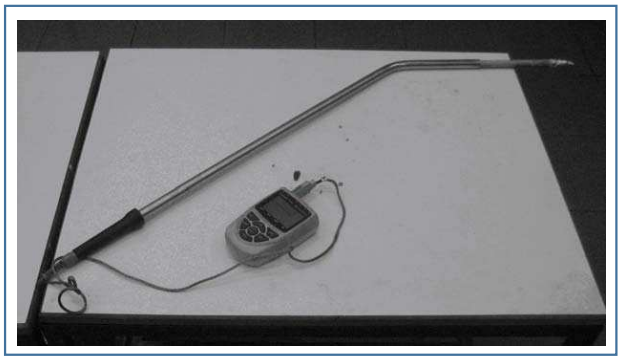
Şekil 4.6 Isıl işlem fırını

Ergitme işlemleri için Şekil 4.7'deki bor nitrür kaplı grafit pota kullanılmıştır.



Şekil 4.7 Bor nitrür kaplı grafit pota

Sıcaklık ölçümleri için ±3 toleransla ölçüm yapan Şekil 4.8'deki Ahlborn marka Almemo 2490 tipi sıcaklık ölçer kullanılmıştır.



Şekil 4.8 Sıcaklık ölçer

Elementel karbonun nem giderme işlemi için Şekil 4.9'daki Binder markalı etüv fırın kullanılmıştır.



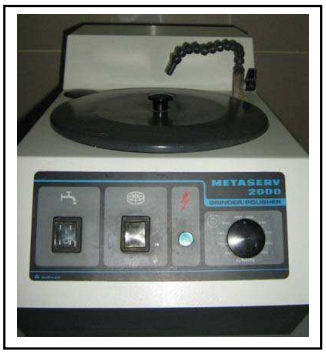
Şekil 4.9 Etüv fırın

Performans numunelerinin dökümü için alçı kalıp ve bakır soğutma ünitesinden oluşan Şekil 4.10'daki Alcoa Cold Finger test düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 4.10 Alcoa Cold Finger test düzeneği

Metalografik incelemeler için Şekil 4.11'deki Buehler Metaserv markalı zımpara ve parlatma cihazları kullanılmıştır.



Şekil 4.11 Dönel tablalı zımpara ve parlatma cihazı

Makro görüntüler için Nikon marka dijital fotoğraf makinası kullanılmıştır.

Tane boyutu ölçümleri için Şekil 4.12'deki Leica marka optik mikroskop kullanılmıştır.



Şekil 4.12 Optik mikroskop

Mikroyapı incelemeleri için Şekil 4.13'deki JEOL JSM 5410 LV ve JEOL JSM 7000F marka ve model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 4.13 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

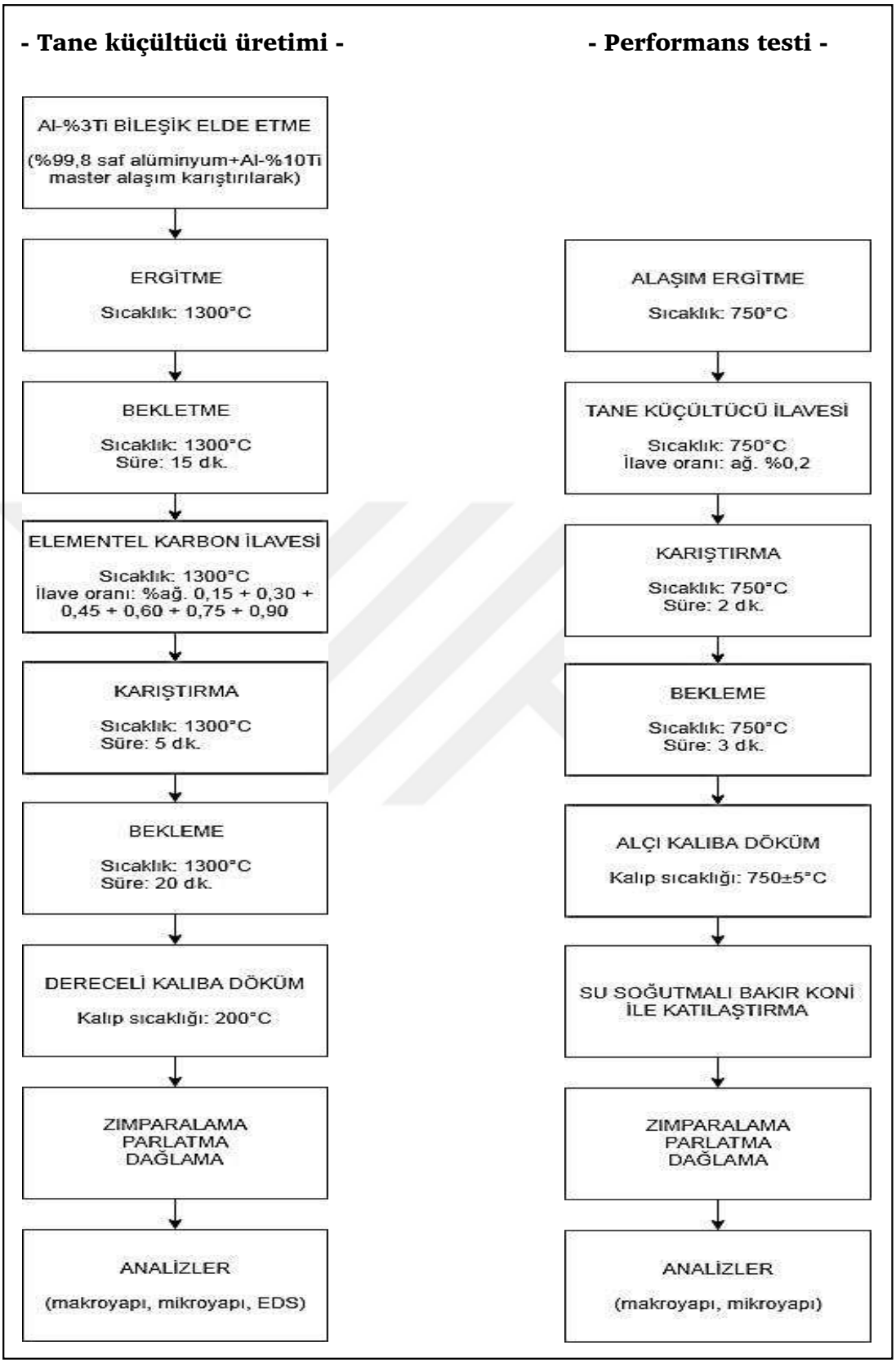
4.3 Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalar üç aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada yapısında iğnesel formda Al_3Ti ve takviye fazı olarak çekirdekleyici görevi görecek TiC bulunan tane küçültücülerin in-situ üretimi hedeflenmiştir. Bunun için öncelikle saf alüminyum ve titanyum içeren Al-%10Ti master alaşımı toplam ağırlık bakımından %3Ti oluşturacak şekilde şarj elde edilerek birlikte ergitilmiştir. Ardından uygun bekleme süresinden sonra ağırlıkça %0-0,90 aralığında 7 adet numune elde edecek şekilde kontrollü elementel karbon ilavesi yapılmıştır. Burada amaç titanyum ile karbon arasındaki reaksiyon neticesinde çekirdekleyici partikül oluşumudur. Sıcaklık, bekleme ve karıştırma süreleri karbonun alüminyum tarafından ıslatılabilirliğini sağlayarak TiC oluşumu ve iğnesel formda Al_3Ti fazı elde edilmesini temin edecek değerlerde seçilmiştir. Son olarak ergiyiğin dereceli metal kalıba dökümü yapılıp çıkan numunelerin zımparalama, parlatma, dağlama işlemlerine müteakip makroyapı, mikroyapı ve EDS analizleri yapılmıştır.

İkinci aşamada ise ilk aşamada üretilen tane küçültücülerin belirlenen alaşımlara ilavesiyle performans testleri gerçekleştirilmiştir. Performans testlerinde yaklaşık 400-500 g arasında şarjlar oluşturulmuş, tane küçültücüler %0,2 oranında 750°C'de ilave edilmiştir. Heterojen çekirdeklenme kapsamında tane küçültme işlemine olanak veren karıştırma ve bekleme sürelerinden sonra Alcoa Cold Finger (ACF) test prosedürüne uygun olarak döküm yapılarak katılaştırma işlemi uygulanmıştır.

Üçüncü ve son aşamada ise tane küçültme işlemi uygulanan alaşımlara zımparalama, parlatma, dağlama işlemleri uygulanmıştır. Makroyapı ve mikroyapı analizleri ile deneyler tamamlanmıştır.

Bu çalışmada tane küçültücü üretimi için elementel karbon ilavesi yöntemi, performans testi için ise Alcoa Cold Finger test yöntemi Şekil 4.14'deki akış şemasına göre hazırlanmıştır.



Şekil 4.14 Tane küçültücü üretimi ve performans testi akış şemaları

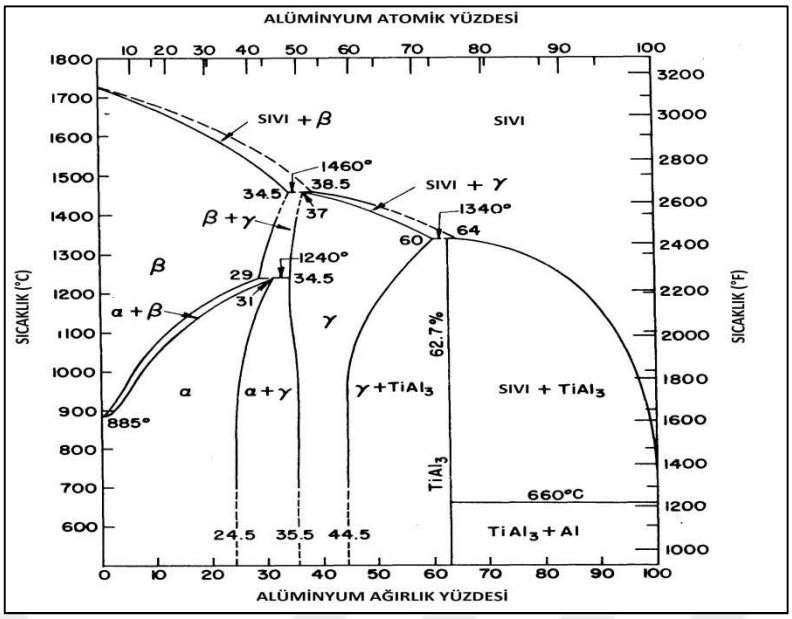
4.3.1 Tane Küçültücülerin Üretimi

Tane küçültücülerin üretiminde elementel karbon ilavesi yöntemi seçilmiştir. Titanyum oranı tüm tane küçültücüler için ağırlıkça %3 oranında sabit tutulmuş, karbon ise ağırlıkça %0-0,90 aralığında değişen oranlarda katılmıştır. Tane küçültücü üretiminde ağırlıkça oranlar Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5 Tane küçültücü üretiminde ağırlıkça oranlar

Bileşim No	Bileşim	Al - %10Ti Miktarı	Saf Alüminyum Miktarı (gr)	Toz Karbon Miktarı (gr)
1	Al-%3Ti	97,50	228	0
2	Al-%3Ti-%0,15C	107,00	248	0,53
3	Al-%3Ti-%0,30C	111,12	259	1,11
4	Al-%3Ti-%0,45C	110,60	256,42	1,65
5	Al-%3Ti-%0,60C	111,05	256,92	2,22
6	Al-%3Ti-%0,75C	115,43	266,45	2,88
7	Al-%3Ti-%0,90C	108,97	251	3,27

Bor nitrür kaplı grafit pota, tane küçültücü dereceli döküm kalıbı ve folyo kaplı karbon tozu 200°C sıcaklıkta 1 saat boyunca ön ısıtmaya tabi tutulmuştur. Ticari saf alüminyum ve Al-%10Ti master alaşımı 1300°C sıcaklığa kadar birlikte ergitilmişlerdir. Ticari saf alüminyum ve Al-%10Ti master alaşımının 1300°C sıcaklığa çıkarılmasının amacı Al_3Ti fazının tamamen çözünmesine imkan vermektir. Bu durum Şekil 4.15'deki Al-Ti faz diyagramından tespit edilmektedir.



Şekil 4.15 Al-Ti faz diyagramı [59]

1300°C sıcaklıkta ergiyik 15 dakika boyunca sabit tutulmuş ve bu süre sonunda folyoya sarılı karbon tozu ergiyiğe atılmış, 5 dakika boyunca karıştırma çubuğu ile yavaşça karıştırılmış (karbonsuz tane küçültücüde karıştırma işlemi yapılmamıştır), 5 dakika bitiminde karıştırma bitirilerek yine aynı sıcaklıkta (1300°C) 20 dakika beklemeye geçilmiştir. Bu bekleme süresinin amacı karbon ilavesinden sonra titanyum ile karbon arasındaki reaksiyonun gerçekleşerek TiC partiküllerini oluşturmaktır [56]. Bekleme süresi sonunda Şekil 4.16'da görülen 200°C sıcaklıktaki dereceli kalıba döküm yapılmıştır.



Şekil 4.16 Ergitme işlemleri ve dereceli kalıba döküm

Tane küçültücü üretimi deney parametreleri Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.6 Tane küçültücü üretiminde deney koşulları

No	Bileşim	Ergitme ve karbon ilave sıcaklığı (°C)	Karbon ilavesinden önce bekleme süresi (dk.)	Karbon ilavesinden sonra karıştırma süresi (dk.)	Karıştırma süresinden sonra bekleme süresi (dk.)	Döküm sıcaklığı (°C)
1	Al-%3Ti	1300	15	0*	20	1300
2	Al-%3Ti-%0,15C	1300	15	5	20	1300
3	Al-%3Ti-%0,30C	1300	15	5	20	1300
4	Al-%3Ti-%0,45C	1300	15	5	20	1300
5	Al-%3Ti-%0,60C	1300	15	5	20	1300
6	Al-%3Ti-%0,75C	1300	15	5	20	1300
7	Al-%3Ti-%0,90C	1300	15	5	20	1300

* karbon ilavesi yapılmadığı için karıştırma yapılmamıştır

4.3.2 Performans Testleri

Performans testleri ticari saf alüminyum, AA6063 ve AA7075 alaşımlarının üçüne de aynı yöntem ve parametrelerle uygulanmıştır. Ticari saf alüminyumda, üretilen tüm tane küçültücüler ile performans testi yapılmıştır. AA6063 ve AA7075 alaşımlarında ise yalnızca ticari saf alüminyumda en iyi tane küçültme performansının elde edildiği tane küçültücü ile performans testi gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde alüminyum alaşımları ve tane küçültücüler bor nitrür kaplı grafit potada ergitilmiştir. Ergiyik sıcaklığı deney boyunca 750°C'ye ayarlanmıştır. Ergiyik sıcaklığına ulaşıldığında tane küçültücüler alüminyum alaşımının ağırlıkça %0,2 oranında eklenmiştir. Bu sıcaklığa ulaşıldığında 2 dakika boyunca bor nitrür kaplı grafit çubuk ile karıştırma yapılmıştır. Karıştırma süresi sonunda 3 dakika beklenerek Bölüm 4.3.2.1'de anlatılan Alcoa Cold Finger (ACF) test düzeneğine uygun olarak; 750±5°C sıcaklığa ön ısıtılmış alçı kalıba döküm yapılmış ve döküm yapılır yapılmaz bakır su soğutmalı düzenek ile katılaşma gerçekleştirilmiştir. Performans dökümü kalıbından yaklaşık 406 gramlık

dökümler elde edilmiştir. Performans testi deney koşulları Tablo 4.7'de belirtilmiştir.

Tablo 4.7 Performans testi deney koşulları (ticari saf alüminyum)

Döküm No	İlave Edilen Tane Küçültücü	Ticari saf alüminyum miktarı (g)	Tane Küçültücü Miktarı (g)	Karıştırma süresi (dk.)	Bekleme süresi (dk.)
1	Al - %3Ti	482,07	0,964	2	3
2	Al-%3Ti-%0,15C	404,49	0,989	2	3
3	Al-%3Ti-%0,30C	468,76	0,937	2	3
4	Al-%3Ti-%0,45C	490,56	0,981	2	3
5	Al-%3Ti-%0,60C	491,40	0,983	2	3
6	Al-%3Ti-%0,75C	493,66	0,987	2	3
7	Al-%3Ti-%0,90C	487,57	0,975	2	3

Elde edilen silindirik döküm numuneleri dikeyine yarısından kesilerek iki yarım silindir elde edilmiştir. Her bir numuneye ait yarım silindirin birisi sırası ile 60, 120, 180, 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 meshlik SiC zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Daha sonra alümina ile ince parlatma ve ardından elmas pasta ile parlatılmıştır. Hazırlanan numuneler Poulton dağlama ayıracı (60 ml HCI + 30 ml HNO3 + 5 ml HF + 5 ml su) ile makro dağlanmış ve makro görüntüler elde edilmiştir.

Daha sonra her bir silindirik numunenin diğer yarısı tane boyutu ölçümleri için kullanılmıştır. Bunun için ise her bir numunede Şekil 4.17'de işaretli iki çizginin arasındaki bölgeden yani bakır soğutucunun konik ucundan 1 inch (2,54 cm) altından itibaren 1 cm genişlikte, enlemesine küçük numune kesilmiştir. Bu numuneler aynı şekilde zımparalama ve parlatma işleminden sonra mikro dağlanarak optik mikroskopta tane sınırı kesme metodu ile tane boyut ölçümleri

yapılmıştır. Optik mikroskop altında önce numunenin genel bir görüntüsü, daha sonra her bir numunenin sol, orta ve sağ bölgesinden görüntü alınıp, rastgele seçilen beş doğru üzerindeki tanelerin sayısı bulunup ortalama tane boyutu hesaplanmıştır. Böylece ticari saf alüminyumda en iyi tane küçültme sonucunu veren numune tespit edilerek diğer alaşımlarda da bu tane küçültücü ile performans testleri yapılmıştır.



Şekil 4.17 Konik ucun alt noktasının 1 inch (2,54 cm) altından itibaren inceleme için numune alınan 1 cm'lik kısım

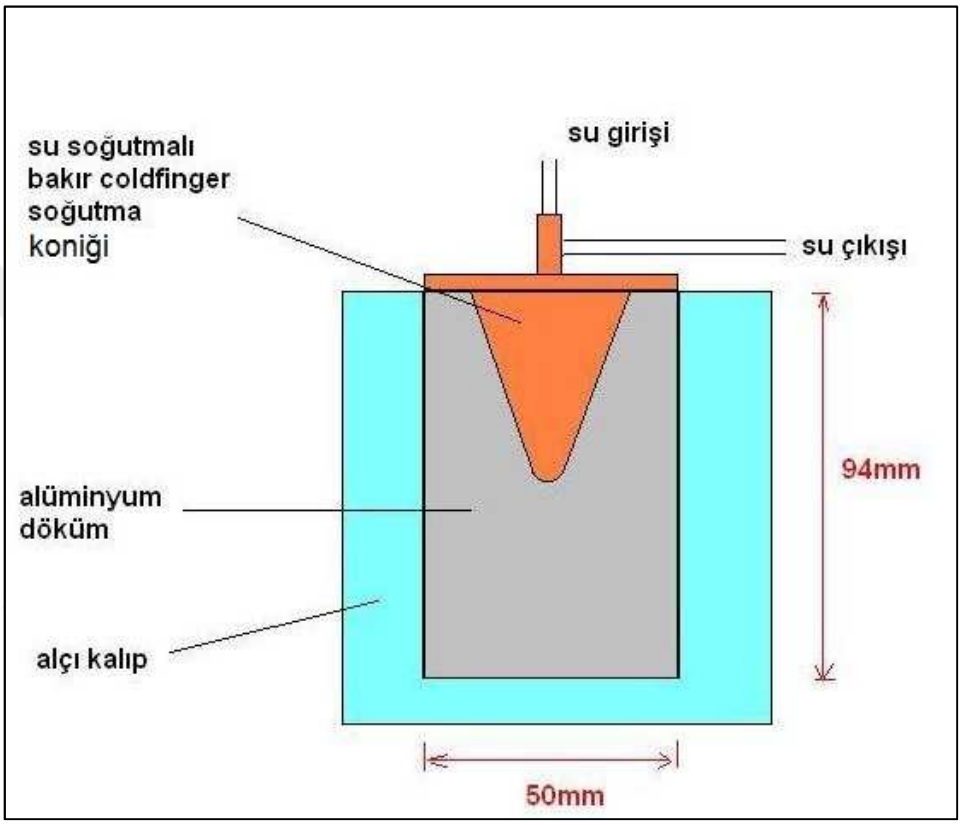
4.3.2.1 Alcoa Cold Finger (ACF) Tane Küçültme Test Prosedürü

Yeni bir ticari tane küçültücü master alaşımı geliştirilirken, üretici ve müşterinin her ikisi de ürünlerinin performans ve tutarlılıklarını ölçümleyebilecekleri küçük ölçekli test metodları kullanmak isterler. Üretici için testin kabiliyeti, ısı değişimi ve performansını değerlendirebilmek, müşteri için ise ticari üretim alüminyum alaşımlarında tane yapı kontrolünü iyi bir şekilde doğrulama yapacak test prosedürüne sahip olmaktır. Bu anlamda piyasadaki tane küçültücü üreticileri için Alüminyum Standartları Birliği tarafından "Alüminyum alaşımları tane küçültücü deney standardı TP-1" test metodu oluşturulmuştur.

1970 yılının başlarında ALCOA firmasının laboratuarlarında yeni bir test metodu geliştirilmiştir. Bu metoda ihtiyaç, o dönemde kullanılan test yöntemlerinin -ikiz kolonsal büyüme- açısından bir öngörüde bulunmaması kaynaklı doğmuştur. İkiz kolonsal büyüme, alüminyum alaşımlarında en istenmeyen durumken, mevcut yöntemlerin bu konuda öngörü eksikliği önem arzetmiştir.

Alcoa Cold Finger test metodu ergiyik metalin içerisine döküldüğü 750°C'ye ön ısıtılmış alçı kalıp ile katılaştırmaya yardımcı su soğutmalı bakır konikten

oluşmaktadır. Katılaşma, bakır soğutucu koniğin altından alçı kalıbın tabanına doğru dikey olarak gerçekleşir. Bu yöntem örneğin TiB_2 gibi katılaşma arayüzeyinden uzaklaşmaya meyilli, ergiyik alüminyumdan daha yoğun bir çekirdek içeren herhangi bir tane küçültücü için çok net ölçümleme sağlamaktadır [60]. ACF test metodunun şematik gösterimi Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18 Alcoa Cold Finger test düzeneği

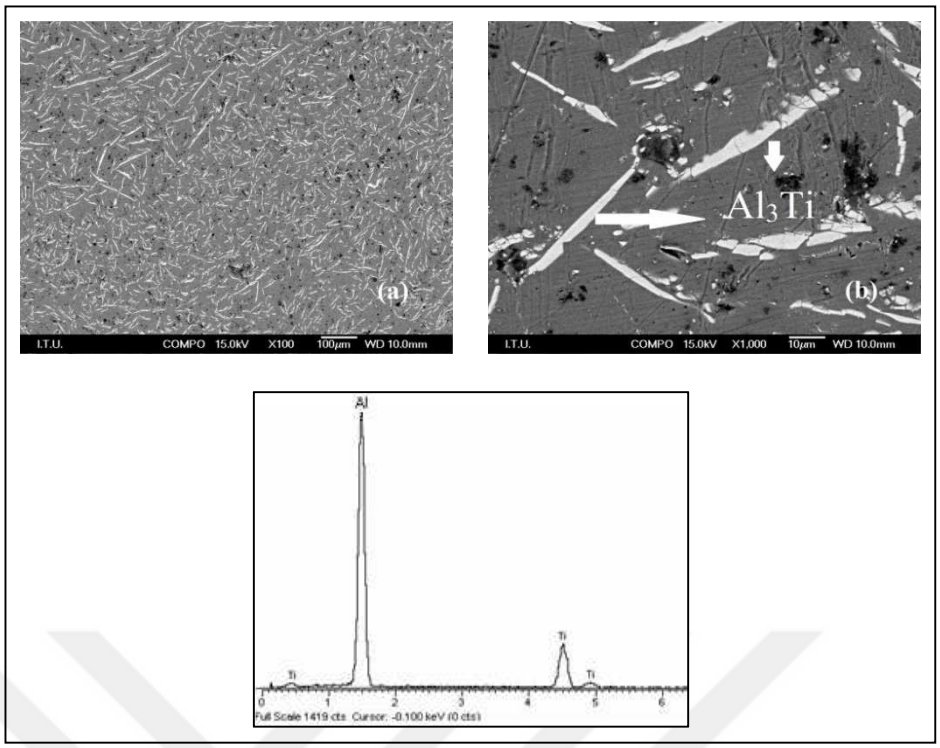
5
Deneysel Bulgular

Tane küçültücülerin üretimi Ti oranı ağırlıkça %3'e sabitlenerek, karbon oranı ise ağırlıkça %0,15, %0,30, %0,45, %0,60, %0,75 ve %0,90 olacak şekilde Bölüm 4'te bahsedilen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Üretilen tane küçültücü numunelerin her biri ağırlıkça %0,2 oranında AA1080 ticari saf alüminyuma ergitme aşamasında ilave edilerek tane küçültme performans testleri gerçekleştirilmiştir. Ardından makro ve mikroyapı analizleri yapılarak tane boyutu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ticari saf alüminyumda en iyi tane küçültme sonucu veren tane küçültücü numunesi ile AA6063 ve AA7075 alaşımlarına da performans testleri uygulanarak sonuçlar gözlenmiştir.

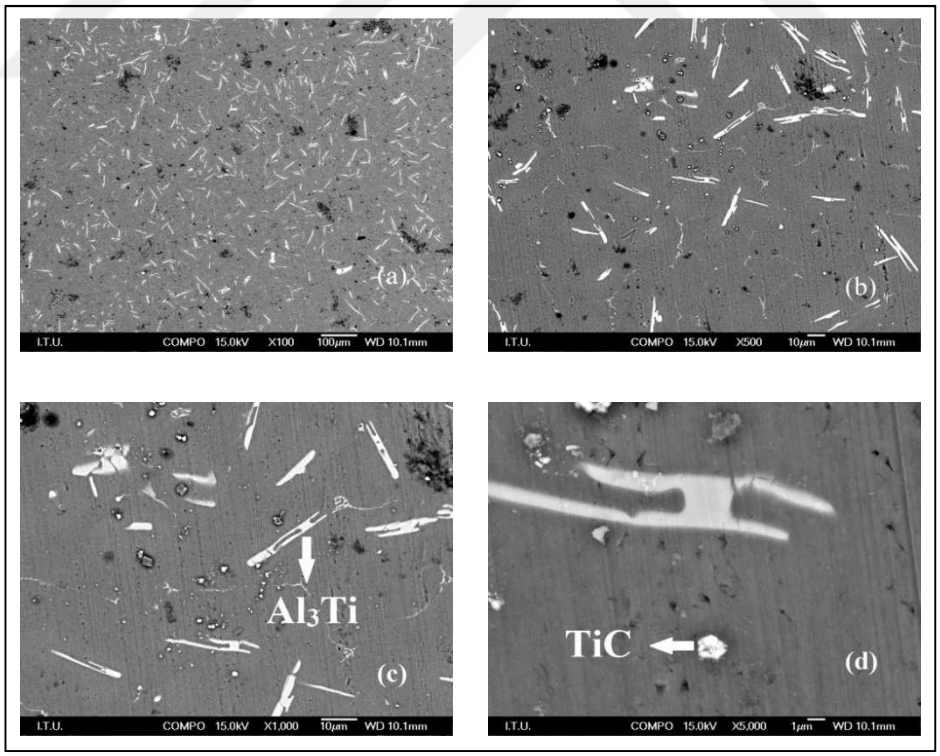
5.1 Tane Küçültücü Üretimi Sonuçları

Tane küçültücü üretimi için elementel karbon ilavesi yöntemi kullanılan bu tez çalışmasında 1300°C sıcaklık, 20 dakika bekleme süresi tercih edilmiştir. Literatürde bulunan deneysel çalışmaların sonuçlarına dayanarak tercih edilen bu parametreler, tane küçültücünün yeterli seviyede TiC çekirdekleyici partiküllerine ek olarak iğnesel ve homojen bir şekilde dağılmış Al_3Ti fazına sahip olması için belirlenmiştir.

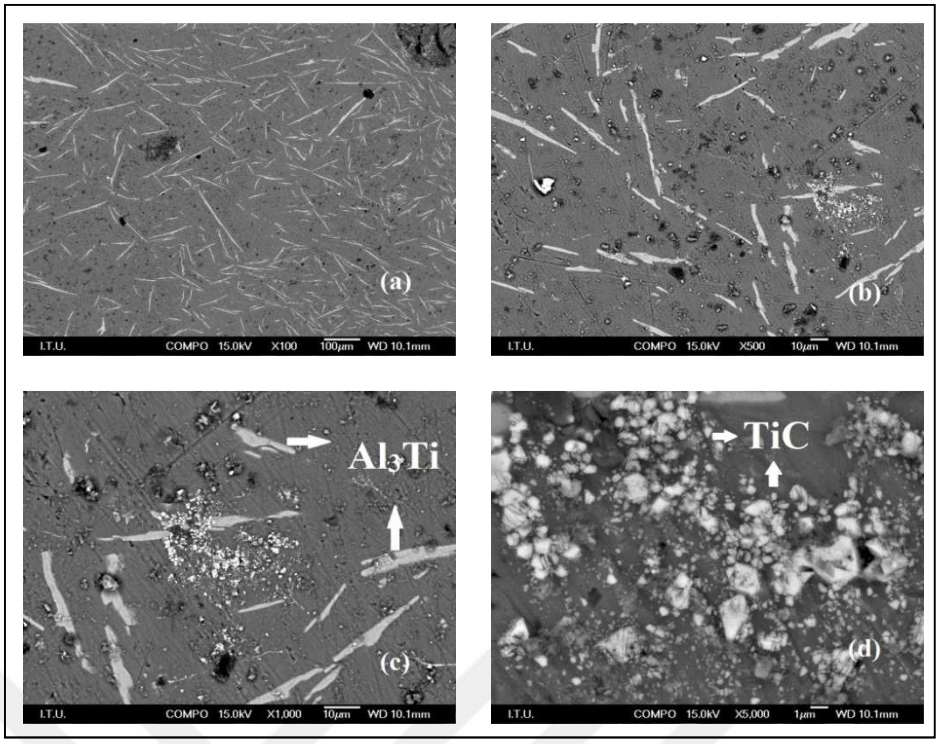
Üretilen tane küçültücülerin Şekil 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7'deki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde iğne formunda Al_3Ti fazı ile birlikte küresel formda TiC partikülleri oluşumu gözlenmiştir. Yükselen sıcaklıklarda karbon, Al-Ti ergiyiği ile reaksiyona girmiş ve takviye fazı olarak TiC oluşmuştur. Al-Ti ergiyiğine karbon ilavesi yapılırken Ti ve C çözünerek, TiC oluşturmak üzere reaksiyona girmiştir.



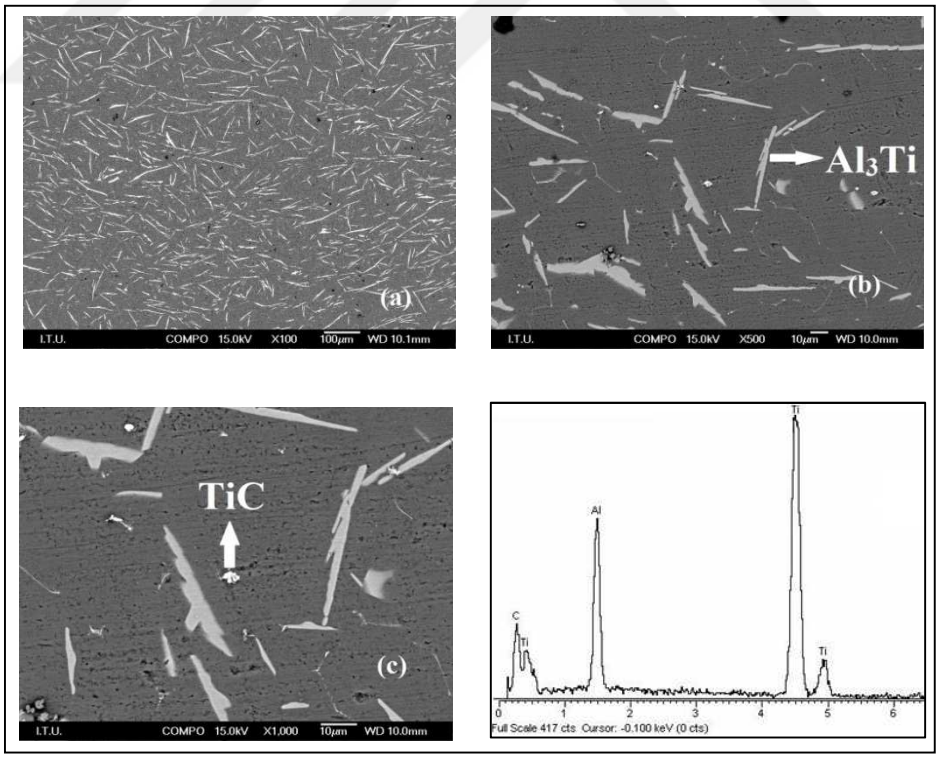
Şekil 5.1 Al-%3Ti numunelerine ait EDS analizi ve BEI modundaki (a) x100 (b) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri



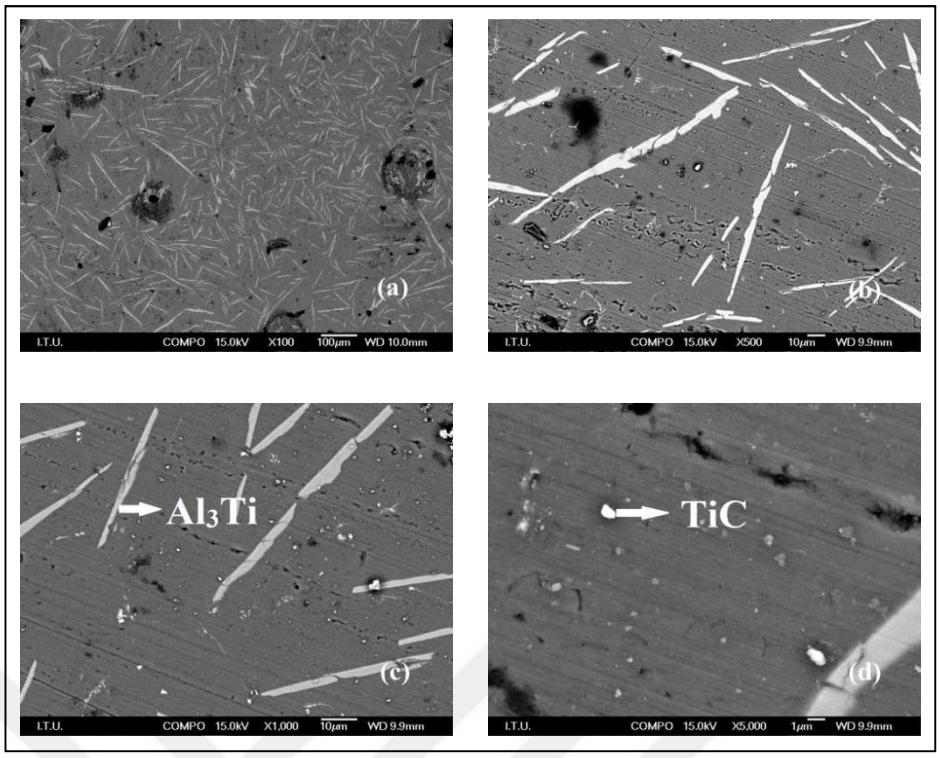
Şekil 5.2 Al-%3Ti-%0,15C numunelerine ait BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri



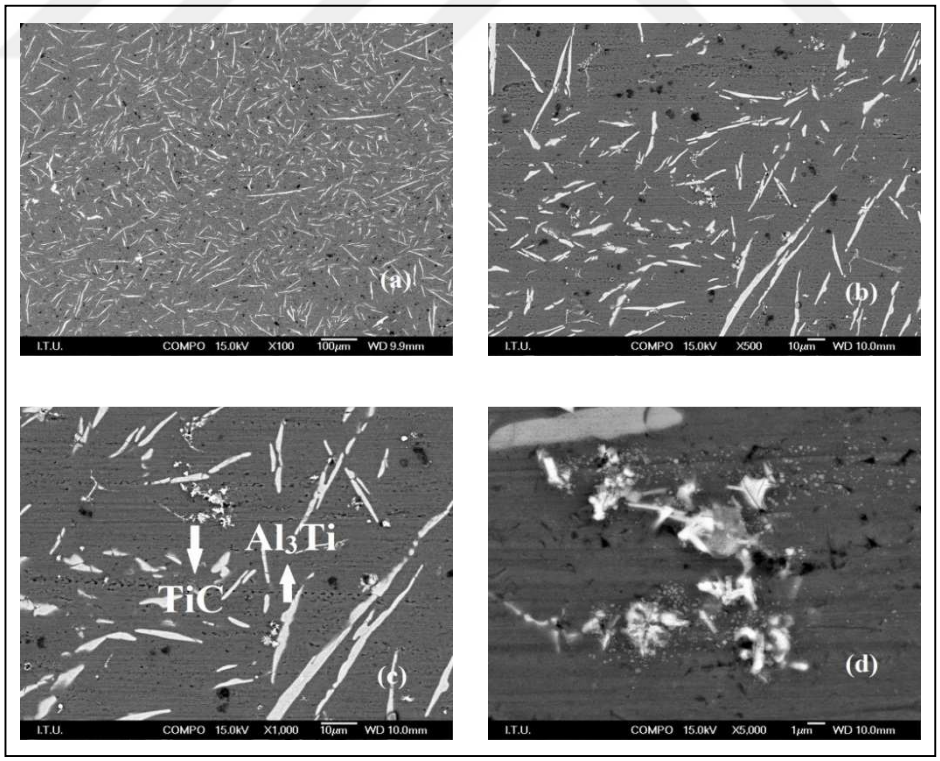
Şekil 5.3 Al-%3Ti-%0,30C numunelerine ait BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri



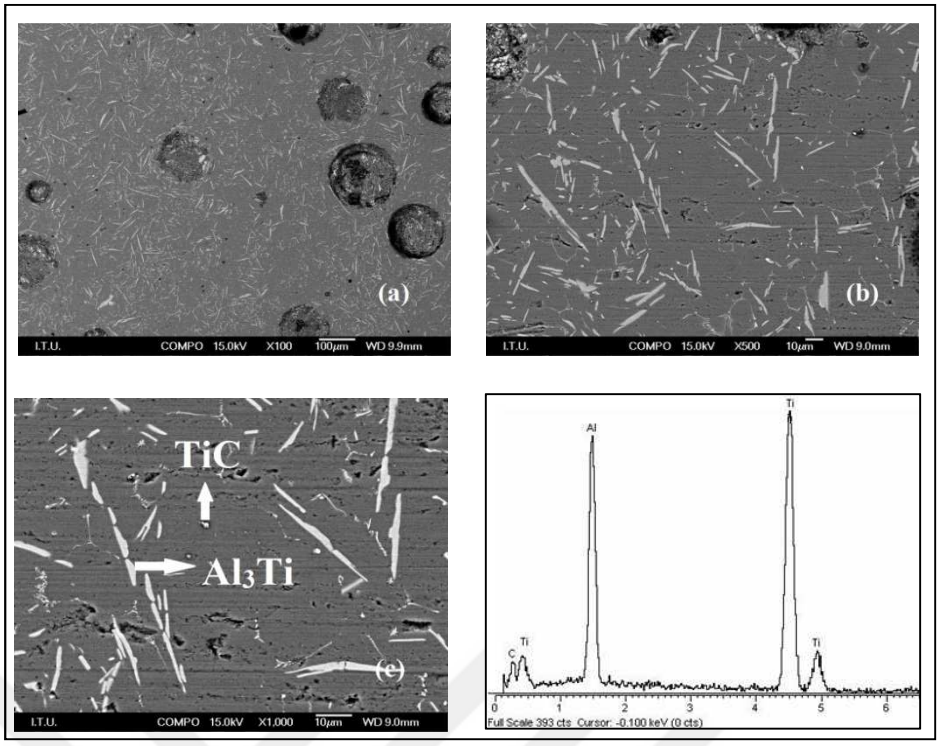
Şekil 5.4 Al-%3Ti-%0,45C EDS analizi ve BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 5.5 Al-%3Ti-%0,60C numunelerine ait BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 5.6 Al-%3Ti-%0,75C numunelerine ait BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 5.7 Al-%3Ti-%0,90C EDS analizi ve BEI modundaki (a) x100 (b) x500 (c) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Birçok araştırmacı tarafından TiC içeren Al-Ti-C tane küçültücülerin üretiminde ergime reaksiyonları çalışılmıştır ve farklı sıcaklıklarda muhtemel reaksiyonlar (5.1), (5.2), (5.3)'deki gibi gerçekleşmektedir.

$$Al_{(sıvı)} + C_{(katı)} \rightarrow Al_4C_{3(katı)} \quad (5.1)$$

$$Ti_{(çözünen)} + Al_4C_{3(katı)} \rightarrow TiC_{(katı)} + Al_{(sıvı)} \quad (5.2)$$

$$Ti_{(çözünen)} + C_{(katı)} \rightarrow TiC_{(katı)} \quad (5.3)$$

Guang vd. 2009 yılındaki çalışmasında [61], reaksiyon (5.1)'in 705°C'de, reaksiyon (5.2)'nin ise 890°C'de gerçekleşebileceğini belirtmiş, reaksiyon (5.3) için ise 1100°C civarında sıcaklık gerektiğini belirtmiştir. Yine Kerti 1998 yılındaki çalışmasında [56], 1000°C altındaki sıcaklıklarda karbonun alüminyum tarafından ıslatılmadığını ve 1100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda artan sıcaklıkla temas açısının 90°'nin altına düştüğünü bahsetmiştir.

1300°C'de üretilen tane küçültücülerde, Al-Ti ergiyiğine karbon ilavesi yapılırken katı durumdaki karbon, çözünmüş durumdaki titanyumla reaksiyona girerek

yukarıda (5.3) numaralı denklemdeki reaksiyonda görüldüğü gibi TiC oluştururlar. Bu reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişimi (5.4) eşitliğindeki gibidir [56]:

$$G_{25}^{0}\ (J/mol\,C) = \Delta G_{1}^{0} - \Delta G_{3}^{0} \qquad (5.4)$$
$$= -91951 + 34{,}377T + 0{,}460x10^{-3}T^{2} + 3{,}096x\ 10^{5}/T - 0{,}962T\ ln\ T$$

1300°C'de Al_3Ti fazı çözünmekte ve artık titanyumlar ile ilave edilen karbon (5.5) reaksiyonuna girerek TiC'leri oluşturmaktadır.

$$Al_3Ti\ + C \rightarrow TiC + 3Al \qquad (5.5)$$

Artan karbon oranı ile birlikte TiC faz miktarı artarken Al_3Ti faz miktarı ise azalmaktadır [62]. Bu çalışmadaki tüm numunelerde iğnesel formda Al_3Ti fazı gözlemlenmiştir. Bu durumu literatürdeki birçok çalışmada elde edilen sonuçlar üzerinden yorumlayabiliriz. Bekletme sürelerine, sıcaklığa ve karbon ilave oranına bağlı olarak Al_3Ti fazının varolması birçok çalışmada incelenmiştir. Kerti, 2005 yılındaki çalışmasında, ticari saf alüminyum ve master alaşımı karışımına elementel karbon ilavesi yöntemiyle kompozit üretimi gerçekleştirmiştir. Deney koşulları ve bileşimlere ait bilginin Tablo 5.1'de verildiği bu çalışmada 1200°C ve 30 dakika bekleme süresi koşullarında ağırlıkça %20 ve %30 elementel karbon ilavesiyle yapılan kompozit üretimi neticesinde kaba Al_3Ti fazıyla birlikte bazı bölgelerde küçük boyutlu TiC fazına rastlanmıştır. Aynı çalışmada ağırlıkça %30 karbon ilavesi oranlarında sıcaklık 1300°C'ye çıkarılıp 15 dakika bekleme süresi gerçekleştirildiğinde ise Al_3Ti fazının tamamı kaybolmuş ve yapıda sadece 1 μm altında TiC partikülleri gözlemlenmiştir. Yine Kertinin 1998 yılındaki çalışmasında [56], Al+5Ti master alaşımıyla birlikte %20 karbon ilavesi oranlarında sıcaklık 1300°C'ye çıkarılıp 15 dakika bekleme süresi gerçekleştirildiğinde ise Al_3Ti fazının kaybolmadığı gözlenmiştir. Dolayısıyla

sıcaklık ve bekleme süresiyle birlikte ilave oranınında Al_3Ti fazının varlığı için önemli olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 5.1 Kerti çalışmasında tane küçültücü üretiminde deney koşulları [63]

Numune	Master alaşım	İlave karbon (ağ.%)	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Bekleme süresi (dk.)
1	Al+%4Ti	20	1200	15
2	Al+%4Ti	30	1200	15
3	Al+%4Ti	30	1300	15
4	Al+%5Ti	20	1200	15
5	Al+%5Ti	30	1300	5
6	Al+%5Ti	30	1300	15

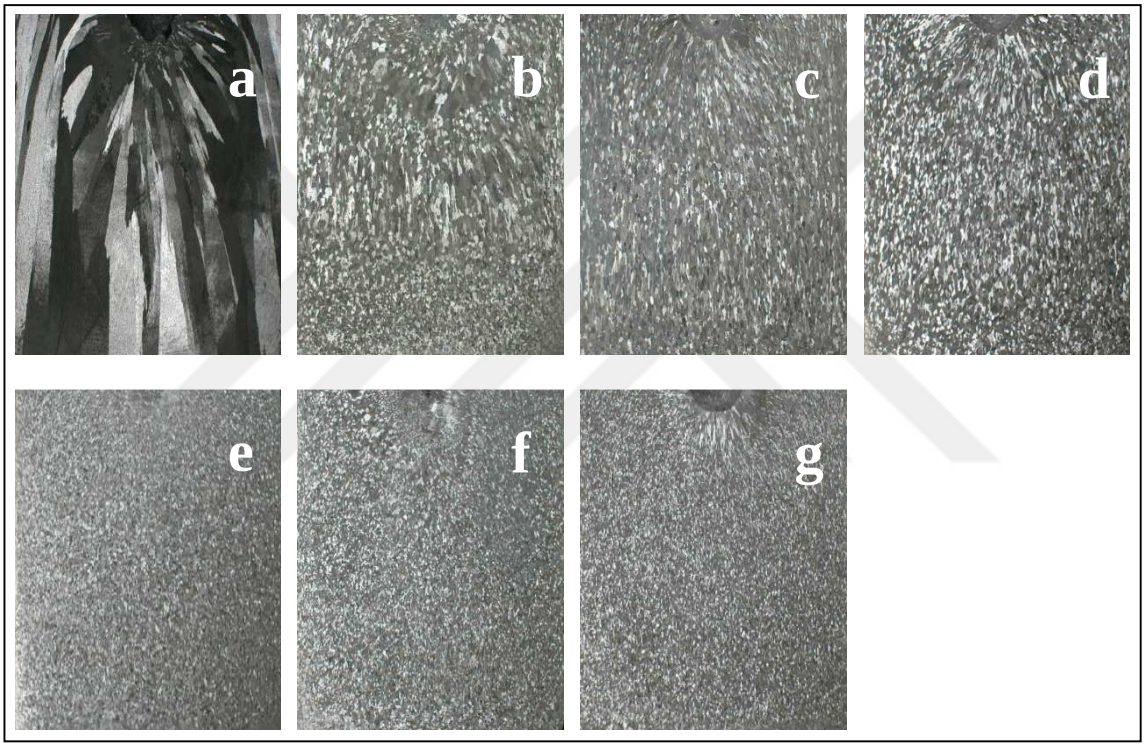
Gezer B. 2009 yılındaki tez çalışmasında [12], 900°C ve 1300°C sıcaklıkta iki ayrı grup Al-Ti-C tane küçültücü üretimi gerçekleştirmiştir. 900°C'de üretilen numunelerde Al_3Ti fazı göreceli olarak daha az miktarda kaba-kolonsol yapıya sahip olurken, 1300°C'de üretilen numunelerde iğnesel bir morfolojide ve tüm yapıya homojen bir şekilde dağıldığını gözlemlemiştir. Kaba-kolonsal yapıya sahip Al_3Ti fazı bulunan numunelerde tane küçültme performansı da düşük olmuştur.

Banerji vd. [64] çalışmasında, 1000°C altında üretimi yapılan tane küçültücülerde ergiyiğin bozulma (poisoning) oluşumuna yatkın olduğu, aktif TiC çekirdekleyicilerin olmadığı ve bu sebeple aynı ergiyiğin 1250°C'den yüksek sıcaklıklara çıkarılarak aktif TiC çekirdekleyicilerin oluştuğu belirtilmiştir. Aynı zamanda bu tane küçültücülerde yapılan mikroyapı analizlerinde iğne şeklinde Al_3Ti fazı yanında tercihen tane sınırlarında ve interdendiritik bölgelerde α-Al fazının içerisinde varolan TiC fazının bulunduğunu bahsetmiştir.

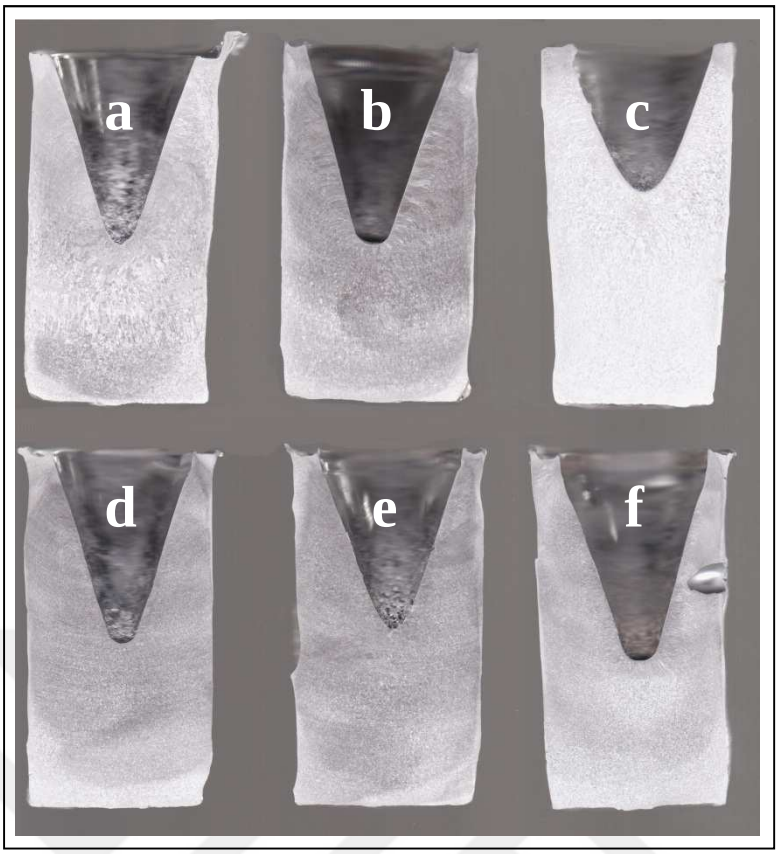
5.2 AA1080 Ticari Saf Alüminyumda Performans Testi Sonuçları

Deney sonuçlarına göre üretilen Al-Ti-C tane küçültücülerin %0,2 gibi düşük orandaki ilave oranına rağmen ticari saf alüminyumdaki kolonsal ve iri taneler,

ince eş eksenli tanelere dönüşmüştür. Tane küçültücüler içerisinde artan karbon oranı ile tane küçültme performansının da arttığı net bir şekilde gözlemlenmiştir. Ticari saf alüminyumun tane boyutu Al-3Ti-0,90C tane küçültücü numunesiyle 300 μm'den 150 μm'ye kadar düşerek %50 oranında küçülme performansı sağlanmıştır. Karbon oranındaki artış ile TiC fazının miktarının arttığı ve bundan dolayı tane küçültme etkisinin arttığı düşünülmektedir. Üretilen tane küçültücülerin AA1080 ticari saf alüminyumdaki tane küçültme performanslarının makro görüntüleri Şekil 5.8'de bulunmaktadır. ACF testi kesit görüntüleri ise Şekil 5.9'da görülmektedir.

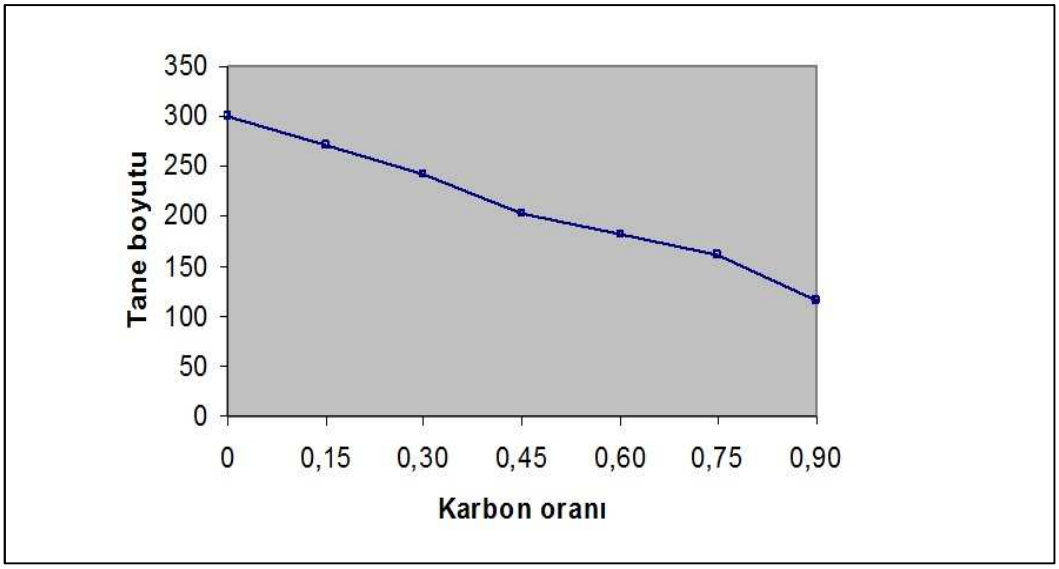


Şekil 5.8 AA1080 ticari saf alüminyum için karşılaştırmalı performans testi makro görüntüleri (a) tane küçültücü eklenmemiş (b) Al-3Ti-0,15C eklenmiş (c) Al-3Ti-0,30C eklenmiş (d) Al-3Ti-0,45C eklenmiş (e) Al-3Ti-0,60C eklenmiş (f) Al-3Ti-0,75C eklenmiş (g) Al-3Ti-0,90C eklenmiş



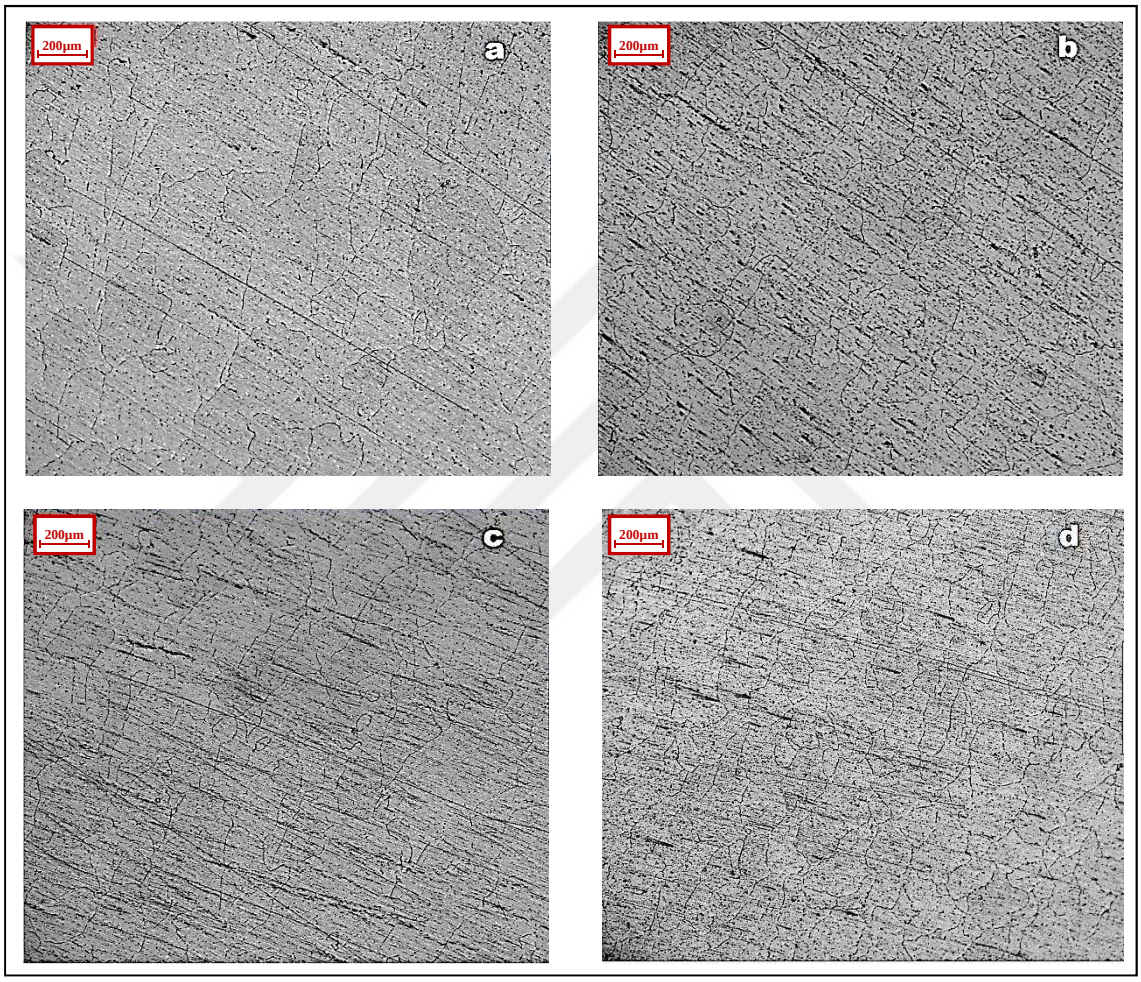
Şekil 5.9 Tane küçültücü numunelerin ACF kesit görüntüsü (a) Al-3Ti-0,15C eklenmiş (b) Al-3Ti-0,30C eklenmiş (c) Al-3Ti-0,45C eklenmiş (d) Al-3Ti-0,60C eklenmiş (e) Al-3Ti-0,75C eklenmiş (f) Al-3Ti-0,90C eklenmiş

AA1080 ticari saf alüminyumda tane küçültücü ilavesi sonrası elde edilen tane boyutu değerleri ise Şekil 5.10'da bulunmaktadır.



Şekil 5.10 AA1080 ticari saf alüminyum performans testi sonucu tane boyutu değerleri

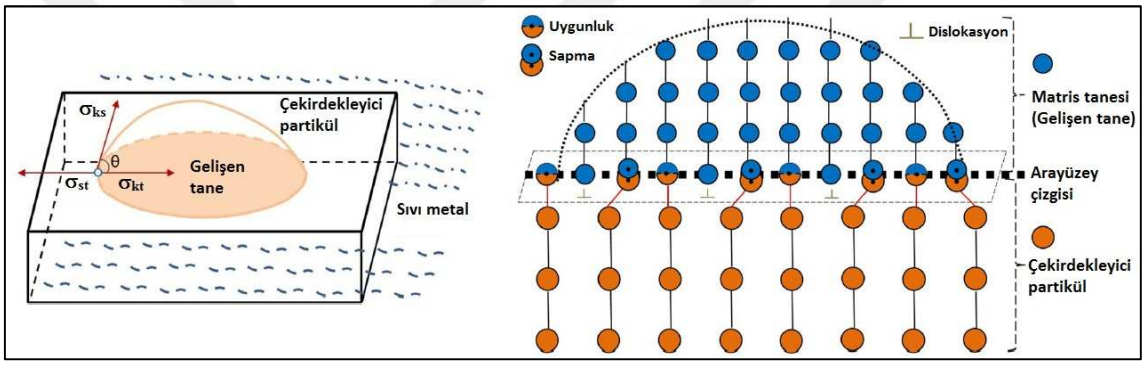
En iyi performansı gösteren Al-3Ti-0,90C tane küçültücüsünün AA1080 ticari saf alüminyumdaki performans testi sonucu optik mikroskop görüntüsü Al-3Ti-0,45C, Al-3Ti-0,60C ve Al-3Ti-0,75C ile birlikte Şekil 5.11'de verilmiştir. Görüldüğü gibi tanelerde anlamlı bir şekilde tane küçülme gerçekleşmiş ve eş eksenli olarak dağılmışlardır.



Şekil 5.11 AA1080 ticari saf alüminyum için karşılaştırmalı performans testi optik mikroskop görüntüleri (a) Al-3Ti-0,45C eklenmiş (b)Al-3Ti-0,60C eklenmiş (c) Al-3Ti-0,75C eklenmiş (d) Al-3Ti-0,90C eklenmiş

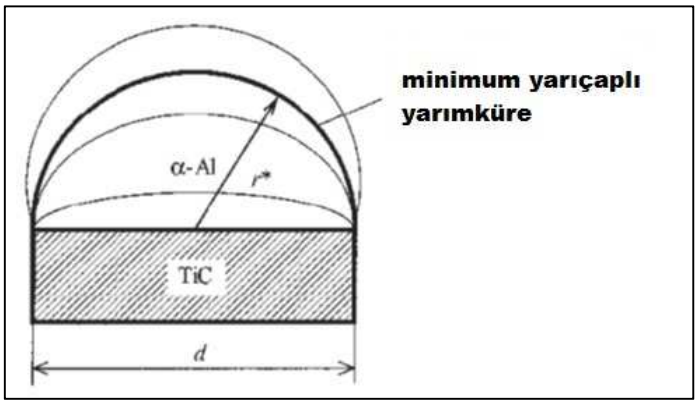
Sonuçları değerlendirirken tane küçültme esnasında oluşan muhtemel mekanizmaları bilmekte fayda vardır. Bu mekanizmayı Zhang vd.nin Al-5Ti-0,25C tane küçültücüsü ile yaptıkları çalışma [47] iyi bir şekilde özetlemektedir. Zhang vd.nin yaptığı bu çalışmaya göre Al-Ti-C tane küçültücülerin tane küçültme etkisinin temelinde, tane küçültme işlemi

esnasında TiC çekirdekleyicilerin üzerinde oluşan α-Al kristallerinin heterojen çekirdeklenmesi bulunmaktadır [47]. Yapı içerisindeki TiC, α-Al için Al_3Ti'a göre daha iyi bir çekirdekleyicidir. Bunun sebebi TiC'ün kübik yapıda olması Al_3Ti'un ise tetragonal yapıda olmasıdır. Kübik yapısından dolayı TiC daha fazla yüzey alanıyla Al için çekirdeklenme görevini üstlenmektedir [65]. Kafes yapısının çekirdeklenme üzerinde etkisi bulunmaktadır. Kafes uyumsuzluğu çoğunlukla matris ve çekirdekleyici partikül arasında Şekil 5.12'de görüldüğü üzere arayüzeyde dislokasyon oluşturacak şekilde meydana gelir. Dislokasyon oldukça küçük miktarlarda ise matris atomları partikül atomlarına yani alt tabakaya uyumlu bir şekilde bağlanacaklardır. Bu sebeple düşük kafes uyumsuzluğu matris ile partikül arasındaki çekirdeklenmeyi geliştirecektir [37].



Şekil 5.12 Matris (α-Al katısı) ile çekirdekleyici partikül arasındaki kafes uyumsuzluğu [37]

Ergiyik içerisindeki Al_3Ti fazı çözünürken ortaya çıkan belirli miktardaki Ti çözüneni TiC çekirdekleyicileri harekete geçirerek TiC alt tabakasından α-Al çekirdeklenmesi oluşumuna sebep olacaktır. Bu durum Şekil 5.13'de gösterilmektedir.



Şekil 5.13 TiC çekirdekleyicisi üzerinde heterojen çekirdeklenme modeli [47]

α-Al kristallerinin, kübik TiC çekirdekleyicilerinin {001} yüzeylerinde biçimlendiği ve büyüdüğü varsayılmaktadır. Bu yüzeyler Şekil 5.13'de görülen "d" çapında bir disk şeklinde davranırlar. Yeni oluşan kristal başlangıçta yanal olarak büyür fakat TiC çekirdekleyicinin yüzeyini tamamen kapladığında ergiyik ile arayüzeydeki eğrilik yarıçapını düşürerek çekirdeklenme için gerekli kritik yarıçap (r^*) ulaşılır ve büyüme gerçekleşir. Şayet bu yarıçap çekirdeklenme için gerekli kritik yarıçap r^*'nın altına düşerse çekirdeklenmenin ardından büyüme ve kararlı α-Al katı oluşumuna geçilemez. α-Al kristalinin serbest büyüme kritik koşulu açısından minimum yarıçaplı yarımküre için $d=2r^*$'dır [47].

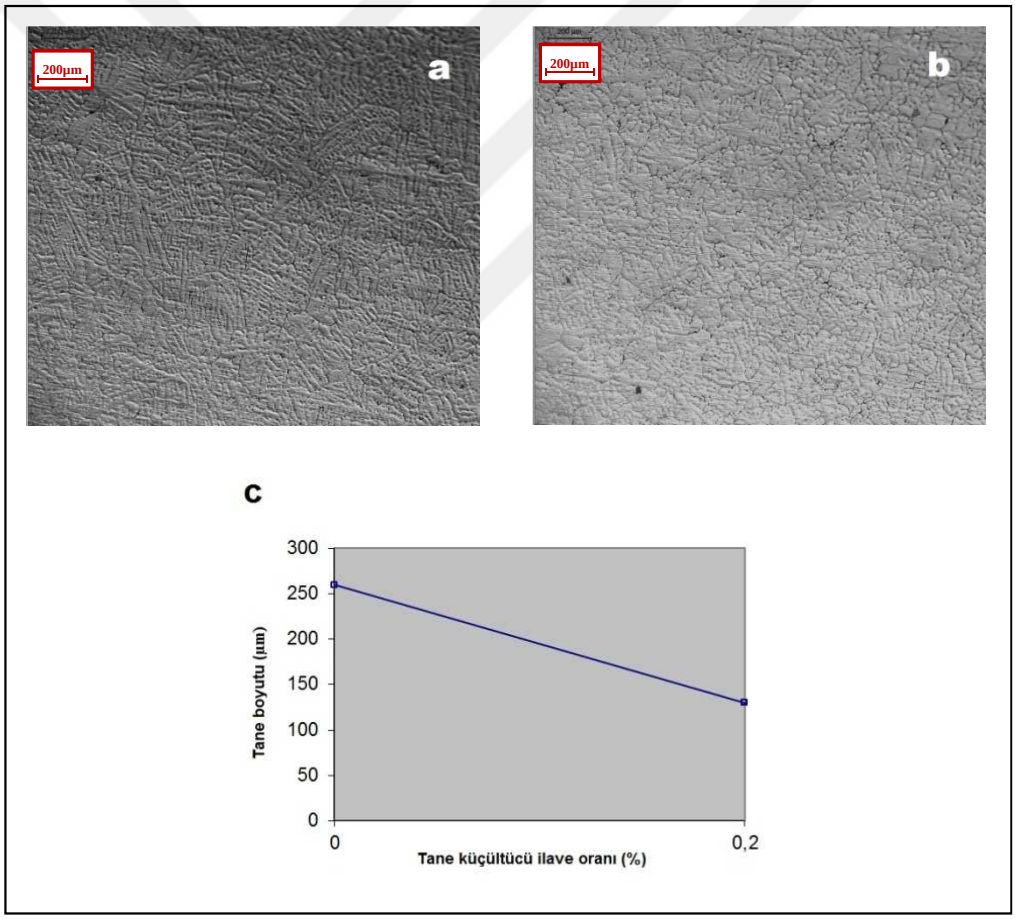
5.3 AA6063 Alaşımında Performans Testi Sonuçları

Hafifliği ve yüksek mukavemeti sayesinde alüminyum alaşımları endüstride çok geniş kullanım alanına sahip olmuştur. 6063 alaşımı da Al-Mg-Si serisi alaşımların ısıl işlemle güçlendirilmiş bir çeşididir ve hafifliği, iyi korozyon direnci, kolay renklendirilişi ve ekstrüzyona uygun olması sebebiyle mimari ve dekoratif uygulamalarda tercih sebebi olmuştur. İstatistiklere göre dünyada alüminyum alaşımlarının yarısı profil olarak kullanılmaktadır ve bunun %60'tan fazlası 6xxx alaşımlarından elde edilmektedir [66].

AA6063 alaşımı Mg_2Si fazının çökeltilmesiyle çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutularak sertleştirilir. Literatüre göre ince taneli ve geniş yüzeyli tane sınırlarına sahip yapı Mg_2Si fazının çözülmesi ve çökelmesini teşvik eder. Bu

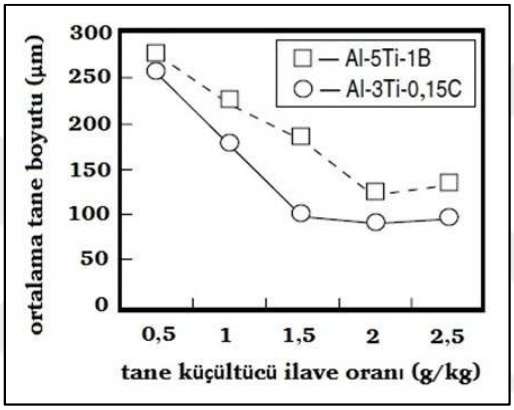
yüzden alaşımın maksimum çekme dayanımı (Ultimate tensile strength, UTS), uzama ve sertlik değerleri tane küçültmeyle birlikte artış gösterir [22].

Bu tez çalışmasında ticari saf alüminyumda en iyi tane küçültme performansının elde edildiği Al-3Ti-0,90C tane küçültücüsü, ticari 6063 alaşımına ağırlıkça %0,2 oranında eklenmiştir. Ticari saf alüminyumdaki test prosedürlerinin aynısı yine ACF test metodu dahilinde uygulanmıştır. Daha sonra mikroyapı incelemeleri ve tane boyutu ölçümleri yapılmıştır. Tane küçültücü eklenmemiş numunede 260 μm tane boyutu elde edilirken, tane küçültücü eklenmiş numunede 130 μm tane boyutu elde edilerek %50 oranında tane küçültme sağlanmıştır. Şekil 5.14' de Al-3Ti-0,90C tane küçültücüsünün AA6063 alaşımındaki performans testi sonucu optik mikroskop görüntüsü ve tane boyutu değişimi bulunmaktadır.



Şekil 5.14 AA6063 ticari alüminyumu için karşılaştırmalı performans testi sonuçları (a) tane küçültücü eklenmemiş optik mikroskop görüntüsü (b) Al-3Ti-0,90C eklenmiş optik mikroskop görüntüsü (c) Al-3Ti-0,90C eklenmiş tane boyutu küçültme performansı

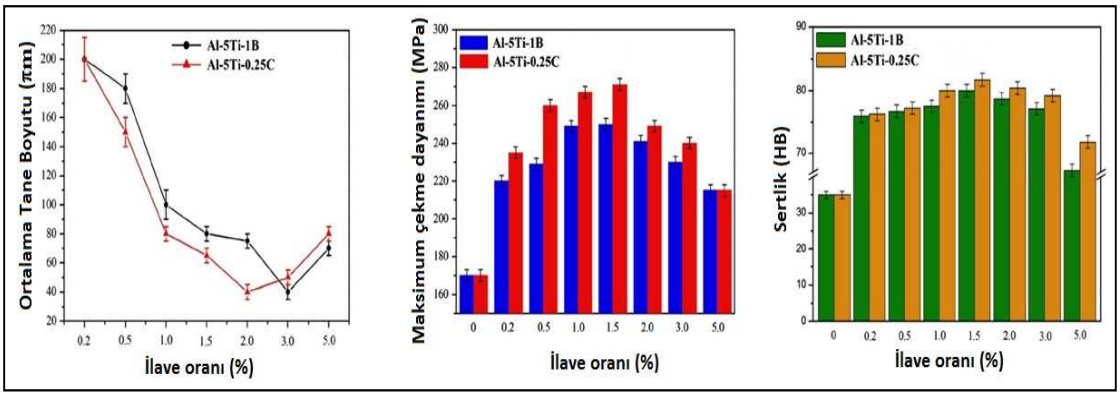
AA6063 alaşımında tane küçültme performansının incelenmesi bakımından literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Moldovan ve Popescu 2004 yılındaki çalışmasında [2], 6063 döküm alaşımında Al-3Ti-0,15C ve Al-5Ti-1B tane küçültücü ilavesi ile karşılaştırmalı performans testi yapmışlardır. Çalışmada ACF test metodu kullanılmıştır. 750°C sıcaklığa ön ısıtılmış seramik kalıpta alüminyum alaşımı ergitilmiş ve tane küçültücü ilavesi yapılmıştır. Şekil 5.15'de görüleceği üzere 2 g/kg oranında Al-3Ti-0,15C ilavesi ile tümüyle eş eksenli ve ince taneli yapıya sahip tane küçültme sağlanmıştır. Aynı oranda Al-5Ti-B ilavesiyle 123 μm tane boyutu elde edilirken, Al-3Ti-0,15C ilavesiyle 94 μm tane boyutu elde edilmiştir.



Şekil 5.15 Moldovan ve Popescu çalışmasında 6063 alaşımında Al-3Ti-0,15C ve Al-5Ti-1B tane küçültücü ilavesiyle elde edilen tane küçültme performansı [43]

Wang ve arkadaşları da [66] benzer şekilde 6063 alaşımını Al-5Ti-0,25C ve Al-5Ti-1B master alaşımı ile tane küçültme işlemine tabi tutmuşlardır. Bu çalışmada ağırlıkça %0,2, %0,5, %1, %1,5, %2, %3 ve %5 oranlarında tane küçültücü kullanılmış ve tane küçültme performanslarıyla birlikte maksimum çekme dayancı ile sertlik test sonuçları karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları Şekil 5.16'da verilmiştir. Buna göre yine Al-5Ti-0,25C master alaşımı ile Al-5Ti-1B'a göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Her iki tane küçültücüde de ağırlıkça %2'ye kadar değerlerde yükselme görülürken %2 ilaveden sonra çekme dayancı ve sertlikte düşmeler meydana gelmiştir. Buna sebep olarak matristeki bazı topaklaşmış iri boyutlu tane küçültücü partiküllerinin çekme

deformasyonunda çatlak kaynağı olarak davranması ve mekanik iyileşmeleri engellemesi tahmin edilmiştir.



Şekil 5.16 Wang ve arkadaşlarının çalışmasında 6063 alaşımında Al-3Ti-0,15C ve Al-5Ti-1B tane küçültücü ilavesiyle elde edilen tane küçültme ve mekanik özellikler performansı [66]

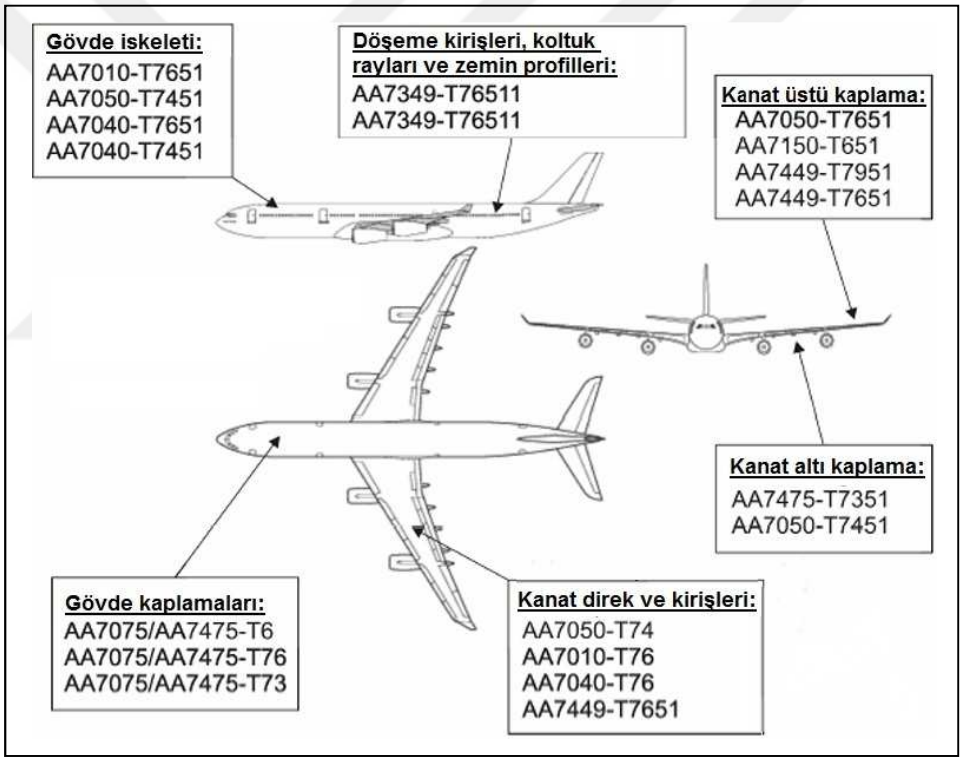
Ding vd. [6] ergiyik içerisinde reaksiyon yöntemiyle Al-5Ti-0,25C ve Al-5Ti-0,50C olmak üzere iki çeşit tane küçültücü üretmiştir. 1300°C'de üretimini yaptığı tane küçültücülerde plaka şeklinde Al_3Ti ve 0,2-1,5 μm aralığında TiC oluşumunu sağlamıştır. Al-5Ti-0,25 ile %0,2 ilave oranında saf alüminyum üzerinde, Al-5Ti-0,5C ile %0,05 ilave oranında 6063 alaşımında 720°C'de performans testleri yapmıştır. Sonuç olarak saf alüminyumda 200 μm tane büyüklüğü elde ederken, AA6063 alaşımında ise 130 μm'ye kadar tane küçültme sağlamışlardır. Bu alaşımda 60 dakikalık bekleme sürelerine rağmen küçültme sağlanmış ve etkisizleşme (fading) görülmemiştir. Ding ayrıca, 6063 alaşımında Mg ve Si elementlerinin teşvik edici etkisinden ötürü tane küçültücünün etkisinin daha çok TiC sayısına bağlı olduğunu belirtmiştir.

5.4 AA7075 Alaşımında Performans Testi Sonuçları

Yapısal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan alüminyum alaşımlarından biriside düşük yoğunluğu, sünekliği, kırılma tokluğu ve korozyon direnci özelliklerinden ötürü kendisine denizaltı, uçak, kamyon, raylı araçlar, otomobiller ve protez ekipmanlarına ait parçalarda kullanımıyla yer edinen AA7075 alaşımıdır [41], [67]. Bu alaşım alüminyum 7xxx grubunda yer almaktadır. 7xxx alaşımlarında Zn, %1 ile %8 arasındaki ilave oranlarıyla temel

alaşım elementidir ve çok düşük oranlarda Mg ile birlikte kullanıldığında yüksek mukavemete öncülük eden ısıl işlem görebilir alaşım elde edilmesini sağlar [11].

Özellikle havacılık endüstrisi üstün performanslı ve uzun süre dayanıma sahip malzemelere ihtiyaç duyar. Bu bakımdan yüksek dayanım/ağırlık oranı, kolay işlenebilir olması ve nispeten düşük fiyatı açısından alüminyum alaşımları bu sektörde sıklıkla kullanılmaktadır [68]. Havacılık endüstrisinde kanatlar, kuyruk ucu kenarları ve uçak gövde malzemelerinin uygulanan yükler altında yüksek çatlak başlangıcı ve yayılma direncine sahip olması istenir. Bu çerçevede bazı uçaklarda özellikle kanadın alt ve üst yüzey kaplamalarında kullanılır. 7xxx alaşımlarının havacılık endüstrisindeki uygulamaları Şekil 5.17'de gösterilmiştir [69]



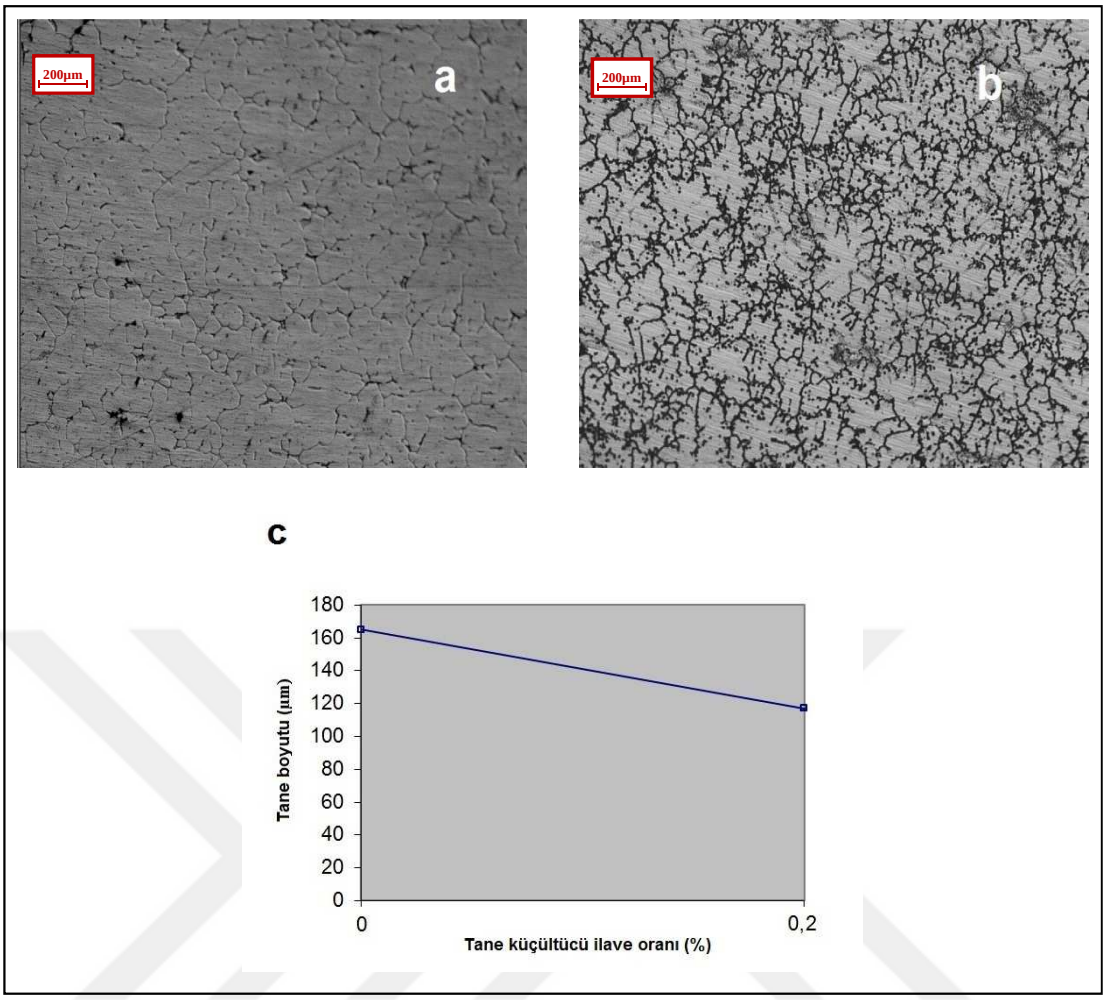
Şekil 5.17 Havacılık endüstirisinde 7xxx alaşımı kullanımı [69]

Alaşımların tane büyüklüğünün, uçaklarda yapısal parçaların kullanımındaki malzemelerin performansları üzerinde önemli bir etkisi vardır. Kaba taneler levhalarda portakallanma (orange peel) veya diğer bir ifadeyle pürüzlü yüzey oluşmasına sebep olur ve yorulma özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Düzensiz tane boyutu dağılımı üretim esnasında levhaların homojen olmayan

deformasyon olasılığını arttırabilir bu da nispeten yüksek oranda iç gerilme hatta çatlak oluşumuna sebep olur. Bu sebeple Al-Zn-Mg-Cu (7xxx) alaşımlarında üretim aşamasında tane boyutu kontrolü önem arzetmektedir [69].

Bu tez çalışmasında, yapısında Cr, Zr, V gibi elementler bulunan alaşımlarda Al-Ti-B tane küçültücülerin kullanılması durumunda bozulma (poisoning) etkisinin görüldüğünün literatürde raporlanması üzerine, yapısında Cr elementi bulunan AA7075 alaşımında Al-Ti-C tane küçültücü kullanılarak performans testi sonuçlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bölüm 5.2'de ticari saf alüminyumda en iyi tane küçültme performansının elde edildiği Al-3Ti-0,90C tane küçültücüsü ticari 7075 alaşımına ağırlıkça %0,2 oranında eklenmiştir. Ticari saf alüminyumdaki tane küçültme test prosedürlerinin aynısı yine ACF test metodu dahilinde uygulanmıştır. Daha sonra mikroyapı incelemeleri ile birlikte tane boyutu ölçümleri yapılmıştır. Tane küçültücü eklenmemiş numunede 165 μm tane boyutu elde edilirken, tane küçültücü eklenmiş numunede 117 μm tane boyutu elde edilmiştir. Şekil 5.18'de Al-3Ti-0,90C tane küçültücüsünün AA7075 alaşımındaki performans testi sonucu optik mikroskop görüntüsü ve tane boyutu değişimi bulunmaktadır.

Sonuçlar değerlendirildiğinde tez çalışmasında kullanılan Al-Ti-C tane küçültücünün, içerisinde düşük miktarda Cr elementine sahip AA7075 alaşımında literatürde bahsedildiği üzere Al-Ti-B tane küçültücü kullanımı durumunda meydana gelebilecek bozulma etkisinin (poisoning effect) gözlenmediği ve yaklaşık %30 oranında tane küçültme performansının elde edildiği gözlenmiştir.

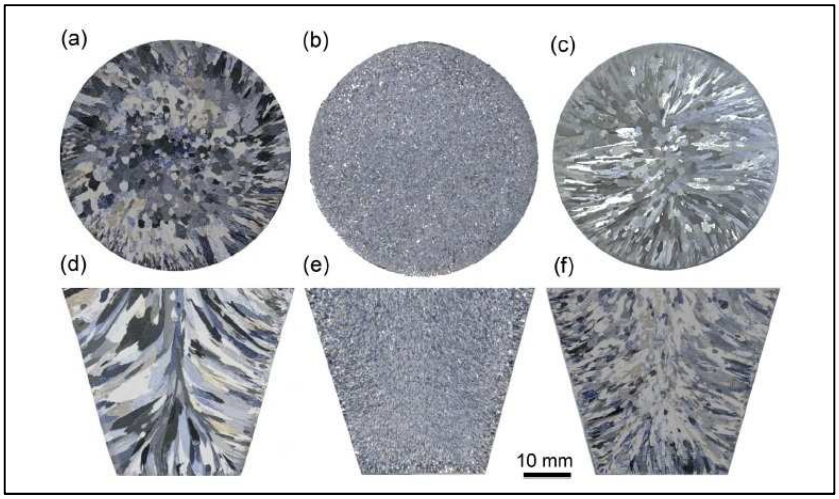


Şekil 5.18 AA7075 ticari alüminyum için karşılaştırmalı performans testi sonuçları (a) tane küçültücü eklenmemiş optik mikroskop görüntüsü (b) Al-3Ti-0,90C eklenmiş optik mikroskop görüntüsü (c) Al-3Ti-0,90C eklenmiş tane boyutu küçültme performansı

Cr, Zr, Li ve yüksek miktarda Si elementlerinin varlığında bozulma etkisi (poisoning effect) sebebiyle Al-Ti-B tane küçültücülerin kullanımından kaçınılmaktadır [70]. Tane küçültücü içerisindeki Al_3Ti ve TiB_2 gibi çekirdekleyici partiküller ile Cr, Zr, Li ve Si elementlerinin arasındaki etkileşimler neticesinde bozulma etkisinin ortaya çıktığı varsayımına istinaden literatürde birkaç çalışma ile önermelerde bulunulmuştur. Jones ve Pearson, Zr bozulma etkisine atfen TiB_2 yüzeyi üzerinde termodinamik olarak daha kararlı olan ve TiB_2'ün α-Al içerisinde çekirdekleyici olarak davranmasına engel olan ZrB_2 varlığına işaret etmiştir. Abdel-Hamid ise çalışmasında Al_3Ti ve TiB_2 içerisindeki bazı Ti atomlarının bozulma elementleri olan Zr, Cr ile yer değiştirdiğini ve bunun sonucunda daha az etkili Al-Ti-Zr üçlü bileşiklerinin

oluşumuna sebep olduğunu ileri sürmüştür. Johnsson çalışmasında peritektik altı Al alaşımlarında sıvı içerisindeki Zr ve Ti elementlerinin tane küçültmeyi destekleyici yönde birlikte hareket ettiklerini ancak peritektik üstü Al alaşımlarında ise karışık alüminit fazlarının $(Ti_{1-x}Zr_x)Al_3$ oluşumundan ötürü tane küçültmenin oldukça kötüleştiğini belirtmiştir [5].

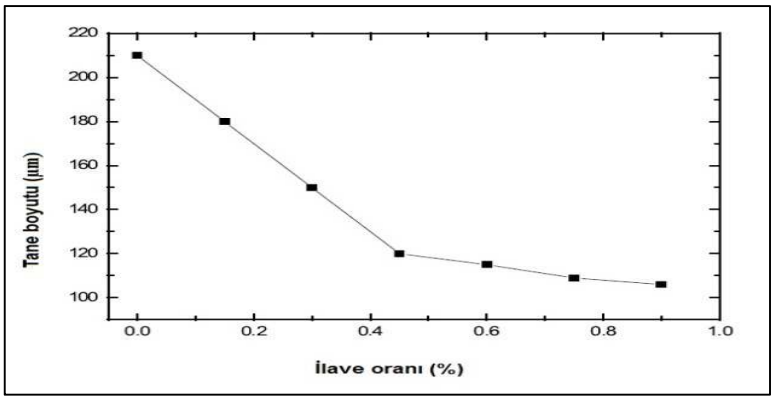
Wang ve arkadaşları [5], Al-Ti-B esaslı tane küçültücülerin kullanımında Zr bozulma etkisine istinaden detaylı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Ticari saf alüminyumda Zr ilaveli ve Zr ilavesiz olmak üzere TP-1 test prosedürü kapsamında %0,1 oranında Al-5Ti-1B tane küçültücü ilavesi ile performans testleri yapmıştır. Makroyapı görüntülerinin Şekil 5.19'da verildiği Zr ilavesiz numunede yapılan tane küçültme işleminde küçük ve eş eksenli olarak ortalama $175 \pm 25\ \mu m$ tane boyutu elde edilirken, Zr ilaveli Al-0,058Zr alaşımında yapılan performans testi sonucunda iri kolonsal tane yapısı elde edilmiştir. Bu da ergiyik içerisinde çok düşük miktarlarda Zr varlığı durumunda bile tane küçültücünün etkisinin dramatik olarak düştüğünü göstermiş, α-Al ergiyiğindeki heterojen çekirdeklenmeyi sağlayacak TiB_2 partiküllerinin, Al-Zr ergiyiğindeki TiB_2 esaslı yüzey üzerinde Ti_2Zr bileşiminin oluşumuna bağlı olarak yetersiz hale gelmesiyle birlikte Zr'un bozulma etkisini (poisoning effect) açıkça göstermiştir.



Şekil 5.19 Ticari saf alüminyum karşılaştırmalı performans testi sonuçları (a,b,c) enine kesit görüntüsü (d,e,f) boyuna kesit görüntüsü (a,d) tane küçültücü eklenmemiş (b,e) %0,1 ticari Al-5Ti-1B tane küçültücü eklenmiş (c,f) düşük Zr oranında bile tane küçültücünün etkisinin kırıldığını gösteren %0,1 ticari Al-5Ti-1B tane küçültücü ve %0,058 Zr eklenmiş numune [5]

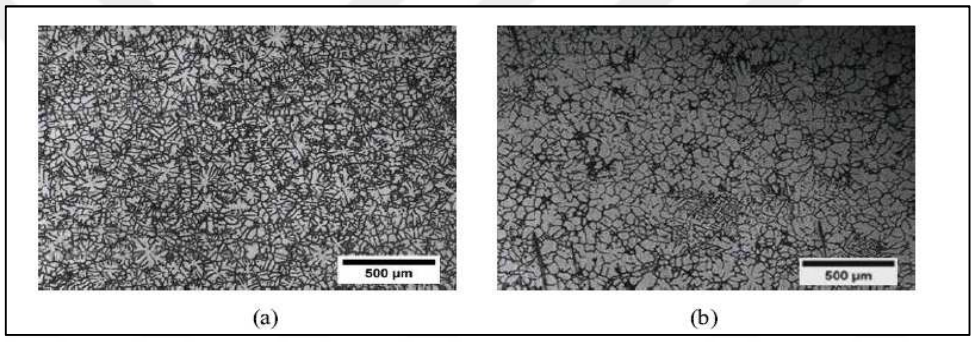
7xxx grubunun önemli alaşımlarından birisi olan ve 7075 ile birlikte havacılık sektöründe kendine önemli yer edinen 7050 alaşımı, yüksek mukavemetle birlikte korozyon çatlamasına karşı dayanım ve iyi derecede kırılma tokluğuna sahip olmasından ötürü çoğunlukla havacılık sektöründeki yapısal parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Yapısında Zr elementinin bulunmasından ötürü 7050 alaşımında tane küçültücü olarak Al-Ti-C kullanımı, tıpkı yapısında Cr elementi bulunan 7075 alaşımında olduğu gibi önem kazanmaktadır.

Guo ve arkadaşları [70], 7050 alaşımı üzerinde Al-5Ti-1B ve Al-3Ti-0,2C ilavesiyle karşılaştırmalı tane küçültme testleri uygulamışlardır. Çalışmada tane küçültme performansı 3 aşamada ele alınmıştır. İlk aşamada Al-3Ti-0,2C tane küçültücü ile en uygun tane boyutunun eldesine göre -karışım ilave miktarı- tespit edilmiştir. İkinci aşamada belirlenen bu ilave oranıyla aynı test koşulları uygulanarak her iki tane küçültücünün tane boyutu performans karşılaştırması yapılmıştır. Üçüncü ve son aşamada ise karışıma belirlenen ilave oranında tane küçültücü ilavesi yapıldıktan sonra farklı bekleme zamanları uygulanarak tane küçültme performansları karşılaştırılmıştır. İlk aşama testlerde Al-3Ti-0,2C tane küçültücü ile %0'dan %0,9'a kadar ilave yapılmış, artan miktar ile birlikte tane küçültme performansının arttığı görülmüştür. Tane boyutu 210 μm'den 106 μm' ye kadar düşmüştür. Ancak en uygun oran olarak Şekil 5.20'de görüleceği üzere %0,45 oranı tespit edilmiştir. Bu orandan sonra performansta büyük değişiklikler olmamıştır.



Şekil 5.20 AA7050 alaşımının Al-3Ti-0,2C tane küçültücü ile ağırlıkça farklı ilave oranları sonucunda tane boyutu değişimi [70]

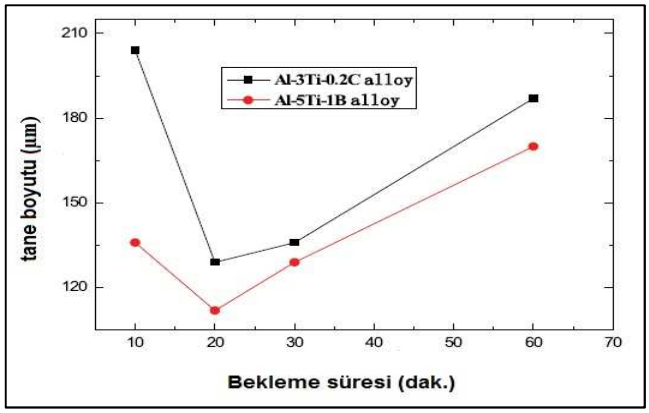
Şekil 5.21'de mikroyapı görüntüleri görülen ikinci aşama testlerde ise ağırlıkça %0,45 ilave oranında her iki tane küçültücü ile tane küçültme yapılmıştır. Al-3Ti-0,2C kullanılarak yapılan deney sonucunda mikroyapı gül şeklinde görünümde olup ortalama 120 μm tane boyutu elde edilirken, Al-5Ti-1B ile yapılan deney sonucunda ise mikroyapı küresel görünümde olup ortalama 105 μm tane boyutuna küçültme sağlanmıştır. Guo ve arkadaşları farklı tane küçültme performansının elde edilmesini tane küçültücülerin mikroyapılarının farklı morfolojide olması ve içerisindeki tane küçültücü partiküllerin dağılımına bağlamıştır. Al-3Ti-0,2C tane küçültücünün içerisinde birim alandaki Al_3Ti fazı ile kıyaslandığında Al-5Ti-1B'daki Al_3Ti fazı miktarının daha fazla olduğu ve faz boyutunun daha küçük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.21 AA7050 alaşımının (a) Al-3Ti-0,2C tane küçültücü eklenmiş (b) Al-5Ti-1B tane küçültücü eklenmiş mikroyapı görüntüleri [70]

Üçüncü aşamada ise yine ağırlıkça %0,45 oranında olmak üzere ergiyiğe ilaveden sonra farklı bekleme zamanlarında her iki tane küçültücünün tane küçültme performansı incelenmiştir. Her iki tane küçültücüde de artan bekleme zamanı ile birlikte benzer tane küçültme eğilimi olduğu Şekil 5.22'de görülmüştür. Ergiyik içerisine tane küçültücü eklendikten 20 dakika bekleme süresinden sonra 7050 alaşımının tane boyutu minimum seviyeye inmiştir. Bundan sonraki bekleme sürelerinde ise kaba bir yapı elde edilmeye başlanmış ve tane boyutu artmıştır. Bunun sebebi olarak TiB_2 ve TiC partiküllerinin artan bekleme süresi ile birlikte çökelmesi olarak gösterilmiştir. Literatürde TiC partiküllerinin TiB_2'e göre çökelmeden kaynaklı etkisizleşme olgusuna (fading phenomena) daha az meyilli olduğu bilgilerine yer verilsede bu çalışmada TiC

partiküllerinin çökelmesinden kaynaklı olduğundan yola çıkılarak belirli bir bekleme süresinden sonra tane boyutunun artış gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.22 AA7050 alaşımının Al-3Ti-0,2C ve Al-5Ti-1B tane küçültücü ile farklı bekleme zamanlarında tane küçültme sonucu tane boyutu değişimi [70]

6
Sonuç ve Öneriler

1. Bu çalışmada, Al-%3Ti master alaşımına 1300°C'de farklı oranlarda elementel karbon ilavesiyle Al-Ti-C tane küçültücü üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

2. Mikroyapı incelemesi sonucunda, üretimi gerçekleştirilen tane küçültücülerin yapısında çekirdekleyici görevi görecek TiC partikülleri ve ayrıca iğnesel, homojen dağılımlı Al_3Ti fazı gözlemlenmiştir.

3. Ticari saf alüminyumda (AA1080) yapılan performans testleri sonuçlarına göre tane küçültücülerde ağırlıkça karbon oranı arttıkça tane küçültme performansı da artmaktadır. Bu durum artan karbon oranıyla birlikte çekirdekleyici görevi gören TiC partiküllerinin sayısının artmasıyla açıklanmıştır.

4. Ticari saf (AA1080) ve AA6063 alüminyum alaşımına düşük oranda (%0,2) Al-Ti-C tane küçültücü ilavesi ile kolonsal ve iri taneler, ince eş eksenli tanelere dönüşmüş, %50 oranında tane küçültme performansı sağlanmıştır.

5. AA7075 alüminyum alaşımına düşük oranda (%0,2) Al-Ti-C tane küçültücü ilavesi ile %30'a yakın tane küçültme performansı ve ince, eş eksenli tane boyutu sağlanmıştır. Bu alaşımdaki Cr varlığına istinaden; Al-Ti-B tane küçültücülerin kullanımı durumunda ortaya çıkan bozulma etkisinin (poisoning effect), Al-Ti-C tane küçültücülerin kullanımı durumunda görülmediği literatür çalışmalarındaki sonuçlarla benzerlik gösterecek şekilde doğrulanmıştır.

İleride yapılacak çalışmalarda ergiyiğe ağırlıkça daha yüksek oranlarda tane küçültücü ilavesiyle birlikte yapılacak performans testleri bu çalışmadakiler ile kıyaslanabilir.

Özellikle Cr, Zr, V ve yüksek miktarda Si içeren elementlerin bozulma (poisoning) etkisini incelemek amacıyla bu çalışmada üretilen tane küçültücülerin performans testleri farklı haddelenebilir (wrought) alüminyum ve döküm (cast) alaşımlarında yapılabilir. Yine bu alaşımlarda tane küçültme öncesi ve sonrası mekanik özellikler ayrıca incelenebilir.

Kaynakça

[1] T. Chandrashekar, M. K. Muralidhara, K. T. Kashyap ve P. Raghothama Rao, "Effect of Growth Restricting Factor on Grain Refinement of Aluminum Alloys", The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, DOI: 10.1007/s00170-007-1336-x, 2007.

[2] P. Moldovan ve G. Popescu, "The Grain Refinement of 6063 Aluminium Using Al-5Ti-1B and Al-3Ti-0,15C Grain Reifners", JOM, vol. 56, pp. 59-61, Kasım 2004.

[3] Z. Zhang, X. Bian, Y. Wang, X. Liu ve Z. Wang, "TEM Observations of a Rapidly Solidified Al–Ti–C Alloy", Journal of Alloys and Compounds 349, pp. 121-128, 2003.

[4] X. Wang, "Master Alloys for Grain Refinement", in Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys, G.E. Totten, M. Tiryakioğlu, O. Kessler, CRC Press, 2019, 1417-1429. [Online] Available: Google Book.

[5] Y. Wang, C.M. Fang, L. Zhou, T. Hashimoto, X. Zhou, Q.M. Ramasse ve Z. Fan, "Mechanism for Zr poisoning of Al-Ti-B based grain refiners", Acta Materialia, vol. 164, pp. 428-439, Şubat 2019.

[6] H. Ding, X. Liu, X. Ma ve X. Bian, "A High Efficient Al-Ti-C Refiner Produced by Reaction Method", in Aluminium Alloys : Their Physical and Mechanical Properties, vol:1, G.Gottstein, J. Hirsch, B. Skrotzki, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 263-269.

[7] X.C. Tong ve H.S.Fang, "Al-TiC Composites In Situ–Processed by Ingot Metallurgy and Rapid Solidification Technology: Part I. Microstructural Evolution", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 29A, pp. 875-891, Mart 1998.

[8] H. Patrick ve R. Winfried, "Recent Developments in Grain Refining of Aluminium And Aluminium Alloys", Solidification of Metals and Alloys, vol. 28, pp. 49-56, 1996.

[9] "Aluminium - Advantages and Properties of Aluminium", Haz. 4, 2002. [Online].Erişilebilir:https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1446. [Erişim tarihi: May. 5, 2017].

[10] E.L. Rooy, "Introduction to Aluminum and Aluminum Alloys", in ASM Handbook: Properties and Selection of Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, vol. 2, ASM Handbook Committee, ASM International, 1990, p. 3.

[11] J.R. Davis, "Introduction to Aluminum and Aluminum Alloys", "Wrought Products", in Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, 1993, pp. 6-7, p. 59 [Online] Available: Google Book.

[12] B.T. Gezer, “Al-Ti-C Esaslı Tane Küçültücülerin Üretimi ve Tane Küçültme Mekanizmalarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yıldız Teknik Üniv., İstanbul, 2009.

[13] R-G. Guan ve D. Tie, “A Review on Grain Refinement of Aluminum Alloys: Progress, Challenges and Prospects”, Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.), DOI: 10.1007/s40195-017-0565-8, 2017.

[14] G.V. Galevsky, V.V. Rudneva ve V.S. Aleksandrov, “Current state of the world and domestic aluminium production and consumption”, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE) 411 012017, DOI: 10.1088/1757-899X/411/1/012017, 2018.

[15] TALSAD, “Dünya Alüminyum Pazarı ve Ticaretinde Türkiye’ nin Yeri”, 2017, [Online].Erişilebilir:http://talsad.org.tr/wp-content/uploads/files/dunya-aluminyum-sektoru-ve-turkiye-talsad-alus08-2017.pdf. [Erişim tarihi: Nisan 5, 2019].

[16] Statistics, “Primary Aluminium Production”, [Online]. Erişilebilir: http://www.world-aluminium.org/statistics/. [Erişim tarihi: Nisan 5, 2019].

[17] L. Yu, ve X. Liu, “The relationship between viscosity and refinement efficiency of pure aluminum by Al–Ti–B refiner”, Journal of Alloys and Compounds 425, pp. 245-250, 2006

[18] M. Easton ve D. St. John, “Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part I. The Nucleant and Solute Paradigms - A Review of the Literature”, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30A, pp. 1613-1623, Haziran 1999.

[19] A. Johanson, “Effect of Vanadium on Grain Refinement of Aluminium”, Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Norveç Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Trondheim, 2013.

[20] W.F. Simith, “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, Literatür Yayıncılık, 2001, pp. 109-117.

[21] H. Uzun, “Metallerde katılaşma”, [Online]. Erişilebilir: http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/70507/44804/faz_d%C4%B1yagramlar%C4%B1-3.pdf. [Erişim tarihi: Mayıs 10, 2019].

[22] E. Wang, S. Liu, J. Nie, T. Gao, T. Wang, X. Liu, “A new kind of Al-5Ti-0,3C master alloyand its refining performance on 6063 alloy”, Light Metals, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), pp. 961-964, 2015.

[23] Z. Henghua, T. Xuan, S. Guangjie, X. Luoping, “Refining mechanism of salts containing Ti and B elements in purity aluminum”, Journal of Materials Processing Technology, vol. 180, pp. 60-65, Mayıs 2006.

[24] K. Babazadeh, “An investigation of aluminum grain refinement process and study of the abilties of ultrasonic detection method in this process”, Yüksek Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Toronto Üniv., Toronto, 1999.

[25] H. Zhao, H. Bai, J. Wang, S. Guan, “Preparation of Al–Ti–C–Sr master alloys and their refining efficiency on A356 alloy”, Materials Characterization, vol. 60, pp. 377-383, Ekim 2008.

[26] K.T. Kashyap, T. Chandrashekar, “Effects and mechanisms of grain refinement in aluminium alloys”, Bull. Mater. Sci., vol. 24, no. 4, pp. 345-353, Ağustos 2001.

[27] D.R. Askeland, “The Science and Engineering of Materials”, “Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri” Çeviren: M. Erdoğan, Nobel Yayın Dağıtım, 1998, pp. 128-153.

[28] T. E. Quested, “Understanding mechanisms of grain refinement of aluminium alloys by inoculation”, Materials Science and Technology, DOI: 10.1179/026708304225022359, 2004.

[29] A. Aran, “Döküm Teknolojisi İmar Usulleri Ders Notları”, 2007, pp. 19-21

[30] “Metal ve Alaşımların Katılaşması”, [Online]. Erişilebilir: http://content. lms. sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/70485/38221/fm_ders_notu_5.pdf. [Erişim tarihi: May. 5, 2019].

[31] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, “Principles of Solidification”, in The Science and Engineering of Materials, Cengage Learning, 2011, pp. 329-373, [Online] Available: Google Book.

[32] M.B. Djurdjevic, Z. Odanovic, J. Pavlovic-Krstic, “Melt quality control at aluminum casting plants”, MJoM, vol. 16(1), pp. 63-76, Mart 2010.

[33] K. Sato ve M.C. Flemings, “Grain Refining of Al-4.5Cu Alloy by Adding an Al-30TiC Master Alloy”, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 29A, pp. 1707-1710, Haziran 1998.

[34] B. Yücel, “Alüminyum Döküm Alaşımlarında Tane İnceltme”, 6. Uluslararası Döküm Kongresi, İstanbul, 2012.

[35] M. Easton ve D. St. John, “Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part II. Confirmation of and a Mechanism for the Solute Paradigm”, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30A, pp. 1625-1633, Haziran 1999.

[36] S. Rohatgi, M. Tiwari, A. Rathi ve A. Sharma, “Role of Undercooling and Effect of Solute Particles on Grain Refinement of Aluminium Alloys”, Indian Foundry Journal, vol. 61, no. 2, pp. 31-37, Şubat 2015.

[37] Z. Liu, “Review of Grain Refinement of Cast Metals Through Inoculation: Theories and Developments”, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, DOI: 10.1007/s11661-017-4275-7, 2017.

[38] B. Yücel, “Grain refining efficiency of Al–Ti–C alloys”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 422, pp. 128-131, 2006.

[39] T. Sritharan ve H. Li, “Influence of Titanium to Boron Ratio on the Ability to Grain Refine Aluminium-Silicon Alloys”, Journal of Materials Processing Technology, vol. 63, pp. 585-589, 1997.

[40] C. Limmaneevichitr ve W. Eidhed, “Fading Mechanism of Grain Refinement of Aluminum - Silicon Alloy with Al-Ti-B Grain Refiners”, Materials Science and Engineering, vol. A349, pp. 197-206, 2003.

[41] V. Hotea, J. Juhasz ve F. Cadar, “Grain refinement of 7075Al Alloy Microstructures by Inoculation with Al-Ti-B Master Alloy”, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE) 200 012029, DOI: 10.1088/1757-899X/200/1/012029, 2017.

[42] H. Ding, X. Liu ve L. Yu, “Influence of Zirconium on Grain Refining Efficiency of Al–Ti–C Master Alloys”, Journal of Materials Science, DOI: 10.1007/s10853-007-1987-x, 2007.

[43] P. Moldovan ve G. Popescu, “The Grain Refinement of 6063 Aluminium Using Al-5Ti-1B and Al-3Ti-0,15C Grain Reifners”, JOM, vol. 56, 11, pp. 59-61, Kasım 2004.

[44] M.A. Doheim, A.M. Omran, A. Abdel-Gwad ve G.A. Sayed, “Evaluation of Al-Ti-C Master Alloys as Grain Refiner for Aluminum and Its Alloys”, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 42A, pp. 2862-2867, Eylül 2011.

[45] L. Xiangfa, Y. Lina, L. Jianwen, W. Zhenqing ve B. Xiufang, “A New Technique to Refine Pure Aluminum by Al–Ti–C Mold”, Materials Science and Engineering A, vol. 399, pp. 267-270, 2005.

[46] L. Xiangfa, W. Zhenqing, Z. Zuogui ve B. Xiufang, “The Relationship Between Microstructures and Refining Performances of Al–Ti–C Master Alloys”, Materials Science and Engineering A, vol. 332, pp. 70-74, 2002.

[47] Z. Zhang, Y. Watanab, I. Kim, X. Liu ve X. Bian, “ Microstructure and Refining Performance of an Al-5Ti-0.25C Refiner Before and After Equal-Channel Angular Pressing”, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 36A, pp. 837-844, Mart 2005.

[48] W.Schneider, M.A. Kearns, M.J. McGarry ve A.J. Whitehead, “A Comparison of the Behaviour of AlTiB and AlTiC Grain Refiners”, The 127th TMS Annual Meeting&Exhibition, San Antonio, Şubat 15-19th, 1998.

[49] B-Q. Zhang, H-S. Fang, J-G. Li ve H-T. Ma, “An Investigation on Microstructures and Refining Performances of Newly Developed Al-Ti-C Grain Refining Master Alloys”, Journal Of Materials Science Letters, vol. 19, pp. 1485-1489, 2000.

[50] L. Singh, G. Goga ve R. Singh, “Review of the Latest Devolopments in Grain Refinement, International Journal of Modern Engineering Research, vol. 2, issue 4, pp. 2724-2727, 2012.

[51] B.Q. Zhang, H.S.Fang, L. Lu, M.O. Lai, H.T. Ma ve J.G. Li, "Synthesis Mechanism of an Al-Ti-C Grain Refiner Master Alloy Prepared by a New Method", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 34A, pp. 1727-1733, Ağustos 2003.

[52] K. Svynarenko, Y. Zhang, J. Jie, V. Kutsov ve T. Li, "Structure and Refinement Performance of Al-5Ti-0.2C Master Alloy Produced via an Improved Self Propagating Synthesis Approach", Met. Mater. Int., vol. 23, no. 4, pp. 788-797, 2017.

[53] B. Derin, "Yanma Sentezi Yöntemiyle İleri Malzemelerin Üretimi", Temmuz 07, 2017, [Online]. Erişilebilir: https://metaldunyasi.com.tr/tr/guncel/81/yanma-sentezi-yontemiyle-ileri-malzemelerin-uretimi.html. [Erişim tarihi: Temmuz 10, 2018].

[54] P. Li, E.G. Kandalova, V.I. Nikitin, A.G. Makarenko, A.R. Luts ve Z. Yanfei, "Preparation of Al–TiC Composites by Self-Propagating High-Temperature Synthesis", Scripta Materialia, vol. 49, pp. 699-703, 2003.

[55] A. M. Omran, "Development of Al-Ti-C Alloys Using Powder Metallurgy as Grain Refiners for Aluminium and its Alloys", The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2013, pp. 997-1007.

[56] I. Kerti, "Gaz Enjeksiyon ve Elementel Karbon İlavesi Yöntemleri ile TiC Takviyeli Alüminyum Matrisli Kompozit Üretimi", Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniv., İstanbul, 1998.

[57] L. Yu, X. Liu, Z. Wang ve X. Bian, "Grain Refinement of A356 Alloy by AlTiC/AlTiB Master Alloys", Journal of Materials Science, vol. 40, pp. 3865-3867, 2005.

[58] The Aluminum Association, *International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys*. Arlington: The Aluminum Association, Revised: January 2015.

[59] R. J. Van Thyne, E. S. Bumps, H. D. Kessler ve M. Hansen, "Phase Diagrams of the Titanium-Aluminum, Titanium-Chromium-Iron and Titanıim-Oxygen Alloy Systems", Wadc Technical Report, vol. 52-16, pp. 1-86, Aralık 1952.

[60] A.J. Whitehead, S.A. Danilak ve D.A. Granger, "The Development of a Commercial Al-3Ti-0,15C Grain Refining Master Alloy", The 126th TMS Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Şubat 9-13th, 1997.

[61] H. Guang, L. Xiang-fa ve D. Hai-min, "Grain Refinement of AZ31 Magnesium Alloy by new Al-Ti-C Master Alloys", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 19, pp. 1057-1064, 2009.

[62] A. Ambarkütük, "K_2TiF_6 ilavesi ile Al-Ti-C tane küçültücü üretimi ve performansının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yıldız Teknik Üniv., İstanbul, 2011.

[63] I. Kerti, “Production of TiC reinforced-aluminum composites with the addition of elemental carbon”, Materials Letters, vol. 59 , pp. 3795-3800, 2005.

[64] A. Banerji, W. Reif ve Q. Feng, “'Metallographic Investigation of TiC Nucleants in the Newly Developed Al-Ti-C Grain Refiner”, Journal of Materials Science, vol. 29, pp. 1958-1965, 1994.

[65] G.S. Vinod Kumar, B.S. Murty ve M. Chakraborty, “Development of Al-Ti-C Grain Refiners And Study of their Grainrefining Efficiency On Al And Al–7Si Alloy”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 396, pp. 143-150, 2005.

[66] E. Wang, T. Gao, J. Nie ve X. Liu, “Grain Refinement Limit and Mechanical Properties of 6063 Alloy Inoculated by Al–Ti–C (B) Master Alloys”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 594, pp. 7-11, 2014.

[67] S. Sivasankaran, “Influence of TiC Addition on the Surface Roughness During Turning of AA7075 Alloy Processed Through Stir-casting”, AIMS Materials Science, vol. 5(4), DOI: 10.3934/matersci.2018.4.699, 2018.

[68] M.J. Martin, M.J. Cano, G. Castillo, M.J. Herrera ve F. Martin, “Influence of Milling Parameters on Mechanical Properties of AA7075 Aluminum under Corrosion Conditions”, Materials 2018, vol. 11,1751, DOI: 10.3390/ma11091751, 2018.

[69] P. Abachi, P.S.Z. Naseri, K. Purazrang ve T.W. Coyle, “Fracture Behavior Evaluation of High-Strength 7050 and 7075 Aluminum Alloys Using V-Notched Specimen”, IntechOpen, DOI: 10.5772/64463.

[70] S-H. Guo, G-X. Xue, K. Ma ve H.Nagaumi, “The Grain Refinement of 7050 Alloy Using Al-5Ti-1B and Al-3Ti-0.15C”, 13th International Conference on Aluminum Alloys, TMS(The Minerals, Metals & Materials Society), 2012, pp. 97-103.