

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Al-Ti-C ESASLI TANE KÜÇÜLTÜCÜLERİN ÜRETİMİ VE
TANE KÜÇÜLTME MEKANİZMALARININ
İNCELENMESİ**

Met. ve Malz. Müh. Berke Turgay GEZER

**FBE Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sibel DAĞLILAR (YTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. ALÜMİNYUMDA TANE KÜÇÜLTME İŞLEMİ	2
2.1 Alüminyum Metaline Genel Bakış.....	2
2.2 Tane Küçültme İşlemi.....	4
2.3 Tane Küçültücülerin Kullanım Alanları	7
2.4 Tane Küçültme Performansının Ölçümlendirilmesi	8
2.5 Çekirdeklenme.....	9
2.5.1 Homojen Çekirdeklenme	12
2.5.2 Heterojen Çekirdeklenme	13
3. ALÜMİNYUMDA KULLANILAN TANE KÜÇÜLTÜCÜLER	14
3.1 Al-Ti-B Tane Küçültücüler	17
3.1.1 Al-Ti-B Tane Küçültücülerinin Üretim Yöntemleri.....	19
3.1.1.1 Yüksek Sıcaklık Sentezli Yayınma (SHS) Tekniği ile Üretim	19
3.1.1.2 B_2O_3 ve K_2TiF_6 ile Üretim	21
3.1.1.3 $Na_2B_4O_7$ ve K_2TiF_6 ile Üretim	23
3.1.1.4 İn-Situ Yöntemi ile TiB_2 Partikülleri Üretimi.....	23
3.1.2 Al-Ti-B Tane Küçültücülerin Olumsuz Özellikleri.....	24
3.2 Al-Ti-C Tane Küçültücüler	25
3.2.1 Al-Ti-C Tane Küçültücülerin Üretim Yöntemleri.....	28
3.2.1.1 Yüksek Sıcaklık Sentezi ile Yayınma (SHS) Prosesiyle Üretim	28
3.2.1.2 SHS Yönteminde Na_3AlF_6 ve $K_{1-3}AlF_6$ Flaksları ile Üretim	30
3.2.1.3 Elementel Karbon ile Al-Ti-C Kompozit Üretimi.....	32
3.2.1.4 Grafit Tozu ile Üretim	33
3.2.1.5 Titanyum İçeren Florür Tuzları ile Üretim	35
3.3 Al-Ti-C ve Al-Ti-B Tane Küçültücülerin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi ...	37
4. ALÜMİNYUMDA TANE KÜÇÜLTME MEKANİZMALARI.....	42
4.1 Tane Küçültme Teorileri.....	42
4.1.1 Çekirdekleyici Modeli	45
4.1.2 Çözünen Modeli	48

4.1.3	Diğer Teoriler	51
4.1.3.1	Faz Diyagram Teorisi	51
4.1.3.2	Kaba Peritektik Teorisi	52
4.1.3.3	Hiperçekirdeklenme Teorisi	52
4.1.3.4	Çift Çekirdeklenme Teorisi	52
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	53
5.1	Deneylerde Kullanılan Malzemeler	53
5.2	Deneylerde Kullanılan Cihazlar	54
5.3	Deneylerin Yapılışı	56
5.3.1	Tane Küçültücülerin Üretimi	56
5.3.2	Tane Boyutu Karşılaştırma Numunelerinin Üretimi	59
6.	DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	60
6.1	Tane Küçültücülerin Üretimi	60
6.2	Performans Deneyleri	75
7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	90
	KAYNAKLAR	91
	ÖZGEÇMİŞ	95

SİMGE LİSTESİ

ΔF_v	Serbest Hacim Enerjisi
ΔG	Serbest enerji
ΔG_v	Katılaşma için gerekli enerji
ΔH_f	Metalin gizli ergime ısısı
ΔH_f	Katılaşma entalpisi
ΔS	Sıvıdan katı faza geçiş için entropi değeri
ΔT	Altsoğuma
ΔT_s	Çözünen alt soğuma değeri
C_l	Arayüzeydeki sıvının denge halindeki çözünen içeriği
cm^3	Santimetreküp
C_s	Arayüzeydeki katının denge halindeki çözünen içeriği
D	Partikül çapı
D_k	Dakika
g	Gram
g	Yerçekimi kuvveti, p_p
$I_{\text{heterojen}}^v$	Heterojen çekirdeklenme oranı
J	Joule
K	Ayrışma Katsayısı
K	Kelvin derece
K_B	Boltzman Sabiti
K_g	Kilogram
m^3	Metreküp
m_l	Likidüs eğimi
n	Sıvının dinamik vizkozitesi
N	Newton
N_v^p	Çekirdek sayısı
$^{\circ}\text{C}$	Derece Santigrat
P	Alt soğuma parametresi
p_l	Partikül yoğunluğu
Q	Büyüme engelleme faktörü
S	Saniye
S	Partikül yer değişimi
t	Çökelme için gerekli süre
T_m	Denge katılaşma sıcaklığı
γ_{sl}	Katı- sıvı arayüzeyinin arayüzey enerjisi
Ω	Ohm (Direnç)

KISALTMA LİSTESİ

ACF	Alcoa Cold Finger Test
ASTM	Americam Society for Testing and Materials
GRF	Büyüme Engelleme Faktörü
HKM	Hacim Kübik Merkez
KYM	Kübik Yüzey Merkez
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
SHS	Yüksek Sıcaklık Sentezli Yayınma
SPH	Sıkı Paket Hekzagonal
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
XRD	X Işınları Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Alüminyumun geçtiğimiz yüzyıldaki üretim artışı	2
Şekil 2.2 2000-2007 yılları arası Avrupa birincil alüminyum üretim değerleri.....	3
Şekil 2.3 1997 yılına ait farklı sektörlerde alüminyum kullanım oranları	3
Şekil 2.4 (a) Saf alüminyum mikroyapısı (b) Al-5Ti-0.25C tane küçültücü ilavesiyle elde edilen mikroyapı	6
Şekil 2.5 Alüminyum Jant Örneği	7
Şekil 2.6. Alcoa Cold Finger Test yönteminin şematik gösterimi	8
Şekil 2.7. Alcoa Cold Finger Test Numuneleri.	9
Şekil 2.8. Saf bir metal için, sıcaklığa karşı hacim serbest enerji değişimi görülmektedir. Katılaşma sıcaklığının altındaki katı, daha düşük bir serbest enerjiye sahiptir ve dengelidir. Bu enerji farkı hacim serbest enerjisidir	10
Şekil 2.9. Sıvıdan katı parçacıkları oluştuğunda bir ara yüzey meydana gelir.	10
Şekil 2.10. Sıvı-katı sisteminin toplam serbest enerjisi, katının boyutu ile değişir. Katı, kritik yarıçaptan küçük ise embriyo, büyük ise çekirdektir.....	11
Şekil 2.11. Altlık üzerinde küresel katı oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin şematik gösterimi	12
Şekil 2.12. İmpurite üzerinde, çekirdeğin yüzey enerjisinde küçük bir artış olabileceği sanılmaktadır. Bu, heterojen çekirdeklenmenin nispeten daha az bir alt soğuma ile oluşabileceğini ortaya koymaktadır.....	13
Şekil 3.1 İdeal ikili sistemde alüminyumca zengin bölüm	16
Şekil 3.2 K_2TiF_6 + KBF_4 flaksları kullanılarak tane küçültme işlemi uygulanmış Al-%8Mg-18	
Şekil 3.3 (a) Çubuk formunda üretilen Al-Ti-B mikro yapısı (b) Al_3Ti fazı üzerindeki çatlak	19
Şekil 3.4 Farklı numunelerin SEM görüntüleri (a) SHS tekniği ile üretilen numune (b) Samara Metalurji tarafından (Rusya) konvansiyonel yöntemle üretilen numune (c) Krasnoyarsk Metalurji tarafından (Rusya) konvansiyonel yöntemle üretilen numune	20
Şekil 3.5 Taç yaprağı (petal – like) şeklinde Al_3Ti fazı.....	22
Şekil 3.6 (a) ELTA mikro yapısı (b) Al-4B ilave edilmiş ELTA mikroyapısı (Ti/B : 5/1).....	23
Şekil 3.7 TEM (transmisyon elektron mikroskobu) kullanılarak elde edilmiş farklı boyutlarda TiC partikülleri	26
Şekil 3.8 Al-%6Ti-0.02C tane küçültücünün dağlanmamış mikroyapısal görüntüsü	26
Şekil 3.9 deneyde kullanılan Al-%3Ti-0.15 C ile, Al-%3Ti-0.75C performanslarının karşılaştırılması	27
Şekil 3.10 (a) Ağ %10 (b) Ağ %20 (c) Ağ %30 (d) Ağ %40 Alüminyum içeren suda sertleştirilmiş SHS yöntemiyle üretilen preformların SEM görüntüleri	29
Şekil 3.11 Ergiyik Magnezyum içerisinde SHS reaksiyonları ile üretilen suda sertleştirilmiş Ti:C molar oranı 1:1 Olan preformların XRD paternleri (a) ağ %10 (b) ağ %20 (c) ağ %30 (d) ağ %40 Al.....	30
Şekil 3.12 Üretilen kompozitlerin SEM görüntüleri (a,b) Flakssız, (c,d) Na_3AlF_6 flaks ilaveli (e,f) $K_{1-3}AlF_6$ flaks ilaveli.	31
Şekil 3.13 Farklı numunelere Ait SEM görüntüleri (a) ve (b) 1300° C 'de TiC ve Al_3Ti fazları (c) sadece TiC fazı.	33
Şekil 3.14 tane küçültme performans numunelerinin makro görüntüleri (a) Tane küçültücü İlavesiz Saf Al (b) Al-5Ti-1B ilaveli (c) Numune 1 ilaveli (d) Numune 2 ilaveli (e) Numune 3 ilaveli.	34
Şekil 3.15 Cüruftaki ve metaldeki titanyum ve karbon miktarının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi.....	36
Şekil 3.16 Bronz Kalıp Ölçüleri.	38

Şekil 3.17 her iki tane küçültücü için titanyum konsantrasyonuna bağlı olarak kolonsal taneli bölgenin genişliği.....	38
Şekil 3.18 Her iki tane küçültücü için tane boyutunun titanyum konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	39
Şekil 3.19 (a) 0.023%Ti içeren Al-%5Ti-%1B tane küçültücülü Al (b) 0.045%Ti içeren Al-%5Ti-%1B tane küçültücülü Al (c) 0.021 %Ti içeren Al-%3Ti-%0.15 C tane küçültücülü Al (d) 0.049% Ti içeren Al-%3Ti-%0.15C tane küçültücülü Al .	40
Şekil 3.20 Alcoa Cold Finger testi ile hazırlanan bu numunelerin makroyapıları (a) Tane küçültücü ilavesiz alüminyum (b) 2g/kg Al-%5Ti-%1B ilaveli numune (c) 2g/kg Al-%3Ti-%0.15C ilaveli numune.	41
Şekil 4.1 Hekzagonal TiB ₂ partikülleri üzerinde büyüyen α -alüminyum geometrisi.....	43
Şekil 4.2 Al-Ti-C üçlü denge diyagramı	44
Şekil 4.3 Al-Ti denge diyagramı	45
Şekil 4.4 Yüzey gerilim kuvveti, temas açısı ve substrat üzerinde katı oluşumunun şematik gösterimi.	46
Şekil 4.5 $(2-3\cos \Theta + \cos^3 \Theta) / 4$ durumunda $f(\Theta)$ 'nın Θ 'ya göre değişim grafiği	47
Şekil 4.6. Tane Boyutunun GRF'ye bağlı olarak değişimi	50
Şekil 4.7 Çekirdeklenmenin oluşabileceği alan ile, büyüyen dendrit önündeki alt soğuma bölgelerini gösteren diyagram. Bu alanın büyüklüğü çekirdekleyici potansiyeline göre değişmekte, titanyum varlığında alt soğuma bölgeleri genişlemektedir	51
Şekil 5.1 Ergitme deneylerinde kullanılan bor nitrür kaplı grafit pota.	54
Şekil 5.2 Ergitme deneylerinde kullanılan indüksiyon fırını.	54
Şekil 5.3 Karbon ön ısıtmasında kullanılan etüv.	55
Şekil 5.4 Ergitme deneylerinde kullanılan döküm kalıpları.	55
Şekil 5.5 JEOL JSM 5410LV Tarama elektron mikroskobu (SEM).....	56
Şekil 5.6 Numune adlandırılmasının şematik olarak gösterimi.....	57
Şekil 6.1 Al%3Ti numunelerine ait BEI modundaki SEM görüntüleri (a) A.00/10 (b) A.00/20 (c) B.00/10 (d) B.00/20 numuneleri.	61
Şekil 6.2 Al%3Ti-%0,15C numunelerine ait BEI modundaki SEM görüntüleri (a) A.15/10 (b) A.15/20 (c) B.15/10 (d) B.15/20 numuneleri.	62
Şekil 6.3 Al-%3Ti-%0,30C içeren (a) A.30/10, (b) A.30/20, (c) B.30/10, (d) B.30/20 numaralı numunelerin BEI modundaki SEM görüntüleri.....	63
Şekil 6.4 Al-%3Ti-%0,45C içeren (a) A.45/10, (b) A.45/20, (c) B.45/10 ve (d) B.45/20 numunelerinin BEI modundaki SEM görüntüleri.....	64
Şekil 6.5 Al-%3Ti-%0,60C kompozisyonlu (a) A.60/10, (b) A.60/20, (c) B.60/10, (d) B.60/20 numunelerinin BEI modunda alınmış SEM mikroyapı görüntüleri.....	65
Şekil 6.6 Al-%3Ti-%0,75C kompozisyonuna ait A.75/10, A.75/20, B.75/10, B.75/20 numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri.	66
Şekil 6.7 B.30/10 numunesine ait BEI modundaki SEM görüntüsü.	67
Şekil 6.8 Şekil 6.7 B.30/10 numunesine ait BEI modundaki SEM görüntüsündeki, Al ₃ Ti fazından alınan noktasal EDS analizi.....	67
Şekil 6.9 B.60/10 numunesine ait BEI modunda alınmış SEM görüntüsü.	69
Şekil 6.10 B.75/10 numunesine ait BEI modundaki SEM görüntüsü.	70
Şekil 6.11 B.75/10 numunesine ait SEI modundaki SEM görüntüsü.	70
Şekil 6.12 B.30/10 numunesine ait BEI modundaki SEM görüntüsü.	71
Şekil 6.13 B.30/10 numunesine ait noktasal analiz sonuçları.	71
Şekil 6.14 B.45/10 numunesine ait element haritasının elde edildiği BEI modundaki SEM görüntüsü.	72
Şekil 6.15 B.45/10 Numunesine ait element haritası.	72
Şekil 6.16 B.30/10 numunesinden alınan SEM görüntüsü.	74

Şekil 6.17 B.30/10 numunesinden alınan noktasal EDS analizi.	74
Şekil 6.18 Tane küçültücü performans numunelerinin şematik gösterimi.....	75
Şekil 6.19 (a) Ticari saf alüminyum (AA 1080) ile, (b) PA.60/20 ve (c) PB.60/20 numunelerinin tane boyutlarının karşılaştırılması.	76
Şekil 6.20 (a) PA.00/10 (b) PA.00/20 (c) PB.00/10 (d) PB.00/20 performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırılması.....	78
Şekil 6.21 (a) PA.15/10 (b) PA.15/20 (c) PB.15/10 (d) PB.15/20 performans numunelerinin makro boyutta gösterimi.....	79
Şekil 6.22 (a) PA.30/10 (b) PA.30/20 (c) PB.30/10 (d) PB.30/20 tane küçültücülerinin makro boyutta karşılaştırılması.	80
Şekil 6.23 (a) PA.45/10 (b) PA.45/20 (c) PB.45/10 (d) PB.45/20 numunelerine ait makro yapı görüntüleri.	81
Şekil 6.24 (a) PA.60/10 (b) PA.60/20 (c) PB.60/10 (d) PB.60/20 numunelerine ait makro görüntüler	82
Şekil 6.25 (a) PA.75/10 (b) PA.75/20 (c) PB.75/10 (d) PB.75/20 numunelerine ait makro görüntüler.....	83
Şekil 6.26 (a) PB.30/10 (b) PB.30/20 (c) PB.15/10 (d) PB.15/20 numuneleri.	84
Şekil 6.27 (a) PB.15/10 (b) PB.30/10 (c) PB.45/10 (d) PB.60/10 (e) PB.75/10 numunelerinin makro boyutta karşılaştırılması.....	85
Şekil 6.28 (a) PB.15/20 (b) PB.30/20 (c) PB.45/20 (d) PB.60/20 (e) PB.75/20 numunelerinin makro boyutta karşılaştırılması.....	86
Şekil 6.29 (a) Ticari Al-Ti-C ilaveli (b) Ticari Al-Ti-B ilaveli performans numuneleri.....	87
Şekil 6.30 (a) Ticari Al-Ti-C numunesi (b) PB.15/20 numunelerinin tane küçültme etkinliklerinin karşılaştırılması.	88
Şekil 6.31 (a) Ticari Al-Ti-B (b) PB.45/20 (c) PB.60/20 (d) PB.75/20 numunelerinin karşılaştırılması.....	89

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Alüminyumun mekanik özelliklerinin diğer metaller ile karşılaştırılması.....	4
Çizelge 3.1. Döküm sektöründe yaygın olarak kullanılan tane küçültücüler.....	15
Çizelge 3.2 İkili alüminyum alaşımları için büyüme engelleme faktörü (Q) ve alt soğuma parametresi (P) hesaplamaları için gerekli değerler.....	17
Çizelge 3.3 SHS ile üretilen tane küçültücünün saf alüminyuma katılması ile oluşan tane boyutları.....	21
Çizelge 3.4. 4 farklı numunede, 1000 gr Al-%5Ti-%1B tane küçültücü üretimi için gerekli malzeme ilave miktarları	22
Çizelge 3.5 numunelerin bileşimin ve ağırlıkça TiC içeriği.	30
Çizelge 3.6 Üretilen numunelerin bileşimleri ve üretim parametreleri	34
Çizelge 3.7 %Ağırlıkça AA1080 alaşımının Kimyasal Kompozisyonu.....	37
Çizelge 3.8 Tane küçültücülerdeki %Ağırlıkça Ti,B,C oranları	37
Çizelge 4.1 Alüminyumdaki bazı elementlerin segregasyon kuvvetleri	49
Çizelge 5.1 Deneylerde kullanılan ticari saf alüminyumun (AA 1080) kimyasal içeriği.....	53
Çizelge 5.2 Deneylerde kullanılan Al-%10Ti alaşımının kimyasal içeriği.....	53
Çizelge 5.3 Birinci grup tane küçültücü üretimi deney koşulları.	58
Çizelge 5.4 İkinci grup tane küçültücü üretimi deney koşulları.....	58
Çizelge 5.5 Tane küçültücü performans deneylerinde kullanılan tane küçültücüler ve kompozisyonları.....	59

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın tüm sürecinde değerli fikirlerini ve desteklerini esirgemeyen başta tez danışmanım Doç. Dr. Sibel DAĞLILAR ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ olmak üzere, değerli fikirlerini paylaşan ve sanayide kullanılan ticari tane küçültücülerin teminini sağlayan Yrd. Doç. Dr. Özgül KELEŞ'e , her konuda bana yardımcı olan birlikte çalışmaktan çok keyif aldığım değerli arkadaşlarım Metalürji Yük. Müh. Fatih TOPTAN ve Metalürji ve Malzeme Müh. Ayfer KILIÇARSLAN'a, deneysel çalışmalarda yardımları için Arş. Gör. Kerem GÜLER'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ahmet Ekerim başta olmak üzere, tüm öğretim üyelerine saygılarımı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmamın mikroyapı karakterizasyon aşamasında, İstanbul Teknik Üniversitesi'ndeki olanaklardan yararlanmamı sağlayan Doç. Dr. Gültekin GÖLLER ve karakterizasyon çalışmalarına yardımcı olan Hüseyin SEZER'e saygılarımı sunarım.

Proje dahilinde bana çok yardımcı olan başta sevgili meslektaşlarım, E. Ayberk MUHARREMOĞLU, Oğuzhan ATİK, Tülay ÇAKIROĞLU ve Tolga TUNÇAY olmak üzere tüm 2008-2009 bahar yarıyılı 14. grup bitirme ödevi ve yılıçi proje öğrencilerine ve teknisyen Şevki ŞAHİN ile Mehmet ÇALIŞKAN'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak her koşulda bana destek olan sevgili anne ve babama teşekkürler.

Bu çalışma, 28-07-02-02 numaralı YTÜ BAPK Projesi kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

Hafifliği ve korozyon dayanımı sayesinde günümüzde çok önemli bir yere sahip olan alüminyum metalinin en büyük dezavantajlarından birisi, mekanik özelliklerinin çelik kadar yüksek olmayışıdır. Bu nedenden dolayı alüminyum alaşımlarında tane küçültme işlemi, malzemenin mekanik ve döküm özelliklerini artırması açısından gerekli olmaktadır. Al-Ti-B alaşımları en etkili alüminyum tane küçültücü olarak geniş ve yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Ancak bu uygulama yönteminin bir takım olumsuzluklarına çözüm olabilecek yeni alternatif yöntemler araştırılmakta, çeşitli tane küçültücüler üzerinde incelemeler yapılmaktadır. Avantajlarından dolayı Al-Ti-C kompozisyonuna sahip tane küçültücüler ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada, elementel karbon ilavesi ile Al-Ti-C tane küçültücü üretimi gerçekleştirilmiş ve üretilen tane küçültücülerin performansları değerlendirilmiştir. Karbon ilave sıcaklığı, döküm sıcaklığı ve karbon miktarı gibi parametrelerin üretilen tane küçültücü performansına etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen verilere göre, üretim parametrelerinin tane küçültücülerin mikroyapısını ve performanslarını etkilediği gözlemlenmiştir. Tane küçültücülerdeki karbon miktarının artışı ile tane küçültme performansı da artmış, özellikle yüksek karbon oranına sahip tane küçültücüler sanayide yoğun bir şekilde kullanılan Al-Ti-B bileşimli tane küçültücülere ciddi bir alternatif olmuşlardır.

Anahtar Kelimeler : Alüminyum, tane küçültücüler, Al-Ti-C, Al-Ti-B.

ABSTRACT

By force of lightness and corrosion resistance, aluminium is one of the most important material used in industry. However when compared with steel, low mechanical properties generates a big disadvantage. By this reason grain refining process is essential for improved mechanical and casting properties. Al-Ti-B grain refiners are used as most important and common grain refiners in aluminium industry. Nevertheless, because of some unfavorable properties of Al-Ti-B refiners alternative grain refiners are being researched and alloys having Al-Ti-C composition attract the attention.

In this study, production of Al-Ti-C is achieved by adding elemental carbon and the refiner performances are compared. The effects of production parameters to microstructure and grain refiner performance is also investigated. As conclusion, it is seen that parameters like casting temperature, carbon addition temperature and carbon amount directly affects the microstructure and performance of the refiner. Especially refiners that contain high carbon amount become an important alternative to Al-Ti-B grain refiners which is used commonly in aluminium industry.

Keywords : Aluminium, grain refiners, Al-Ti-C, Al-Ti-B.

1. GİRİŞ

Döküm yöntemi ile üretilen saf metal ve metal alaşımlarının tane yapısının, dökümden önceki ergiyik durumuna bağlı olduğu bilinen bir özelliktir. Bu durum alüminyum alaşımlarında ayrı bir önem kazanmaktadır. Hafifliği ve korozyon dayanımı sayesinde günümüzde çok önemli bir yere sahip olan alüminyumun en büyük dezavantajlarından birisi mekanik özelliklerinin çelik kadar yüksek olmayışıdır. Bu nedenden dolayı alüminyum alaşımlarında tane küçültme işlemi, malzemenin mekanik ve döküm özelliklerini artırması açısından gerekli olmaktadır.

Tane küçültme işlemi uzun süreden beri hem akademik, hem de endüstriyel alanlarda geniş uygulama bulmakta ve tane küçültme mekanizmalarına dair birçok farklı teoriye sahip olması nedeni ile yoğun derecede ilgi çekmektedir. Bundan dolayı bir çok çalışma yapılmış, bu çalışmalarda etkili bir tane küçültücü alaşımının tespiti dışında tane küçültme işleminin mekanizmalarına ilişkin bir çok teori geliştirilmiştir.

Son 20 yıldır Al-Ti-B alaşımları en etkili alüminyum tane küçültücü olarak geniş ve yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Ancak bu uygulama yönteminin bir takım olumsuzluklarına çözüm olabilecek yeni alternatif yöntemler araştırılmakta, çeşitli tane küçültücüler üzerinde incelemeler yapılmaktadır. Elde edilen olumlu ölçütlerin bir araya getirilmesi sonucunda Al-Ti-C tane küçültücüler öne çıkmaktadır. Al-Ti-C tane küçültücü grubuna artan ticari ilgiden dolayı Al-Ti-C ve Al-Ti-B sistemleri arasındaki farklılığı belirlemek ve anlamak günümüzde hem literatür, hem de sanayi açısından büyük önem taşımaktadır.

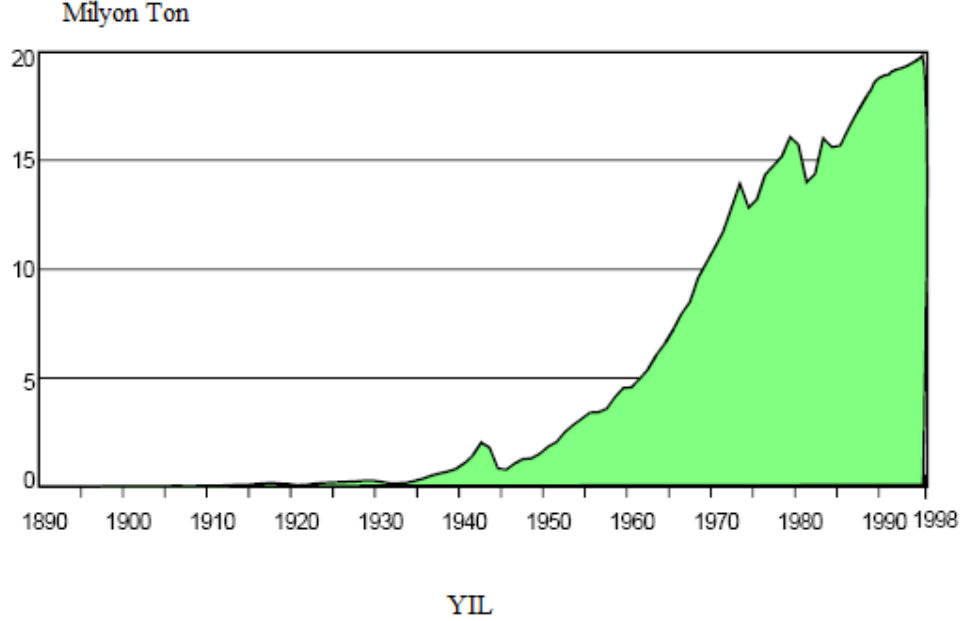
Bu çalışmada Al-Ti-B tane küçültücüye en büyük alternatif olan Al-Ti-C tane küçültücü incelenmiş, farklı kompozisyon ve parametrelerde üretimi gerçekleştirilerek en etkili Al-Ti-C bileşimi tespit edilmeye çalışılmış ve Al-Ti-B tane küçültücü ile karşılaştırılmıştır.

2. ALÜMİNYUMDA TANE KÜÇÜLTME İŞLEMİ

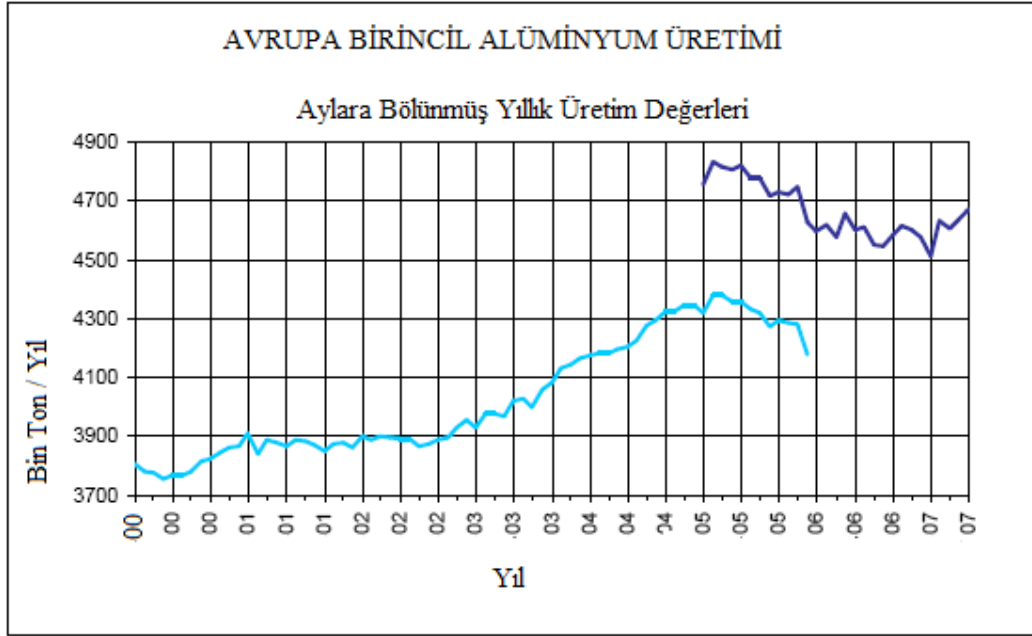
2.1 Alüminyum Metaline Genel Bakış

Alüminyum metali, yerkabuğunda en yaygın olan metalik elementler arasında ikinci sıradadır. 19.yy sonlarında, mühendislik uygulamalarında diğer metallere karşı ekonomik olmasıyla tercih edilmiştir. Alüminyum, 300'den fazla alaşım çeşidine sahiptir ve bu çok yönlülüğü en önemli özelliğidir. $2,7\text{gr/cm}^3$ değerindeki yoğunluğu, çeliğin ($7,83\text{gr/cm}^3$), bakırın ($8,93\text{gr/cm}^3$) ve pirincin ($8,53\text{gr/cm}^3$) yaklaşık 1/3'üdür (Rooy,1990). Yüzeyinde meydana gelen oksit filminin dayanıklı olması nedeniyle, iyi bir korozyon direnci gösterir (Smith, 2001). Özellikle farklı çevre koşullarında (atmosfer, su, tuzlu su, petrokimya vb.) mükemmel korozyon dayanımına sahiptir (Rooy,1990).

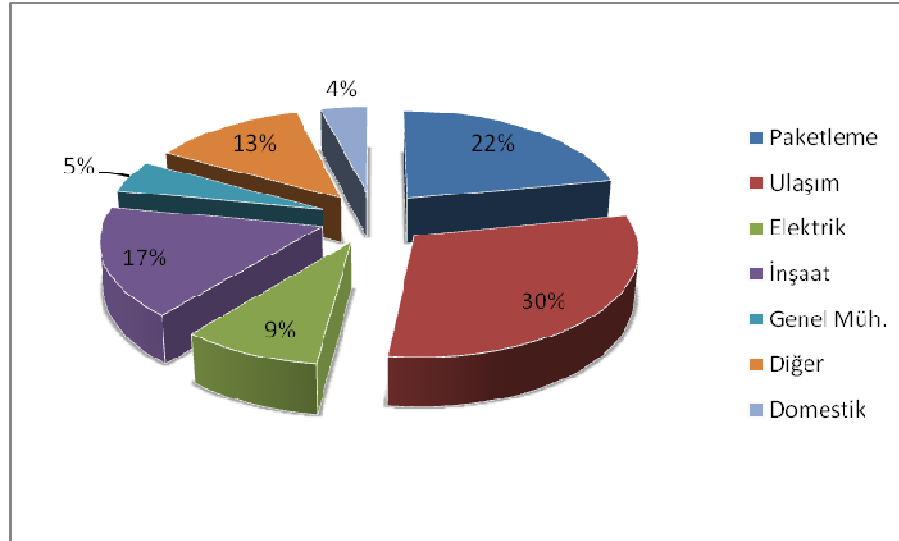
2006 yılına göre kıyaslandığında Mayıs 2007'de Avrupa'da toplam birincil alüminyum üretimi %1,4 artarak 396,573 ton değerine ulaşmıştır. Şekil 2.1'de alüminyumun geçtiğimiz yüzyıldaki üretim artış grafiği genel olarak [1], Şekil 2.2'de, 2000-2007 yılları arası alüminyum üretim grafiği, Şekil 2.3 'te ise, 1997 yılına ait çeşitli sektörlerde alüminyum kullanım oranları verilmiştir [2].



Şekil 2.1 Alüminyumun geçtiğimiz yüzyıldaki üretim artışı [1].



Şekil 2.2 2000-2007 yılları arası Avrupa birincil alüminyum üretim değerleri [2].



Şekil 2.3 1997 yılına ait farklı sektörlerde alüminyum kullanım oranları [2].

Çizelge 2.1’de alüminyumun mekanik özellikleri diğer metaller ile karşılaştırılmıştır (Kaluç ve Taban 2005).

Çizelge 2.1 Alüminyumun mekanik özelliklerinin diğer metaller ile karşılaştırılması (Kaluç ve Taban 2005).

Özellik	Alüminyum	Demir	Nikel	Bakır	Titanyum
Kristal Kafes Yapısı	KYM	KHM	KYM	KHM	SPH
Yoğunluk (gr/cm ³)	2.7	7.85	8.9	8.93	4.5
Ergime Sıcaklığı (°C)	660	1536	1455	1083	1670
Özgül Isı (J/Kg K)	930	448	440	385	470
Isıl İletkenlik (W/m K)	235	79.6	92.1	389.4	15.5
Isıl Genleşme Katsayısı ($\Delta l/l^{\circ}\text{C}$)	33.9×10^{-6}	12×10^{-6}	1×10^{-6}	16.5×10^{-6}	8.2×10^{-6}
Elektrik Direnci ($\mu\Omega\text{cm}$)	2.65	9.7	6.8	1.67	55
Elastisite Modülü E (N/mm ²)	6.7×10^4	21×10^4	21×10^4	12.4×10^4	10.8×10^4
Maksimum Çekme Muk (N/mm ²)	65	235	300	210	245

Özetle, artan alüminyum üretimi ve talebi bu metali çağımızın en önemli malzemelerinden biri konumuna getirmiştir. Diğer metallere göre zayıf kalan mekanik mukavemet özellikler ise günümüzde giderilmeye başlanmış ve mukavemet artırma yöntemlerinden en önemlilerinden biri de tane küçültme işlemi olmuştur.

2.2 Tane Küçültme İşlemi

Tane küçültme işlemi birçok yıldır hem akademik, hem de endüstriyel alanlarda geniş uygulama alanı ve tane küçültme mekanizmalarına dair birçok farklı teoriye sahip olması nedeni ile yoğun derecede ilgi çeken bir yöntem olmuştur (Yu ve Liu, 2006).

Saf alüminyum, düşük yoğunluk, yüksek plastisite, yüksek ısı iletkenliği ve yeryüzünde bulunabilirliği sebebi ile endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak saf alüminyumun modern endüstride daha yaygın olarak kullanılmasını, kaba taneli yapısı ve düşük mekanik özellikleri kısıtlamaktadır. Bu nedenle alüminyumun mekanik özelliklerinin artırılması ya da tane küçültme işlemi ile yükseltilmesi gerekmektedir. İşlemler arasında, kimyasal tane küçültme işlemi daha uygun bir işlem olarak görülmektedir (Henghua vd., 2006).

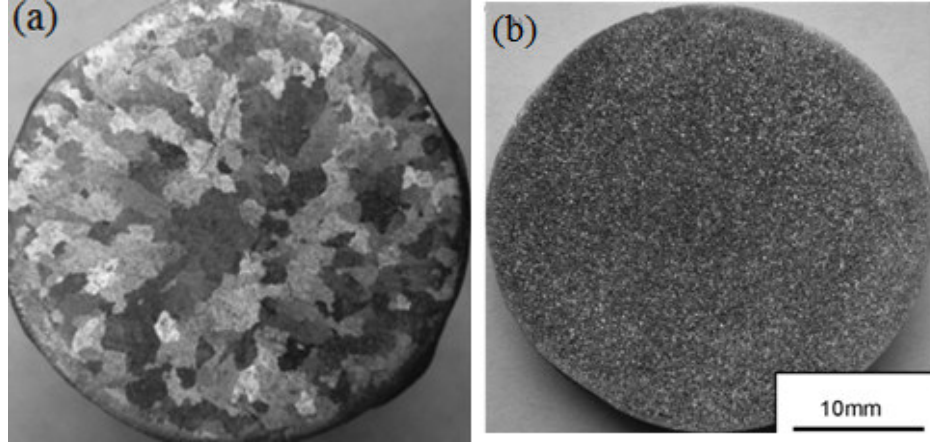
Tane küçültme işlemi, malzemenin mekanik özelliklerini artırma amacıyla uygulanan bir

işlemdir. Bu işlemin amacı, ergiyiğe bir takım ilaveler ile ergiyikteki heterojen çekirdeklenmenin teşvikidir. Daha fazla aktif çekirdekleyici, tane boyutunun küçülmesine neden olmaktadır (Babazadeh, 1999). Tane küçültme işleminin birincil prensibi ergiyik içerisindeki çekirdekleyici bir ajanın, tane büyümesini engellemesi ve eşekslenli küçük tanelerin oluşumunu teşvik etmesidir. Alüminyum alaşımlarının tane yapısının dökümden önceki ergiyik durumuna bağlı olduğu bilinmektedir. Tane küçültme işlemleriyle, tanelerin üniformluğu ve yüzey özellikleri de artırılmaktadır (Moldovan ve Popescu, 2004).

Alüminyumda tane küçültme işlemi 1920'ler ve 1930'larda dahi bilinen bir olguydu. Bu dönemlerde kolonsal ya da ikiz kolonsal tanelerin eşekslenli 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 bir dizi deney 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 (Bryant ve Fisher , 1993).

En genel tane küçültücüler, Al-Ti, Al-Ti-B ve Al-Ti-C'dür. Al-Ti-B ve Al-Ti-C tane küçültücülerinin tane küçültme mekanizmaları hakkında, çekirdekleyici modeli, çözünen modeli, faz diyagram teorisi, hiperçekirdeklenme teorisi gibi birçok teori bulunmaktadır. Ancak bu mekanizmalar henüz tamamen açıklanamamaktadır. (Henghua vd., 2006).

Şekil 2.4'de saf alüminyum ile tane küçültücü ilave edilmiş alüminyumun mikroyapıları gösterilmiştir (Li vd., 2008).



Şekil 2.4 (a) Saf alüminyum mikroyapısı (b) Al-5Ti-0.25C tane küçültücü ilavesiyle elde edilen mikroyapı (Li vd., 2008).

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 eşeksizli olmadığında sıcak çatlama riski artmaktadır (Kashyap ve Chandrashekar, 2001).

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 (Limmaneevichitr ve Eideh 2003b, Kashyap ve Chandrasekar , 2001, Babazadeh,1999).

2.3 Tane Küçültücülerin Kullanım Alanları

Günümüzde Al-Ti-C tane küçültücüler endüstriyel talepler doğrultusunda, levha ve folyolarda (1xxx serisi ve 8xxx serisi), parlak döşemelerde (5xxx ve 6xxx serileri) ve teneke üretimlerinde kullanım amacıyla geliştirilmiştir (Moldovan ve Popescu, 2004). Özellikle folyo üretiminde Al-Ti-C etkili ve doğru bir seçim olmaktadır. Al-Ti-C tane küçültücüler havacılık için çok büyük önem taşıyan 7xxx alaşımlarında Al-Ti-B tane küçültücü kullanıldığında oluşan Zr elementi tarafından tane küçültücü etkinin zayıflaması durumuna (poisoning) karşı dayanıklılığından dolayı alternatif tane küçültücü olarak kullanılan en etkili alaşımdır. Yüksek magnezyum içerikli 5xxx alaşımları için Al-Ti-C magnezyum oksit yığılmasını azaltarak yüksek kalitede yüzey sunmaktadır. Bu da son ürünlerde hataları azaltmaktadır [3].

Al-Ti-B tane küçültücüler hemen hemen tüm dökümhanelerde özellikle jant üreten dökümhanelerde, diğer tane küçültücülerin tanımadığı olanakları sunmaktadır. Şekil 2.5’de alüminyum jant örneği gösterilmiştir [4].



Şekil 2.5 Alüminyum Jant Örneği [4].

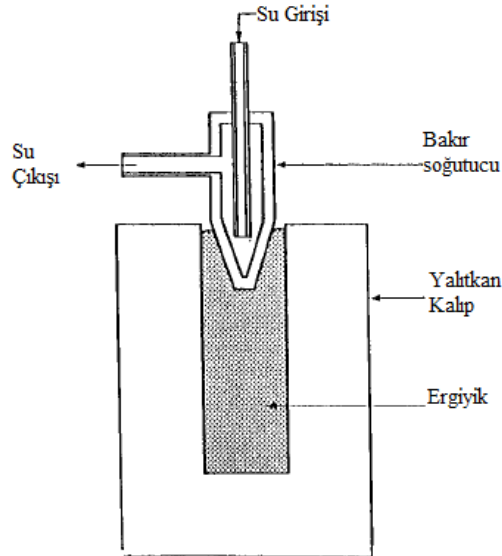
Göreceli olarak düşük yoğunluğa sahip olan borürler avantaj sağlamaktadır. İngot döküm üreticileri de Al-Ti-B tane küçültücü kullanımında daha az problemle karşılaşmış, jant üreticileri nihai ürün elde edildiğinde daha düşük sayıda ıskarta parça elde etmişlerdir.

Al-Ti-B kullanımında elde edilen avantajlar:

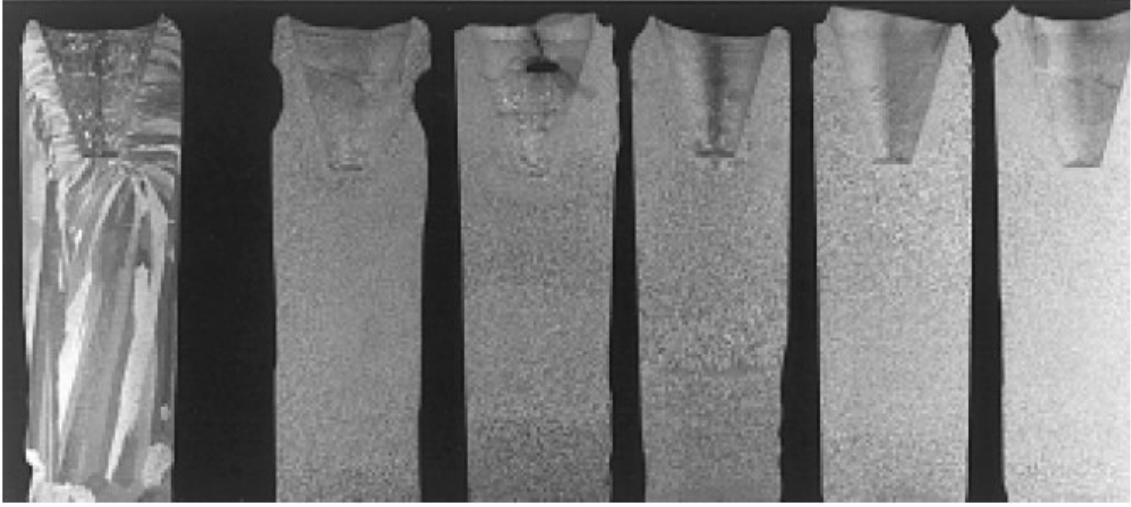
- Hızlı üretim
- Yüksek sıcaklıkta çalışma imkanı
- Tane küçültücü etkinin yüksek olması
- İşlem sırasında ıskarta parça riskini azaltması
- Düşük büzülme miktarı gibi özellikler olarak özetlenebilir [4].

2.4 Tane Küçültme Performansının Ölçümlendirilmesi

Tane küçültme performansı Alcoa Coldfinger test yöntemi ile ölçülmektedir. Bu yöntemde 760°C'da ön ısıtma işlemi yapılmış alçı kalıp kullanılmaktadır. Bu kalıba su ile soğutulan bakır koni ile katılaştırılacak olan ergiyik metal dökülmektedir. Katılaşma, bakır soğutucudan kalıp dibine doğru dikey olarak gerçekleşmektedir (Whitehead ve Danilak, 1997). Yapılan denemeler sonucunda bu yöntemin, ticari ingot döküm proseslerinde performans belirlenmesi ve ikiz kolonsal büyüme eğiliminin ölçülmesinde oldukça başarılı bir yöntem olduğu kabul edilmiştir (Moldovan ve Popescu, 2004). Şekil 2.6'da yöntem şematik olarak gösterilmiştir Şekil 2.7'de ise bu yöntem ile elde edilen numuneler gözükmemektedir (Whitehead ve Danilak, 1997).



Şekil 2.6. Alcoa Cold Finger Test yönteminin şematik gösterimi (Whitehead ve Danilak, 1997).



Şekil 2.7. Alcoa Cold Finger Test Numuneleri (Whitehead ve Danilak, 1997).

2.5 Çekirdeklenme

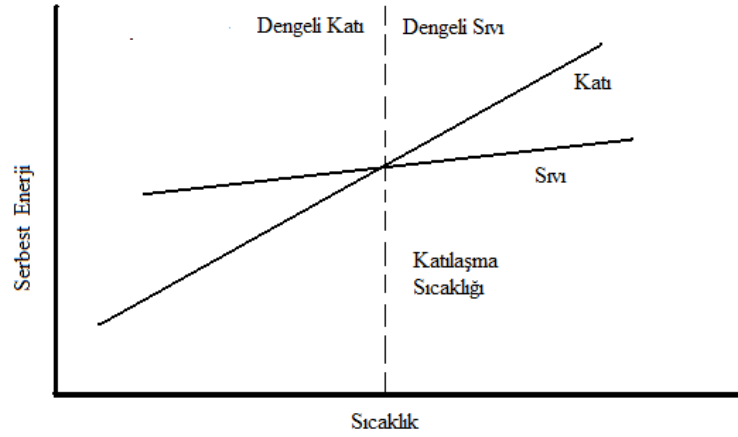
Tane küçültme mekanizmasının anlaşılabilmesi için öncelikle katılaşmada çekirdeklenme mekanizmalarının bilinmesi gerekmektedir. Çekirdeklenme homojen ve heterojen çekirdeklenme olmak üzere ikiye ayrılır (Çelebi, 2001).

Tane küçültme işlemi çekirdeklenme ve alüminyum tanelerinin büyüme proseslerine yakından bağlıdır (Kashyap ve Chandrashekar, 2001). Çekirdeklenme, küçük katı parçacıkların sıvıdan embriyolaşması ile olur. Çekirdek kararlı olmadan önce minimum kritik çapa gelmelidir. Katının büyümesi, atomların sıvıdan oluşan çekirdeklere geçmeleri ile olur ve bu şekildeki büyüme sıvı bitene kadar devam eder (Askeland, 1998). Bu durum Valmer ve Weber'in (1925) çekirdeklenme fikirlerine dayanmaktadır. Teori homojen ve heterojen çekirdeklenmeyi kapsamaktadır. Katılaştıran saf bir metalde çekirdek oluşumu için gerekli kritik boyut eşitlik 2.1'de gösterilmiştir ;

$$r^* = \frac{-2\gamma_s L}{\Delta G_v} \quad (2.1)$$

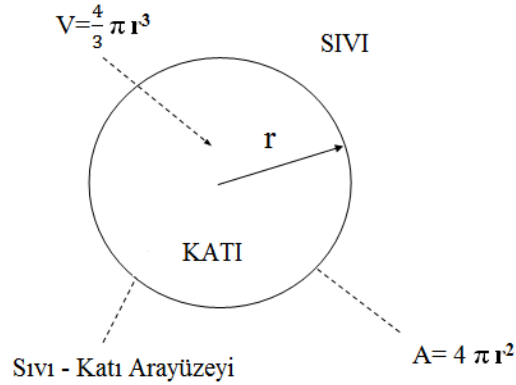
(Kashyap ve Chandrashekar, 2001).

Sıvı, katılaşma sıcaklığının altına soğutulduğu zaman malzemenin katılaşması beklenir. Çünkü katının kristal yapısı ile ilgili enerjisi; sıvının enerjisinden daha azdır. Sıcaklık katılaşma noktasından daha da aşağıya düştüğünde, giderek büyüyen enerji farkı katıyı daha dengeli hale getirir. Bu durum Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Katı ve sıvının arasındaki bu enerji farkı serbest hacim enerjisidir (ΔF_v) (Askeland, 1998).



Şekil 2.8. Saf bir metal için, sıcaklığa karşı hacim serbest enerji değişimi görülmektedir. Katılma sıcaklığının altındaki katı, daha düşük bir serbest enerjiye sahiptir ve dengelidir. Bu enerji farkı hacim serbest enerjisidir (Askeland,1998).

Buna karşın, katının oluşması için katı ile sıvıyı ayıran bir arayüzeyin oluşturulması gerekmektedir (Şekil 2.9). Yüzey serbest enerjisi, arayüzey enerjisi ile birleşmiştir. Geniş yüzeyler, yüzey serbest enerjisini artırır; büyük yüzey alanı daha büyük yüzey enerjisi demektir.

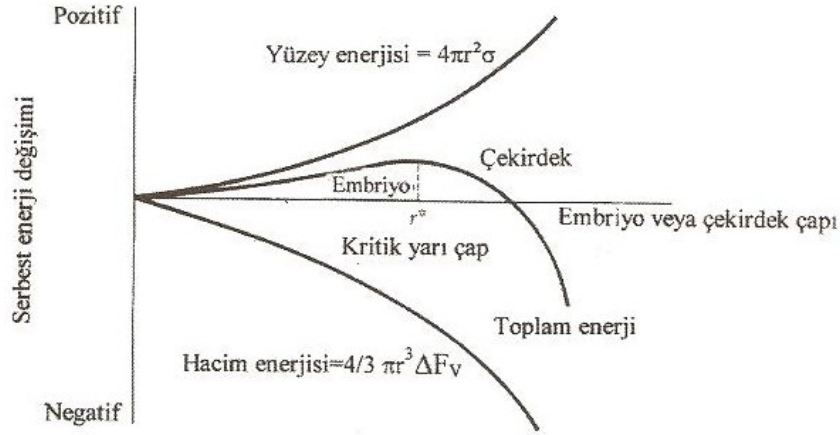


Şekil 2.9. Sıvıdan katı parçacıkları oluştuğunda bir ara yüzey meydana gelir (Askeland,1998).

Sıvı, katılma noktasına soğutulduğunda, sıvı içerisindeki atomlar kümeleşerek katı malzemeye benzeyen küçük bir bölge oluştururlar. Bu küçük katı parçacıkları “embriyo” olarak adlandırılır. Embriyo oluştuğunda, toplam serbest enerji değişimi hacim serbest enerjisinde azalma ve yüzey serbest enerjisinde ise bir artış gösterir. Böylece toplam serbest enerji,

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.2)$$

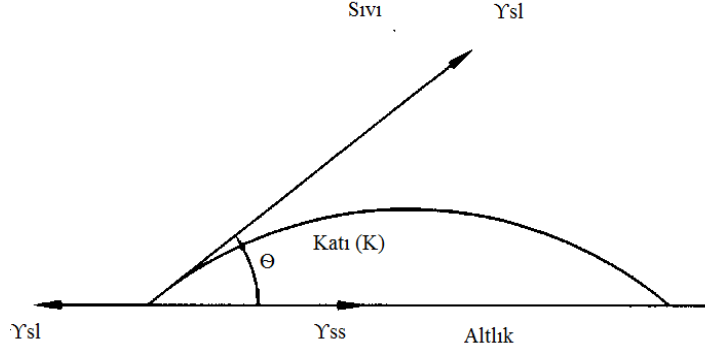
olmaktadır. Burada; $\frac{4}{3}\pi r^3$, yarıçapı r olan küresel embrionun hacmidir. $4\pi r^2$ küresel embrioyunun yüzey alanıdır, “ σ ” serbest yüzey enerjisi ve “ F_v ” negatif değişen hacim serbest enerjisidir. Serbest enerjideki değişiklik, embriyonun boyutuna bağlıdır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Sıvı-katı sisteminin toplam serbest enerjisi, katının boyutu ile değişir. Katı, kritik yarıçaptan küçük ise embriyo, büyük ise çekirdektir (Askeland, 1998).

Embriyo çok küçük ise, embriyonun daha fazla büyümesi serbest enerjinin yükselmesine neden olabilecektir. Büyüme yerine embriyo tekrar erir ve serbest enerjinin azalmasına neden olur. Bu yüzden metal sıvı kalır. Sıvı, denge katılaşma sıcaklığının altında bulunduğu için soğumuş olacaktır. Gerçek sıvı sıcaklığı ile denge katılaşma sıcaklığı arasındaki fark alt soğumadır. Sıcaklık, denge katılaşma sıcaklığının altında olduğu halde çekirdeklenme henüz oluşmamıştır ve büyüme başlayamaz. Eğer embriyo kritik çekirdek yarıçapından büyükse, embriyonun boyutu arttığında toplam enerji azılır. Oluşan katı kararlıdır ve çekirdeklenme oluşmuştur. Artık çekirdek olarak adlandırılan katı parçasının büyümesi başlar. Çekirdeklenme ancak yeterli sayıdaki atom kendiliğinden katı üretmek için kümeleştğinde ve bu katının çapı kritik çaptan büyük olduğunda oluşur. Bu durumda, kritik yarıçap toplam serbest enerji değişim eğrisi üzerinde maksimum noktaya karşılık gelir (Askeland, 1998).

Buna ek olarak, Şekil 2.11’de gösterildiği gibi, temas açısı sıfıra yaklaştığında çekirdeklenme oranı artmaktadır (Kashyap ve Chandrashekar, 2001).



Şekil 2.11. Altlık üzerinde küresel katı oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin şematik gösterimi (Kashyap ve Chandrashekar, 2001).

2.5.1 Homojen Çekirdeklenme

Sıvının sıcaklığı denge katılaşma sıcaklığının daha da altına soğutulduğunda, büyük bir olasılıkla atomlar kümeleşerek, kritik yarıçaptan daha büyük bir embriyo oluşturacaktır. Buna ek olarak büyük bir alt soğuma, embriyonun kritik boyutunu geçmesini sağlayacak kadar büyük olduğunda homojen çekirdeklenme olur.

Toplam serbest enerji eşitliğinin diferansiyeli alınırsa, kritik çekirdeklenme boyutu tahmin edilebilir $r=r^*$ olduğunda serbest enerji eğrisinin maksimumunda olmasından dolayı r 'ye göre diferansiyeli sıfırdır.

$$\frac{d}{dr}(\Delta F) = \frac{d}{dr} \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta F_v + 4 \pi r^2 \sigma \right] = 0$$

$$4 \pi r^2 \Delta F_v + 8 \pi r \sigma = 0$$

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta F_v} \quad (2.3)$$

Hacim serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\Delta F_v = \frac{-\Delta H_f \Delta T}{T_m} \quad (2.4)$$

Burada, “ ΔH_f ” metalin gizli ergime ısısı, “ T_m ” ise K’daki denge katılaşma sıcaklığı ve sıvının sıcaklığı “ T ” olduğunda $\Delta T = T_m - T$ ise altsoğumadır. Ergime ısısı sıvıdan katıya dönüşüm sırasında bırakılan ısıyı temsil eder. Eşitlik (2.3) ve (2.4) birleştirildiğinde,

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_f \Delta T} \quad (2.5)$$

elde edilir. Altsoğuma artarken, çekirdeklenme için gerekli kritik yarıçap azalır. Bir yaklaşım

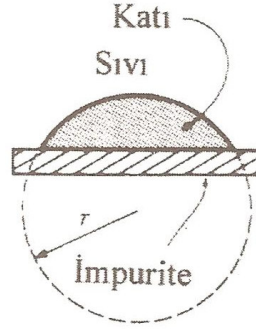
olarak, homojen çekirdeklenme

$$\Delta T = 0.2 T_m (K) \quad (2.6)$$

olduğunda oluşur.

2.5.2 Heterojen Çekirdeklenme

Laboratuvar deneyleri dışında, sıvı metal içinde homojen çekirdeklenme asla olmaz. Sıvı ile temas halinde bulunan kalıp duvarları, yabancı maddeler (impurite) veya katı parçacıkları, çekirdeklenme için uygun yüzey sağlayabilirler (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. İmpurite üzerinde, çekirdeğin yüzey enerjisinde küçük bir artış olabileceği sanılmaktadır. Bu, heterojen çekirdeklenmenin nispeten daha az bir alt soğuma ile oluşabileceğini ortaya koymaktadır.

Sıvı - katı arasındaki çok küçük toplam yüzey alanı artışı ile kritik yarıçaptan daha büyük olan kavis yarıçapına ulaşılmaktadır. Bir katı parçası üretmek için sadece birkaç atom birlikte kümeleşmek zorundadır ki, bu istenilen kavisin yarıçapıdır. Kritik boyuta ulaşmak için, istenilen altsoğuma daha azdır ve böylece çekirdeklenme daha kolay oluşur. İmpurite üzerindeki çekirdeklenme, heterojen çekirdeklenme olarak bilinir. Bütün mühendislik metalleri ve alaşımlar katılaşma esnasında heterojen şekilde çekirdeklenir.

Çekirdeklenme ile tane boyu mukavemetlenmesi; Alüminyum alaşımlarında mikrometre boyutlu TiB_2 , TiC , Al_3Ti intermetalik partikülleri sıvı alüminyuma çözünen titanyum ile birlikte ilave edilmekte, bu partiküller katılaşma sırasında heterojen çekirdeklenme için altlık görevi görmektedir. Bu proses genel olarak tane küçültme işlemi olarak adlandırılmaktadır (İqbal vd.,2007). Tane küçültme veya aşılama işlemleri çok fazla sayıda tane oluşturur. Her tane bir çekirdekten büyür. Daha da büyük tane sınırı yüzey alanı kaymayı veya dislokasyon hareketlerini daha etkili olarak engeller ve tane boyu mukavemetlenmesini sağlar. (Askeland,1998).

3. ALÜMİNYUMDA KULLANILAN TANE KÜÇÜLTÜCÜLER

Tane küçültme işlemi, alüminyum dökümlerinde en önemli ergiyik proseslerinden biri olarak kabul edilmektedir (Limmaneevichitr ve Eidhed,2003a).

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 matriksi üzerinde Al_3Ti ve TiB_2 partikülleri içeren Al-Ti-B tane küçültücüler ile gerçekleşmektedir. (Birol,2006a). Son 20 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 (aglomerasyonu) ve Zr, Cr, V gibi elementlerin varlığında tane küçültme etkisinin azalması gelmektedir (Yu ve Liu, 2006). Bu nedenle 1980’li yılların başında Alcoa firması bir program başlatmış ve tane küçültücü olarak görev yapacak borsuz bir tane küçültücü araştırmasına girmiştir. Bu nedenlerle son yıllarda alternatif tane küçültücüler incelenmekte ve Al-Ti-C master alaşımları ön plana çıkmaktadır (Moldovan ve Popescu,2004).

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 (Sato ve Flemings, 1998).

Döküm sektöründe yaygın olarak kullanılan tane küçültücüler, kompozisyonları ve ton başına ilave miktarları Çizelge 3.1’ de gösterilmiştir (Boot vd., 2002). Tane küçültücü ilaveleri ton başına 0.25 kg - 3 kg olarak değişkenlik göstermektedir (Cooper vd., 2000).

Çizelge 3.1. Döküm sektöründe yaygın olarak kullanılan tane küçültücüler (Boot vd.,2002)

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

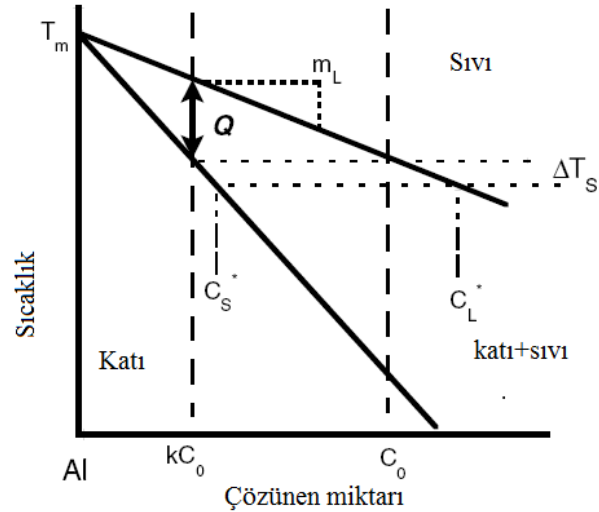
Tane boyutuna çözünenin etkisini belirleyen iki parametre bulunmaktadır. Bunlardan birincisi Büyüme engelleme faktörüdür ve “Q” ile ifade edilir. Diğer bir parametre ise alt soğumadır ve “P” ile gösterilmektedir (Chen vd.,2007). Ergiyik içerisinde bulunan çözünen madde büyümeyi engellemekte ve katılaşma sırasında çözünen ayrışması, Ayrışma katsayısı (k) ile gösterilmektedir.

$$k = C_s/C_l \quad (3.1)$$

Bu denkleme göre “C_s” ve “C_l” arayüzeydeki katı ve sıvının denge halindeki çözünen içeriğidir. Ayrışma derecesi, $C_l C_s; \Delta T_s \ll (T_m - T_c)$ koşulunda sıklıkla $C_o(1-k)$ ile ilişkilendirilmektedir. Burada “ΔT_s”, çözünen alt soğuma değeri, “T_m” saf alüminyumun ergime sıcaklığı ve “T_c” ise “C_o” daki likidüs sıcaklığıdır. Likidüs sıcaklığında çözünen madde ile oluşan değişim, likidüs eğimi, m_l ile gösterilmektedir. Katı/sıvı arayüzeyinin hemen üzerindeki çözünen miktarının gradyanı $C_l - C_o = -\Delta T_s / m_l$ değeri ile orantılıdır. Belirlenen bir alt soğumada yüksek m_l değeri düşük gradyana sebep olur ve difüzyon için düşük bir itici kuvvet olduğundan tane büyümesi engellenir.

$$Q = m_l(k-1)C_o \quad (3.2)$$

Şekil 3.1 'deki ideal sistemde m_1 ve k ; C_0 çözünen miktarından bağımsızdır ve bu nedenle Q , C_0 ile orantılı olmaktadır (Quested vd.,2004).



Şekil 3.1 İdeal ikili sistemde alüminyumca zengin bölüm (Quested vd.,2004).

Buna ek olarak alt soğuma değeri (P) ise,

$$P = m_l.C_o(k_o-1)/k_o \quad (3.3)$$

ile ifade edilmektedir.

Birim başına “P” ve “Q” değerleri ikili alüminyum alaşımları için Çizelge 3.2’de gösterilmiştir. Q ve P değerleri $m_l(k_0-1)$ ve $m_l(k_0-1)/k_0$ 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 (Chen vd.,2007).

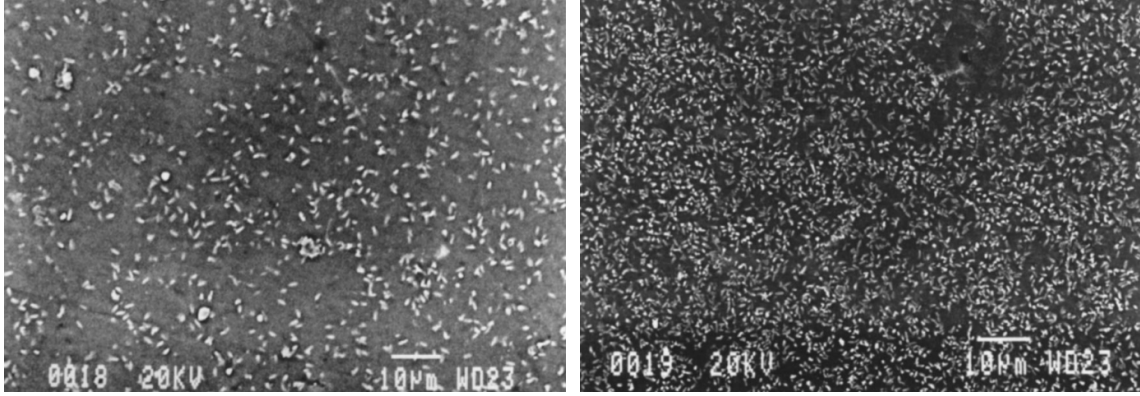
Çizelge 3.2 İkili alüminyum alaşımları için büyüme engelleme faktörü (Q) ve alt soğuma parametresi (P) hesaplamaları için gerekli değerler (Chen vd.,2007).

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

3.1 Al-Ti-B Tane Küçültücüler

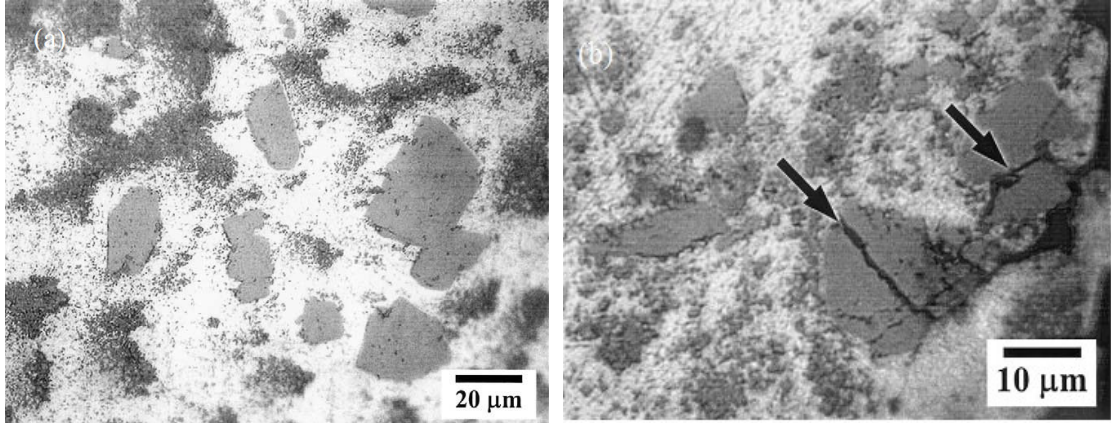
Al-Ti-B kullanılarak gerçekleştirilen tane küçültme işlemi döküm parçalarında eşksenli yapı oluşturulmasında etkinliği kanıtlanmış bir işlemdir. Yıllardır, farklı titanyum ve bor miktarları içeren Al-Ti-B tane küçültücüler geliştirilmiştir. Buradaki amaç tane küçültme için gerekli olan TiB miktarını optimum seviyeye düşürerek daha az miktarda tane küçültücü kullanarak aynı verimi almaktır. Ticari alaşımların mikro yapısında ağırlıkça %2-10 Titanyum, %0.1-2 Bor bulunmaktadır (Birol, 2006b). Tane küçültücüler ticari olarak birçok farklı Ti/B oranında üretilmektedirler. TiB₂ oluşumu için gerekli oran 2.2/1.0 dır. Ancak hiçbir ticari tane küçültücü bu oran ile üretilmemekte, TiB₂ için gereken titanyum oranından daha fazla titanyum içermektedirler (Sritharan ve Li,1997). Genel olarak kullanılan ticari Al-Ti-B master alaşımları şunlardır : Al-5Ti-1B, Al-5Ti-0.6B, Al-5Ti-0.2B, Al-3Ti-1B ve Al-3Ti-0.2B (Moldovan ve Popescu, 2004). Bu tane küçültücüler saf alüminyum ve dövme alüminyum alaşımlarında kullanıldığında tatmin edici sonuçlar vermiştir (Sritharan ve Li,1997). Bütün bu tane küçültücüler, TiB₂ ve Al₃Ti partikülleri içermektedir. Al₃Ti partikülleri sıvı alüminyumla temas sonrası çözeltide bulunmakta, çözünmeyen TiB₂ partikülleri ise alüminyum taneleri için çekirdeklenme alanları oluşturmaktadır (Moldovan ve Popescu, 2004). Genel olarak, TiB₂ partiküllerinin boyutu 0.5µm civarındadır (Wang vd.,2007).

Al-Ti-B ‘un tane küçültme mekanizması hala tartışmaya açık olmasına rağmen, bu mekanizma, çözünen titanyumun TiB_2 /ergiyik arayüzeyine segregasyonu ve çekirdeklenme aşamasında rol alan arayüzey tabakasının oluşumuyla açıklanmaktadır (Birol, 2006b). Bu konuya detaylı olarak “Bölüm 4 Tane Küçültme Mekanizmaları” başlığı altında değinilecektir. Şekil 3.2’de $K_2TiF_6 + KBF_4$ flaksları kullanılarak üretilen Al-%8Mg-%1Zr alaşımında üniform olarak dağılmış TiB_2 partikülleri gözükmemektedir (Jha ve Dometakis, 1997).



Şekil 3.2 $K_2TiF_6 + KBF_4$ flaksları kullanılarak üretilen Al-%8Mg-%1Zr alaşımında üniform olarak dağılmış TiB_2 partikülleri (Jha ve Dometakis, 1997).

Al-Ti-B tane küçültücülerin ilave tekniğinin avantajları nedeniyle alüminyum endüstrisinin %75 ten fazlası 9.7 mm çapında Al-Ti-B çubuklar kullanmaktadır. Al-Ti-B ilave yöntemindeki en büyük gelişme de, bu tane küçültücülerin 1970’li yılların başlarında levha yerine çubuk şeklinde akışkan metale yollukta ilavesi ile gerçekleşmiştir. Bu sayede %50 daha az ilave miktarı sağlanmış, tüm döküm süresince sabit seviyede tane küçültme oranı gerçekleştirilmiştir (Bryant ve Fisher , 1993). Şekil 3.3’te çubuk formunda üretilen Al-Ti-B mikro yapısı ve Al_3Ti fazı üzerindeki çatlak görülmektedir (Limmaneevichitr ve Eideh,2003b).



Şekil 3.3 (a) Çubuk formunda üretilen Al-Ti-B mikro yapısı (b) Al_3Ti fazı üzerindeki çatlak (Limmaneevichir ve Eidhed,2003b).

Bu tane küçültücülerin dezavantajları arasında TiB_2 tanelerinin hem ergiyeğe ilave sırasında hem de üretim aşamasında topaklaşma eğilimi göstermesi sayılmaktadır. Bu konuya bölüm 3.1.2 ‘ de detaylı olarak değinilecektir.

3.1.1 Al-Ti-B Tane Küçültücülerinin Üretim Yöntemleri

Alüminyumda tane küçültme işlemi ile ilgili birçok çalışma olmasına rağmen, bu alaşımların üretimi ve üretim aşamaları fazla ilgi görmemiştir. Ancak, tane küçültücünün mikro yapısı ve performansı, bu alaşımların üretimindeki proses parametreleri ile çok yakından ilişkilidir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin Al_3Ti fazının mikro yapı ve morfolojisine olan büyük etkisi bilinmekte, bu sayede tane küçültme etkisi belirlenmektedir (Bırol,2006a).

3.1.1.1 Yüksek Sıcaklık Sentezli Yayınma (SHS) Tekniği ile Üretim

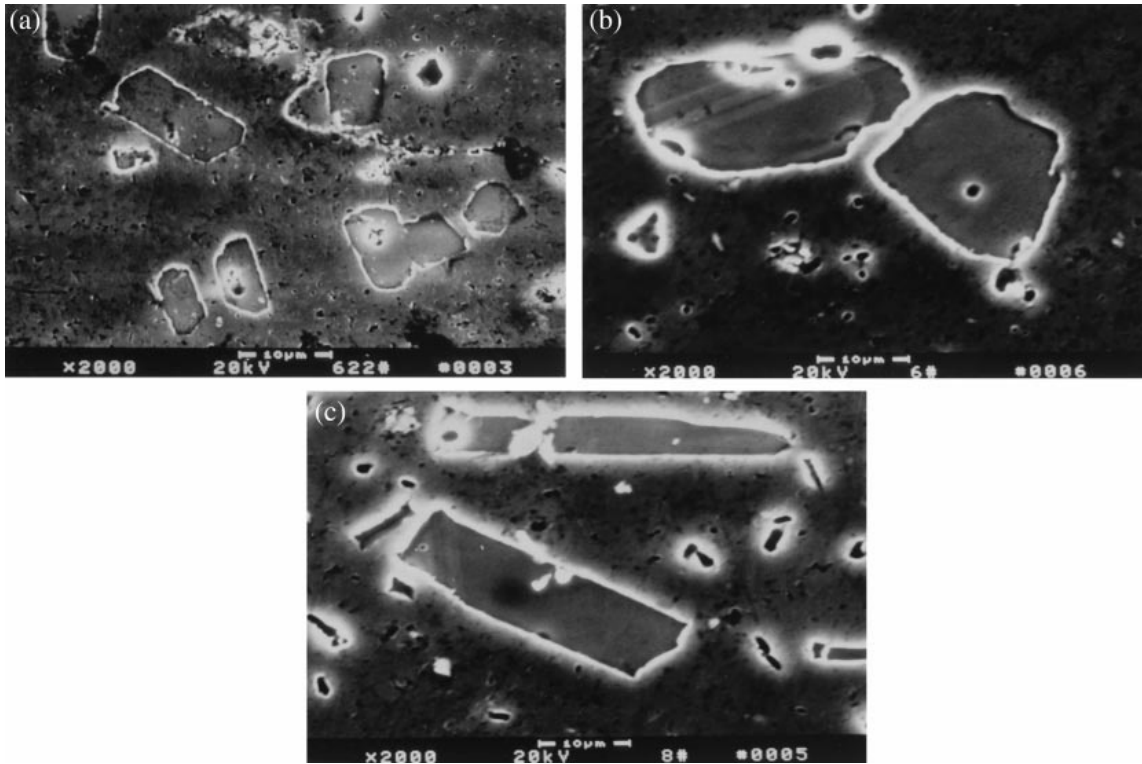
Alüminyumda tane küçültücülerin üretimi ile ilgili geçmiş çalışmalarda SHS teknolojisi, uygulanabilir olduğunu göstermiştir (Kandalova vd.,2001).

Al-Ti-B tane küçültücülerin etkinliğinin ve kalitesinin artırılması için SHS tekniğine (Yüksek Sıcaklık Sentezli Yayınma) dayalı bir yöntem Samara State Teknik Üniversitesi tarafından gerçekleştirilmiştir. SHS yöntemi ilk olarak 1967’de Merzahov tarafından kullanılmıştır. Bu yöntem, kimyasal reaksiyonları devam ettirebilmek için yüksek ekzotermik reaksiyonlardan çıkan enerjiyi kullanmaktadır (Nikitin vd.,1999). Bu teknoloji yüksek kalitede sentezleşmiş ürünlerin yanında, mikro yapı ve özellik kontrolüne de olanak tanımaktadır (Kandalova vd.,2001). SHS yöntemi ile üretimin avantajları arasında basitlik, düşük enerji gereksinimi ve yüksek ürün saflığı sayılmaktadır. SHS reaksiyonları elementel reaktantlar arasında olduğundan ürün kompozisyonunun kontrolü kolaylaşmaktadır (Nikitin vd.,1999).

SHS yönteminin stekiometrik oran, yaş yoğunluk, tozların partikül boyutu vb. gibi

parametrelerinden etkilendiği bilinmektedir (Kandalova vd., 2001). Nikitin vd. 1999, yaptıkları çalışmada Al-%5Ti-%1B tane küçültücü alaşımını bu yöntemle üretmiş, mikro yapısını inceleyip tane küçültme performansını test etmişlerdir.

Çalışmada, titanyum ve bor tozu içeren karışım alüminyum folyoya sarılmış ve farklı sıcaklıklardaki ticari saflıktaki (%99.6) alüminyuma ilave edilmiştir. Tozların alüminyuma ilaveleri 960°C ve 900°C’da yapılmıştır. SHS reaksiyonu tamamlandıktan sonra kısa bir bekleme yapılmış ve demir kalıba döküm yapılmıştır. Sonraki aşamada, Üretilen bu tane küçültücüler, seramik potada ergitilen %99.7 saflıktaki alüminyuma 720°C-740°C’ da ilave edilmiş ve 10-40 dk bekletildikten sonra 680°C-700°C arasında döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4’ te gözüken blok yapıdaki çökeltilerin Al_3Ti fazı olduğu belirlenmiş ve diğer konvansiyonel üretim teknikleri ile aynı morfoloji ve yapıda olduğu tespit edilmiştir. Küçük koyu çökeltilerin ise TiB_2 fazı olduğu düşünülmektedir. Yapılan deneylerde bekleme süresinin tane küçültmeye etkisine rastlanmamıştır.



Şekil 3.4 Farklı numunelerin SEM görüntüleri (a) SHS tekniği ile üretilen numune (b) Samara Metalurji tarafından (Rusya) konvansiyonel yöntemle üretilen numune (c) Krasnoyarsk Metalurji tarafından (Rusya) konvansiyonel yöntemle üretilen numune (Nikitin vd.,1999).

Çizelge 3.3’te ise SHS ile üretilen tane küçültücünün saf alüminyuma katılması ile oluşan tane boyutları verilmektedir (Nikitin vd.,1999). Ağırlıkça % 0.005 oranında Ti içeren alaşım

ile tatmin edici bir tane boyut düşüşü elde edilmiştir.

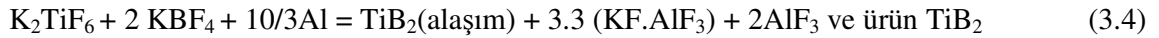
Çizelge 3.3 SHS ile üretilen tane küçültücünün saf alüminyuma katılması ile oluşan tane boyutları (Nikitin vd.,1999).

Bekleme süresi, dk	Ortalama tane boyutu, mm		
	%0.005 Ti	%0.010 Ti	%0.015 Ti
10	0.816	0.769	0.513
20	0.625	0.548	0.793
40	0.702	0.625	0.500

Tane küçültücü deneyleri sonucunda SHS teknolojisi ile alüminyumda oldukça olumlu sonuçlar alınmıştır. Çalışmanın sonucunda, bu yöntemin malzeme kompozisyonunun geniş bir aralıkta ayarlanmasına olanak sağladığı görüşüne de yer verilmiştir (Nikitin vd.,1999).

3.1.1.2 B₂O₃ ve K₂TiF₆ ile Üretim

Önerilen bir çok üretim yöntemi içerisinde sıvı (ergiyik) alüminyum içerisinde KBF₄ – K₂TiF₆ karışımı katılması en popüler yöntem olarak göze çarpmaktadır (Birol,2007a). Tane küçültücülerin üretiminde, KBF₄ – K₂TiF₆ kompleks florürleri Dometakis tarafından belirtildiği üzere alümino – termik reaksiyonlar ile redüklenmektedir (Jha ve Dometakis, 1997).



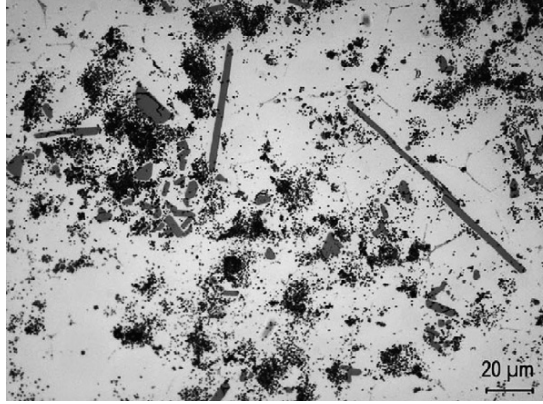
Bu kompleks florürler alüminyum ergiye 700°C üzerinde ilave edilmektedir. Bu tuzlar sıvı alüminyumla oldukça çabuk bir şekilde reaksiyona girerek yüksek oranda yayınmış Al₃Ti fazı, (Al,Ti)B₂ partikülleri ve yüksek miktarda Ti ve B oluşturmaktadır (Birol, 2006a).

Ancak bu yöntemin en büyük dezavantajı, çok büyük miktarlarda tuzun ergiyik alüminyuma katılması gerekliliğidir. Öyle ki, 1 ton Al-%5Ti-%1B alaşımı için 370 kg KBF₄ – K₂TiF₆ karışımı gerekmektedir. KBF₄ halojen tuzunun maliyeti de önemli bir dezavantaj teşkil etmektedir. Bu nedenlerden ötürü alternatif B ve Ti kaynakları araştırılmaktadır. Çizelge 3.4'te deney için hazırlanan 4 farklı numunede, 1000 gr Al-%5Ti-%1B tane küçültücü üretimi için gerekli malzeme ilave miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.4. 4 farklı numunede, 1000 gr Al-%5Ti-%1B tane küçültücü üretimi için gerekli malzeme ilave miktarları (Birol,2007a).

Alaşım	K_2TiF_6	KBF_4	B_2O_3	Flaks	Toplam
1	250.7	116.4	-	-	367.1
2		-	32.2	-	282.9
3		-	32.2	70	352.9
4		58.2	16.1	-	325.0

Bunun için Birol'un çalışmasında Al-%5Ti-%1B üretimi için, KBF_4 yerine B_2O_3 tercih edilmiş, bu tercihin nedeni olarak ta B_2O_3 'ün bor bakımından dört kat daha zengin olması ve çok daha ucuz olması olarak gösterilmiştir. Araştırmalar sonucunda KBF_4 tuzunun B_2O_3 ile değişimi sonucunda tane küçültücü alaşımlarında düşük miktarlarda titanyum geri kazanımı gerçekleşmiş, Şekil 3.5'te gösterilen taç yaprağı (petal – like) şeklinde Al_3Ti fazı ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.5 Taç yaprağı (petal – like) şeklinde Al_3Ti fazı (Birol,2007a).

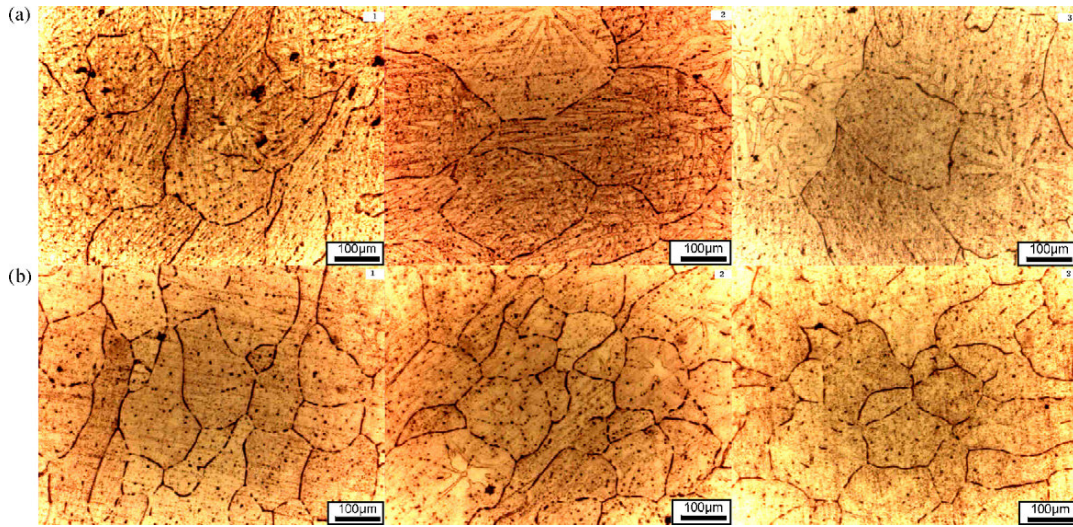
Buna ek olarak göreceli olarak yüksek miktarlarda AlB_2 fazı belirlenmiştir. Bu nedenle de tane küçültme performansı düşmüştür. KBF_4 tuzunun B_2O_3 ile değişimi sadece tane küçültme kapasitesini düşürmekle kalmamış, aynı zamanda dikkate alınmaya değer bir cüruf oluşturarak dökülebilirliği de düşürmüştür (Birol, 2007a).

3.1.1.3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve K_2TiF_6 ile Üretim

KBF_4 tuzuna bir diğer alternatif olarak B_2O_3 yerine $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ önerilmiş ve Al-%5Ti-%1B alaşımında denenmiştir. Bu çalışmada $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tercihinin nedeni olarak KBF_4 ' e göre bor bakımından 2 kat zengin olması ve daha ucuz olmasının yanında bu bileşiğin ticari olarak en önemli bor kaynağı olması gösterilmiştir. Bunun için Al-%5Ti-%1B tane küçültücü alaşımı tercih edilmiş ve ilk aşamada ticari saflıktaki KBF_4 ve K_2TiF_6 tuzları ilave edilmiştir. İkinci deneyde KBF_4 yerine bor kaynağı olarak $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, üçüncü deneyde ise $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ kullanılarak hazırlanan Al-%5Ti-%1B tane küçültücü kabul edilebilir bir tane küçültme performansı sunmuştur. Ancak bu performans, alaşımın geri kazanımında belirgin bir düşüşe neden olduğundan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tuzunun KBF_4 yerine alternatif olduğunu söylemek mümkün olamamaktadır. Aynı çalışmanın bir diğer sonucunda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında dökülebilirlik zorlaşmış ve tane küçültme performansı da düşmüştür (Birol,2007b).

3.1.1.4 İn-Situ Yöntemi ile TiB_2 Partikülleri Üretimi

Wang vd., 2007 yaptıkları çalışmada düşük titanyum içeren alüminyum alaşımına (ELTA) Al-4B içeren master alaşım ilave ederek, in-situ olarak üretilen TiB_2 partiküllerinin tane küçültme performansını incelemişlerdir. Al-4B alaşımları ergiyik alüminyumun KBF_4 tuzu ile reaksiyona girmesi ile üretilmiştir. Yaşanılan problemlerden en önemlisi olarak, 4.48 gr/cm^3 yoğunluklu TiB_2 kristallerinin 2.37 gr/cm^3 yoğunluklu alüminyum ergiyiğe çökmesi gösterilmiştir. Şekil 3.6'da ELTA ve Al-4B ilave edilen ELTA alaşımının mikro yapıları gösterilmiştir (Wang vd., 2007).



Şekil 3.6 (a) ELTA mikro yapısı (b) Al-4B ilave edilmiş ELTA mikroyapısı (Ti/B : 5/1) (Wang vd., 2007).

Sonuçlar incelendiğinde, Al-4B alaşımının ELTA ergiyiğe ilavesinde çözünen borların ergiyikte bulunan titanyum ile reaksiyona girerek TiB_2 partiküllerini oluşturduğu ve bu TiB_2 partiküllerinin tane sınırlarına itilerek α -alüminyum tek başına çekirdekleyemediği gözlemlenmiştir. Ancak TiB_2 partiküllerinin tane küçültme davranışlarında belirgin bir değişiklik, ergiyikte serbest titanyum atomları bulunduğunda gerçekleşmiştir. Bu TiB_2 partikülleri, ergiyikte bulunan serbest titanyum atomları ile birlikte alüminyumun katılaşması esnasında heterojen çekirdeklenme alanları oluşturmuş ve Al-4B ilaveli ELTA alaşımının tane küçültme etkisini belirgin biçimde artırmıştır (Wang vd.,2007).

3.1.2 Al-Ti-B Tane Küçültücülerin Olumsuz Özellikleri

Al-Ti-B tane küçültücüler ilave sonrası uzun bekleme süreleri sonucunda etkinliğini kaybetmekte ve bu durum tane küçültücü etkinin kaybolması (poisoning) olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle ilave prosesinin etkili bir şekilde planlanması gerekmekte, en yüksek tane küçültme etkisi ile bekleme arasındaki bağıntı optimize edilmelidir. Eğer bekleme süresi çok kısa tutulursa, tane küçültme yetersiz olmakta, uzun tutulursa tane küçültücünün etkinliği azalmaktadır. Bu etkinin düşmesindeki en büyük sebep, ergiyik alüminyum ile kıyaslandığında, TiB_2 ve Al_3Ti fazlarının uzun bekleme sürelerinde çökmesidir. Bu sorunun karıştırma işlemi ile kısmen de olsa giderebildiği saptanmıştır (Limmaneevichitr ve Eidhed, 2003a). Literatürde, TiB_2 partiküllerinin çökerek tane küçültücü etkiyi azaltması geniş bir kabul görmüştür. Stokes kanununa göre çökme, eşitlik 3.5' te gösterilmiştir.

$$t = \frac{10n}{g(p_p - p_l)d^2} S \quad (3.5)$$

Burada t; çökme için gerekli süre, g; yerçekimi kuvveti, p_p ile p_l partikül ve sıvı yoğunluğu, d; partikül çapı, n; sıvının dinamik vizkozitesi ve S partikül yer değiştirimesi olarak gösterilir. Stokes kuralı çözültide bulunan partikülün çökme süresin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Eşitlikten görüldüğü üzere hem boyut hem de yoğunluğun süre üzerinde büyük bir etkisi vardır. Stokes kuralına göre , düşük yoğunluklu ve küçük boyutlu tane küçültücü parçalar, daha uzun çökme süresine sahip olduğundan etkisizleşmeye karşı daha dayanıklı olmaktadır (Schaffer ve Dahle, 2005).

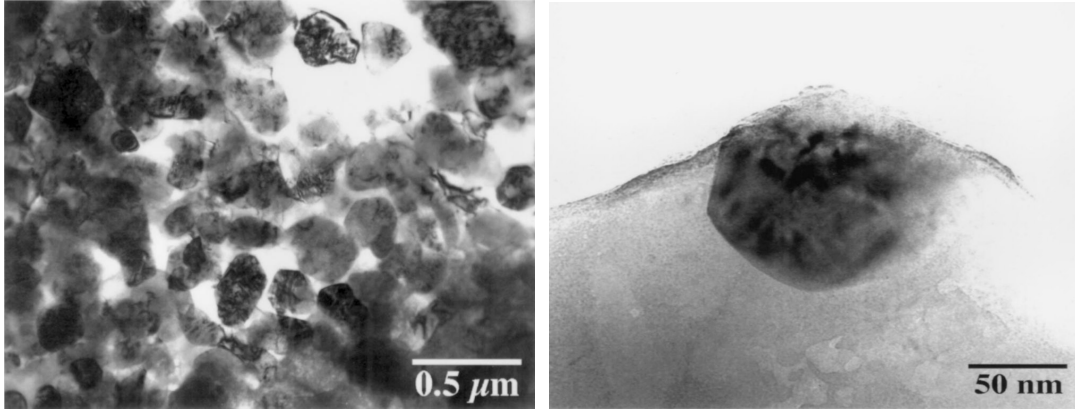
Karşılaşılan bir başka problem ise Al-Ti-B tane küçültücülerin, belirli geçiş elementlerine karşı tane küçültücü etkisini kaybetme eğilimine sahip olmasıdır (poisoning). Bu durum, özellikle Zr, Cr, Ta elementleri için geçerli olmakta, Zr varlığında tane küçültme etkisinin

azalması ergiyikte Zr bulunurken, sonradan Zr ilavelerine göre çok daha hızlı gerçekleşmektedir (Kearns vd., 1996). Bu tane küçültücülerde, Zr etkisini açıklamak için bir çok çalışma yapılmıştır. Mats Johnsson'a göre, Zr miktarının peritektik üstü konsantrasyonlardan fazla olduğu durumlarda bir bozunum meydana gelmekte, bunu takiben $ZrAl_3$ fazı içerisinde Titanyum çözünmesi ile $(Ti_{1-x}Zr_x)Al_3$ fazı meydana gelmektedir. Bundan dolayı ergiyikte çözünen titanyum miktarı giderek azalmaktadır. Jones ve Pearson'a göre bu bozunmanın sebebi ergiyikte bulunan TiB_2 partiküllerinin ZrB_2 tabakası tarafından kaplanmasıdır. Bu iki araştırmacı çekirdeklenmenin TiB_2 partiküllerinde oluştuğunu, zirkonyum varlığında ZrB_2 'lerin oluşturduğu tabakanın çözünen titanyumun absorpsiyonunu engellediği görüşündedir (Ding vd., 2007a).

3.2 Al-Ti-C Tane Küçültücüler

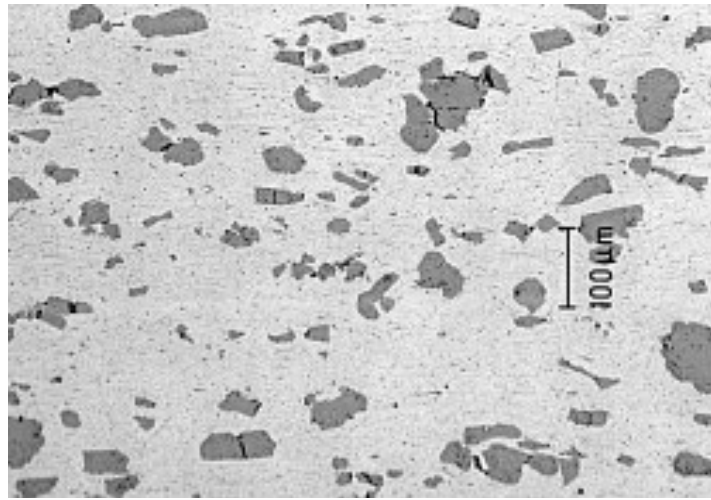
Al-Ti-B tane küçültücüler alüminyum ve alaşımlarında heterojen tane küçültücüler olarak 40 yılı aşkın bir süredir yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tane küçültücüler, ekonomik ve yüksek kalitede ürün sağlasalar da, daha önce bahsedildiği gibi bir çok olumsuz özellik içermektedir. Bunlar özetlenecek olunursa, borürlerin aglomerasyonu, üretim sonrasındaki şekillendirme işlemlerinin sert borürler yüzünden zor olması, Zr ve Cr içeren alaşımlarda TiB_2 partiküllerinin bu elementlerle etkileşmesi sonucunda tane küçültücü etkisinin azalması gibi problemler sayılabilir.

Al-Ti-C tane küçültücüleri Al_3Ti fazı ile TiC partikülleri içermektedir. Bu tane küçültücülerde yukarıda bahsedilen problemlere genelde rastlanılmaması sebebiyle, Al-Ti-C tane küçültücüler Al-Ti-B' a karşı en iyi alternatif olmuştur (Xiangfa vd., 2002). Bundan da öte, bu tane küçültücülerin mikroyapısı, performansı ve üretim yöntemleri çok daha fazla ilgi çekmeye başlamıştır (Xiangfa vd., 2005). Şekil 3.7'de TEM (transmisyon elektron mikroskobu) kullanılarak elde edilmiş TiC partikülleri gözükmemektedir (Sato ve Flemings, 1998).



Şekil 3.7 TEM (transmisyon elektron mikroskobu) kullanılarak elde edilmiş farklı boyutlarda TiC partikülleri (Sato ve Flemings, 1998).

Bu durumun sonucunda 1980’li yılların başında Alcoa tarafından bor içermeyen bir tane küçültücü araştırılmış ve bunun sonunda 1986 yılında Anglo-Blackwells tarafından Al-Ti-C tane küçültücüler ticari olarak sunulmuştur. 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 (Moldovan ve Popescu, 2004). Bu tane küçültücü, α -Al matrisi, Al_3Ti ve TiC partiküllerinden oluşmaktadır. Çekirdeklenmenin doğrudan ya da dolaylı olarak TiC partiküllerinde gerçekleştiği düşünülmektedir. TiC’ün stabil olmayan bir faz olduğu belirlenmiş ancak bu fazın Al_4C_3 fazıyla yer değiştirmesi, düşük sıcaklık ve kısa bekleme sürelerinde göreceli olarak düşük bir hızda gerçekleşmekte ve tane küçültme prosesini etkilememektedir (Naglic vd.,2008). Şekil 3.8’te Al-Ti-C tane küçültücünün mikroyapısı gösterilmiştir (Whitehead ve Danilak, 1997).

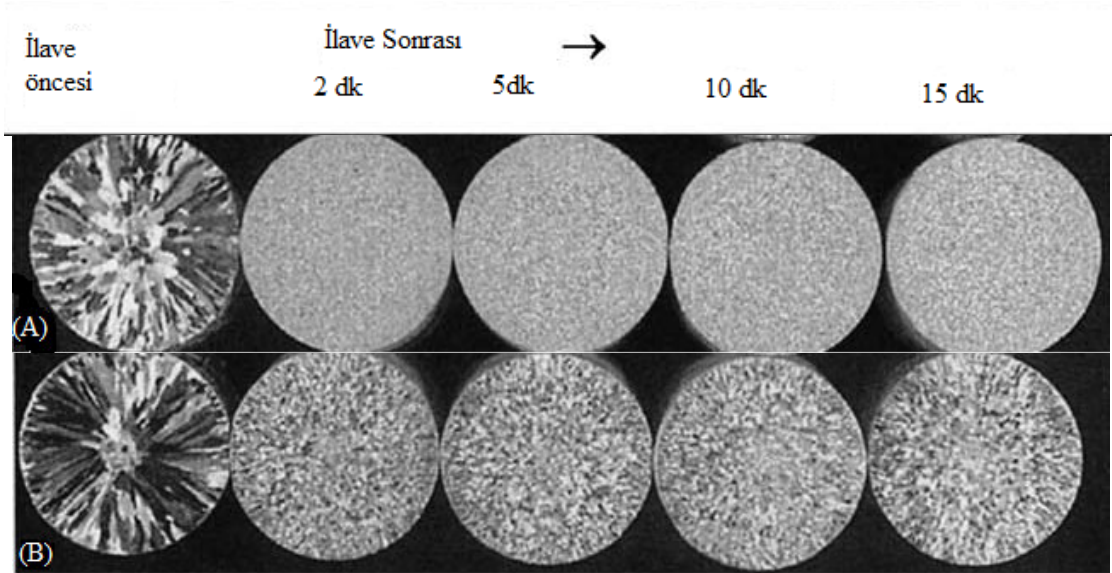


Şekil 3.8 Al-%6Ti-%0.02C tane küçültücünün dağlanmamış mikroyapısal görüntüsü (Whitehead ve Danilak, 1997)

Bu şekilde gözüken kaba yapılar Al_3Ti fazı, ince partiküller ise TiC 'dür (Whitehead ve Danilak, 1997). Al_3Ti ve TiC fazlarının oluşum sıcaklıkları aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir (Sato ve Flemings, 1998).



Bu tane küçültücüler için günümüzdeki en ilgi çekici araştırma konusu, farklı karbon oranları ile birlikte tane küçültücü etkinin nasıl değişeceğidir. Birol, çalışmasında titanyum oranını %3 olarak sabitlemiş ve 0 - 0.75 aralığında farklı miktarda karbon içeren tane küçültücü üretimini gerçekleştirmiştir. Üretilen tane küçültücüler ticari saflıkta (%99.7) alüminyuma ilave edilmiştir. Tane küçültücü ilave sıcaklığı olarak 715°C belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda tane boyutundaki düşüş, $\text{Ti}:\text{C}$ oranı, TiC stekiometrisinin üzerindeyken gerçekleşmiştir. Ortalama olarak $\text{Al}-\%3\text{Ti}-\%0.15\text{C}$ kompozisyonuna sahip olan tane küçültücü, en düşük tane boyutunu sağlamıştır. Bu tane küçültücüyle, ilaveden sonraki 2 dk içerisinde kolonsal taneler eşeksenli tanelere dönüşmüş ve 15 dakika bekleme süresine kadar bu durum devam etmiştir. Şekil 3.9'da deneyde kullanılan $\text{Al}-\%3\text{Ti}-\%0.15 \text{ C}$ ile, $\text{Al}-\%3\text{Ti}-\%0.75\text{C}$ performansları karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.9 deneyde kullanılan $\text{Al}-\%3\text{Ti}-\%0.15 \text{ C}$ ile, $\text{Al}-\%3\text{Ti}-\%0.75\text{C}$ performanslarının karşılaştırılması (Birol, 2006c).

Deney sonucunda, Al-%3Ti-%0.75C ‘un tane küçültme işlemini göreceli olarak daha düşük seviyede gerçekleştirdiği açıklanmıştır. Buna sebep olarak ta çok fazla miktarda oluşan TiC partiküllerinin gerek üretimde, gerekse ergiyiğe ilave sırasında aglomere olması gösterilmiş, ergiyiğe ekstra titanyum ilavelerinde tane küçültücü etkinin belirgin olarak arttığı belirtilmiştir. Al-%3Ti-%0.15C ise en etkili tane küçültücü olarak gösterilmiştir (Bırol, 2006c).

3.2.1 Al-Ti-C Tane Küçültücülerin Üretim Yöntemleri

Al-Ti-C tane küçültücülerinde üretim tekniği bakımından bir çok farklı yöntem denenmiştir. Ancak endüstriyel ölçekte iki potansiyel yöntem bulunmaktadır. Bunlardan birincisi 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. İkinci metot ise yakın zamanlarda geliştirilmiştir. Bu yöntem karbon, titanyum içeren florür tuzları (örn. potasyum titanyum florür) ve Al ergiyiğin arasında oluşan reaksiyonlara dayanmaktadır. Bu yöntem ile düşük reaksiyon sıcaklıklarında yüksek miktarlarda TiC oluşmaktadır (Zhang vd., 2003).

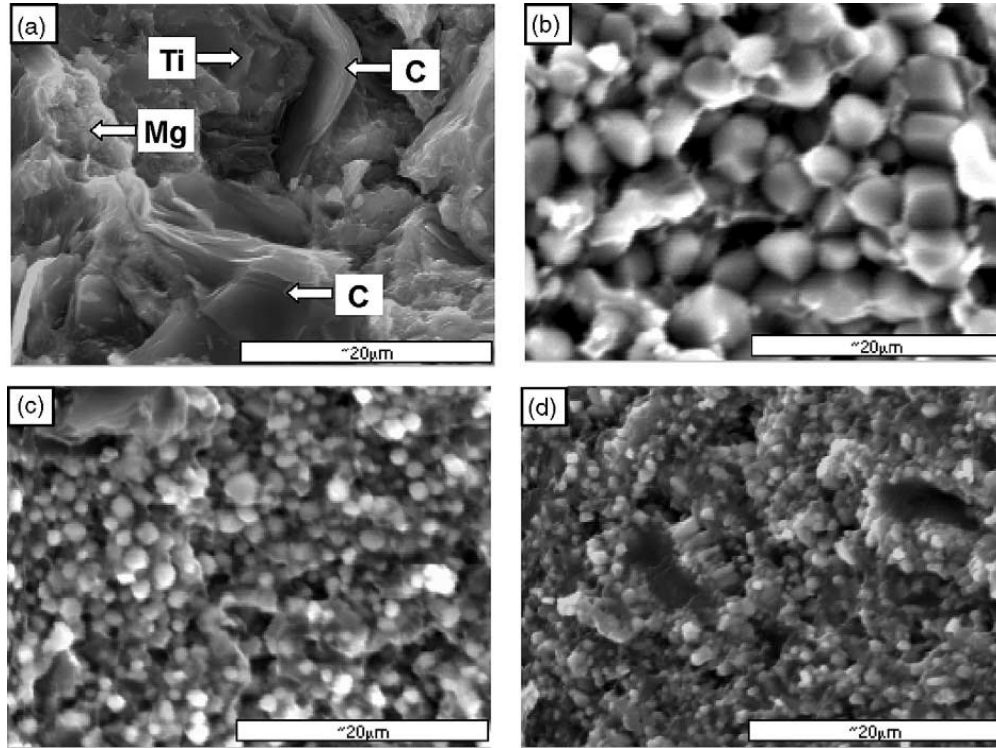
Bunların dışında, Al-Ti-C tane küçültücüler elementel karışımların ergitilmesi, SHS sentezi ve ergiyik alüminyumun K_2TiF_6 ve grafit tozlarıyla reaksiyona girmesiyle de üretilmiştir (Kumar vd., 2005).

3.2.1.1 Yüksek Sıcaklık Sentezi ile Yayınma (SHS) Prosesiyle Üretim

Bu prosesle ilgili yapılan çalışmada, ortalama tane boyutu $44\mu m$ ’den daha az olan %98 saflıkta alüminyum, %99.5 saflıkta titanyum, %99.9 saflıkta grafit kullanılmıştır. 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.

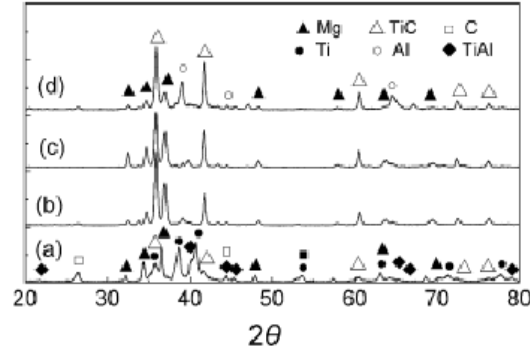
Bu işlemten ayrı olarak, AZ910 magnezyum alaşımı 760 °C’de grafit pota kullanılarak, SF_6/CO_2 koruyucu atmosferi altında ergitilmiştir. Hazırlanan 120gr lık, ağırlıkça %10 alüminyum içeren preform 1 kg’lık magnezyum ergiyiğe daldırılmış ve 2 dakika bekletilerek çıkartılmış ve bu preformlara suda soğutma 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 ağ. %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 ağ. %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. SEM görüntüleri Şekil 3.10'da yer almaktadır (Wang vd., 2004).



Şekil 3.10 (a) Ağ %10 (b) Ağ %20 (c) Ağ %30 (d) Ağ %40 Alüminyum içeren suda sertleştirilmiş SHS yöntemiyle üretilen preformların SEM görüntüleri (Wang vd, 2004).

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. 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. XRD cihazı ile tesbit edilen bu faz Şekil 3.11' de gösterilmiştir (Wang vd, 2004).



Şekil 3.11 Ergiyik Magnezyum içerisinde SHS reaksiyonları ile üretilen suda sertleştirilmiş Ti:C molar oranı 1:1 Olan preformların XRD paternleri (a) ağ %10 (b) ağ %20 (c) ağ %30 (d) ağ %40 Al (Wang vd, 2004).

Alüminyum preformlar ağırlıkça, %20-%40 arasında değiştiğinde, TiC partikül boyutları da $5.0\mu\text{m} - 1.0\mu\text{m}$ 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 (Wang vd, 2004).

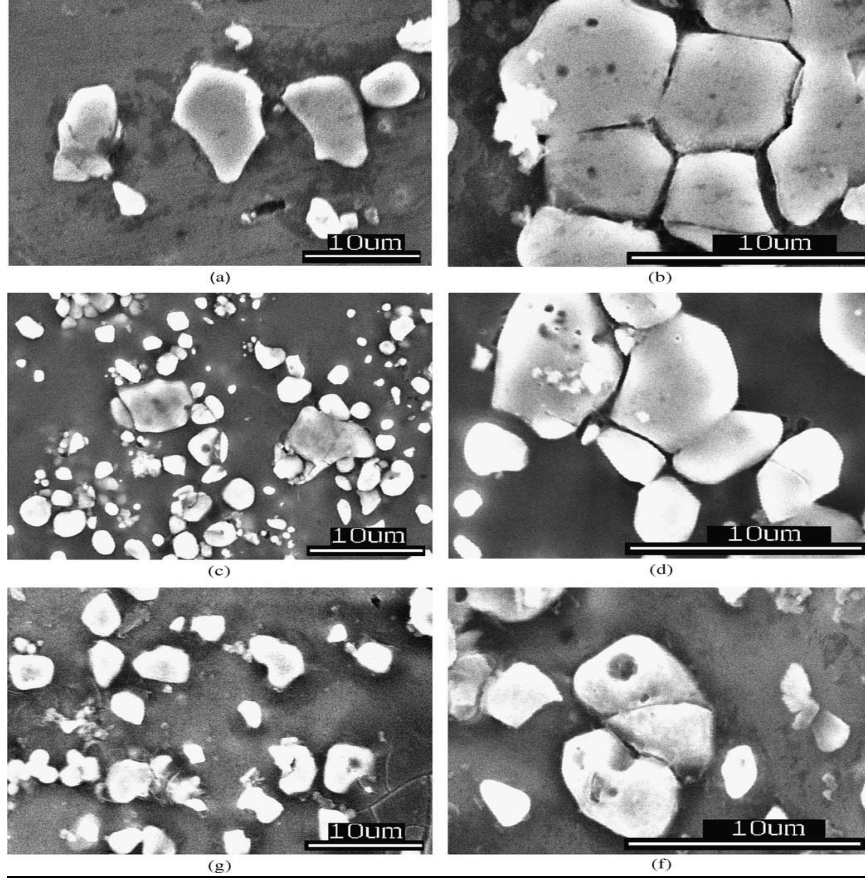
3.2.1.2 SHS Yönteminde Na_3AlF_6 ve $\text{K}_{1-3}\text{AlF}_6$ Flaksları ile Üretim

SHS yöntemiyle üretime ek olarak, bu prosesin ergime sıcaklığı, toz partikül boyutu, stekiometrik oran ve flaks miktarına bağlı olduğu tespit 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_3AlF_6 flakslı ve $\text{K}_{1-3}\text{AlF}_6$ flakslı olmak üzere üç farklı numune hazırlanmıştır. Çizelge 3.5 bu numunelerin bileşimini ve ağırlıkça TiC içeriğini göstermektedir (Li vd., 2003).

Çizelge 3.5 numunelerin bileşimin ve ağırlıkça TiC içeriği (Li vd., 2003).

Flaks	Ti	C	TiC
Flakssız	3	2.7	3.75
Na_3AlF_6	10.6	2.4	12.0
$\text{K}_{1-3}\text{AlF}_6$	10.0	2.5	12.5

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. Üretilen tane küçültücü mikro yapıları Şekil 3.12 de gösterilmiştir (Li vd., 2003).



Şekil 3.12 Üretilen kompozitlerin SEM görüntüleri (a,b) Flakssız, (c,d) Na₃AlF₆ flaks ilaveli (e,f) K₁₋₃AlF₆ flaks ilaveli (Li vd., 2003).

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 (Li vd., 2003).

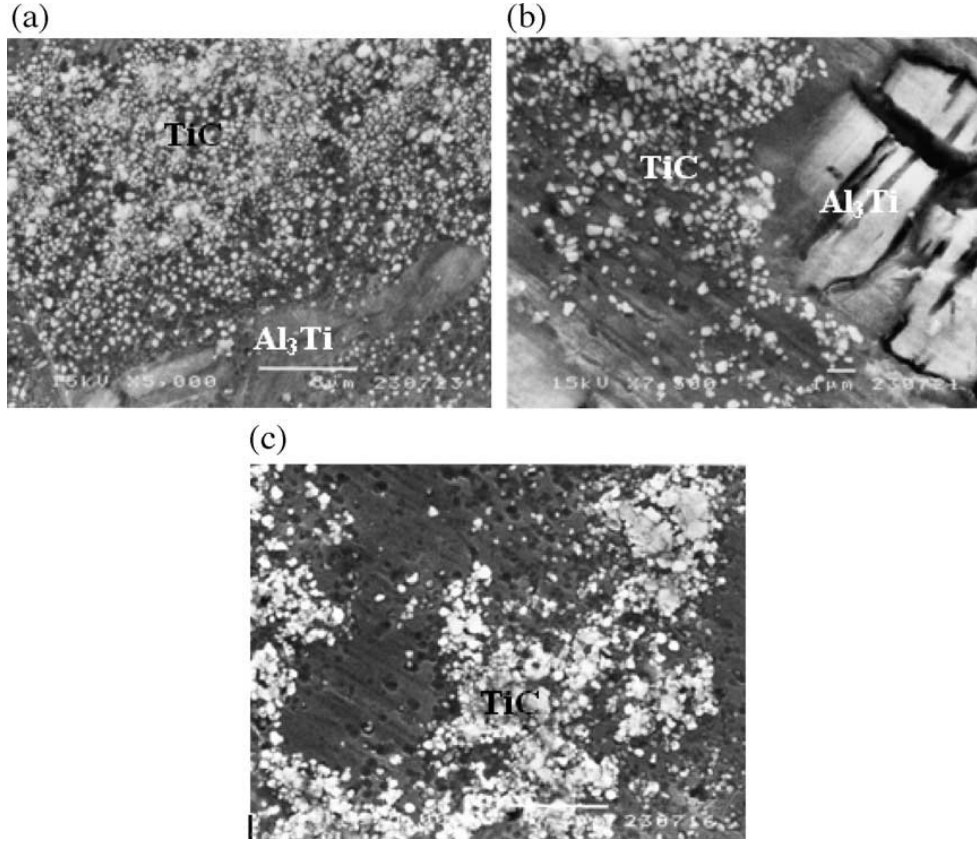
3.2.1.3 Elementel Karbon ile Al-Ti-C Kompozit Üretimi

Karbon ilavesi, TiC içeren alüminyum kompozitlerin üretiminde yeni bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Burada grafit ya da amorf karbon elementel karbon kaynağı olmaktadır. Al_4C_3 ve TiC fazının alüminyumdaki kararlılığı bu fazların serbest enerjilerine göre değişmektedir. Gerçekleşen reaksiyonlar ve serbest enerjiler eşitlik 3.6 ve 3.7 ' de gösterilmiştir;



1 mol TiC için gerekli dönüşüm serbest enerjisi, Al_4C_3 'ten daha düşüktür. Buradan TiC fazının termodinamik açıdan Al_4C_3 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 30dk beklenmiştir. Buradaki amaç, Al_3Ti fazını çözündürmektir. 10-20µm boyutlu karbona ilk olarak 850 °C'de nem giderme işlemi uygulanmış, daha sonra alüminyum folyoya sarılarak ergiyiğe ilave edilmiştir. Şekil 3.13'te farklı numunelere ait SEM görüntüleri gösterilmiştir (Kerti, 2005).



Şekil 3.13 Farklı numunelere Ait SEM görüntüleri (a) ve (b) 1300° C ‘de TiC ve Al₃Ti fazları (c) sadece TiC fazı (Kerti, 2005).

Bu deney sonucunda, elementel karbon ilavesi yönteminde TiC fazının çözeltildeki 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 Al₃Ti fazı tamamen 1 µm’den küçük boyutlu TiC fazına dönüşmektedir (Kerti, 2005).

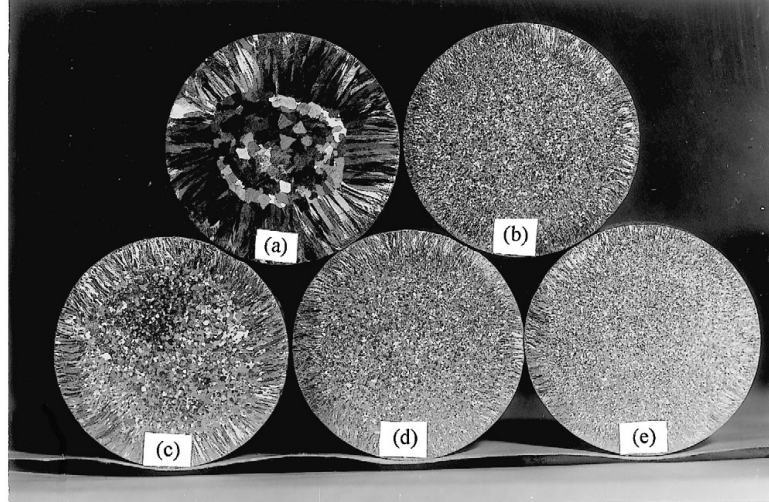
3.2.1.4 Grafit Tozu ile Üretim

Al-Ti-C alaşımı titanyum, ticari saf alüminyum ve boyutları 20-100µm 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. Bu şekilde 3 farklı tane küçültücü numunesi elde edilmiştir. Bu numunelerin bileşimleri Çizelge 3.6’ da gösterilmiştir (Xiangfa vd., 2002).

Çizelge 3.6 Üretilen numunelerin bileşimleri ve üretim parametreleri (Xiangfa vd., 2002).

Numune İsimleri	Kompozisyonlar	Ergime Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk)
Numune 1	Al-%6.2Ti-%0.8C	890	25
Numune 2	Al-%6.7Ti-%0.44C	1210	25
Numune 3	Al-%6.1Ti-%0.42C	1210	3

Tane küçültme performans testleri de bu üç farklı tane küçültücüyü %0.2 oranında, ve ticari Al-5Ti-1B tane küçültücüyü kullanarak gerçekleştirilmiştir. Bu tane küçültücüler 730°C 'de ergiyik halde bulunan %99.7 saflıktaki ticari alüminyuma ilave edilmiştir. Numuneler 5 dakikalık bir bekleme süresinden sonra 50 mm çapında ve 35 mm yüksekliğindeki kalıba dökülmüş ve alt yüzeyden 10 mm uzaklıktan kesilmiştir. Bu numunelerin tane boyutları, dağlama işleminden sonra sınır-kesişim metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 3.14' de bu numuneler kullanılarak yapılan tane küçültme performans numunelerinin makro görüntüleri gösterilmiştir (Xiangfa vd., 2002).



Şekil 3.14 tane küçültme performans numunelerinin makro görüntüleri (a) Tane küçültücü ilavesiz Saf Al (b) Al-5Ti-1B ilaveli (c) Numune 1 ilaveli (d) Numune 2 ilaveli (e) Numune 3 ilaveli (Xiangfa vd., 2002).

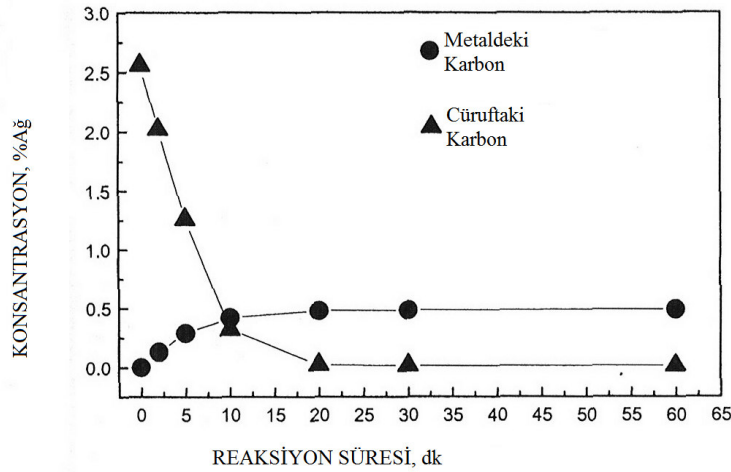
Al-Ti-C tane küçültücülerinde, karbürlerin boyut yüzey karakterleri ile dağılımlarını ve Al_3Ti fazının morfoloji ve boyutlarını; ergime sıcaklığı, bekleme süresi ve diğer parametrelerin etkilediği gözlemlenmiştir. Bu tane küçültücülerin performansı karbürlerin yüzey karakterlerine, boyut ve dağılımlarına bağlı olmakta, tane küçültme performansına Al_3Ti

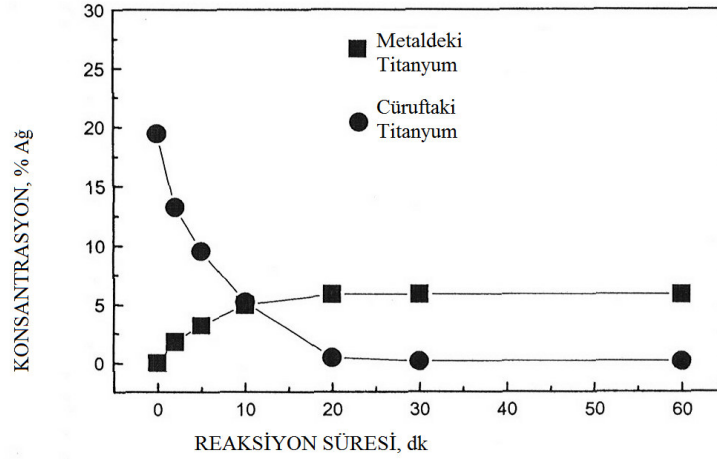
fazının morfolojisinin bir etkisi bulunmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmada en yoğun tane küçültücü etkiyi Al-Ti-B numunesi ile, göreceli olarak daha yüksek sıcaklıkta üretilen ve düşük bekleme süresine sahip olan Al-Ti-C tane küçültücüsü elde etmiştir (Xiangfa vd., 2002).

3.2.1.5 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.

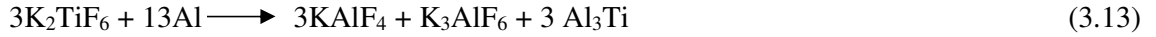
Saf alüminyum 850°C 'de ergitilmiş ve hafif bir karıştırma işlemi ile grafit ve potasyum titanyum florürler ergiyiğe eklenmiştir. Karıştırma işlemi 60 dakika devam etmiş ve bu işlemten sonra ergiyik dökümden önce 850°C 'de 5 dakika bekletilmiştir. Üretim prosesi incelendiğinde, ağırlıkça %6 titanyum ve %1 karbon içeren Al-Ti-C tane küçültücü 850°C de hazırlanmış ve potasyum titanyum florür ile karbon tozu karışımı hızlı bir biçimde ergimiştir. Hafif bir karıştırma ile bu karışım sıvıya yakın bir cüruf oluşturmuştur. Şekil 3.15'te cüruftaki ve metaldeki titanyum ve karbon miktarının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi görülmektedir (Zhang vd., 2003)





Şekil 3.15 Cüruftaki ve metaldeki titanyum ve karbon miktarının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi (Zhang vd., 2003).

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 Al₃Ti fazından oluşmakta, üst tabaka ise KAlF₄ ve K₃AlF₆ gibi alümina florür ve az miktarda K₃TiOF₅ ve K₂TiOF₄ gibi oksi florürlerden oluşmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, 724°C’deki ekzotermik reaksiyonların Al₃Ti 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, CF₄ oda sıcaklığında buharlaşmaktadır.

Sonuçlar incelendiğinde potasyum titanyum florürün, alüminyum ve karbon ile 724°C ve 736°C’de reaksiyona girdiği ve Al₃Ti fazı ile TiC oluşturduğu gözlemlenmiştir. Al₃Ti mikro yapısı kolonsal morfolojide ve mikron boyutlarda iken, titanyum karbürler partikül şeklinde ve mikron altı boyutlara sahip olmuştur (Zhang vd., 2003).

3.3 Al-Ti-C ve Al-Ti-B Tane Küçültücülerin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi

Al-Ti-C tane küçültücü alaşımları yeni bir tane küçültücü olarak 1980’li yıllarda kullanılmaya başlanmış ve bu tarihten günümüze üretim yöntemi ve kompozisyonların optimizasyonu üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Bu uygulama deneyleri sonucunda Al-%3Ti-%0.15C ve Al-%5Ti-%0.2C , Al-%5Ti-%1B’ a rakip olarak ticari kullanımda kendine yer bulmuştur (Li vd.,2005). Bu tane küçültücüler ile ilgili bir çalışma yapılmış ve performansları karşılaştırılmıştır. Çalışmada alüminyum AA 1080 alaşımına çubuk formunda Al-%5Ti-%1B ve Al-%3Ti-%0.15C ilave edilmiştir. Alüminyumun ve tane küçültücülerin kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.7- 3.8 ’ de gösterilmiştir (Naglic vd.,2004).

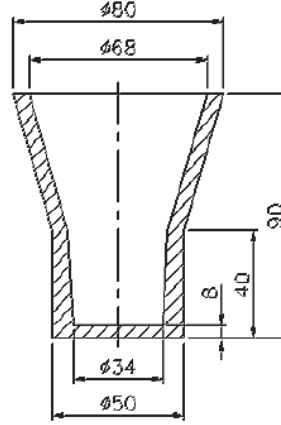
Çizelge 3.7 %Ağırlıkça AA1080 alaşımının Kimyasal Kompozisyonu (Naglic vd.,2004).

Alaşım	Si	Fe	Ti	B	Diğer El.	Alüminyum
AA 1080	0.031	0.081	0.0015	<0.0005	< 0.006	Kalan mik.

Çizelge 3.8 Tane küçültücülerdeki %Ağırlıkça Ti,B,C oranları (Naglic vd.,2004).

Tane Küçültücüler	Ti	B	C
Al-%5Ti-%1B	5.1	1.04	-
Al-%3Ti-%0.15C	3.1	-	0.18

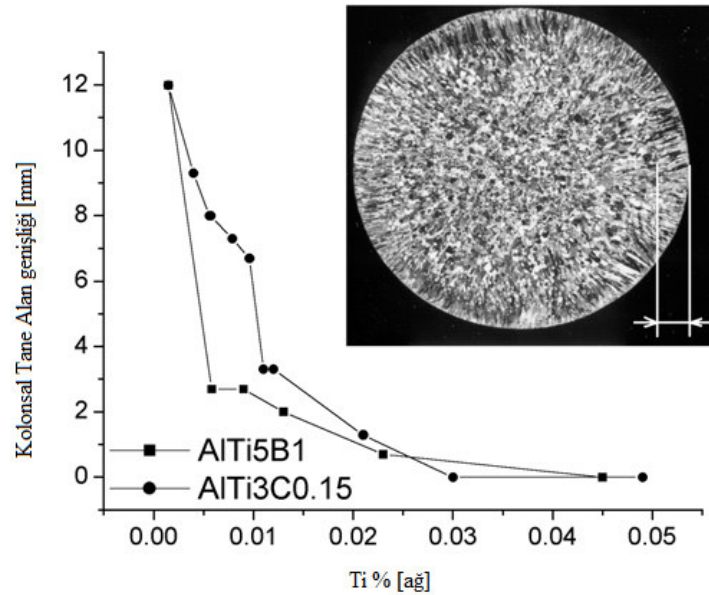
3 kg ağırlığındaki alüminyum, orta frekanslı indüksiyon ocağında, grafit pota içerisinde ergitilmiş ve tane küçültücüler $705\pm5^{\circ}\text{C}$ ’da ilave edilmiştir. Tane küçültücü ilavesinden sonra grafit çubukla 2 dakikalık bir karıştırma yapılmış ve sonrasında ergiyik hızlı bir biçimde, Şekil 3.16’ da gösterilen bronz kalıba dökülerek ortam sıcaklığına düşürülmüştür.



Şekil 3.16 Bronz Kalıp Ölçüleri (Naglic vd.,2004).

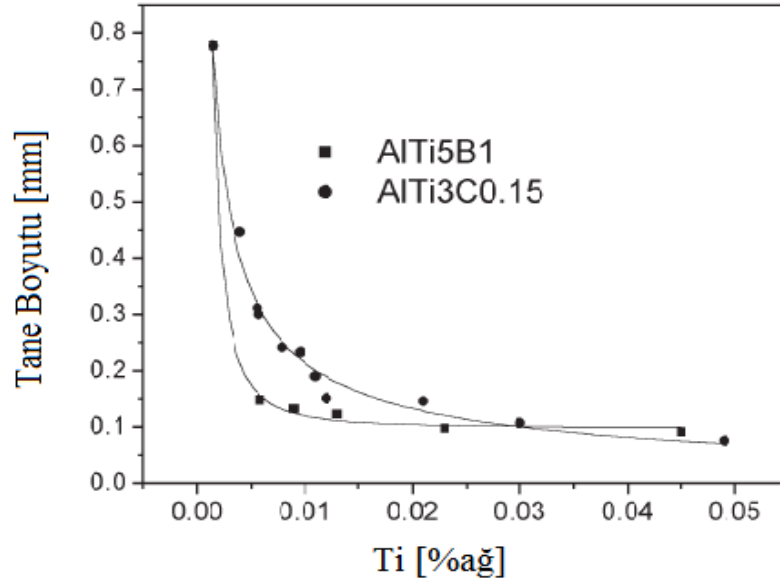
Daha sonra bu dökümün taban kısmından 13 mm yukarıdaki bölgeden numune alınmış ve metalografik olarak hazırlanmıştır. Ortalama tane alanları polarize ışıklı mikroskop görüntülerinde görüntü analiz programlarıyla hesaplanmış, ortalama alanlar daha sonra çizgi uzunluklarına (ASTM E 112-96'ya göre) dönüştürülerek tane boyutu hesaplanmıştır.

Şekil 3.17 'de her iki tane küçültücü için titanyum konsantrasyonuna bağlı olarak kolonsal taneli bölgenin genişliği gösterilmiştir. Sonuçlara göre titanyum miktarı arttığında kolonsal bölge genişliği azalmaktadır. Titanyum oranı ağırlıkça %0.03 'ü geçtiğinde kolonsal tane bölgesi tamamen ortadan kalkmaktadır (Naglic vd.,2004).



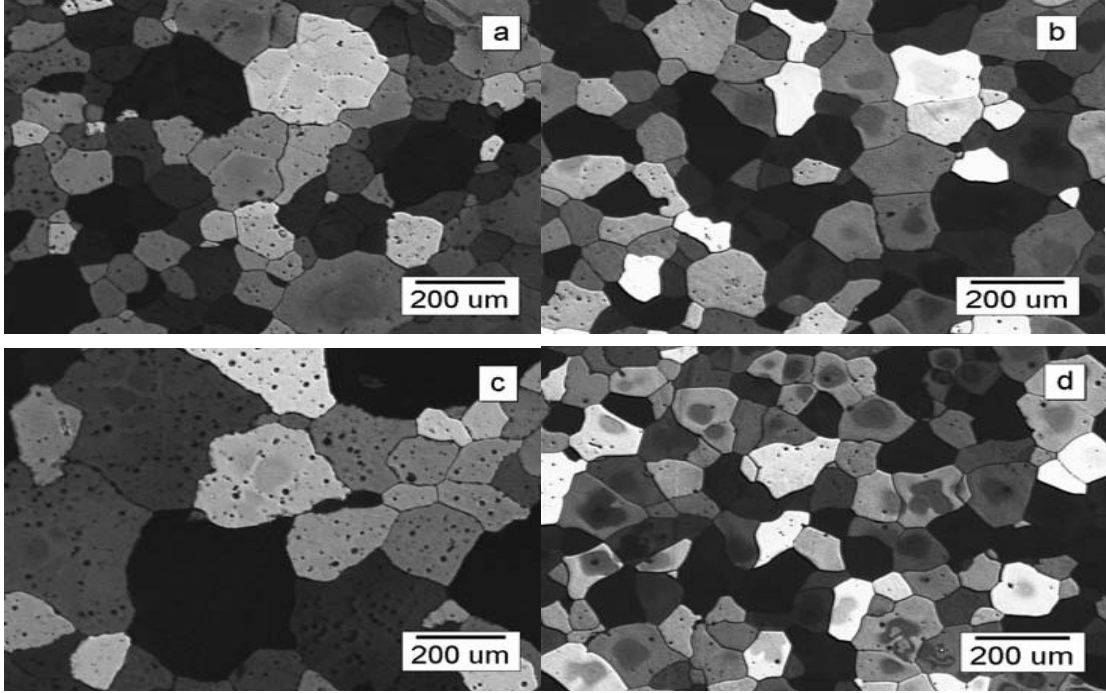
Şekil 3.17 her iki tane küçültücü için titanyum konsantrasyonuna bağlı olarak kolonsal taneli bölgenin genişliği (Naglic vd.,2004).

Her iki tane küçültücü için tane boyutunun titanyum konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 3.18’de gösterilmiştir. Bu grafikten gözüktüğü üzere, tane boyutu, her iki tane küçültücüde de titanyum konsantrasyonu arttığında azalmaktadır. Tane boyutu, düşük titanyum konsantrasyonlarında Al-%5Ti-%1B ile daha hızlı düşmekte, yüksek titanyum konsantrasyonlarında ise (> 0.02 ağırlık % Ti) Al-%3Ti-%0.15C ile etkili tane küçültmesi meydana gelmektedir.



Şekil 3.18 Her iki tane küçültücü için tane boyutunun titanyum konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (Naglic vd.,2004).

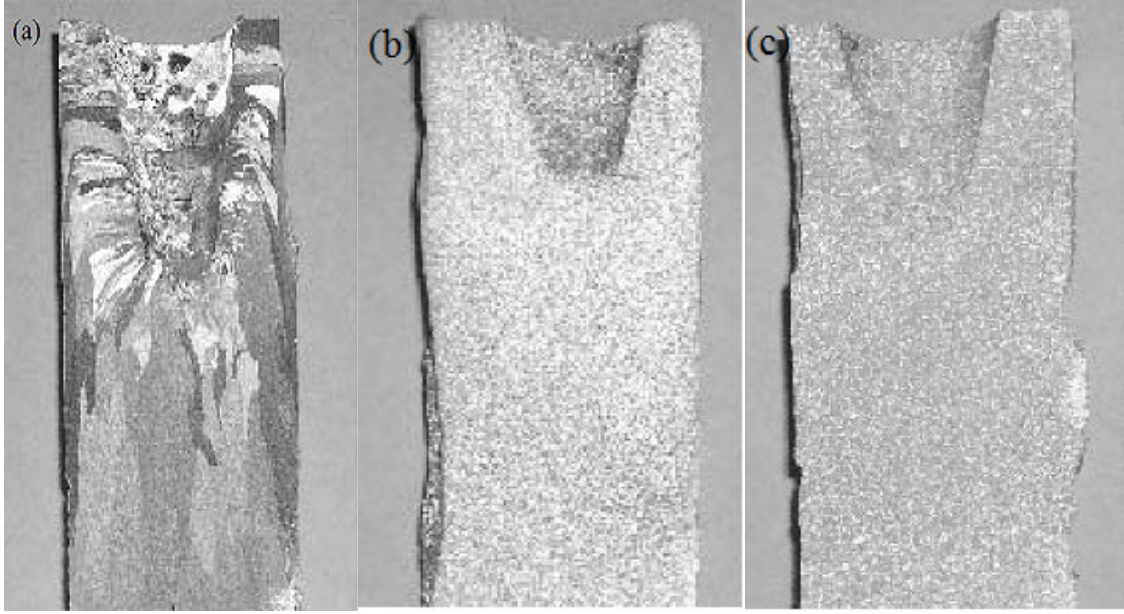
Tane boyutundaki farklılıklar Şekil 3.19’ da gösterilmiştir. Al-%5Ti-1B ilave edilen alüminyum, ağırlıkça %0.023 titanyum konsantrasyonunda, ağırlıkça %0.021 titanyum içeren Al-%3Ti-%0.15C’lu alüminyuma oranla daha düşük tane boyutuna sahip olmuştur (Naglic vd.,2004).



Şekil 3.19 (a) 0.023%Ti içeren Al-%5Ti-%1B tane küçültücülü Al (b) 0.045%Ti içeren Al-%5Ti-%1B tane küçültücülü Al (c) 0.021 %Ti içeren Al-%3Ti-%0.15 C tane küçültücülü Al (d) 0.049% Ti içeren Al-%3Ti-%0.15C tane küçültücülü Al (Naglic vd.,2004).

Bu çalışmanın sonucunda, en yüksek titanyum konsantrasyonu dışındaki durumlarda aynı değerdeki titanyum konsantrasyonlarında Al-%5Ti-%1B , kolonsal tanelerin gelişiminin engellenmesinde Al-%3-Ti-%0.15C' a göre çok daha etkilidir. Ancak bu etki yüksek titanyum ilavelerinde azalmaktadır. Al-%3-Ti-%0.15C'da böyle bir azalmaya rastlanmamıştır. Bu yüzden en yüksek titanyum konsantrasyonlarında Al-%3-Ti-%0.15C ile daha küçük boyutlu taneler elde edilmiştir. Bu iki tane küçültücü arasındaki davranış farklılıkları, çekirdeklenme mekanizmalarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Dupleks çekirdeklenme teorisi, yüksek miktarlardaki ilavelerde Al-%5-Ti-%1B'daki etki düşüşüne açıklık getirmektedir (Naglic vd.,2004). Yapılan başka bir çalışmada ise, yine aynı orandaki tane küçültücüler 6063 alüminyum alaşımında denenmiştir. Bu iki tane küçültücünün performansları Alcoa Cold Finger (ACF) testi ile incelenmiştir. Bu test sonucunda numuneler Tucker dağılayıcısı ile dağılmış ve sonuçlar incelendiğinde, Al-%3Ti-%0.15C tane küçültücü ilavesinde neredeyse tamamen eşeksiz bir yapı elde edilmiştir. Kg başına 2 gr kullanılan Al-%5Ti-%1B ile, 37μm-208μm boyutlu taneler elde edilirken, bu değer Al-%3Ti-%0.15C için 42μm-107μm olmuştur.

Şekil 3.20 'de Alcoa Cold Finger testi ile hazırlanan bu numunelerin makroyapıları gösterilmiştir (Moldovan ve Popescu,2004).



Şekil 3.20 Alcoa Cold Finger testi ile hazırlanan bu numunelerin makroyapıları (a) Tane küçültücü ilavesiz alüminyum (b) 2g/kg Al-%5Ti-%1B ilaveli numune (c) 2g/kg Al-%3Ti-%0.15C ilaveli numune (Moldovan ve Popescu, 2004).

4. ALÜMİNYUMDA TANE KÜÇÜLTME MEKANİZMALARI

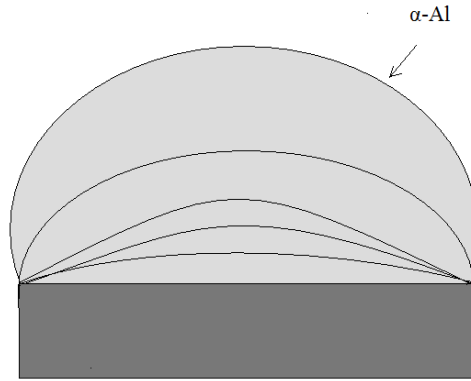
Tane küçültme konusuna verilen öneme ve bu alandaki bir çok çalışmaya karşın, tane küçültme mekanizması hala belirginlik kazanamamıştır. Ancak bu belirsizliğe rağmen tane küçültücü ilavesinden sonra alüminyum matriksin çözündüğü ve ergiyikte intermetalik partiküller oluşturduğu ve bu partiküllerin çekirdekleyici rolü gördüğü açıktır. (Babazadeh, 1999).

Prensipte, tane küçültme mekanizması oldukça basit gözükmemektedir. Öncelikle ergiyik içerisinde potansiyel çekirdeklenme alanları oluşturulmalı ve daha sonra ısı ve ergiyik döküm koşulları oluşturularak potansiyel çekirdeklenme alanlarının aktivasyonu sağlanmalıdır. Başka bir deyişle, çekirdeklenmiş tanelerin büyümesi çok hızlı olmamalıdır, aksi durumda hızlı tane büyümeleri ile çekirdeklenme alanları daralmaktadır. Tane küçültme işlemi Al-Ti ve Al-Ti-B ile incelendiğinde, bu durumun açıklanması zorlaşmaktadır. Bu tane küçültücülerin alüminyum alaşımlarına katıldığında alüminyum matriksin çözündüğü ve intermetalik partikülleri ergiyiğe kattığı konusunda görüş birliği vardır ancak hangi partiküllerin çözündüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ergiyikte oluşturduğu reaksiyonlar hala tartışma konusudur ve bir çok mekanizma tartışılmaktadır. Bu konuda kesin bir fikir birliği oluşturulamamıştır (Chandrashekar vd.,2007).

4.1 Tane Küçültme Teorileri

Tane küçültücülerle ilgili gerçekleştirilen en geniş kapsamlı çalışmalardan biri Cibula tarafından gerçekleştirilmiş ve onu F.A Crossley ile M.F Mondolfo izlemiştir. Daha sonraları bir çok teori tane küçültme mekanizması başlığı altında tartışılmıştır. Mark Easton ve David St John, bütün bu teorileri incelemiş ve “Çekirdekleyici Model” ile “Çözünen Model” olmak üzere iki bölüme ayırmışlardır. Çekirdekleyici model, çekirdeklenme alanındaki alüminyumun heterojen çekirdeklenmesi ile ilgiliyken, çözünen modeli tane küçültme prosesindeki çözünen elementlerin etkisini kapsamaktadır (Chandrashekar vd.,2007). Tane boyutunun belirlenmesinde çözünen elementlerin etkisinin, çekirdekleyici partiküller kadar önemli olduğu düşünülmektedir. Çözünen elementlerin ilavesiyle katı – sıvı ara yüzeyindeki difüzyon tabakasında bir alt soğuma meydana gelmektedir. Bu alt soğuma tane büyümesi hızını difüzyonu yavaşlatarak düşürmektedir. Buna ek olarak ara yüzeyin önünde daha yüksek miktarlarda çekirdeklenme oluşabilir çünkü ergiyikteki çekirdekleyiciler alt soğuma alanlarıyla aktif duruma geçebilmektedir. Alüminyum, kalsiyum ve silisyum gibi alaşım elementleri yüksek segregasyon kuvveti nedeniyle magnezyum alaşımlarında tane

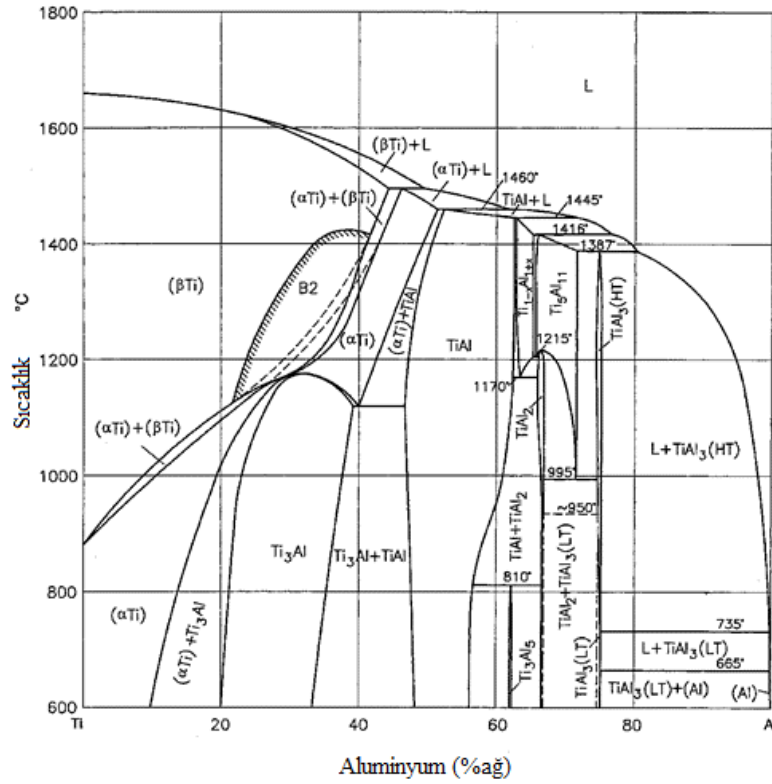
küçülmesine yol açmaktadır. Günümüzde karbon ilave miktarlarıyla ilgili tüm hipotezler Al_4C_3 gibi çekirdekleyici partiküllere yoğunlaşmıştır. Bu partiküllerin çekirdeklenme bölgeleri oluşturabileceği düşünülmektedir (Jin vd.,2003). Tane küçültme işlemi için katı fazın, çekirdekleyici partiküller üzerinde çekirdeklenmesi gerekmektedir. Alüminyum içerisindeki TiB_2 partikülleri incelendiğinde, α - Alüminyumun sadece partiküllerin (0001) yüzeylerinde çekirdeklendiği ve prizmatik yüzeylerde ıslatmanın gerçekleşmediği görülmüştür. Al-Ti-B tane küçültücülerdeki hekzagonal TiB_2 partikülleri yuvarlak diskler olarak kabul edilirse, bunlar üzerinde büyüyen α - Alüminyumun geometrisi Şekil 4.1'deki gibi şematik olarak gösterilebilir (Quested ve Greer, 2004).



Şekil 4.1 Hekzagonal TiB_2 partikülleri üzerinde büyüyen α -alüminyum geometrisi (Quested ve Greer, 2004).

Alüminyum ergiyiği içerisindeki Al_4C_3 ve TiC fazlarının kararlılığı, bu fazların dönüşüm serbest enerjilerine bağlıdır. Bu yüzden Al-Ti-C üçlü sisteminde oluşabilecek reaksiyonlar ve sıcaklığın fonksiyonu olarak dönüşüm serbest enerjilerinin belirlenmesi gerekmektedir. Şekil 4.2' de Al-Ti-C üçlü denge diyagramı gösterilmiştir (Kerti, 1998).

Şekil 4.3' de Al-Ti alaşıma ait denge diyagramı gösterilmiştir (Kerti, 1998).



Şekil 4.3 Al-Ti denge diyagramı [Kerti, 1998].

4.1.1 Çekirdekleyici Modeli

Tane küçültme işlemi, alüminyum tanelerinin büyüme prosesi ve çekirdeklenmesi ile direkt olarak ilişkilendirilmektedir. Bu olay Volmer ve Weber'in çekirdeklenme fikirlerine dayanmaktadır. Teori homojen ve heterojen çekirdeklenmeyi kapsamaktadır. Katılaşmakta olan saf bir metalde çekirdeklenmenin oluşabilmesi için gerekli kritik çap,

$$r^* = \frac{-2\gamma_{sl}L}{\Delta G_v} \quad (4.1)$$

Serbest enerji bariyeri ise,

$$\Delta G_{\text{homojen}} = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3\Delta G_v^2} \quad (4.2)$$

İle açıklanmaktadır. Bu eşitliklerde γ_{sl} , J/m² cinsinden, katı- sıvı arayüzeyinin arayüzey enerjisini göstermektedir. ΔG_v , katılaşma için gerekli enerjidir ve eşitlik 4.3' te gösterilmiştir.

$$\Delta T \Delta S = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m} \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte “ ΔT ” Kelvin cinsinden likidüs sıcaklığının altındaki alt soğuma değeri, “ ΔS ” ise $J/K/m^3$ cinsinden sıvıdan katı faza geçiş için entropi değeridir. “ ΔH_f ” ; katılaşma entalpisi, “ T_m ” ise ergime derecesidir.

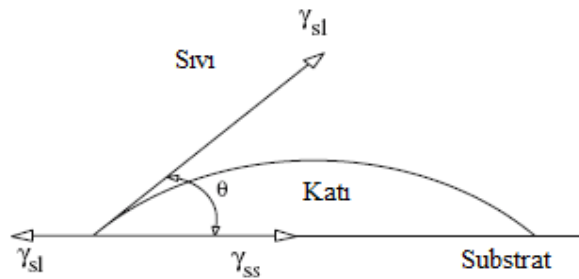
Eğer katının embriosu kritik yarıçaptan daha büyük bir değere sahip ise bu embrio çekirdek olma şansını yakalamaktadır. Heterojen çekirdeklenmede kritik çekirdek boyutu,

$$r = \frac{-2\gamma_{sl}}{\Delta G_v} \quad (4.4)$$

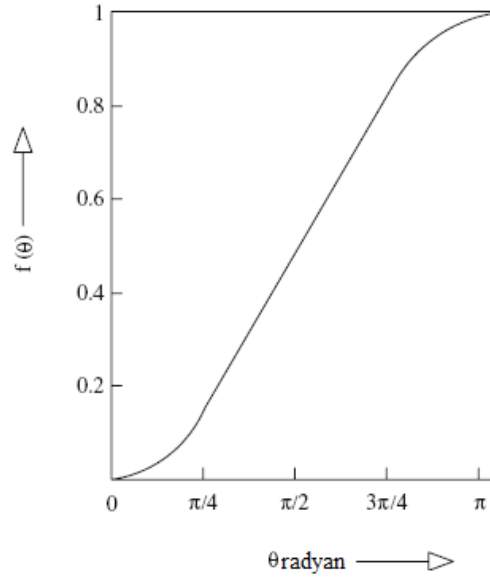
olmaktadır. Eşitlik (4.1) ve (4.3) homojen ve heterojen çekirdeklenme için özdeştir. Serbest enerji bariyeri,

$$\Delta G_{\text{heterojen}} = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3\Delta G_v^2} f(\Theta) \quad (4.5)$$

İle gösterilir. Burada $f(\Theta)$, temas açısının fonksiyonudur. “ Θ ” açısı çekirdeklenmenin olduğu substrat üzerindedir. Şekil 4.4 sıvı içerisinde, substrat üzerinde katı çekirdeklenmesini göstermektedir. Şekil 4.5 ise $f(\Theta)$ ’nın Θ ile değişimini göstermektedir. $f(\Theta)$ değeri her zaman ≤ 1 olduğundan, heterojen çekirdeklenme için gerekli kritik serbest enerji değeri her zaman homojen çekirdeklenme değerinden küçük ya da eşittir. Ancak potansiyel heterojen substratların Θ açısı sıfıra yakın olanlar olduğu da açıktır (Chandrashekar vd.,2007).



Şekil 4.4 Yüzey gerilim kuvveti, temas açısı ve substrat üzerinde katı oluşumunun şematik gösterimi (Chandrashekar vd.,2007).



Şekil 4.5 $(2-3\cos \Theta + \cos^3 \Theta) / 4$ durumunda $f(\Theta)$ 'nın Θ 'ya göre değişim grafiği (Chandrashekar vd.,2007).

Eşitlik 4.5 ise $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ cinsinden heterojen çekirdeklenme oranını göstermektedir.

$$I_{\text{heterojen}}^v = 10^{18} N_v^p \exp \left[\frac{-16\pi\gamma^3 S f(\Theta)}{3K_B \Delta S^2 \Delta T^2} \right] \quad (4.6)$$

Bu formülde , K_B ; Boltzman Sabiti (J/K), N_v^p ; çekirdek sayısı/ m^3 ve $I_{\text{heterojen}}^v$ ise, heterojen çekirdeklenme oranı/ $\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ' i ifade etmektedir. Bunlara ek olarak eğer temas açısı sıfıra yakın ise çekirdeklenme için ısılatılabilirlik artmakta ve buna bağlı olarak çekirdeklenme oranı da artmaktadır.

Çekirdeklenme oluşuktan sonra meydana gelen çekirdek büyümesi nadiren düzelmesel olmaktadır. Çözünen madde ara yüzeyden atıldığında yapısal alt soğuma oluşmakta ve bu a eşitlik 4.6 ile açıklanmaktadır.

$$\frac{Gl}{R} \geq \frac{-ml C_o (1-k)}{kD_l} \quad (4.7)$$

Bu eşitlikte Gl katı – sıvı ara yüzeyindeki sıvının ısı gradyanı (K/m), R faz diyagramının büyüme oranı (K/ağ%), C_o , sıvıdaki alaşım kompozisyonu, k katı – sıvı ayrılma kat sayısı ve D_l ise sıvı içerisindeki çözünen maddenin difüzyon kat sayısıdır.

Normalde döküm işleminde kolonsal tane ve merkezde eşeksenli taneler oluşmaktadır. Kolonsal dendritler, kübik sistemde $[100]$ yönünde büyürken, büyüme yönü ısı akış yönüne

paralel olmamaktadır. Eş eksenli dendritler, ısı akışıyla aynı yönde büyümekte, bu taneler dendrit kollarının ergimesiyle oluşmaktadır (Chandrashekar vd.,2007).

4.1.2 Çözünen Modeli

Bu teori, Johnsson tarafından önerilmiştir ve çekirdeklenmenin borür ya da diğer partiküllerde oluştuğunu savunmaktadır. Bu teoriye göre hem segregasyon elementleri hem de çekirdekleyici partiküllerin ilavesi, tane küçültme işleminde etkili olmakta ve GRF (büyüme engelleme faktörü) devreye girmektedir. Yapılan çalışmalarda TiB_2 partiküllerinin iyi bir çekirdekleyici olduğu ortaya çıkmıştır. Çözünen maddeler, dendrit büyümesini engellemekte ve arayüzeyin önünde alt soğuma alanları oluşturmaktadır. Bu alt soğuma bölgeleri çekirdeklenmeyi kolaylaştırmaktadır. Titanyum vb. çözünen elementler aşılایıcı/ergiyik arayüzeyine segrege olmakta ve dendritlerin büyümesini engelleyerek sıvı – katı arayüzeyinde oluşan alt soğumayı etkilemektedir.

Katılaşma sırasında elementlerin segregasyon kuvveti büyüme engelleme faktörü (GRF) ile tanımlanmaktadır. GRF , $mC_o(k-1)$ ile tanımlanır. Burada “m”; sıvı gradyanı, “ C_o ” ; yığılan kompozisyonu, “k” ise katı sıvı arasındaki ayrım katsayısıdır. En bilinen alaşım elementlerine ait değerler Çizelge 4.1 ‘ de gösterilmiştir (Chandrashekar vd.,2007).

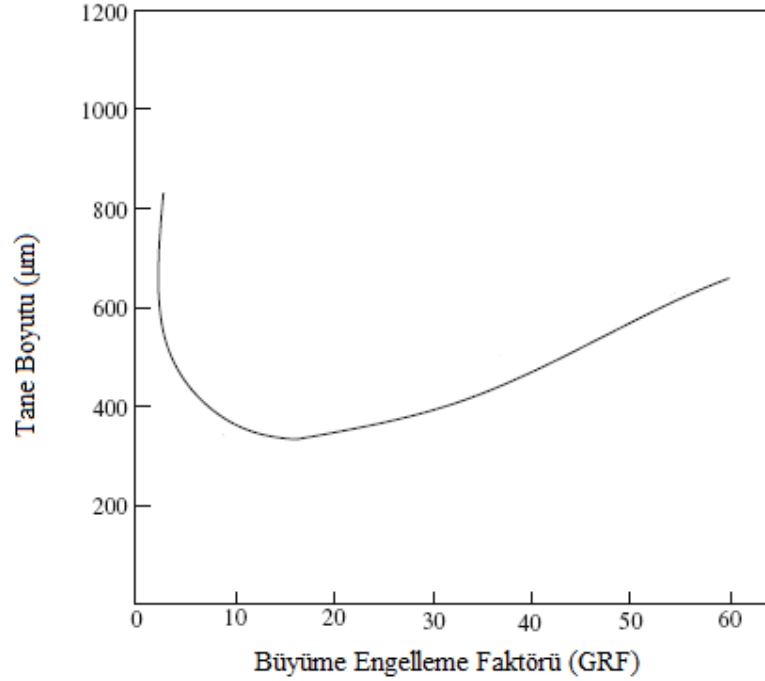
Çizelge 4.1 Alüminyumdaki bazı elementlerin segregasyon kuvvetleri (Chandrashekar vd.,2007).

Element	k_i	m_i	$(k_i-1)m$	Maks. Konsantrasyon (ağ%)	Reaksiyon Türü
Ti	9	30.7	245.6	0.15	Peritektik
Ta	2.5	70.0	105.0	0.10	Peritektik
V	4.0	10.0	30.0	0.1	Peritektik
Hf	2.4	8.0	11.2	0.5	Peritektik
Mo	2.5	5.0	7.5	0.1	Peritektik
Zr	2.5	4.5	6.8	0.11	Peritektik
Nb	1.5	13.3	6.6	0.15	Peritektik
Si	0.11	-6.6	5.9	12.6	Ötektik
Cr	2.0	-3.5	3.5	0.4	Peritektik
Ni	0.007	-3.3	3.3	6.0	Ötektik
Mg	0.51	-6.2	3.0	3.4	Ötektik
Fe	0.02	-3.0	2.9	1.8	Ötektik
Cu	0.17	-3.4	2.8	33.2	Ötektik
Mn	0.94	-1.6	0.1	1.9	Ötektik

GRF değeri alaşımlar için $\sum m_i C_o (k_i - 1)$ ile tanımlanmaktadır. Büyüme oranı bu değer ile ters orantılıdır. Li, titanyum ilavelerinde meydana gelen tane küçülmelerinin titanyumun çözün element olmasına bağlamıştır. Titanyumun çözün element olarak yüksek segregasyon kabiliyeti, büyüyen ara yüzeyde alt soğuma alanlarına sebep olmakta ve bu durumda çekirdeklenme başlamaktadır. Döküm alaşımlarının tane küçültme işlemi dövme alaşımlarına göre daha zordur. Bunun sebebi olarak silisyum gibi yüksek alaşım element miktarları gösterilmektedir.

Ti, Si, Fe 'nin çözün element olarak etkisi Johnson ve Backerud tarafından da incelenmiş ve bu

elementlerin dendritlerin büyüme oranını azalttığı gözlemlenmiştir. Splittle ve Sadli Al-%5Ti-%1B ile benzer deneyler gerçekleştirmiş ve GRF değerlerindeki artış ile tane boyutunun belirgin olarak düştüğünü tespit etmiştir. Şekil 4.6 tane boyutunun GRF'ye bağlı olarak değişimini göstermektedir (Chandrashekar vd.,2007).



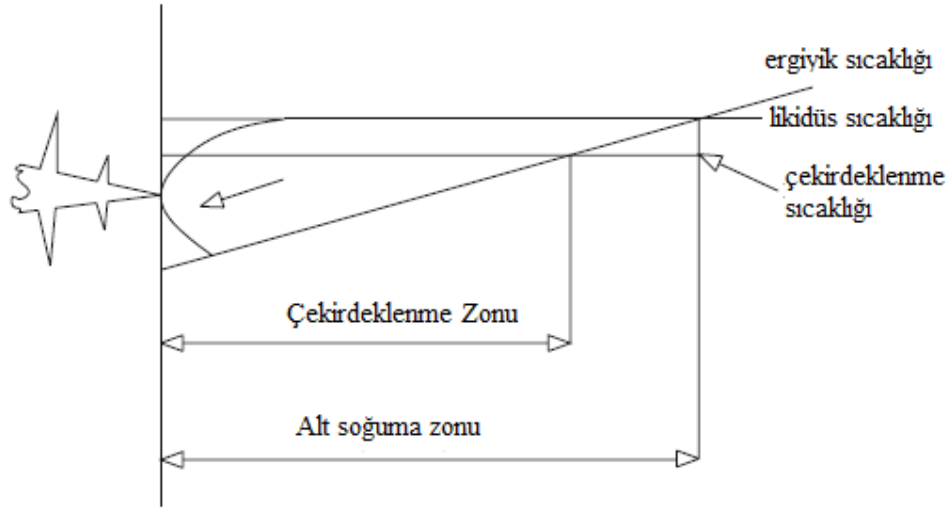
Şekil 4.6. Tane Boyutunun GRF'ye bağlı olarak değişimi (Chandrashekar vd.,2007).

Grafikten gözüktüğü üzere tane boyutunda ilk aşamada belirgin bir düşüş gerçekleşmekte, GRF değeri 20'yi geçtiğinde tane boyutu tekrar artmaya başlamaktadır. Çözünen olarak silisyumun etkisi ağırlıkça %3' lerde başlarken, optimum tane küçültme için titanyum değeri ağırlıkça %0.1 olmaktadır.

Johnsson ve Backerud'a göre taneler, dendritlerin büyüme mekanizmasındaki değişiklik nedeniyle tekrar büyüme göstermektedir. Düşük GRF değerlerinde çözünen, dendritin büyümesini yavaşlatmaktadır. Bunun nedeni ara yüzey önündeki çözünen difüzyonudur. Ancak yüksek konsantrasyonlarda dendritler sıvıya doğru büyüyen sivri uçlar oluşturmakta ve çözünen etkisi kalmamaktadır. Splittle'ın çalışmasında Al-Zn sisteminde daha fazla çözünen ilavesinde de tane boyutunda bir artış gözlemlenmemiştir. Çözünen, GRF 50 değerine kadar ilave edilmiştir. Bu durum Johnsson'un Al-Si alaşımından çok farklıdır. Çözünen etkisi sisteme göre oldukça belirgin değişimler göstermektedir.

Easton ve St Johnn Al-2Si ve Al-0.05%Ti'de TiB_2 ilavesi ile aynı oranda tane küçülmesi meydana geldiğini göstermişlerdir. Al-2Si ve Al-0.05%Ti aynı GRF değerlerine sahiptir.

Özetle, çözünen etkisi Şekil 4.7 'de gösterilmiştir. Çözünen için GRF büyük ise, alt soğuma alanı da büyük olmaktadır. Eğer çekirdekleyici partiküller yeterli miktarlarda ise (AlB_2 , TiB_2 vb.) çok düşük tane boyutu elde edilmektedir (Chandrashekar vd.,2007).



Şekil 4.7 Çekirdeklenmenin oluşabileceği alan ile, büyüyen dendrit önündeki alt soğuma bölgelerini gösteren diyagram. Bu alanın büyüklüğü çekirdekleyici potansiyeline göre değişmekte, titanyum varlığında alt soğuma bölgeleri genişlemektedir (Chandrashekar vd.,2007).

4.1.3 Diğer Teoriler

4.1.3.1 Faz Diyagram Teorisi

Bu teori peritektik ya da faz diyagram teorisi olarak adlandırılmış ve çalışmalar 1951 yılında başlamıştır. Teori, Al-Ti alaşımları için makul sayılmaktadır (Babazadeh, 1999). Çekirdekleyici partikül olarak Al_3Ti kabul edilmiştir. Bor ilavelerinde (ağ %0.15 Ti) olan peritektik kompozisyonun daha düşük seviyelere indiği iddia edilmektedir. Marcantonio ve Mondolfo'ya göre bu değer %0.005 tir. Bu durum Al_3Ti düşük titanyum miktarlarında bile kararlı yapmaktadır (Kashyap ve Chandrashekar,2001). Ancak bu durumun borun etkisinin açıklanmasında kabul edilebilir bir etkisi yoktur. Bu teori bor varlığının peritektik noktayı alüminyum tarafına ötelediğini varsaymaktadır. Ancak Al-Ti-B faz diyagramına göre bu mümkün gözükmemektedir (Babazadeh, 1999).

4.1.3.2 Kaba Peritektik Teorisi

Bu teori 1990'lı yılların başında oldukça popüler olmuş ve Vader, Noordegraaf (1989) ile, Backerud (1991) tarafından öne sürülmüştür. Teoride Al_3Ti fazının TiB_2 'ye göre daha etkili bir çekirdekleyici olduğu öne sürülmektedir. Bundan da ötesi, teori borürlerin , Al_3Ti fazının çözünme oranını nasıl yavaşlattığını da açıklamaya çalışmaktadır. Al-Ti-B tane küçültücüler, alüminyum ergiyiğe katıldığında daha güçlü çekirdekçikler daha uzun süre aktif kalmaktadır. Bu teoride borürlerin alüminyum içeren fazların dışını bir kabuk şeklinde kapladığı ve difüzyon hızını yavaşlattığı iddia edilmektedir. Alüminyum içeren fazlar çözündüğünde, borür tabaka içinde bir sıvı hücresi oluşmakta ve bu peritektik kompozisyonlardaki reaksiyonlar α -alüminyum oluşturur. Büyüme de burada gerçekleşmektedir. Bu teori deneyler ile örtüşmektedir ancak, Johnsson (1993) tarafından bir çok karşı kanıt tespit edilmiştir (Kashyap ve Chandrashekar,2001).

4.1.3.3 Hiperçekirdeklenme Teorisi

Bu teori, Jones (1985) tarafından önerilmiştir. Teorinin bu şekilde adlandırılmasının sebebi, çok düşük miktarlarda ve oransız olarak kullanılan titanyum ve borun alüminyum tane boyutunda etkili olmasıdır. Jones'a göre ergiyik kararlı bir şekilde ergiyik- aşılmalı arayüzeyine segregasyon olmakta ve koşullar sağlandığında kararlı kristaller oluşabilmektedir. Bu kristaller α -alüminyumun alt soğuma olmadan büyümesini sağlamaktadır. Bu teorinin en büyük eksikliği, deneysel kanıtının olmamasıdır (Kashyap ve Chandrashekar,2001).

4.1.3.4 Çift Çekirdeklenme Teorisi

Tüm mekanizmalar içerisinde çift çekirdeklenme teorisi en yeni teori olarak dikkat çekmektedir. İlk olarak Mohanty ve Guzman tarafından önerilmiş, daha sonra Schumacher ve Greer tarafından geliştirilmiştir. Mohanty (1995) farklı titanyum konsantrasyonlarında oluşturulan sentetik TiB_2 partiküllerini alüminyum ergiyiğe ilave etmiştir. Titanyumun peritektik üstü kompozisyonlarında Al_3Ti fazının TiB_2 partikülleri üzerinde bulunduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Al_3Ti fazında α -alüminyum tespit edilmiştir. Schumacher ve Greer Al-Ti-B tane küçültücüyü $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ kompozisyonuna katmış, ve borürlerin Al_3Ti tabakası tarafından çevrelendiği gözlemlenmiştir. Çift çekirdeklenme teorisi ile ilgili büyük bir problem Johnsson ve Backerud tarafından tespit edilmiştir. Yapılan çekirdeklenme ve büyüme sıcaklığı ölçümlerinde peritektik altı kompozisyonlarda çekirdeklenme sıcaklığının Al-Ti likidüs eğrisini takip ettiği gözlemlenmiştir. Çift çekirdeklenme teorisi bu durumu açıklayamamaktadır (Kashyap ve Chandrashekar,2001).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada elementel karbon 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, sanayide yoğun bir şekilde kullanılan ticari Al-%5Ti-%1B ve Al-%3Ti-%0.15C ile karşılaştırılmış, en etkili Al-Ti-C tane küçültücünün tespit edilmesi amaçlanmıştır.

5.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneylerin Al-Ti-C tane küçültücü üretim aşamasında saf alüminyum olarak, Seydişehir Eti Alüminyum'dan tedarik edilen ticari saf (AA 1080) alüminyum, titanyum olarak Al-%10Ti alaşımı kullanılmıştır. Karbon olarak ise tane boyutu 10 – 20 µm olan Elftex Cabot karbon tozu kullanılmıştır. Ticari saf alüminyum (AA 1080) aynı zamanda performans deneylerinde de kullanılmıştır. AA 1080 ve Al-%10 Ti alaşımının kimyasal içerikleri Çizelge 5.1 ve 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Deneylerde 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

Çizelge 5.2 Deneylerde kullanılan Al-%10Ti alaşımının kimyasal içeriği.

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

* Firmadan gelen analiz sonuçları

** İstanbul Teknik Üniversitesi analiz sonuçları

Ergitme işlemi iç çapı 6cm , uzunluğu 15 cm olan grafit potalarda gerçekleştirilmiştir. Döküm deneyleri sırasında pota ve karıştırıcılardan geçecek kalıntıların (emprüte) engellenmesi amacıyla grafit pota ve grafit çubuk karıştırıcılar bor nitrür ile kaplanmıştır. Bor nitrür ile kaplanmış grafit pota Şekil 5.1' de gösterilmiştir. 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 numuneler %1,0 HF, %1,5 HCl, %2,5 HNO₃ ve %95,0 oranında

H₂O içeren “Keller” ayracı kullanılarak dağlanmıştır.



Şekil 5.1 Ergitme deneylerinde kullanılan bor nitrür kaplı grafit pota.

5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde, külçe olarak tedarik edilen ticari saf alüminyum ve Al-%10Ti alaşımlarının kesiminde şerit testere kullanılmıştır. Tane küçültücü bileşiminin ayarlanması aşamasında, karbon tozu ağırlığının ölçümünde hassas terazi kullanılmıştır. Deneylerin ergitme aşamasında kullanılan Reterm marka induksiyon fırını Şekil 5.2’ de görülmektedir.



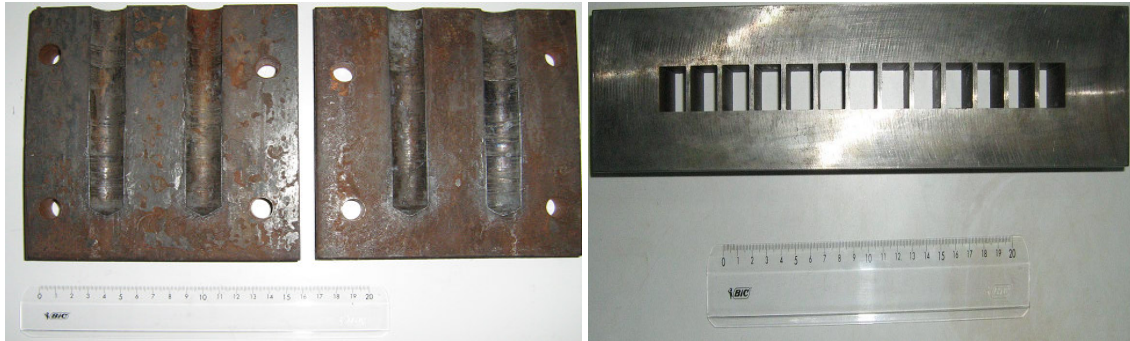
Şekil 5.2 Ergitme deneylerinde kullanılan induksiyon fırını.

Ergitme işlemi bor nitrür kaplı grafit pota kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ergiyik metale ilave edilen elementel karbona, Şekil 5.3’ de gösterilen Binder markalı etüv fırınında nem giderme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 5.3 Karbon ön ısıtmasında kullanılan etüv.

Döküm işlemi farklı tipte metal kalıplar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalıplar Şekil 5.4’ de gösterilmiştir. Tane küçültücü numunelerin üretiminde dereceli kalıp kullanılırken, performans numunelerin dökümü kokil kalıba gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ölçümlerinde Grafit kılıflı NiCr-Ni ve SiC kılıflı PtRh-Pt termokupl kullanılmıştır. Metalografik incelemeler için numuneler Metacome T255/300 numune kesme cihazında kesilmiş, Buehler Metaserv markalı zımpara ve parlatma cihazları ile metalografik olarak hazırlanmıştır.



Şekil 5.4 Ergitme deneylerinde kullanılan döküm kalıpları.

Mikroyapı incelemeleri için Şekil 5.5’ teki JEOL JSM 5410 LV ve JEOL JSM 7000F markalı tarama elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Performans numunelerinin makro görüntüleri CANON dijital fotoğraf makinesi ile alınmıştır.



Şekil 5.5 JEOL JSM 5410LV Tarama elektron mikroskobu (SEM)

5.3 Deneylerin Yapılışı

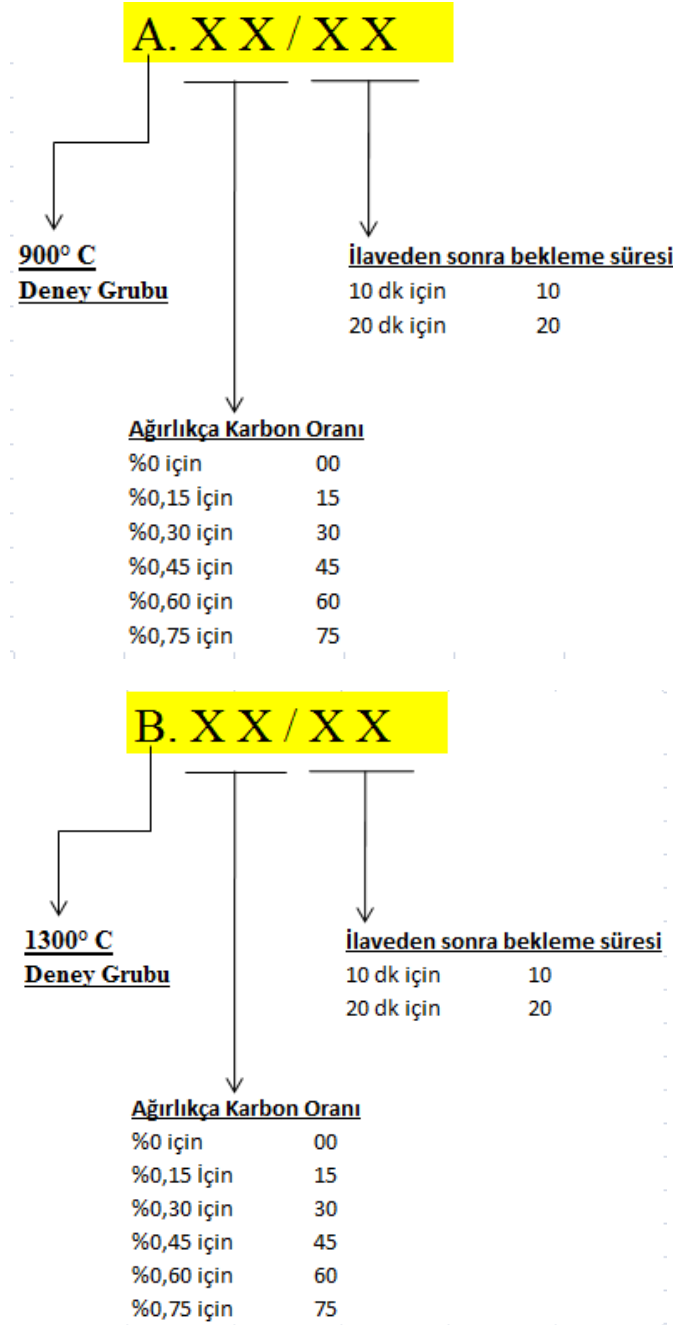
5.3.1 Tane Küçültücülerin Üretimi

Tane küçültücülerin üretim aşamasında titanyum oranı tüm tane küçültücüler için ağırlıkça %3 olarak sabit tutulmuş, karbon ise Çizelge 5.3'te verildiği gibi ağırlıkça farklı oranlarda katılmıştır. Numuneler döküm sıcaklığı 900°C ve 1300°C olmak üzere iki farklı koşulda üretilmişlerdir. Deneylerde, ticari saf alüminyum (AA1080) ile Al-%10 Ti alaşımı birlikte ergitilerek, ergiyik kompozisyonunun ağırlıkça %3 titanyum içermesi sağlanmıştır. Tane küçültücü üretimi deney koşulları ve tane küçültücü kompozisyonları Çizelge 5.3 ve 5.4' te gösterilmiştir.

Birinci grup deneylerde ergiyik sıcaklığı 900°C 'a ulaştığında, önceden folyoya sarılan ve etüvde 200°C'da 1 saat nem giderme işlemi uygulanan elementel karbon ilave edilmiştir. İlaveden sonra karbonun ergiyik içerisinde homojen dağılımının sağlanması amacıyla bor nitrür kaplı grafit çubuk ile 5 dakikalık manuel karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi ve sonrasında sıcaklık 900°C 'da sabitlenmiş ve karıştırma işleminden sonraki 10. ve 20. dakikada 200°C'a ön ısıtılmış dereceli kalıba döküm işlemleri yapılarak, aynı kompozisyona ait ergiyikten iki farklı numune elde edilmiştir.

İkinci grup deneylerde, aynı kompozisyonu içeren tane küçültücüler diğer tüm parametreler sabit tutularak, karbon ilavesi ve döküm sıcaklığı 1300°C olacak şekilde üretilmişlerdir. Her iki grupta üretilen numuneler, zımparalama ve parlatma işlemlerinden geçerek metalografik olarak hazırlanmış ve tarama elektron mikroskobu (SEM) ile incelenerek mikroyapısal karakterizasyonu yapılmıştır.

Üretilen numuneler; deney grubuna, içerdiği karbon oranına ve ilaveden sonra bekleme süresine göre adlandırılmıştır. 900°C deney grubuna ait numuneler “A”, 1300°C deney grubuna ait numuneler “B” olarak gruplandırılmıştır. Şekil 5.6’da numune adlandırması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.6 Numune adlandırılmasının şematik olarak gösterimi.

Örnek olarak 900°C’da üretilen Al-%3Ti-%0.30C tane küçültücüler bekleme süresine göre iki farklı numune olarak, A.30/10 ve A.30/20 şeklinde adlandırılmıştır.

Çizelge 5.3 Birinci grup tane küçültücü üretimi deney koşulları.

Numune Adı	Kompozisyonu	Karbon İlave Sıcaklığı (°C)	İlaveden Sonra Bekleme Süresi (dk)	Döküm Sıcaklığı (°C)
A.00/10	Al-%3Ti	900	10	900
A.00/20	Al-%3Ti	900	20	900
A.15/10	Al-%3Ti-%0,15C	900	10	900
A.15/20	Al-%3Ti-%0,15C	900	20	900
A.30/10	Al-%3Ti-%0,30C	900	10	900
A.30/20	Al-%3Ti-%0,30C	900	20	900
A.45/10	Al-%3Ti-%0,45C	900	10	900
A.45/20	Al-%3Ti-%0,45C	900	20	900
A.60/10	Al-%3Ti-%0,60C	900	10	900
A.60/20	Al-%3Ti-%0,60C	900	20	900
A.75/10	Al-%3Ti-%0,75C	900	10	900
A.75/20	Al-%3Ti-%0,75C	900	20	900

Çizelge 5.4 İkinci grup tane küçültücü üretimi deney koşulları.

Numune Adı	Kompozisyonu	Karbon İlave Sıcaklığı (°C)	İlaveden Sonra Bekleme Süresi (dk)	Döküm Sıcaklığı (°C)
B.00/10	Al-%3Ti	1300	10	1300
B.00/20	Al-%3Ti	1300	20	1300
B.15/10	Al-%3Ti-%0,15C	1300	10	1300
B.15/20	Al-%3Ti-%0,15C	1300	20	1300
B.30/10	Al-%3Ti-%0,30C	1300	10	1300
B.30/20	Al-%3Ti-%0,30C	1300	20	1300
B.45/10	Al-%3Ti-%0,45C	1300	10	1300
B.45/20	Al-%3Ti-%0,45C	1300	20	1300
B.60/10	Al-%3Ti-%0,60C	1300	10	1300
B.60/20	Al-%3Ti-%0,60C	1300	20	1300
B.75/10	Al-%3Ti-%0,75C	1300	10	1300
B.75/20	Al-%3Ti-%0,75C	1300	20	1300

5.3.2 Tane Boyutu Karşılaştırma Numunelerinin Üretimi

Üretilen tane küçültücüler, ticari saf alüminyum (AA 1080) da kullanılmış ve literatür ile performans karşılaştırması yapılmıştır. 250 gr ağırlığındaki ticari saf alüminyum, bor nitrür kaplı grafit potada ergitilmiştir. Ergiyik sıcaklığı 750°C 'a ulaştığında, 2,5 gram ağırlığındaki tane küçültücüler ilave edilmiştir. İlaveden sonra ergiyik sıcaklığı 750°C'da sabitlenmiş 2 dakika süre ile manuel olarak karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemi sona erdiğinde ergiyik sabit sıcaklıkta (750°C) 3 dakika bekletilmiş, 200°C'da 1 saat ön ısıtma yapılan kokil kalıba döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Tane küçültücü performans deneylerinde kullanılan tane küçültücüler ve kompozisyonları Çizelge 5.5' te verilmiştir.

Çizelge 5.5 Tane küçültücü performans deneylerinde kullanılan tane küçültücüler ve kompozisyonları

Performans Numune Adı	Kullanılan Tane Küçültücü Numune	Kullanılan Tane Küçültücünün Kompozisyonu	Kullanılan Tane Küçültücü Üretim Sıcaklığı (°C)
PA.00/10	A.00/10	Al%3Ti	900
PA.00/20	A.00/20	Al%3Ti	900
PB.00/10	B.00/10	Al%3Ti	1300
PB.00/20	B.00/20	Al%3Ti	1300
PA.15/10	A.15/10	Al%3Ti-%0,15C	900
PA.15/20	A.15/20	Al%3Ti-%0,15C	900
PB.15/10	B.15/10	Al%3Ti-%0,15C	1300
PB.15/20	B.15/20	Al%3Ti-%0,15C	1300
PA.30/10	A.30/10	Al%3Ti-%0,30C	900
PA.30/20	A.30/20	Al%3Ti-%0,30C	900
PB.30/10	B.30/10	Al%3Ti-%0,30C	1300
PB.30/20	B.30/20	Al%3Ti-%0,30C	1300
PA.45/10	A.45/10	Al%3Ti-%0,45C	900
PA.45/20	A.45/20	Al%3Ti-%0,45C	900
PB.45/10	B.45/10	Al%3Ti-%0,45C	1300
PB.45/20	B.45/20	Al%3Ti-%0,45C	1300
PA.60/10	A.60/10	Al%3Ti-%0,60C	900
PA.60/20	A.60/20	Al%3Ti-%0,60C	900
PB.60/10	B.60/10	Al%3Ti-%0,60C	1300
PB.60/20	B.60/20	Al%3Ti-%0,60C	1300
PA.75/10	A.75/10	Al%3Ti-%0,75C	900
PA.75/20	A.75/20	Al%3Ti-%0,75C	900
PB.75/10	B.75/10	Al%3Ti-%0,75C	1300
PB.75/20	B.75/20	Al%3Ti-%0,75C	1300

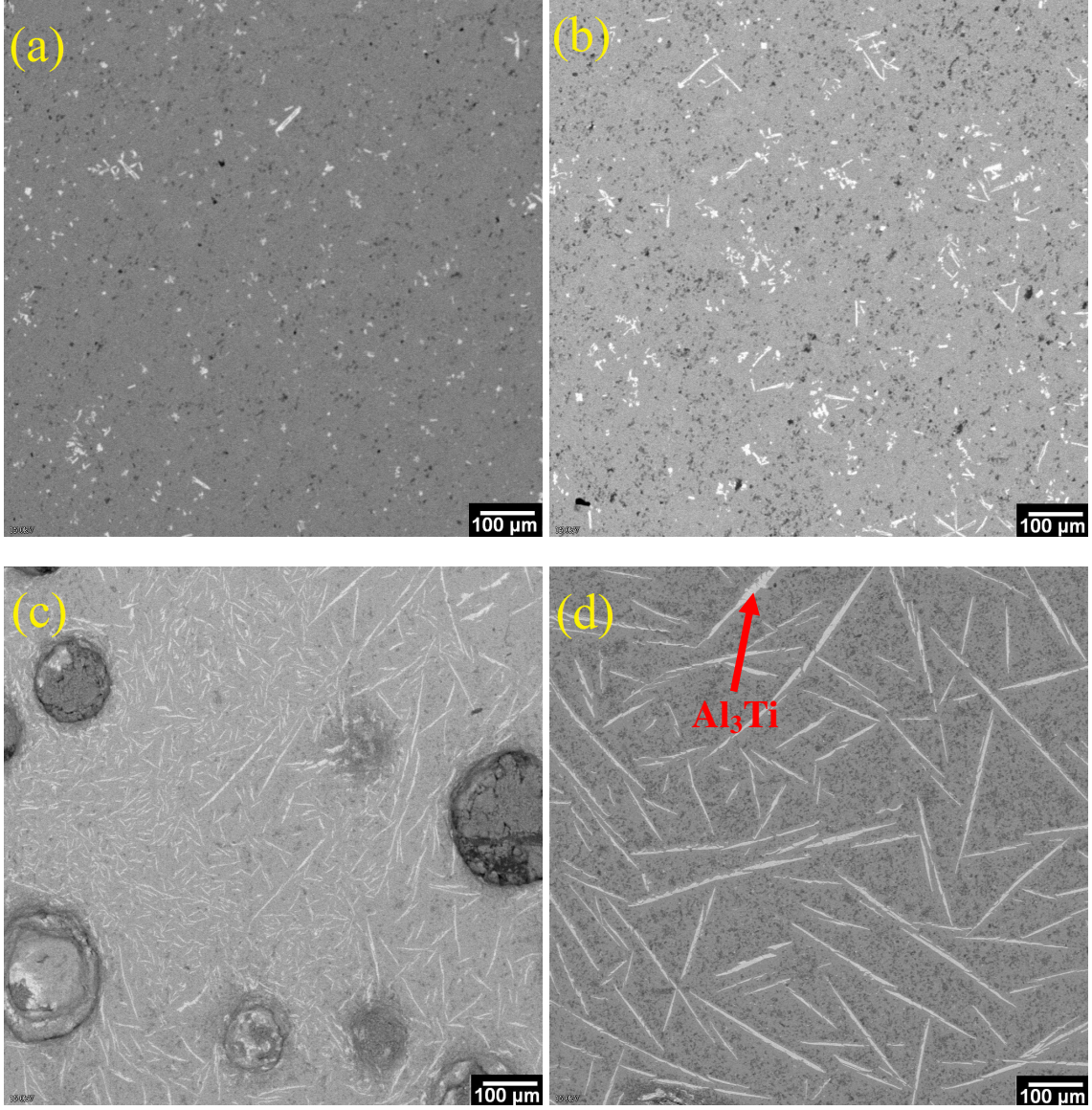
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

6.1 Tane Küçültücülerin Üretimi

Bu çalışmada, Al-Ti-C tane küçültücüler indüksiyon ocağı kullanılarak üretilmiş ve tane küçültücülerin performansları incelenmiştir. Karbon ilavesi, kompozisyonu ağırlıkça Al-%3Ti olacak şekilde sabitlenmiş olan ergiyik Al-Ti alaşımına yapılmıştır. Üretilen tüm tane küçültücüler mikroyapısal olarak SEM mikroskobunda incelenmiş ve karakterize edilmiştir. Fazların dağılımı, morfolojisi ve çeşitliliği deney koşullarına göre farklılık göstermektedir.

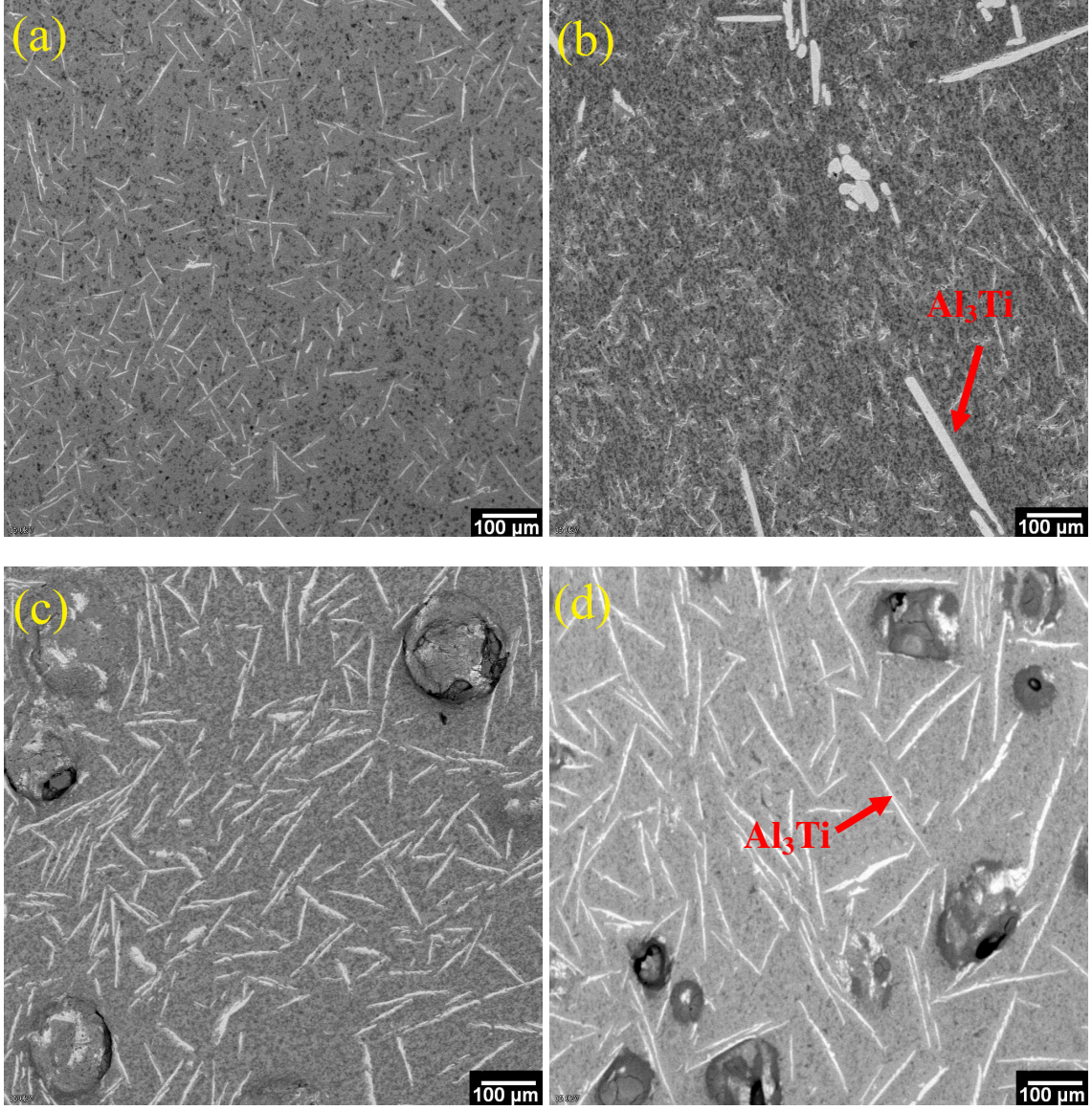
Üretilen tane küçültücülerin BEI modundaki SEM mikroyapı görüntüleri, Şekil 6.1, 6.2, 6.3,6.4,6.5, 6.6’da görülmektedir.

Şekil 6.1’ de Al-%3Ti kompozisyonlu A.00/10, A.00/20, B.00/10 ve B.00/20 numunelerin BEI modundaki tarama elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri gösterilmiştir.



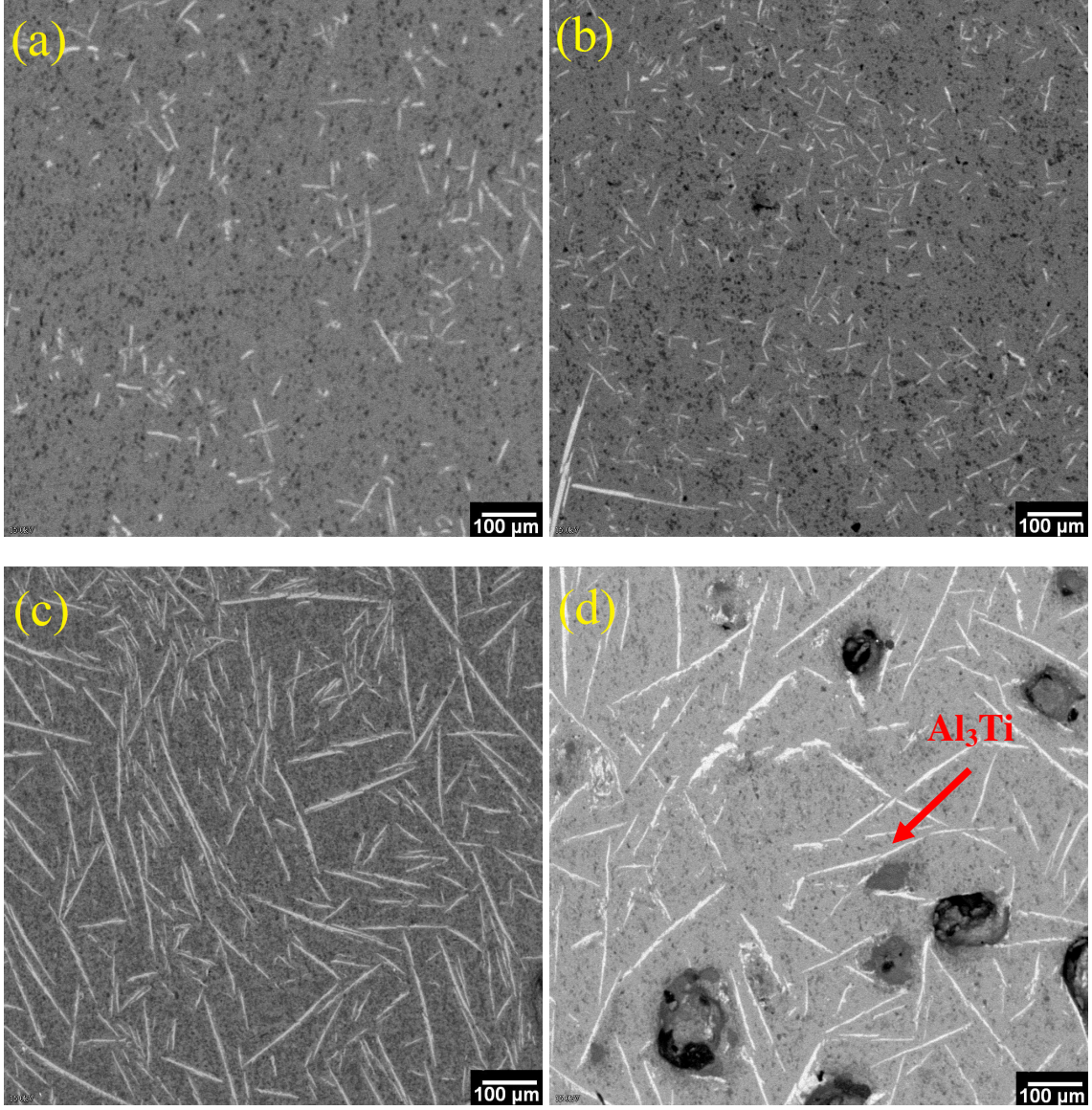
Şekil 6.1 Al%3Ti numunelerine ait BEI modundaki SEM görüntüleri (a) A.00/10 (b) A.00/20 (c) B.00/10 (d) B.00/20 numuneleri.

Al-%3Ti-%0.15C kompozisyonlu A.15/10, A.15/20, B.15/10 ve B.15/20 numunelerin BEI modundaki tarama elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 6.2’ de gösterilmiştir.



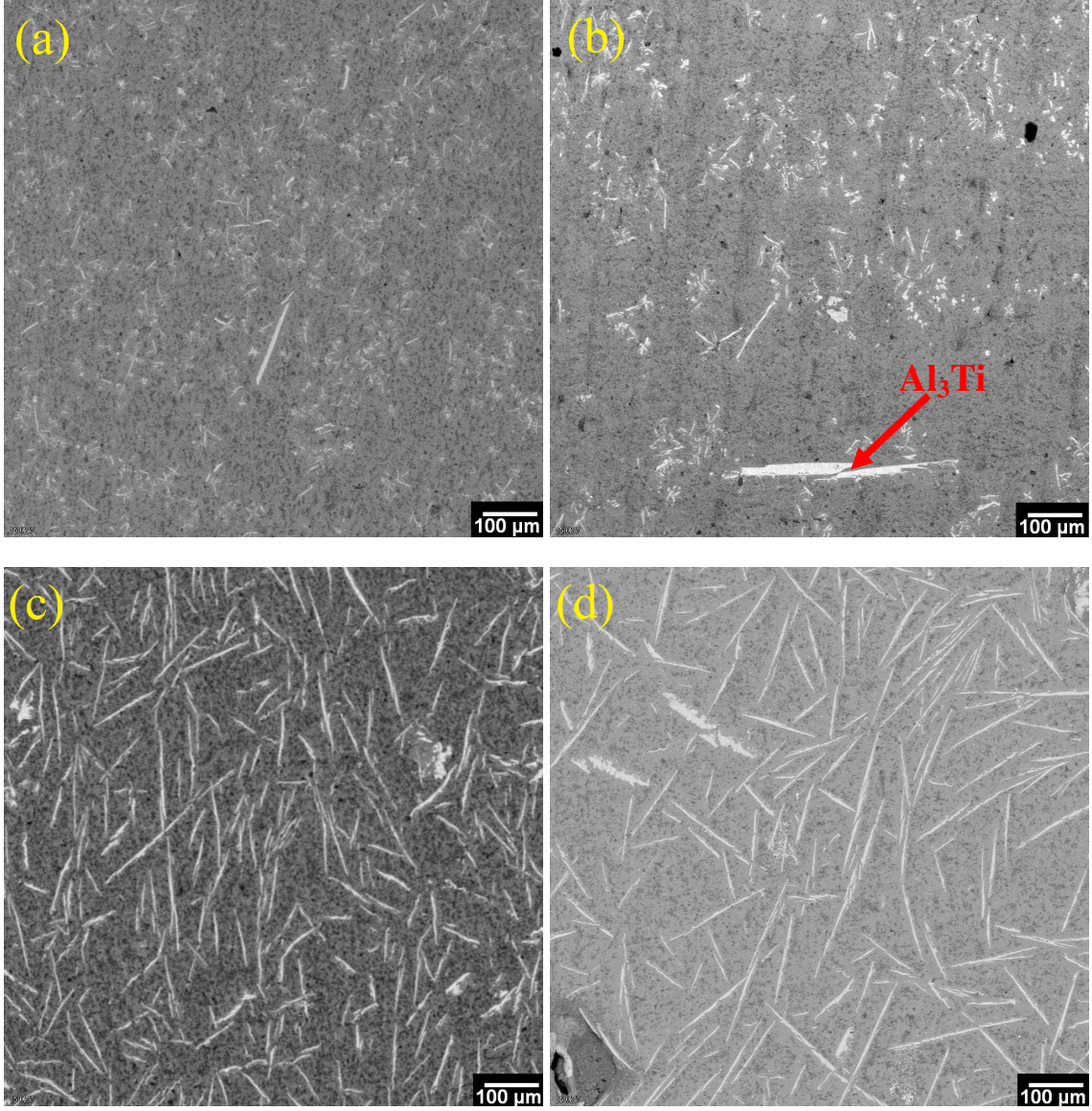
Şekil 6.2 Al%3Ti-%0,15C numunelerine ait BEI modundaki SEM görüntüleri (a) A.15/10 (b) A.15/20 (c) B.15/10 (d) B.15/20 numuneleri.

Şekil 6.3, Al-%3Ti-%0,30C içeren A.30/10, A.30/20, B.30/10, B.30/20 numaralı numunelerin BEI modundaki SEM görüntülerini içermektedir.



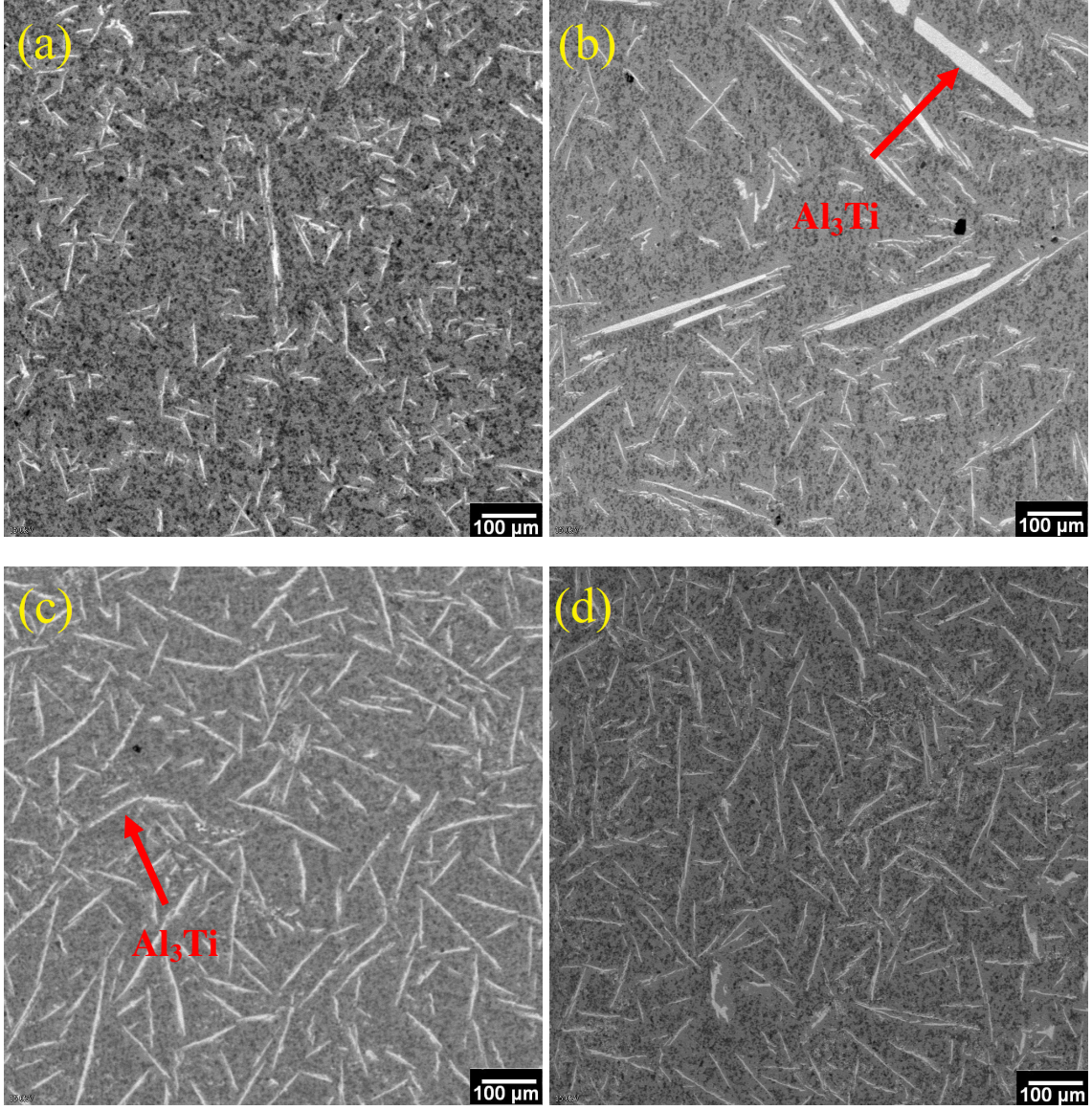
Şekil 6.3 Al-%3Ti-%0,30C içeren (a) A.30/10, (b) A.30/20, (c) B.30/10, (d) B.30/20 numaralı numunelerin BEI modundaki SEM görüntüleri

Al-%3Ti-%0,45C içeren A.45/10, A.45/20, B.45/10 ve B.45/20 numunelerinin BEI modundaki SEM görüntüleri Şekil 6.4 ile gösterilmiştir



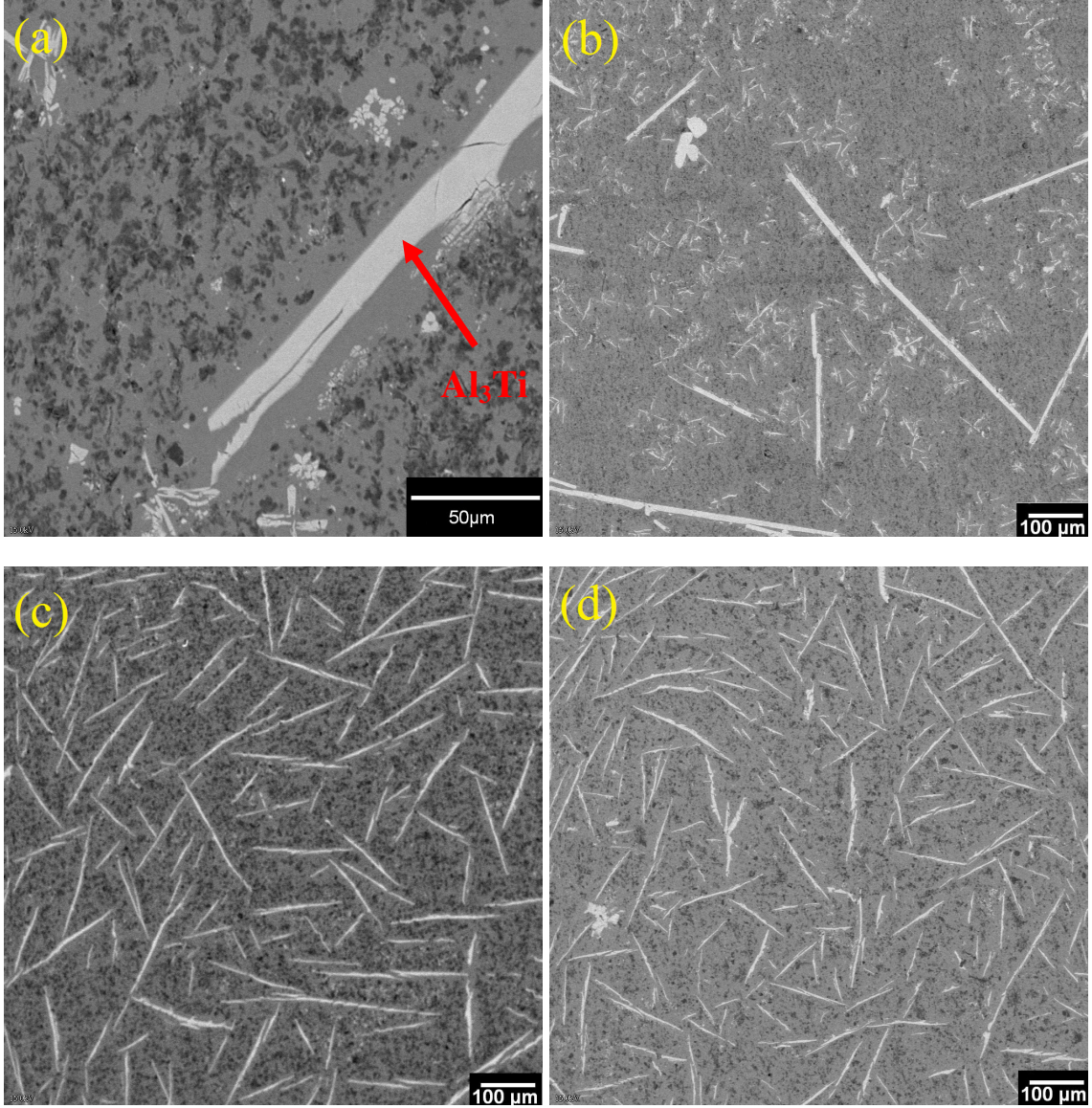
Şekil 6.4 Al-%3Ti-%0,45C içeren (a) A.45/10, (b) A.45/20, (c) B.45/10 ve (d) B.45/20 numunelerinin BEI modundaki SEM görüntüleri

Şekil 6.5, Al-%3Ti-%0,60C kompozisyonlu A.60/10, A.60/20, B.60/10, B.60/20 numunelerinin BEI modunda alınmış SEM mikroyapı görüntülerini içermektedir.



Şekil 6.5 Al-%3Ti-%0,60C kompozisyonlu (a) A.60/10, (b) A.60/20, (c) B.60/10, (d) B.60/20 numunelerinin BEI modunda alınmış SEM mikroyapı görüntüleri

Al-%3Ti-%0,75C kompozisyonuna ait A.75/10, A.75/20, B.75/10, B.75/20 numunelerine ait SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.6' da gruplandırılmıştır.

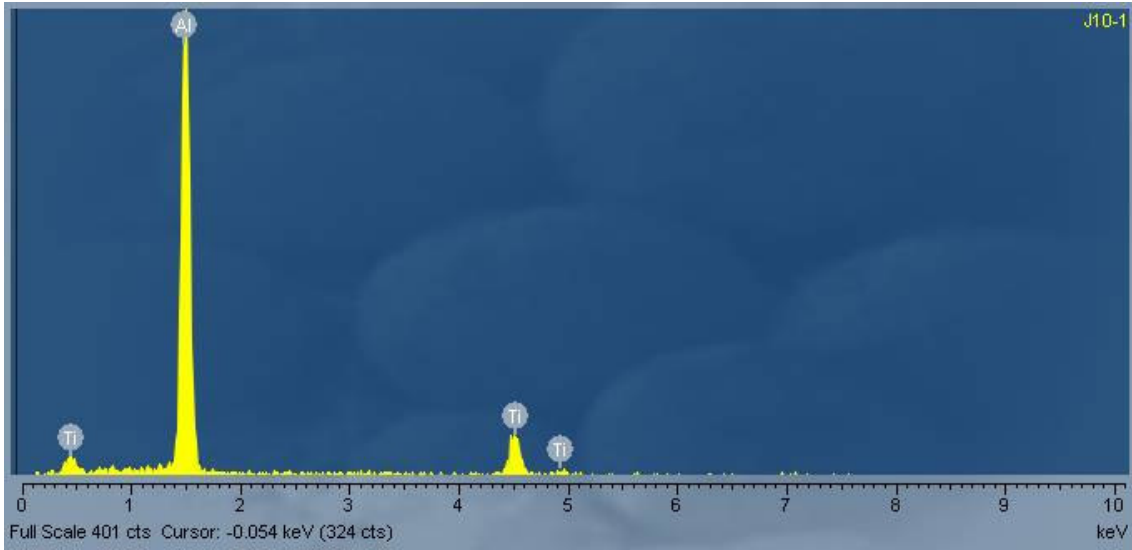


Şekil 6.6 Al-%3Ti-%0,75C kompozisyonuna ait A.75/10, A.75/20, B.75/10, B.75/20 numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri.

Şekil 6.7’de B.30/10 numunesine ait BEI modundaki SEM görüntüsü, Şekil 6.8’ de ise bu görüntüdeki Al_3Ti fazından alınan noktasal EDS analizi gösterilmiştir.



Şekil 6.7 B.30/10 numunesine ait BEI modundaki SEM görüntüsü.



Şekil 6.8 Şekil 6.7 B.30/10 numunesine ait BEI modundaki SEM görüntüsündeki, Al_3Ti fazından alınan noktasal EDS analizi.

Görüntüler incelendiğinde Al_3Ti fazı, 900°C deney koşullarında üretilen 1. grup numunelerde, 1300°C deney koşullarında üretilen 2. grup numunelere göre göreceli olarak az miktarda tespit edilmiştir. 900°C’de üretilen tane küçültücülerdeki Al_3Ti fazı kolonsal bir morfolojiye sahipken, 1300°C’da üretilimi gerçekleştirilen numunelerdeki Al_3Ti fazı iğnesel bir morfolojiye sahip olmuş ve tüm yapıda yaygın bir şekilde gözlemlenmiştir. Ding vd. (2007) çalışmasında, göreceli olarak düşük boyuttaki Al_3Ti fazı oluşumunu düşük üretim sıcaklıklarına bağlamıştır.

Literatürde, Al_3Ti fazının alüminyum ile düşük arayüzey enerjisine sahip olduğu ve etkili bir çekirdekleyici görevi gördüğü belirtilmiştir. Üretim yöntemine göre Al_3Ti fazının üç farklı morfolojide olduğu, yüksek sıcaklıktan hızlı soğumanın iğnesel morfoloji, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen üretimin kalın-kısa morfolojiye sahip Al_3Ti fazına sebep olduğu gösterilmiştir. Buna ek olarak, iğnesel morfolojideki Al_3Ti fazının daha uzun süreli bir tane küçültme etkisinin olduğu tespit edilmiştir (Babazadeh,1999). Yine bir başka çalışmada, Al_3Ti fazının morfolojisinin ve boyutunun ergime sıcaklığı ve bekleme süresi gibi parametrelerle farklılık gösterdiği belirtilmiştir (Xiangfa vd., 2002).

Kandalova (2001) çalışmasında, alüminyumda tane küçültme prosesinin etkinliğinde heterojen çekirdeklenme alanı oluşturan Al_3Ti fazının önemine değinmiş, bu fazın boyut ve morfoloji kontrolünün tane küçültme performansına etkisini vurgulamıştır.

Şekil 6.1-6.6’ da gösterilen mikroyapılar incelendiğinde, Al_3Ti fazının morfolojisinin sıcaklığa bağlı olarak iğnesel bir morfolojiye dönüştüğü açıkça gözlemlenmektedir.

Bir diğer önemli faz TiC incelendiğinde , TiC partiküllerinin heterojen çekirdeklenme alanı oluşturan kuvvetli bir çekirdekleyici olduğu belirtilmiştir (Moldovan ve Popescu, 2004).

Ding vd (2007) çalışmalarında TiC fazının tane küçültmedeki önemine dikkat çekmişler ve bu fazın oluşumunda gerçekleşebilecek reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlemişlerdir,



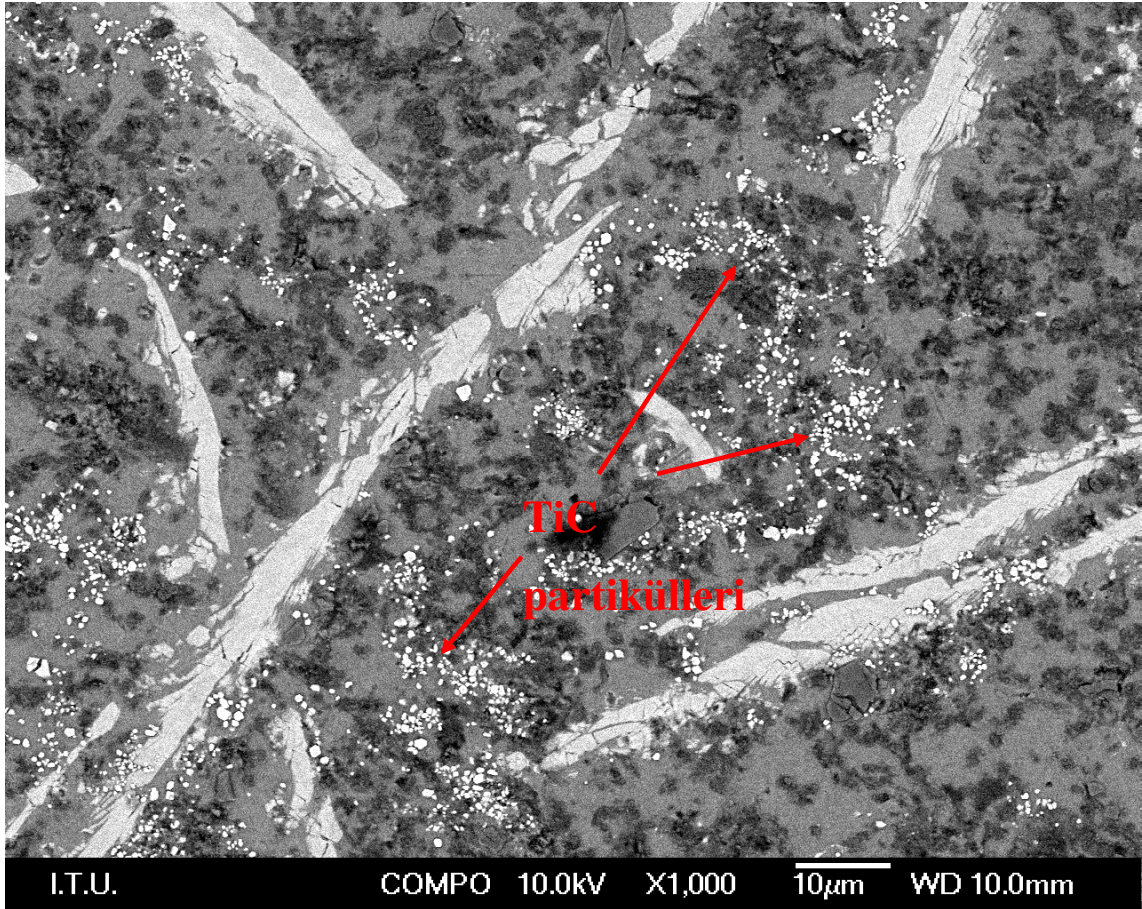
Burada, Ti ve C ‘un çözünen olduğunu, Al_4C_3 fazının ergiyikte oluştuğunu ve karbonun ergiyikteki çözünebilirliğinin çok düşük olması sebebi ile reaksiyon 6.2’ nin sınırlı olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Kennedy ve Wang çalışmalarında, reaksiyon 6.3' ün 890°C civarlarında oluştuğu ve



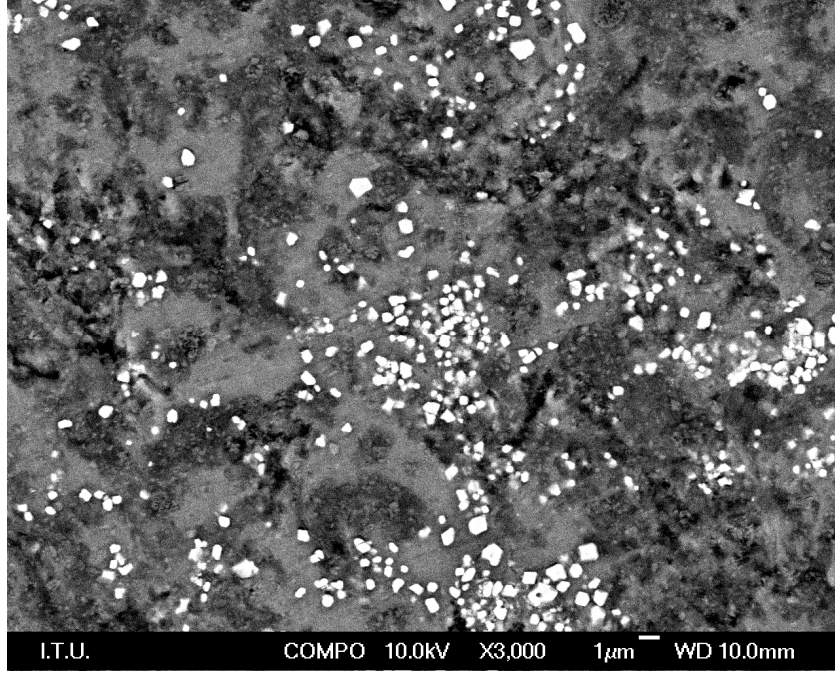
reaksiyonunun 705°C'da gerçekleştiğini, ancak reaksiyon 6.1'deki, Ti ve C ' un etkili bir şekilde reaksiyona girmesi için 1100°C ve üstü sıcaklıklara ihtiyaç olduğunu belirtmişlerdir (Ding vd., 2007b). Buna ek olarak, Kerti (1998) çalışmasında, Al-Ti sıvısında çözünmüş ya da katı durumdaki karbonun, çözünmüş durumdaki titanyum ile reaksiyona girerek TiC fazını oluşturduğunu ve ergiyik sıcaklığının Al₃Ti fazının tamamen çözünmesine imkan veren sıcaklıklara kadar yükseltilmesi gerekliliğini belirtmiştir. Bir başka çalışmada da TiC fazının oluşumunu sağlayan in-situ reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için 1200°C üzeri sıcaklığa ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir (Kennedy vd.,2000).

Bu sebeplerden dolayı 2. Grup numunelerin üretiminde karbon ilavesi ve döküm işlemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilerek, TiC fazının oluşumu amaçlanmıştır. Şekil 6.9'da B.60/10 numunesine ait BEI modunda alınmış SEM görüntüsü gösterilmiştir.



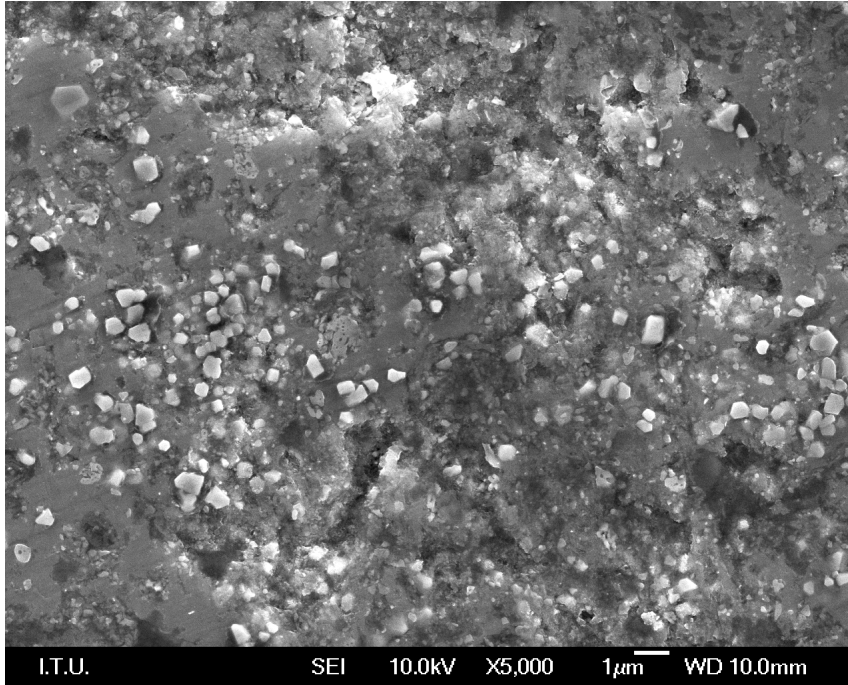
Şekil 6.9 B.60/10 numunesine ait BEI modunda alınmış SEM görüntüsü.

Şekil 6.10 B.75/10 numunesine ait BEI modundaki SEM görüntüsüdür.



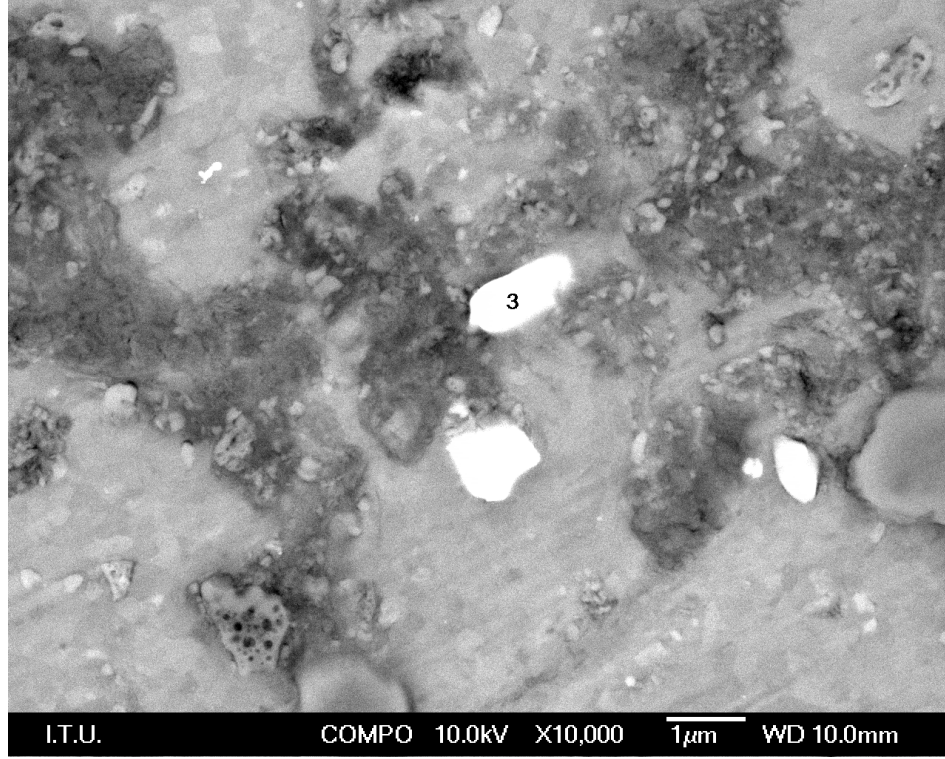
Şekil 6.10 B.75/10 numunesine ait BEI modundaki SEM görüntüsü.

B.75/10 numunesine ait SEI modundaki SEM görüntüsü ise Şekil 6.11’de gösterilmiştir.

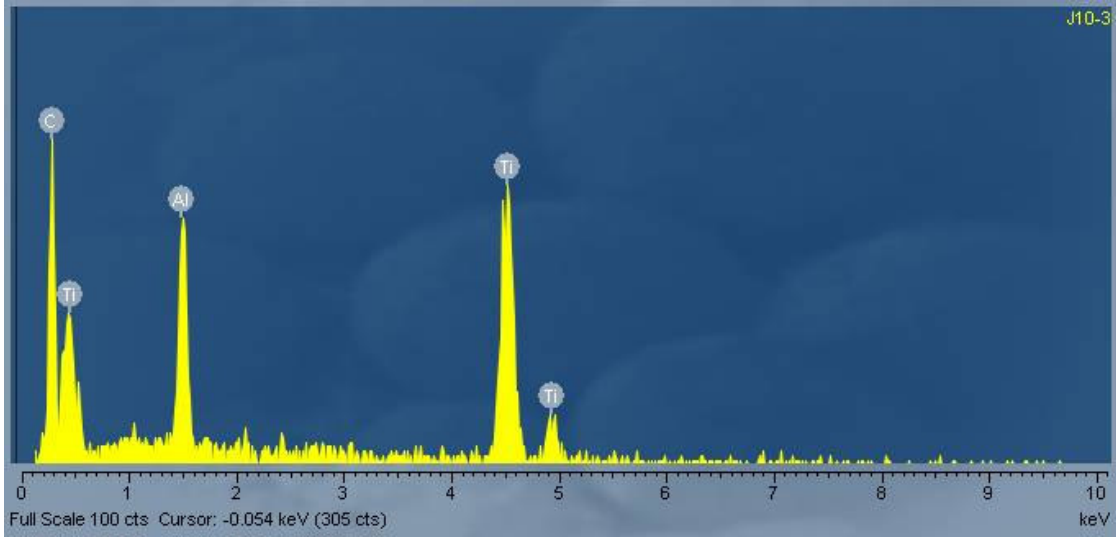


Şekil 6.11 B.75/10 numunesine ait SEI modundaki SEM görüntüsü.

B.30/10 numunesine ait Şekil 6.12 ‘ de gösterilen BEI modundaki SEM görüntüsünden alınan noktasal analizde Ti ve C elementleri tespit edilmiş ve Şekil 6.13 ‘ te gösterilmiştir.

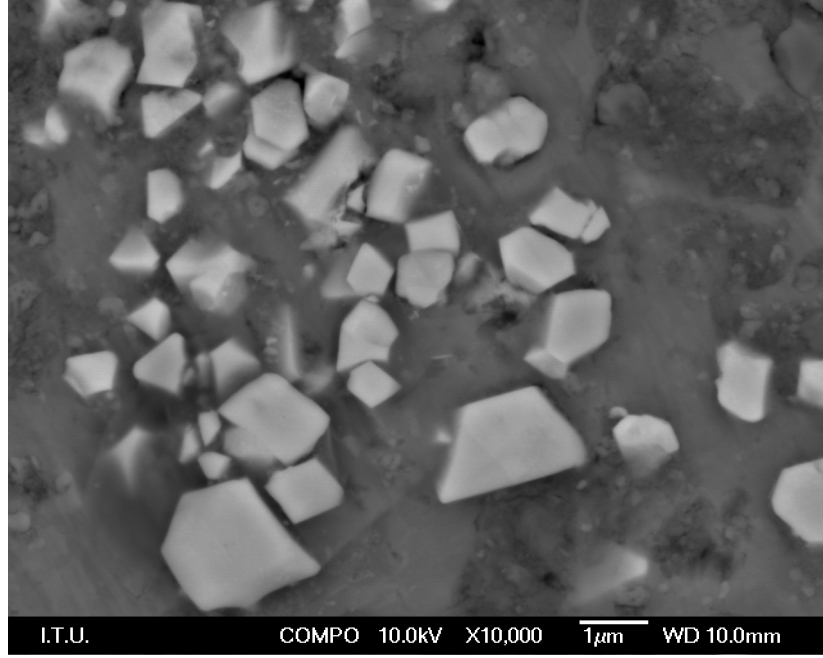


Şekil 6.12 B.30/10 numunesine ait BEI modundaki SEM görüntüsü.

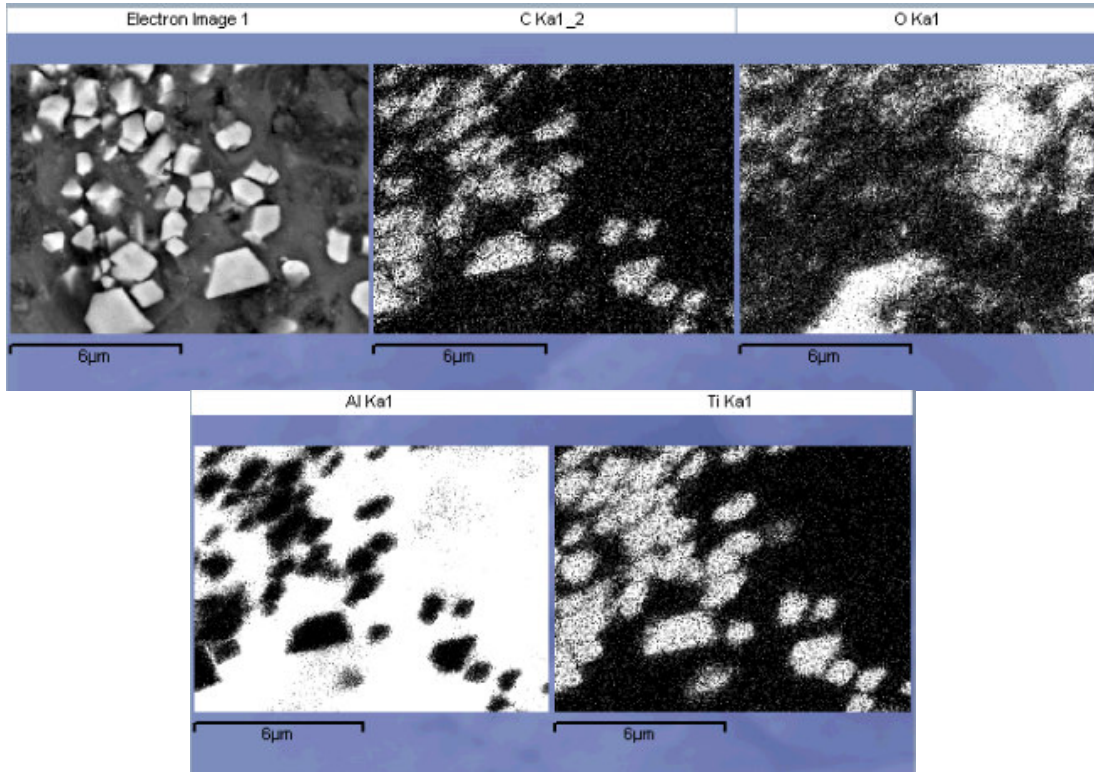


Şekil 6.13 B.30/10 numunesine ait noktasal analiz sonuçları.

Şekil 6.14 ‘ te ise B.45/10 numunesine ait element haritasının elde edildiği BEI modundaki SEM görüntüsü , Şekil 6.15 ‘ te ise bu görüntüye ait element haritası gösterilmiştir.



Şekil 6.14 B.45/10 numunesine ait element haritasının elde edildiği BEI modundaki SEM görüntüsü.



Şekil 6.15 B.45/10 Numunesine ait element haritası.

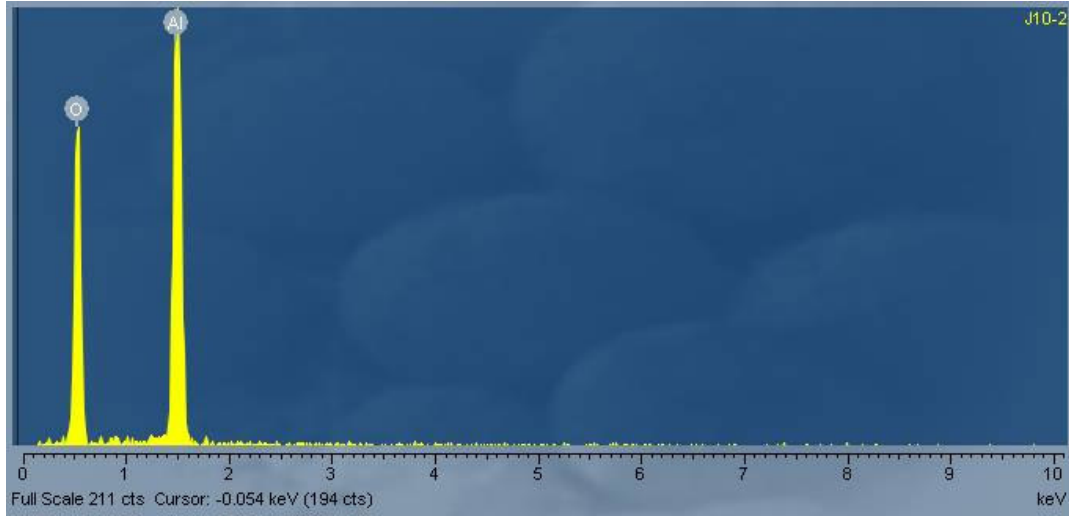
900°C - 1000°C arası sıcaklıklarda oluşan reaksiyonlar ile öncelikli olarak Al_4C_3 fazının oluştuğunu ve çözülmüş titanyumun bu faz ile reaksiyona girerek TiC oluşturduğu vurgulanmıştır. Bu şekilde oluşan TiC fazı ile Al_4C_4 fazı arasındaki ısılatılabilirliğin, Ti ile C arasındaki ısılatılabilirlikten daha fazla olduğu düşünülmektedir (Ding vd., 2007b).

Mikroyapılar incelendiğinde, TiC fazı özellikle 1300°C' da üretimi gerçekleştirilen numunelerde tespit edilmiştir. Bu durum, TiC partiküllerinin oluşumunda yüksek sıcaklık gereksinimini doğrulamaktadır. Bu fazın dağılımına bakıldığında, TiC partiküllerinin yapıda homojen bir şekilde dağılım göstermediği, genellikle Al_3Ti fazlarına yakın bölgelerde kümeleştiği görülmektedir. TiC oluşumunda, Al_3Ti fazından çözünen Ti elementinin, ergiyikte bulunan C ile reaksiyona girmesi bu durumun sebebi olarak düşünülmektedir.

Numunelerde ayrıca Al_3Ti , TiC ve Al fazlarına ilave olarak Oksijen elementi içeren partiküller tespit edilmiştir. Bu tespiti ait B.30/10 numunesinden alınan SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 6.17 ve 6.18'de görülmektedir.



Şekil 6.16 B.30/10 numunesinden alınan SEM görüntüsü.



Şekil 6.17 B.30/10 numunesinden alınan noktasal EDS analizi.

Buna benzer durum Ding vd. (2007) 'nin çalışmasında gözlemlenmiş ve Oksijen elementinin yapıya numune hazırlama aşamasında geçtiğini varsayarak bu fazın oluşumunu aşağıdaki reaksiyonla açıklamışlardır.



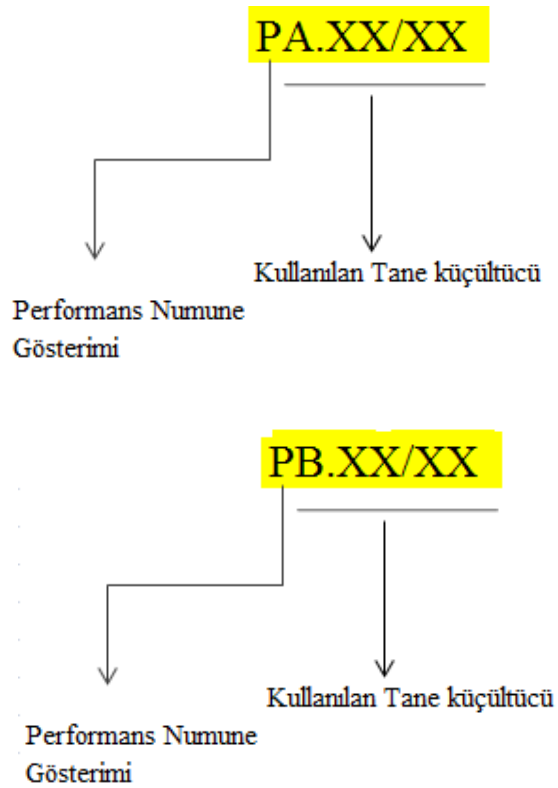
Ancak Ding (2007)' nin çalışmasından farklı olarak bu çalışmada, oksijen içeren fazlarda karbona rastlanılmamış, noktasal analizlerde yalnız Al ve Oksijen tespit edilmiştir.

TiC fazının oluşumundan sonraki aşamalar yine aynı çalışmada incelenmiş, ve TiC partiküllerinin oluşumundan sonra sıcaklık artışı ile morfoloji ve faz dağılımının değişim göstermesinin oldukça zor olduğuna dikkat çekilmiştir.

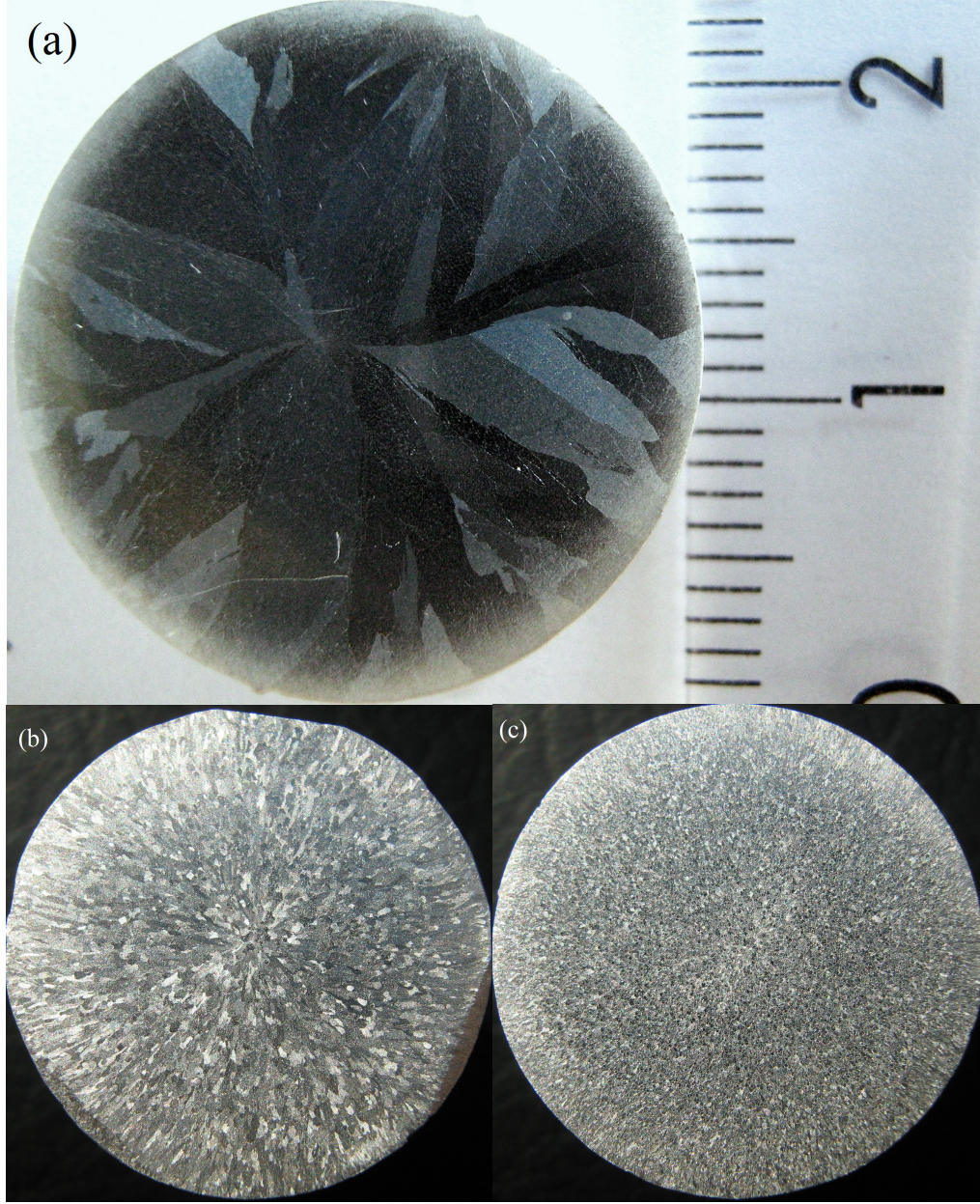
Üretilen tane küçültücülerin, tane küçültme etkinliğinin karşılaştırılması amacıyla, performans deneyleri yapılmıştır.

6.2 Performans Deneyleri

Üretilen tane küçültücüler, ticari saf alüminyum (AA 1080)'a ilave edilerek tane küçültme performansları bakımından karşılaştırılmıştır. Tüm numuneler kalıba dökülen numunenin 5 cm yukarisından alınmıştır. Numuneler 2 cm çapındadır. Tane küçültücü performans numuneleri Şekil 6.18' de gösterildiği üzere "P" harfi ile adlandırılmıştır. Şekil 6.19'da ticari saf alüminyum ile (AA1080), PA.60/20 ve PB.60/20 numuneleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.18 Tane küçültücü performans numunelerinin şematik gösterimi.



Şekil 6.19 (a) Ticari saf alüminyum (AA 1080) ile, (b) PA.60/20 ve (c) PB.60/20 numunelerinin tane boyutlarının karşılaştırılması.

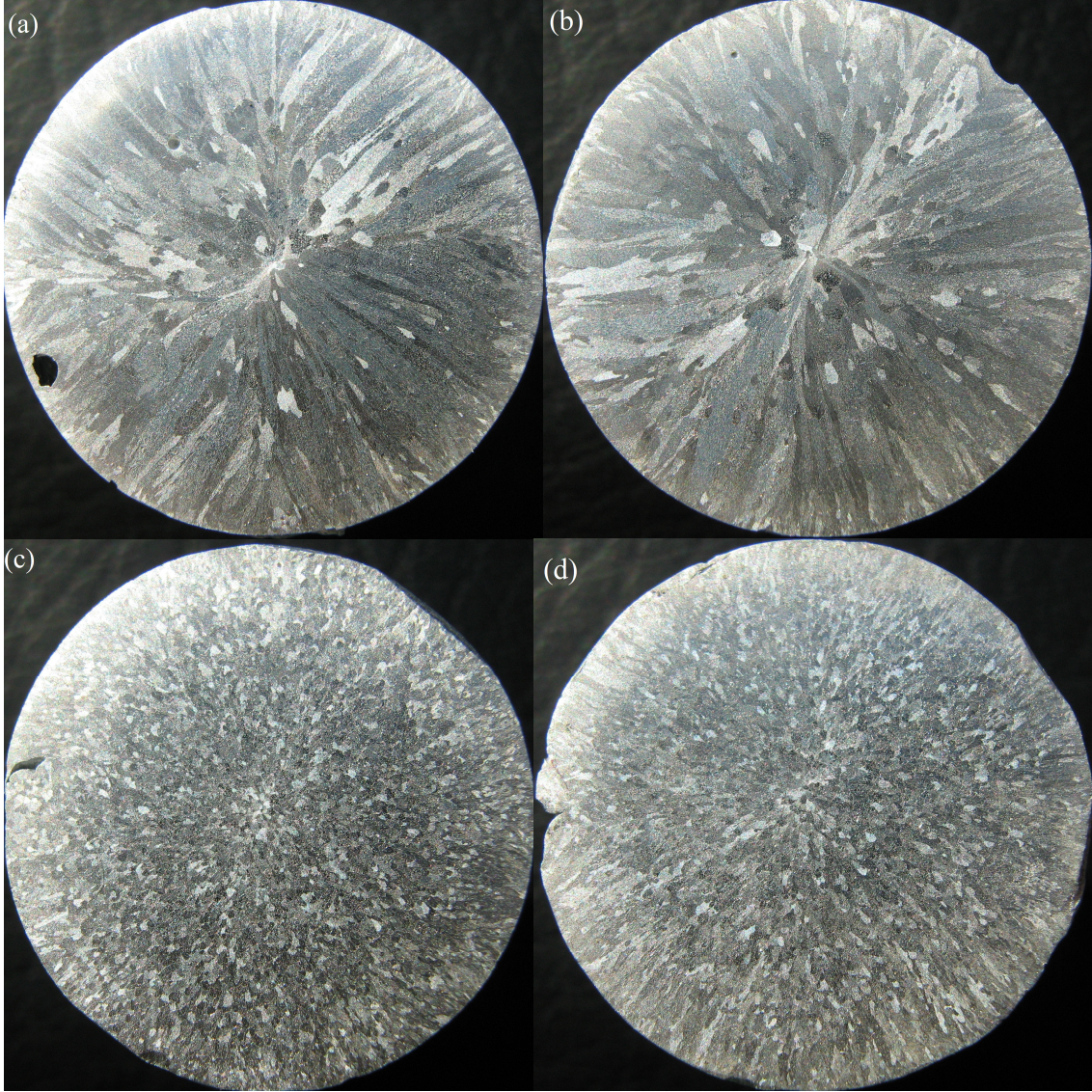
Şekil 6.19 ‘ dan da açıkça görüldüğü üzere, ticari saf alüminyumdaki kolonsal ve iri taneler, heterojen çekirdeklenme bölgeleri oluşturan Al-Ti-C tane küçültücü ilavesi ile, eşeksiz ufak tanelere dönüşmüştür.

Chandrashekar vd., (2007) çalışmalarında, alüminyum alaşımlarında tane küçültmenin heterojen çekirdeklenme ile oluştuğunu kanıtlamış ve tane küçültmede çekirdekleyici etkisinden ziyade çözünen etkisinin önemini vurgulamışlardır. Titanyumun segregasyon kuvveti çok yüksek olduğundan çekirdek – sıvı arayüzeyinde birikmekte ve burada bir aşırı

soğuma meydana gelerek partiküller çekirdeklenmenin oluşumu için aktive olmaktadır. Çekirdek büyüme hızı, “Büyüme Engelleme Faktörü ile ters orantılıdır.

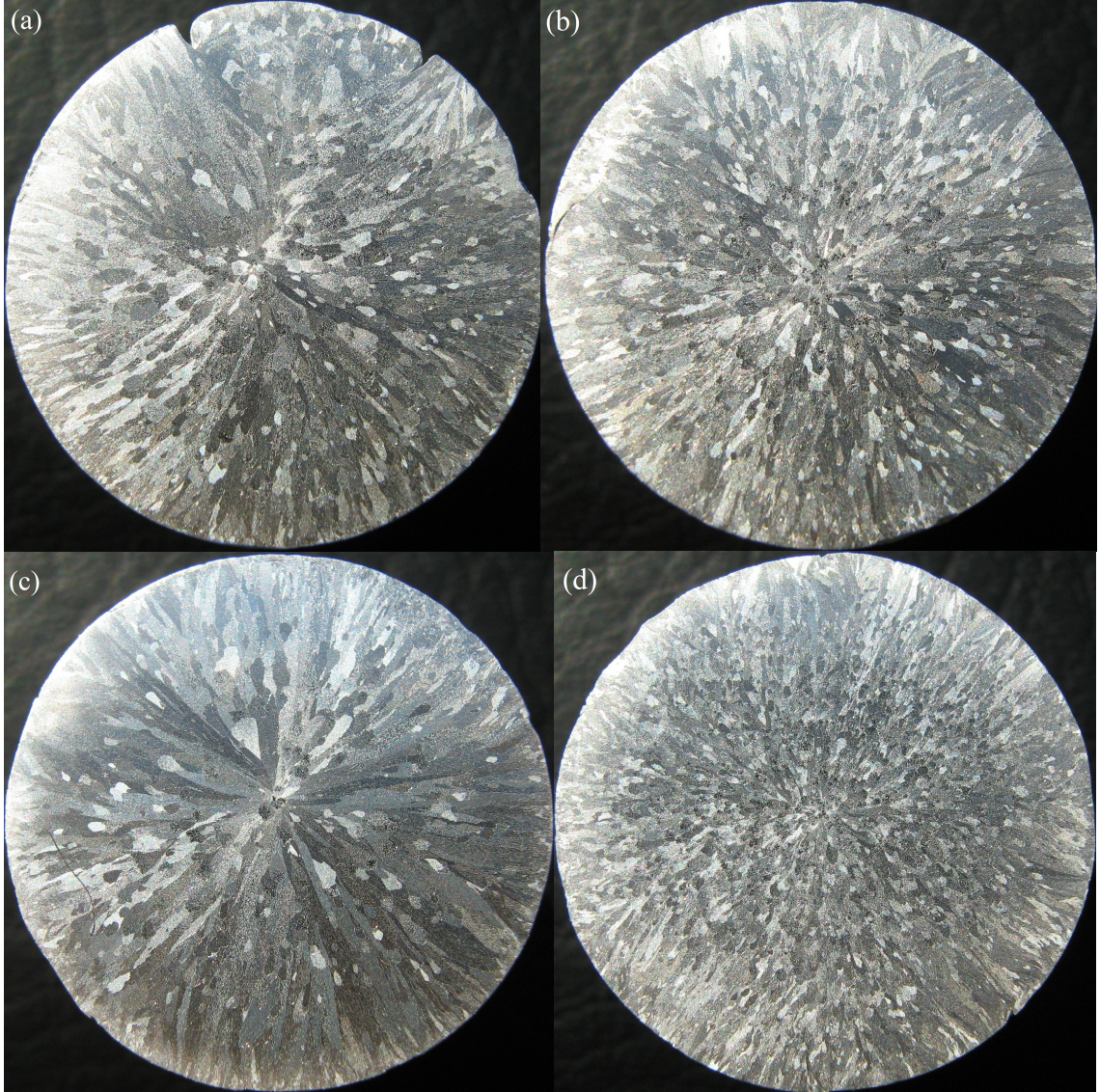
Üretilen tane küçültücülerin performansları kompozisyonlarına ve üretim sıcaklıklarına göre Şekil 6.20, 6.21, 6.22, 6.23, 6.24 ve 6.25’ te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 6.20 'de farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde üretilen Al-3%Ti tane küçültücü ilaveli performans numuneleri verilmiştir.



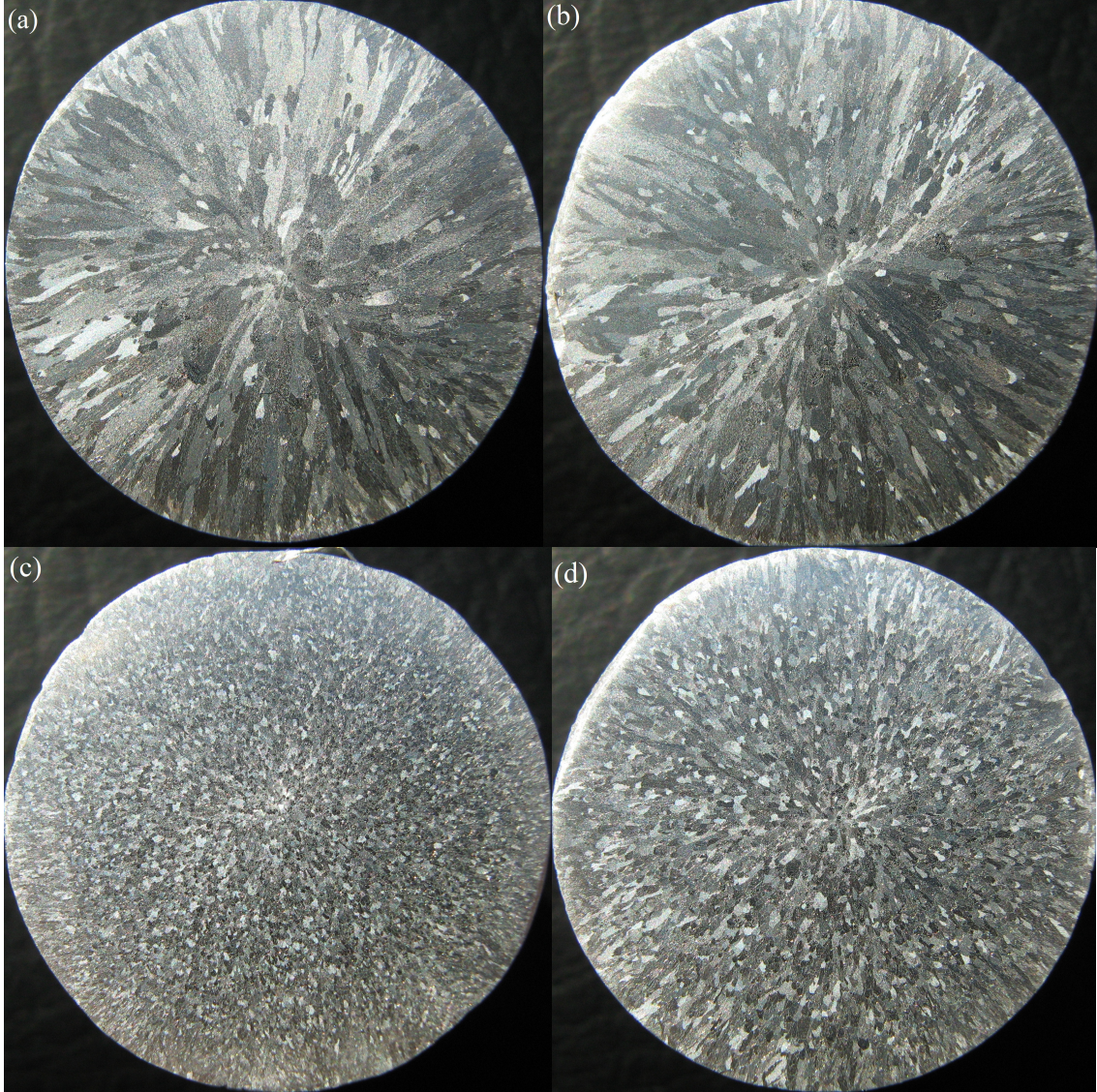
Şekil 6.20 (a) PA.00/10 (b) PA.00/20 (c) PB.00/10 (d) PB.00/20 performans numunelerinin makro boyutta karşılaştırması.

Şekil 6.21 ' de Al-%3Ti-%0,15C kompozisyonlu tane küçültücülerin performans numuneleri görülmektedir.



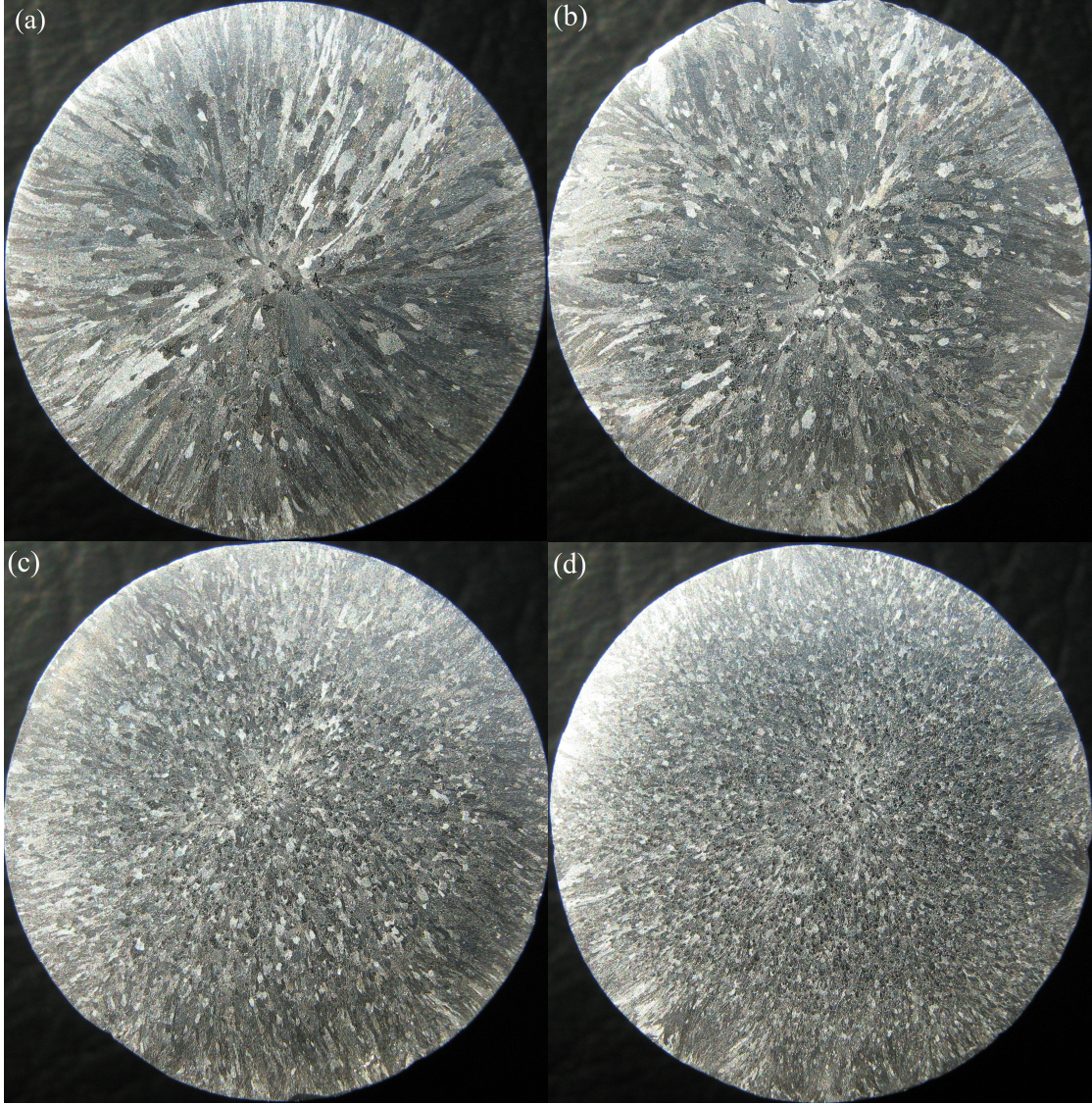
Şekil 6.21 (a) PA.15/10 (b) PA.15/20 (c) PB.15/10 (d) PB.15/20 performans numunelerinin makro boyutta gösterimi.

Al-%3Ti-%0,30C kompozisyonlu tane küçültücülerin performanslarının karşılaştırıldığı numuneler Şekil 6.22’ de verilmiştir.



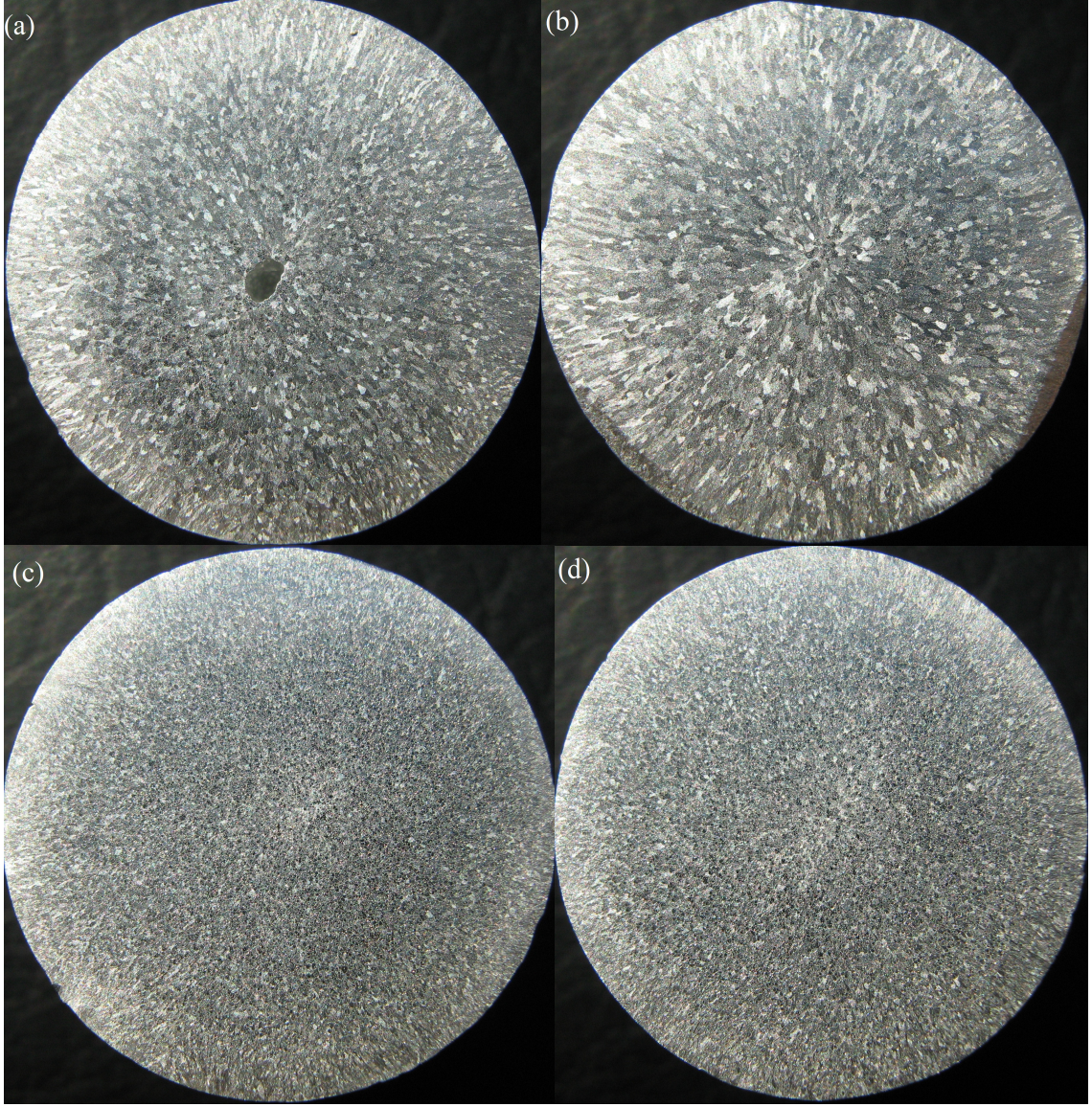
Şekil 6.22 (a) PA.30/10 (b) PA.30/20 (c) PB.30/10 (d) PB.30/20 tane küçültücülerinin makro boyutta karşılaştırılması.

Şekil 6.23 Al-%3Ti-%0,45C bileşimli tane küçültücü kullanılan performans numuneleri gösterilmiştir



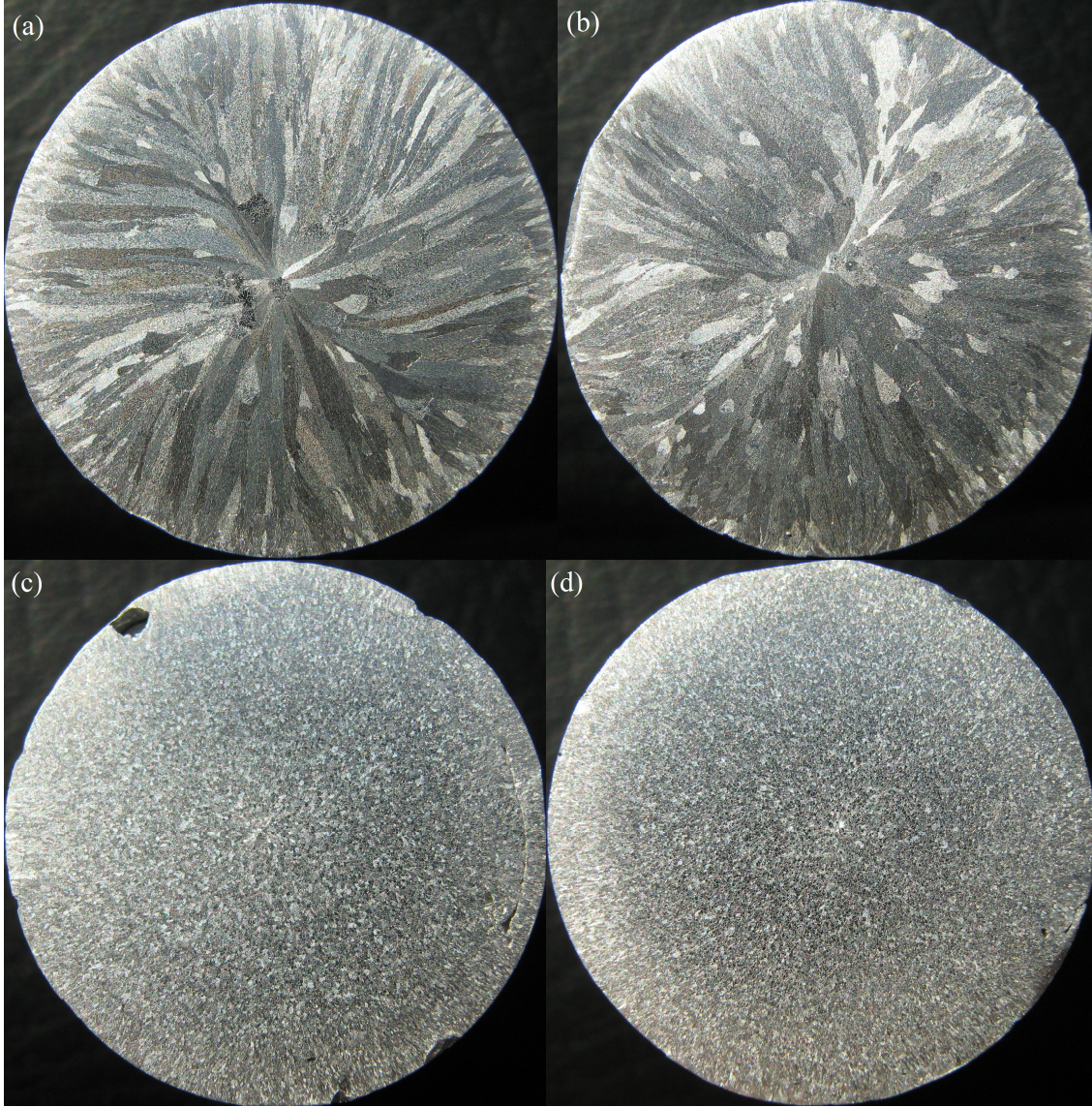
Şekil 6.23 (a) PA.45/10 (b) PA.45/20 (c) PB.45/10 (d) PB.45/20 numunelerine ait makro yapı görüntüleri.

Al-%3Ti-%0,60C kompozisyonlu numunelerin kullanıldığı performans numuneleri Şekil 6.24'te gösterilmiştir.



Şekil 6.24 (a) PA.60/10 (b) PA.60/20 (c) PB.60/10 (d) PB.60/20 numunelerine ait makro görüntüler

Şekil 6.25 ise Al-%3Ti-%0,75C kompozisyonlu tane küçültücülerin performans değerlendirme numunelerini içermektedir.

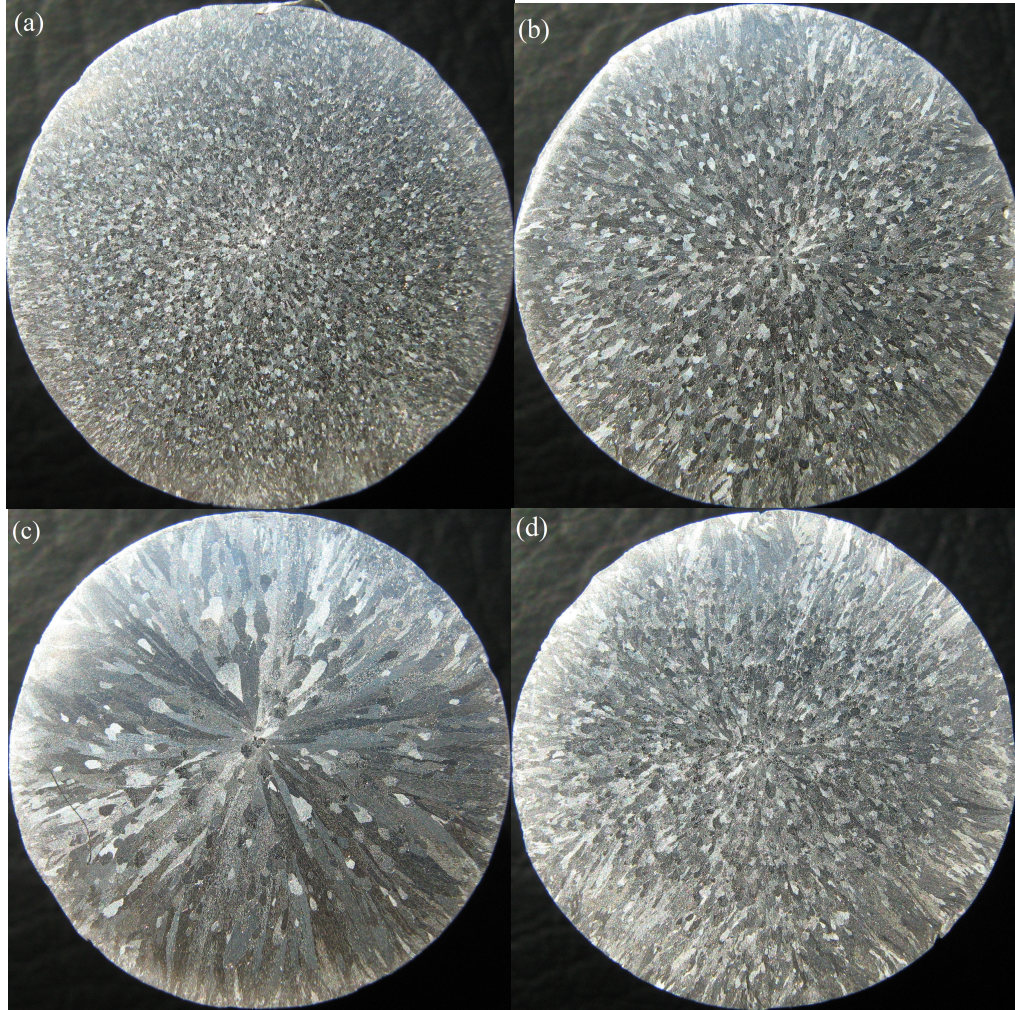


Şekil 6.25 (a) PA.75/10 (b) PA.75/20 (c) PB.75/10 (d) PB.75/20 numunelerine ait makro görüntüler.

Tüm numuneler incelendiğinde, 1300°C ' da üretilen tane küçültücülerin , 900°C ' da üretilen tane küçültücülere göre çok daha etkili sonuç verdiği net bir şekilde gözükmemektedir. Bu durumun sebepleri arasında, tane küçültücü üretimi sırasında Al_3Ti fazında yüksek sıcaklıklarda meydana gelen morfoloji değişimi ve TiC fazının oluşumu için gerekli olan koşulların 1300°C deney grubunda elde edilmesi sayılabilir. Özellikle Şekil 6.20'de gösterilen

numuneler karbon elementi içermediklerinden Al_3Ti fazı karşılaştırılması bu numuneler üzerinde yapılabilir. $900^{\circ}C$ 'da üretilen grupta Al_3Ti fazı yapıda düşük miktarlarda gözlemlenmiş ve kaba- kolonsal bir morfolojiye sahip olmuştur. Bu durum tane küçültme performansını olumsuz etkilemiştir. $1300^{\circ}C$ 'da üretilen tane küçültücü grubunda iğnesel morfolojiye sahip Al_3Ti fazı homojen bir dağılımda gözlemlenmiştir.

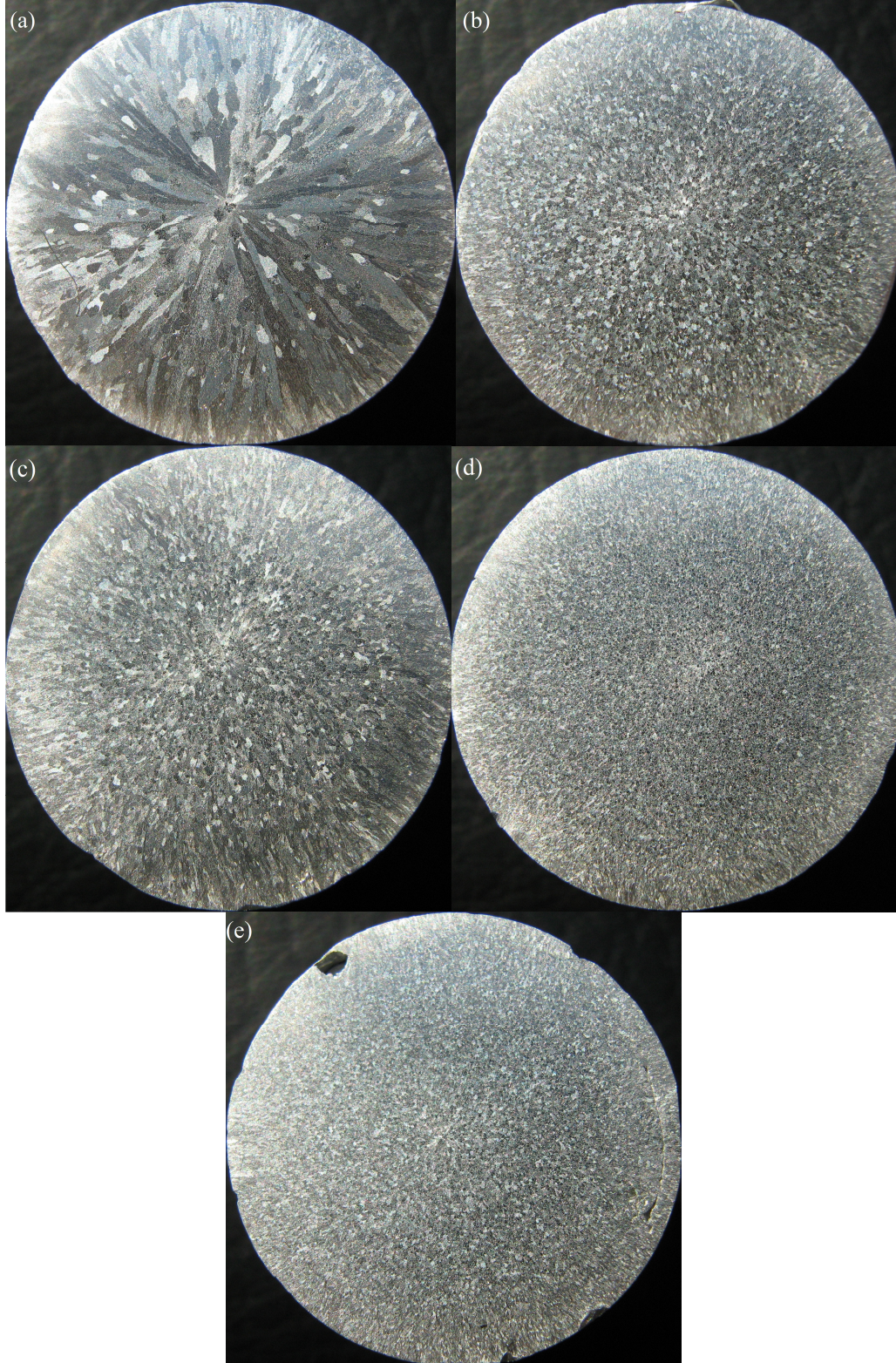
Tane küçültücülerin üretiminde, karbon ilavesinden sonra bekleme süresinin 10 ve 20 dakika olarak değişimi, tane küçültme performansı üzerinde net bir etki yaratmamıştır. PB.30/10 numunesi, PB.30/20 numunesine göre göreceli olarak daha düşük boyutlu tanelere sahipken , PB.15/20, PB.15/10 numunesine göre daha düşük boyutlu tanelere sahip olmuştur. Bu durum Şekil 6.26'da gösterilmiştir.



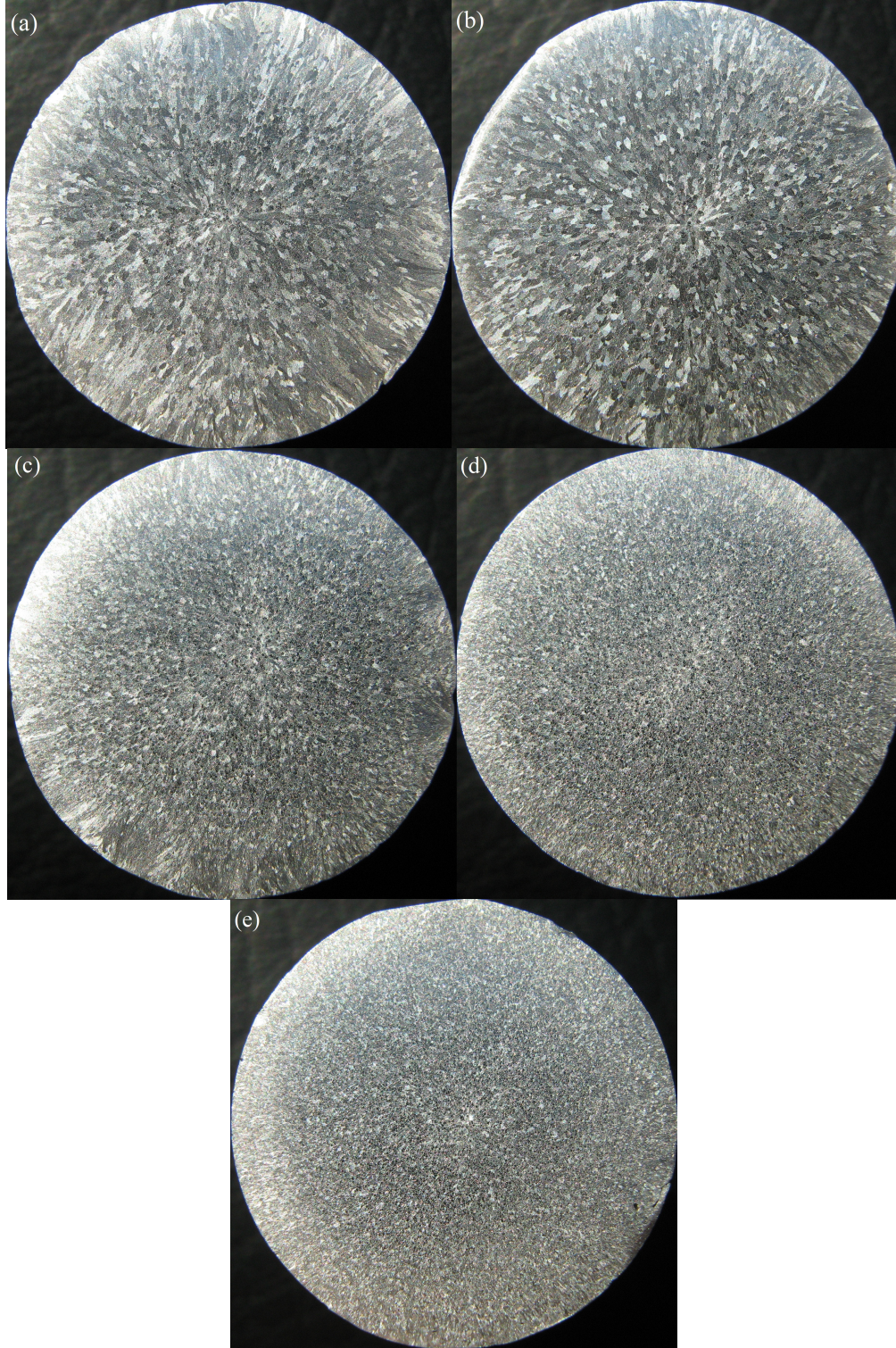
Şekil 6.26 (a) PB.30/10 (b) PB.30/20 (c) PB.15/10 (d) PB.15/20 numuneleri.

Şekil 6.27 ve 6.28'de $1300^{\circ}C$ koşulunda üretilen tane küçültücü ilaveli performans numuneleri, tane küçültücüdeki karbon oranının tane küçültme performansına etkisini

değerlendirme amacı ile kıyaslanmıştır.



Şekil 6.27 (a) PB.15/10 (b) PB.30/10 (c) PB.45/10 (d) PB.60/10 (e) PB.75/10 numunelerinin makro boyutta karşılaştırılması.

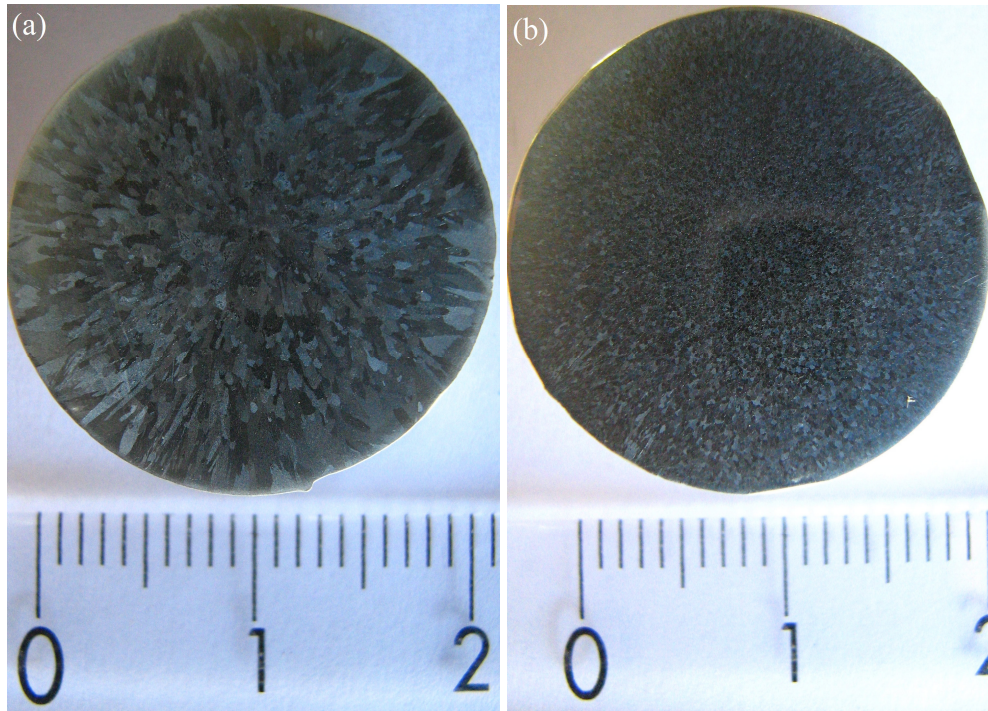


Şekil 6.28 (a) PB.15/20 (b) PB.30/20 (c) PB.45/20 (d) PB.60/20 (e) PB.75/20 numunelerinin makro boyutta karşılaştırılması.

Benzer bir çalışma Birol (2006) tarafından gerçekleştirilmiş, ağırlıkça %3 oranda titanyum içeren ve karbon oranı ağırlıkça %0,15-%0,30-%0,45-%0,75 olarak değişen tane küçültücülerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Birol (2006), bu tane küçültücülerin etkinliğini %99,7 saflıktaki alüminyumda karşılaştırmış ve tane küçültücü ilavesi $715 \pm 5^\circ\text{C}$ 'da gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan çıkan sonuç, Al-%3Ti-%0,15 bileşimli tane küçültücünün en etkili sonucu verdiği ve Al-%3Ti-%0,75 bileşimli numunenin, tane küçültme etkisi olmasına rağmen etkinliğinin düşük olduğu yönündedir. Bu durum, artan TiC miktarı ile bu partiküllerin aglomerasyonuna ve bunun sonucunda tane küçültücü etkinliğin azalmasına bağlanmıştır.

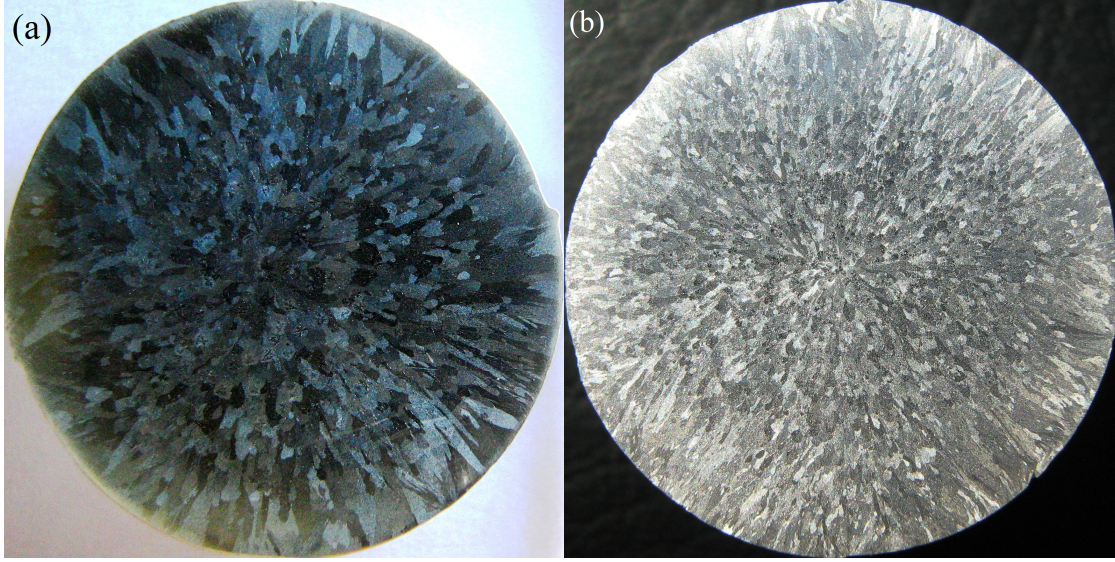
Şekil 6.27 ve 6.28 incelendiğinde, artan karbon oranı ile tane küçültme performansının da arttığı net bir şekilde gözlemlenmektedir. Karbon oranındaki artış ile TiC fazının miktarının arttığı ve bundan dolayı tane küçültme performansının da olumlu olarak değiştiği düşünülmektedir. En etkili sonucu Al-%3Ti-%0,6C ve Al-%3Ti-%0,75C içeren numuneler vermiştir.

Bunlara ek olarak, sanayide kullanılan ticari Al-Ti-C (Al-%3Ti-0,15C), ve Al-Ti-B (Al-%5Ti-%1B) tane küçültücüler aynı deney koşullarında ticari saf alüminyuma ilave edilmiş ve tane küçültme performansları bu çalışmada üretilen tane küçültücüler ile karşılaştırılmıştır. Şekil 6.29' da ticari tane küçültücü ilaveli numuneler gösterilmiştir.



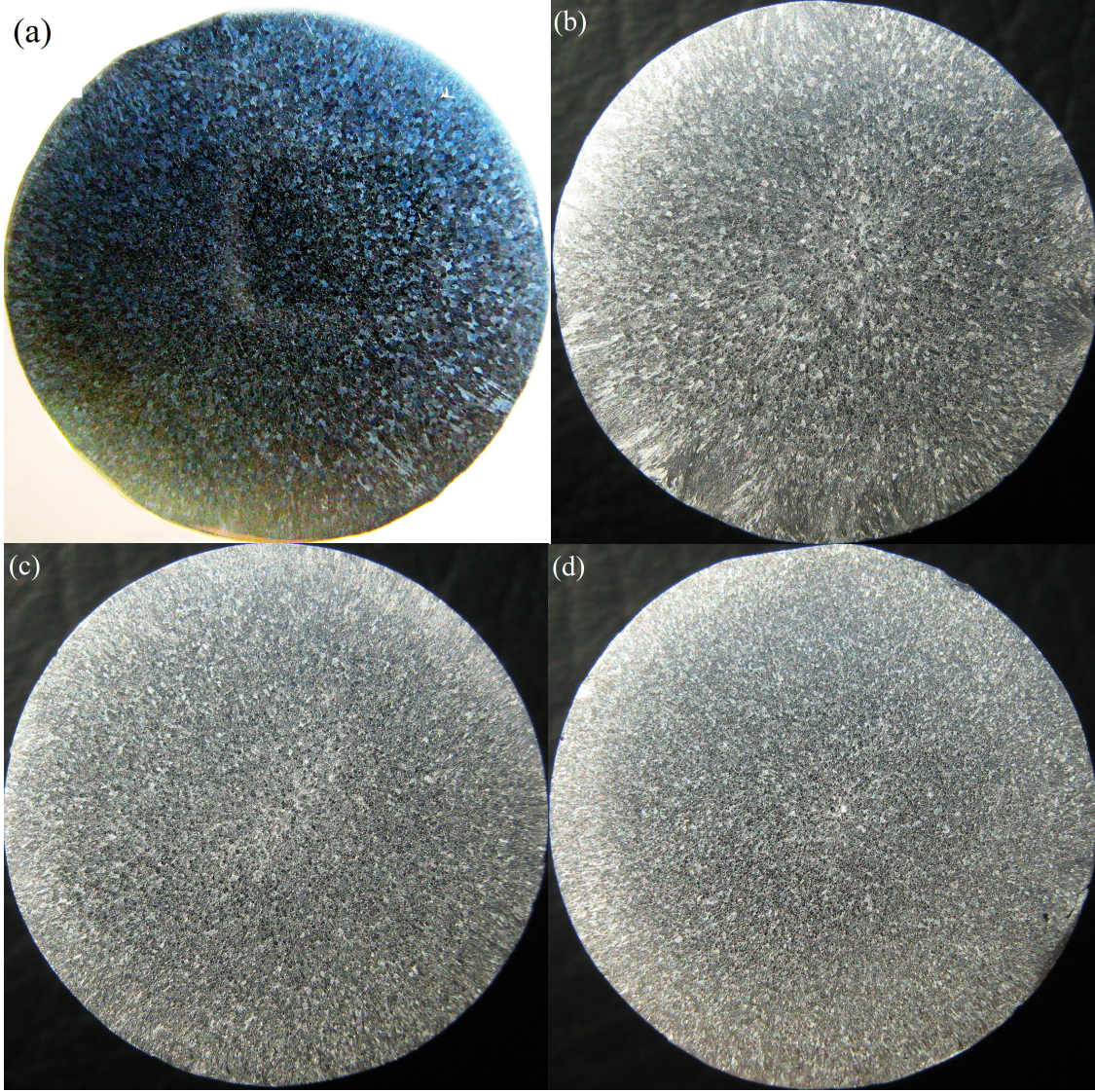
Şekil 6.29 (a) Ticari Al-Ti-C ilaveli (b) Ticari Al-Ti-B ilaveli performans numuneleri.

Ticari tane küçültücülerin performansları karşılaştırıldığında, Al-%5Ti-%1B kompozisyonlu tane küçültücünün Al-%3Ti-%0,15C kompozisyonlu tane küçültücüye göre daha etkili sonuç verdiği tespit edilmiştir. B.15/20 numunesinin tane küçültme etkinliği, Ticari Al-Ti-C ile karşılaştırılmış ve Şekil 6.30'da gösterilmiştir.



Şekil 6.30 (a) Ticari Al-Ti-C numunesi (b) PB.15/20 numunelerinin tane küçültme etkinliklerinin karşılaştırılması.

B.15/20 numunesinin, ticari Al-Ti-C numunesine oranla daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Buna olarak, Al-Ti-B tane küçültücüsüne alternatif olabilecek tane küçültücü kompozisyonları olan B.45/20, B.60/10, B.60/20, B.75/10, B.75/20 (Al-%3Ti-%0,45C Al-%3Ti-%0,60C ve Al-%3Ti-%0,75C) numuneler arasında karşılaştırma yapılmış ve Şekil 6.31'de gösterilmiştir.



Şekil 6.31 (a) Ticari Al-Ti-B (b) PB.45/20 (c) PB.60/20 (d) PB.75/20 numunelerinin karşılaştırılması

Sonuç olarak , 1300°C deney koşulunda üretilen Al-%3Ti-%0,45C, Al-%3Ti-%0,60C ve Al-%3Ti-%0,75C kompozisyonlu numunelerin tane küçültme performansı incelendiğinde, bu tane küçültücülerin, Al-Ti-B tane küçültücülere oldukça ciddi bir alternatif oluşturabileceği görülmektedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- 1) Elementel karbon ilavesi ile tane küçültme etkisi yüksek Al-Ti-C tane küçültücü üretimi mümkündür.
- 2) Tane küçültücü üretim sıcaklığı, oluşan fazlar ve bu fazların morfolojileri tane küçültücünün etkinliğini belirleyen en önemli faktörler arasında yer almaktadır.
- 3) Etkili bir tane küçültücü üretimi için Al_3Ti fazı ve TiC fazlarının oluşumu sağlanmalıdır. Üretimi $900^{\circ}C$ gibi göreceli olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen tane küçültücüler, üretimi $1300^{\circ}C$ 'ta gerçekleştirilen tane küçültücülerle kıyaslandığında oldukça etkisiz kalmaktadır.
- 4) Yüksek sıcaklıklarda üretimi gerçekleşen tane küçültücülerdeki karbon oranı arttıkça, tane küçültme etkinliği de artmaktadır.
- 5) Sanayide kullanılan Al-%3Ti-%0,15C tane küçültücüler ile kıyaslandığında bu çalışmada yüksek sıcaklıkta üretilen aynı kompozisyondaki tane küçültücü daha olumlu sonuç vermiştir.
- 6) Bu çalışmada üretilen Al-%3Ti-%0,45C , Al-%3Ti-%0,60C ve Al-%3Ti-%0,75C tane küçültücüler, sanayide sıklıkla kullanılan ve oldukça etkili bir tane küçültücü olan Al-%5Ti-%1B kompozisyonlu tane küçültücüye, tane küçültme etkinliği bakımından ciddi bir rakip olmuştur.

Elementel karbon ilavesi ile üretimin ekonomik olması için, üretimdeki verimsizlikler minimum seviyeye düşürülmelidir. Tane küçültücü üretiminde ergiyik metale ilave edilen karbonun tümü yapıya karışmamakta, az miktarda da olsa curuf oluşturmaktadır. Bu nedenden dolayı, alternatif karbon ilave yöntemleri denenmelidir. Bu yöntemler arasında flaks ya da tablet ile ilave önemli bir yöntem olarak gözükmektedir. Ayrıca, mekanik karıştırma yöntemi ile fazların homojen olarak dağılımının sağlanması, bu tane küçültücülerden alınacak verimi artırıcı bir işlem olacaktır.

Tane küçültücü kompozisyonu bakımından, farklı titanyum oranları ile (örn %5) üretilecek tane küçültücüler, bu çalışmada üretilen tane küçültücüler ile kıyaslanabilir.

Sonuç olarak, Al-Ti-C tane küçültücülerin etkili sonuç verdiği gözlemlenmiştir ancak ekonomik bir üretim için, verimsizliklerin giderilmesi ve optimum üretim parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Askeland, D.R. (1998), *Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri* (Çev: M.Erdoğan) Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- 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, 1999
- 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.
- Birol, Y. (2006b), “ An Improved Practice to Manufacture Al-Ti-B Master Alloys by Reacting Halide Salts with Molten Aluminium”, *Journal of Alloys and Compounds*, 420:71-76.
- Birol, Y. (2006c), “ Grain Refining Efficiency of Al-Ti-C Alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 422:128-131.
- Birol, Y. (2007a), “ Production of Al-Ti-B Grain Refining Master Alloys From B_2O_3 and K_2TiF_6 ”, *Journal of Alloys And Compounds*, 443:94-98.
- Birol, Y. (2007b), “ Production of Al-Ti-B Grain Refining Master Alloys From $Na_2B_4O_7$ and K_2TiF_6 ”, *Journal of Alloys and Compounds*.
- Boot, D., Cooper, P., St John, D.H., Dahle, A.K. (2002), “ A Comparison of Grain Refiner Master Alloys for the Foundry”, TMS 131st Annual Meeting, 17-21 Feb. 2002, Washington.
- Bryant, M., Fisher, P. (1993), “ Grain Refining and the Aluminium Industry Past, Present and Future”, 3rd Australian, Asian, Pacific Course and Conference Aluminium Cast House Technology, 4-8 July 1993, Australia.
- Chandrashekar, T., Muralidhara, M.K., Kashyap, K.T., Rao, R.P. (2007), “ Effect of Growth Restricting Factor on Grain Refinement of Aluminium Alloys”, *Int. J. Adv. Manufacturing Technology*, 2007.
- Chen, Z., HE, Z., 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.
- Cooper, P., Jacob, A., Detomi, A. (2000), “ Additive Developments in the Aluminium Industry”, 1st International Congress of the Aluminium Industry, 21-23 Nov. 2000, Brazil.
- Çelebi, E. (2001), “Alüminyum Alaşımlarında Tane Küçültücüler”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ding, H., Liu, X., Yu, L. (2007a), “ Influence of Zirconium on Grain Refining Efficiency of Al-Ti-C Master Alloys”, *Journal of Material Science*, 42:9817-9821.
- Ding, H., Liu, X., Yu, L., Zhao, G. (2007b), “ The Influence of Forming Process on the Distribution and Morphologies of TiC in Al-Ti-C Master Alloys”, *Scripta Materialia* 57:575-578.
- Henghua, Z., Xuan, T., Guangjie, S., Luoping, X. (2006), “ Refining Mechanism of Salts Containing Ti and B Elements in Purity Aluminium”, *Journal of Materials Processing Technology*, 180:60-65.
- Iqbal, N., Dijk, N.H.V., Offerman, S.E., Moret, M.P., Katgerman, L., Kearley, G., J. (2007), “ Nucleation Kinetics During the Solidification of Aluminium Alloys ”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353:3640-3643.

- Jha, A., Dometakis, C. (1997), "The Dispersion Mechanism of TiB_2 Ceramic Phase in Molten Aluminium and Its Alloys", *Materials & Design*, 18:297-301.
- Jiang, K., Liu, X. (2009), "The Effect of Melting Temperature and Time on TiC Particles" *Journal of Alloys and Compounds* 2009.
- Jin, Q., Eom, Z.P., Lim, S., Park, W., You, B.S. (2003), "Grain Refining Mechanism of a Carbon Addition Method In a Mg-Al Magnesium Alloy", *Scripta Materialia*, 49:1129-1132.
- Kaluç E., Taban E. (2005), "Alüminyum ve Alüminyum Alaşımları – Endüstriyel Kullanım Alanları", *Metal dünyası*, (141): 107-115.
- Kandalova, E.G., Nikitin, V.I., Wanqi, J., Makarenko, A.G. (2001), "Effect of Al Powder Content on SHS Al-Ti Grain Refiner", *Materials Letters*, 54:131-134.
- Kashyap, K.T., Chandrashekar, T. (2001), "Effects and Mechanisms of Grain Refinement in Aluminium Alloys", *Materials Science*, 24(4):345-353.
- Kearns, M.A., Thistlethwaite, S.R., Cooper, P.S. (1996), "Recent Advantages in Understanding the Mechanism of Aluminium Grain Refinement By TiBAl Master Alloys", TMS 125th Annual Meeting, 4-8 Feb. 1996, California.
- Kennedy, A.R., Weston, D.P., Jones, M.I., 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 Materialia*, 42:1187-1192.
- Kerti, I. (1998), "Gaz Enjeksiyon ve Elemental Karbon İlavesi Yöntemleri ile TiC Takviyeli Alüminyum Matrisli Kompozit Üretimi", *Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Kerti, I. (2005), "Production of TiC Reinforced - Aluminium Composites with the Addition of Elemental Carbon", *Materials Letters*, 59:3795-3800.
- Kumar, V.G.S., Murty, B.S., 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.
- Li, J.G., Huang, M., Mo, M.A., Ye, W., Liu, D.Y., Song, D.M., Bai, B.Z., Fang, H.S. (2005), "Performance Comparison of AlTiC and AlTiB Master Alloys in Grain Refinement of Commercial and High Purity Aluminium", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 16:242-253.
- Li, P., Kandalova, E.G., Nikitin, V.I., Makarenko, A.G., Luts, A.R., Yanfei, Z. (2003), "Preparation of Al-TiC Composites by Self-Propagating High Temperature Synthesis", *Scripta Materialia*, 49:699-703.
- Li, Y.L., Feng, H.K., Cao, F.R., Chen, Y.B., Gong, L.Y. (2008), "Effect of High Density Ultrasonic on the Microstructure and Refining Property of Al-5Ti-0.25C Grain Refiner Alloy", *Materials Science and Engineering A*, 2008.
- Limmaneevichitr, C., Eideh, W. (2003a), "Fading Mechanism of Grain Refinement of Aluminium – Silicon with Al-Ti-B Grain Refiners", *Materials Science and Engineering A*, 349:197-206.
- Limmaneevichitr, C., Eideh, W. (2003b), "Novel Technique for Grain Refinement in Aluminium Casting by Al-Ti-B Powder Injection", *Materials Science and Engineering A*, 355: 174-179.
- Moldovan, P., Popescu, G. (2004), "The Grain Refinement of 6063 Aluminium Using Al-5Ti-1B and Al-3Ti-0.15C Grain Refiners", *JOM*, 56:59-61.

- Naglic, I., Smolej, A., Dobersek, M., Breskvar, B. (2004), “ Differences in Behaviour of AlTiB and AlTiC Grain Refiners in Aluminium”, *Kovove Materialy*, 42:353-362.
- Naglic, I., Smolej, A., Dobersek, M., Mrvar, P. (2008), “ The Influence of TiB₂ Particles on the Effectiveness of Al-3Ti-0,15C Grain Refiner”, *Materials Characterization* (2008).
- Nikitin, V.I., Wanqi, J.I.E., Kandalova, E.G., Makarenko, A.G., Long, L. (1999), “ Preperation of Al-Ti-B Grain Refiner by SHS Technology”, *Scripta Mater.*, 42:561-566.
- Qiu, D., Taylor, J.A., Zhang, M.X., Kelly, P.M. (2007), “ A Mechanism for the Poisoning Effect of Silicon on the Grain Refinement of Al-Si Alloys”, *Acta Materialia* 55:1447-1456.
- Quested, T.E., A.T., Greer, A.L. (2004), “ The Effect of the Size Distrubution of Inoculant Particles on As-Cast Grain Size In Aluminium Alloys”, *Acta Materialia* 52:3859-3868.
- Quested, T.E., Dinsdale, A.T., Greer, A.L. (2004), “ Thermodynamic Modelling of Growth-Restriction Effects in Aluminium Alloys”, *Acta Materialia* 53:1323-1334.
- Rooy, E.L. (1990), *ASM Handbook Volume 2 Properties and Selection : Nonferrous Alloys and Special- Purpose Materials*, ASM International, USA.
- Sato, K., 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.
- Schaffer, P.L., Dahle, A.K. (2005), “ Settling Behaviour of Different Grain Refiners in Aluminium”, *Materials Science and Engineering A*, 413-414:373-378.
- Schneider, W.A., Quested, T.E., Greer, A.L., Cooper, P.S. (2003), “ A Comparison of the Family of AlTiB Refiners and Their Ability to Achieve A Fully Equiaxed Grain Structure in DC Casting”, *TMS 132nd Annual Meeting*, 2-6 Mar. 2003, California.
- Smith, W., F. (2001), *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, (Çev: Kınıkoğlu, N.) *Literatür Yayıncılık*, İstanbul
- Sritharan, T., Li, H. (1997), “ Influence of Titanium to Boron Ratio on the Ability to Grain Refine Aluminium – Silicon Alloys”, *Journal of Materials Processing Technology*, 63:585-589.
- Wang, C., Wang, M., Benhai, Y., Chen, D., Qin, P., Feng, M., Dai, Q. (2007), “ The Grain Refinement Behavior of TiB₂ Particles Prepeared with In-Situ Technology”, *Materials Science and Engineering A*, 459:238-243.
- 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.
- Whitehead, A.J., Danilak, S.A. (1997), “ The Development of A Commercial Al-%3Ti-%0.15C Grain Refining Master Alloy”, *The 126th TMS Annual Meeting & Exhibition*, 9-13 Feb. 1997, Florida.
- Xiangfa, L., Lina, Y., Jianwen, L., Zhenqing, W., Xiufang, B. (2005), “ A New Technique to Refine Pure Aluminium by Al-Ti-C Mold”, *Materials Science and Engineering A*, 399:267-270.
- Xiangfa, L., Zhenqing, W., Zuogui, Z., Xiufang, B. (2002), “ The Relationship Between Microstructures and Refining Performances of Al-Ti-C Master Alloys”, *Materials Science and Engineering A*, 332:70-74.
- Yu, L., 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.

Zhang, B.Q., Fang, H.S., Lu, L., Lai, M.O., Ma, H.T., 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.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.eaa.net/eea/education/TALAT/lectures/1101.pdf>
- [2] http://www.eaa.net/upl/4/default/doc/Press_alureport_july2007.pdf
- [3] <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=3439>
- [4] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3354>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 27.07.1984

Doğum yeri İstanbul

Lise 1995-2002 İstanbul Köy Hizmetleri Anadolu Lisesi

Lisans 2002-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fak.,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı kurum(lar)

2008-2009 Eczacıbaşı Lincoln Electric - Askaynak