

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> İLAVESİ İLE Al-Ti-C TANE KÜÇÜLTÜCÜ ÜRETİMİ VE  
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**AYŞİN AMBARKÜTÜK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. SİBEL DAĞLILAR**

**İSTANBUL, 2011**

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> İLAVESİ İLE Al-Ti-C TANE KÜÇÜLTÜCÜLERİN  
ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Ayşin AMBARKÜTÜK tarafından hazırlanan tez çalışması 20.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

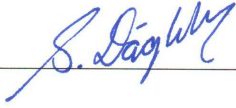
Doç. Dr. Sibel DAĞLILAR  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**


Doç. Dr. Sibel DAĞLILAR  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet ÜNAL  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER  
Yıldız Teknik Üniversitesi









Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2010-07-02-YL03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Çalışmamın her aşamasında bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Sibel DAĞLILAR'a, değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ'ye ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet SAĞIN'a, Metalürji Yük. Müh. Fatih TOPTAN'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Her konuda yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Arş. Grv. Oğuz Kaan ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yardımlarından dolayı Ömer Faruk KARADENİZ'e, Şevki ŞAHİN'e ve Mehmet ÇALIŞKAN'a teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Hayatım boyunca bana her koşulda maddi ve manevi destek olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2011

Ayşin AMBARKÜTÜK

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTIMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti.....	1
1.2    Tezin Amacı.....	2
1.3    Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
ALÜMİNYUMDA TANE KÜÇÜLTME İŞLEMİ.....	3
2.1 Alüminyum Metaline Genel Bakış.....	3
2.2 Tane Küçültme İşlemi.....	4
2.3 Tane Küçültücülerin Kullanım Alanları.....	6
2.4 Tane Küçültme Performansının Ölçümlendirilmesi.....	6
2.5 Çekirdeklenme.....	7
2.5.1 Katılaşma Prosesi.....	7
2.5.1.1 Katılaşma Prensipleri.....	8
2.5.2 Çekirdeklenme.....	9
2.5.2.1 Homojen Çekirdeklenme.....	10
2.5.2.2 Homojen Çekirdeklenme Hızı.....	13
2.5.2.3 Heterojen Çekirdeklenme.....	14
2.6 Alüminyumda Kullanılan Tane Küçültücüler.....	17

2.6.1 Al-Ti-C Tane Küçültücüler.....	21
2.6.1.1 Al-Ti-C Tane Küçültücülerin Üretim Yöntemleri.....	23
<b>BÖLÜM 3</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>28</b>
3.1 Deneylede Kullanılan Malzemeler.....	28
3.2 Deneylede Kullanılan Cihazlar.....	29
3.3 Deneylelerin Yapılışı.....	34
3.3.1 Tane Küçültücülerin Üretimi.....	34
3.3.2 Performans Testleri.....	36
<b>BÖLÜM 4</b>	
<b>DENEY SONUÇLARI.....</b>	<b>37</b>
4.1 Üretilen Tane Küçültücülerin ve Performans Numunelerinin İncelenmesi..	37
<b>BÖLÜM 5</b>	
<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>57</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>60</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>64</b>

## SİMGE LİSTESİ

---

$\Delta G$	Serbest enerji
$\Delta T$	Altsoğuma
$\Delta T_s$	Çözünen alt soğuma değeri
$C_l$	Arayüzeydeki sıvının denge halindeki çözünen içeriği
$cm^3$	Santimetreküp
$C_s$	Arayüzeydeki katının denge halindeki çözünen içeriği
$r$	Partikül yarıçapı
$gr$	Gram
$N_{\text{heterojen}}$	Heterojen çekirdeklenme oranı
$J$	Joule
$K$	Kelvin derece
$k$	Boltzman Sabiti
$kg$	Kilogram
$m^3$	Metreküp
$N$	Newton
$N_v^p$	Çekirdek sayısı
$^{\circ}C$	Derece Santigrat
$P$	Alt soğuma parametresi
$Q$	Büyüme engelleme faktörü
$sn$	Saniye
$\gamma_{sl}$	Katı- sıvı arayüzeyinin arayüzey enerjisi
$\Omega$	Ohm (Direnç)
$S(\theta)$	Şekil faktörü
$\theta$	Islatma açısı
$C^*$	Kritik boyuta ulaşan kümelerin sayısı
$W$	Watt
$T_m$	Ergime sıcaklığı
$L_m$	Ergime gizli ısısı
$V$	Hacim
$A$	Alan
$C_o$	Başlangıç konsantrasyonu
$m_l$	Sıvıgen eğimi
$\mu m$	Mikrometre
$dk$	Dakika

## KISALTMA LİSTESİ

---

ASTM	American Society for Testing and Materials
HMK	Hacim Merkezli Kübik
YMK	Yüzey Merkezli Kübik
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
SHS	Yüksek Sıcaklık Sentezli Yayınma
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Difraksiyonu
DTA	Differensiyal Termik Analiz
EDS	Enerji Dispersiyon Spektroskopisi
BSE	Geri Saçılımlı Elektron

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Dünyada alüminyum kullanımı (1950-2000), (milyon ton).....	4
Şekil 2.2	1997 yılına ait farklı sektörlerde alüminyum kullanım oranları.....	4
Şekil 2.3	Alcoa Cold Finger kalıbının şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.4	Saf metalin soğuma eğrisi.....	9
Şekil 2.5	Serbest enerji sıcaklık değişimi.....	10
Şekil 2.6	Serbest enerji değişiminin r yarıçaplı kürenin homojen çekirdeklenmesiyle birlikte oluşumu.....	11
Şekil 2.7	$N_{hom}$ 'nin $\Delta T$ 'ye bağlı grafiği.....	14
Şekil 2.8	Düz kalıp duvarı üzerinde küresel bölge şeklinde heterojen çekirdeklenme.....	15
Şekil 2.9	Islatma açısına bağlı olarak heterojen çekirdeklenme serbest enerji ile homojen çekirdeklenme serbest enerjilerinin değişimi.....	16
Şekil 2.10	Al-Ti denge diyagramı.....	18
Şekil 2.11	İdeal ikili sistemde alüminyumca zengin bölüm.....	20
Şekil 2.12	TEM (transmisyon elektron mikroskobu) kullanılarak elde edilmiş farklı boyutlarda TiC partikülleri.....	21
Şekil 2.13	Al-%6Ti-%0,02C tane küçültücünün dağlanmamış mikroyapısal görüntüsü.....	22
Şekil 2.14	Cüruftaki ve metaldeki titanyum ve karbon miktarının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi.....	26
Şekil 3.1	AND hassas terazi.....	29
Şekil 3.2	Ön ısıtmada kullanılan etüv.....	29
Şekil 3.3	Ergitme deneylerinde kullanılan indüksiyon fırını.....	30
Şekil 3.4	Ergitme deneylerinde kullanılan bor nitrür kaplı grafit pota.....	30
Şekil 3.5	Ahlborn marka almemo 2490 tipi sıcaklık ölçer.....	31
Şekil 3.6	Tane küçültücü numunelerinin dökümünde kullanılan metal kalıp.....	31
Şekil 3.7	Protherm marka ısıtma işlem fırını.....	32
Şekil 3.8	Alcoa Cold Finger test cihazı.....	32
Şekil 3.9	Dönel tablalı zımpara ve parlatma cihazı.....	33
Şekil 3.10	Mecatome marka disk kesme makinesi.....	33
Şekil 3.11	Elektron tarama mikroskobu.....	34
Şekil 3.12	Görüntü analiz cihazı.....	34

Şekil 4.1	a) Saf alüminyum (AA1080), b) 900°C’de, c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.....	39
Şekil 4.2	a) Saf alüminyum (AA1080), b) 900°C’de, c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0,15C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.....	40
Şekil 4.3	a) Saf alüminyum (AA1080), b) 900°C’de, c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0,30C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.....	41
Şekil 4.4	a) Saf alüminyum (AA1080), b) 900°C’de, c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0,45C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.....	42
Şekil 4.5	a) Saf alüminyum (AA1080), b) 900°C’de, c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0,60C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.....	43
Şekil 4.6	a) Saf alüminyum (AA1080), b) 900°C’de, c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0,75C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.....	44
Şekil 4.7	a) Saf alüminyum (AA1080), b) 900°C’de, c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0,90C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.....	45
Şekil 4.8	Al-%3Ti numunelerine ait BEI modundaki a) x75, b) x350 c) x1000 büyütmedeki SEM numuneleri.....	48
Şekil 4.9	Al-%3Ti-%0,15C numunelerine ait BEI modundaki a) x75, b) x350 c) x1000 d) x2000 büyütmedeki SEM numuneleri.....	49
Şekil 4.10	Al-%3Ti-%0,30C numunelerine ait BEI modundaki a) x75, b) x350 c) x1000 d) x2000 büyütmedeki SEM numuneleri.....	50
Şekil 4.11	Al-%3Ti-%0,45C numunelerine ait BEI modundaki a) x75, b) x350 c) x1000 d) x2000 büyütmedeki SEM numuneleri.....	51
Şekil 4.12	Al-%3Ti-%0,60C numunelerine ait BEI modundaki a) x75, b) x350 c) x1000 d) x2000 büyütmedeki SEM numuneleri.....	52
Şekil 4.13	Al-%3Ti-%0,75C numunelerine ait BEI modundaki a) x75, b) x350 c) x1000 d) x2000 büyütmedeki SEM numuneleri.....	53
Şekil 4.14	Al-%3Ti-%0,90C numunelerine ait BEI modundaki a) x75, b) x350 c) x1000 d) x2000 büyütmedeki SEM numuneleri.....	54
Şekil 4.15	Karbon miktarına bağlı olarak tane boyutu değişimi.....	56



## ÇİZELGE LİSTESİ

---

Çizelge 2.1	Döküm sektöründe yaygın olarak kullanılan tane küçültücüler.....	19
Çizelge 2.2	İkili alüminyum alaşımları için büyüme engelleme faktörü (Q) ve alt soğuma parametresi (P) hesaplamaları için gerekli değerler.....	21
Çizelge 3.1	Deneylerde kullanılan ticari saf alüminyum (AA 1080) kimyasal içeriği.....	28
Çizelge 3.2	Birinci grup tane küçültücü üretimi deney sonuçları.....	35
Çizelge 3.3	İkinci grup tane küçültücü üretimi deney sonuçları.....	36

---

**K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> İLAVESİ İLE Al-Ti-C TANE KÜÇÜLTÜCÜ ÜRETİMİ VE  
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Ayşin AMBARKÜTÜK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sibel DAĞLILAR

Tane küçültücüler şekillendirilebilir alaşımların dışında döküm boyunca iyileştirilmiş mekanik özellikler, ikincil fazların ve mikro gözenekliliğin dağılımı, gözeneklerin elimine edilmesinde daha iyi bir besleme özelliği, daha iyi dayanım ve yorulma ömrü gibi olumlu özelliklerinden dolayı döküm alaşımları içinde kullanılmaktadır. 1980'lerin ortalarından bu yana Al-Ti-C master alaşımları alüminyum ve alaşımları için yeni bir tür tane küçültücü olarak büyük ölçüde geliştirilmiştir. Hazırlama tekniği ve küçültme etkinliği kadar bileşen optimizasyonu gibi özelliklerinde de birçok önemli gelişmeler bulunmaktadır.

Bu çalışmada, farklı Ti:C oranlarında ki Al-Ti-C tane küçültücüler K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> tuzu ile elementel karbon tuzlarının karışımının ticari saflıktaki alüminyuma ilave edilmesi ile üretilmiştir. Mikro yapılar optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Üretim yönteminin, döküm sıcaklığının ve Ti:C oranının tane küçültme işlemi üzerine etkisi Alcoa Cold Finger Test yöntemi ile incelenmiş ve en uygun koşullar belirlenmiştir. Sonuçlar üretilen Al-Ti-C master alaşımlarının alüminyum matris ile TiC ve Al<sub>3</sub>Ti partiküllerini içerdiğini belirtmektedir. En küçük tane boyutunun elde edildiği Al-Ti-C master alaşımlarının üretimi için uygun koşullar: 1300°C; bekleme süresi, 20 dakika; ve Ti:C ağırlık oranı, %0,60 olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum, Tane küçültücü, Al-Ti-C Tane küçültücü, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>

## ABSTRACT

---

### PRODUCTION OF Al-Ti-C GRAIN REFINERS WITH $K_2TiF_6$ ADDITION AND PERFORMANCE INVESTIGATION

Aysin AMBARKUTUK

Department of Metallurgical and Material Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Sibel DAGLILAR

Apart from wrought alloys grain refinement has several benefits in cast alloys like improved mechanical properties, distribution of second phase and microporosity on a fine scale, better feeding to eliminate shrinkage porosity, improved ability to achieve a uniform anodized surface, better strength and fatigue life. Since AlTiC master alloys were improved greatly as a new type of master alloy used in grain refinement of aluminum and aluminum alloys in the middle of 1980s, there were many important progresses in the preparation techniques and the optimization of composition as well as refining efficiency. In the present work, Al-Ti-C grain refiners with different Ti:C ratios were produced by in-situ method with the addition of  $K_2TiF_6$  and elemental carbon powder mixture into the commercially pure aluminum. Microstructures were characterized by optic microscope and scanning electron microscope. The effects of production method, casting temperature and Ti:C ratio on the grain refinement process was investigated with Alcoa Coldfinger Test and optimum conditions were determined. The results indicate that the produced Al-Ti-C master alloys contain TiC and  $TiAl_3$  particles within the aluminum matrix. The proper conditions for evaluating the efficiency of the produced Al-Ti-C master alloy to obtain a minimum grain size are as follows: temperature, 1300 °C; holding time, 20 minutes; and (Ti/C) weight ratio, 0,60.

**Key words:** Aluminium, Grain refiner, Al-Ti-C Grain refiners,  $K_2TiF_6$

---

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

#### 1.1 Literatür Özeti

Tane küçültme işlemi alüminyum ürünlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için yıllardır kullanılan bir yöntemdir. Genellikle potansiyel çekirdekleyici partiküller içeren master alaşımlarını tane küçültücü ilavesi istemli olarak kolonsal yapıları eşeksenli yapılara dönüştürür. Daha ince yapılar mikroporozite ve ikincil faz partikülleri gibi hataların boyutlarını düşürür ve mekanik özelliklerini iyileştirir [1]. Üç ana tip tane küçültücü bulunmaktadır. Bunlar: Al-Ti, Al-Ti-B ve Al-Ti-C'dur [2]. Al-Ti-B master alaşımları çözünebilir  $Al_3Ti$  ve çözünemeyen  $TiB_2$  partikülleri içermektedir ve son 30 yıldır bu tane küçültücüler sanayide önemli ölçüde kullanılmaktadır. Al-Ti-B tane küçültücüleri ilk olarak 1949 yılında Cibula tarafından çalışılmıştır. O tarihten bu yana Al-Ti-B tane küçültücülerin etkin temel mekanizmasını anlayabilmek için birçok çalışma yapılmıştır [3-6]. Al-Ti-B tane küçültücüler etkin bir tane küçültücü olmasına rağmen bor partiküllerinin topaklanması, filtreleri tıkanması, devam eden işlemler sırasındaki oluşturduğu hatalar ve Zr, V, Cr gibi elementler tarafından etkinliğinin azaltılması karşılaşılan önemli sorunlardır. Al-Ti-C master alaşımları Al ve alaşımları için iyi tane küçültücülerdir [7-9], bundan dolayı Al-TiC alaşımları yüksek dayanımları, aşınma dirençleri ve tokluğu gibi özelliklerinden dolayı kompozit olarak kullanılabilir [9-11]. Al-Ti-C tane küçültücüler çözünebilir  $Al_3Ti$  ve çözünemeyen TiC partikülleri içermektedir ve Zr, V ve Cr gibi elementlerin olumsuz özelliklerinden etkilenmemektedir. Alüminyum alaşımları için belirlenen desteklerin arasından TiC partikülleri yüksek sertlik ve elastik modülü, düşük yoğunluk, iyi ıslatabilirlik gibi özelliklerinden dolayı özel bir yere sahiptir [12-16]. Al-Ti-B tane küçültücülerin olumsuz etki gösterdiği alüminyum alaşımlarının kullanıldığı yerlerde

Al-Ti-C özel bir öneme sahiptir. Bundan dolayı Al-Ti-C master alaşımlarının hazırlanması, mikroyapısı ve performansı üzerine birçok çalışma yapılmaktadır [17-20]. Al-Ti ve karbon arasında meydana gelen reaksiyonlar birçok araştırmacı tarafından çalışılmış ve TiC için farklı oluşum prosesleri bulunmuştur [21-24]. Bununla birlikte, ergitme sıcaklığı ve bekleme süresi gibi farklı parametrelerin Al-Ti-C master alaşımlarının mikroyapıları üzerinde önemli etkilerinin olduğu belirlenmiştir [25]. Fakat bu parametrelerin hepsinden önce TiC partiküllerinin dağılımı ve boyutları Al-TiC kompozitlerinin özelliklerinde ve tane küçültme etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır [25], [26].

## **1.2 Tezin Amacı**

Al-Ti-C master alaşımlarının üretiminde birçok yöntem kullanılmaktadır. Ergiyik metale  $K_2TiF_6$  tuzunun ilavesi de bu yöntemlerden biridir. Bu çalışmada sıvı haldeki saf alüminyuma  $K_2TiF_6$  tuzu ilavesi ile döküm sıcaklığı ve Ti:C oranları değiştirilerek etkili tane küçültücünün elde edilmesi amaçlanmıştır. Tane küçültücülerin performans testleri Alcoa Cold Finger test düzeneği ile yapılmıştır. Numunelerin makroyapıları, mikroyapıları ve tane boyutları incelenmiştir.

## **1.3 Hipotez**

Ergiyik haldeki saf alüminyuma  $K_2TiF_6$  tuzu ve karbon ilavesi ile TiC partiküllerinin oluşumunun sıcaklığa bağlı olduğu ve döküm sıcaklığının da son ürünün tane yapısı üzerine önemli ölçüde etkisinin olduğu düşünülmüştür. Alüminyum içerisindeki çözünme özelliği göstermeyen fazla titanyumun nihai ürünün şekil değiştirilebilirliğini olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir. Farklı oranlarda karbon ilave edilerek fazla miktardaki titanyum ile anafaz içerisinde TiC partikülleri oluşacağı ve bunun sonucu olarak da daha küçük taneli bir yapının elde edileceği düşünülmüştür.

### ALÜMİNYUMDA TANE KÜÇÜLTME İŞLEMİ

Önemli özelliklerinden dolayı dünyada en çok kullanılan metallerin başında gelen alüminyumun dayanım ve şekillendirilme gibi özelliklerini daha üst seviyelere çıkarmak için tane küçültme işlemi gerek döküm gerekse plastik şekil değiştirilen alaşımlar için sıkça kullanılmaktadır.

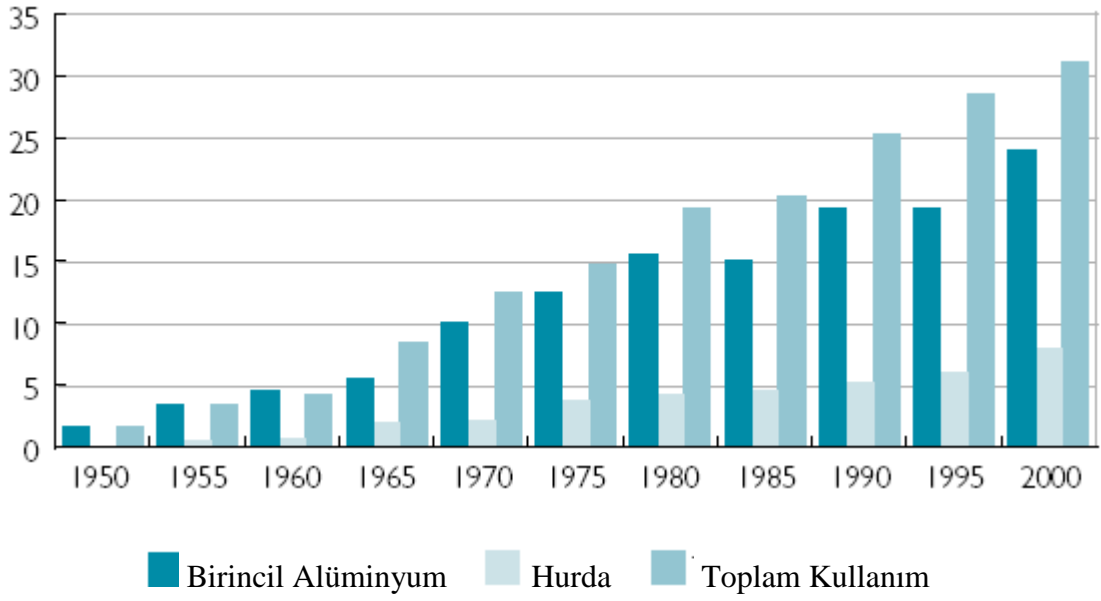
#### 2.1 Alüminyum Metaline Genel Bakış

1820 yılında keşfedilen, yeryüzünde %8 oranında bulunan alüminyumun 20°C'deki yoğunluğu 2,7gr/cm<sup>3</sup>, ergime noktası 659,8°C, özgül ısısı 930 J/kg K, ısı iletkenliği 235 W/m K, elektrik direnci 2.65 µΩ.cm, elastisite modülü 6.7x10<sup>4</sup> N/mm<sup>2</sup>, çekme mukavemeti 65 N/mm<sup>2</sup> olup bu özellikler alaşım elementleri katılarak büyük ölçüde değiştirilebilmektedir [27], [28].

Alüminyumu diğer metallere göre birçok alanda avantajlı kılan özellikleri; hafifliği, hafifliğine karşı alaşımlandırıldığında yeterli mukavemeti, tekrar kullanılabilirliği, yüksek korozyon direnci, çekilebilirliği, şekillendirilebilirliği, dövülebilirliği, işlenebilirliği, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, ışık ve ısı yansıtıcılığı olarak sıralanabilir.

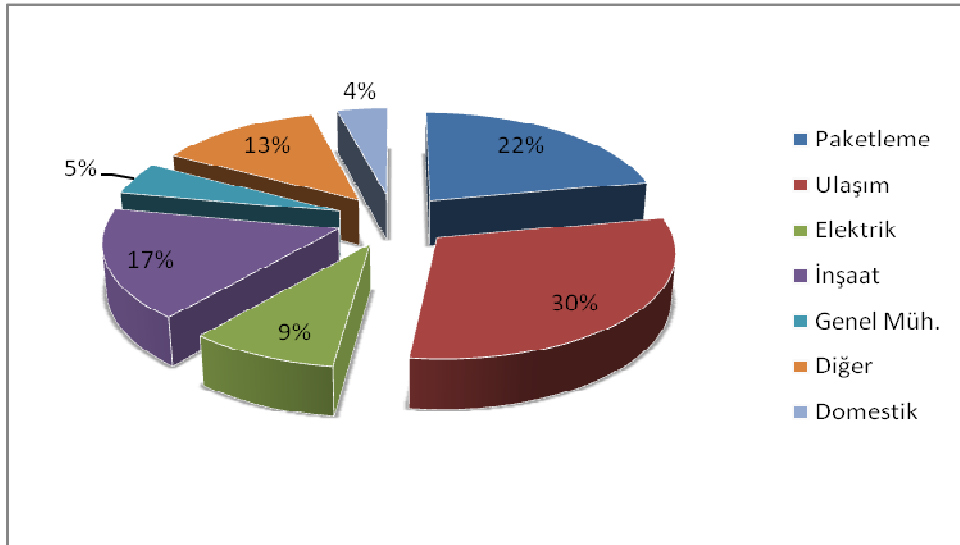
Kullanım alanına göre özelliklerinden kaynaklanan bazı avantajları ve yeni alaşımların getirdiği bazı alanlarda artan oranda çeliğe ikame olanakları nedeniyle, sanayiinin tüm alanlarında alüminyum tüketimi diğer metallere göre daha fazla artmaktadır [28].

Şekil 2.1'de 1950-2000 yılları arası dünyada alüminyum kullanım miktarının artışı görülmektedir[29].



Şekil 2.1 Dünyada alüminyum kullanımı (1950-2000), (Milyon Ton) [29]

Alüminyumun ulaştırmadan inşaat sektörüne kadar geniş kullanım alanı bulması kullanımının giderek artmasını sağlamaktadır. Şekil 2.2’de farklı sektörlerde alüminyum kullanım oranları görülmektedir[30].



Şekil 2.2 1997 yılına ait farklı sektörlerde alüminyum kullanım oranları [30].

Kullanımının artmasındaki en önemli faktör düşük mekanik değerlerinin iyileştirilmesidir ki buradaki en önemli işlemlerden biri de tane küçültme işlemidir [28].

## 2.2 Tane Küçültme İşlemi

Tane küçültme işlemi alüminyumun mekanik özelliklerini geliştirmek için endüstride yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [31]. Düşük yoğunluk, yüksek plastisite ve

yüksek ısı iletkenliğinin yanı sıra kaba taneli yapısı ve düşük mekanik özellikleri yaygın kullanılmasını kısıtlamaktadır. Alüminyumun mekanik özelliklerinin tane küçültme işlemi ya da alaşımlama ile yükseltilmesinde tane küçültme işlemi daha uygun görülmektedir [32].

Tane küçültme ile çekirdekleyiciler eşeksenli küçük tanelerin oluşumuyla iyi bir makroyapının oluşumunu sağlamaktadır [1], daha fazla aktif çekirdekleyici tane boyutunun küçülmesine neden olmaktadır [33]. Tane küçültme işlemleriyle tanelerin üniformluğu ve yüzey özellikleri de artırılmaktadır [34].

Alüminyumda tane küçültme işlemi 1920'ler ve 1930'larda dahi bilinen bir olguydu. Bu dönemlerde kolonsal ya da ikiz kolonsal tanelerin eşeksenli tane yapısına dönüştürülmesinde, titanyum, niobyum, bor ve zirkonyumun flaks olarak etkili olduğu bilinmekteydi. 1950'lerin başlarında Cibula'nın İngiltere Demir Dışı Metal Araştırma Kurumu'nda yaptığı deneyler sonucunda günümüzde kullanılan ticari tane küçültücülerin temeli atılmıştır. Cibula yaptığı deneylerde titanyumun bor ile oluşturduğu bileşimlerin tane küçültücü olarak en etkili bileşen olduğunu tespit etmiştir. Cibula'nın deneyleri sonucunda ortaya çıkan ilk tane küçültücüler potasyum florotitanat ( $K_2TiF_6$ ) ve potasyum floroborat ( $KBF_4$ ) karışımı tuz tabletlerdir [35].

Tane boyutunun taşıdığı önem, birçok uygulamada karşımıza çıkmaktadır. Yapısal uygulamalarda özellikle levha ürünlerinde üniform bir tane yapısı elde edilemediğinde mekanik özellikler düşmektedir. İkiz kolonsal tanelerin oluşumu işlenebilirliği ve akma dayanımını düşürmekte, çatlak oluşumuna sebep olmaktadır. Kaba taneli yapı uygulamalarda yüzey hatalarına sebebiyet vermektedir. Bunlara ek olarak tane yapısı eşeksenli olmadığına sıcak çatlama riski artmaktadır [36].

#### Tane küçültücülerin kullanımı ile birlikte;

- Üniform mekanik özellikler,
- İngot çatlamaının önlenmesi,
- Yüksek tokluk ve akma dayanımı,
- Porozitelerin azalması,
- Yüksek işlenebilirlik,
- Mikroyapıda üniform faz dağılımı,
- Yüksek yorulma dayanımı,
- İyi yüzey görünümü,



- Yüksek akışkanlık,

gibi olumlu ve önemli katkılar elde edilmektedir [33], [36], [37].

### **2.3 Tane Küçültücülerin Kullanım Alanları**

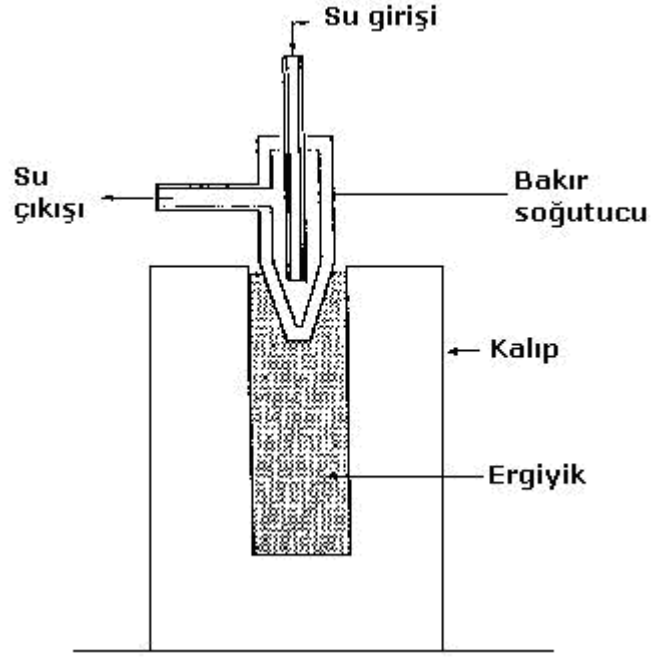
Al-Ti-B tane küçültücüler birçok alanda, özellikle jant üreten dökümhanelerde, kullanım alanı bulurken topaklanma, Zr,Cr ve V elementlerinin tane küçültücü etkisini azaltması gibi olumsuz özellikleri nedeniyle Al-Ti-C tane küçültücüler geliştirilmiştir [17]. Al-Ti-C tane küçültücüler 1xxx, 5xxx, 6xxx ve 8xxx serilerinde kullanılmaktadır [34]. Özellikle folyo (1xxx serisi) üretiminde Al-Ti-C tane küçültücüler etkili olmaktadır [30].

### **2.4 Tane Küçültme Performansının Ölçümlendirilmesi**

Al-Ti-C tane küçültücülerin performansını ölçümlemek amacıyla, bu alanda uluslararası anlamda kabul gören Alcoa tane küçültücü testi uygulanmaktadır. Bu test yöntemi, 1970'li yılların başında Alcoa laboratuvarlarında, tane küçültücü master alaşımlarının incelenmesi amacı ile geliştirilmiştir.

Daha titiz bir deneye olan ihtiyacın sebebi, diğer kullanılan metotların ikiz kolonsal büyümeyi ön görememesidir. İkiz kolonsal büyüme alüminyum alaşım ingotlarında istenmeyen tane yapısıdır.

Alcoa tane küçültücü testinde, önceden 760°C'a (1400°F) ısıtılmış alçı kalıp kullanılmaktadır. Ergiyik alaşım bu kalıba döküldükten sonra, su ile soğutulan bakır koni tarafından soğutulmaktadır. Katılaşma, dik – aşağı yönde bakır soğutucudan, kalıbın altına doğru gerçekleşmektedir. Şekil 2.3'de, Alcoa Cold Finger kalıbının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3 Alcoa Cold Finger kalıbının şematik gösterimi [38]

Bu yöntem, tüm tane küçültücüler için oldukça hassas bir test sunmaktadır. Çünkü  $TiB_2$  gibi partiküller, ergiyik alüminyumdan daha yoğundur ve bu nedenle katılaşılan ara yüzeyden uzaklaşmaktadır. TP-1 gibi diğer yöntemlerde çekirdek partikülleri ara yüzeyde bulunmaktadır. Çalışmalar ve tecrübeler, Alcoa metodunun ticari ingot döküm proseslerinde master alaşım tane küçültücü performansının belirlenmesinde oldukça iyi bir öngörü sağladığını göstermiştir.

Nicel bir tane boyutu elde etmek için bakır soğutucudan 2,54 santimetre (1 inç) aşağıdaki bölgeden küçük numuneler kesilir. Bu numuneler standart metalografik yöntemler kullanılarak hazırlanır. Tane boyutu ASTM 112’de belirtilen “linear interception” yöntemi ile hesaplanır [38], [39].

## 2.5 Çekirdeklenme

### 2.5.1 Katılaşma Prosesi

Genel anlamda ergitme işlemini takiben kalıp boşluğuna sevk edilen ergiyik metalin sıvıdan katıya dönüşmesi olayı katılaşma olarak tanımlanırken spesifik olarak atomların sıvı faz içinde uzak mesafeden kısa mesafeye veya kısa mesafeden uzun düzene geçişleri olarak tanımlanır. Ürün özelliklerini kontrol eden yapısal karakteristiklerin çoğu bu aşamada meydana gelir. Aynı zamanda gaz ve çekilme porozitesi, segregasyon

ve benzeri hatalar bu esnada vuku bulurlar. Bunların azartılması veya tamamen ortadan kaldırılması katılaşma prosesinin kontrolü ile mümkündür.

Metallerin ve alaşımların tamamı çoğu yarı iletkenler, kompozitler, seramikler ve polimer proses hattının bir kademesinde sıvı haldedirler. Sıvı daha sonra sıcaklığın sıvı-katı dönüşüm noktasının altına inmesiyle birlikte katılaşır. Katılaşan malzeme bu şekilde (döküm halinde) kullanılabilceği gibi termo-mekanik işlemlere de uğratabilir. Katılaşma sürecinde oluşan yapılar ingot dökümlerin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini tayin ettiğinden, istenen özelliklere sahip parça üretimi için malzeme üzerinde yapılması gereken ileriki proseslerin rotasını da etkiler. Bunlara ilaveten döküm sonrası termo-mekanik prosesler esnasında malzemelerin davranışı döküm yapıları tarafından belirlenir [40].

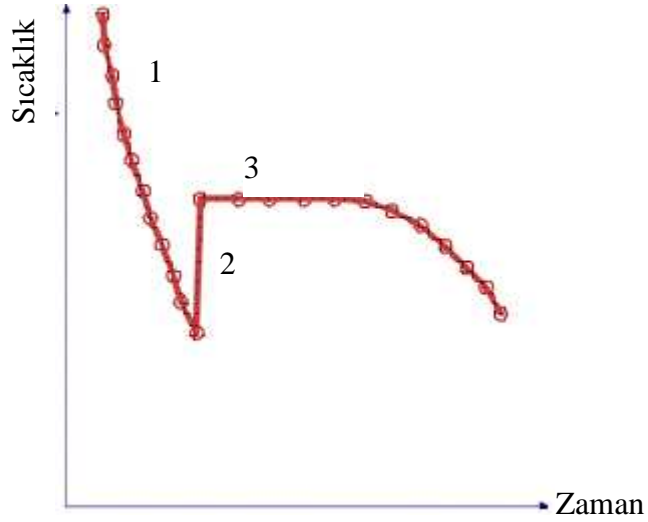
Örneğin; saf demir oda sıcaklığında hacim merkezli kübik (HMK) yapıdayken, ısıtıldığında atomlar daha fazla titreşim yapacaktır, entropi artış gösterecektir. Bunun sonucunda da atomlar arası mesafe artış gösterecektir. Sıcaklık 910°C ulaşıldığında ise HMK yapıdan yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya geçiş olacaktır. Bunun sebebi tam olarak anlaşılammakla birlikte 910°C'den yüksek sıcaklıklarda YMK yapının daha düşük bir serbest enerjisinin olduğu düşünülmektedir. HMK yapıdan YMK yapıya geçiş aniden gerçekleşmediği ilk önce farklı bölgelerde birden çok YMK çekirdeklerinin oluştuğu daha sonra ise bu çekirdeklerin büyüyerek HMK matrisin yerini aldığı ön görmektedir. Bu faz dönüşümlerinin oluşum hızı temel iki proses ile kontrol edilir. Bu prosesler çekirdeklenme ve büyümedir [41].

### **2.5.1.1 Katılaşma Prensipleri**

Metallerin sıvıdan katıya geçişleri dört temel adımda incelenmektedir. Bunlar;

- 1- Sıvı faz soğuması
- 2- Alt soğuma, çekirdek oluşumu
- 3- Katılaşma (sıvı fazın büyümesi)
- 4- Katı fazın soğuması

Katılaşmanın gerçekleşmesi için gerekli olan dört temel adım, Şekil 2.4'de ki soğuma eğrisinde görülmektedir [42].



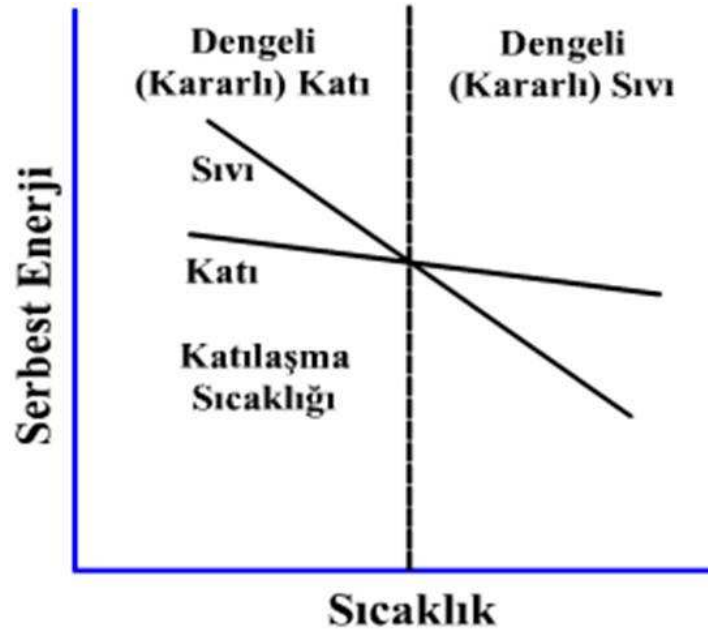
Şekil 2.4 Saf metalin soğuma eğrisi.

1 numaralı bölgede sıvı durumda soğuma meydana gelir. 2 numaralı bölgede ise malzemenin katılaşabilmesi için  $\Delta T$  kadar alt soğuma gerekmektedir. Bu bölgede çekirdeklenme meydana gelir. Artan zamanla birlikte sıcaklıkta ergime gizli ısısından dolayı bir artış meydana gelir. 3 numaralı bölgede sabit sıcaklıkta ( $660^{\circ}\text{C}$ 'de) katılaşma gerçekleşir. Bu esnada atomlar kafesteki yerlerini alırlar. Ancak atomlar kafesteki yerlerini alırken termal enerji açığa çıkar. Bu sebepten dönüşüm izotermaldir. Dördüncü bölümde ise katı durumda soğuma gerçekleşir ve büyüme başlar.

### 2.5.2 Çekirdeklenme

Çekirdeklenme sıvı içerisinde belirgin sınırlarla ayrılmış atom salkımı olarak nitelendirilen kararlı bir katının oluşumudur. Burada bir itici kuvvetin etkisi altında kararlı bir denge halinden diğerine geçiş söz konusudur. Sistemin serbest enerjisi bir azalma olarak ortaya çıkan itici kuvvet, dönüşümün meydana gelebileceğini gösterir. Bu kuvvet gerekli fakat yeterli değildir. Dönüşümün olup olmayacağı kinetik faktörler tarafından belirlenir.

Katı kristal yapının serbest enerjisi sıvının enerjisinden daha düşük olduğu için sıcaklık dönüşüm noktasının altına indiği zaman sıvı katılaşır. Sıcaklık düştükçe sıvı ile katı arasındaki serbest enerji farkı daha da büyür ve katı faz daha kararlı hale gelir. Bu enerji farkına hacim serbest enerjisi adı verilir ( $\Delta G_v$ ).



Şekil 2.5 Serbest enerji sıcaklık değişimi [40]

Ancak, katının oluşabilmesi için katı ve sıvıyı birbirinden ayıran bir arayüzeyin meydana gelmesi gerekir. Yüzeysel serbest enerjisi bu arayüzeyle ilgilidir, yüzey alanındaki artışla birlikte bu enerji de artar. Sıvının sıcaklığı katılaşma noktasına ulaştığı anda sıvıdaki atomlar toplanarak salkım oluştururlar ve katıya benzer küçük bir bölge meydana getirirler. Bu küçük katı partikül çekirdekçik olarak adlandırılır ve çapı belirli bir kritik değere ulaştığı anda çekirdek adını alır.

Sıvı-katı faz dönüşümlerinde sıvı fazın katılaşabilmesi için kinetik bariyeri geçmesi gerekmektedir. Bundan dolayı sıvı metalin teorik ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa Şekil 2.5’de görüldüğü üzere  $\Delta T$  kadar, katılaşmadan alt soğuması gerekir [40]. Yeterli alt soğumanın karşılandığı durumda malzemenin kendiliğinden katılaşması beklenir.

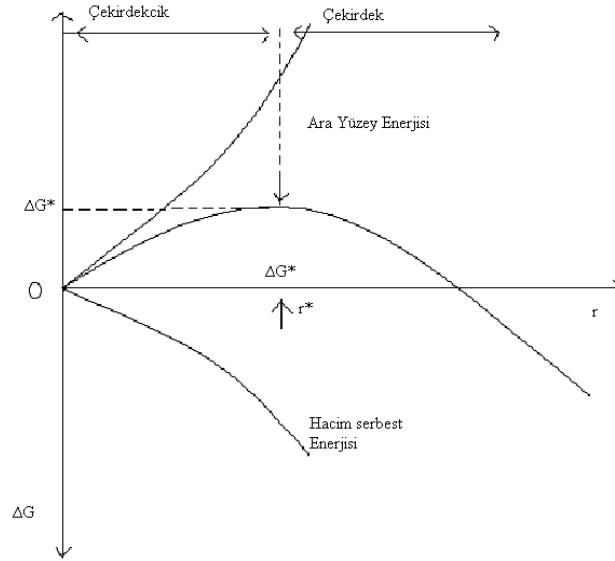
### 2.5.2.1 Homojen Çekirdeklenme

Çekirdeklenmenin en basit şeklidir. Homojen çekirdeklenme sıvı ergiyikte metal atomlarının kendi kendilerine bir araya gelmeleri ile oluşur. Önce saf bir metalin katılaşmasını ele alalım: Sıvı metal denge katılaşma sıcaklığının altında yeterli bir derece soğutulursa, çok sayıda homojen çekirdekçik atomların yavaş hareketleri ile oluşur. Homojen çekirdeklenme bazı metaller için genellikle yüzlerce dereceye varabilen alt soğumalar gerektirir ve alt soğuma miktarı yaklaşık olarak ergime sıcaklığının 0,2 katı kadardır. Bir çekirdekçiğin kararlı bir çekirdek ve takiben bir kristal

(tane) şeklinde büyüebilmesi için kritik bir boyuta ulaşması gerekmektedir. Çekirdekçik sıvıda sürekli olarak oluşur ve tekrar çözünürler. Ancak kritik boyuta ulaşabilenler büyüyerek tane şeklini alırlar.

Daha öncede bahsedildiği gibi saf bir metalin homojen çekirdeklenmesinde, iki tip enerji değişimi söz konusudur; a) sıvı-katı dönüşümünde salınan hacim veya kütle serbest enerjisi (açığa çıkan enerji), ve b) katılaştan partikülün yüzeyini oluşturmak için gerekli olan yüzey serbest enerjisi (ortamdan alınan).

Saf bir metal denge katılma sıcaklığının ( $T_m$ ) altına soğutulduğu zaman, sıvı-katı geçişi için gerekli olan itici kuvvet sıvı ve katının hacimsel serbest enerjileri arasındaki farktır (Şekil 2.5). Eğer birim hacim serbest enerjileri arasındaki serbest enerji değişimi olarak nitelendirilirse,  $r$  yarıçapında küresel bir çekirdeğin serbest enerji değişimi  $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ 'ye eşittir. Burada  $\frac{4}{3}\pi r^3$  kürenin hacmidir. Çekirdekçik ve çekirdeğin çapı ile hacimsel serbest enerji değişimi Şekil 2.6'da alt taraftaki eğride negatif değerde gösterilmiştir. Bu enerji sıvı-katı dönüşümü esnasında salıverilmektedir.



Şekil 2.6 Serbest enerji değişiminin  $r$  yarıçaplı kürenin homojen çekirdeklenmesiyle birlikte oluşumu.

Ancak çekirdekçik ve çekirdeklerin yüzeyini oluşturmak için gerekli yüzey enerjisi çekirdeğin oluşumunu önleyici yönde etki eder. Bu partiküllerin yüzeylerini oluşturmak için gerekli enerji spesifik yüzey enerjisi ( $\gamma$ ) ile yüzey alanının ( $4\pi r^2$ ) çarpımına eşittir. Yüzey enerjisinin çekirdek yarıçapı ile değişimi Şekil 2.6'nın üst yarısında

gösterilmiştir. Toplam enerji değişimi ise ortadaki eğri ile gösterilmiştir. Küresel formda olduğu kabul edilen çekirdekçik ve çekirdek için toplam enerji değişimi;

$$\Delta G_T = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V - 4\pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

Burada  $\Delta G_T$  toplam serbest enerji,  $r$  çekirdek yarıçapı,  $\Delta G_V$  hacim serbest enerjisi ve  $\gamma$  spesifik yüzey enerjisidir.

Serbest enerjideki toplam değişim çekirdekçiğin boyutuna bağlıdır. Eğer çekirdekçik çapı çok küçük ise, çaptaki artışla birlikte ( $r < r^*$  iken) serbest enerji yükselmekte ve bunun neticesinde çekirdekçik yeniden ergiyerek sıvı hale dönüşmektedir.  $r > r^*$  halinde ise çap artışı ile birlikte serbest enerji düşmekte ve oluşan katı kararlı hale gelmektedir.

Çekirdek çapı kritik çapı aştığında, net serbest enerji (toplam) değerinde bir azalma meydana geleceği için büyüme hızla gerçekleşecektir. Çekirdek çapı kritik değer altında kaldığı müddetçe, çekirdek tekrar ergiyecektir. Zira bu şekilde meydana gelen boyut küçülmesi net serbest enerji değerinde bir azalma sağlamaktadır [40].

Kritik çap değeri toplam serbest enerji denkleminin “ $r$ ” ye göre diferansiyeli alınarak bulunur.

$$\frac{\partial \Delta G_T}{\partial r} = -4\pi r^2 \Delta G_V - 8\pi r \gamma \quad (2.2)$$

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (2.3)$$

$\Delta G_V$  değeri yerine konulursa

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{L_m \Delta T} \quad (2.4)$$

bulunur.

Bölgesel (çekirdeklenme) enerji değişimi veya çekirdeklenme işi  $\Delta G^*$  ise 2.2 denkleminde  $r^*$ 'nin değerini yerine koyarak bulunabilir.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2} \quad (2.5)$$

Çekirdeğin birkaç atomdan meydana geldiği göz önünde bulundurulursa, kritik çapın ne kadar küçük ve dolayısıyla aşırı soğumanın da ne kadar büyük olması gerektiği kolayca anlaşılabilir [43]. Bununla birlikte küçük tane boyutlarına ulaşılabilmesi için yüksek alt soğumalara ihtiyaç duyulmaktadır.

### 2.5.2.2 Homojen Çekirdeklenme Hızı

Verilen bir alt soğuma ile sıvı metal içerisinde katı çekirdek oluşumunun nasıl bir hızla oluştuğu belirlenebilmektedir. Eğer sıvı birim hacim de  $C_o$  kadar atom içerirse, kritik boyuta ulaşan kümelerin sayısı ( $C^*$ ) aşağıdaki denklem 2.6 yardımı ile hesaplanabilir.

$$C^* = C_o \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{Hom}}{kT}\right) \text{ kümeler m}^{-3} \quad (2.6)$$

Bu kümelerin herbirine bir mol atom ilavesi bunları kararlı çekirdeklere dönüştürecek ve eğer bu olay bir  $f_o$  frekansı ile gerçekleşecek olursa homojen çekirdeklenme hızı;

$$N_{Hom} = f_o C_o \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{Hom}}{kT}\right) \text{ Çekirdek m}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (2.7)$$

2.7 denklemini yardımı ile hesaplanabilir. Burada  $f_o$  atomların titreşim frekansına, sıvı içerisindeki difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisine ve kritik çekirdeğin yüzey alanına bağlı kompleks fonksiyondur. Bu kompleks fonksiyonun esasen ne olduğu şuan için önemli değildir ve yaklaşık olarak  $10^{11}$  bir değer sabit kabul edilir.  $C_o$  değeri yaklaşık olarak  $10^{29}$  atom.m<sup>-3</sup> olduğundan yaklaşık olarak çekirdeklenme hızı ( $1\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ )  $\Delta G^*$  değerinin 78 kT olduğu durumda ulaşılır.

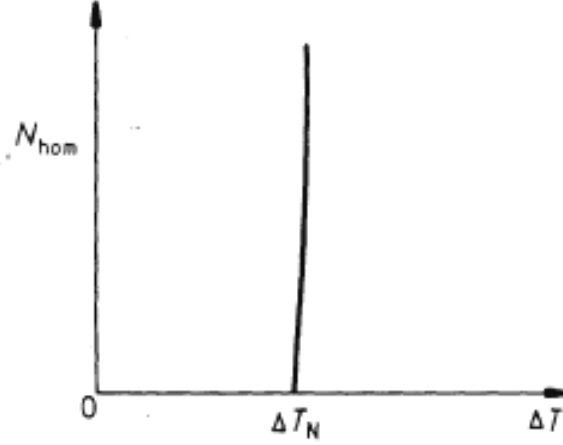
$$N_{Hom} = f_o C_o \exp\left(-\frac{A^*}{\Delta T^2}\right) \quad (2.8)$$

Burada A sıcaklığa önemli ölçüde bağlıdır ve aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanır;

$$A = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^2}{3L_v^2 kT} \quad (2.9)$$

$N_{hom}$ 'nin  $\Delta T$  ye bağlı grafiği Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



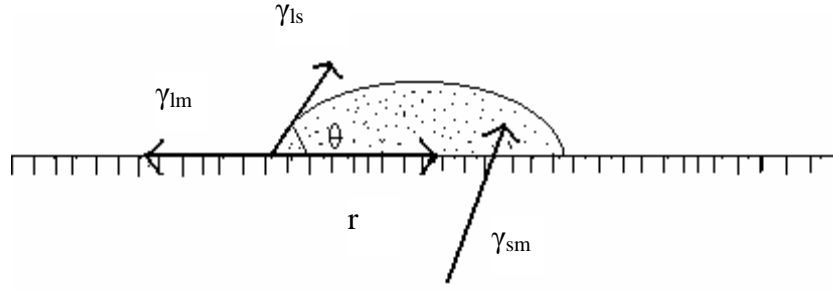


Şekil 2.7  $N_{hom}$ 'nin  $\Delta T$  ye bağlı grafiği [44].

Çekirdeklenme hızının aşırı soğumanın karesine bağlı olmasından dolayı (denklem 2.8) çok düşük sıcaklık değişimlerinde bile çekirdeklenme hızı sıfırdan yüksek değerlere artış göstermektedir. Şekil 2.6'den de görülebildiği üzere çekirdeklenmenin oluşabilmesi için kritik bir alt soğumanın olması gerekmektedir. Bu daha önce belirtilmişti fakat Şekil 2.7 kritik alt soğuma sıcaklığına kadar neredeyse hiç çekirdek oluşmadığını, bu sıcaklıktan sonra çok hızlı bir şekilde çekirdek oluştuğunu matematiksel olarak ispatlamaktadır [44].

### 2.5.2.3 Heterojen Çekirdeklenme

Metallerin çoğu heterojen çekirdeklenme ile katılaşır. Heterojen çekirdeklenmede homojen çekirdeklenme sırasında katılaşmayı engelleyici rol oynayan yüzey enerjisinin etkisi çekirdekleyici ajanlar kullanılmasıyla minimuma indirilir. Buna göre yeni bir faz, üzerinde büyüyebileceği yabancı bir parçacık bulabilirse bu parçacığın yarıçapına adapte olarak serbest enerjisini düşürür. Bundan dolayı daha düşük alt soğumalarda katılaşma başlar. Döküm sırasında bu etki kalıp duvarlarında gözlemlenir. Katı-sıvı ara yüzey enerjisi ( $\gamma_{sl}$ ) parametresinin yöne bağımlı olduğu düşünüldüğünde, katının verilen bir hacmi için oluşan çekirdek  $\theta$  ıslatma açısına sahip kesik yüzey şeklini aldığı zaman sistemin ara yüzey serbest enerjisi minimum değere ulaşacaktır. Heterojen çekirdeklenmenin oluşabilmesi için sıvı metalin katı partikülleri ıslatabilme özelliği olmalıdır, yani ıslatma açısı  $\theta$  doksan dereceden küçük olmalıdır.



Şekil 2.8 Düz kalıp duvarı üzerinde küresel bölge şeklinde heterojen çekirdeklenme

$$\gamma_{lm} = \gamma_{sm} + \gamma_{ls} \cos \Theta \quad (2.10)$$

Burada  $\gamma_{lm}$ ,  $\gamma_{sm}$ ,  $\gamma_{ls}$  sırasıyla kalıp ile sıvı, katı ile kalıp ve sıvı ile katı arasındaki yüzey gerilimini göstermektedir. İslatma açısı sadece bu üç yüzey gerilimine bağlıdır. Bu partikülün ne kadar büyüklükte olursa olsun kontak açısının değişmeyeceği anlamına gelmektedir.

Çekirdekçiğin serbest enerjisini veren bir denklem yazılabilir;

$$\Delta G_{Het} = V_C \Delta G_V + A_{ls} \gamma_{ls} + A_{sm} (\gamma_{sm} - \gamma_{lm}) \quad (2.11)$$

Burada  $\Delta G_{Het}$  heterojen çekirdeklenmiş çekirdekçiğin serbest enerjisi,  $A_{ls}$  çekirdekçiğin sıvı ile arasındaki alan,  $A_{sm}$  çekirdekçiğin kalıp ile arasındaki alan,  $\Delta G_V$  katılaşma işlemi sırasındaki birim hacim için serbest enerji ve  $\gamma_{lm}$ ,  $\gamma_{sm}$ ,  $\gamma_{ls}$  daha önce belirtilen yüzey enerjileri. Dikkat edileceği üzere  $A_{sm}$  değeri  $\gamma_{sm}$ ,  $\gamma_{ls}$  değerlerinin farkı ile çarpılmıştır. Bunun sebebi çekirdekçik ile kalıp arasında oluşan yüzeyin sıvı ile kalıp duvarı arasındaki eş alanın yerine geçmesidir.

Eğer 2.11 denkleminde alan değerleri yerlerine konulursa heterojen katılaşma için gerekli olan serbest enerji değerini veren denklem;

$$\Delta G_{Het} = \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{ls} \right) \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{4} \quad (2.12)$$

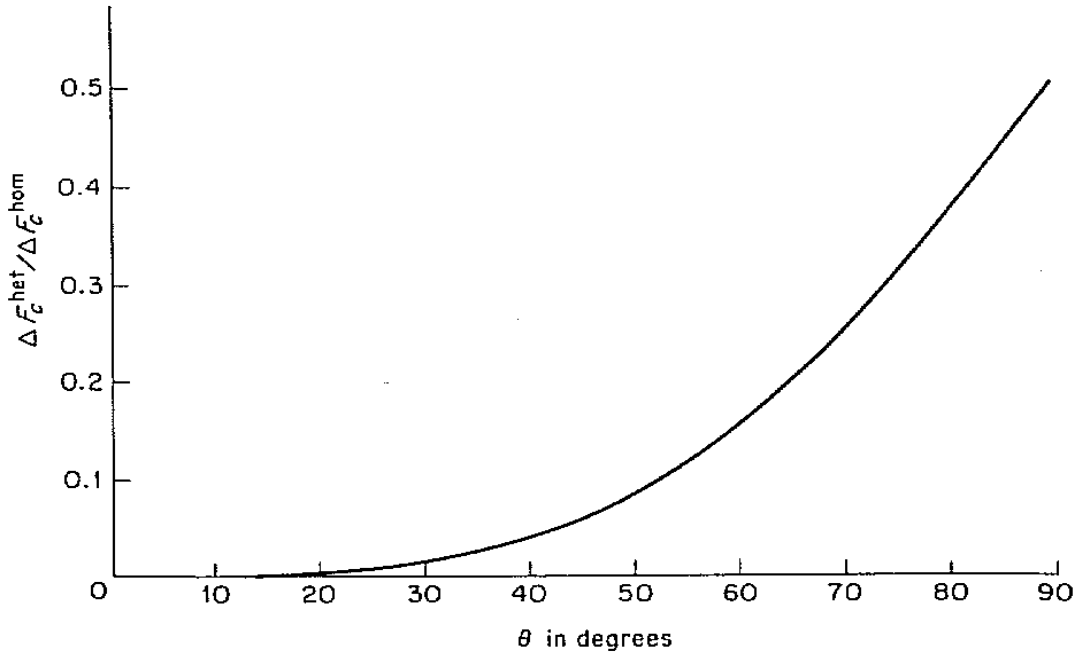
Elde edilir. Bu denklemden görüldüğü üzere ilk kısım homojen çekirdeklenmenin serbest enerji değerini veren denklemdir. Buna göre:

$$\Delta G_{Het} = \Delta G_{Hom} \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{4} \quad (2.13)$$

$$S(\theta) = \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{4} \quad (2.14)$$

$S(\theta)$  sayısal değer olarak her zaman birden küçük veya eşit olacağından sadece ıslatma açısına bağlıdır, yani oluşan katının şekline. Bundan dolayı  $S(\theta)$  terimine şekil faktörü olarak denilmektedir.

Bundan dolayı tane inceltici ajan yardımıyla yapılan tane inceltme işlemi sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli nokta sıvı metal ile tane inceltici arasındaki ıslatma açısıdır. Islatma açısına bağlı olarak heterojen çekirdeklenme serbest enerjisi ile homojen çekirdeklenme serbest enerjilerinin değişimi Şekil 2.9'da gösterilmiştir [45].



Şekil 2.9 Islatma açısına bağlı olarak heterojen çekirdeklenme serbest enerjisi ile homojen çekirdeklenme serbest enerjilerinin değişimi [45].

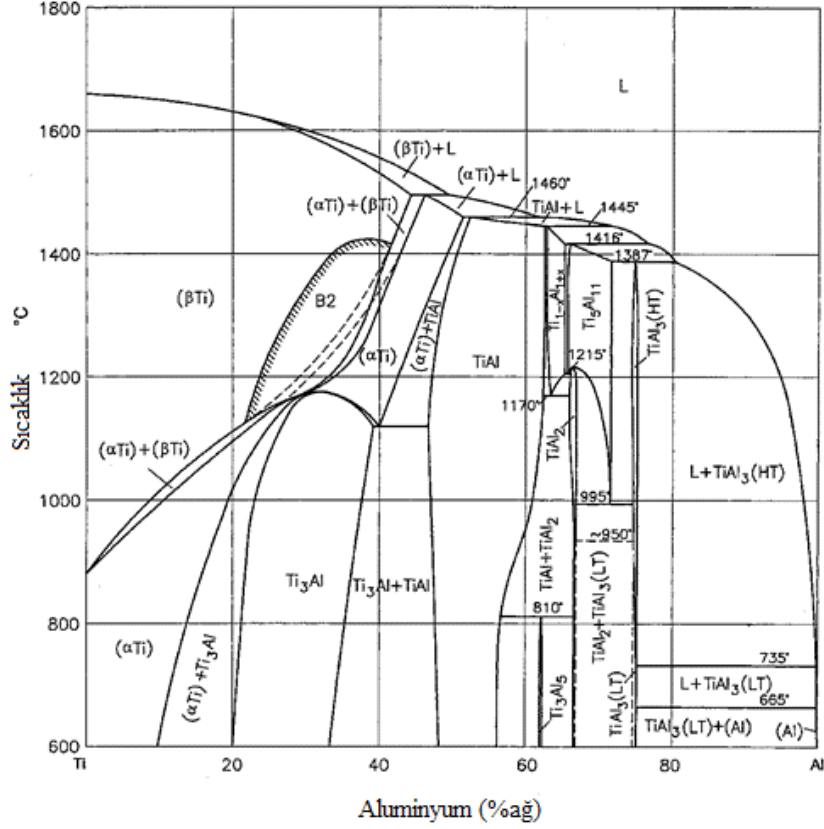
Şekil 2.9'dan görüldüğü üzere heterojen katılma için gerekli olan serbest enerji değeri her zaman için homojen katılma için gerekli olan serbest enerji değerinden şekil faktörü ( $S(\theta)$ ) kadar daha küçüktür. Bunun yanında heterojen çekirdeklenmede kritik yarıçap ( $r^*$ ) kalıp duvarından etkilenmemekte ve sadece alt soğuma miktarına bağlı olmaktadır. Eğri arayüzey boyunca denge kalıp duvarının bulunmasından etkilenmediği için bu sonuç zaten beklenmektedir. İnce taneli bir yapı elde etmek için sıvı metalin

çekirdeklenme yüzeyini iyi ıslatması gerekmektedir, yani ıslatma açısı düşük olmalıdır [46].

## **2.6 Alüminyumda Kullanılan Tane Küçültücüler**

Tane küçültme işlemi, alüminyum dökümlerinde en önemli ergiyik proseslerinden biri olarak kabul edilmektedir [47].

Alüminyum metalinin ingot, kütük ve şerit dökümlerinde tane küçültücü alaşımların kullanımı, dünya genelindeki alüminyum dökümlerinde standart bir uygulama olmuştur. Alüminyumun ergiyik aşılması ile tane küçültme işlemi genellikle alüminyum anafazı üzerinde  $Al_3Ti$  ve  $TiB_2$  partikülleri içeren Al-Ti-B tane küçültücüler ile gerçekleştirilmektedir [48]. Son 30 yıldır Al-Ti-B master alaşımlar en etkili alüminyum tane küçültücü olarak geniş ve yaygın bir biçimde kullanılmıştır. Ancak bu uygulamalarda birçok problem tespit edilmiştir. Bu problemlerin başında  $TiB_2$  partiküllerinin topaklaşma eğilimi ve Zr, Cr, V gibi elementlerin varlığında tane küçültme etkisinin azalması gelmektedir [49]. Bu nedenle 1980'li yılların başında Alcoa firması bir program başlatmış ve tane küçültücü olarak görev yapacak borsuz bir tane küçültücü araştırmasına girmiştir. Al-Ti-B tane küçültücü kullanımında karşılaşılan problemleri çözüme kavuşturmak için son yıllarda alternatif tane küçültücüler incelenmekte ve Al-Ti-C master alaşımları ön plana çıkmaktadır [34].



Şekil 2.10 Al-Ti denge diyagramı [50].

Genel olarak, peritektik üstü kompozisyonlarda ( $> 0.15$  Ti % ağı), alüminyum  $Al_3Ti$  partikülleri üzerinde çekirdeklenmektedir. Bu koşulda,  $Al_3Ti$  fazı ergiyikte stabil olarak bulunmaktadır. Ancak peritektik altı kompozisyonlarda,  $Al_3Ti$  fazı ergiyikte kararlı olarak bulunmadığından TiC ya da potansiyel başka bir çekirdekleyici  $Al_3Ti$  fazı yerine görev almaktadır. Cibula'nın karbür teorisine göre, TiC partiküllerinin ergiyikte bulunan artık karbon ile titanyumun birleşmesi sonucunda oluştuğu kabul edilmektedir. Cibula'dan sonra da birçok çalışma yapılmış ve;  $Al_3Ti$ ,  $Al_3(Ti,B)$ ,  $AlB_2$ ,  $TiB_2$  ve TiC 'ün çekirdekleyici bileşikler olduğu sonucuna ulaşılmıştır [51].

Döküm sektöründe yaygın olarak kullanılan tane küçültücüler, kompozisyonları ve ton başına ilave miktarları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir [52]. Tane küçültücü ilaveleri ton başına 0.25 kg - 3 kg olarak değişkenlik göstermektedir [53].

Çizelge 2.1 Döküm sektöründe yaygın olarak kullanılan tane küçültücüler [53].

Tane Küçültücü	Kompozisyon %(ağ)	İlave Miktarı (Ton/kg)
TiBAlloy™	1.6% Ti-1.4% B	2.0
Hydloy™	1.2% Ti-0.5% B	5.6
Strobloy™	5% Sr-1.5% Ti-1.3% B	2.15
15Sr3Ti1B	15% Sr-3% Ti-1% B	2.8
Al-5% Ti-1% B	5% Ti-1.0% B	2.8
Al-3% Ti-1% B	3% Ti-1.0% B	2.8
Stekiometrik	2.3% Ti-1.0% B	2.8
Al-3%B	3% B	0.93
Al-8% B	8% B	0.35
Al-3% Ti-0.15% C	3% Ti-0.15% C	2.0
Al-Ti-C-B	2.9% Ti-0.10% C-0.04% B	2.0

Tane boyutuna çözünenin etkisini belirleyen iki parametre bulunmaktadır. Bunlardan birincisi büyüme engelleme faktörüdür ve “Q” ile ifade edilir. Diğer bir parametre ise alt soğumadır ve “P” ile gösterilmektedir [54]. Ergiyik içerisinde bulunan çözünen madde büyüme engellemenekte ve katılaşma sırasında çözünen ayrışması, Ayrışma katsayısı (k) ile gösterilmektedir.

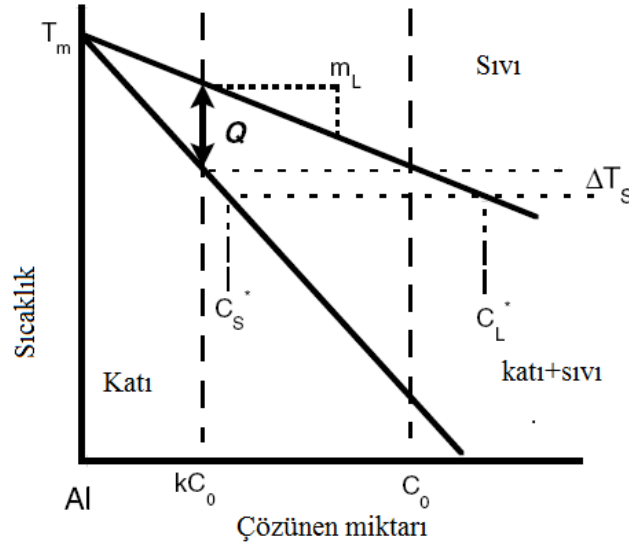
$$k = C_s/C_1 \quad (2.15)$$

Bu denkleme göre “C<sub>s</sub>” ve “C<sub>1</sub>” arayüzeydeki katı ve sıvının denge halindeki çözünen içeriğidir. Ayrışma derecesi, C<sub>1</sub>-C<sub>s</sub>;  $\Delta T_s \ll (T_m - T_c)$  koşulunda sıklıkla C<sub>o</sub>(1-k) ile ilişkilendirilmektedir. Burada “ $\Delta T_s$ ”, çözünen alt soğuma değeri, “T<sub>m</sub>” saf alüminyumun ergime sıcaklığı ve “T<sub>c</sub>” ise “C<sub>o</sub>” daki likidüs sıcaklığıdır. Likidüs sıcaklığında çözünen madde ile oluşan değişim, likidüs eğimi, m<sub>1</sub> ile gösterilmektedir. Katı/sıvı arayüzeyinin hemen üzerindeki çözünen miktarının gradyanı C<sub>1</sub>-C<sub>o</sub>=- $\Delta T_s/m_1$  değeri ile orantılıdır.

Belirlenen bir alt soğumada yüksek  $m_1$  değeri düşük gradyana sebep olur ve difüzyon için düşük bir itici kuvvet olduğundan tane büyümesi engellenir.

$$Q = m_1(k-1)C_o \quad (2.16)$$

Şekil 2.11'deki ideal sistemde  $m_1$  ve  $k$ ;  $C_o$  çözünen miktarından bağımsızdır ve bu nedenle  $Q$ ,  $C_o$  ile orantılı olmaktadır [26].



Şekil 2.11 İdeal ikili sistemde alüminyumca zengin bölüm [26].

Buna ek olarak alt soğuma değeri ( $P$ ) ise,

$$P = m_1.C_o(k_o-1)/k_o \quad (2.17)$$

ile ifade edilmektedir.

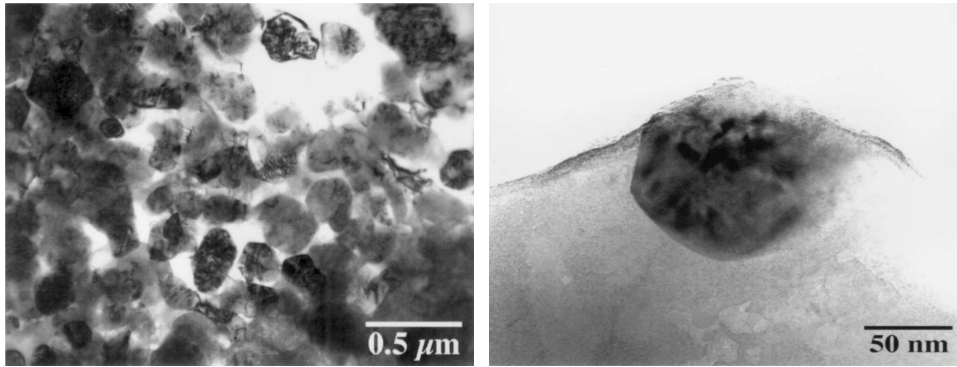
Birim başına "P" ve "Q" değerleri ikili alüminyum alaşımları için Çizelge 2.2'de gösterilmiştir. Q ve P değerleri  $m_1.(k_o-1)$  ve  $m_1.(k_o-1)/k_o$  değerleri üzerinden karşılaştırıldığında, Q değerinin titanyum için çok daha yüksek bir değerde olmasından dolayı, titanyumun çok düşük ilavelerinde bile tane küçültme etkisi belirgin biçimde artmaktadır [54].

Çizelge 2.2 İkili alüminyum alaşımları için büyüme engelleme faktörü (Q) ve alt soğuma parametresi (P) hesaplamaları için gerekli değerler [54].

Elementler	$k_0$	$m_1$	Maks. kons./ %ağ	$m_1.(k_0-1)$	$m_1.(k_0-1)/k_0$
Ti	7.8	33.3	0.15	≈220	≈30
Zr	2.5	4.5	0.11	6.8	2.7
Si	0.11	-6.6	≈12.6	5.9	53.7
Mg	0.51	-6.2	≈3.4	3.0	5.9
Fe	0.02	-3.0	≈1.8	2.9	145
Cu	0.17	-3.4	33.2	2.8	16.5
Mn	0.94	-1.6	1.9	0.1	0.1

### 2.6.1 Al-Ti-C Tane Küçültücüler

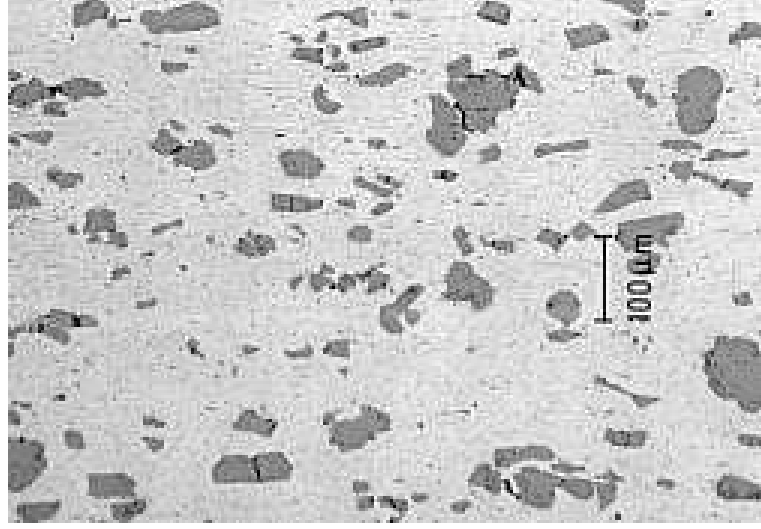
Al-Ti-C tane küçültücüleri  $Al_3Ti$  fazı ile TiC partikülleri içermektedir. Bu tane küçültücülerde Al-Ti-B tane küçültücülerde bahsedilen problemlere rastlanılmaması sebebiyle Al-Ti-B tane küçültücülere karşı en iyi alternatif olmuştur [55]. Bundan da öte, bu tane küçültücülerin mikroyapısı, performansı ve üretim yöntemleri çok daha fazla ilgi çekmeye başlamıştır [56]. Şekil 2.12'de TEM (transmisyon elektron mikroskobu) kullanılarak elde edilmiş TiC partikülleri gözükmemektedir [51].



Şekil 2.12 TEM (transmisyon elektron mikroskobu) kullanılarak elde edilmiş farklı boyutlarda TiC partikülleri [51].

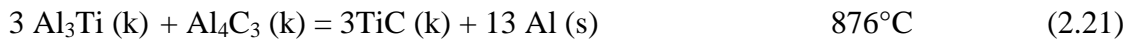
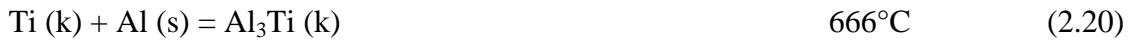


İlk tane küçültücü bileşimi Al-%6Ti-%0.02 karbon olmuş ancak bileşimdeki ağırlıkça Ti:C oranı çok yüksek olduğundan, bu oran düşürülerek ticari beklentileri karşılayan Al-%3Ti-%0.15C üretimi yapılmıştır [34]. Bu tane küçültücü,  $\alpha$ -Al matrisi,  $Al_3Ti$  ve TiC partiküllerinden oluşmaktadır. Çekirdeklenmenin doğrudan ya da dolaylı olarak TiC partiküllerinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Şekil 2.13’de Al-Ti-C tane küçültücünün mikroyapısı gösterilmiştir [38].



Şekil 2.13 Al-%6Ti-%0.02C tane küçültücünün dağlanmamış mikroyapısal görüntüsü [38].

Bu şekilde gözükten kaba yapılar  $Al_3Ti$  fazı, ince partiküller ise TiC ‘dür [38].  $Al_3Ti$  ve TiC fazlarının oluşum sıcaklıkları aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir [51].



Bu tane küçültücüler için günümüzdeki en ilgi çekici araştırma konusu, farklı karbon oranları ile birlikte tane küçültücü etkinin nasıl değişeceği.

### 2.6.1.1 Al-Ti-C Tane Küçültücülerin Üretim Yöntemleri

Al-Ti-C tane küçültücülerinde üretim tekniği bakımından birçok farklı yöntem denenmiştir. Bunlardan en çok tercih edilen 1980'li yılların ortalarında Banerji ve Reif tarafından sunulan "Konvansiyonel" yöntemdir. Bu yöntemde Al-Ti-C tane küçültücüler karbon ve Al-Ti ikili ergiyik alaşımı arasındaki reaksiyonlarla üretilmektedir. Alaşımdaki TiC'ün sentez mekanizması araştırılmış ve katı-sıvı reaksiyonları ile aşırı doymuş çökelme mekanizmaları önerilmiştir [57]. Başlıca Al-Ti-C tane küçültücü üretim yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

#### Yüksek Sıcaklık Sentezi ile Yayınma (SHS) Prosesiyle Üretim

SHS prosesi sırasında literatüre göre, Al ve Ti arasındaki reaksiyonlarla  $TiAl_x$  ( $TiAl, TiAl_3$ ) fazları oluşmakta, bu fazlar daha sonra karbon (C) ile reaksiyona girerek termodinamik açıdan daha kararlı bir faz olan TiC'ü meydana getirmektedir. Bu prosesle ilgili yapılan çalışmada, titanyum ve karbon tozları 1:1 atomik oranda ağırlıkça %10-50 alüminyum içeren tozlarla karıştırılmıştır. Yeterli miktarda bir karışımdan sonra bu toz karışımı 20 mm çapında ve 15 mm uzunluğunda silindirik preformlarda preslenmiştir. Bu preformlara daha sonra 450°C'de vakum fırınlarında 3 saat bekletilerek nem giderme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemden ayrı olarak, AZ910 magnezyum alaşımı 760°C'de grafit pota kullanılarak,  $SF_6/CO_2$  koruyucu atmosferi altında ergitilmiştir. Hazırlanan 120 gr'lık, ağırlıkça %10 alüminyum içeren preform 1 kg'lık magnezyum ergiyiğe daldırılmış ve 2 dakika bekletilerek çıkartılmış ve bu preformlara suda soğutma işlemi uygulanmıştır. 10 dakika sonra ergiyik magnezyum 20 dk boyunca grafit karıştırıcı ile karıştırılarak yapıya geçen TiC'lerin dağılması sağlanmıştır. Aynı şekilde ağırlıkça (%20-%50) alüminyum içeren preformlar da ergiyiğe katılmış ancak ağırlıkça %50 alüminyum içeren preform ergiyik içerisinde 2 dakikada ergidiğinden dışarı alınamamıştır. Bu ergiyikler daha sonra bakır kalıba dökülmüştür. Sonuçlar XRD ve SEM cihazları kullanılarak incelenmiştir. Preformlardaki alüminyum miktarı ağırlıkça %20-%40 olduğunda preformlar ergiyik magnezyuma ilave edildiği anda çok ani gelişen bir ekzotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Alüminyum miktarı ağırlıkça %10-%50 arasında iken ergiyikte reaksiyon gözlemlenmemiştir. Ağırlıkça %50 alüminyum içeren preformlarda alüminyum, ergimiş magnezyumla 2 dakika içerisinde dispersiyona uğramış ve karıştırma sonrasında önemli miktarda karbon yüzeye toplanmıştır. Yapılan bu çalışmada SEM ve EDS sonuçlarına

göre %10 alüminyum içeren suda sertleştirilmiş preformlarda Al ince bir TiAl tabakası ile kaplanmış ve TiAl ile C arasında reaksiyon gerçekleşerek TiC fazı oluşmuştur. Alüminyum preformlar ağırlıkça, %20-%40 arasında değiştiğinde, TiC partikül boyutları da 5.0µm – 1.0µm ye doğru azalma göstermektedir. Bu durum yanma sıcaklığındaki düşüş ile ilişkilendirilmektedir. Çünkü; TiC fazındaki tane büyümesi yanma sıcaklığının üssel bir fonksiyonudur.

Deney sonuçları incelendiğinde, Al-Ti-C preformlarının ergimiş magnezyum içerisinde gerçekleştirdiği SHS reaksiyonları başarıyla sentezlenmiş ve TiC partikülleri minimum mikro poroziteye sahip olarak AZ91D kompozitlerinde sertlik ve aşınma dayanım değerlerini belirgin şekilde yükseltmiştir [58].

### **SHS Yönteminde Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> ve K<sub>1-3</sub>AlF<sub>6</sub> Flaksları ile Üretim**

SHS yöntemiyle üretime ek olarak, bu prosesin ergime sıcaklığı, toz partikül boyutu, stekiometrik oran ve flaks miktarına bağlı olduğu saptanmıştır. Yapılan çalışmada, titanyum, karbon toz karışımı alüminyum folyoya sarılarak 1000°C’de alüminyum ergiye ilave edilmiştir. Kompozisyon olarak Al-ağ%15 TiC belirlenmiş ve flakssız, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> flakslı ve K<sub>1-3</sub>AlF<sub>6</sub> flakslı olmak üzere üç farklı numune hazırlanmıştır. XRF analizine göre Al-%15TiC bileşimine en yakın bileşimi flakslı numuneler sağlamıştır. SHS reaksiyonundan sonra ergiyik karıştırılmış, 5 dakika bekletildikten sonra demir kalıba döküm yapılmıştır. Deney sonuçları incelendiğinde, Al-Ti ve Al-Ti-B için geliştirilen SHS tekniğinin Al-Ti-C için de başarıyla kullanıldığı ve α-Al ile TiC fazlarının SHS prosesi ile oluştuğu tespit edilmiştir [59].

### **Elementel Karbon ile Al-Ti-C Kompozit Üretimi**

Burada grafit ya da amorf karbon elementel karbon kaynağı olmaktadır. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> ve TiC fazının alüminyumdaki kararlılığı bu fazların serbest enerjilerine göre değişmektedir. 1 mol TiC için gerekli dönüşüm serbest enerjisi, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>’ten daha düşüktür. Buradan TiC fazının termodinamik açıdan Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> fazından daha stabil olduğu sonucu çıkmaktadır.

Elementel karbon kullanılarak Al-Ti-C kompozit üretimi için, Al+%6 Ti alaşımı, ticari saf AA1080 alüminyum ve elementel karbon olarak Elftex 125 Cabot kullanılmıştır. Farklı kompozisyonlara sahip Al-Ti alaşımlar grafit pota kullanılarak indüksiyon ocağında ergitilmiş, sıcaklık 1200°C’ ye çıkartılarak 30 dk beklenmiştir. Buradaki amaç, Al<sub>3</sub>Ti fazını çözüdürmektir. 10-20µm boyutlu karbona ilk olarak 850°C’de nem

giderme işlemi uygulanmış, daha sonra alüminyum folyoya sarılarak ergiyiğe ilave edilmiştir.

Elementel karbon ilavesi yönteminde TiC fazının çözültideki titanyum ve karbon arasındaki reaksiyonlarla oluştuğu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, Al-%4Ti ve Al-%5Ti alaşımlarında 1300°C sıcaklıkta %30 fazla karbon ilave edilip, 15 dk beklendiğinde Al<sub>3</sub>Ti fazı tamamen 1 µm'den küçük boyutlu TiC fazına dönüşmektedir [60].

### **Grafit Tozu ile Üretim**

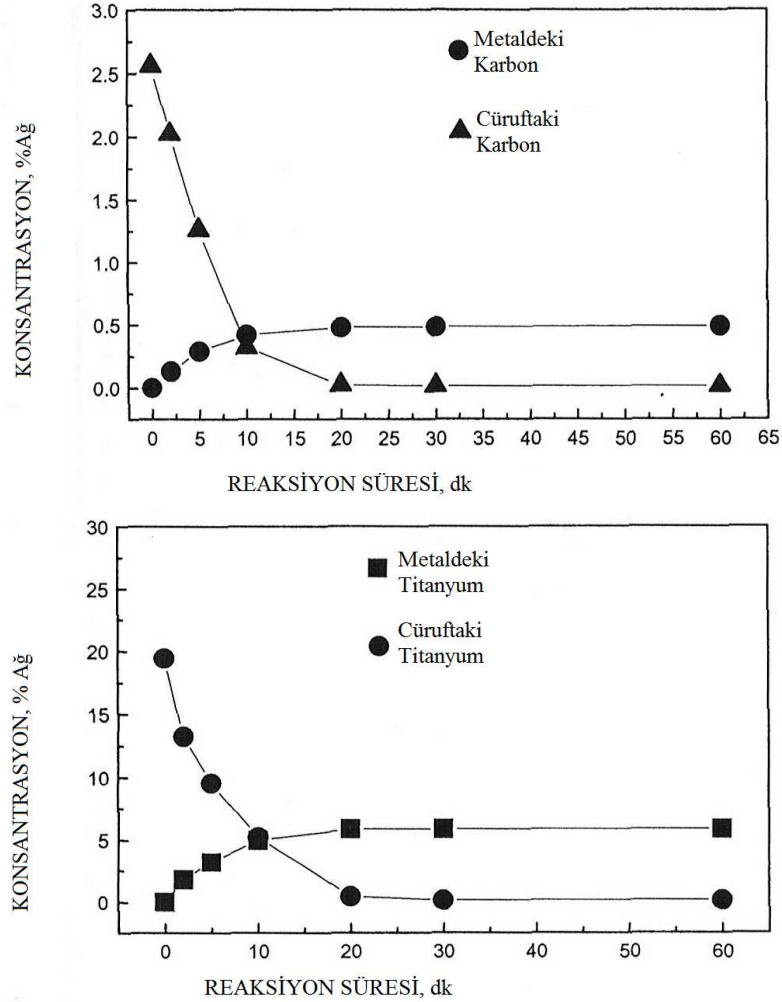
Grafit tozu ile tane küçültücü üretimi üzerine yapılan bir çalışmada Al-Ti-C alaşımı titanyum, ticari saf alüminyum ve boyutları 20-100 µm arasında değişen grafit tozları ile üretilmiştir. 200-500 gramlık saf alüminyum 890°C - 1210°C sıcaklıkta ergitilmiş ve karışımlar ilave edilerek değişen sürelerde bekletildikten sonra döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Al-Ti-C tane küçültücülerinde, karbürlerin boyut yüzey karakterleri ile dağılımlarını ve Al<sub>3</sub>Ti fazının morfoloji ve boyutlarını; ergime sıcaklığı, bekleme süresi ve diğer parametrelerin etkilediği gözlemlenmiştir. Bu tane küçültücülerin performansı karbürlerin yüzey karakterlerine, boyut ve dağılımlarına bağlı olmakta, tane küçültme performansına Al<sub>3</sub>Ti fazının morfolojisinin bir etkisi bulunmadığı sonucuna ulaşılmıştır [55].

### **Titanyum İçeren Florür Tuzları ile Üretim**

Bu üretim tekniğinde Al-Ti-C tane küçültücüler karbon, titanyum içeren florür tozları ile alüminyum karışımından üretilmekte, yüksek miktarlarda TiC bu metotla göreceli olarak düşük sıcaklıklarda sentezlenmektedir.

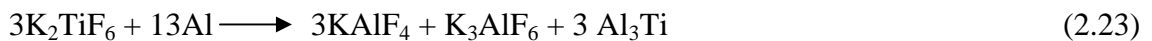
Yapılan bir çalışmada alüminyum, grafit, potasyum titanyum florür reaksiyonları ile oluşan Al-Ti-C tane küçültücülerin sentez mekanizması incelenmiştir. Saf alüminyum 850°C 'de ergitilmiş ve hafif bir karıştırma işlemi ile grafit ve potasyum titanyum florürler ergiyiğe eklenmiştir. Karıştırma işlemi 60 dakika devam etmiş ve bu işlemde sonra ergiyik dökümden önce 850°C 'de 5 dakika bekletilmiştir. Üretim prosesi incelendiğinde, ağırlıkça %6 titanyum ve %1 karbon içeren Al-Ti-C tane küçültücü 850°C de hazırlanmış ve potasyum titanyum florür ile karbon tozu karışımı hızlı bir biçimde ergiştir. Hafif bir karıştırma ile bu karışım sıvıya yakın bir cüruf

oluşturmuştur. Şekil 2.14'te cüruftaki ve metaldeki titanyum ve karbon miktarının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi gözükmektedir [61].



Şekil 2.14 Cüruftaki ve metaldeki titanyum ve karbon miktarının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi [61].

Potasyum titanyum florür ve alüminyum arasındaki reaksiyonlar incelendiğinde, 724°C'de ekzotermik bir pik tespit edilmiştir. Bu pikin kaynağının belirlenmesi için karışım 800°C'de 30 dk. bekletilmiş ve iki tabaka oluşumu gözlemlenmiştir. Alt tabaka Al ve Al<sub>3</sub>Ti fazından oluşmakta, üst tabaka ise KAlF<sub>4</sub> ve K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> gibi alümina florür ve az miktarda K<sub>3</sub>TiOF<sub>5</sub> ve K<sub>2</sub>TiOF<sub>4</sub> gibi oksiflorürlerden oluşmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, 724°C'deki ekzotermik reaksiyonların Al<sub>3</sub>Ti fazı oluşumu nedeniyle gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu reaksiyon şu şekilde ifade edilmektedir.



Potasyum titanyum florürün karbon reaksiyonları incelendiğinde, 736°C’de gösterilen reaksiyon gerçekleşmektedir.



Bu denklem, bu yeni sentez metoduyla üretilen Al-Ti-C ‘deki karbon kayıplarını da göstermektedir çünkü CF<sub>4</sub> oda sıcaklığında buharlaşmaktadır.

Bu sonuçlara göre potasyum titanyum florürün, alüminyum ve karbon ile 724°C ve 736°C’de reaksiyona girdiği ve Al<sub>3</sub>Ti fazı ile TiC oluşturduğu gözlemlenmiştir. Al<sub>3</sub>Ti mikro yapısı kolonsal morfolojide ve mikron boyutlarda iken, titanyum karbürler partikül şeklinde ve mikron altı boyutlara sahip olmuştur [61].

## BÖLÜM 3

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada flaks ( $K_2TiF_6$ ) ilavesi ile ağırlıkça farklı Ti:C oranlarında Al-Ti-C tane küçültücüler, döküm yöntemi ile üretilmiştir. Karbon ilave miktarının, ergiyik ve döküm sıcaklığının, tane küçültücü numunelerinin faz morfolojisi ve tane küçültme performansı üzerindeki etkisi araştırılmış ve bu şekilde üretilen farklı Ti:C oranlarındaki tane küçültücülerin ticari saf alüminyumda (AA 1080) tane küçültme performansı karşılaştırılmıştır. Üretilen Al-Ti-C tane küçültücüler ile en etkili Al-Ti-C tane küçültücünün tespit edilmesi amaçlanmıştır.

#### 3.1 Deneyleerde Kullanılan Malzemeler

Deneyleerin Al-Ti-C tane küçültücü üretim aşamasında saf alüminyum olarak, Seydişehir Eti Alüminyum'dan tedarik edilen ticari saf (AA 1080) alüminyum,  $K_2TiF_6$ , karbon olarak ise tane boyutu  $75 \leq 40 \mu m$  olan Fluka Analytical karbon tozu kullanılmıştır. Ticari saf alüminyum (AA 1080) aynı zamanda performans deneylelerinde de kullanılmıştır. Ticari saf alüminyumun (AA 1080) kimyasal içeriği Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneyleerde kullanılan ticari saf alüminyumun (AA 1080) kimyasal içeriği.

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

Ergitme işlemleri iç çapı 6 cm, uzunluğu 15 cm olan grafit potalarda gerçekleştirilmiştir. Döküm deneyleleri sırasında pota ve karıştırıcılardan geçecek kalıntıların engellenmesi

amacıyla grafit pota ve grafit çubuk karıştırıcılar bornitrür ile kaplanmıştır. Metalografik hazırlama aşamasında sırasıyla 60-120-180-240-600-800-1000-1200 meshlik SiC zımpara kullanılmış, daha sonra numuneler 0.05 µm alumina pasta ve 3 µm Struers elmas pasta ile parlatılmıştır. Tane küçültücü performansının incelendiği numunelerin mikroyapısal analizi için %0,5'lik HF çözeltisi ile, makroyapısal analizi için ise Poulton (%60 HCl, %30 HNO<sub>3</sub>, %5 Saf Su, %5 HF) çözeltisi ile dağlanmıştır.

### 3.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Tane küçültücü bileşiminin ayarlanması aşamasında, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ve karbon tozu ağırlığının ölçümünde 0,0001 gr. hassasiyetle ölçüm yapan terazi kullanılmıştır.



Şekil 3.1 AND hassas terazi

Nem giderme işlemi, Şekil 3.2' de gösterilen Binder markalı etüv fırınında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 Ön ısıtmada kullanılan etüv



Tane küçültücü ve performans deneylerinin ergitme aşamasında kullanılan Reterm marka induksiyon fırını Şekil 3.3' de görülmektedir.



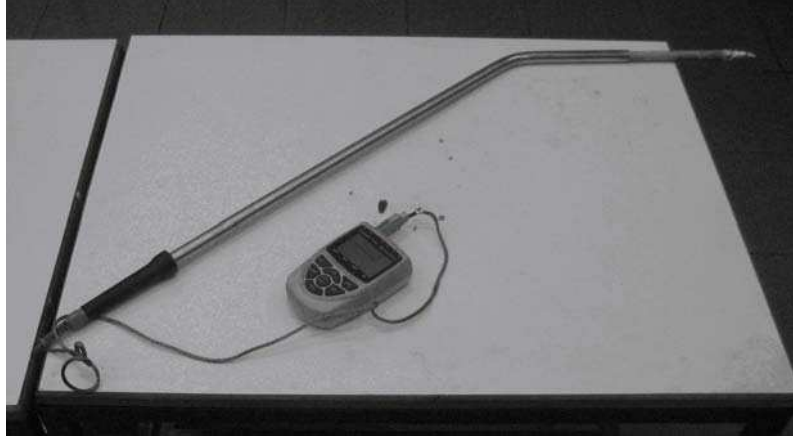
Şekil 3.3 Ergitme deneylerinde kullanılan induksiyon fırını.

Ergitme işlemi bor nitrür kaplı grafit pota kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 Ergitme deneylerinde kullanılan bor nitrür kaplı grafit pota.

Tüm dökümlerde sıcaklığın ölçülmesinde ise Şekil 3.5'te görülen  $\pm 3$  toleransla ölçüm yapan Ahlborn marka Almemo 2490 tipi sıcaklık ölçer kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Ahlborn marka almemo 2490 tipi sıcaklık ölçer.

Tane küçültme numunelerinin döküm işleminde kullanılan metal kalıp Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Tane küçültücü numunelerinin dökümünde kullanılan metal kalıp

Performans dökümleri için kullanılan alçı kalıbın ön ısıtmasının yapıldığı Protherm marka ısıtma fırını Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Protherm marka ısıtma fırını

Performans deneylerinin yapıldığı Alcoa Cold Finger test cihazı Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 Alcoa Cold Finger test cihazı.

Numunelerin mikroskopta incelenmesi için yapılan hazırlama işlemlerinde Şekil 3.9’daki dönel tablalı zımpara ve parlatma cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.9 Dönel tablalı zımpara ve parlatma cihazı.

Al-Ti-C tane küçültücü ve performans deney numuneleri Şekil 3.10'da gösterilen Mecatome marka disk kesme makinesinde kesilmiştir.



Şekil 3.10 Mecatome marka disk kesme makinesi.

Mikroyapı incelemeleri için Şekil 3.11'deki JEOL JSM 5410 LV ve JEOL JSM 7000F markalı tarama elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 3.11 Elektron tarama mikroskobu.

Performans deneyi sonucu mikroyapı görüntüleri için kullanılan görüntü analiz cihazı Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12 Görüntü analiz cihazı.

### 3.3 Deneylerin Yapılışı

Deneyler tane küçültücü üretimi ve performans testleri olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

#### 3.3.1 Tane Küçültücülerin Üretimi

Tane küçültücülerin üretim aşamasında titanyum oranı tüm tane küçültücüler için ağırlıkça %3 olarak sabit tutulmuş, karbon ise Çizelge 3.2’de verildiği gibi ağırlıkça farklı oranlarda katılmıştır. Numuneler döküm sıcaklığı 900°C ve 1300°C olmak üzere

iki farklı koşulda üretilmişlerdir. Tane küçültücü üretimi deney koşulları ve tane küçültücü kompozisyonları Çizelge 3.2 ve 3.3' te gösterilmiştir.

Birinci grup deneylerde ergiyik sıcaklığı 900°C'ye ulaştığında, önceden 2 saat karıştırılıp etüvde 200°C 1 saat nem giderme işlemine tabi tutulan K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ve karbon karışımı ilave edilmiştir. İlave esnasında bornitrür kaplı grafit çubuk ile karıştırılarak homojen dağılım sağlanmıştır. Döküm anına kadar sıcaklık 900°C'de sabit tutulmuştur. İlaveden sonra 20 dk beklenilip 900°C'de önceden 200°C'ye ısıtılmış dereceli kalıba dökülmüştür.

İkinci grup deneylerde, aynı kompozisyonu içeren tane küçültücüler diğer tüm parametreler sabit tutularak, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ve karbon karışımı 800°C'de ilave edildikten sonra ergiyik sıcaklığı 1300°C'ye çıkarılıp bu sıcaklıkta 20 dk bekleme sonrası döküm gerçekleştirilmiştir.

Her iki grupta üretilen numuneler, zımparalama ve parlatma işlemlerinden geçerek metalografik olarak hazırlanmış ve 1300°C'de üretilen tane küçültücülerin tarama elektron mikroskobu ile mikroyapısal karakterizasyonu yapılmıştır.

Çizelge 3.2 Birinci grup tane küçültücü üretimi deney koşulları.

Tane Küçültücü Kompozisyonu	Karbon ve K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> İlave Sıcaklığı (°C)	İlaveden Sonra Bekleme Süresi (dk)	Döküm Sıcaklığı (°C)
Al-%3Ti	900	20	900
Al-%3Ti-%0,15C	900	20	900
Al-%3Ti-%0,30C	900	20	900
Al-%3Ti-%0,45C	900	20	900
Al-%3Ti-%0,60C	900	20	900
Al-%3Ti-%0,75C	900	20	900
Al-%3Ti-%0,90C	900	20	900

Çizelge 3.3 İkinci grup tane küçültücü üretimi deney koşulları.

Tane Küçültücü Kompozisyonu	Karbon ve $K_2TiF_6$ İlave Sıcaklığı ( $^{\circ}C$ )	İlaveden Sonra Bekleme Süresi (dk)	Döküm Sıcaklığı ( $^{\circ}C$ )
Al-%3Ti	800	20	1300
Al-%3Ti-%0,15C	800	20	1300
Al-%3Ti-%0,30C	800	20	1300
Al-%3Ti-%0,45C	800	20	1300
Al-%3Ti-%0,60C	800	20	1300
Al-%3Ti-%0,75C	800	20	1300
Al-%3Ti-%0,90C	800	20	1300

### 3.3.2 Performans Testleri

Üretilen tane küçültücüler, ticari saf alüminyumda (AA 1080) kullanılmış ve ağırlığının %0,2'si oranında ilave edilip performans karşılaştırması yapılmıştır. Performans deneyi için 500 gr ağırlığındaki ticari saf alüminyum, bornitrür kaplı grafit potada ergitilmiştir. Ergiyik sıcaklığı  $750^{\circ}C$ 'a ulaştığında, 1 gr ağırlığındaki tane küçültücüler ilave edilmiştir. İlaveden sonra ergiyik sıcaklığı  $750^{\circ}C$ 'da sabitlenmiş 2 dakika süre ile elle karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemi sona erdiğinde ergiyik sabit sıcaklıkta ( $750^{\circ}C$ ) 3 dakika bekletilmiş,  $750^{\circ}C$ 'da ön ısıtma yapılan alçı kalıba dökülüp Alcoa Cold Finger testi yapılmıştır.

## BÖLÜM 4

---

### DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada, Al-Ti-C tane küçültücüler indüksiyon ocağı kullanılarak üretilmiş ve tane küçültücülerin performansları incelenmiştir. 1300°C döküm sıcaklığında üretilen tane küçültücüler mikroyapısal olarak taramalı elektron mikroskobunda incelenmiş ve karakterize edilmiştir. 900°C döküm sıcaklığında üretilen tane küçültücülerin ise performans deneylerinden sonra etkili olmadığı görülüp taramalı elektron mikroskobunda mikroyapısal olarak incelenmemiştir.

#### 4.1 Üretilen Tane Küçültücülerin ve Performans Numunelerinin İncelenmesi

Performans deneyleri için tane küçültücüler iki farklı sıcaklıkta üretilmiştir. Zhang vd. [61] çalışmalarında flaks yöntemi ile tane küçültücü üretimi için 900°C sıcaklığın gerekli reaksiyonların tamamlanması için yeterli olduğunu söylemiştir.

Biröl [62] yapmış olduğu çalışmasında Al/K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>/C toz karışımının DTA spektrumunun iki tanesi ısı alan (endotermik) ve iki tanesi ısı veren (ekzotermik) olmak üzere toplam dört pik içerdiğini göstermiştir. Bunlardan ilki olan yaklaşık olarak 385°C civarındaki küçük pikin K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> tuzundaki nemim uzaklaşması, yaklaşık 660°C ikinci ısı alan pikin ise alüminyumun ergime reaksiyonu olduğunu belirtmiştir. 560°C de görülen ilk ısı veren pikin ise ilave edilen K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> tuzunun 2.23 reaksiyonuna göre alüminyum ile reaksiyona girmesi ve bunun sonucu olarak Al<sub>3</sub>Ti, KAlF<sub>4</sub> ve K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> fazlarının oluştuğunu belirtmiş ve XRD deneyleri ile de bu sonucu doğrulamıştır. 2.23 nolu reaksiyon sonucunda oluşan KAlF<sub>4</sub> ve K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> tuzlarının alüminyum yüzeyindeki oksit filmini temizleyerek sinterleme işleminde önemli bir rol oynamaktadırlar.



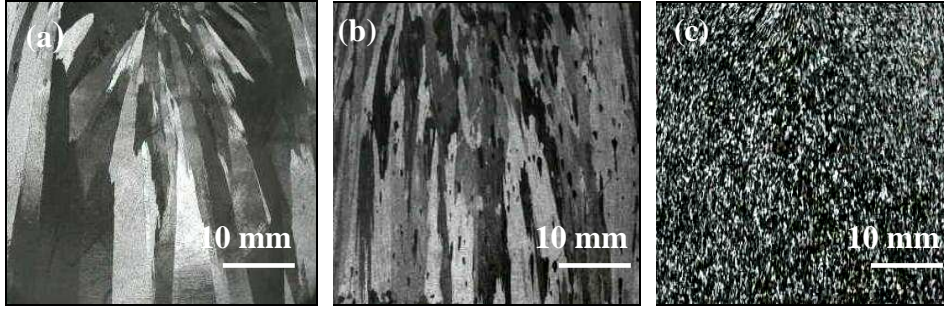
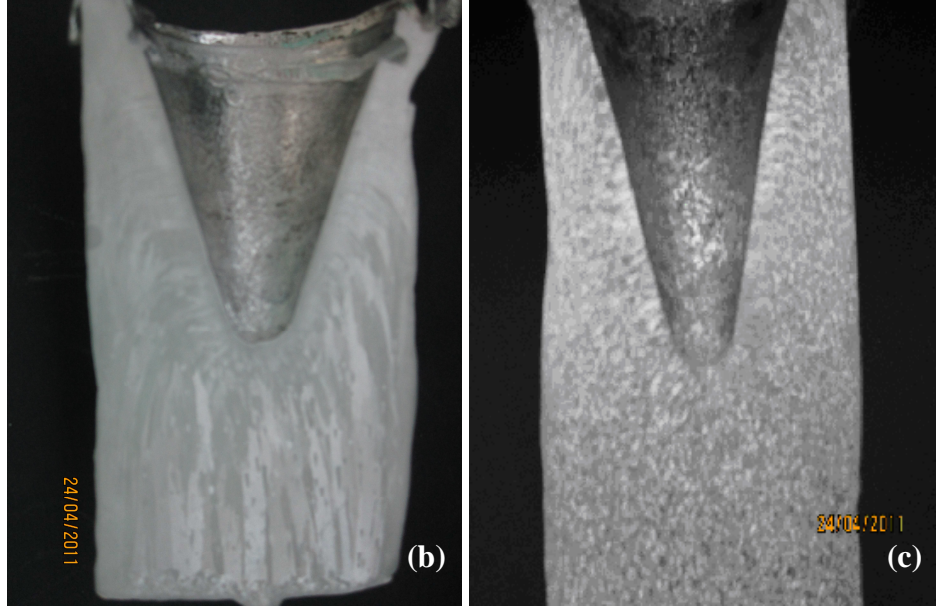
900°C'de üretilen tane küçültücülerin içerisinde  $Al_3Ti$  fazının kolonsal yapıya sahip olduğu ve bunun sebebinin ise düşük üretim ve döküm sıcaklığı olduğu belirtilmiştir [63]. Birol [8] Al-Ti-C alaşımlarının tane küçültücü etkinliği ile ilgili yapmış olduğu çalışmada Al-%3Ti alaşımını 715°C'de ergitmiş, döküm sonrasında kolonsal  $Al_3Ti$  fazının oluştuğunu göstermiştir.

Düşük sıcaklıkta oluşan kolonsal  $Al_3Ti$  fazı yüksek sıcaklıkta çözünebilir özelliğe sahiptir [64]. Kolonsal yapı artan sıcaklık ile birlikte  $Al_3Ti$  fazının çözünmesi sonucu iğnemsî bir yapıya dönüşmektedir [62].

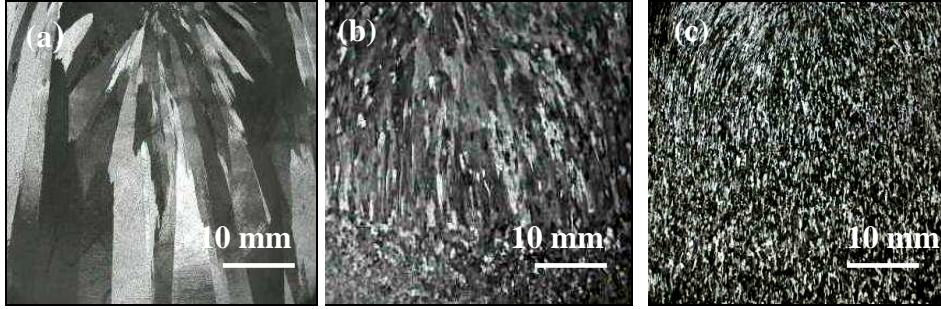
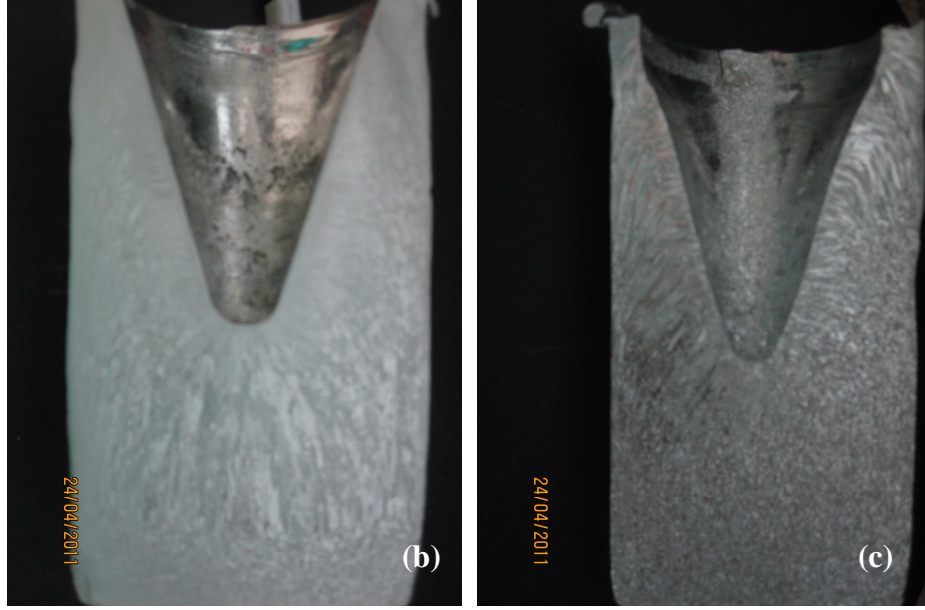
Diğer taraftan Geoffrey [65] almış olduğu patent çalışmasında Al-Ti master alaşımlarında üçüncü element ilavesinin en az 1150°C'nin üzerinde tercihen 1200°C - 1300°C sıcaklık aralığında olması gerektiğini belirtmiştir. Zhang vd. [61] yayınlarında belirttikleri üzere TiC oluşumu için 1300°C gereklidir.

Bu sebeplerden dolayı bu çalışmada her iki sıcaklık (900-1300°C) için aynı oranlarda karbon içeren tane küçültücüler üretilmiş ve yukarıda bahsedilen şartlarda performans deneyleri gerçekleştirilmiştir.

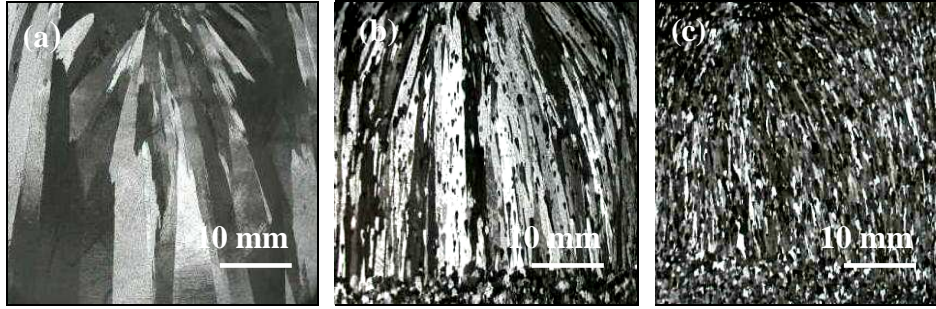
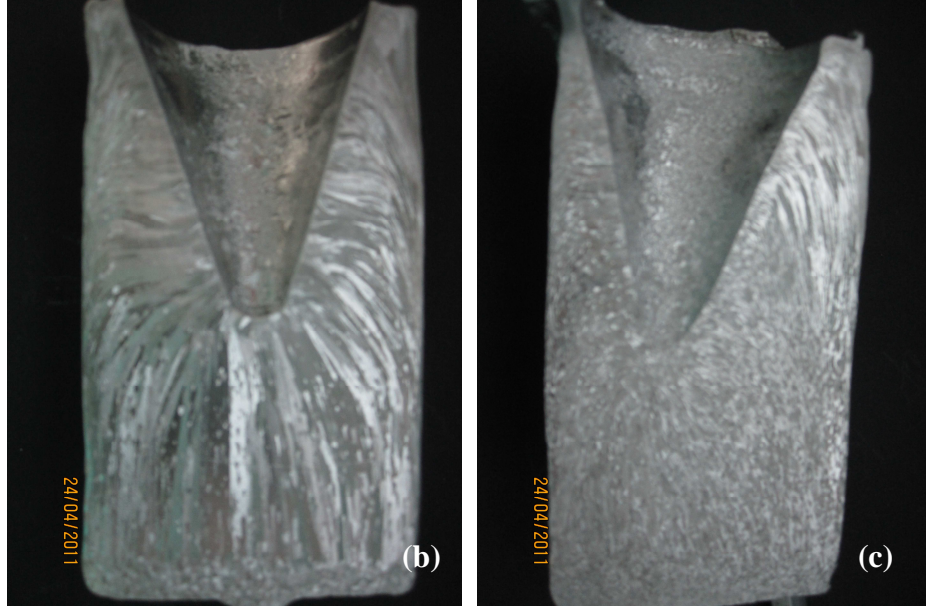
Üretilen tane küçültücülerin performansları, kompozisyonlarına ve üretim sıcaklıklarına göre Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6' da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.1 (a) Saf alüminyum (AA1080), (b) 900°C’de, (c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.

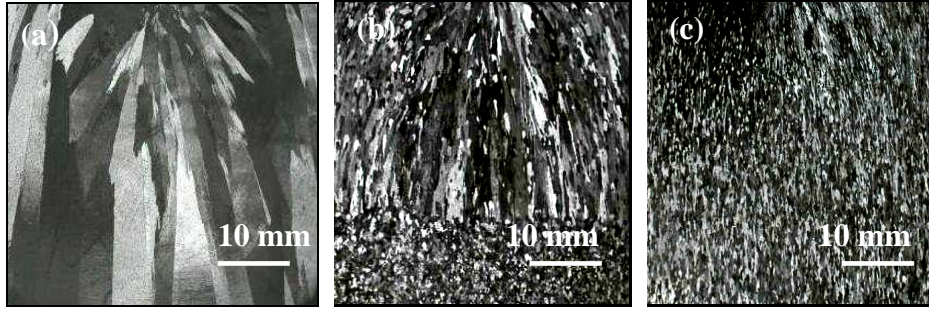
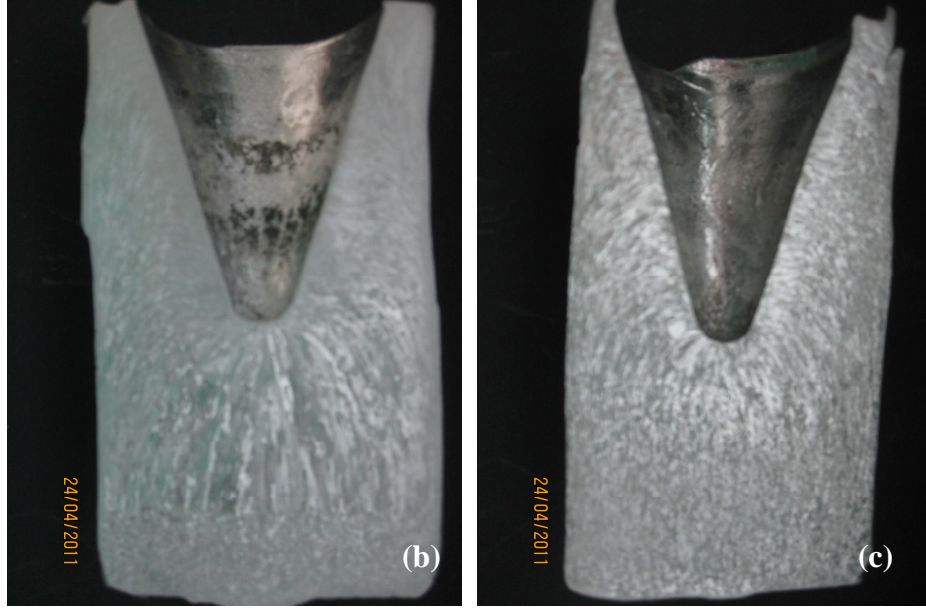


Şekil 4.2 (a) Saf alüminyum (AA1080), (b) 900°C’de, (c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0.15C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.

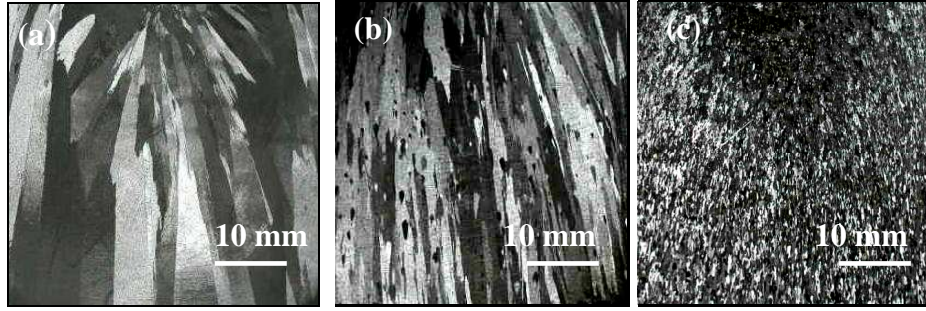
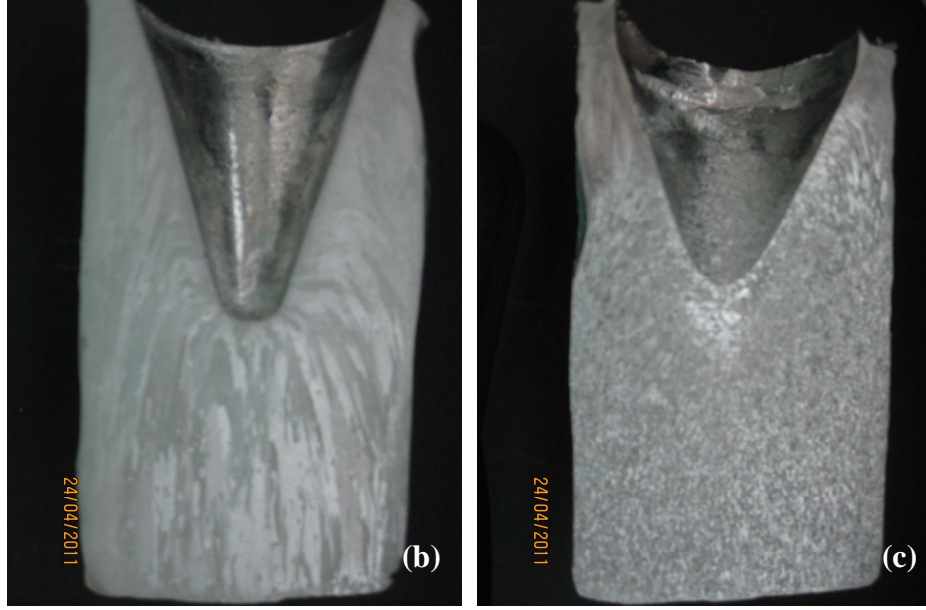


Şekil 4.3 (a) Saf alüminyum (AA1080), (b) 900°C’de, (c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0.30C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.

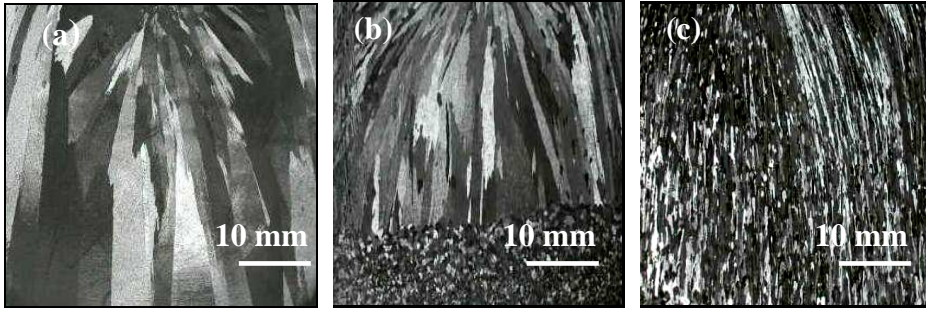
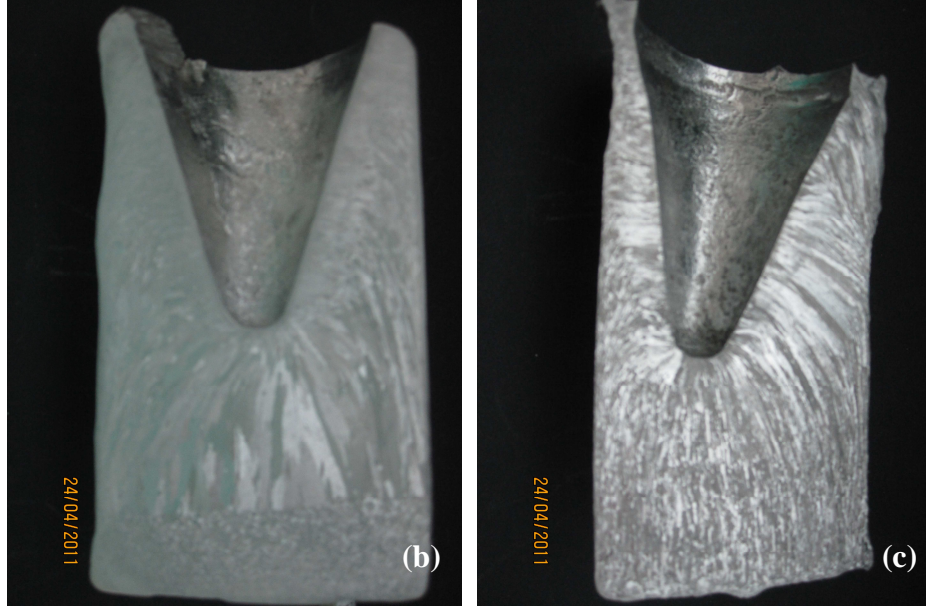




Şekil 4.4 (a) Saf alüminyum (AA1080), (b) 900°C’de, (c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0.45C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.

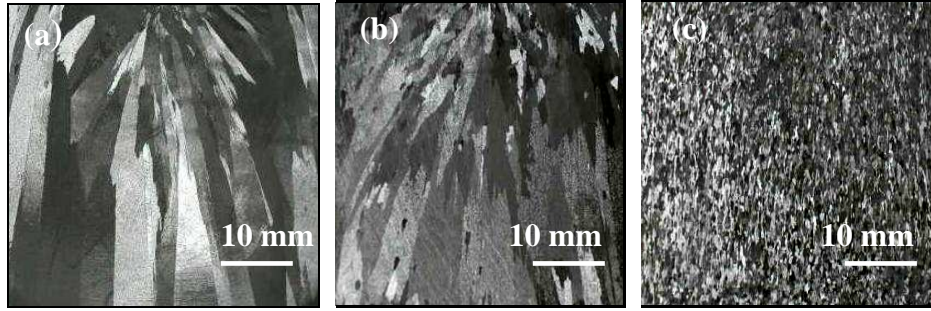
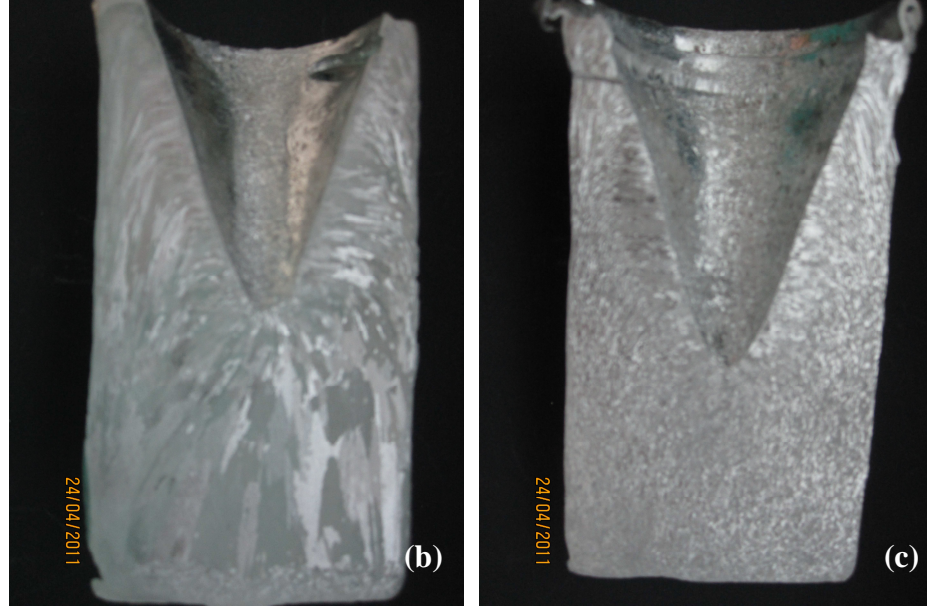


Şekil 4.5 (a) Saf alüminyum (AA1080), (b) 900°C’de, (c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0.60C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.



Şekil 4.6 (a) Saf alüminyum (AA1080), (b) 900°C’de, (c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0.75C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.





Şekil 4.7 (a) Saf alüminyum (AA1080), (b) 900°C’de, (c) 1300°C’de üretilen Al-%3Ti-%0.90C tane küçültücülerin performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.

Al ana fazı içerisinde çözünmeyen Ti bileşenleri hızlı soğutma sonucunda tane sınırlarında çökelmelere sebep olur veya daha önce belirtildiği gibi  $Al_3Ti$  iğnemsiz fazı oluştururlar. Her iki durumda da son ürün olan alüminyumun şekillendirilebilirliğini olumsuz yönde etkiler. Çözünme özelliği olmayan TiC partiküllerinin tane küçültücü olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Al-Ti master alaşımları içerisindeki fazla miktardaki titanyumun karbon ile TiC oluşturması sağlanarak tane küçültme işlemi gerçekleştirilir. Burada önemli olan ilave edilen karbon ile titanyumun oranıdır. Bu oranı belirlemek için literatürde birçok çalışma mevcuttur. Birol [8] yapmış olduğu çalışmada farklı karbon oranları ilave ederek TiC’ün tane küçültme etkinliğini incelemiştir.

TiC partiküllerinin oluşumu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [20-22], [24], [66-69].

Öngörülen reaksiyonlar:





Burada Ti ve C çözünenler ve  $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{k})$  sıvı içerisinde oluşabilir veya eklenebilir. Reaksiyon 4.2 'deki karbonun sıvı metal içerisinde çözünürlüğü çok düşüktür [70].

Wang vd. [20] ve Kennedy vd. [21] yapmış oldukları çalışmalara göre 4.3 nolu reaksiyon yaklaşık olarak  $890^\circ\text{C}$  civarında oluşmaktadır. Bu çalışmalarda ayrıca;



Reaksiyonu  $705^\circ\text{C}$ 'de oluşmaktadır. Fakat 4.1 reaksiyonu için sıcaklık  $1100^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkartılmalıdır ki Ti ve  $\text{C(k)}$  etkili bir şekilde reaksiyona girebilsin.

TiC'ün sentezlenmesi genellikle 4.1 nolu reaksiyona göre gerçekleşmektedir. TiC partikülleri bir defa oluştuğunda dağılımını ve morfolojisini değiştirmek zordur. Eğer TiC partikülleri 4.1 reaksiyonuna göre oluşursa bu partiküller reaksiyon arayüzeyinden koparlar ve sıvı metal içerisinde yüksek sıcaklıkta kolaylıkla difüze olurlar. Fakat sentezlenme sıcaklığı  $900^\circ\text{C}$  –  $1000^\circ\text{C}$  arasında ise ilk olarak  $\text{Al}_4\text{C}_3$  fazları oluşur, ve daha sonra Ti,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ile TiC oluşturmak için reaksiyona girer.

Varsayıldığı üzere reaksiyon işlemi sırasında TiC ile  $\text{Al}_4\text{C}_3$  arasındaki ıslatabilirlik TiC ile  $\text{C(k)}$  arasındaki ıslatabilirlikten daha iyidir. Ayrıca oluşan TiC partiküllerinin  $\text{Al}_4\text{C}_3$  fazından ayrılması daha zordur. Sonuç olarak, TiC partikülleri  $\text{Al}_4\text{C}_3$  etrafında dağılırlar ve reaksiyona girmemiş olan Ti'ler reaksiyona girebilmek için TiC'lerin oluşturduğu bu tabakayı geçmek zorunda kalırlar. Bundan dolayı TiC'ler daha fazla reaksiyon için bir engel teşkil ederler. Daha fazla TiC'ün oluşmamasının sonucu olarak  $900^\circ\text{C}$ 'de yapılan deneylerde tane küçülmesi gerçekleşmemiştir.

Bu sıcaklıkta üretilen tane küçültücülerde tane küçültücü oluşumu gerçekleşmediği için karbon oranının da herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.

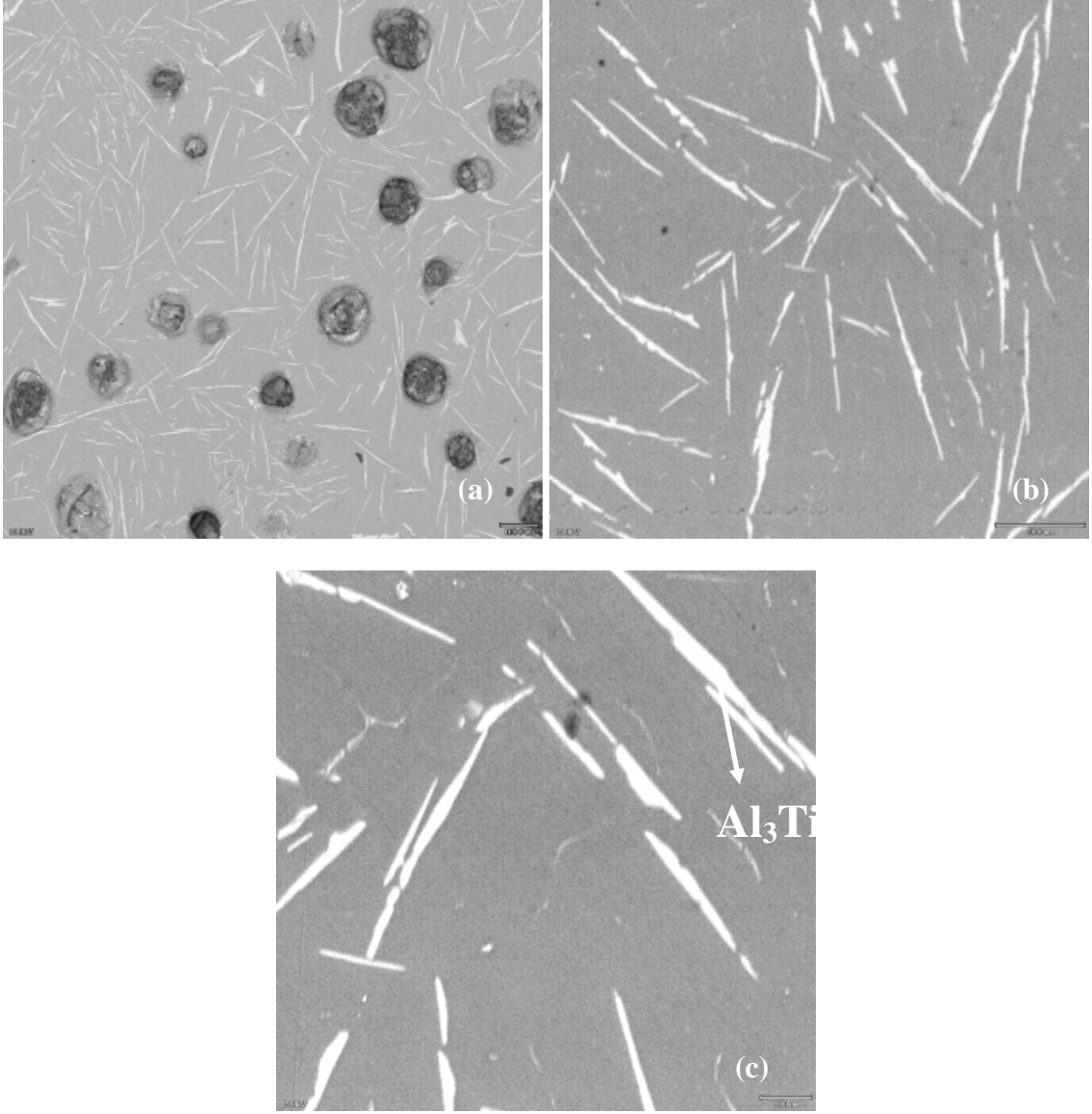
$1300^\circ\text{C}$ 'de üretilen tane küçültücülerin ise performans deneyleri sonucunda tane boyutlarını önemli ölçüde küçülttüğü makro görüntülerden görülebilmektedir.

Flaks yöntemi ile tane küçültücü üretimi için  $1300^\circ\text{C}$ 'nin yeterli olduğu fakat artan karbon miktarı ile performans arasında herhangi bir bağlantı bulunamamıştır.

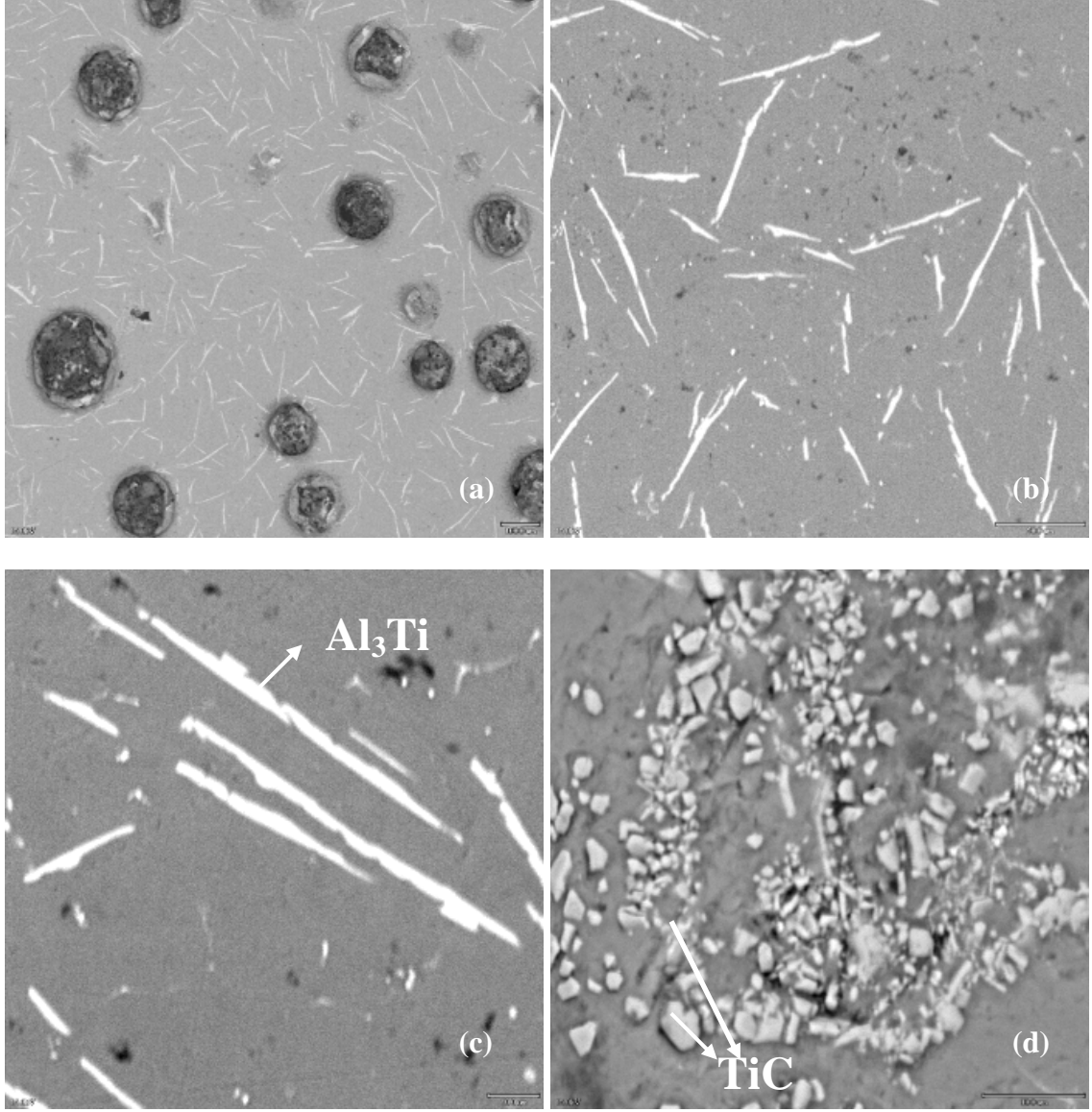
Biol [8] 715°C'de Al-Ti-C alaşımları üzerinde yapmış olduğu çalışmada karbon içermeyen Al-3Ti alaşımının en buyk tane boyutuna sahip olduğunu belirtmiştir. Buna karşılık bu çalışmada, 1300°C'de üretilen tane küçültücülerde en küçük tane boyutu Al-3Ti kompozisyonuna sahip olan tane küçültücü ile elde edilmiştir. Bunun sebebi düşük sıcaklıkta oluşan Al<sub>3</sub>Ti fazının kolonsal bir yapıda bulunması, 1300°C'de ise aynı fazın çözünmeden dolayı iğnemsisi bir yapıda bulunmasıdır. Buradan iğnemsisi yapıdaki Al<sub>3</sub>Ti fazının tane küçültme performansının daha yüksek olduğu görülmektedir.

1300°C'de üretilen tane küçültücülerde oluşan fazları incelemek için her karbon oranı için taramalı elektron mikroskop görüntüleri alınmıştır. 900°C döküm sıcaklığında üretilen tane küçültücülerin ise performans deneylerinden sonra etkili olmadığı görüldüğünden taramalı elektron mikroskopunda mikroyapısal olarak incelenmemiştir.

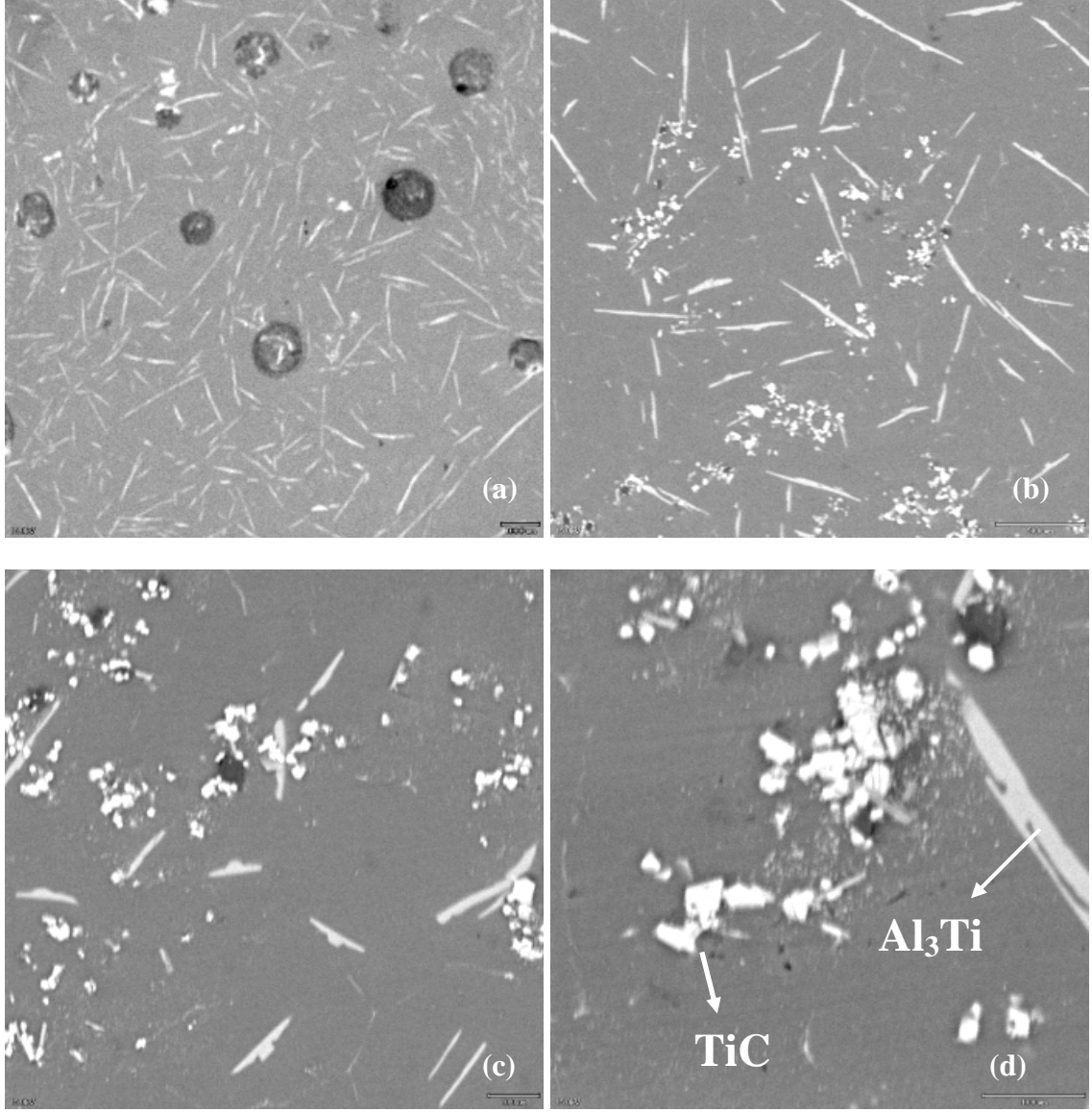
Üretilen tane küçültücülerin BEI modundaki SEM mikroyapı görüntüleri, Şekil 4.8, 4.9, 4.10,4.11,4.12, 4.13,4.14'de görülmektedir.



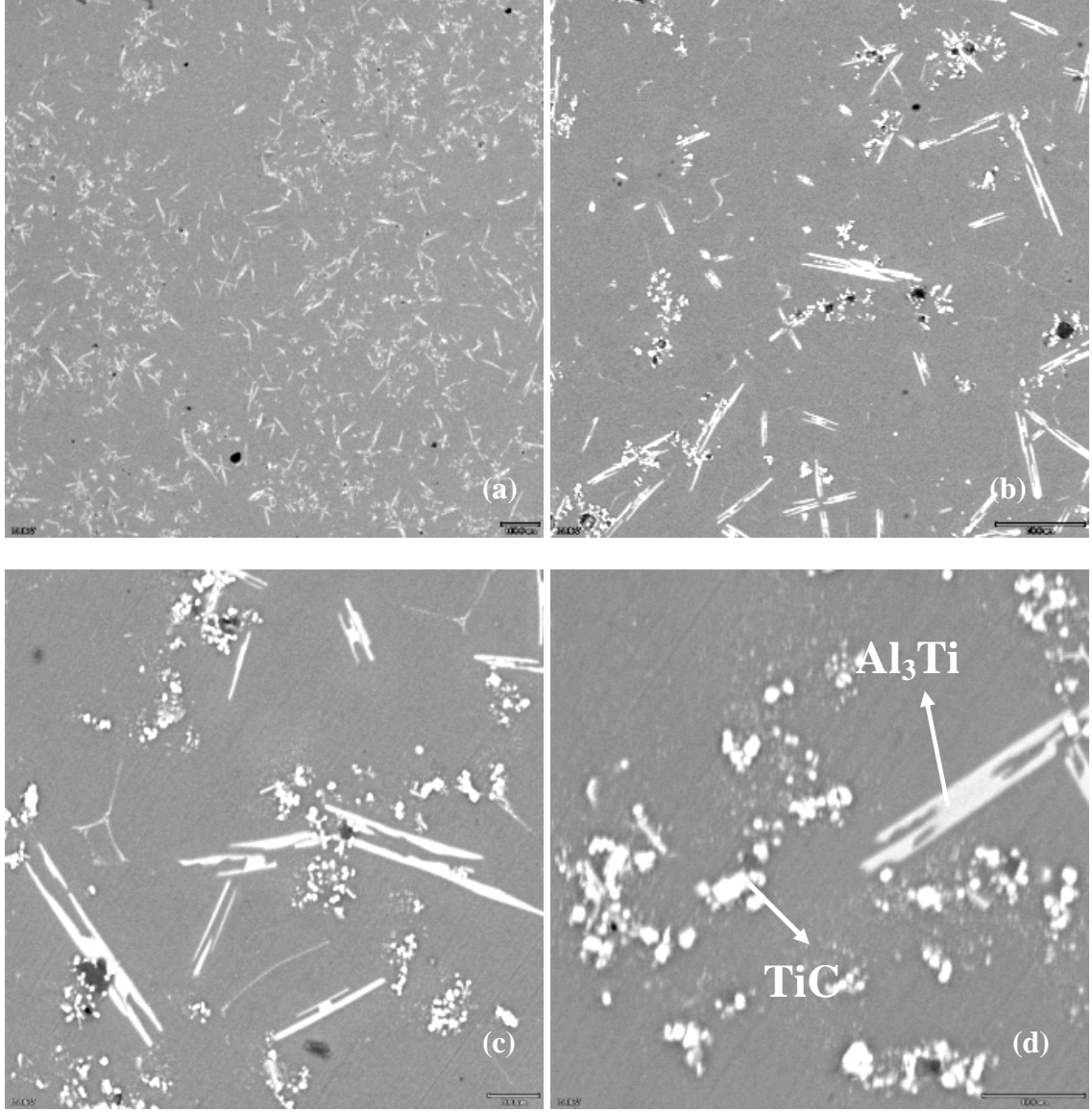
Şekil 4.8 Al%3Ti numunelerine ait BEI modundaki (a) x75 (b) x350 (c) x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.



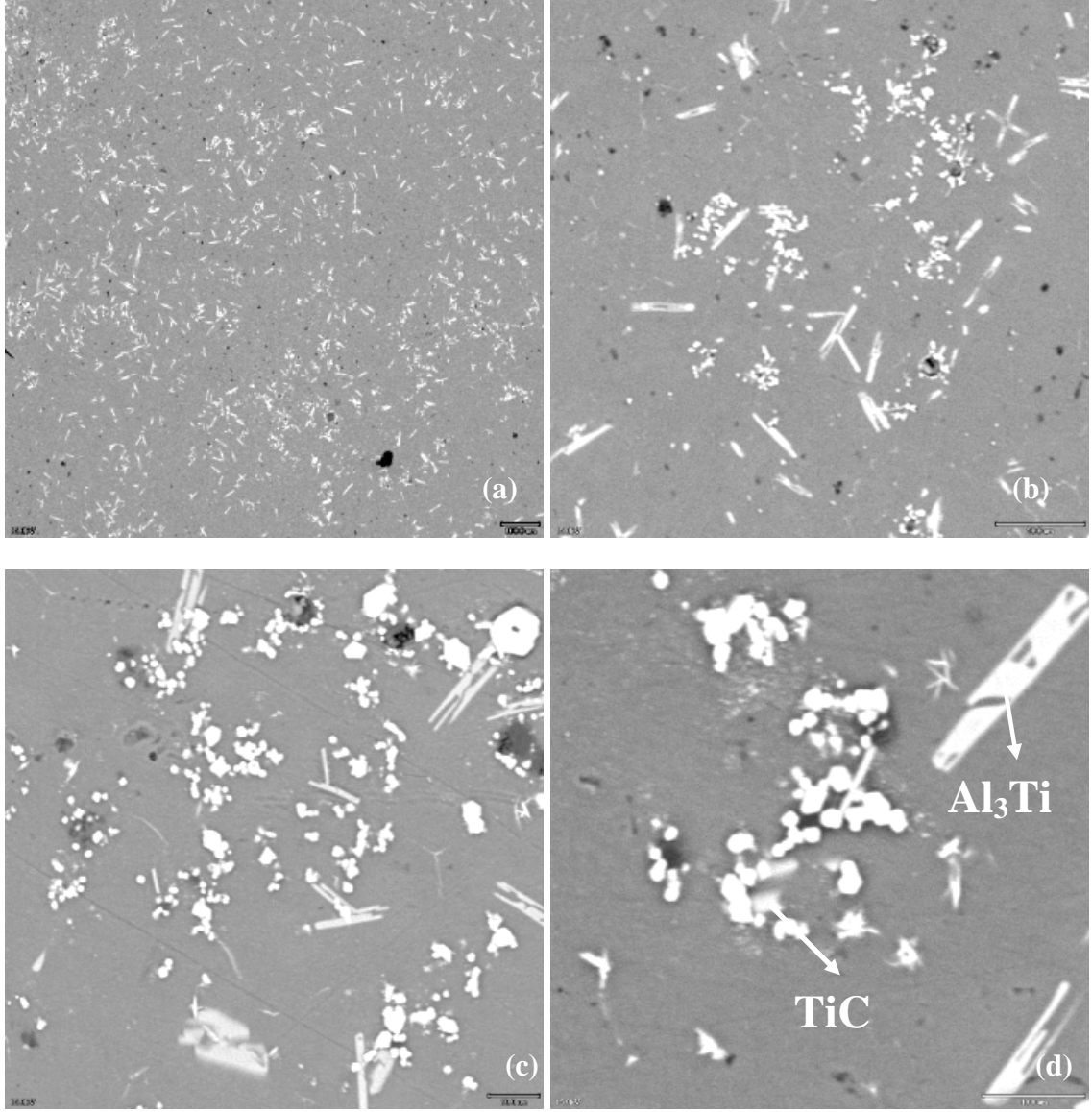
Şekil 4.9 Al-3Ti-0.15C numunelerine ait BEI modundaki (a) x75 (b) x350 (c) x1000 (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.



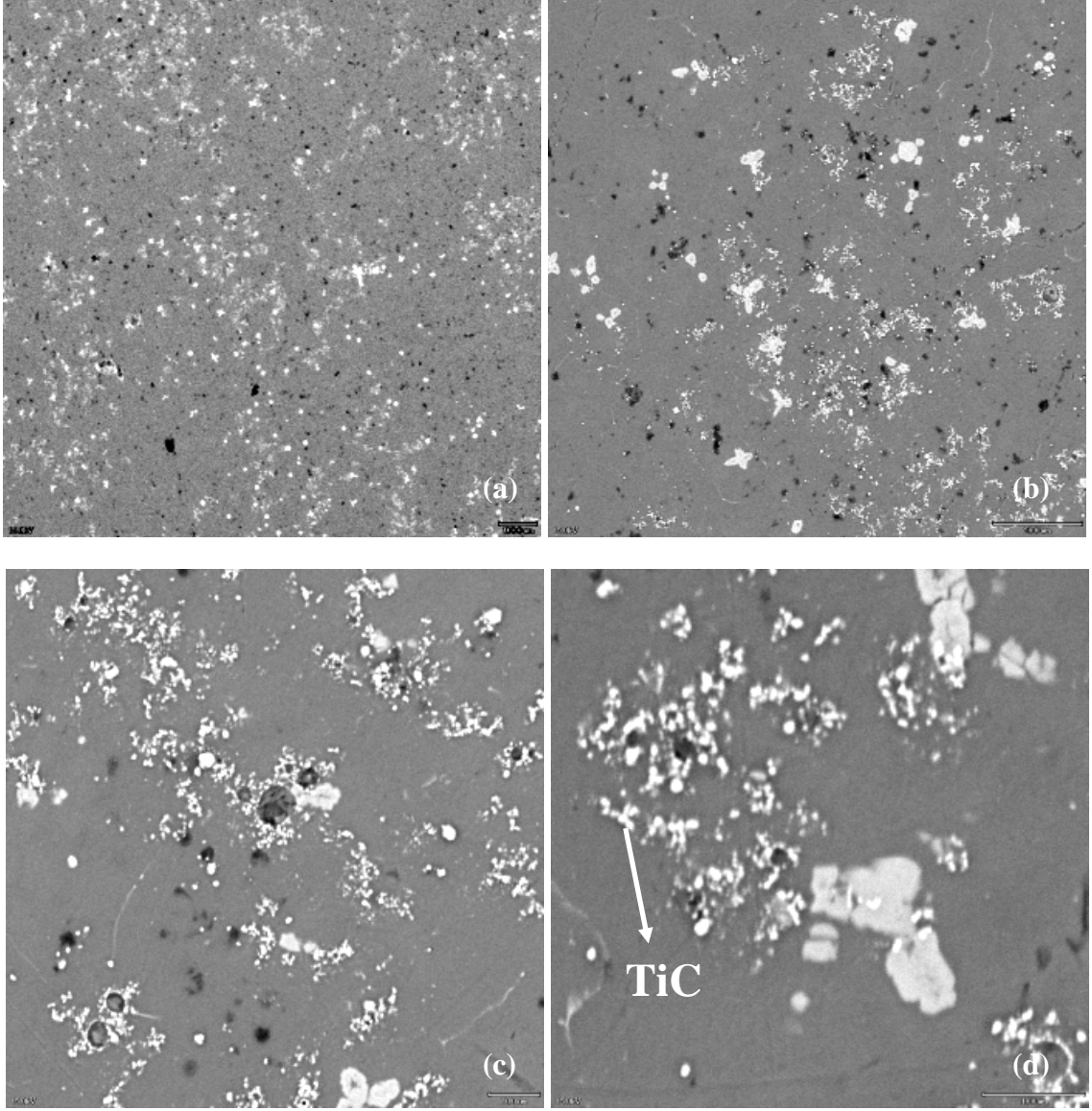
Şekil 4.10 Al-3Ti-0.30C numunelerine ait BEI modundaki (a) x75 (b) x350 (c) x1000 (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.



Şekil 4.11 Al-3Ti-0.45C numunelerine ait BEI modundaki (a) x75 (b) x350 (c) x1000 (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

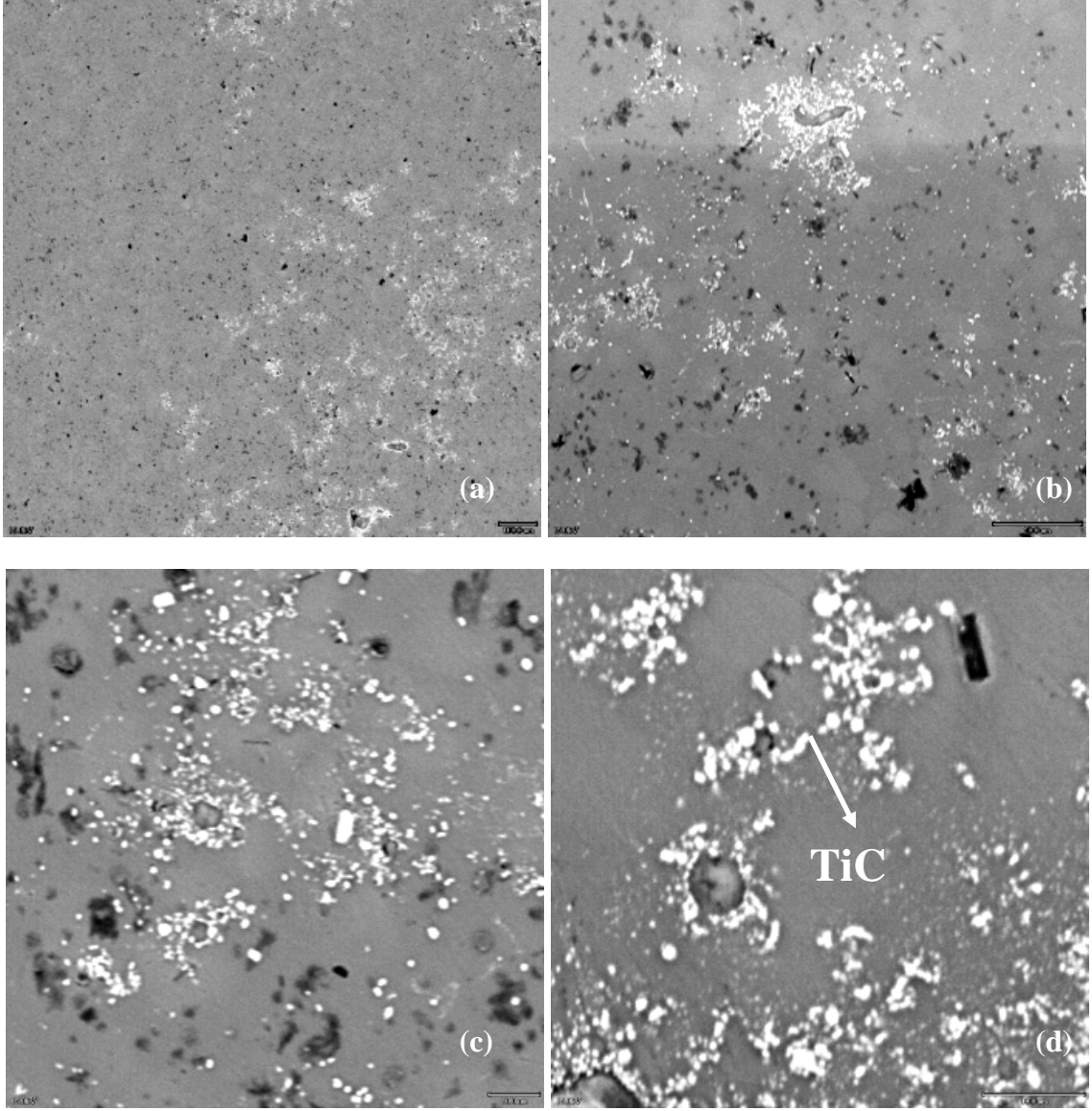


Şekil 4.12 Al-3Ti-0.60C numunelerine ait BEI modundaki (a) x75 (b) x350 (c) x1000 (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.



Şekil 4.13 Al-3Ti-0.75C numunelerine ait BEI modundaki (a) x75 (b) x350 (c) x1000 (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.





Şekil 4.14 Al-3Ti-0.90C numunelerine ait BEI modundaki (a) x75 (b) x350 (c) x1000 (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

Farklı büyütmelelerde alınan taramalı elektron mikroskop görüntüleri incelendiğinde Al-3Ti kompozisyonu için oluşan  $Al_3Ti$  iğnemsiz fazı [17] belirgin şekilde görülebilmektedir. Herhangi başka bir faz oluşumu gerçekleşmemiştir. Karbon ilavesi ile birlikte  $Al_3Ti$  fazı ile yüksek sıcaklıkta çözünmeyen küresel TiC fazı bulunmaktadır [2]. Artan sıcaklık ile birlikte alüminyum içerisindeki  $Al_3Ti$  fazlarının iyi dağılmış olan TiC partikülleri ile büyük ölçüde yer değiştirdiği belirtilmiştir. Mikroyapıdaki bu değişimi  $Al_3Ti$  ve karbon arasındaki reaksiyonu;



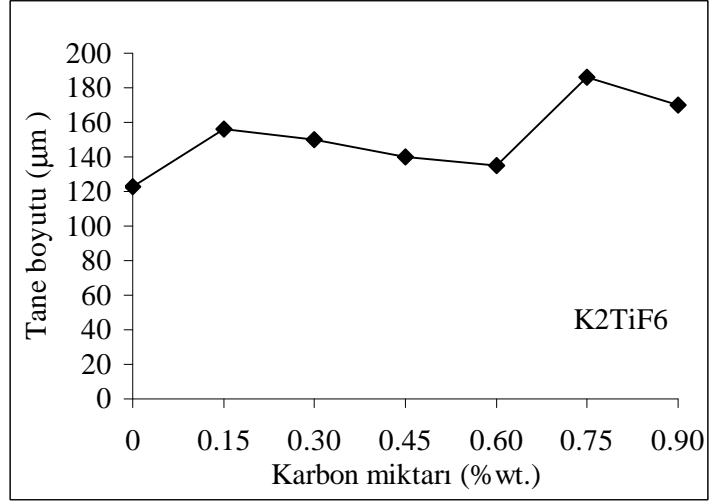
Sonucunda meydana gelmektedir. TiC partiküllerinin  $Al_3Ti$  fazına karşılık daha kararlı olduğundan bu reaksiyon termodinamik açıdan da elverişlidir. Bu durum Birol [62]

tarafından verilen DTA analizi sonucunda yaklaşık olarak 800°C başlayıp 1000°C civarına kadar devam eden ikinci ısıveren piki belirtmektedir. Görülmektedir ki TiC oluşumu için 900°C sıcaklık yeterli değildir ve bu sıcaklıkta oluşan Al<sub>3</sub>Ti fazının kolonsal yapıda oluşu tane inceltme özelliğine sahip değildir. 1300°C de Al<sub>3</sub>Ti fazı çözünmekte ve fazla titanyumlar ile ilave edilen karbon 4.5 nolu reaksiyona göre TiC'ler oluşmaktadır. Artan karbon oranı ile birlikte oluşan TiC faz miktarı artarken Al<sub>3</sub>Ti faz miktarı ise azalmaktadır. Bunun sonucu olarak tane küçültücü performansı %0,75C oranına kadar karbon oranı ile artış göstermektedir. Yüksek karbon oranlarında TiC topaklanmasından dolayı [71] tane küçülmesi gerçekleşmemiştir. Bu sonuçlar makro görüntülerdeki sonuçları doğrulamaktadır.

Performans testi sonrasında tane boyutunu ölçmek için her numunenin mikroyapısı optik mikroskop yardımıyla ölçülmüştür. Mikroyapı incelemesi için numuneler bakır soğutucu ucunun 25,4 mm aşağısından kesilmiştir [34]. Her bir numune sırası ile yüzey hazırlama işlemi olarak 60, 120, 180, 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 meshlik SiC zımpara kağıtları ile parlatılmıştır. Daha sonra alümina ile ince parlatma ve ardından elmas pasta ile yüzeye ayna görüntüsü kazandırılmıştır. Hazırlanan numuneler %0,5 HF ile dağlanarak optik mikroskop altında tane boyutu ölçümü ASTM 112 standardına göre yapılmıştır.

Optik mikroskop altında önce numunenin genel bir görüntüsü, daha sonra her bir numunenin sol, orta ve sağ bölgesinden görüntü alınıp, rastgele seçilen 5 doğru üzerindeki tanelerin sayısı bulunup ortalama tane boyutu hesaplanmıştır.

Her bir numunenin tane boyutunun karbon yüzdesine bağlı olarak değişimi Şekil 4.15'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15 Karbon miktarına bağlı olarak tane boyutu değişimi

Şekil 4.15’de görüldüğü üzere karbon içeren numunelerde en düşük tane boyutu %0,60C miktarı için elde edilirken en büyük tane boyutu %0,75C için elde edilmiştir.

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada  $K_2TiF_6$  tuzu ve farklı miktarlardaki karbonun ergiyik saf alüminyum metaline ilavesi ile TiC çekirdekleyici ajanların oluşması sağlanmış ve etkin bir tane küçülmesi elde edilmiştir.

- 1)  $900^\circ C$ 'de yapılan deneylerde etkin bir tane küçülmesi gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi TiC partiküllerinin bu sıcaklıkta oluşmamasıdır.
- 2)  $900^\circ C$ 'de yapılan deneylerde artan karbon oranıyla birlikte tane boyutunda orantılı bir değişim görülmemektedir.
- 3)  $900^\circ C$ 'de  $Al_3Ti$  fazı kolonsal yapıda bulunmaktadır. Bundan dolayı tane küçülmesine etki etmediği makro görüntülerden anlaşılmaktadır.
- 4) Tane küçültücü üretim sıcaklığı, oluşan fazlar ve bu fazların morfolojileri tane küçültücünün etkinliğini belirleyen en önemli faktörler arasında yer almaktadır.
- 5)  $1300^\circ C$ 'de yapılan deneylerde ise en küçük tane boyutu Al-%3Ti alaşımı için elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden, yüksek sıcaklıkta kolonsal yapıdaki  $Al_3Ti$  fazının çözünmesi sonucu iğnemsî yapıdaki  $Al_3Ti$  fazı bu tane küçülmesinin sebebidir.
- 6)  $1300^\circ C$ 'de yapılan deneylerde karbon ilavesi ile birlikte TiC partiküllerinin oluştuğu taramalı elektron mikroskobu yardımıyla görülmektedir. Karbon oranının artmasıyla birlikte tane boyutu %0,75C oranına kadar küçülme göstermektedir.

- 7) %0,75C oranından daha fazla miktarda karbon içerdiğinde tane boyutunda ani bir artış olmaktadır ve bunun sebebinin de TiC partiküllerinin yüksek sıcaklıkta topaklanma gösterdiği taramalı elektron mikroskobu ile görülmektedir.

Al-Ti-C tane küçültücülerin üretilmesinde birçok yöntem mevcuttur. Bunları arasından tablet ilavesi, elementel karbon ilavesi ve toz metalurjisi yöntemi ticari olarak çok sıkça uygulanmaktadır. Bu yöntemlere ilaveten  $K_2TiF_6$  gibi tuzların  $700^{\circ}C$  üzerindeki sıcaklıklarda sıvı metale doğrudan ilave edilmesi de son yıllarda üzerinde çalışılan önemli bir Al-Ti-C tane küçültücü üretim yöntemidir. Bu kompleks tuzların sıvı metale ilavesi sonucunda çok hızlı ve etkili bir şekilde  $Al_3Ti$  ve TiC gibi tane küçültücüler oluşmaktadır. Oluşturulan bu tane küçültücülerin mikroyapıları ve etkinliği bekleme süresi, sıvı metale tuzların ilave sıcaklığı ve döküm sıcaklığı gibi işlem sırasındaki birçok parametreye bağlıdır. Bu çalışmada farklı parametreler denemek suretiyle en etkin tane küçültücünün elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda farklı iki döküm sıcaklığı ( $900^{\circ}C$  ve  $1300^{\circ}C$ ) ve farklı Ti:C oranları incelenmiştir ve her bir tane küçültücünün performans deneyleri yapılmıştır.

Aynı bileşime sahip Al-%3Ti alaşımı  $900^{\circ}C$ 'de döküldükten sonra kolonsal bir mikroyapıya sahipken,  $1300^{\circ}C$ 'de yapılan döküm sonucu eş eksenli ve ince taneli bir yapıya sahiptir. Mikroyapı incelemesi sonucundan her iki sıcaklık için  $Al_3Ti$  fazının oluştuğu fakat bu fazın  $900^{\circ}C$  sıcaklık için kolonsal yapıda bulunduğu ve bundan dolayı tane küçültme etkinliği göstermediği saptanmıştır. Artan sıcaklık ile birlikte kolonsal yapıdaki  $Al_3Ti$  fazı çözünme gösterdiği ve kolonsal yapıdan iğnesel yapıya geçtiği SEM görüntüleri ile belirlenmiştir.

Artan sıcaklık ile birlikte  $Al_3Ti$  fazı sıvı metal içerisinde çözünme göstermekte ve fazla miktardaki Ti ile ilave edilen karbonun reaksiyonu sonucunda termodinamik açıdan daha kararlı olan TiC fazının oluşması amaçlanmaktadır. TiC fazının tane küçültücü etkinliği daha yüksektir. Bu sebepten dolayı mümkün olduğunca fazla miktarda TiC fazı oluşturulmalıdır. Bu amaç doğrultusunda her iki sıcaklık için farklı oranlarda karbon ilave edilmiş ve performans deneyleri yapılmıştır.  $900^{\circ}C$  sıcaklığın  $Al_3Ti$  fazının çözünmesinde yeterli olmadığından TiC oluşumu, dolayısı ile tane küçülmesi görülememektedir. Fakat  $1300^{\circ}C$ 'de  $Al_3Ti$  fazının çözünmesi ve ayrılan Ti ile ilave edilen karbonun reaksiyona girmesi sonucu TiC partiküllerinin oluştuğu görülmüştür. Artan sıcaklık ile birlikte oluşan TiC partiküllerinin miktarı artmakta ve buna bağlı olarak %0,75 C miktarına kadar tane küçülmesinin arttığı görülmüştür. Daha yüksek

karbon oranlarında ise TiC'lerin yüksek sıcaklıkta topaklanması sonucu performansta bir azalma meydana gelmektedir.

Daha sonraki yapılacak çalışmalar TiC partiküllerinin yüksek sıcaklıkta topaklanmasını engellemeyi amaçlamalıdır. Tane küçültücü kompozisyonu bakımından, farklı titanyum oranları ile üretilen tane küçültücüler, bu çalışmada üretilen tane küçültücüler ile kıyaslanabilir. Saf alüminyumdan başka diğer alüminyum alaşımlarında da bu yöntem ile tane küçültme işlemi incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- 
- [1] Easton, M. ve St John, D., (1999). "Grain Refinements of Alumin alloys: Part I. The Nucleant and Salute Paradigms – A Review of Literature", *Metall. Mater. Trans., A* 30: 1613-1623.
- [2] Vatne, H.E., (1999), *Aluminium*, 75 (1/2): 84-90.
- [3] McCartney, D.G., (1989). "Grain Refining of Aluminium and Its Alloys Using Inoculants", *Int. Mater. Rev.*,34: 247-260.
- [4] Guzowski, M.M., Sigworth, G.K. ve Sentner, D.A., (1987). "The Role of Boron in The Grain-Refinement of Aluminium with Titanium", *Metal. Trans.*, 18A: 603-619.
- [5] Liu, X.F., Bian, X.F. ve Ma, J.J., (2000). "Solidification Behavior of Al-18%Si Alloy Under Direct Magnetic Field", *Mater. Sci. Forum* 331-337: 385-389.
- [6] Liu, X.F., Zhang, Z.G., Gao, Z., Bian, X.F. ve Miner, J., (2000). "The Influence of Electromagnetic Stirring on Al-Ti-B Master Alloys", *Metals and Mater. Soc.*, 52: 47-48.
- [7] Zhang, B., Fang, H., Li, J. ve Ma, H., (2000). "" J. Mater. Sci. Lett., 19:485
- [8] Birol, Y., (2006). "Grain Refining Efficiency of Al-Ti-C Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 422:128-131.
- [9] Tong, X.C. ve Fang, H.S., (1998). "Al-TiC composites in situ processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology: Part I. Microstructural evolution", *Metall. Mater. Trans. A*, 29:875-891.
- [10] Li, P., Kandalova, E.G., Nikitin, V.I., Makarenko, A.G., Luts, A.R. ve Yanfei, Z., (2003). "Preparation of Al-TiC composites by self propagating high-temperature synthesis", *Scripta Mater.*, 49:699-703.
- [11] Mitra, R., Weertman, J.R. ve Fine, M.E., (1993). "Chemical-reaction strengthening of Al/TiC metal-matrix composites by isothermal heat-treatment at 913K", *J. Mater. Res.*, 8:2370-2379.
- [12] Kennedy, A.R., Weston, D.O. ve Jones, M.I., (2001). "Reaction in Al-TiC metal matrix composites", *Materials Sci. and Eng.*, 316:32-38.
- [13] Padney, A.B., Mishra, R.S. ve Mahajan, Y.R., (1996). "Effect of isothermal heat treatment on the creep behaviour of an Al-TiCp composite", *Mater. Sci. Eng. A*, 206:270-278.

- [14] Jiang, W.H., Song, G.H., Han, X.L., He, C.L. ve Ru, H.C., (1997). "Synthesis of TiC/Al composites in liquid aluminium", *Materials Letters*, 32:63-65.
- [15] Yang, B. ve Chen, G., (2001). "Effect of Ti/C additions on the formation of Al<sub>3</sub>Ti of in situ TiC/Al composites", 22:645-650.
- [16] Sahoo, P. ve Koczak, M.J., (1991). "Microstructure property relationships of in situ reacted TiC/Al-Cu metal matrix composites", *Mat. Sci. and Eng. A.*, 131:69-76.
- [17] Zhang, Z., Bian, X., Wang, Z., Liu, X. ve Wang, Y., (2001). "Microstructures and Grain Refinement Performance of Rapidly Solidified Al-Ti-C Master Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 339: 180-188.
- [18] Schneider, W., Hoefs, P., Kearns, M. ve Reif, W., (1998). *Aluminium* 74: 536-544.
- [19] Banerji, A. ve Reif, W., (1985). "Grain-Refinement of Aluminium by TiC", *Metal. Trans.*, A 16: 2065-2068.
- [20] Wang, Z.Q., Liu, X.F. ve Bian, X.F., (2001). *Foundry*, 50: 316.
- [21] Kennedy, A.R., Weston, D.P., Jones, M.I. ve Enel, C., (2000). "Reaction in Al-Ti-C Powders and Its Relation to the Formation and Stability of TiC in Al at High Temperatures", *Scripta Mater.*, 42:1187.
- [22] Lee, J.H., Thadhani, N.N. ve Grebe, H.A., (1996). "Reaction Sintering of Shock-Compressed Ti+C Powder Mixtures", *Metall. Mater. Trans.*, A 27A:1749-1759.
- [23] Wang, Z.Q., Liu, X.F., Zhan, J.Y. ve Bian, X.F., (2003). "Reaction mechanism in the ball-milled Al-Ti-C powders", *J. Mater. Sci. Lett.*, 22:1427-1429.
- [24] Rapp, R.A. ve Zheng, X.J., (1991). "Thermodynamic Consideration of Grain-Refinement of Aluminium-Alloys by Titanium and Carbon", *Metall. Trans.*, A 22A:3071-3075.
- [25] Liu, X.F., Wang, Z.Q., Zhan, Z.G. ve Bian, X.F., (2002). "Microstructures and grain refinement performance of rapidly solidified Al-Ti-C master alloys", *J. Alloys and Comp.*, 339:180-188.
- [26] Quested, T.E., Dinsdale, A.T., Greer, A.L., (2004). "Thermodynamic Modelling of Growth-Restriction Effects in Aluminium Alloys", *Acta Materialia* 53:1323-1334.
- [27] Kaluç, E. ve Taban, E. (2005). "Alüminyum ve Alüminyum Alaşımları - Endüstriyel Kullanım Alanları", *Metal dünyası*, 141: 107-115.
- [28] TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, *Metalurji Dergisi*, 137. Sayı, Alüminyum Raporu.
- [29] Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği, (2008). Alüminyum Raporu, Ankara.
- [30] Gezer, B.T., (2009). "Al-Ti-C Esaslı Tane Küçültücülerin Üretimi ve Tane Küçültme Mekanizmalarının İncelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- [31] Iqbal, N., Dijk, N.H.V., Offerman, S.E., Moret., M.P., Katgerman., L. ve Kearley, G.J., (2007). "Nucleation kinetics during the solidification of aluminium alloys", *J Non-Cryst Solids*, 353: 3640-3643.



- [32] Henghua, Z., Xuan, T., Guangjie, S. ve Luoping, X., (2006). “ Refining Mechanism of Salts Containing Ti and B Elements in Purity Aluminium”, Journal of Materials Processing Technology, 180:60-65.
- [33] Babazadeh, K.,(1999). “An Investigation of Aluminium Grain Refinement Process and Study of the Abilities of Ultrasonic Detection Method in This Process, Yüksek Lisans Tezi, University of Toronto, Toronto.
- [34] Moldovan, P. ve Popescu, G.,(2004). “ The Grain Refinement of 6063 Aluminium Using Al-5Ti-1B and Al-3Ti-0.15C Grain Refiners”, JOM, 56:59-61.
- [35] Bryant, M., Fisher, P., (1993). “ Grain Refining and the Aluminium Industry Past, Present and Future”, 3<sup>rd</sup> Australian, Asian, Pacific Course and Conference Aluminium Cast House Technology, 4-8 July 1993, Australia.
- [36] Kashyap, K.T., Chandrashekar, T. (2001), “ Effects and Mechanisms of Grain Refinement in Aluminium Alloys”, Materials Science, 24(4):345-353.
- [37] Limmaneevichitr, C., Eihed, W. (2003a), “ Fading Mechanism of Grain Refinement of Aluminium – Silicon with Al-Ti-B Grain Refiners”, Materials Science and Engineering A,349:197-206.
- [38] Whitehead, A.J. ve Danilak, S.A.,(1997). The Development of A Commercial Al-3Ti-0.15C Grain Refining Master Alloy 126th TMS Annual Meeting And Exhibition 1997 Orlando.
- [39] Whitehead, A.J., Cooper, P.S. ve McCarthy, R.W., (1999). An Evaluation of Metal Cleanliness and Grain Refinement of 5182 Aluminium Alloy DC Cast Ingot Using Al-3%Ti-0.15%C and Al 3%Ti-1%B Grain Refiners, 12th TMS annual meeting and Exhibition 1999 San Diego USA.
- [40] Çiğdem, M., (1996). “İmal Usulleri”, 1. Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- [41] Verhoeven, J.D., (1975). “Fundamentals of Physical Metallurgy”, 1. Baskı, John Wiley & Sons, New York.
- [42] Asa, S., (2010). “Alüminyum 6061 Alaşımının Homojenizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] Erdoğan, M., (1998). “Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri”, Cilt 1, 3. Baskı, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [44] Easterling, K.E., (1992). “Phase Transformations in Metals and Alloys”, 2. Baskı, Chapman&Hall, London.
- [45] Reed-Hill, R.E., (1973). “Physical Metallurgy Principles” 2. Baskı, B. Van Nostrand Company, New York.
- [46] Kınıkoğlu, N., (2001), “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, 1. Baskı, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- [47] Limmaneevichitr, C. ve Eihed, W., (2003a). “ Fading Mechanism of Grain Refinement of Aluminium – Silicon with Al-Ti-B Grain Refiners”, Materials Science and Engineering A,349:197-206.
- [48] Birol, Y., (2006a). “ Effect of the Salt Addition Practice on the Grain Refining Efficiency of Al-Ti-B Master Alloys”, Journal of Alloys and Compounds, 420:207-212.

- [49] Yu, L. ve Liu, X., (2006). “ The Relationship Between Viscosity and Refinement Efficiency of Pure Aluminium by Al-Ti-B Refiner”, *Journal of Alloys and Compounds*, 425:245-250.
- [50] Kerti, I., (1998). “ Gaz Enjeksiyon ve Elemental Karbon İlavesi Yöntemleri ile TiC Takviyeli Alüminyum Matrisli Kompozit Üretimi”, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [51] Sato, K. ve Flemings, C.M., (1998). “ Grain Refining of Al-4.5Cu Alloy by Adding an Al-30TiC Master Alloy”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29:1707-1710.
- [52] Boot, D., Cooper, P., St John, D.H. ve Dahle, A.K., (2002). “ A Comparison of Grain Refiner Master Alloys for the Foundry”, *TMS 131<sup>st</sup> Annual Meeting*, 17-21 Feb. 2002, Washington.
- [53] Cooper, P., Jacob, A. ve Detomi, A., (2000). “ Additive Developments in the Aluminium Industry”, *1<sup>st</sup> International Congress of the Aluminium Industry*, 21-23 Nov. 2000, Brazil.
- [54] Chen, Z., HE, Z. ve Jie, W., (2007). “ A Model for Evaluation of Grain Sizes of Aluminium Alloys with Grain Refinement Additions”, *J. Mater. Sci. Technology*, 23(5):619-622.
- [55] Xiangfa, L., Zhenqing, W., Zuogui, Z. ve Xiufang, B., (2002). “ The Relationship Between Microstructures and Refining Performances of Al-Ti-C Master Alloys”, *Materials Science and Engineering A*, 332:70-74.
- [56] Xiangfa, L., Lina, Y., Jianwen, L., Zhenqing, W. ve Xiufang, B., (2005). “ A New Technique to Refine Pure Aluminium by Al-Ti-C Mold”, *Materials Science and Engineering A*, 399:267-270.
- [57] Kumar, V.G.S., Murty, B.S. ve Chakraborty, M., (2005). “ Development of Al-Ti-C Grain Refiners and Study of Their Grain Refining Efficiency on Al and Al-7Si Alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 396:143-150.
- [58] Wang, H.Y., Jiang, Q.C., Li, X.L., Zhao, F. (2004), “ Effect of Al Content on the Self- Propagating High-Temperature Synthesis Reaction of Al-Ti-C System in Molten Magnesium”, *Journal of Alloys and Compounds*, 366:L9-L12.
- [59] Li, P., Kandalova, E.G., Nikitin, V.I., Makarenko, A.G., Luts, A.R., Yanfei, Z. (2003), “ Preperation of Al-TiC Composites by Self-Propagating High Temperature Synthesis”, *Scripta Materialia*, 49:699-703.
- [60] Kerti, I. (2005), “ Production of TiC Reinforced - Aluminium Composites with the Addition of Elemental Carbon”, *Materials Letters*, 59:3795-3800.
- [61] Zhang, B.Q., Fang, H.S., Lu, L., Lai, M.O., Ma, H.T. ve Li, J.G., (2003). “ Synthesis Mechanism of an Al-Ti-C Grain Refiner Master Alloy Prepared by a New Method”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34:1727-1733.
- [62] Birol, Y., (2008). “Response to thermal exposure of the mechanical alloyed Al/C powder blends”, *J Alloys and Comp.*, 460:L1-L5.
- [63] Birol, Y., (2007). “Production of Al-Ti-B Master Alloys From Ti Sponge and  $\text{KBF}_4$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, 440: 108-112.

- [64] Zhao, H., Song, Y., Li, M., ve Guan, S., (2010). "Grain Refining Efficiency and Microstructure of Al-Ti-C-RE Master Alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, (baskıda).
- [65] Geoffrey, K.S., (1989). "Third Element Additions to Aluminum-Titanium Master Alloys," U.S. Patent, 4,873,054.
- [66] Nukami, T. ve Flemings, M.C., (1995). "In situ synthesis of TiC particulate-reinforced aluminum-matrix composites", *Metall. Mater. Trans. A*, 26A:1871884.
- [67] Fine, M.E. ve Conley, J.G., (1990). "Discussion of on the free-energy of formation of TiC and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>", *Metall Mater Trans*, 21A:2609-2610.
- [68] Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T. ve Dokiya M., (1991). "Chemical-potential diagram of Al-Ti-C system- Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> formation on TiC formed in Al-Ti liquids containing carbon", *Metall Mater Trans*, 22A:3075-3076.
- [69] Banerji, A. ve Reif, W., (1986). "Development of Al-Ti-C grain refiners containing TiC", *Metall. Trans. A.*, 17:2127-2137.
- [70] Satyaprasad, K., Mahajan, Y.R. ve Bhanuprasad, V.V., (1992). "Strengthening of Al/20 V/O TiC Composite by Isothermal Heat-Treatment", *Scripta Mater.*, 26:711-716.
- [71] Gezer, B.T., Toptan, F., Daglilar, S. ve Kerti, I., (2009). "Production of Al-Ti-C Grain Refiners with the Addition of Elemental Carbon", *Mater. Design*, 31:30-35.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** :Ayşin AMBARKÜTÜK  
**Doğum Tarihi ve Yeri** :01-09-1986 İstanbul  
**Yabancı Dili** :İngilizce  
**E-posta** :aysin\_ambarkutuk@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	Afyon Kocatepe Üniversitesi	2008
Lise	Fen Bilimleri	Pendik Lisesi	2004

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010	Akmetal Metalürji Endüstrisi A.Ş.	Üretim Planlama Müh.

### Bildiri

1. Production of Al-Ti-C Grain Refiners with the Addition of Elemental Carbon and  $K_2TiF_6$  (Fatih Toptan, Isil Kerti, Sibel Daglilar, Ahmet Sagin, Omer F. Karadeniz, **Aysin Ambarkutuk**).