

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

**ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ DÖKÜMÜNDE
KULLANILAN TANE KÜÇÜLTÜCÜLER**

HAYATİ HAYDAR

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

**DANIŞMAN
PROF. DR. MUSTAFA ÇİĞDEM**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ DÖKÜMÜNDE
KULLANILAN TANE KÜÇÜLTÜCÜLER

Hayati HAYDAR tarafından hazırlanan tez çalışması 03.02.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin SÖNMEZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın başlangıcından son aşamasına gelinceye kadar, değerli tecrübeleri ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Numune dökümlerinin yapılmasında büyük emeği geçen ve her daim yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Kerem Altuğ GÜLER başta olmak üzere Balkan İleri Döküm Teknolojileri Merkezi'nin değerli çalışanlarına, metalografik incelemelerde ve SEM görüntülerinin alınmasında sağladığı önemli katkılardan ötürü Tekn. Mehmet ÇALIŞKAN'a, çalışmalarımın her aşamasında görüş ve desteklerini sunan değerli arkadaşım Uzm. Yahya BAYRAK'a ve bütün Burak Alüminyum çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca benden maddi manevi hiçbir desteği esirgemeyen, her zaman yanımda olan aileme ve yaşamımda eşsiz bir yere sahip olan Çiğdem YILDIRIM'a sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2012

Hayati HAYDAR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
ALÜMİNYUMDA TANE KÜÇÜLTME VE MASTIR ALAŞIMLARI	4
2.1 Alüminyum Metali	4
2.2 Alüminyum Alaşımlarında Tane İnceltme	6
2.3 Tane İnceltmeye Etki Eden Faktörler	8
2.3.1 Soğuma Hızının Etkisi	8
2.3.2 Döküm ve Kalıp Sıcaklığının Etkisi	9
2.3.3 Aşılama Süresinin Etkisi	10
2.4 Alüminyumda Kullanılan Al-Ti-B Tane İncelticiler ve Üretim Yöntemleri	11
2.4.1 B_2O_3 ve K_2TiF_6 ile Üretim	13
2.4.2 $Na_2B_4O_7$ ve K_2TiF_6 ile Üretim	15
2.4.3 Sünger Ti ve KBF_4 ile Üretim	16
2.4.4 İn-Sitü Yöntemi ile TiB_2 Partikülleri Üretimi	17
2.4.5 Yüksek Sıcaklık Sentezli Yayınma (SHS) Tekniği ile Üretim	18

BÖLÜM 3

TANE KÜÇÜLTME İŞLEMİ	20
3.1 Çekirdeklenme	20
3.1.1 Homojen Çekirdeklenme	21
3.1.2 Heterojen Çekirdeklenme	24
3.2 Tane Küçültme Mekanizmaları	25
3.2.1 Borür Teorisi	25
3.2.2 Peritektik Hulk Teorisi.....	26
3.2.3 Hiperçekirdeklenme Teorisi.....	27
3.2.4 Dupleks Çekirdeklenme Teorisi	28
3.3 Tane Küçültmede Büyüme Sınırlamasının Etkisi.....	28

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
4.1 Kullanılan Malzemeler	30
4.2 Kullanılan Cihazlar	31
4.3 Deneylerin Yapılışı.....	33
4.3.1 Tane İnceltici Üretimi	33
4.3.2 Ergitme Ortamının Değiştirilmesi	34
4.3.3 Tane İnceltici Üretiminde Titanyum Kaynağının Değiştirilmesi	35
4.3.4 Florür Tuzlarına KF İlave Edilmesi.....	35
4.3.5 Ekstrüzyonla Çekilmiş Haldeki Tane İncelticiye Soğuk Deformasyon Uygulanması.....	36
4.3.6 Performans Testlerinin Yapılışı.....	36

BÖLÜM 5

DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	30
5.1 Ergitme Ortamının Değiştirilmesi	38
5.2 Tane İnceltici Üretiminde Titanyum Kaynağının Değiştirilmesi.....	40
5.3 Florür tuzlarına KF İlave Edilmesi.....	43
5.4 Ekstrüzyonla Çekilmiş Haldeki Tane İncelticiye Soğuk Deformasyon Uygulanması.....	45

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGE LİSTESİ

ΔG_T	Toplam serbest enerji
ΔG_V	Serbest hacim enerjisi
ΔT	Alt soğuma
γ	Serbest yüzey enerjisi
μm	Mikrometre
cm^3	Santimetreküp
$^{\circ}C$	Santigrat derece
dk	Dakika
$^{\circ}F$	Fahrenhayt derece
gr	Gram
GPa	Cigapaskal
K	Kelvin
kg	Kilogram
L_m	Ergime gizli ısı
ml	Mililitre
mm	Milimetre
MPa	Megapaskal
θ	Islatma açısı
sn	Saniye
r^*	Kritik yarı çap
T_m	Ergime sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

GRF	Büyüme Sınırlama Faktörü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SHS	Yüksek Sıcaklık Sentezli Yayınma

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	a)Tane inceltilmemiş, b) Al ₅ Ti ₁ B bileşiminde 10 ppm bor ilave edilmiş 3004 alaşımının tane yapıları.....	7
Şekil 2.2	A356 ve 319 alüminyum döküm alaşımlarında Al-5Ti-1B tane inceltici ilavesine (1gr/kg), farklı soğuma hızı test yöntemlerinin tane inceltme etkisi.....	8
Şekil 2.3	Döküm ve kalıp sıcaklığında artışın tane boyutuna etkisi.....	9
Şekil 2.4	ETİAL 160 primer alaşımına katılan Al-5Ti-1B mastır alaşımının bekletme zamanına göre tane boyutu değişimi.....	10
Şekil 2.5	K ₂ TiF ₆ + KBF ₄ flaksları kullanılarak üretilen Al-%8Mg-%1Zr alaşımında üniform olarak dağılmış TiB ₂ partikülleri.....	12
Şekil 2.6	a)Çubuk formunda üretilen Al-Ti-B mikro yapısı, b)TiAl ₃ fazı üzerindeki çatlak.....	13
Şekil 2.7	Taç yaprağı şeklindeki TiAl ₃ fazı.....	15
Şekil 2.8	a)1., b)2. ve c)3. alaşıma ait performans test sonuçları.....	16
Şekil 2.9	a)1., b)2. ve c)3. alaşıma ait performans test sonuçları.....	17
Şekil 2.10	a) ELTA mikro yapısı, b) Al-4B ilave edilmiş ELTA mikroyapısı (Ti/B:5/1).....	18
Şekil 2.11	Farklı numunelerin SEM görüntüleri a) SHS tekniği ile üretilen numune, b)Geleneksel yöntemle üretilen numune (Samara Metalurji), c)Geleneksel yöntemle üretilen numune (Krasnoyarsk Metalurji).....	19
Şekil 3.1	Metalik fazların sıcaklıkla birlikte serbest enerjilerinin değişimi.....	21
Şekil 3.2	Sıvıda, küresel bir katı embriyonun oluşumu ile birlikte oluşan serbest enerji değişimi.....	23
Şekil 3.3	Altılık üzerinde küresel katı oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.4	Al-Ti faz diyagramı.....	26
Şekil 3.5	Peritektik hulk teorisinin modeli. a)TiAl ₃ 'ün kısmi çözünmesi ve TiAl ₃ 'e B'un difüzyonu, b)TiB ₂ oluşumunun artması, c)TiAl ₃ üzerinde TiB ₂ 'nin koruyucu tabaka oluşturması, d)Al ve Ti'un koruyucu tabaka boyunca eş zamanlı difüzyonu, e)Çekirdeğin ve α-Al'un büyümesi.....	27
Şekil 3.6	Hiperçekirdeklenme teorisi modeli, a)Ergiyikte yoğun Ti miktarı (Ti/B>2.21), b)TiB ₂ -Sıvı metal ara yüzeyine ayrılan Ti, c)TiB ₂ üzerinde TiAl ₃ tabakasının oluşumu, d)Peritektik reaksiyonla α-Al çekirdeklenmesi.	28
Şekil 4.1	Ergitme işleminde kullanılan endüksiyon ocağı.....	31
Şekil 4.2	Ergitme işleminde kullanılan elektrik direnç fırını.....	31
Şekil 4.3	Ekstrüzyon işleminin gerçekleştirildiği hidrolik pres.....	32

Şekil 4.4	Haddeleme işleminde kullanılan merdaneler.....	32
Şekil 4.5	Metalografik incelemede kullanılan görüntü analiz sistemi.....	33
Şekil 4.6	JEOL JSM 5410V taramalı elektron mikroskobu.....	33
Şekil 4.7	Tane inceltici üretimi sonrası elde edilen döküm ve ekstrüze haldeki numuneler.....	34
Şekil 4.8	Performans testinde elde edilen döküm numunesinin şematik yapısı.....	37
Şekil 4.9	Performans test dökümüyle elde edilen bir numunenin görüntüsü.....	37
Şekil 5.1	Üretimi iki farklı ortamda ergitilerek yapılan Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin makro yapıları a)Endüksiyon ocağı, b)Elektrik dirençli fırın.....	38
Şekil 5.2	Üretimi iki farklı ortamda ergitilerek yapılan Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin mikro yapıları a)Endüksiyon ocağı, b)Elektrik dirençli fırın.....	39
Şekil 5.3	Ergitme işlemi, endüksiyon ocağı ve elektrik dirençli fırında yapılan Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin ortalama tane boyut değerleri.....	40
Şekil 5.4	K ₂ TiF ₆ (a) ve sünger titanyum (b) kullanılarak üretilen Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin makro yapıları.....	41
Şekil 5.5	K ₂ TiF ₆ (a) ve sünger titanyum (b) kullanılarak üretilen Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin mikro yapıları.....	42
Şekil 5.6	K ₂ TiF ₆ ve sünger titanyum kullanılarak üretilen Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin ortalama tane boyut değerleri.....	42
Şekil 5.7	7 Katkısız (a) ve 0,1 gr ağırlığında takviye edilmiş KF ile (b) üretilen Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin makro yapıları.....	43
Şekil 5.8	Al-5Ti-1B tane incelticilerin üretiminde KF ilavesinin ürün ve cüruf miktarlarında meydana getirdiği değişim.....	44
Şekil 5.9	Farklı şekillerde Al-5Ti-1B tane inceltici ilave edilen performans testlerinin ve saf alüminyumun makro incelemesi. a)Tane küçültücü ilave edilmeden dökülen ticari saf alüminyum, b)Ticari ürün, c)Dökme bilet, d)Ekstrüze edilmiş çubuk, e)%85 oranında soğuk haddelenmiş ürün, f)%95,7 oranında soğuk haddelenmiş ürün ile tane küçültme işlemine tabi tutulmuş dökümler.....	45
Şekil 5.10	Performans testlerinden elde edilen ortalama tane boyut değerleri.....	46
Şekil 5.11	Farklı şekillerde Al-5Ti-1B tane inceltici ilave edilen performans test numunelerinin 50 büyütmede çekilmiş mikroyapı fotoğrafları. a)Ticari ürün, b)Dökme bilet, c)Ekstrüze edilmiş çubuk, d)%85 oranında soğuk haddelenmiş ürün, e)%95,7 oranında soğuk haddelenmiş ürün.....	48
Şekil 5.12	Farklı yapılarıdaki Al-5Ti-1B tane incelticilerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri. a)Ticari ürün, b)Dökme bilet, c)Ekstrüze edilmiş çubuk, d)%85 oranında soğuk haddelenmiş ürün, e)%95,7 oranında soğuk haddelenmiş ürün.....	51
Şekil 5.13	Farklı yapılarıdaki Al-5Ti-1B tane incelticilerin elementel X-ışınları haritaları görüntüleri. a)Ticari ürün, b)Dökme bilet, c)Ekstrüze edilmiş çubuk, d)%85 oranında soğuk haddelenmiş ürün, e)%95,7 oranında soğuk haddelenmiş ürün.....	53

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Dört farklı numunede, 1000 gr Al-%5Ti-%1B tane küçültücü üretimi için gerekli malzeme ilave miktarları.....	14
Çizelge 3.1 Alüminyumun yapısındaki bazı alaşım elementlerinin büyüme sınırlama faktörleri.....	29
Çizelge 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan ticari saf alüminyumun kimyasal bileşimi.....	30

ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ DÖKÜMÜNDE KULLANILAN TANE KÜÇÜLTÜCÜLER

Hayati HAYDAR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM

Saf alüminyum, düşük yoğunluk, yüksek plastisite, yüksek ısı iletkenliği ve yeryüzünde bulunabilirliği sebebi ile endüstride yaygın olarak tercih edilmektedir. Fakat kaba taneli yapısı ve nispeten düşük mekanik özellikleri nedeni ile kullanımı kısıtlanmaktadır. Alaşımlama ya da tane küçültme işlemi ile olumsuzlukların giderilmesi gerekmektedir. Kimyasal tane küçültme işlemi, alüminyum alaşımlarının döküm proseslerinde bu amaca hizmet eden rutin bir adım haline gelmiştir. Bu işlemin amacı, ergiyiğe bir takım ilaveler yapılması ile heterojen çekirdeklenmenin sağlanmasıdır. Daha fazla aktif çekirdekleyici, tane boyutunun küçülmesine neden olmaktadır. Burada temel prensip; ergiyik içerisindeki çekirdekleyici ajanların, farklı noktalarda katılaşmayı sağlayarak tane büyümesini engellemesi ve eşeksiz küçük tanelerin oluşumunu teşvik etmesidir. Alüminyum alaşımlarının tane küçültme uygulamalarında çeşitli mastır alaşımları kullanılmakla birlikte en popüler ve etkin olanı Al-5Ti-1B alaşımıdır. Bu alaşımın yapısında bulunan $TiAl_3$ ve TiB_2 fazları, heterojen çekirdekleyici nokta işlevi görerek çekirdeklenmeyi sağlamaktadır. Mastır alaşımın tane küçültme etkinliği, bu fazların boyut dağılımı ve morfolojileri ile ilgilidir.

Bu çalışmada ticari saf alüminyuma, K_2TiF_6 ve KBF_4 tuzları ilave edilerek Al-5Ti-1B tane incelticiler üretilmiştir. Ergitme, alaşımlandırma ve döküm işlemi sırasında parametrelerde yapılan değişikliklerin ve döküm sürecinden sonra gerçekleştirilen plastik şekil verme ile ilgili ek işlemlerin, nihai ürünün tane inceltme performansına etkileri incelenmiştir. Üretilen Al-5Ti-1B bileşimindeki tane incelticilerin ticari saf

alüminyuma (AA 1050) ilavesi ile tane küçültme etkinliklerinin karşılaştırması yapılmıştır. Bu doğrultuda üretim esnasında rol alan değişkenlerin etkileri incelenerek üretimin optimizasyonu ve nihai ürüne yapılacak ek işlemlerle tane inceltme performansının iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum, tane boyutu, tane küçültücüler, Al-5Ti-1B

THE GRAIN REFINERS USED IN THE CASTING OF ALUMINIUM ALLOYS

Hayati HAYDAR

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM

Due to its low density, high plasticity, high conductivity and its abundance in nature, pure aluminium is commonly preferred in industry. However, its uses are restricted as it has a coarse grained microstructure and relatively low mechanical properties. It's essential that these drawbacks are eliminated through alloying or grain refinement. Grain refinement process has become an ordinary step in the casting process of aluminium alloys. The purpose of this process is to enable heterogeneous nucleation by making additions to the melt. Additional nucleant leads to a smaller grain size. The main principle in this is that the nucleant agents in the melt prevent the growth of the grains enabling the solidification in different points and they promote the formation of equiaxed small grains. Notwithstanding that various master alloys are used in the grain refinement practices of aluminium alloys, the most popular and efficient one is the Al-5Ti-1B alloy. The $TiAl_3$ and TiB_2 phases in the microstructure of this alloy act as heterogeneous nucleant points and enable the nucleation. The grain refinement efficiency of the master alloy pertains to the size distribution and morphology of these phases.

In this study, Al-5Ti-1B grain refiners were produced through the addition of K_2TiF_6 and KBF_4 salts to commercial purity aluminium. Subsequently, the effects of the changes made in the parameters during the melting, alloying and casting process and the effects of additional practices related to forming after the casting process to the grain refinement performance of the end product were analyzed. The grain refining performances were compared after adding the Al-5Ti-1B grain refiners to commercial

purity aluminium (AA 1050). Accordingly, the effects of the parameters taking place during the production were examined and it was aimed to optimize the production and to enhance the grain refinement performance by additional processes applied to the end product.

Key words: Aluminium, grain size, grain refiner, Al-5Ti-1B

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde, tane küçültme operasyonu veya tane küçültücü ilavesi alüminyum ve alaşımlarının ergitme ve döküm süreçleri içinde rutin bir işlem adımı olarak yerini almıştır. Bu işlemin şekilli ve ingot dökümlerin metalurjik karakteristiklerini olumlu yönde etkilediği uzun yıllardan beri bilinmektedir; Çekirdek sayısındaki artış, katılaşmanın çok değişik noktada başlamasına ve sonlanmasına neden olur. Böylece birim hacimde büzülme kaynaklı gerilim çok daha yoğun tane sınırları boyunca dağıtılacağı için dökümlerde sıcak veya soğuk yırtılma çatlaklarının oluşumu önlenmektedir. Diğer bir kazanım ise, tane sayısındaki artışla birlikte sertlik ve çekme mukavemetinin artışıdır. Dahası ince taneler, işlem alaşımları üzerinde gerçekleştirilen termo-mekaniksel fabrikasyon süreçlerinde, malzemelerin çalışabilme hızını artırmakta ve fire oranlarını düşürmektedir. Bu nedenlerden dolayı alüminyum endüstrisi, döküm yapılarını kontrol ederek yüksek döküm kalitesine ve işlenmiş ürün özelliklerine ulaşabilmede en etkili araçlardan biri olarak, tane küçültücü mastır alaşımlarının kullanımını görmektedir [1-2].

Alüminyum ve alaşımlarında tane küçültme amacıyla Al-Ti-B, Al-Ti-C, Al-Ti ve Al-B mastır alaşımları kullanılmaktadır. Al-Ti-B grubu içinde farklı Ti:B oranlarına sahip alaşım cinsleri bulunmaktadır ve en etkili olanı Al - %5Ti - %1B alaşımıdır. Al - %5Ti - %1B mastır alaşımı çeşitli ebatlarda çubuk formunda olup sürekli dökümle dökülen ingotlardan termo mekaniksel proseslerle üretilmektedir. Al -%5Ti - %1B alaşımlarında teşekkül eden $TiAl_3$ ve TiB_2 fazlarının boyut dağılımı ve morfolojileri tane küçültme etkinliği üzerinde büyük rol oynamaktadır. Mastır alaşımlarında var olan bu fazların

heterojen çekirdekleyici noktaları olarak görev yaparak çekirdeklenmeyi sağladıklarına inanılmaktadır [1-5].

1.2 Tezin Amacı

Al-Ti-B tane inceltici üretimi için birçok yöntem bulunmaktadır. Bu çalışmada ticari saf alüminyuma K_2TiF_6 ve KBF_4 tuzları ilave edilerek Al-5Ti-1B tane incelticiler üretilmiştir. Ergitme, alaşımlandırma ve döküm işlemi sırasında parametrelerde yapılan değişikliklerin ve döküm sürecinden sonra gerçekleştirilen plastik şekil verme ile ilgili ek işlemlerin, nihai ürünün tane inceltme performansına etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda üretim esnasında rol alan değişkenlerin etkileri incelenerek üretimin optimizasyonu ve nihai ürüne yapılacak ek işlemlerle tane inceltme performansının iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Al-Ti-B mastır alaşımlarında var olan $TiAl_3$ ve TiB_2 fazlarının dağılımı, tane boyut aralığı ve morfolojisi tane küçültme etkinliğini belirlemektedir. Bu fazların yapıda homojen dağılmasını sağlamak için, ergitme işleminin endüksiyon ocağında yapılarak, manyetik dalgaların oluşturduğu sürekli karıştırma etkisinden faydalanılması düşünülmüştür.

Ergiyik haldeki ticari saf alüminyuma yüksek miktarda florür tuzları (K_2TiF_6 ve KBF_4 $\approx$ %37 oranında) ilave edilmektedir. İlave sonrası meydana gelen yoğun florür tuzu salınımı, pahalı ve büyük bir emisyon kontrol sistemi gerektirmektedir. Ayrıca bu proses, sistemden atılması zahmetli olan bir cüruf üretmektedir. Al-5Ti-1B alaışımının üretiminde kullanılan yüksek miktardaki K_2TiF_6 tuzu yerine düşük miktarda sünger titanyum kullanılmasının, florür tuzlarının miktarından kaynaklanan olumsuz etkileri en aza indireceği düşünülmüştür.

Al-5Ti-1B mastır alaışımının üretiminde, sıvı alüminyum ile florür tuzlarının reaksiyonu sonucu tane inceltici alaşımı ile birlikte K-Al-F tuzları oluşmaktadır. Cürufu sıvı metalden ayrıştırırken beraberinde cürufun yapısında çözünmüş olan alüminyum da uzaklaştırılmaktadır. Bu şekilde meydana gelen alüminyum kayıplarını azaltmak ve dolayısıyla üretim verimliliğini arttırabilmek için KF ilave edilmiştir. KF'ün cüruf içindeki

alüminyumun yüzey gerilimini düşürerek, cüruftan uzaklaşmasını kolaylaştıracağı ve oluşan K-Al-F tuzunun içerisindeki alüminyumun miktarını azaltacağı düşünülmüştür.

Tane inceltici alaşımın yapısında bulunan $TiAl_3$ ve TiB_2 fazı yeterli deformasyon uygulamasıyla birlikte parçalanmaktadır; partiküllerin sayısı artmakta ve boyutları küçülmektedir ve böylece tane küçültme verimleri yükselmektedir. Bu görüşten hareketle, döküm sonrası ekstrüzyonla çubuk formuna getirilen mastır alaşımlarının soğuk deformasyona maruz kalması ile yapıdaki çekirdekleyici işlevi gören fazların parçalanarak sayıca artacağı ve tane küçültme etkinliğini artıracığı düşünülmüştür.

ALÜMİNYUMDA TANE KÜÇÜLTME VE MASTIR ALAŞIMLARI

2.1 Alüminyum Metali

Alüminyum, oksijen ve silisyumdan sonra tabiatta en fazla bulunan elementtir. Yer kabuğunun yaklaşık % 8 ini oluşturur. Bileşikler halinde ve diğer metallere nazaran daha fazla bulunur. Buna karşılık metal olarak 19. Yüzyılın ilk yarısında elde edilebilmiştir. Bunun nedeni ise alüminyumun doğada çok kararlı kimyasal bileşik olan alüminyum oksit şeklinde bulunması ve bu bileşiğin indirgenmesinin yüksek enerji gerektirmesidir. Bunu sağlayacak teknolojik yöntemler ise ilk kez 19. Yüzyılda gerçekleştirilebilmiştir [6].

Alüminyumun sahip olduğu özellikler, onu son derece faydalı bir mühendislik malzemesi haline getirmiştir. Düşük yoğunluğu ($2,7 \text{ gr/cm}^3$) nedeni ile özellikle konstrüksiyon uygulamalarında tercih edilir. Saf haldeki alüminyum düşük dayanıma sahip olmasına rağmen, alaşımlandırılarak dayanımı 690 MPa'a kadar çıkartılabilir [7].

Alüminyumun, endüstriyel alanda tercih edilmesini sağlayan özellikleri aşağıdaki gibidir:

1-Özkütle: $2,70 \text{ g/cm}^3$ özkütlesi ile aynı hacimdeki bir çelik malzemenin ağırlığının sadece üçte biri kadar ağırlıktadır. Bu durum alüminyumun inşaat, havacılık ve otomotiv alanlarında kullanımını artırmıştır.

2-Kimyasal Kararlılık: Alüminyum, hava şartlarına, yiyecek maddelerine ve günlük yaşamda kullanılan pek çok sıvı ve gazlara karşı dayanıklıdır. Bu nedenle gıda ve kişisel bakım ürünleri başta olmak üzere pek çok ürünün ambalajlanmasında yoğun biçimde kullanılmaktadır.

3-Estetik Özellikler: Alüminyumun yansıtma kabiliyeti yüksektir. Gümüşü beyaz renginin bu özelliğe olan katkısı ile beraber, gerek iç gerekse dış mimari için cazibeli bir görünüme sahiptir. Alüminyumun bu güzel görünümü, anodik oksidasyon (eloksal), lake gibi uygulamalar ile uzun müddet korunabilir. Hatta birçok uygulamada tabii oksit tabakası bile yeterli olur.

4-Mukavemet: 70 GPa elastisite sabitine sahip saf alüminyum, demir çelik gibi metallere göre daha düşük dayanım değerlerine sahiptir. Ancak çeşitli alüminyum alaşımlarının mukavemeti, normal yapı çeliğinin mukavemetine denk veya daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir.

5-Esneklik: Alüminyum elastik bir malzemedir. Bu nedenle ani darbelere karşı dayanıklıdır. Ayrıca, çelikler gibi dayanıklılığı düşük sıcaklıklarda azalmaz.

6-İşlenebilirlik: Alüminyum, işlenmesi kolay bir metaldir. Şekil vermek için döküm, dövme, haddeme, presleme, ekstrüzyon, çekme gibi tüm metotlar uygulanabilir, kalınlığı 0,01 mm'den daha ince olan folyo veya tel haline getirilebilir.

7-İletkenlik: 26,5 n.m ve 237 W/mK elektrik ve ısı iletkenlik katsayıları ile bakır kadar iyi bir iletken olması nedeniyle elektrik tesisatı uygulamalarında tercih edilmektedir [8-10].

Önemli özelliklere sahip olan alüminyum, yüzyıldan beri, tüm dünyada pahalı bir yöntem olan elektroliz metoduyla elde edilmektedir. Alüminyum eldesi, iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, Bayer metodu ile boksit cevherinden alümina elde edilir. İkinci aşamada ise, elektroliz ile alüminadan alüminyum elde edilir. Alümina tesisleri, genellikle boksit cevherlerinin yanına kurulur. Madenden çıkarılan boksit cevheri, sudkostik eriyiği ile muamele edilerek alüminyum hidroksit eldesi gerçekleşir. Bu işlem sonucunda oluşan erimeyen kalıntılar (kırmızı çamur) ayrılır ve alüminyum hidroksitin kalsinasyonu ile "alümina" (alüminyum oksit) elde edilir. Bundan sonraki aşama, "alümina"nın "alüminyuma" dönüştürülmesidir. Beyaz bir toz görünümündeki alümina, elektroliz işleminin yapılacağı hücreye alınır. Amaç, alüminyumu oksijenden ayırmaktır. Elektroliz işlemi için 4–5 volt gerilimde doğru akım uygulanır. Dipte biriken alüminyumun alınması ile işlem tamamlanır. Genel olarak ağırlıkça 4 birim boksitten 2 birim alümina ve 2 birim alüminadan da 1 birim alüminyum elde edilir [11].

2.2 Alüminyum Alaşımlarında Tane İnceltme

Alüminyumda tane inceltme uygulamaları uzun yıllardır bilinmektedir. Sıvı metale bir miktar titanyum ilavesi tane yapısında önemli ölçüde küçülme sağlamak ve alaşımın dökülebilirliğini artırmaktadır [12].

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 kullanılmasını, kaba taneli yapısı ve nispeten düşük mekanik özellikleri kısıtlamaktadır. Bu nedenle alüminyumun mekanik özelliklerinin alaşımlama ya da tane küçültme işlemi ile yükseltilmesi gerekmektedir. Bunlar arasında, kimyasal tane küçültme işlemi daha uygun gözükmemektedir [13].

Tane küçültme işleminin amacı, ergiyiğe bir takım ilaveler ile ergiyikteki heterojen çekirdeklenmenin teşvikidir. Daha fazla aktif çekirdekleyici, tane boyutunun küçülmesine neden olmaktadır [14]. Burada birincil prensip, ergiyik içerisindeki çekirdekleyici bir ajanın, tane büyümesini engellemesi ve eşeksenli küçük tanelerin oluşumunu teşvik etmesidir. Alüminyum alaşımlarının tane yapısının dökümden önceki ergiyik durumuna bağlı olduğu bilinmektedir. Tane küçültme işlemleriyle, tanelerin uniformluğu ve yüzey özellikleri de artırılmaktadır [15].

Alüminyumda tane küçültme işlemi 1920'ler ve 1930'larda dahi bilinen bir olguydu. Bu dönemlerde kolonsal ya da ikiz kolonsal tanelerin eşeksenli tane yapısına dönüştürülmesinde, titanyum, niyobyum, bor ve zirkonyumun etkili olduğu bilinmekteydi. 1950'lerin başlarında Cibula'nın İngiltere Demir Dışı Metal Araştırma Kurumu'nda yaptığı bazı deneyler sonucunda günümüzde kullanılan ticari tane küçültücülerin temeli atılmıştır. Cibula yaptığı deneylerde titanyumun bor ile oluşturduğu bileşimlerin tane küçültücü olarak en etkili bileşen olduğunu tespit etmiştir. Cibula'nın deneyleri sonucunda ortaya çıkan ilk tane küçültücüler potasyum florotitanat (K_2TiF_6) ve potasyum floroborat (KBF_4) karışımı tuz tabletlerdir [16].

En bilinen tane küçültücüler, Al-Ti, Al-Ti-B ve Al-Ti-C'dur. 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 [13].

Tane inceltici olarak kabul gören titanyum (Ti) ve bor (B) elementleri %0,01 gibi az miktarlarda bile birlikte alüminyuma ilave edildiğinde hızlı bir şekilde ve önemli derecede tane inceltme etkisi göstermektedir. Bu etki her hangi bir şekilde Ti ve B ilave edilmemiş ve bir miktar Ti ve B ilave edilmiş iki alüminyum külçenin kesilmesi ve yüzeylerinin parlatılmasından sonra uygun şekilde dağlanması ile ortaya çıkan tane yapısında net olarak gösterebilmektedir. Ti ve B ilavesi ile bir alüminyum alaşımının tane yapısında ortaya çıkan değişime bir örnek Şekil 2.1’de görülmektedir [12].



Şekil 2.1 a) Tane inceltilmemiş, b) Al-5Ti-1B bileşiminde 10 ppm bor ilave edilmiş 3004 alaşımının tane yapıları [12]

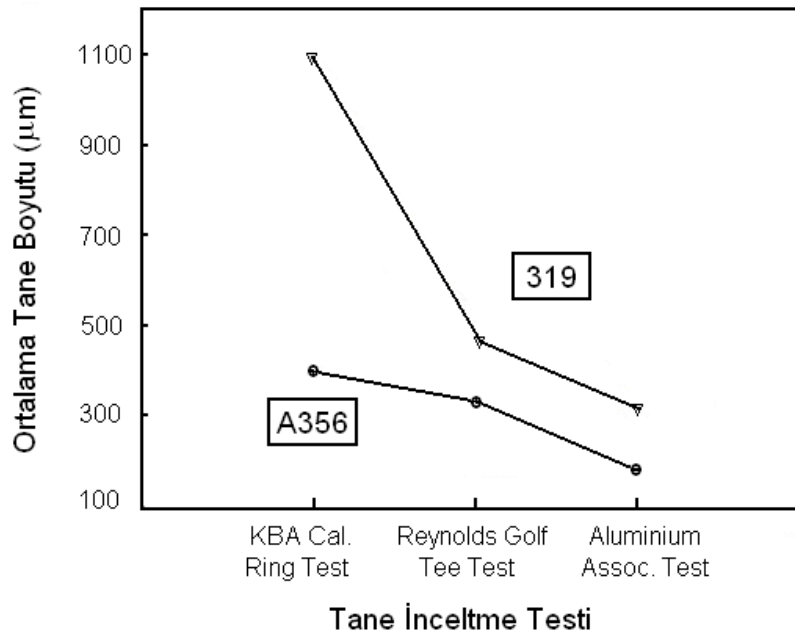
Tane boyutunun taşıdığı önem, birçok uygulamada karşımıza çıkmaktadır. Yapısal uygulamalarda üniform bir tane yapısı elde edilemediğinde mekanik özellikler düşmektedir. İkiz kolonsal tanelerin oluşumu işlenebilirliği ve akma dayanımını düşürmekte, çatlak oluşumuna sebep olmaktadır. Kaba taneli yapı uygulamalarda yüzey hatalarına sebebiyet vermektedir. Bunlara ek olarak tane yapısı eşeksizli olmadığında sıcak çatlama riski artmaktadır [17].

Tane inceltme özellikle, ikinci faz partiküllerinin dağılımını homojen hale getirdiğinden döküm parçaların mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Tane küçültücülerin kullanımı ile birlikte, düşük porozite miktarı, üniform mekanik özellik dağılımı, yüksek tokluk ve akma dayanımı, yüksek işlenebilirlik, beslenebilirliğin artırılması, iyi yüzey görünümü, ingot çatlama riskinin engellenmesi ve yüksek yorulma dayanımı gibi olumlu katkılar sağlanmaktadır [12, 14, 17, 18].

2.3 Tane İnceltmeye Etki Eden Faktörler

2.3.1 Soğuma Hızının Etkisi

Tane inceltme işleminde soğuma hızı kritik bir faktördür. Soğuma hızlarının yavaş olduğu kalın kesitli parçalarda iyi bir tane inceltme sağlanabilmesi için daha etkin tane düzenleyiciler seçilmelidir. Metalin sıvı halden katı hale yavaş geçmesi durumunda, tanelerin oluşması için gerekli çekirdek sayısı azalır. Taneler bu şekilde bütün sıvı metal katılaşınca kadar rahatça büyüme olanağı bulurlar ve büyük taneler oluştururlar. Hızlı soğuma durumunda ise sıvı halden katı hale geçiş sırasında taneler düzgün büyümeleri için yeterli zaman bulamazlar ve kristalizasyon hızlı bir şekilde, birçok noktada başlar. Bunun sonucunda ise ince taneli bir yapı oluşur. Titanyum ve Bor ile tane inceltme işlemi çekirdeklerin katılaşmaya başladığı anda durur [20]. Şekil 2.2 'de Al-5Ti-1B mastır alaşımı ilave edilen iki farklı alaşımın, farklı soğuma hızlarında elde edilen ortalama tane boyutları gösterilmektedir.



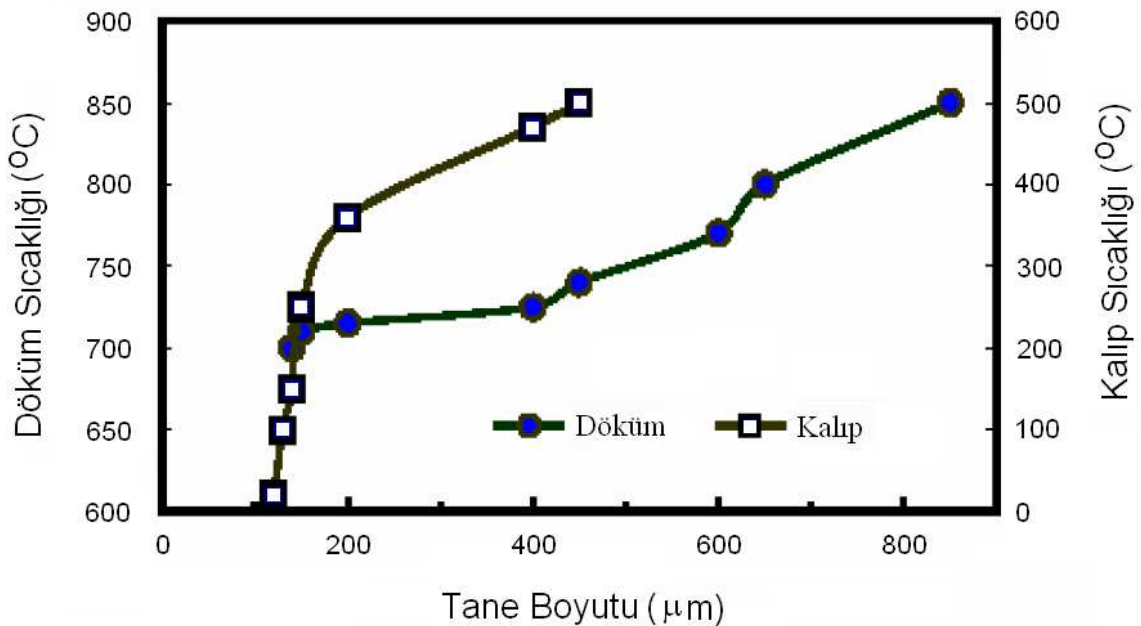
Şekil 2.2 A356 ve 319 alüminyum döküm alaşımlarında Al-5Ti-1B tane inceltici ilavesine (1 gr/kg), farklı soğuma hızı test yöntemlerinin tane inceltme etkisi [20].

Şekil 2.2'deki KBA Calibrated Ring test yönteminde soğuma hızı, 2°F/3s'dir. Reynold Golf Tee test yönteminde kalıp önce 320 °C ye kadar ısıtılmıştır ve soğuma hızı 1°F/sn'dir. En hızlı soğutma hızı (8.5 °F/sn) yönlendirilmiş soğutma (undirectional) ile birlikte Aluminium Association test yönteminde uygulanmıştır [20]. Görüldüğü gibi 319

ve A356 döküm alaşımlarında tane inceltici ilavesi yapılan testlerin sonuçları, soğuma hızları tarafından etkilenmiştir. Aluminium Assoc. test yönteminde, daha yavaş bir soğumanın gerçekleştiği KBA Calibrated Ring Test örneğine göre tane boyutu daha ince olmuştur.

2.3.2 Döküm ve Kalıp Sıcaklığının Etkisi

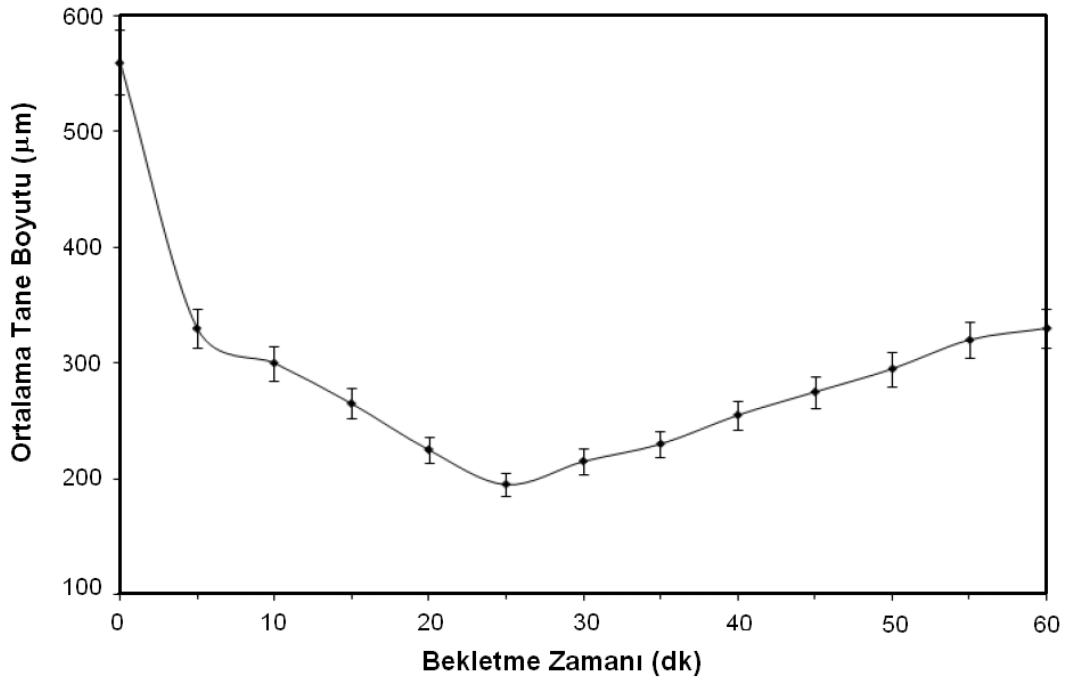
Tane incelticilerin yanı sıra döküm ve kalıp sıcaklığı da tane boyutunu etkilemektedir. Döküm ve kalıp sıcaklığındaki artış, taneleri kabalaştırmaktadır. Bu iki parametre birbiri ile ilintilidir çünkü yüksek sıcaklıkta soğuk kalıba döküm yapılırsa bile sıvının sıcaklığı katılaşma noktasına gelinceye kadar, soğuk kalıbın sıcaklığı hızlı bir şekilde artar. Sonuç olarak katılaşma sırasında kalıp ile sıvı metal arasındaki sıcaklık farkı, soğuma oranına ve dolayısıyla tane yapısına etki etmektedir. Yüksek sıcaklık farklılıkları daha fazla alt soğuma sağlayarak, katılaşma sıcaklığındaki ilk oluşan çekirdeklerin kararlı hale geçmesini sağlar. Böylece hem tane incelticilerin çözünerek suni çekirdek etkisini kaybetmesini önler ve çekirdek sayısını artırır, hem de yüksek alt soğuma ile doğal çekirdekler oluşturarak daha fazla çekirdek sayısı elde edilmiş olur. Kalıp ve döküm sıcaklığındaki artış taneleri kabalaştırmasına karşın Şekil 2.3'te görüldüğü gibi kalıp sıcaklığındaki ilk artışlar tane büyüklüğünü fazla etkilemezken, döküm sıcaklığındaki ilk artışlar tane boyutunu oldukça kabalaştırmaktadır [21].



Şekil 2.3 Döküm ve kalıp sıcaklığında artışın tane boyutuna etkisi [21].

2.3.3 Aşılama Süresinin Etkisi

Aşılama ilavesinden döküm işlemine kadar geçen sürenin iyi belirlenmesi etkili bir tane inceltmenin sağlanmasında çok önemlidir. Aşılama ilavesinin sıvı metal içerisinde iyice dağılabilmesini ve tane küçülmesini sağlamak için uygun bir zamanın gerekliliği, bu konu üzerinde çalışan tüm araştırmacılar tarafından kabul edilmiştir. Hallowel, aşılama ilavesinin küçültme etkisinin aşılama sonrası geçen zamanla arttığı ve bir maksimumdan geçtikten sonra azaldığını öne sürmektedir[22].



Şekil 2.4 ETİAL 160 primer alaşımına katılan Al-5Ti-1B mastır alaşımının bekletme zamanına göre tane boyutu değişimi [23].

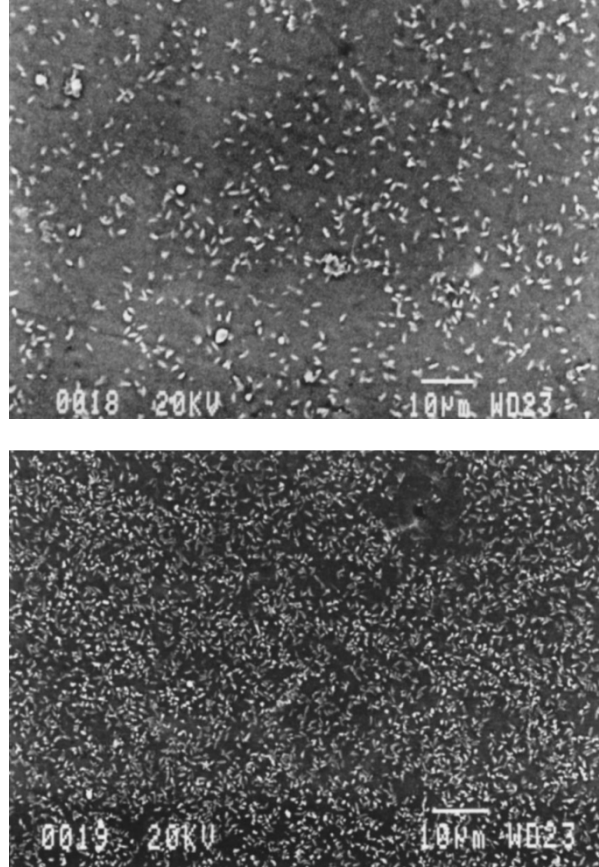
Şekil 2.4'te görüldüğü gibi ETİAL 160 alaşımına ilave edilen tane incelticinin ergiyikte 25 dakika bekletilmesi, tane inceltme performansını maksimum seviyeye getirmiştir. Fakat bu süreden sonra performans giderek düşmektedir. Bekletme süresinin uzamasıyla tane boyutunun artmasının sebebi olarak; Al-5Ti-1B ilavesiyle alaşım içerisinde oluşan ve çekirdeklenme etkisi sağlayan TiB_2 ve $TiAl_3$ gibi intermetalik bileşiklerin zamanla çözünmeye başlaması veya kümeleşerek boyutlarının büyümesi ve heterojen çekirdeklenme noktalarının azalması ile ilişkilendirilmektedir [23].

2.4 Alüminyumda Kullanılan Al-Ti-B Tane İncelticiler ve Üretim Yöntemleri

Tane küçültme işlemi, alüminyum dökümlerinde en önemli ergiyik proseslerinden biri olarak kabul edilmektedir [24]. Alüminyum metalinin ingot, kütük ve şerit dökümlerinde tane küçültücü alaşımların kullanımı, dünya genelinde standart bir uygulama haline gelmiştir. Alüminyumun ergiyik aşılması ile tane küçültme işlemi genellikle alüminyum matriksi üzerinde $TiAl_3$ ve TiB_2 partikülleri içeren Al-Ti-B tane küçültücüler ile gerçekleştirilmektedir [25]. Son 20 yıldır Al-Ti-B master alaşımlar en etkili alüminyum tane küçültücü olarak geniş ve yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Bununla birlikte Al-Ti-B uygulamalarında bazı problemlerle karşılaşmıştır. Bu problemlerin başında TiB_2 partiküllerinin topaklaşma eğilimi ve Zr, Cr, V gibi elementlerin varlığında tane küçültme etkisinin azalması gelmektedir [26]. Bu nedenle 1980'li yılların başında Alcoa firması tane küçültücü olarak görev yapacak borsuz bir tane küçültücü araştırmasına girmiştir. Son yıllarda alternatif tane küçültücüler incelenmekte ve Al-Ti-C master alaşımları üzerine de araştırmalar yapılmaktadır [15].

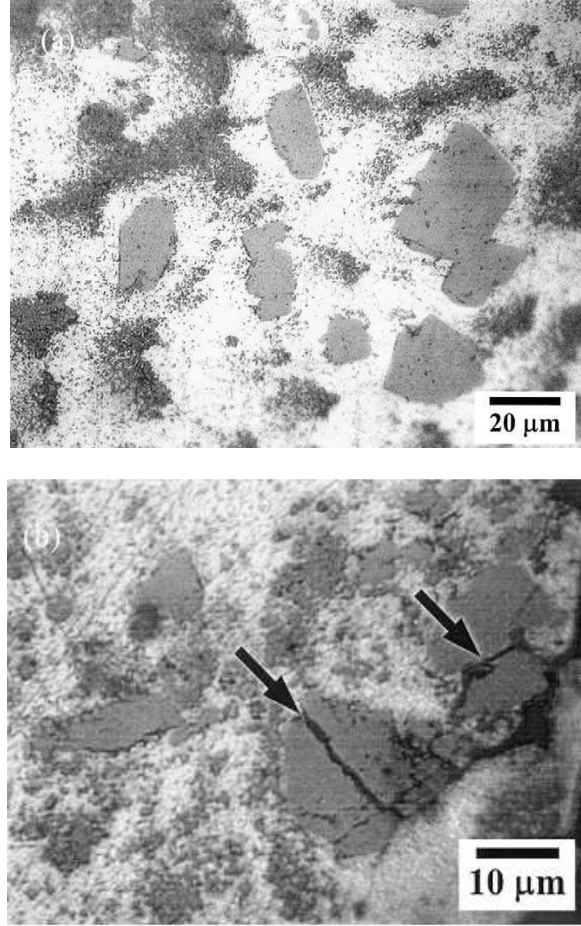
Al-Ti-B kullanılarak gerçekleştirilen tane küçültme işlemi döküm parçalarında eşeksiz yapı oluşturulmasında etkinliği kanıtlanmış bir işlemdir. Yıllardır, farklı titanyum ve bor miktarları içeren Al-Ti-B tane küçültücüler geliştirilmiştir. Buradaki amaç, tane küçültme için gerekli olan titanyum ve bor miktarının optimum seviyeye düşürülmesi ile daha az miktarda tane küçültücü kullanarak aynı verimi almaktır. Ticari alaşımların mikro yapısında ağırlıkça %2-10 Titanyum, %0.1-2 Bor bulunmaktadır [1]. Tane küçültücüler ticari olarak birçok farklı Ti/B oranında üretilmektedirler. TiB_2 oluşumu için gerekli oran 2.2/1.0'dır. Ancak hiçbir ticari tane küçültücü bu oran ile üretilmemekte, TiB_2 için gereken titanyum oranından daha fazla titanyum içermektedirler [27]. 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 [15]. Bu tane küçültücüler saf alüminyum ve dövme alüminyum alaşımlarında kullanıldığında tatmin edici sonuçlar vermiştir [27]. Bütün bu tane küçültücüler, TiB_2 ve $TiAl_3$ partikülleri içermektedir. $TiAl_3$ partikülleri sıvı alüminyumla temas sonrası çözeltide bulunmakta, çözünmeyen TiB_2 partikülleri ise alüminyum taneleri için çekirdeklenme alanları oluşturmaktadır [15]. Genel olarak, TiB_2 partiküllerinin boyutu 0.5µm civarındadır [28].

Al-Ti-B 'un tane küçültme mekanizması hala tartışmaya açık olmasına rağmen, bu mekanizma, çözünen titanyumun TiB_2 /ergiyik ara yüzeyine segregasyonu ve çekirdeklenme aşamasında rol alan ara yüzey tabakasının oluşumuyla açıklanmaktadır [1]. Şekil 2.5'te $K_2TiF_6 + KBF_4$ flaksları kullanılarak üretilen Al-%8Mg-%1Zr alaşımında üniform olarak dağılmış TiB_2 partikülleri gözükmemektedir [29].



Şekil 2.5 $K_2TiF_6 + KBF_4$ flaksları kullanılarak üretilen Al-%8Mg-%1Zr alaşımında üniform olarak dağılmış TiB_2 partikülleri [29].

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 [16]. Şekil 2.6'da çubuk formunda üretilen Al-Ti-B mikro yapısı ve $TiAl_3$ fazı üzerindeki çatlak görülmektedir [18].

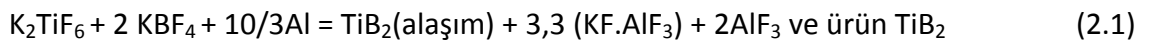


Şekil 2.6 a) Çubuk formunda üretilen Al-Ti-B mikro yapısı, b) TiAl₃ fazı üzerindeki çatlak [18].

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 TiAl₃ fazının mikro yapı ve morfolojisine olan büyük etkisi bilinmekte, bu sayede tane küçültme etkisi belirlenmektedir [25].

2.4.1 B₂O₃ ve K₂TiF₆ ile Üretim

Üretim yöntemleri arasında sıvı (ergiyik) alüminyuma KBF₄ - K₂TiF₆ karışımı katılması en popüler yöntem olarak göze çarpmaktadır [30]. Tane küçültücülerin üretiminde, KBF₄ - K₂TiF₆ kompleks florürleri, alümino - termik reaksiyonlar ile redüklenmektedir [29].

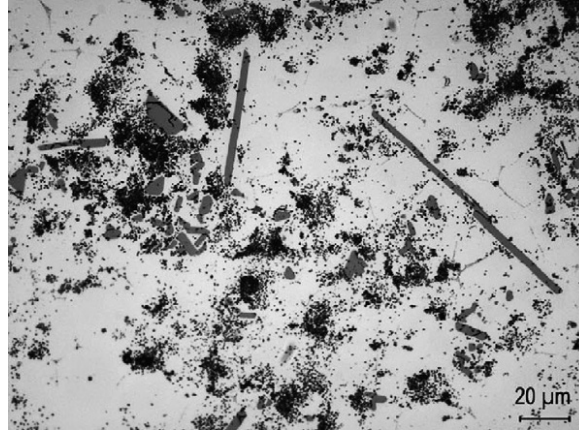


Bu kompleks florürler, alüminyum ergiyiğe 700°C üzerinde ilave edilmektedir. Bu tuzlar sıvı alüminyumla oldukça çabuk bir şekilde reaksiyona girerek yüksek oranda yayınmış $TiAl_3$ fazı, $(Al,Ti)B_2$ partikülleri ve yüksek miktarda Ti ve B oluşturmaktadır [25]. Ancak bu yöntemin en büyük dezavantajı, çok büyük miktarlarda tuzun ergiyik alüminyuma katılması gerekliliğidir. Öyle ki, 1 ton Al-%5Ti-%1B alaşımı için 370 kg KBF_4 – K_2TiF_6 karışımı gerekmektedir. KBF_4 halojen tuzunun maliyeti de önemli bir dezavantaj teşkil etmektedir. Bu nedenlerden ötürü alternatif B ve Ti kaynakları araştırılmaktadır. Çizelge 2.1’de deney için hazırlanan 4 farklı numunede, 1000 gr Al-%5Ti-%1B tane küçültücü üretimi için gerekli malzeme ilave miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.1 Dört farklı numunede, 1000 gr Al-%5Ti-%1B tane küçültücü üretimi için gerekli malzeme ilave miktarları [30].

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

Bu nedenle Birol çalışmasında, Al-%5Ti-%1B üretimi için, KBF_4 yerine B_2O_3 tercih etmiş, bu tercihin nedeni olarak ta B_2O_3 ‘ün bor bakımından dört kat daha zengin olmasını ve çok daha ucuz olmasını göstermiştir. Araştırmalar sonucunda KBF_4 tuzunun B_2O_3 ile değişimi sonucunda tane küçültücü alaşımlarında düşük miktarlarda titanyum geri kazanımı gerçekleşmiş, Şekil 2.7’de gösterilen taç yaprağı şeklinde $TiAl_3$ fazı ortaya çıkmıştır.

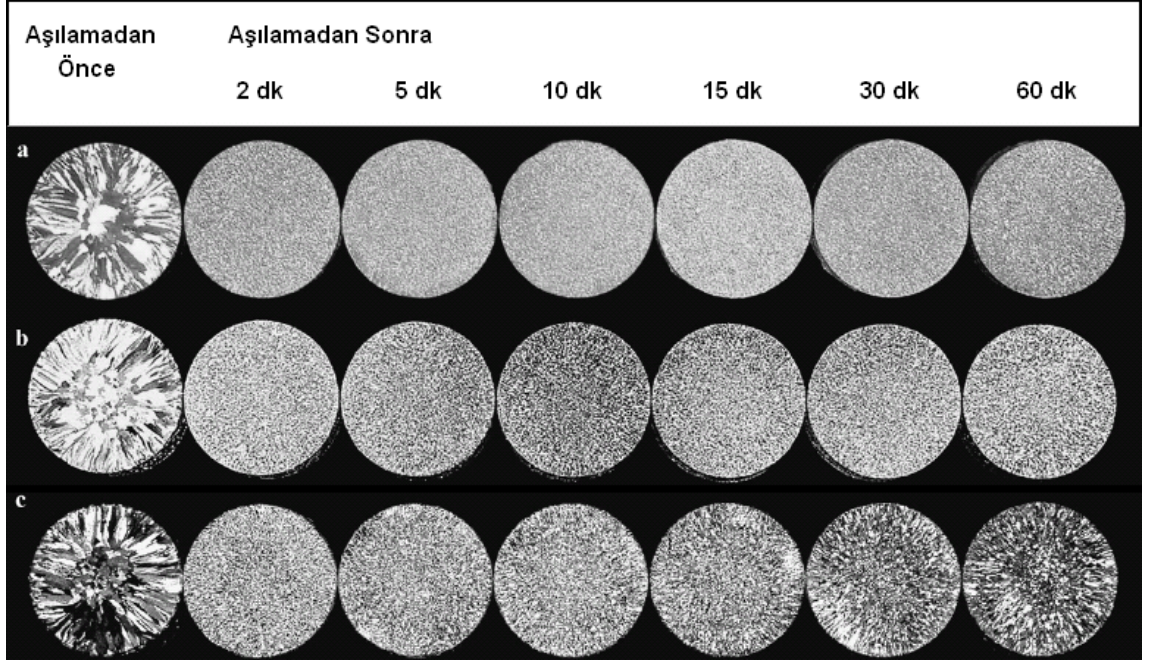


Şekil 2.7 Taç yaprağı şeklindeki $TiAl_3$ fazı [30].

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 [30].

2.4.2 $Na_2B_4O_7$ ve K_2TiF_6 ile Üretim

KBF_4 tuzuna bir diğer alternatif olarak B_2O_3 yerine $Na_2B_4O_7$ önerilmiş ve Al-%5Ti-%1B alaşımında denenmiştir. Bu çalışmada $Na_2B_4O_7$ 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 aşamada, KBF_4 yerine bor kaynağı olarak $Na_2B_4O_7$, üçüncü aşamada ise $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda $Na_2B_4O_7$ 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 $Na_2B_4O_7$ tuzunun KBF_4 yerine alternatif olduğunu söylemek mümkün olamamıştır. Aynı çalışmanın bir diğer sonucunda $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ kullanıldığında dökülebilirlik zorlaşmış ve tane küçültme performansı da düşmüştür [31]. Üç aşamada gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen alaşımlara ait performans testlerinin makro yapıları Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



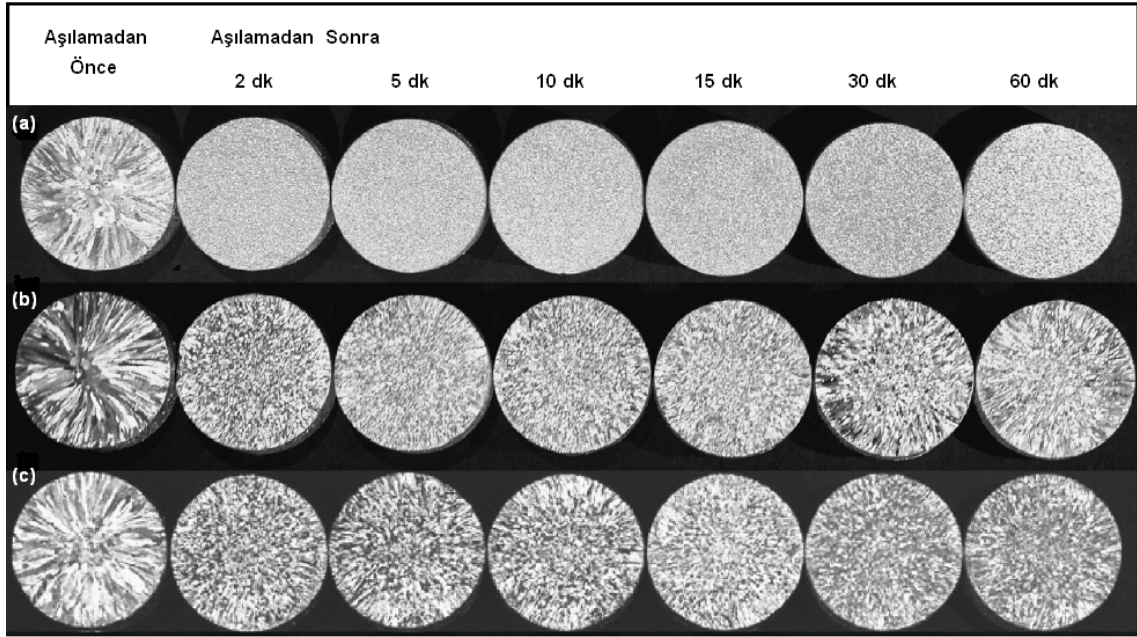
Şekil 2.8 a)1., b)2. ve c)3. alaşıma ait performans test sonuçları[31].

2.4.3 Sünger Ti ve KBF_4 ile Üretim

Ticari açıdan popüler olan halojenür tuz prosesinin (K_2TiF_6 - KBF_4 ilavesinin) uygulamada bazı dezavantajları vardır; 1 tonluk Al-5Ti-1B tane küçültücü alaşımın üretimi, yaklaşık 370 kg K_2TiF_6 - KBF_4 karışımının eklenmesini gerektirir. Dolayısı ile ergitme sonrası oluşan yoğun tuz salınımı pahalı ve büyük bir emisyon kontrol sistemini gerektirir. Ayrıca açığa çıkan tuz karışımının sıyırma ile sistemden atılması da zahmetli bir iştir.

Bu yöntemde tane inceltici üretiminde kullanılan florür tuzlarının miktarını azaltmak için titanyum kaynağı olarak sünger titanyum kullanılmıştır. Ergiyik alüminyuma titanyum granüllerinin eklenmesi (KBF_4 ile ön karıştırılmış halde veya KBF_4 tuzundan önce) Al-5Ti-1B alaşımının ortaya çıkmasını sağlamıştır. En iyi sonucu tespit edebilmek için iki farklı uygulama yapılmıştır. Birinde sünger titanyum ardından KBF_4 (ikinci alaşım) ilave edilirken diğerinde ikisi birlikte karıştırılarak (üçüncü alaşım) ilave edilmiştir. Bu uygulamalar geleneksel halojenür tuz prosesiyle (birinci alaşım) karşılaştırılmıştır. K_2TiF_6 yerine sünger titanyum kullanmak, tane inceltme performansını belirgin bir şekilde düşürmüştür. Geleneksel yöntemin kullanıldığı birinci alaşımın performans testinde mikro yapı, eş eksenli küçük tanelerden oluşurken, sünger titanyumun farklı şekillerde ilave edildiği ikinci ve üçüncü alaşımlarda kolonsal

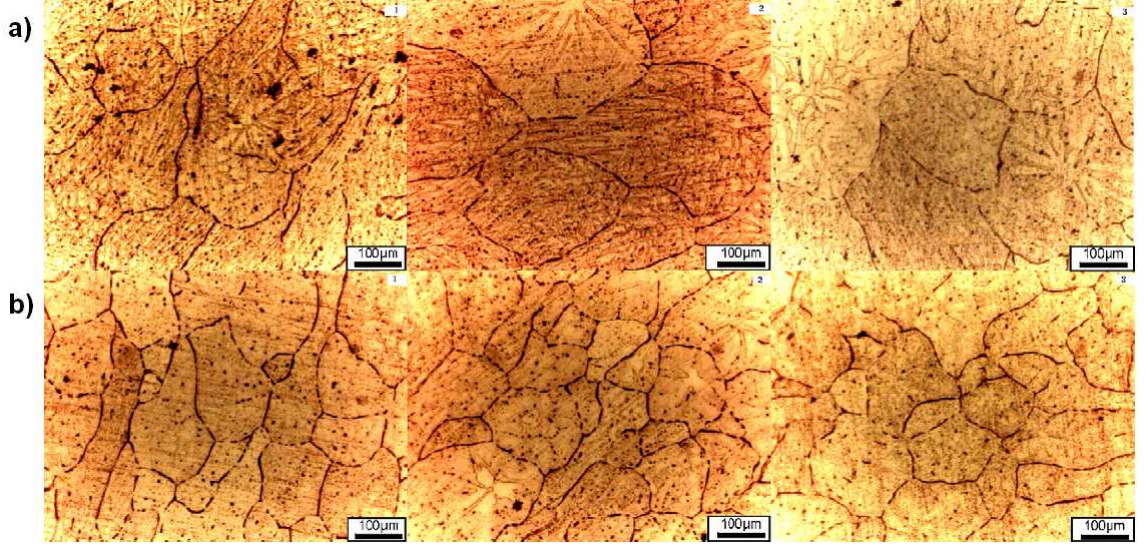
ve kaba taneler oluşmuştur [32]. Şekil 2.9’da bu üç alaşıma ait performans testlerinin mikro yapıları gösterilmektedir.



Şekil 2.9 a)1., b)2. ve c)3. alaşıma ait performans test sonuçları [32].

2.4.4 İn-Sitü Yöntemi ile TiB_2 Partikülleri Üretimi

Wang vd., yaptıkları çalışmada düşük titanyum içeren alüminyum alaşımına (ELTA) Al-4B içeren mastır alaşım ilave ederek, in-situ olarak üretilen TiB_2 partiküllerinin tane küçültme performansını incelemiştir. 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 ergiye çökmesi gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Al-4B alaşımının ELTA ergiye 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 gözlenmiştir. 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 [28]. Şekil 2.10’da ELTA ve Al-4B ilave edilen ELTA alaşımının mikro yapıları gösterilmiştir.



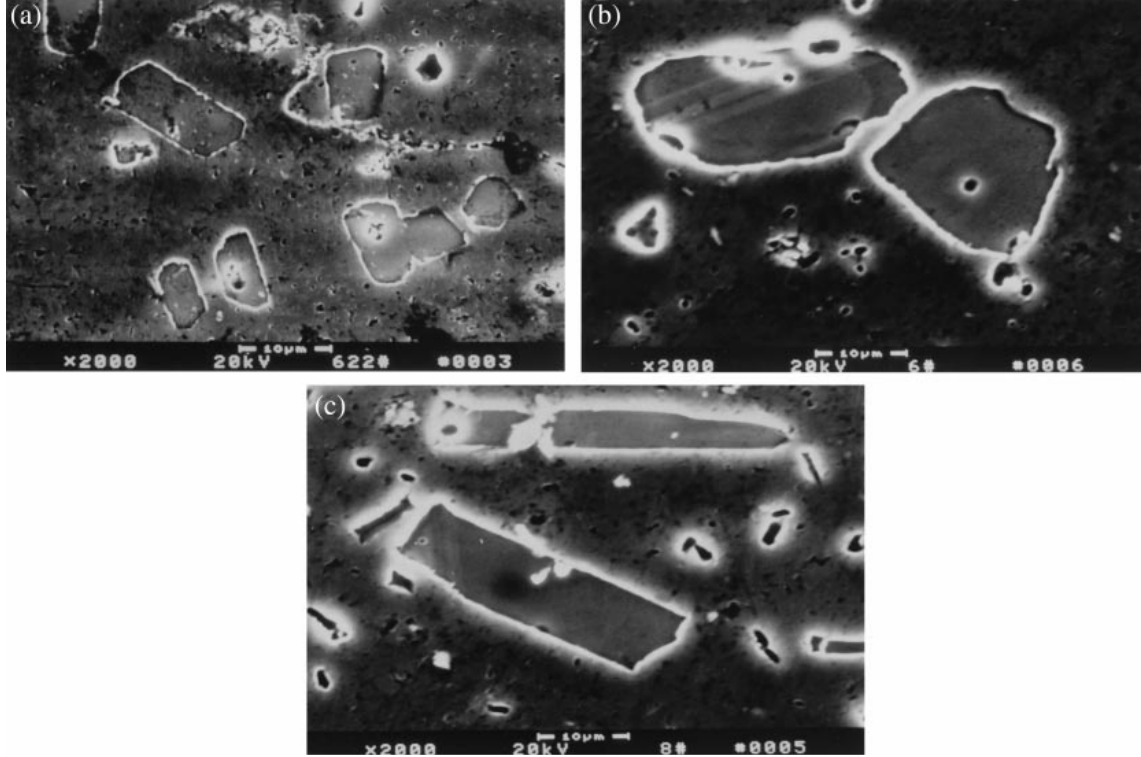
Şekil 2.10 a) ELTA mikro yapısı, b) Al-4B ilave edilmiş ELTA mikroyapısı (Ti/B=5/1) [28].

2.4.5 Yüksek Sıcaklık Sentezli Yayınma (SHS) Tekniği ile Üretim

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 [33]. Bu teknoloji yüksek kalitede sentezleşmiş ürünlerin yanında, mikro yapı ve özellik kontrolüne de olanak tanımaktadır [34]. SHS yöntemi ile üretimin avantajları arasında basitlik, düşük enerji gereksinimi ve yüksek ürün saflığı sayılmaktadır. SHS reaksiyonları elementel reaktanlar arasında olduğundan ürün kompozisyonunun kontrolü kolaylaşmaktadır [33].

SHS yönteminin stokiometrik oran, yaş yoğunluk, tozların partikül boyutu vb. gibi parametrelerinden etkilendiği bilinmektedir [34]. Nikitin vd. 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 2.11’de gözüken blok yapıdaki çökeltilerin $TiAl_3$ 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.



Şekil 2.11 Farklı numunelerin SEM görüntüleri a) SHS tekniği ile üretilen numune, b) Geleneksel yöntemle üretilen numune (Samara Metalurji), c) Geleneksel yöntemle üretilen numune (Krasnoyarsk Metalurji) [33].

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[33].

TANE KÜÇÜLTME İŞLEMİ

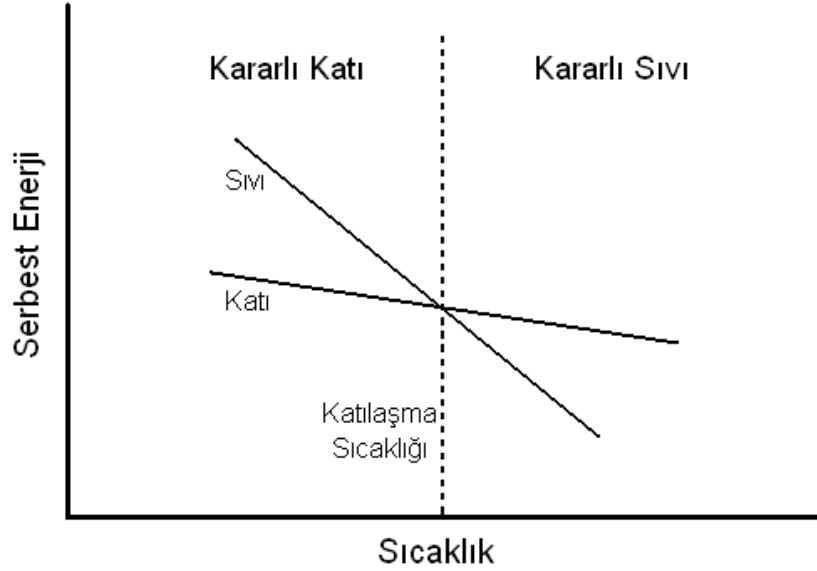
3.1 Çekirdeklenme

Genel olarak ergitme işleminin ardından kalıp boşluğuna iletilen ergiyik metalin, sıvı halden katı hale dönüşmesi katılaşma olarak adlandırılır. Ürün özelliklerini kontrol eden yapısal karakteristiklerin çoğu bu aşamada meydana gelir. Aynı zamanda gaz ve çekme boşluğu, segregasyon ve benzeri kusurlar da bu esnada oluşur. Bunların azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması katılaşma prosesinin kontrolü ile mümkündür. Metallerin sıvıdan katı hale geçişleri dört temel adımdan ibarettir;

- Sıvı faz soğuması,
- Alt soğuma ve çekirdek oluşumu,
- Katı fazın büyümesi,
- Katı fazın soğuması.

Nihai ürünlerde düşük tane boyutu yapılar elde edebilmek, katılaşma prosesinin çekirdeklenme adımıyla alakalıdır. Bu adımda oluşan çekirdek sayısının fazla olması, katılaşmanın çok değişik noktada başlamasına ve sonlanmasına neden olur. Böylece ince taneli yapı elde edilebilmektedir. Tane küçültme mekanizmalarının anlaşılabilmesi için katılaşma esnasında meydana gelen çekirdeklenme mekanizmalarının bilinmesi gerekir. Çekirdeklenme, çevresinden belirli sınırlarla ayrılmış yeni bir fazın oluşumu olarak tanımlanabilir [35]. Katılaşma esnasında, sıvı içerisinde katı çekirdek oluşur ve tüm hacim katılaşmaya kadar büyür. 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 [36]. 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 3.1’de gösterilmiştir. Katı ve sıvının arasındaki bu enerji farkı serbest hacim enerjisi adı verilir (ΔG_v).



Şekil 3.1 Metalik fazların sıcaklıkla birlikte serbest enerjilerinin değişimi [35].

Ancak katının oluşabilmesi için, katı ile sıvıyı birbirinden ayıran bir ara yüzeyin oluşturulması gerekmektedir. Yüzey serbest enerjisi bu ara yüzey ile ilgilidir, geniş yüzeyler, yüzey serbest enerjisini artırır. Sıvının sıcaklığı katılaşma noktasına ulaştığı anda sıvıdaki atomlar toplanarak salkım oluştururlar ve katıya benzer küçük bir bölge meydana gelir. Bu küçük katı partikül çekirdekçik veya embriyo adını alır. Embriyonun çapı kritik bir değeri aştığında çekirdek oluşur. Sıvı – katı faz dönüşümlerinde sıvı fazın katılaşabilmesi için kinetik bariyeri geçmesi gerekmektedir. Bundan dolayı sıvı metalin teorik ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa katılaşmadan alt soğuması gerekir [35].

3.1.1 Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, sıvı metalde atomların kendi kendilerine bir araya gelmeleri ile oluşur. Sıvı metal, denge katılaşma sıcaklığının altında yeterli bir derece soğutulursa, çok sayıda homojen embriyo atomların yavaş hareketleri ile oluşur. Homojen çekirdeklenme bazı metaller için genellikle yüzlerce dereceye varabilen alt soğumalar gerektirir ve alt soğuma miktarı yaklaşık olarak ergime sıcaklığının 0,2 katıdır. Bir

embriyonun kararlı bir çekirdek ve ardından bir tane şeklinde büyüyebilmesi için kritik bir boyuta ulaşması gerekir. Atomların hareketliliği nedeniyle embriyolar karasızdır ve sürekli olarak oluşur ve tekrar çözünürler. Ancak kritik boyuta ulaşabilenler büyüyerek tane şeklini alır.

Katılaşmakta olan saf bir metalin homojen çekirdeklenmesinde iki tip enerji değişimi söz konusudur:

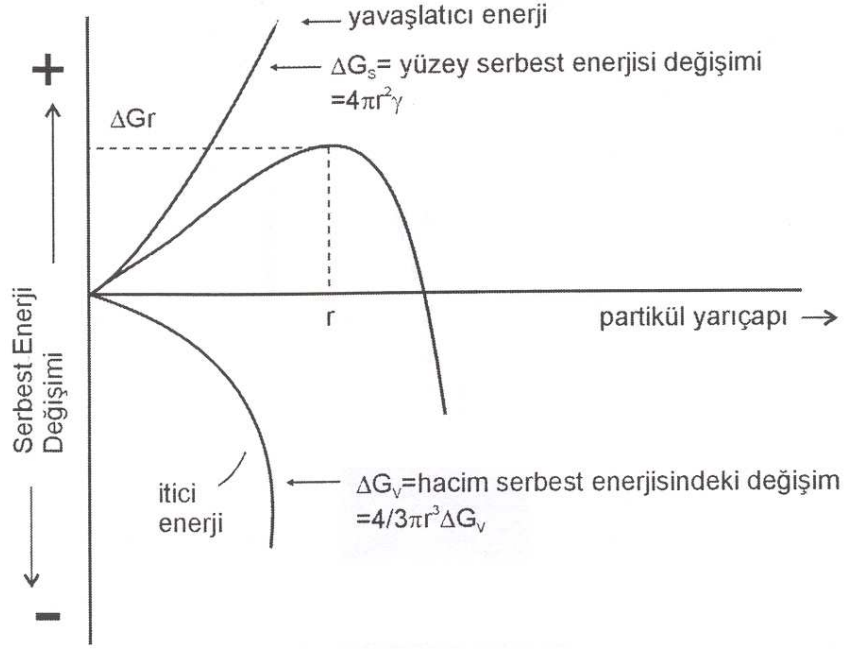
a) Hacim serbest enerjisi (sıvıdan katıya dönüşün sırasında açığa çıkan)

b) Yüzey enerjisi (katılaştıran partiküllerin katı yüzeyini oluşturmak için alınan)

Saf bir metal denge katılaşma sıcaklığının altına soğutulduğu zaman, sıvıdan katıya dönüşüm için gerekli itici kuvvet, sıvı ile katı fazların hacim serbest enerjileri arasındaki farka eşdeğerdir. Küre formundaki bir partikülün oluşumuyla hacimdeki değişim $4/3\pi r^3$ ifadesi ile belirtilir. Ancak embriyo ve çekirdeklerin oluşumunu önleyici bir karşıt enerji de vardır. Bu enerji partiküllerin (çekirdeklerin) yüzeylerini oluşturmak için gerekli enerjidir. Küresel partiküllerinin yüzeylerini oluşturmak için gerekli enerji, partiküllerin serbest yüzey enerjisi (γ) ile kürenin yüzey alanının ($4\pi r^2$) çarpımına eşittir. Embriyo oluştuğunda, toplam serbest enerji değişimi hacim serbest enerjisinde azalma ve yüzey serbest enerjisinde ise bir artış gösterir. Böylece toplam serbest enerji;

$$\Delta G_T = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.1)$$

olmaktadır. Burada; “ γ ” serbest yüzey enerjisi ve “ ΔG_v ” hacim serbest enerjisidir. Serbest enerjideki değişiklik, embriyonun boyutuna bağlıdır. Embriyonun büyümesi ile oluşan çekirdeğin toplam serbest enerjide meydana getirdiği değişim, Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmektedir [35].



Şekil 3.2 Sıvıda, küresel bir katı embriyonun oluşumu ile birlikte oluşan serbest enerji değişimi[35].

Embriyo çok küçük ise, embriyonun daha fazla büyümesi serbest enerjinin yükselmesine neden olabilecektir. Büyüme yerine embriyo tekrar erirse 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 kararludur 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 [36].

Kritik yarıçap 3.1 denkleminin “r” ye göre türevi alınarak bulunur [35];

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.2)$$

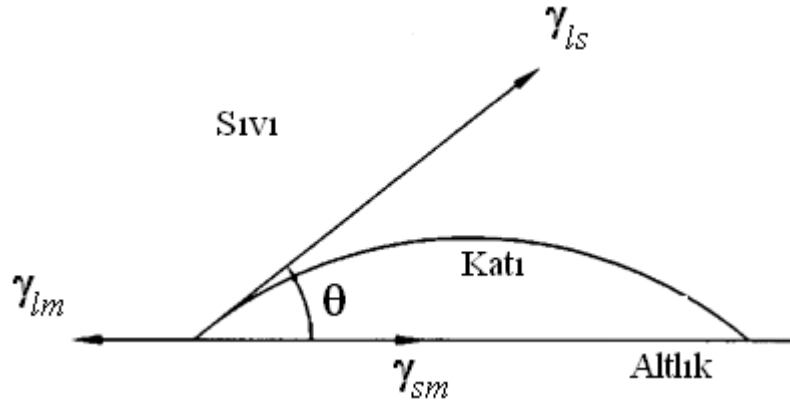
$$\Delta G_v = \frac{L_m \Delta T}{\Delta G_v} \quad (3.3)$$

ΔG_v formülü yerine konulursa;

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{L_m \Delta T} \quad (3.4)$$

3.1.2 Heterojen Çekirdeklenme

Metallerin çoğu heterojen çekirdeklenme ile katılaşır. Laboratuvar deneyleri dışında homojen çekirdeklenme gerçekleşmez. Heterojen çekirdeklenmede, homojen çekirdeklenme sırasında katılaşmayı engelleyici rol oynayan yüzey enerjisinin etkisi, çekirdekleyici ajanlar kullanılmasıyla en aza indirilir. Buna göre yeni faz, üzerinde büyüyebileceği yabancı bir parçacık bulabilirse bu parçacığın yarıçapına adapte olarak serbest enerjisini düşürür. Bundan dolayı yüksek alt soğumalara gereksinim duymaz. Döküm sırasında bu etki kalıp duvarlarında gözlemlenir. Katı-sıvı ara yüzey enerjisi (γ_{sl}) parametresinin yöne bağımlı olduğu düşünüldüğünde, meydana gelen çekirdek “ Θ ” ıslatma açısına sahip kesik yüzey şeklini aldığı anda, sistemin ara yüzey serbest enerjisi minimum değere ulaşacaktır. Heterojen çekirdeklenmenin oluşabilmesi için sıvı metalin katı partikülleri ıslatabilme özelliği olmalıdır, yani ıslatma açısı “ Θ ” doksan dereceden küçük olmalıdır [37].



Şekil 3.3 Altlık üzerinde küresel katı oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin şematik gösterimi [17].

$$\gamma_{lm} = \gamma_{sm} + \gamma_{ls} \cos \Theta \quad (3.5)$$

Burada γ_{lm} , γ_{sm} , γ_{ls} sırasıyla kalıp ile sıvı, katı ile kalıp ve sıvı ile katı arasındaki yüzey gerilimini göstermektedir. ıslatma açısı bu üç yüzey gerilimine bağlıdır [37].

Çekirdeklenme ile tane boyu mukavemetlenmesi; Alüminyum alaşımlarında mikrometre boyutlu TiB_2 , TiC , $TiAl_3$ 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 [38].

3.2 Tane Küçültme Mekanizmaları

Alüminyumda tane küçültme işlemi, 1930'lu yıllardan bugüne bilinmektedir. Bu dönemlerde kolonsal tanelerin eşeksenli tane yapısına dönüştürülmesinde, titanyum, niyobyum, bor ve zirkonyumun etkili olduğu bilinmekteydi. 1950'lerin başlarında Cibula yaptığı bazı deneyler sonucunda, titanyumun bor ile oluşturduğu bileşimlerin tane küçültücü olarak en etkili bileşim olduğunu tespit etmiştir [16]. Tane küçültme işlemi Al-Ti-B için incelendiğinde, oluşan mekanizmanın açıklanması zordur. Bu tane küçültücünün alüminyum alaşımlarına katıldığında alüminyum matriksin çözündüğü ve intermetalik partiküllerin ($TiAl_3$ ve TiB_2) ergiyiğe katıldığı konusunda görüş birliği vardır. Ancak hangi partiküllerin çözündüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ergiyikte oluşturduğu reaksiyonlar hala tartışma konusudur. Bu konuda kesin bir fikir birliği oluşturulamamıştır [14].

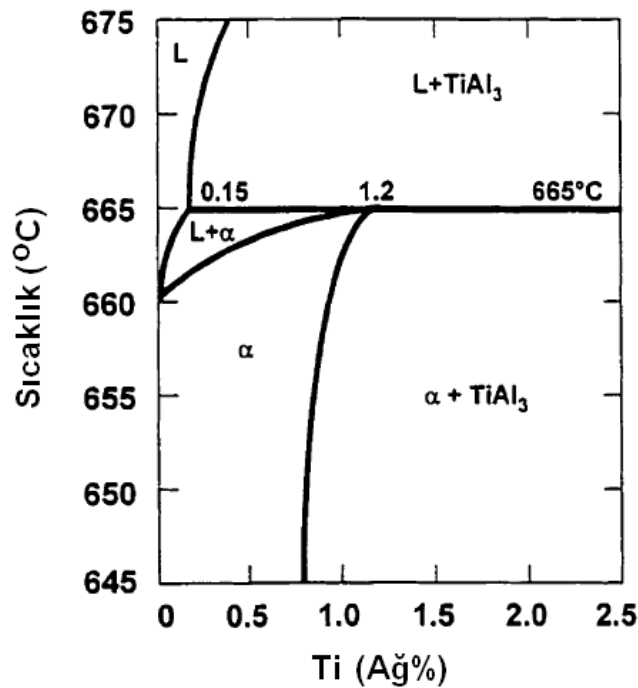
3.2.1 Borür Teorisi

Titanyumla inceltilen alüminyum alaşımlarına bor eklendiğinde, TiB_2 'nin çözünmeyen parçacıklarının, düşük titanyum konsantrasyonlarında tane boyutundaki azalmada etkili olduğu Cibula tarafından öngörülmüştür. Bu olay çözünmeyen borürlerin bir bölgede yoğunlaşması ve burada kalmasına bağlı olarak meydana gelmektedir. Bu fikre karşı Marcantonio ve Mondolfo ergimiş alüminyuma bor ilavesinin titanyumun çözünürlüğünü azalttığını ve çok düşük titanyum konsantrasyonlarında bile $TiAl_3$ kristallerinin var olmasına izin vererek alüminyumca zengin Al-Ti sisteminin peritektik reaksiyonunu genişlettiğini belirtmişlerdir. Diğer araştırmacılar Cibula'nın borür teorisi için, bor içeren parçacıkların tane merkezinde değil aksine tane sınırında bulunduklarını iddia etmişlerdir [39].

Sigworth, Al-Si alaşımlarında alüminyum için $(Al,Ti)B_2$ fazının direk çekirdek gibi davrandığını ispatlamıştır. Buna karşın Cornish katı eriyiklerinin $(Al,Ti)B_2$ oluşumunun alüminyum alaşımlarının tane inceltmesinde önemli bir rol oynadığını belirtmiştir.

Kiusalaas ve Backerud Al-Ti-B mastır alaşımların üretimi esnasında bu yarı kararlı fazın sıvı halde tutulması esnasında TiB_2 'ye dönüştüğünü tespit etmiştir.

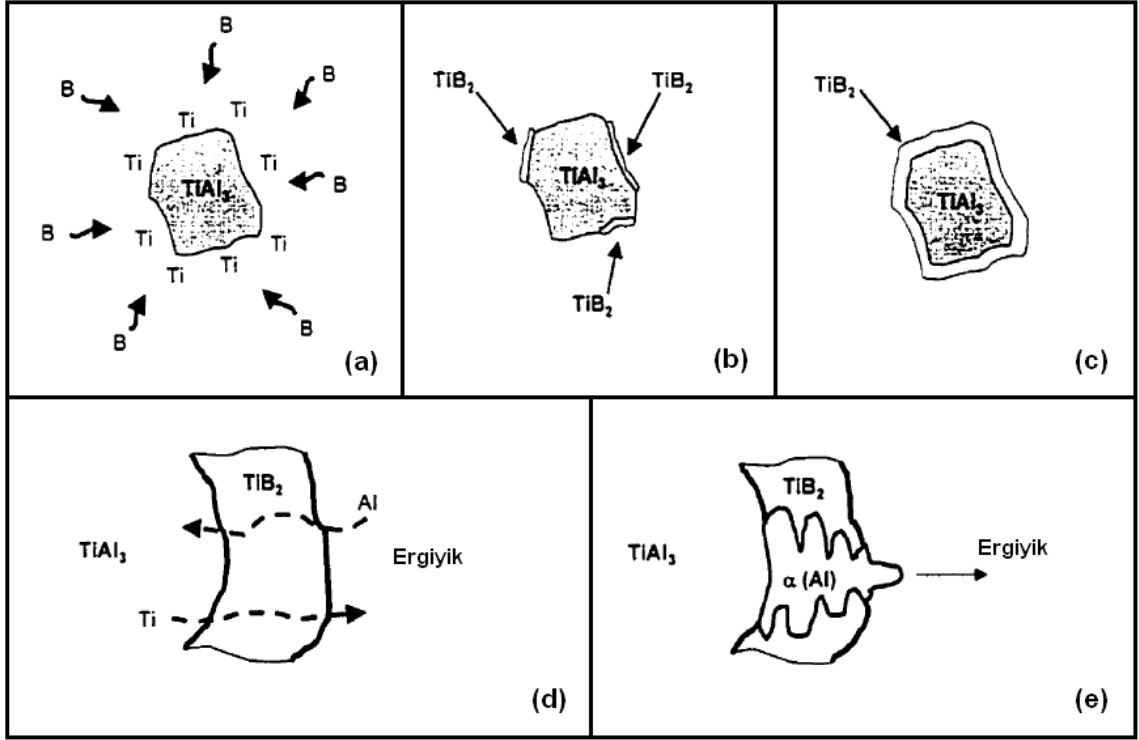
Guzowski vd. alüminyum için çekirdekleşme bölgeleri haline gelen $TiAl_3$ ile birlikte 'çift yönlü' parçacıklar oluşturmak için borun $(Al,Ti)B_2$ ye izin verdiğini gözlemledi. Bu gözlem titanyum içeriğini düşürmek için borun Al-Ti peritektik reaksiyonunu değiştirdiği, Marcantonio ve Mondolfo tarafından önerilen teori ile çelişmektedir. Çelişkilere rağmen araştırmacılar, tane inceltirilmiş metal içerisinde $TiAl_3$, TiB_2 ve AlB_2 parçacıklarının varlığında hemfikirlerdir [40].



Şekil 3.4 Al-Ti faz diyagramı [40].

3.2.2 Peritektik Hulk Teorisi

Backerud tarafından önerilen bu teoride, sıvı metal içerisindeki küçük $(Al,Ti)B_2$ parçacıklarının tamamen çözünerek, alüminyum içeren fazların dışını bir kabuk şeklinde kapladığı ve difüzyon hızını yavaşlattığı öne sürülmektedir. Alüminyum içeren fazlar çözündüğünde, borür tabaka (kabuk) içinde bir sıvı hücresi oluşmaktadır. Sıcaklık peritektik sıcaklığına (665 °C) ulaştığı zaman peritektik kompozisyonlardaki reaksiyonlar α -alüminyum oluşturarak heterojen çekirdeklenmeyi tetiklemektedir. Bu olayın meydana gelmesinden itibaren α -Al sıvı metal içerisinde büyümesini gerçekleştirmektedir. Bu teori şematik olarak Şekil 3.5'te gösterilmiştir [40].



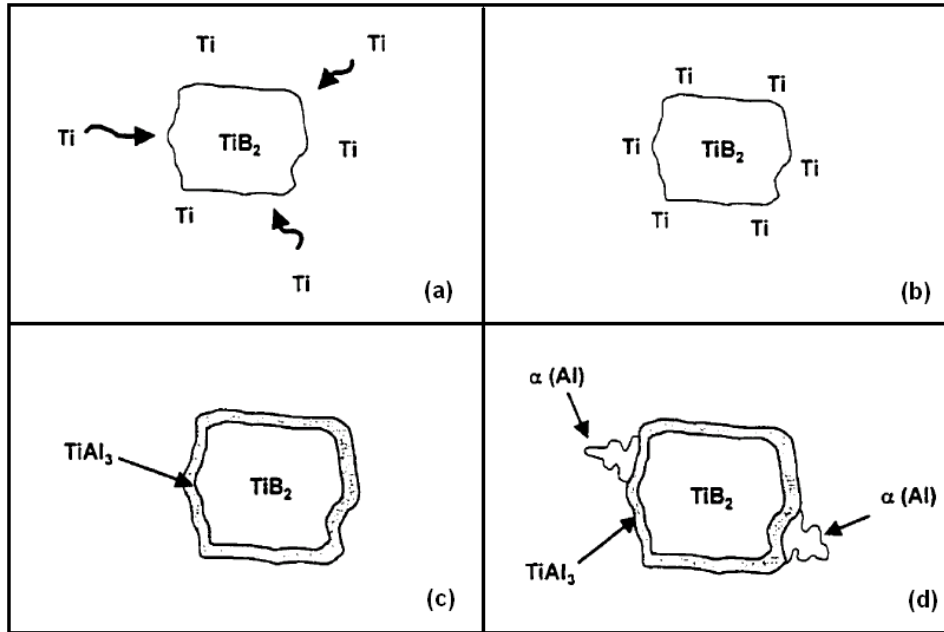
Şekil 3.5 Peritektik hulk teorisinin modeli. a) $TiAl_3$ 'ün kısmi çözünmesi ve $TiAl_3$ 'e B'un difüzyonu, b) TiB_2 oluşumunun artması, c) $TiAl_3$ üzerinde TiB_2 'nin koruyucu tabaka oluşturması, d) Al ve Ti'un koruyucu tabaka boyunca eş zamanlı difüzyonu, e) Çekirdeğin ve α -Al'un büyümesi [40].

Al-Ti-B mastır alaşımları alüminit fazını çevreleyen borürlerin karışımını içermekte olup, bu durum, $TiAl_3$ fazının çözünmeye karşı korunmasını geliştirmektedir. Bu partiküllerin tane inceltme etkisinin, peritektik reaksiyon sonrası alüminitlerin tamamen çözünmesi nedeniyle zamanla azaldığı ileri sürülmektedir. Ancak bazı araştırmacılar inceltme etkisinin kaybının borür partiküllerinin çökmesinden ortaya çıktığını savunmaktadır. Bu teoride dikkate alınması gereken diğer durum; aşırı titanyum bulunmasının (stokimetrik olarak Ti/B 2,21 üzerinde) tane inceltmede kritik bir öneme sahip olduğudur [40].

3.2.3 Hiperçekirdeklenme Teorisi

Jones ve Pearson tarafından önerilen teoride, sıvı alüminyumda aşırı titanyum (Ti/B 2.21 oranı üzerinde) olduğu zaman, çözülmüş titanyum, ergiyikten TiB_2 - sıvı ara yüzeyine segrege olmakta ve ince bir $TiAl_3$ katmanı oluşturmaktadır. Soğuma sonucu α -Al'un çekirdeklenmesi peritektik olarak gerçekleşmektedir. Bu mekanizmaya göre sönüm, borür partiküllerinin topaklanması ve çökmesi nedeniyle olmaktadır.

Deneyisel ispat sönüm verimine dayalı bu teoriyi desteklemektedir, ancak bu teorinin termodinamiği net olarak henüz açıklanamamıştır [40].



Şekil 3.6 Hiperçekirdeklenme teorisi modeli, a)Ergiyikte yoğun Ti miktarı ($Ti/B > 2.21$), b) TiB_2 -Sıvı metal ara yüzüne ayrılan Ti, c) TiB_2 üzerinde $TiAl_3$ tabakasının oluşumu, d)Peritektik reaksiyonla α -Al çekirdeklenmesi [40].

3.2.4 Dupleks Çekirdeklenme Teorisi

Tane küçültme mekanizmaları ile ilgili öne sürülen yeni teorilerden birisidir. Bu teoriyle ilgili Mohanty vd. yaptıkları çalışmada, büyük boyutlu (yaklaşık 5 μm çapında) sentetik TiB_2 partiküllerini alüminyum ergiğine, farklı titanyum konsantrasyonlarında ilave etmiştir. Titanyum artmadığı durumda ($Ti/B < 2.2$), tane küçülmesi gözlemlenmemiştir. Ayrıca TiB_2 parçacıklarının tane sınırlarında görülmesi sebebi ile bu fazın tek başına kötü bir çekirdekleyici olduğu düşünülmüştür. Buna karşın ergiğe titanyum ilavesi yapıldığında, önemli oranda tane küçülmesi gerçekleşmiş ve borürler tanelerin merkezlerinde görülmüştür. Bununla birlikte, titanyumun peritektik üstü kompozisyonlarında, TiB_2 partiküllerinin yüzeyinde $TiAl_3$ tabakasının oluştuğu görülmüştür. $TiAl_3$ tabakasını ise α -Al çevrelemiştir [40].

3.3 Tane Küçültmede Büyüme Sınırlamasının Etkisi

Alüminyum ve alaşımlarının tane inceltme mekanizmalarının gerçekleşmesinde, oluşan ilk kristallerinin heterojen çekirdekleşmeye doğru bir çabaları vardır. Bununla birlikte

bazı araştırmacılar, alaşımın yapısında bulunan diğer elementlerin etkisine dikkat çekmişlerdir. Jones ve Pearson'a göre, alüminyum alaşımlarında bulunan Zn, Mg ve Si elementleri, yapısal aşırı soğumayla tane büyümesini kısıtlamaktadır. Backerud ve arkadaşları, alaşım elementlerinin düşük konsantrasyonlarında büyüme için sınırlama faktörü (GRF, growth restriction factor) olduğunu belirtmiştir [40]. Bu teoriye göre hem segregasyon elementleri hem de çekirdekleyici partiküllerin ilavesi, tane küçültme işleminde etkili olmakta ve GRF (büyüme sınırlama faktörü) devreye girmektedir. Yapılan çalışmalarda TiB_2 partiküllerinin iyi bir çekirdekleyici olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun yanında, çözünen maddeler dendrit büyümesini engellemekte ve ara yüzeyin önünde alt soğuma alanları oluşturmaktadır. Bu alt soğuma bölgeleri çekirdeklenmeyi kolaylaştırmaktadır. Titanyum vb. çözünen elementler aşılایıcı/ergiyik ara yüzeyine segrege olmakta ve dendritlerin büyümesini engelleyerek sıvı - katı ara yüzeyinde oluşan alt soğumayı etkilemektedir. Katılşma sırasında elementlerin segregasyon kuvveti, büyüme sınırlama faktörü (GRF) ile tanımlanmaktadır [41].

Çizelge 3.1. Alüminyumun yapısındaki bazı alaşım elementlerinin büyüme sınırlama faktörleri [42].

Element	GRF, m[k-1]
B	17
Cu	2,8
Fe	2,9
Mg	3,0
Mn	0,1
Si	6,1
Ti	246
V	30
Zr	6,8

Tanelerin büyüme oranı GRF değerleri ile ters orantılıdır. Titanyum, büyüme sınırlama faktörü en yüksek olan elementtir. Böylelikle $TiAl_3$ ve TiB_2 , tane küçültmede hem çekirdekleyici hem de büyüme sınırlayıcı özelliğinin olması nedeniyle, çift etkili role sahiptir [42].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ticari saf alüminyuma, K_2TiF_6 ve KBF_4 tuzları ilave edilerek Al-5Ti-1B tane incelticiler üretilmiştir. Ergitme, alaşımlandırma ve döküm işlemi sırasında parametrelerde yapılan değişikliklerin ve döküm sürecinden sonra ürün eldesinden sonra gerçekleştirilen plastik şekil verme ile ilgili ek işlemlerin, nihai ürünün tane inceltme performansına etkileri incelenmiştir. Üretilen Al-5Ti-1B bileşimindeki tane incelticilerin ticari saf alüminyuma (AA 1050) ilavesi ile tane küçültme etkinliklerinin karşılaştırması yapılmıştır. Bu doğrultuda üretim esnasında rol alan değişkenlerin etkileri incelenerek üretimin optimizasyonu ve nihai ürüne yapılacak ek işlemlerle tane inceltme performansının iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

4.1 Kullanılan Malzemeler

Al-5Ti-1B tane inceltici üretimi için ticari saf alüminyum olarak Seydişehir Eti Alüminyum'dan tedarik edilen AA 1050 alaşımı külçeler, titanyum olarak K_2TiF_6 tuzu ve bor için KBF_4 tuzu kullanılmıştır. Aynı zamanda performans testlerinde de kullanılan ticari saf alüminyumun kimyasal bileşimi Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan ticari saf alüminyumun kimyasal bileşimi.

Alaşım Tipi	Alaşım Elementleri (% ağı.)						
	Al	Fe	Si	Zn	Cu	Ti	Diğerleri
AA 1050	99,5	0,15	0,1	0,02	0,03	0,01	0,15

Ergitme işleminde, SiC pota ve üzeri bor nitrür ile kaplanmış grafit çubuklar kullanılmıştır. Bunun dışında metalografik incelemeler için 60 meşten 1200 meşe kadar SiC zımpara ve ardından 6 µm ve 1 µm'luk elmas pastadan yararlanılmıştır. Mikroyapı incelemesinde dağlayıcı olarak, Keller ayracı (%1HF, %1,5HCl, %2,5HNO₃, %95H₂O), makroyapı incelemesinde ise 1ml HF, 15ml HCl, 15ml HNO₃ ve 15ml H₂O'dan oluşan çözelti kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Cihazlar

Külçe olarak tedarik edilen ticari saflıktaki alüminyum, şerit testerede kesilerek ergitilmiştir. İlave edilecek florür tuzlarının miktarının belirlenmesi için hassas terazi kullanılmıştır. Ergitme işlemi için Lepel marka endüksiyon ocağı ve Öztasarım marka elektrik direnç fırını kullanılmıştır. Şekil 4.1 ve 4.2'de kullanılan ocaklar gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Ergitme işleminde kullanılan endüksiyon ocağı.

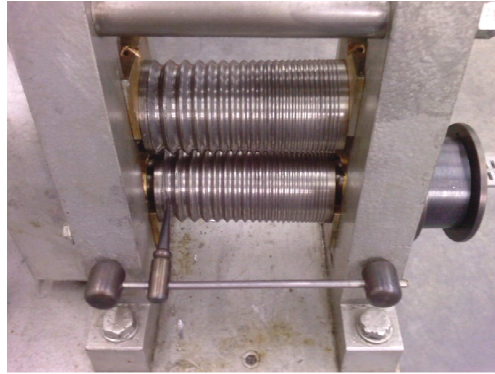


Şekil 4.2 Ergitme işleminde kullanılan elektrik direnç fırını.

Florür tuzları ergiyik metale ilave edilmeden önce bilyalı değirmende karıştırılmışlardır. Döküm işlemi iç çapı 40 mm olan sıcak kokil kalıba yapılmıştır. Endüksiyon ocağında ergimiş metalin sıcaklık ölçümü infrared sıcaklık ölçer ile kontrol edilmiştir. Döküm sırasında elde edilen 40 mm çaplı silindir şekilli takozlar Şekil 4.3'te gösterilen 400 ton kapasiteli hidrolik ekstrüzyon presinde çekilerek 10 mm çaplı çubuk haline getirilmiş, ek olarak soğuk deformasyon uygulanacak çubuklar Şekil 4.4'teki merdanelerden geçirilerek haddeleme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.3 Ekstrüzyon işleminin gerçekleştirildiği hidrolik pres.



Şekil 4.4 Haddeleme işleminde kullanılan merdaneler.

Performans testlerinde döküm işlemi, dip kısmı konik şekilde olan kokil kalıpta yapılmıştır. Bu şekilde daha geniş yüzey alanına sahip bölgede makro inceleme yapılmıştır. Metalografik numune hazırlamak için Metkon markalı zımparalama ve parlatma cihazı kullanılmış ve numunelerin görüntüleri Leica DFC 280 marka optik mikroskopunda alınmıştır. Ayrıca malzemenin sahip olduğu fazların elementel olarak incelenmesi, malzeme yapısındaki fazların morfolojisinin ve bünyedeki dağılımının

görülebilmesi amacıyla JEOL JSM 5410V marka taramalı elektron mikroskopunda inceleme yapılmıştır.



Şekil 4.5 Metalografik incelemede kullanılan görüntü analiz sistemi.



Şekil 4.6 JEOL JSM 5410V taramalı elektron mikroskobu.

4.3 Deneylerin Yapılışı

4.3.1 Tane İnceltici Üretimi

Tane inceltici üretiminde bileşimdeki titanyum oranının %5 ve bor oranının %1 olması amaçlanmıştır. Bu sebeple 600 gr'lık ticari saf alüminyuma 150 gr K_2TiF_6 (30 gr Ti) ve 70 gr KBF_4 (6 gr B) ilave edilmiştir. Florür tuzları ilave edilmeden önce bilyalı değirmende 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Alüminyum ergitilip sıcaklık 800 °C'a ulaştığında karışım ilave edilmiş ve üstü bor nitrür kaplı grafit çubukla karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. 800 °C sıcaklıkta 30 dk beklendikten sonra metal yüzeyinden sıyırma yöntemi ile cüruf tabakası temizlenerek sıcak kokil kalıba döküm yapılmıştır.

Elde edilen 40 mm çaplı Al-5Ti-1B takoz 100 mm uzunlukta kesilerek, 450 °C sıcaklıkta ekstrüzyona tabi tutulmuş ve 10 mm çapında çubuk haline getirilmiştir. Şekil 4.7’de döküm sonrası ve ekstrüzyon sonrası tane incelticinin gösterimi yer almaktadır.



Şekil 4.7 Tane inceltici üretimi sonrası elde edilen döküm ve ekstrüze haldeki numuneler.

Tane incelticilerin üretimi esnasında ve sonrasında, üretimin verimliliğini arttırmak ve son ürünün performansını iyileştirmek adına proseslerde bazı değişiklikler yapılmıştır. Deneysel çalışmaların temelini oluşturan bu işlemleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- Ergitme işlemi iki farklı şekilde, endüksiyon ocağında ve elektrik direnç fırınında yapılmış, ergitme ortamının ürün üzerindeki etkisi incelenmiştir.
- Tane incelticideki titanyumun kaynağı olan K_2TiF_6 tuzu yerine sünger titanyum kullanılmış ve bu değişimin tane inceltme performansına olan yansıması incelenmiştir.
- Üretim esnasında standart olarak katılan K_2TiF_6 ve KBF_4 tuzlarına ek olarak KF ilave edilmiş, üretim verimliliğine katkısı incelenmiştir.
- Ekstrüzyon işleminden geçirilmiş tane incelticiye farklı oranlarda soğuk deformasyon uygulanmış, yapısında meydana gelen değişimler ve inceltme performansına etkileri incelenmiştir.

4.3.2 Ergitme Ortamının Değiştirilmesi

Tane inceltici üretiminin gerçekleştirilebilmesi için kullanılacak başlıca yöntem dökümdür. Döküm işleminde kullanılan alüminyum ile florür tuzlarının birbiriyle etkileşiminde ergitme şartları (ısıtma hızı, sıcaklık kontrolü ve karıştırma etkisi) önemli

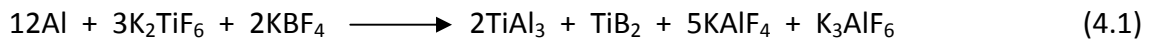
rol oynar. Bu nedenle Al-5Ti-1B tane incelticisi üretilirken iki farklı tipte ergitme yapılmıştır. İlk olarak endüksiyon ocağında ergitme yapılmış, ergitme esnasında sıcaklık kontrolü infrared sıcaklık ölçer ile sağlanmıştır. Daha sonra aynı bileşim, sıcaklık ve süre şartlarında işlem, elektrik dirençli fırında gerçekleştirilmiştir. Burada sıcaklık kontrolü fırının bünyesinde yer alan termokupl ile sağlanmıştır. Ergitme işlemlerinin ardından, önceki bölümde bahsedilen diğer işlem adımlarına geçilmiştir.

4.3.3 Tane İnceltici Üretiminde Titanyum Kaynağının Değiştirilmesi

Al-5Ti-1B tane inceltici üretiminde, yapıda titanyum oluşumunu sağlamak için genellikle K_2TiF_6 ve KBF_4 tuzu kullanılmaktadır. Ticari olarak popüler olsa da halojenür tuz prosesi, uygulamada çok sayıda dezavantaja sahiptir. Ergimiş alüminyuma büyük miktarda tuz ilave edilmek zorundadır; 1 tonluk Al-5Ti-1B tane küçültücü alaşımın üretimi, yaklaşık 370 kg KBF_4 - K_2TiF_6 karışımının eklenmesini gerektirir. Yüksek miktarda yapılan ilave yoğun florür tuzu salınımına sebep olacağından, pahalı ve büyük bir emisyon kontrol sistemi gerektirir. Halojenür tuz karışımının önemli bir kısmının hiçbir faydası yoktur ve sistemden atılması zahmetli olan bir cüruf üretir. Bu sebeplerden dolayı eklenecek olan tuz miktarını azaltmak arzu edilir. Bu durum uygulamada, B ve Ti içeriği zengin olan malzemelerle yapılır [32]. Alüminyum ergiyiğe ilave edilen toz malzemenin yaklaşık olarak %70'ini K_2TiF_6 oluşturmaktadır. Hacmi azaltmak amacıyla titanyum kaynağı olarak sünger titanyum kullanılmıştır. %5Ti ve %1B oranı için 600 gr ticari saf alüminyum ergitilip $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'a ulaştığında, %95 saflıktaki sünger titanyumdan 32 gr ilave edilip 15 dk beklenmiş, ardından 70 gr KBF_4 (6 gr B) ilave edilip karıştırıldıktan sonra 30 dk $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ta tutulmuştur. Ergimiş metal yüzeyinde oluşan cüruf sıyrma yöntemiyle alınarak sıcak kokil kalıba döküm yapılmıştır.

4.3.4 Florür Tuzlarına KF İlave Edilmesi

Tane inceltici üretimi esnasında ilave edilen yüksek miktardaki florür tuzları ergime esnasında önemli oranda cüruf oluşturmaktadır. Florür tuzlarının ergiyik alüminyumla reaksiyonu sonucu açığa çıkan bu cüruf, K-Al-F tuzlarından oluşmaktadır [1].



K-Al-F tuzlarının karıştırılması, borür partiküllerinin ıslanmasına sebep olarak çekirdeklenme noktalarının gücünü azaltır ve partiküllerin aglomerasyonuna sebep olur. Cürufu ayırma işleminden sonra ergiyik alaşımda kalan en küçük miktarda K-Al-F tuzu dahi, tane inceltme performansında ciddi düşüslere neden olur [2]. Bu sebeplerden ötürü, döküm işleminden önce cürufun, yapıda hiç K-Al-F tuzu kalmayacak şekilde alınması zorunluluk oluşturmaktadır. Sıvı mastır alaşımdan K-Al-F tuzlarının alınması, beraberinde bir miktar ergimiş alüminyumun da dışarı atılması anlamına gelir. Cüruf içerisindeki çözünmüş alüminyum miktarını azaltmak ve dolayısıyla üretim verimini arttırabilmek için alaşıma KF ilavesi yapılmıştır. K_2TiF_6 (150 gr), KBF_4 (70 gr) ve KF (0,1 gr) tozları bilyalı değirmende 1 saat karıştırıldıktan sonra 800 °C sıcaklıktaki sıvı alüminyuma ilave edilmiş, 30 dk bekletildikten sonra döküm işlemi gerçekleştirilmiştir.

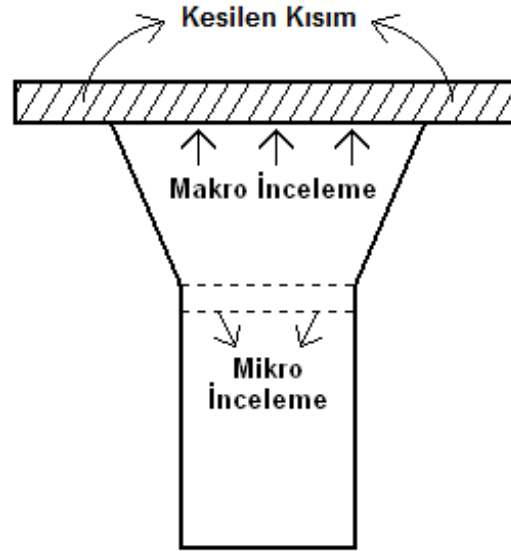
4.3.5 Ekstrüzyonla Çekilmiş Haldeki Tane İncelticiye Soğuk Deformasyon Uygulanması

Al-5Ti-1B alaşımlarında oluşan $TiAl_3$ ve TiB_2 fazlarının boyut dağılımı ve morfolojileri tane küçültme etkinliği üzerinde büyük rol oynamaktadır. Mastır alaşımlarında var olan bu fazların heterojen çekirdekleyici noktaları olarak görev yaptıkları ve çekirdeklenmeyi sağladıklarına inanılmaktadır. Bu fazlar yeterli deformasyon uygulamasıyla birlikte parçalanmaktadır; partiküllerin sayısı artmakta ve boyutları küçülmektedir ve böylece tane küçültme verimleri yükselmektedir. Bu etkinin incelenmesi amacıyla, ekstrüzyonla çekilmiş çubuktan kesilen numuneler kademeli olarak haddelenmiştir. 3. Pasoda %85 deformasyon oranı ile 3,6mm x 3,3mm ve 6. Pasoda %95,7 deformasyon oranı ile 2,8mm x 1,2mm kesitlere sahip ince tel görünümünde tane incelticiler elde edilmiştir. Bu sayede tane incelticinin yapısında bulunan $TiAl_3$ ve TiB_2 fazlarının boyutlarındaki değişim ve bunun tane inceltme performansına olan etkisi incelenmiştir.

4.3.6 Performans Testlerinin Yapılışı

Farklı şekillerdeki Al-5Ti-1B tane incelticilerin etkinliğinin anlaşılabilmesi için performans testleri yapılmıştır. 500 gr ağırlığındaki ticari saf alüminyum SiC potada ergitilmiş ve sıcaklığı 750 °C'a ulaştığında %0,2 oranında (1 gram) tane inceltici ilave edilmiştir. İlaveden sonra ergiyik, üzeri bor nitrür kaplı grafit çubukla karıştırılarak 10 dk süreyle bekletilmiş ve ardından kokil kalıba dökümü gerçekleştirilmiştir.

Dökümün ardından Şekil 4.8’de çizimi gösterilen performans test numunesi elde edilmiştir. Numunenin üst kısmında gösterilen taralı kısım kesilerek düzgün bir yüzey oluşturulmuş ve zımparalanarak makro dağlamaya tabi tutulmuştur. Parçanın orta kısmına denk gelen bir yerden de mikro yapı incelemesi ve tane boyut ölçümü için numune alınmıştır.



Şekil 4.8 Performans testinde elde edilen döküm numunesinin şematik yapısı.

Zımparalanarak, makro dağlaması yapılan bir performans test numunesinin görüntüsü Şekil 4.9’da yer almaktadır. Numunenin makro inceleme yapılmış üst kısmının çapı yaklaşık 6 cm ve dip kısmının çapı 4 cm’dir.



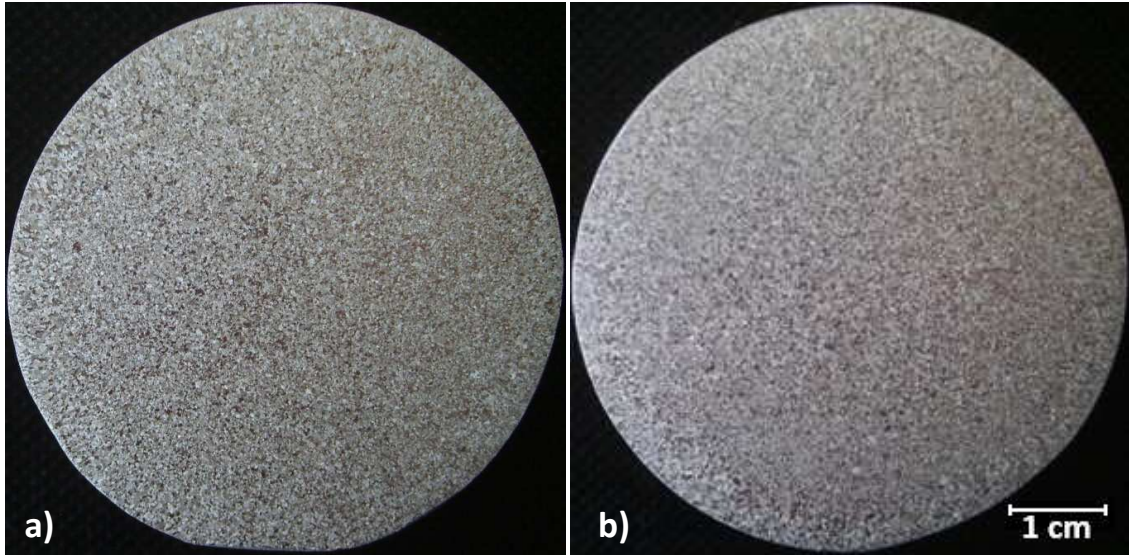
Şekil 4.9 Performans test dökümüyle elde edilen bir numunenin görüntüsü.

DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA

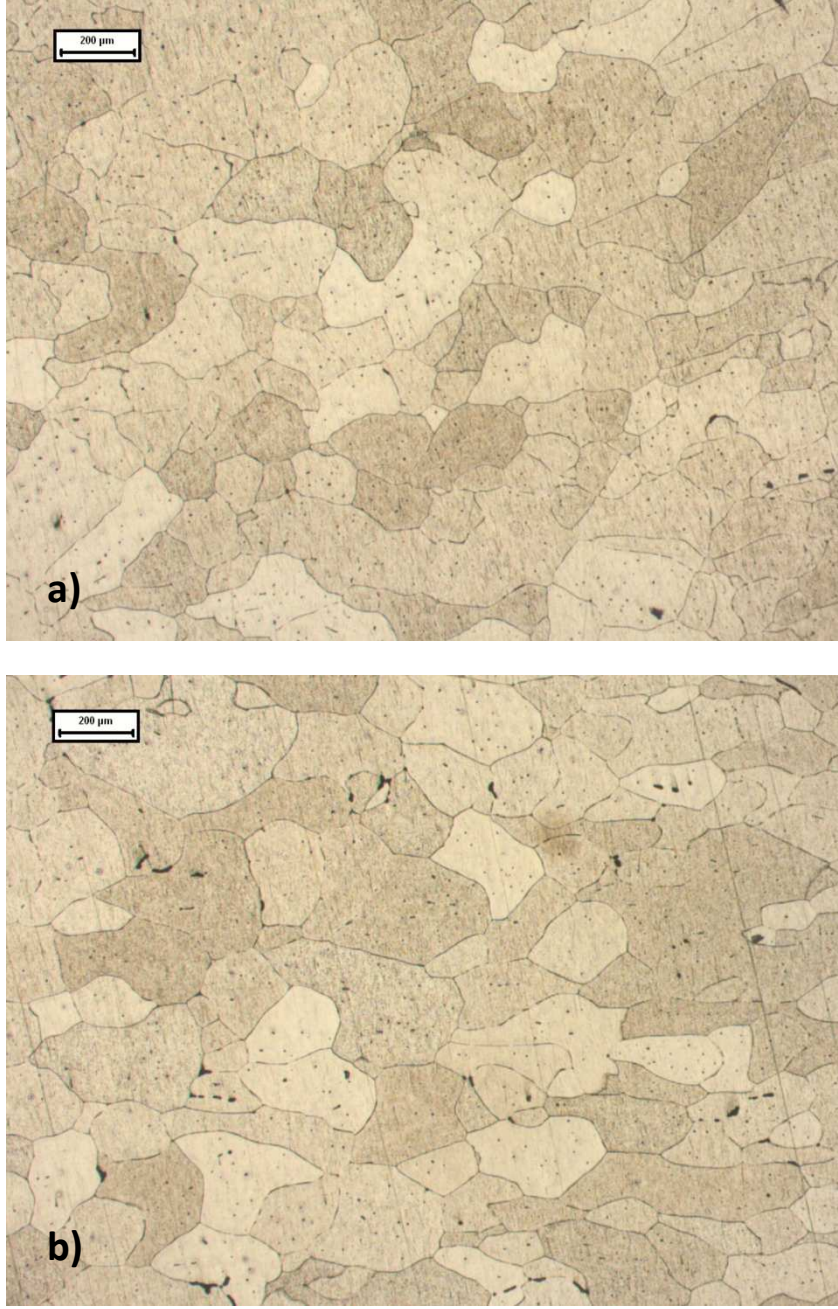
Döküm yöntemi kullanılarak üretimi gerçekleştirilen Al-5Ti-1B tane inceltici ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular maddeler halinde irdelenmiştir.

5.1 Ergitme Ortamının Değiştirilmesi

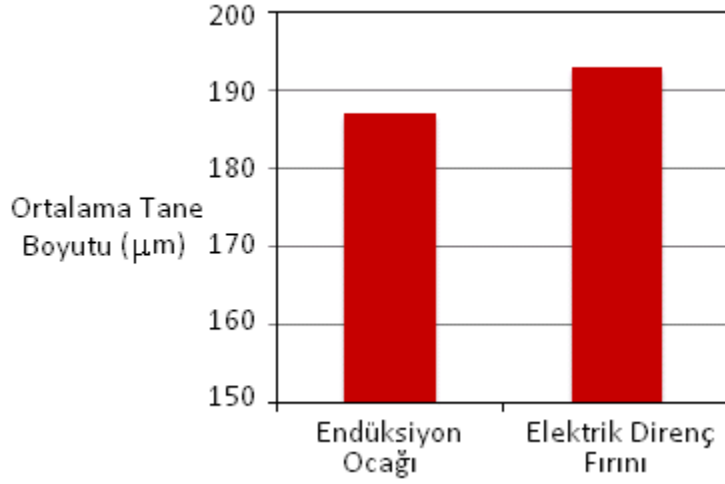
Al-5Ti-1B tane inceltici üretiminde, ergitme işlemi iki farklı ortamda gerçekleştirilmiştir; endüksiyon ocağı ve elektrik dirençli fırın. Ergitme şartlarının tane inceltme etkinliğinin anlaşılabilmesi için iki tane incelticiden de numuneler alınarak performans dökümü gerçekleştirilmiş ve sonrasında makro ve mikro yapı analizi yapılarak tane boyutu ölçülmüştür.



Şekil 5.1 Üretimi iki farklı ortamda ergitilerek yapılan Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin makro yapıları a)Endüksiyon ocağı, b)Elektrik dirençli fırın.



Şekil 5.2 Üretimi iki farklı ortamda ergitilerek yapılan Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin mikro yapıları a)Endüksiyon ocağı, b)Elektrik dirençli fırın.

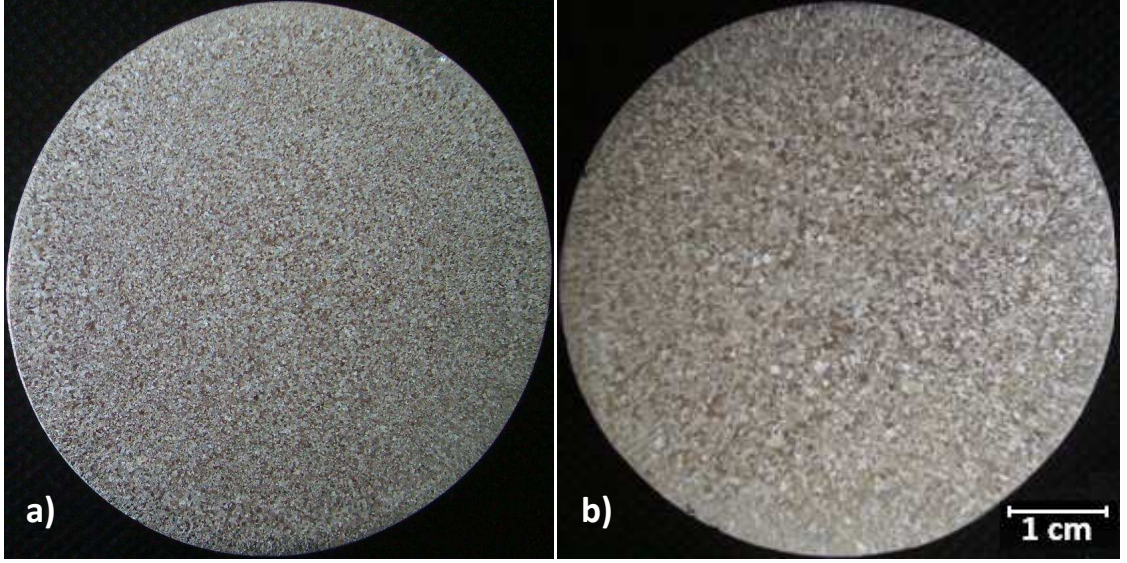


Şekil 5.3 Ergitme işlemi, endüksiyon ocağı ve elektrik dirençli fırında yapılan Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin ortalama tane boyut değerleri.

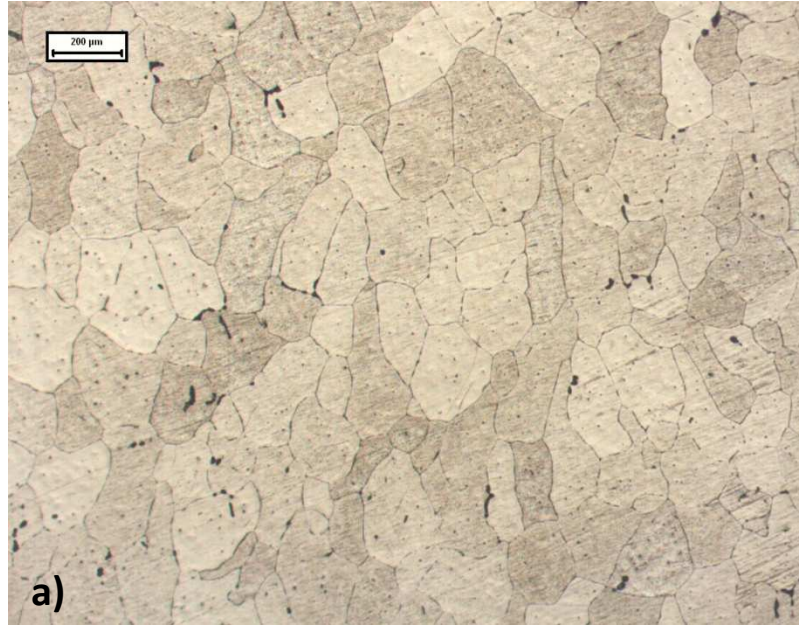
Makro ve mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, iki farklı ocak kullanılarak üretilen tane incelticilerin performansları arasında gözle görülür bir fark oluşmamıştır. Yapılan tane boyutu ölçümleri ile endüksiyon ocağında üretilen incelticinin az da olsa verimliliğinin daha iyi olduğu görülmüştür. Bu durumun, endüksiyon tipi ergitmede oluşan manyetik dalgaların devamlı bir karıştırma etkisi oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sürekli karışma ile florür tuzlarının ergiyikte çözünmesi hızlanmış ve yapıda oluşan $TiAl_3$ ve TiB_2 fazları nispeten daha homojen dağılmıştır.

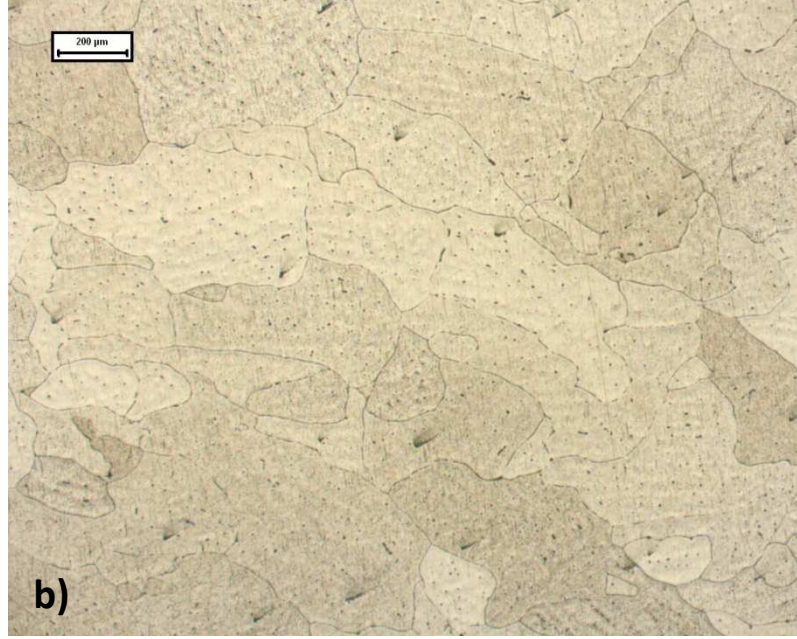
5.2 Tane İnceltici Üretiminde Titanyum Kaynağının Değiştirilmesi

Bu çalışmada Al-5Ti-1B tane inceltici üretiminde ihtiyaç duyulan elementel titanyum için geleneksel olarak kullanılan K_2TiF_6 tuzu yerine sünger titanyum kullanılmıştır. Geleneksel yöntem ve sünger titanyumun kullanıldığı yöntem ile elde edilen tane incelticilerin etkinliğinin karşılaştırılabilmesi için performans dökümleri yapılmıştır. Her iki duruma ait performans test numunelerinin, makro ve mikro yapıları Şekil 5.4 ve 5.5'te gösterilmektedir. Ayrıca mikro yapıdan yararlanılarak ortalama tane boyutu ölçülmüştür. Şekil 5.6'da ticari saf alüminyuma, K_2TiF_6 ve sünger titanyum kullanılarak üretilen Al-5Ti-1B tane incelticilerin eklenmesi ile elde edilen mikro yapıların ortalama tane boyut değerleri gösterilmektedir.

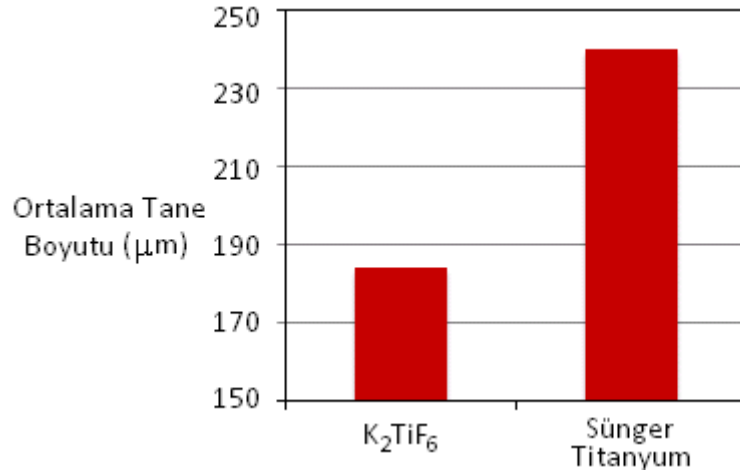


Şekil 5.4 K_2TiF_6 (a) ve sünger titanyum (b) kullanılarak üretilen Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin makro yapıları.





Şekil 5.5 K_2TiF_6 (a) ve sünger titanyum (b) kullanılarak üretilen Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin mikro yapıları.



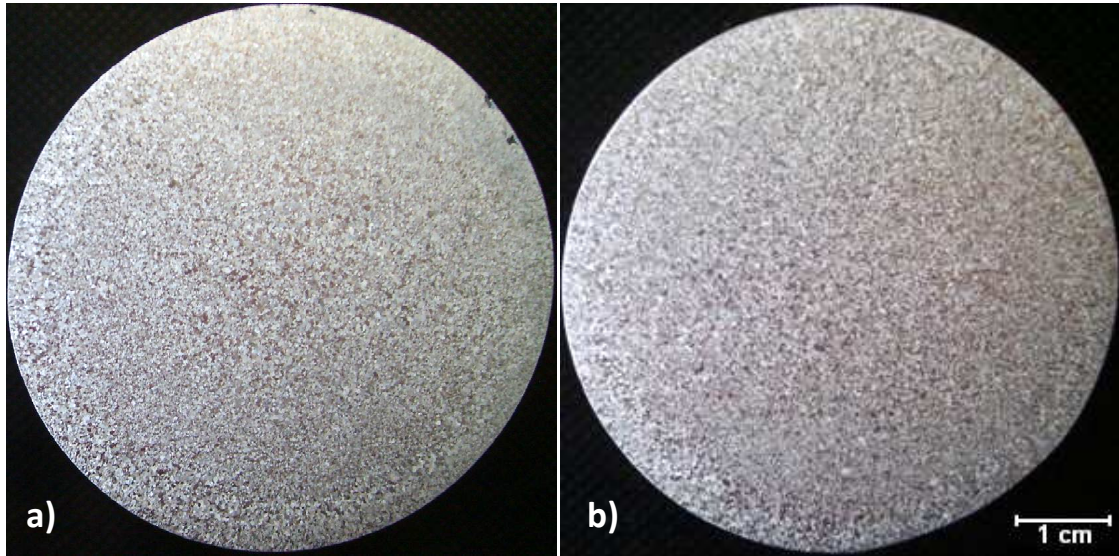
Şekil 5.6 K_2TiF_6 ve sünger titanyum kullanılarak üretilen Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin ortalama tane boyut değerleri.

Farklı titanyum kaynakları kullanılarak üretilen Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinden elde edilen verilere bakıldığında, K_2TiF_6 yerine sünger titanyumun kullanılmasının, ortalama tane boyutunu 185 μm 'dan yaklaşık 240 μm 'a çıkardığı görülmektedir. Birol'un çalışmasında [32], sünger titanyum kullanılarak Al-5Ti-1B alaşımı üretilmiştir. K_2TiF_6 ile ergiyik alüminyumun arasındaki ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısının olmaması, bu alaşımın üretiminde reaksiyonun kinetiğinin daha yavaş olmasına yol açmıştır. Yapıda, TiB_2 fazı nadiren görülürken, $TiAl_3$ baskın olan

fazdır. Çözülebilir $TiAl_3$ partiküllerinin çokluğu tane küçültme performansını olumsuz etkilemiştir.

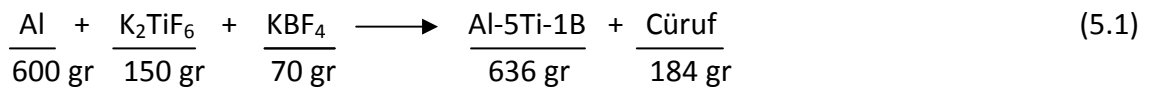
5.3 Florür tuzlarına KF İlave Edilmesi

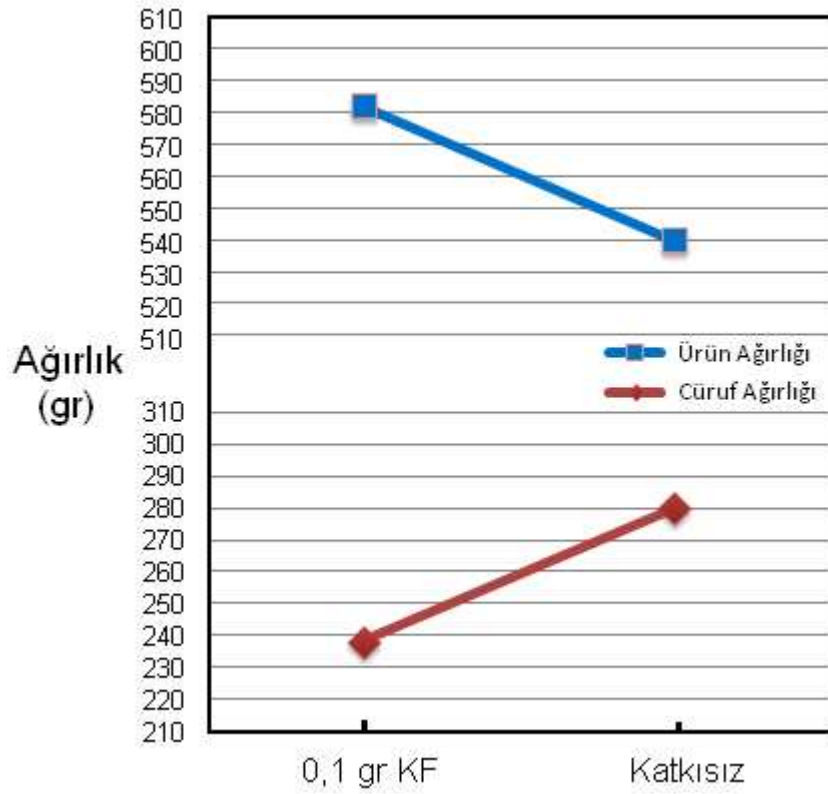
Ergiyik haldeki ticari saf alüminyuma ilave edilen florür tuzlarına ek olarak KF takviye edilmiştir. Al-5Ti-1B üretimi esnasında, ürün kazanımına etkisinin ölçülebilmesi için 0,1 gr ağırlığında ilave edilen KF'ün makro yapıya etkisi Şekil 5.7'de gösterilmektedir.



Şekil 5.7 Katkısız (a) ve 0,1 gr ağırlığında takviye edilmiş KF ile (b) üretilen Al-5Ti-1B tane incelticilerin performans testlerinin makro yapıları.

Al-5Ti-1B tane inceltici üretimi, ticari saf alüminyumun sıvı halindeyken florür tuzlarıyla yaptığı reaksiyonları kapsamaktadır. Bu etkileşimin sonucuna genel olarak bakılırsa, çıktı olarak Al-5Ti-1B alaşımı ve cüruf oluşmaktadır. Teorik olarak, 600 gr alüminyuma ilave edilen 150 gr K_2TiF_6 ve 70 gr KBF_4 'ten, 636 gr Al-5Ti-1B alaşımı ve 184 gr cüruf açığa çıkmaktadır. Fakat uygulamada cürufu sıvı metalden kusursuz bir şekilde ayırmak zordur ve dolayısıyla oluşan cüruf miktarı daha fazladır.





Şekil 5.8 Al-5Ti-1B tane incelticilerin üretiminde KF ilavesinin ürün ve cüruf miktarlarında meydana getirdiği değişim.

KF ilave edilerek ve KF ilavesi olmadan yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen cüruf ve ürün miktarları Şekil 5.8'de gösterilmektedir. Bu veriler ışığında, üretim verimliliği için yapılan hesaplamalar aşağıdaki gibidir:

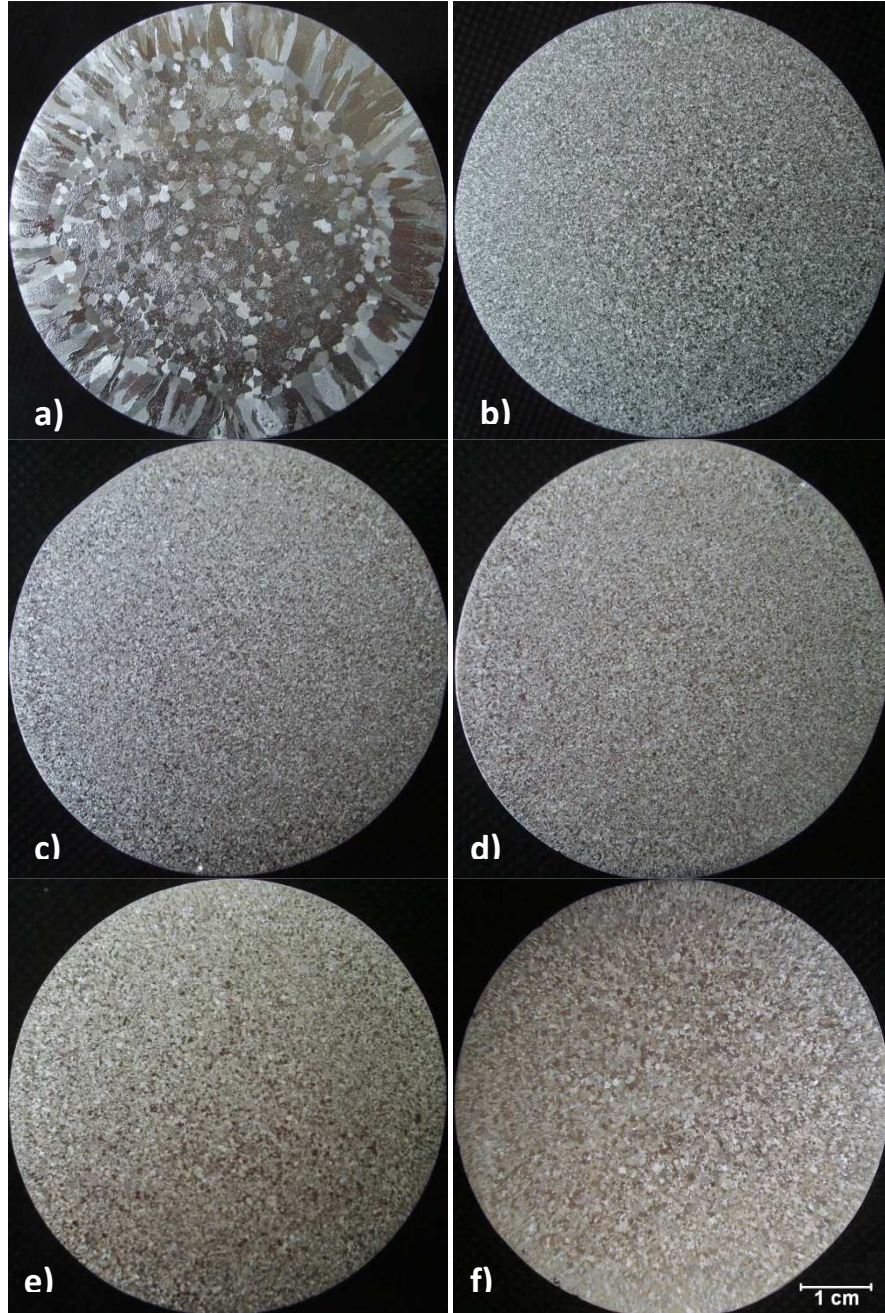
$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Ürün Ağırlığı}}{\text{Teorik Ağırlık}} \times 100 \quad (5.2)$$

- 0,1 gr KF ilavesi için verim = %91,5
- KF ilave edilmeden verim = %84,9

Görüldüğü gibi Al-5Ti-1B alaşımının üretiminde florür tuzlarıyla birlikte KF kullanılması, alüminyumun cüruftan ayrışmasını sağlayarak üretim verimliliğini arttırmaktadır. Düşük miktarda KF ilavesi cüruf içindeki alüminyumun yüzey gerilimini düşürerek, cüruftan uzaklaşmasını kolaylaştırır ve açığa çıkan K-Al-F tuzunun içerisindeki alüminyum miktarını düşürür. Bilindiği gibi genel olarak alüminyum dökümlerinde de bu amaçla NaF₂ ile KF kullanılmakta ve başarılı sonuçlar elde edilmektedir.

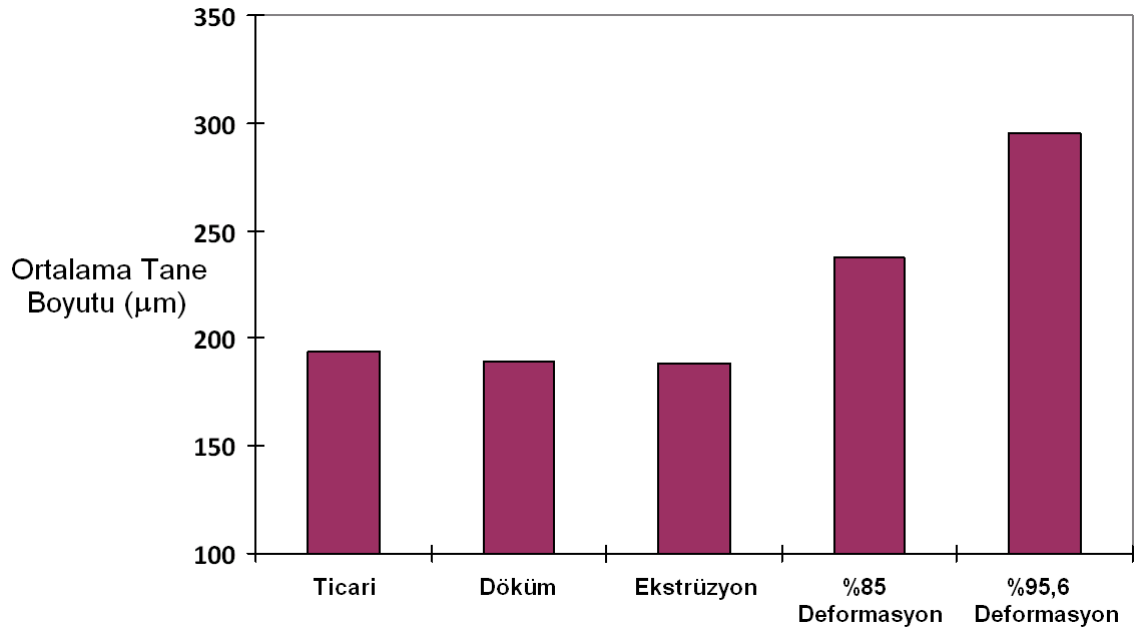
5.4 Ekstrüzyonla Çekilmiş Haldeki Tane İncelticiye Soğuk Deformasyon Uygulanması

Tane inceltici ilave edilmeden ve farklı işlemlerden geçmiş Al-5Ti-1B tane incelticiler ilave edildikten sonra dökülen AA 1050 alaşımına ait makro yapı resimleri Şekil 5.9’da gösterilmektedir.

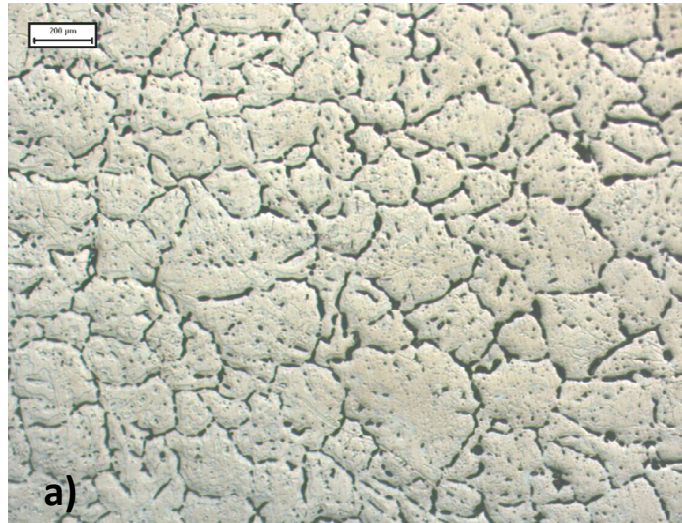


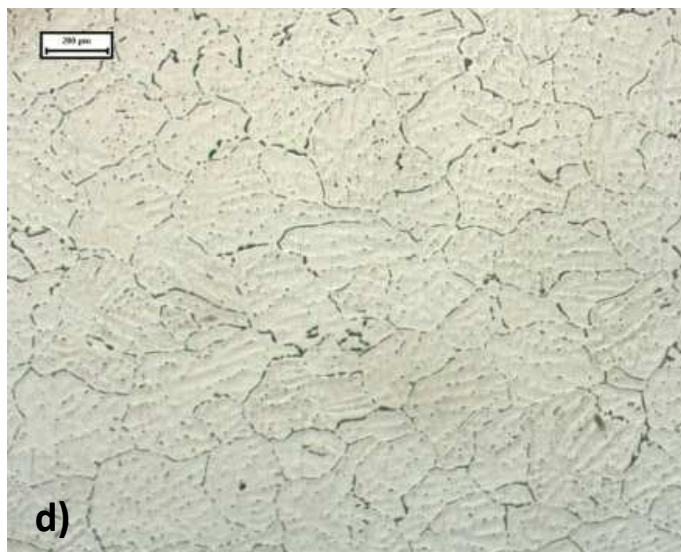
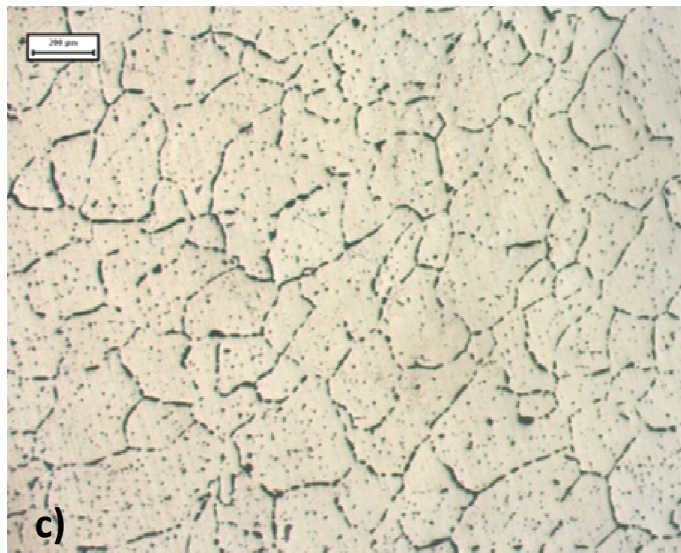
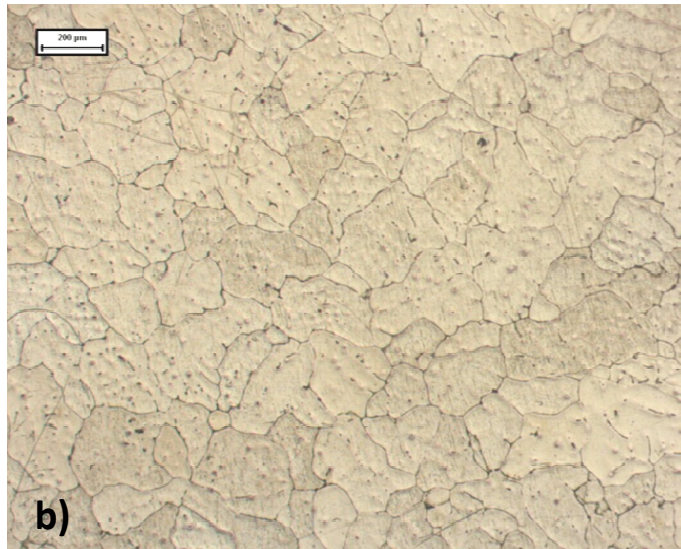
Şekil 5.9 Farklı şekillerde Al-5Ti-1B tane inceltici ilave edilen performans testlerinin ve saf alüminyumun makro incelemesi. a)Tane küçültücü ilave edilmeden dökülen ticari saf alüminyum, b)Ticari ürün, c)Dökme bilet, d)Ekstrüze edilmiş çubuk, e)%85 oranında soğuk haddelenmiş ürün, f)%95,7 oranında soğuk haddelenmiş ürün ile tane küçültme işlemine tabi tutulmuş dökümler.

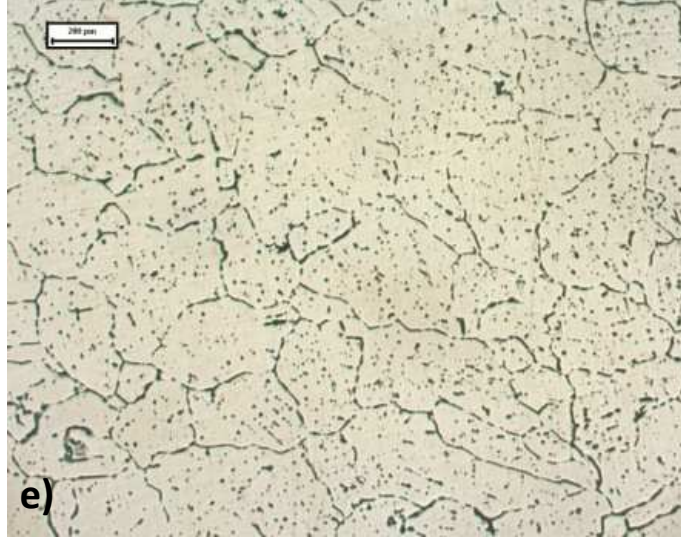
Deneyssel olarak elde edilen sonuçlara bakıldığında, ticari tane inceltici ile döküm ve ekstrüzyonla çekilmiş haldeki tane incelticilerin etkinliğinin benzer olduğu görülmektedir. Bu incelticiler, ticari saflıktaki alaşımın tane boyutunu ortalama olarak 190 μm 'a kadar düşürmüştür. Artan soğuk deformasyon oranı ile birlikte Al-5Ti-1B alaşımının tane küçültme etkisi giderek azalmış ve elde edilen tane boyutu değerleri 250-300 μm seviyelerine çıkmıştır. TiAl_3 ve TiB_2 fazlarının belirli bir değerin üzerinde küçülmesi, ergimiş alüminyuma ilave edildiklerinde çözünme hızlarını arttırmış ve bu fazların etkinliğini azaltmıştır. Şekil 5.10'da farklı yapılardaki tane incelticilerin ilavelerinin, performans dökümlerine etkileri ortalama tane boyut dağılımı olarak ve Şekil 5.11'de mikroyapı fotoğrafı şeklinde gösterilmektedir.



Şekil 5.10 Performans testlerinden elde edilen ortalama tane boyut değerleri.

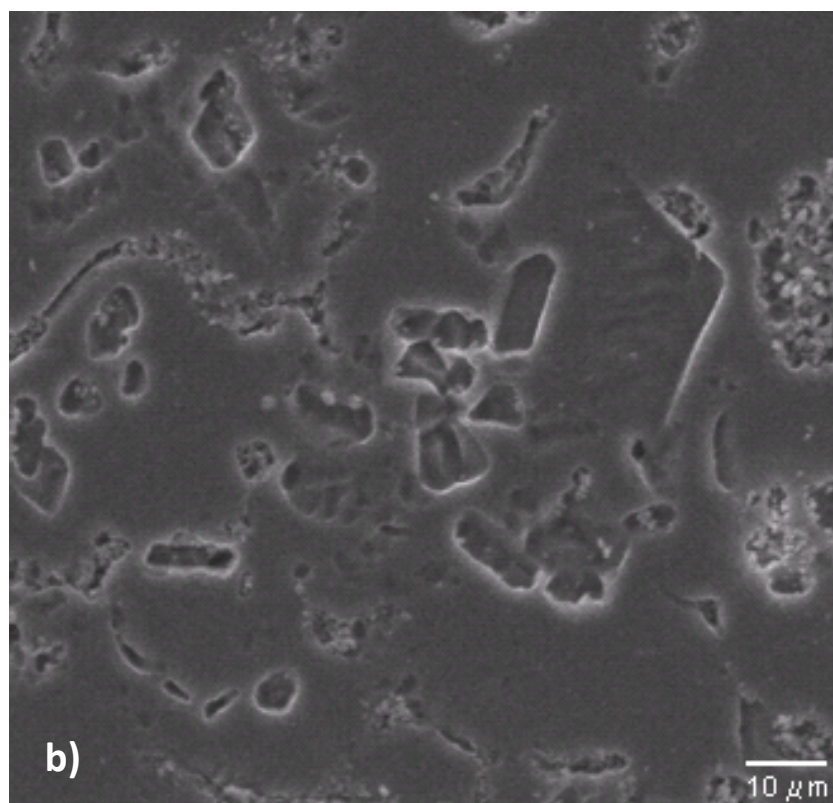
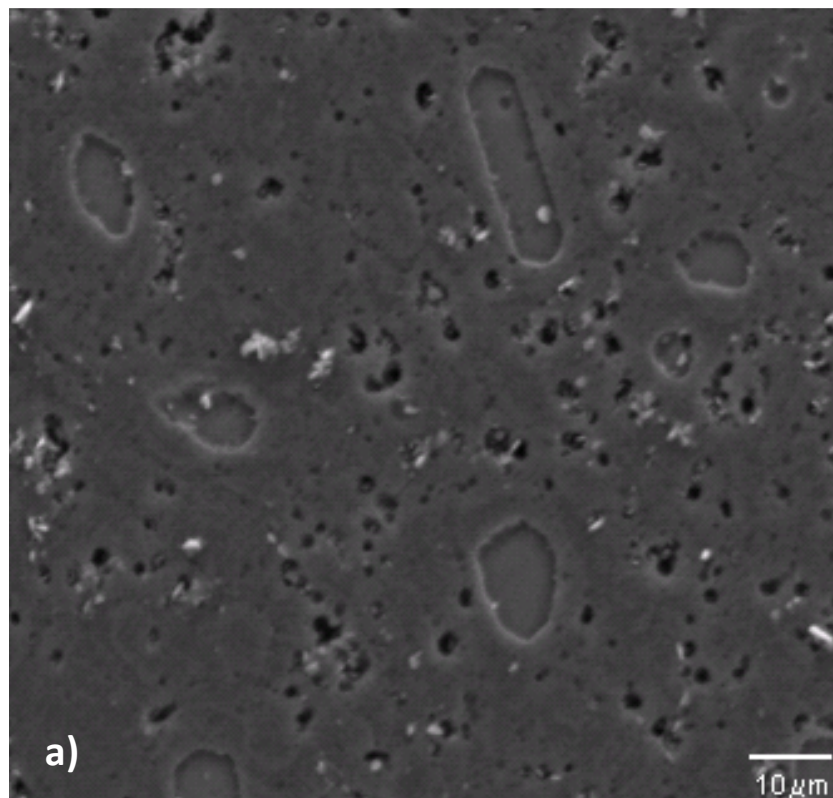


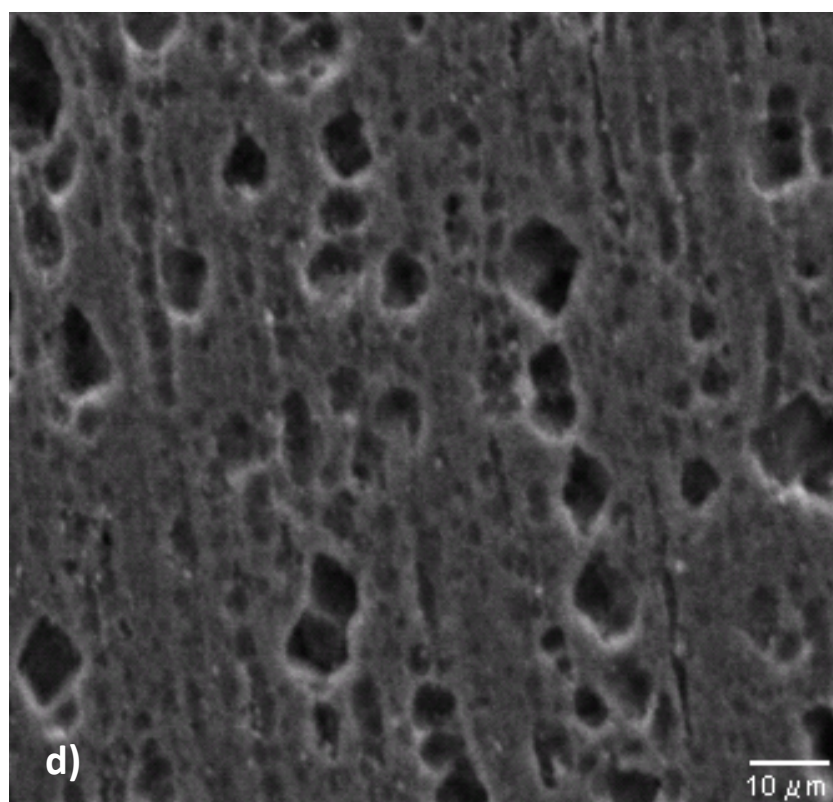
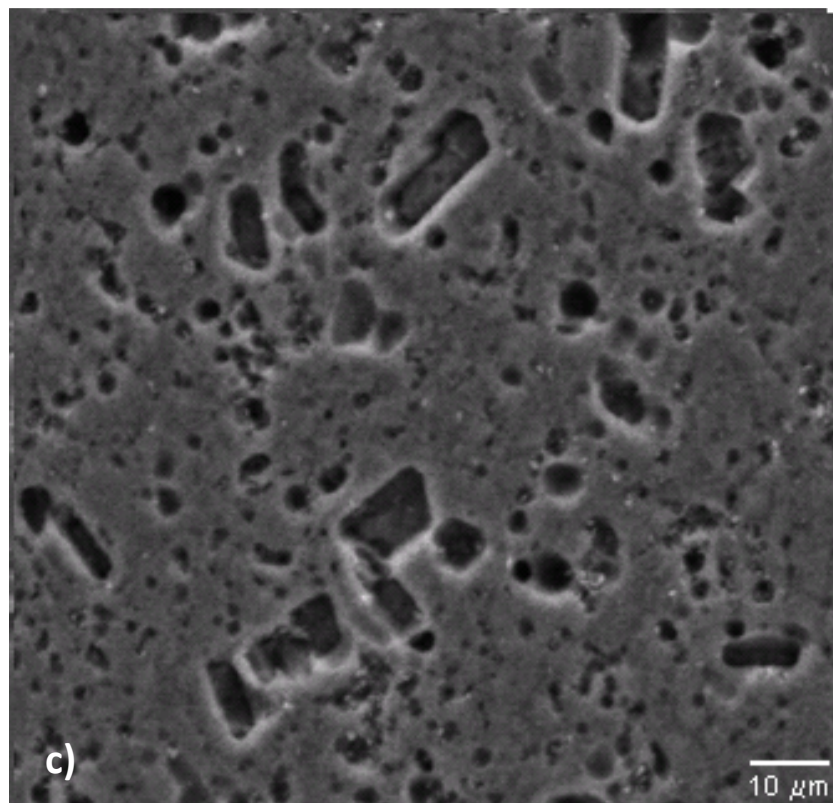


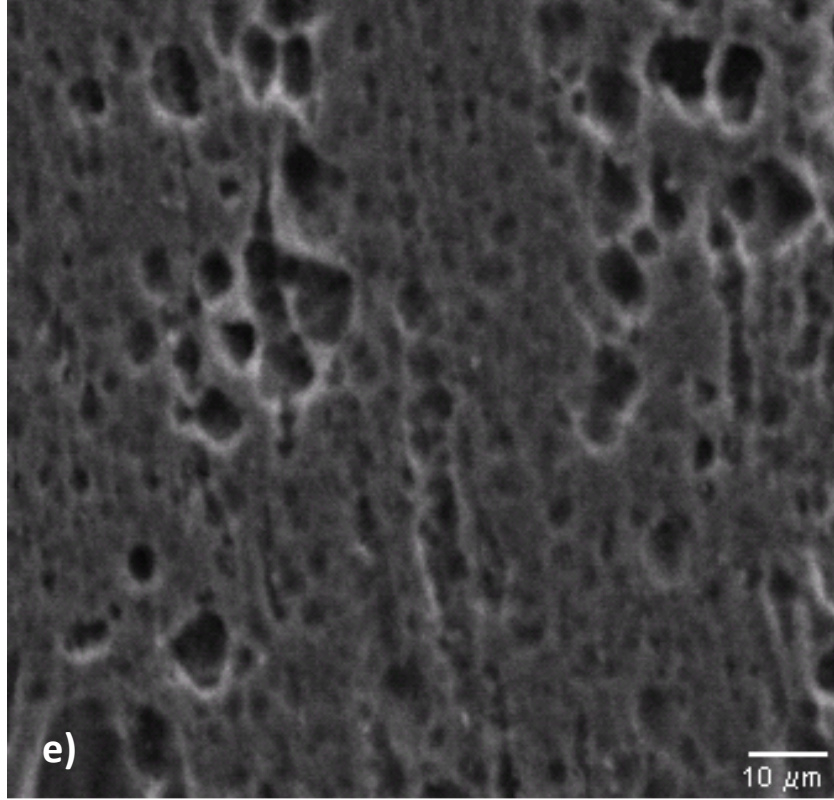


Şekil 5.11 Farklı şekillerde Al-5Ti-1B tane inceltici ilave edilen performans test numunelerinin 50 büyütmede çekilmiş mikroyapı fotoğrafları. a)Ticari ürün, b)Dökme bilet, c)Ekstrüze edilmiş çubuk, d)%85 oranında soğuk haddelenmiş ürün, e)%95,7 oranında soğuk haddelenmiş ürün.

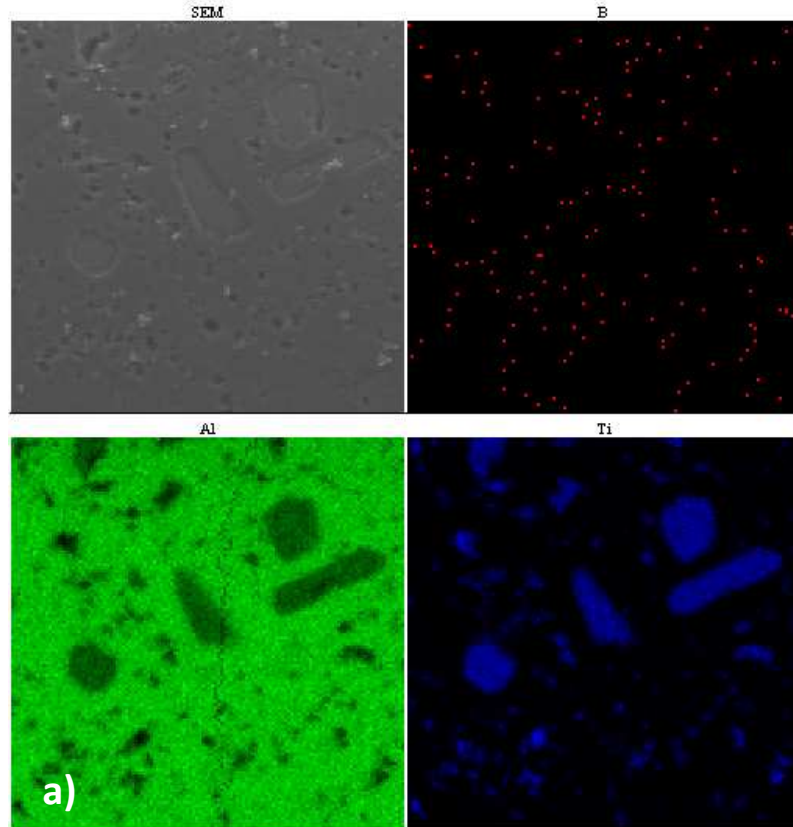
Ticari saf alüminyuma tane inceltme işleminin uygulanmasında başrolü Al-5Ti-1B mastır alaşımlarında oluşan $TiAl_3$ ve TiB_2 fazları üstlenmektedir. Bu fazların boyut dağılımı ve morfolojileri tane küçültme etkinliğini belirlemektedir. Florür tuzlarının reaksiyonu sonucu oluşan fazlardan $TiAl_3$ 10-20 μm büyüklüğünde ve SEM incelemelerinde rahatça görülebilen, TiB_2 1-2 μm büyüklüğe sahiptir ve mikro yapıda belirgin bir şekilde görülememektedir. Şekil 5.12’de tane incelticilerin yapısındaki intermetalik fazların dağılımı görülmektedir. Bu fazlar deformasyona maruz kaldıklarında parçalanmıştır. Bu sebeple partiküller sayıca artarken, boyutlarında küçülme olmuştur. İntermetalik fazlarda oluşan bu değişimler, (özellikle TiB_2 partiküllerindeki boyut değişimleri) gözle sağlıklı biçimde fark edilememektedir. Bu nedenle mastır alaşımlarının elementel X-ışınları haritaları çıkarılmış ve yapıda fiziksel olarak meydana gelen değişimler incelenmiştir. Şekil 5.13’te elementel X-ışınları haritaları gösterilmektedir.

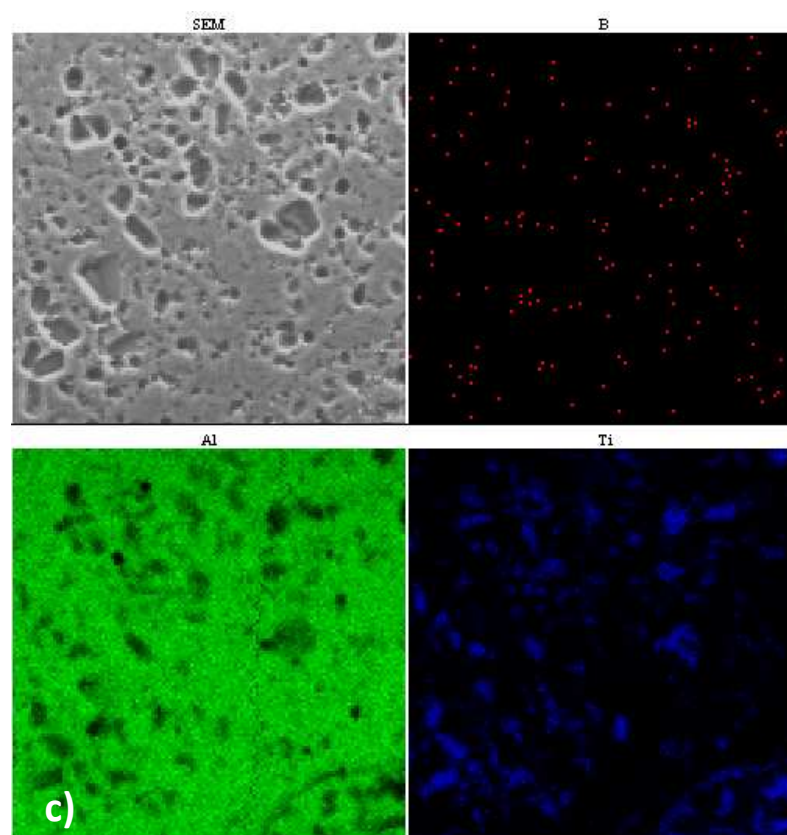
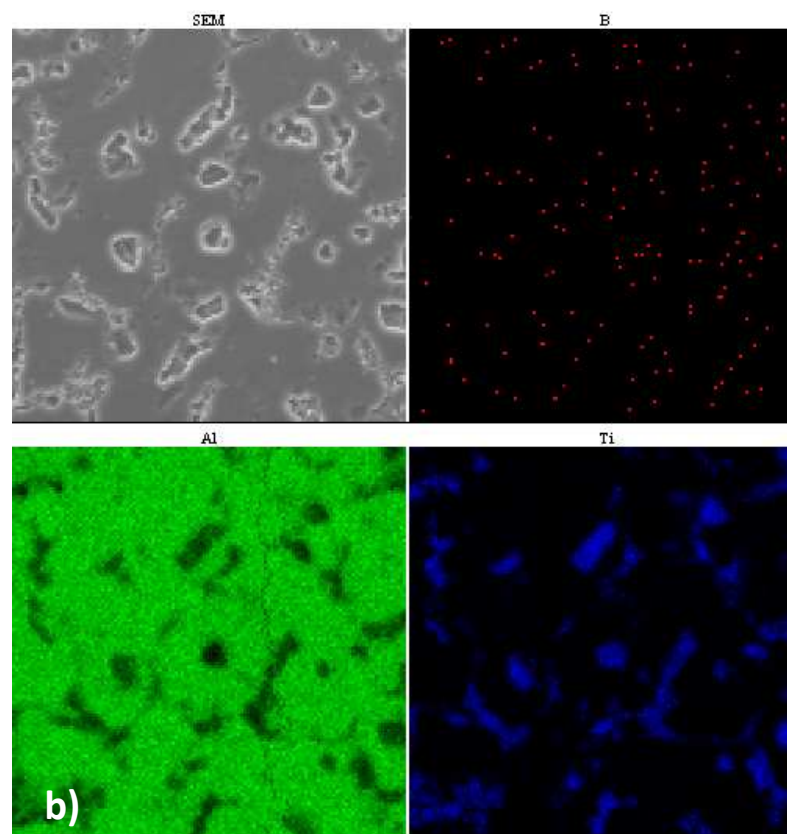


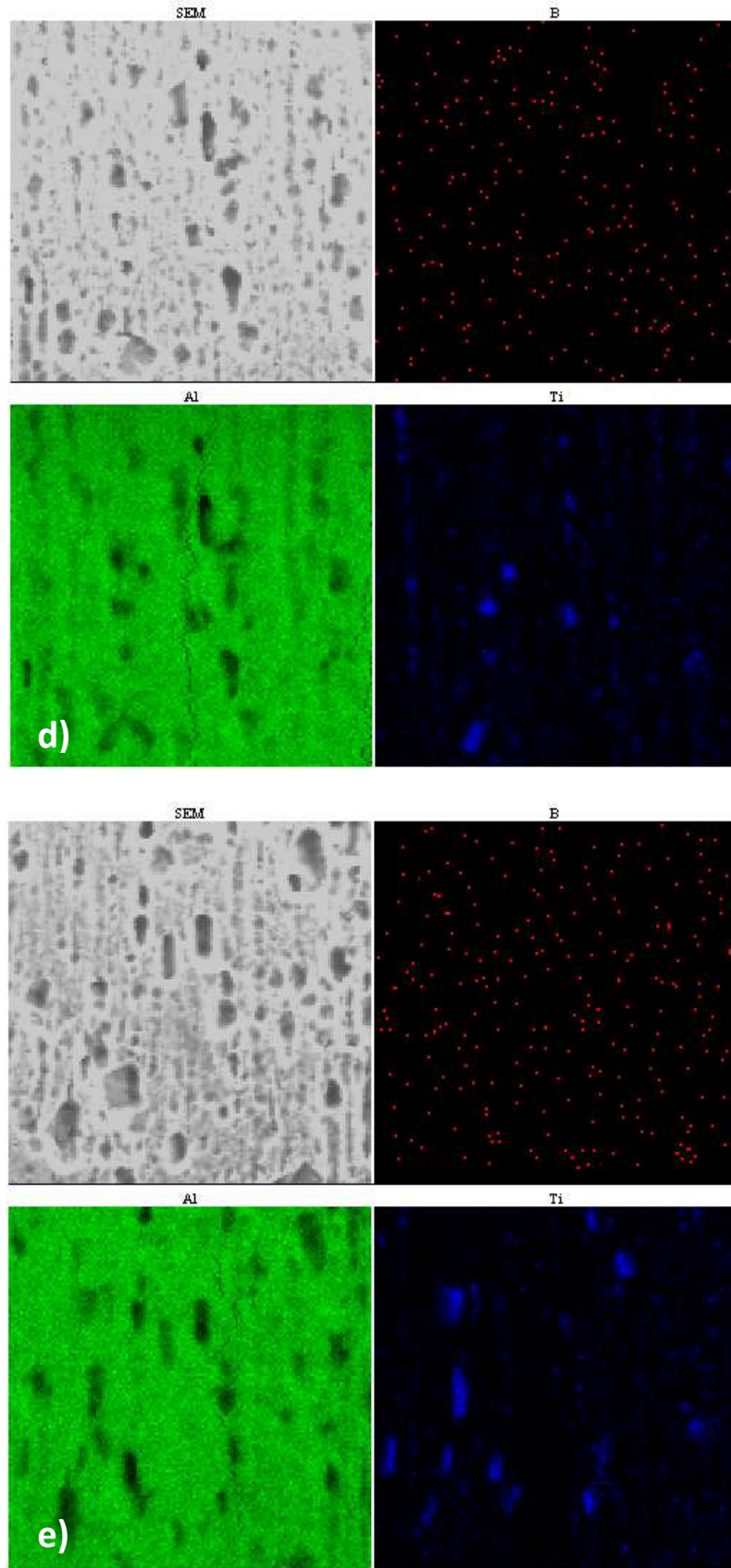




Şekil 5.12 Farklı yapılarıdaki Al-5Ti-1B tane incelticilerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri. a)Ticari ürün, b)Dökme bilet, c)Ekstrüze edilmiş çubuk, d)%85 oranında soğuk haddelenmiş ürün, e)%95,7 oranında soğuk haddelenmiş ürün.







Şekil 5.13 Farklı yapılarıdaki Al-5Ti-1B tane incelticilerin elementel X-ışınları haritaları görüntüleri. a)Ticari ürün, b)Dökme bilet, c)Ekstrüze edilmiş çubuk, d)%85 oranında soğuk haddelenmiş ürün, e)%95,7 oranında soğuk haddelenmiş ürün.

Şekil 5.12 ve 5.13'te sunulan SEM görüntülerinden anlaşılabileceği üzere her iki faz da artan deformasyon oranı ile birlikte küçülmekte ve alaşımın bünyesi içinde hem titanyum ve hem de bor dağılımının daha homojen hale geldiği görülmektedir. Özellikle TiB_2 fazındaki küçülmenin belirli bir değeri aşması halinde tane küçültme etkinliğinin önemli oranda azaldığı anlaşılmaktadır.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Sıvı alüminyuma yeterince yüksek sıcaklıklarda ($>750\text{ }^{\circ}\text{C}$) K_2TiF_6 ve KBF_4 tuzları ilave edilerek ve geçiş reaksiyonları için yeterli sürenin tanınması halinde (>15 dakika), Al-5Ti-1B alaşımı üretmek mümkündür.
2. Al-5Ti-1B tane inceltici alaşımın yapısında oluşan TiAl_3 ve TiB_2 fazlarının boyut ve dağılımları tane küçültme etkinliğini belirleyen en önemli faktörlerdir.
3. Tane inceltici alaşımın endüksiyon ocağında üretilmesi, manyetik dalgaların oluşturduğu karıştırma etkisi sayesinde daha homojen yapı elde edilmesi ve hızlı ergitmeden dolayı oksit tabakasının daha ince olması nedeniyle daha avantajlıdır.
4. Al-5Ti-1B tane inceltici üretiminde ihtiyaç duyulan elementel titanyum için geleneksel olarak kullanılan K_2TiF_6 tuzu yerine, sünger titanyum kullanılması, toz malzemenin oluşturduğu K-Al-F tuzu içerikli yüksek miktardaki cürufun azaltılması açısından olumludur. Fakat bu şekilde üretilen mastır alaşımın yapısında, TiB_2 'e göre yüksek miktarda oluşan çözünebilir TiAl_3 fazı tane küçültme performansında ciddi düşüşe sebep olmaktadır.
5. Al-5Ti-1B tane inceltici üretimi için, ergiyik haldeki ticari saf alüminyuma ilave edilen florür tuzlarına ek olarak KF takviye edilmesi, cürufta çözünen alüminyumun geri kazanımını sağlar. Bu şekilde üretim verimliliği artırılabilir.
6. Al-5Ti-1B tane inceltici alaşımın yapısındaki TiAl_3 ve TiB_2 fazının boyutunun küçülmesi tane küçültme verimliliğini belirli noktaya kadar arttırmakta, fakat boyutun belirli bir değerin altına düşmesi halinde verimlilik azalmaktadır. Bu durum, ilgili fazların sıvıda çözünmesi ve çekirdekleyicilik görevini yerine getirememesi olarak düşünülmektedir.

7. Daha iyi tane küçültme performansına ulaşılabilmesi için ergitme, alaşımlandırma ve termo mekaniksel prosesler üzerinde çalışmalara devam edilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Birol, Y.,(2006). “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.
- [2] Birol, Y.,(2007). “The Effect of Holding Conditions in the Conventional Halide Salt Process on the Performance of Al-Ti-B Grain Refiner Alloys”, Journal of Alloys and Compounds, 427:142-147.
- [3] Venkateswarlu, K., Chakraborty, M. ve Murty, B. S.,(2004). “Influence of Thermo-Mechanical Processing of Al-5Ti-1B Master Alloy on Its Grain Refining Efficiency”, Materials Science and Engineering, A 364:75-83.
- [4] Venkateswarlu, K., Chakraborty, M. ve Murty, B. S., (2001). “Effect of Hot Rolling and Heat Treatment of Al-5Ti-1B Master Alloy on Its Grain Refining Efficiency”, Materials Science and Engineering, A 301:180-186.
- [5] Han, Y., Shu, D., Wang, J., ve Sun, B., (2006). “Microstructure and Grain Refining Performance of Al-5Ti-1B Master Alloy Prepared Under High-Intensity Ultrasound”, Materials Science and Engineering, A 430:326-331.
- [6] Weissbach, W., (1984). Malzeme Bilimi ve Muayenesi, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [7] Daşcılar, B., (2006). Farklı Ekstrüzyon Hızlarında Ekstrüze Edilmiş AA6063 Alaşımlarının Yüzey ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [8] TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, (2004). Alüminyum Raporu, Metalurji Dergisi, 137. Sayı.
- [9] Kaluç, E. ve Taban, E., (2005). “Alüminyum ve Alüminyum Alaşımları-Endüstriyel Kullanım Alanları”, Metal Dünyası Dergisi, 141:107-115.
- [10] Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği, (2008). Alüminyum Raporu, Ankara.
- [11] Aytaç, A., (2004). AA3102 Alüminyum Alaşımının ve Eser Element İçeren Alüminyum Alaşımlarının Elektrokimyasal Özelliklerine Isıl İşlem ve Yüzey Ön İşlemlerinin Etkisi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [12] Çolak, M. ve Kayıkçı, R., (2009). "Alüminyum Dökümlerinde Tane İnceltme" SAÜ Fen Bilimleri Dergisi, 13(1):1-17.
- [13] Henghua, Z., Xuan, T., Guangjie, S. ve Luoping, X., (2006), "Refining Mechanism of Salts Containing Ti and B Elements in Purity Aluminium", Journal of Materials Processing Technology, 180:60-65.
- [14] Babazadeh, K., (1999). An Investigation of Aluminium Grain Refinement Process and Study of the Abilities of Ultrasonic Detection Method in This Process, Yüksek Lisans Tezi, University of Toronto, Toronto.
- [15] Moldovan, P. ve Popescu, G., (2004), "The Grain Refinement of 6063 Aluminium Using Al-5Ti-1B and Al-3Ti-0.15C Grain Refiners", JOM, 56:59-61.
- [16] Bryant, M. ve Fisher, P., (1993), "Grain Refining and the Aluminium Industry Past, Present and Future", Third Australian, Asian, Pacific Course and Conference Aluminium Cast House Technology, 4-8 Temmuz 1993, Avustralya.
- [17] Kashyap, K.T. ve Chandrashekar, T., (2001), "Effects and Mechanisms of Grain Refinement in Aluminium Alloys", Materials Science, 24(4):345-353.
- [18] Limmaneevichitr, C. ve Eidhed, W., (2003), "Novel Technique for Grain Refinement in Aluminium Casting by Al-Ti-B Powder Injection", Materials Science and Engineering, A 355:174-179.
- [19] Lieseberg, O. ve Drossel, G., (2001). "Casting", Aluminium Handbook 2, Aluminium Verlag GMBH, Düsseldorf, 386-406.
- [20] Baypınar, F., (2005). Alüminyum Döküm Alaşımlarına Al5Ti1B ile Tane İnceltme İşlemi Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [21] Demir, A. ve Acıkmaz, M., (2002). "CaAl₄ İntermetaliklerinin Alüminyum Alaşımlarında Tane İnceltme Etkisi", 11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 1448-1496.
- [22] Erdoğan, R., (1993). Ötektik Altı Alüminyum Silisyum Alaşımlarında 5/1 TiBor Ön Alaşımı ile Tane İnceltme İşleminin Sertlik ve Mikroyapı Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] Çolak, M. ve Kayıkçı, R., (2009). "AlTiB Mastır Alaşımı İlavesinin Etial 160 Döküm Alaşımı Üzerinde Tane İnceltme Etkisinin İncelenmesi", 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, 13-15 Mayıs 2009, Karabük.
- [24] Limmaneevichitr, C. ve Eidhed, W., (2003), "Fading Mechanism of Grain Refinement of Aluminium - Silicon with Al-Ti-B Grain Refiners", Materials Science and Engineering, A 349:197-206.
- [25] Birol, Y., (2006), "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.
- [26] Yu, L. ve Liu, X., (2006), "The Relationship Between Viscosity and Refinement Efficiency of Pure Aluminium by Al-Ti-B Refiner", Journal of Alloys and Compounds, 425:245-250.

- [27] Sritharan, T. ve 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.
- [28] Wang, C., Wang, M., Benhai, Y., Chen, D., Qin, P., Feng, M. ve Dai, Q., (2007), "The Grain Refinement Behavior of TiB_2 Particles Prepared with In-Situ Technology", *Materials Science and Engineering A* 459:238-243.
- [29] Jha, A. ve Dometakis, C., (1997), "The Dispersion Mechanism of TiB_2 Ceramic Phase in Molten Aluminium and It's Alloys", *Materials & Design*, 18:297-301.
- [30] Birol, Y., (2007), "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.
- [31] Birol, Y., (2007), "Production of Al-Ti-B Grain Refining Master Alloys from $Na_2B_4O_7$ and K_2TiF_6 ", *Journal of Alloys and Compounds*, 458:271-276.
- [32] Birol, Y., (2007), "Production of Al-Ti-B Master Alloys from Ti Sponge and KBF_4 ", *Journal of Alloys and Compounds*, 440:108-112.
- [33] Nikitin, V.I., Wanqi, J.I.E., Kandalova, E.G., Makarenko, A.G. ve Long, L., (1999), "Preperation of Al-Ti-B Grain Refiner by SHS Technology", *Scripta Mater.*, 42:561-566.
- [34] Kandalova, E.G., Nikitin, V.I., Wanqi, J. ve Makarenko, A.G., (2001), "Effect of Al Powder Content on SHS Al-Ti Grain Refiner", *Materials Letters*, 54:131-134.
- [35] Çiğdem, M., (1996). İmal Usulleri, 1. Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- [36] Askeland, D.R., (1998). Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara; Çeviren: Erdoğan, M.
- [37] Reed-Hill, R.E., (1973). *Physical Metallurgy Principles*, D. Van Nostrand Company, New York.
- [38] 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.
- [39] Birol, Y., (2003). "Tane Küçültme Uygulamaları için Yüksek Karbonlu Al-Ti-C Alaşımları", 11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 5-8 Haziran 2002, İstanbul.
- [40] Ibarra D.G., (1999). Control of Grain Refinement of Al-Si Alloys by Thermal Analysis, Doktora Tezi, McGill University, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Montreal Kanada.
- [41] Chandrashekar, T., Muralidhara, M.K., Kashyap, K.T., Rao, P.R., (2009). "Effect of Growth Restricting Factor on Grain Refinement of Aluminium Alloys", *Int. J. Adv. Manufacturing Technology*, 40:234-241.
- [42] Cooper, P., Jacob, A. ve Detomi, A., (2000). "Additive Developments in the Aluminium Industry", First International Congress of the Aluminium Industry, 21-23 Kasım 2000, Brezilya.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hayati HAYDAR
Doğum Tarihi ve Yeri : 18.06.1986 / Makedonya
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : hayatihaydar@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Sakarya Üniversitesi	2008
Lise	Fen Bilimleri	Fenerbahçe Lisesi (YDA)	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Burak Alüminyum	Ar-Ge Mühendisi
2010	Akpa Alüminyum	Üretim Mühendisi
2009	Schneider Electric	Satış Danışmanı

YAYINLARI

Bildiri

1. "Homojenizasyon ve Ekstrüzyon Koşullarının AA7075 Alaşımında Mikroyapı, Mekanik Özellikler ve Sertleşebilirliğe Etkisi", 5. Alüminyum Sempozyumu, İstanbul.
2. "Al-5Ti-1B Alaşımının Üretimi ve Tane Küçültme Etkinliği Üzerine Bir Çalışma", 4. Uluslararası Döküm ve Çevre Sempozyumu, İstanbul.

Proje

1. Yüksek Mukavemetli Alüminyum İşlem Alaşımlarının Sürekli Dökümü ve Termo-Mekaniksel Prosesleri, TÜBİTAK 3080807.