



Characterization of Zr microsegregation in modified AlMgSi1Mn alloy and its effect on microstructure

Fulya Kahrıman* , Muzaffer Zeren 

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Kocaeli University, 41380, Kocaeli, Türkiye

Highlights:

- Alloy modification with transition element
- Transition element microsegregation
- Effect of microsegregation on microstructure and recrystallization

Keywords:

- AlMgSi1Mn alloy
- Al₃Zr precipitate
- Microsegregation
- Recrystallization
- Transition element

Article Info:

Research Article

Received: 29.10.2023

Accepted: 26.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1382343

Acknowledgement:

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Scientific Research Projects Coordination Unit of Kocaeli University

Correspondence:

Author: Fulya Kahrıman
e-mail: fulya.kahrıman@kocaeli.edu.tr
phone: +90 262 303 3075

Graphical/Tabular Abstract

The microstructure of an alloy, which is formed depending on its chemical composition, and the changes that occur in the microstructure during the subsequent production processes, determine the mechanical properties and lifetime of the part to be produced during service. Therefore, it is important to understand the behavior of the elements forming the microstructure components under process conditions in determining the mechanical and physical properties of the alloy. In this study, it was observed that in regions where the Zr amount was low as a result of microsegregation, the deformation structure disappeared after the deformation and annealing processes and a recrystallized structure was formed as in Figure A.

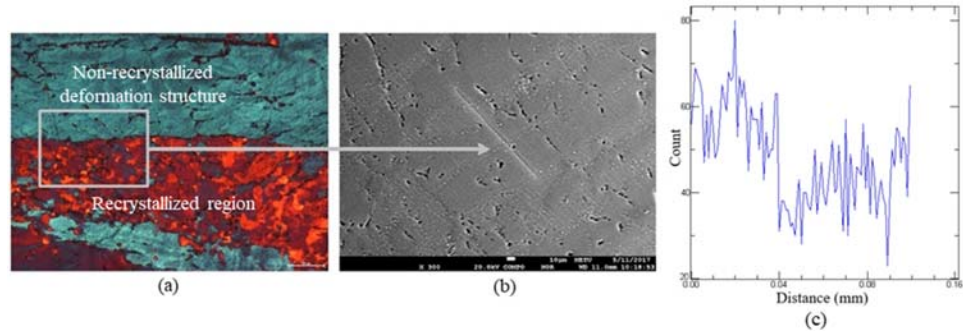


Figure A. In the alloy containing Zr; (a) Grain structure of the cold deformed and annealed sample, (b) electron probe microanalysis (EPMA) line on the sample microstructure and (c) line spectrum of the Zr element obtained as a result of EPMA analysis

Purpose: The aim of this study is to examine the effect of microsegregation of a certain amount of zirconium transition element added to a commercial aluminum alloy on the casting microstructure of the alloy and the recrystallization behavior of the alloy under subsequent process conditions.

Theory and Methods: In the experimental study, the alloys were cast in industrial sizes by the semi-continuous casting method, their microstructures were examined microscopically and the phases formed in the casting were determined. Electron probe microanalysis was performed to examine the microsegregation of Zr, Mg, Fe, Mn and Cr in the as-cast alloys. Then, the alloys were homogenized in accordance with industrial conditions. Samples taken from homogenized alloys were annealed after cold deformation. The effect of Zr microsegregation on recrystallization behavior was examined by EPMA of these samples.

Results: In the AlMgSi1Mn alloy, zirconium segregated to the dendrite centers during casting and formed plate-like (Al,Si)₃Zr primary intermetallic compounds due to the high Si content of the alloy. These compounds played a role in the refinement of grain size by acting as nuclei due to the peritectic reaction formed by Al and Zr. In subsequent processes, zirconium formed stable and fine secondary Al₃Zr precipitates. Recrystallization was prevented by these fine precipitates in regions where the solubility limit of Zr was exceeded.

Conclusion: The fibrous structure formed as a result of deformation during or after the plastic shaping and heat treatments of the alloy may disappear and a recrystallized coarse-grained structure may form instead. This situation causes the alloy's properties such as strength and toughness to decrease. Therefore, experimental study has shown that Zr, a transition element, affects the microstructure and recrystallization behavior of the alloy with different mechanisms, thanks to the precipitates with different compounds and properties it forms. Forming as many Zr-based compounds in the structure as possible and distributing them homogeneously throughout the matrix will increase these effects more positively. For this reason, Zr microsegregation during these processes is an important issue that needs to be known in terms of its effect on the microstructure components and alloy properties that will be formed.



Modifiye edilmiş AlMgSi1Mn alaşımında Zr mikrosegregasyonunun karakterizasyonu ve mikroyapıya etkisi

Fulya Kahrıman*^{ID}, Muzaffer Zeren^{ID}

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 41380, İzmit, Kocaeli, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Geçiş elementi ile alaşım modifikasyonu
- Geçiş elementi mikrosegregasyonu
- Mikrosegregasyonun mikroyapı ve yeniden kristallenmeye etkisi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 29.10.2023

Kabul: 26.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1382343

Anahtar Kelimeler:

AlMgSi1Mn alaşımı,
Al₃Zr çökeltisi,
mikrosegregasyon,
yeniden kristallenme,
geçiş elementi

ÖZ

Bu çalışmada, otomotiv sektöründe kullanılan bir AlMgSi1Mn alaşımının ağırlıkça %0,3 Zr ilave edilerek modifikasyonu sonrasında döküm prosesinde meydana gelen zirkonyum mikrosegregasyonunun mikroyapı ve alaşımın yeniden kristallenmesine etkisi karakterize edilmiştir. Alaşımın yarı sürekli döküm yöntemi ile endüstriyel boyutlarda döküldükten sonra mikroyapıları mikroskobik olarak incelenerek dökümde oluşan fazlar belirlenmiştir. Döküm konumunda zirkonyum içermeyen alaşım için ortalama tane boyutu $496,67 \pm 180 \mu\text{m}$ iken zirkonyum içeren alaşımında ortalama tane boyutu $432,52 \pm 167 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Alaşımında döküm konumunda zirkonyum segregasyonunun incelenmesi için elektron prob mikroanalizi yapılmıştır. Daha sonra alaşımın endüstriyel koşullara uygun olarak homojenize edilmiştir. Homojenize edilen alaşımardan alınan numuneler %70 oranında soğuk deforme edilerek 375°C 'de 15 saat tavlammıştır. Tavlama sonrasında yeniden kristallenme oranı zirkonyum içermeyen alaşımında %99,99 iken zirkonyum içeren alaşımında %12,32 oranında ölçülmüştür. Bu numunelerde de elektron prob mikroanalizi yapılarak zirkonyum segregasyonunun yeniden kristallenme davranışına etkisi incelenmiştir. Analizler sonucunda dökümde katılma sırasında zirkonyumun alüminyum dendrit merkezlerine doğru segregasyonu ve interdendritik bölgelerde çözünürlük sınırının aşılamadığı bölgelerde sonraki uygulanan deformasyon ve ısı işlemler sonrasında bu bölgelerde deformasyon yapısının kaybolarak yeniden kristallenmeye neden olduğu bulunmuştur.

Characterization of Zr microsegregation in modified AlMgSi1Mn alloy and its effect on microstructure

H I G H L I G H T S

- Alloy modification with transition element
- Transition element microsegregation
- Effect of microsegregation on microstructure and recrystallization

Article Info

Research Article

Received: 29.10.2023

Accepted: 26.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1382343

Keywords:

AlMgSi1Mn alloy,
Al₃Zr precipitate,
microsegregation,
recrystallization,
transition element

ABSTRACT

In this study, the effect of zirconium microsegregation occurring during the casting process on the microstructure and recrystallization of the alloy after the modification of an AlMgSi1Mn alloy used in the automotive industry by adding 0.3% Zr by weight was characterized. After the alloys were cast in industrial sizes by the semi-continuous casting method, their microstructures were examined microscopically and the phases formed in the casting were determined. While the average grain size for the as-cast alloy without zirconium was $496.67 \pm 180 \mu\text{m}$, the average grain size for the zirconium-containing alloy was found to be $432.52 \pm 167 \mu\text{m}$. Electron probe microanalysis was performed to examine zirconium segregation in the as-cast alloys. Then, the alloys were homogenized in accordance with industrial conditions. Samples taken from the homogenized alloys were cold deformed by 70% and annealed at 375°C for 15 hours. After annealing, the recrystallization rate was measured as 99.99% in the alloy without zirconium and 12.32% in the alloy containing zirconium. The effect of zirconium segregation on recrystallization behavior was examined by electron probe microanalysis of these samples. As a result of the analysis, it was found that zirconium segregated towards the aluminum dendrite centers during solidification in the casting, and in the regions where the solubility limit was not exceeded in the interdendritic regions, the deformation structure disappeared in these regions after the subsequent deformation and heat treatments, causing recrystallization.

1. Giriş (Introduction)

Alüminyum alaşımlarının yüksek spesifik mukavemetleri, korozyon dirençleri, üretilebilirlikleri gibi birçok özellikleri havacılık, makina imalat ve ulaşım endüstrisinde giderek daha fazla kullanılmalarına neden olmaktadır. Özellikle yeni nesil otomotiv teknolojilerinde artan küresel rekabet ve iklim değişikliğine karşı duyarlılık otomotiv üreticilerini yakıt tasarrufu sağlayacak ve ağırlığı azaltacak malzemeleri ve üretim teknolojilerini kullanmaya yöneltmiştir [1-3]. Ayrıca alüminyum alaşımlarının geri dönüştürülebilir olmaları, üretim ekonomisi, enerji verimliliği ve sera gazlarının salınımının azaltılması konularında da büyük avantajlar sağlamaktadır. Tüm bu konular ülkemizin de dahil olduğu Avrupa Yeşil Mutabakatı açısından alüminyum sektörünün öncelikli alanlar arasında yer almasına ve araştırma-geliştirme çalışmalarının artmasına neden olmaktadır [4, 5].

Alüminyum alaşımları ekstrüzyon, haddeleme gibi birçok üretim ve şekillendirme proseslerine tabi tutulmaktadır. Özellikle otomotiv sektöründe döküm sonrasında en yaygın kullanımı ekstrüzyon yöntemi ile üretilen alüminyum profilleridir. Alüminyum profiller; şasi bileşenleri, uzay kafes, tampon ve enerji sönmüleyici sistemlerde kullanılmaktadır [6, 7]. Ekstrüzyon prosesi sırasında proses sıcaklığı, kalıp tasarımı ve kalıp/ biyet arasındaki sürtünme vb. proses şartlarından dolayı mikroyapıda yeniden kristallenmiş bölgeler ve bunu takiben tane kabalaşması meydana gelebilmektedir. Bu bölgelerde lifsi deformasyon yapısı korunmadığı için hem alaşımın sertlik ve mukavemeti düşmektedir hem de lifsi deformasyon bölgesi ve yeniden kristallenmiş kaba taneli yapı arasında çatlak ilerlemesini kolaylaştıracak bölgeler oluşmaktadır. Bu durum alüminyum alaşımından üretilen parçaların servis ömrünü olumsuz etkilemektedir [8].

Bu nedenle alüminyum alaşımlarının örneğin yüksek servis sıcaklıklarında kullanımları veya üretimleri sırasında proses şartlarındaki sıcaklıklarda yapının ve mekanik özelliklerin korunması veya iyileştirilmesi önemli bir konudur [9-10]. Bu amaçla kararlı bir mikroyapıya sahip ve beklenen özellikleri karşılayacak alaşımların üretimi proses optimizasyonundan ziyade alaşım tasarımı ile sağlanabilir. Bu açıdan mikroyapıda kararlı intermetalik bileşikler oluşturacak ve ısı işlemleri ile ilave kararlı ve mukavemet artışı sağlayacak çökeltiler oluşturabilecek geçiş metallerinin alaşıma ilavesi söz konusu olabilmektedir [10-13]. Alüminyum içinde çözünürlüğü, difüzyonu, bulunabilirliği ve maliyeti göz önüne alındığında zirkonyum elementi geçiş metalleri arasında avantajlı görünmektedir [14-16].

Literatürde zirkonyum elementinin çeşitli alüminyum alaşımlarına ilavesi ile alaşımın mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisinin incelendiği birçok çalışma mevcuttur. Bolibruchova vd., Zr'un Ti ve Sr alaşım elementleri ile birlikte AlSi7Mg0.3Cu0.5 alaşımının akma mukavemetini ve sertliğini arttırdığından söz etmişlerdir [18]. Qi vd., Al-Cu-Li alaşımına Sc ve Zr ilavesi ile alaşımın çökelti sertleşmesi mekanizması ile yüksek sıcaklığa dayanıklı alaşım haline geldiğini göstermişlerdir [19]. Vafaenezhad ve Shahverdi, geçiş metallerinin çökelti kabalaşması önleyerek alaşımın sürünme direncini arttırdığından bahsetmişlerdir [20]. Jiang vd, Zr ve Sc ilavesinin kararlı çökeltiler oluşturarak Al-Zn-Mg-Cu alaşımının yeniden kristallenme direncini arttırdığını göstermişlerdir [21]. Xu vd., Zr içeren Al-Cu-Li ve Al-Zn-Mg alaşımlarının kinetik modelleme ve deneysel çalışma ile homojenizasyondan sonra elde edilen mikroyapılarının alaşımın yeniden kristallenme direncine etkisini ortaya koymuşlardır [22]. Dolayısıyla literatür incelemelerinde alüminyum alaşımlarına zirkonyum ilavesi sonucu oluşan yapıların ve bunların özelliklere etkisinin incelendiği birçok çalışmanın mevcut olduğu görülmüştür.

Fakat temelde mikroyapı oluşumunda meydana gelen segregasyonun döküm, ısı işlem ve deformasyon durumlarında etkisinin incelenmediği herhangi bir çalışma görülmemiştir. Alüminyum ve zirkonyum ikili faz diyagramına göre alüminyum içinde zirkonyum, ağırlıkça yaklaşık % 0,234 (0,083 at.%) çözünürlüğe sahiptir [23]. Ayrıca alüminyum içinde Mg, Si, Ni, Cu, Fe, Mn, Zr alaşım elementlerinin difüzyon katsayıları sırasıyla azalmaktadır [19]. Bu nedenle zirkonyumun alüminyum kafesinde düşük çözünürlüğü, döküm sırasında zirkonyum esaslı intermetalik bileşiklerin oluşmasına neden olmaktadır. Fakat düşük difüzyon katsayısı ve kararlı bir faz olması nedeniyle proses şartlarına bağlı olarak dökümde katılma sırasında yapıda makro (birkaç santimetre uzunluğunda) ve mikro (birkaç mikrometre uzunluğunda) boyutta segregasyon denilen elementel konsantrasyon farklılığına neden olabilmektedir. Dolayısıyla yukarıda bahsedilen uygulamalarda zirkonyumun döküm konumunda ve deformasyon sonrası ısı işlem konularında yeniden kristallenmeyi önleyici etkisi ve bunun temelinde gerçekleşen zirkonyum elementinin mikrosegregasyonu büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışmada ticari bir alüminyum alaşımına belirli bir oranda zirkonyum ilavesi yapılarak mikrosegregasyonunun alaşımın döküm mikroyapısına etkisi ve sonraki proses şartlarında yeniden kristallenme durumunda mikroyapının kararlılığına etkisi mikroskobik olarak ve mikroanaliz yöntemleri ile incelenmiştir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Deneysel çalışmada, AlMgSi1Mn alaşımında ağırlıkça %0,3 zirkonyum oranının elde edilmesi ile modifiye edilmiştir. Alaşımlarda döküm ve deformasyon prosesleri sonrasında oluşan Zr mikrosegregasyonu incelenmiş ve prosesler sonrası oluşan mikroyapılara etkisi araştırılmıştır.

2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Preparation Techniques)

Alaşımlar direkt soğutmalı dikey yarı sürekli döküm yöntemi ile endüstriyel ölçekte dökülmüştür. AlMgSi1Mn alaşımının zirkonyum ile modifikasyonu Al-%10Zr master alaşımı ile yapılmıştır. Ergitme fırınında ergimiş metalde homojeniteyi sağlamak için fırın belirli aralıklar ile argon gazı ile karıştırılmıştır. Dökümden önce çözünürlüğü artırmak için ergitme fırını 800°C sıcaklığa çıkarılmış ve bu sıcaklıkta bir saat bekletilmiştir. Daha sonra yüksek biyet kalitesi ve hızlı katılma için fırın sıcaklığı 690°C'ye indirilerek 100 mm/dk hız ile döküm gerçekleştirilmiştir [24]. Döküm işlemi sonrasında 2 m uzunluğunda ve 152 mm çapında dairesel kesitli biyetler üretilmiştir. Dökümde katılma sırasında alaşım elementlerinin ve özellikle zirkonyumun biyet boyuna kesiti boyunca makro segregasyonu söz konusu olabilmektedir. Bu nedenle alaşımların kimyasal bileşimini doğru şekilde belirlemek için biyetlerin boyuna kesitlerinde belirli aralıklarla numuneler alınarak optik emisyon spektrometre (OES) analizleri yapılmıştır. Makro segregasyonun hassas kontrolü için numunelerin OES analizleri yanında plazma ark spektrometrik analizi ve X-ışın floresans (XRF) analizi ile de OES sonuçları doğrulanmıştır. Dökülen iki alaşımın optik emisyon spektrometre (OES) analizi ile belirlenen kimyasal kompozisyonları Tablo 1'de verilmiştir.

Endüstriyel koşullarda döküm biyetler, dökümde meydana gelen kimyasal konsantrasyon gradiyentini homojen hale getirmek ve mikroyapıda homojen çökelti dağılımını temin edecek itici gücü sağlamak amacıyla homojenizasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bu amaçla, deneysel çalışmada üretilen biyetler 580°C'de 6 saat endüstriyel homojenizasyon fırınında bekletildikten sonra hava ile soğutulmuş homojenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Zr'un Al

alaşımının rekristalizasyon davranışını geliştirdiği yazarların daha önceki çalışmasında gösterilmiştir [25]. Bu çalışmada ise Zr elementi segregasyonunun AlMgSiMn alaşımının döküm yapısı ve yeniden kristalleme davranışına etkisi incelenmiştir. Bunun için homojenize biyetlerden alınan 10 mm kalınlıkta biyet dilimleri 560°C sıcaklıkta 4 saat çözeltiye alınarak su verilmiştir. Daha sonra biyet dilimleri 3 mm kalınlığa soğuk haddelenmiş ve 375°C'de 15 saat tavlama ısıl işlemine tabi tutulmuştur.

Tablo 1. Deneysel çalışmada dökümü yapılan alaşımların % ağırlıkça kimyasal kompozisyonları
(Chemical compositions by weight of the alloys cast in the experimental study)

Alaşım	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Zr	Al
1	0,87	0,28	0,01	0,64	0,84	0,01	0,03	Kalan
2	0,80	0,24	0,02	0,51	0,79	0,01	0,32	Kalan

2.1.1. Malzemelerin karakterizasyonu (Characterization of materials)

Döküm, homojen ve soğuk haddelenerek tavllanmış konumdaki alaşımlardan numuneler kesilerek metalografik olarak hazırlanmıştır. Numuneler önce sırasıyla 120, 320, 600, 1000 ve 2500 mesh nolu SiC zımpara kağıtları kullanılarak zımparalanmış ve sonra 3 µm ve nihai olarak 1 µm elmas süspansiyon ile yüzeyleri parlatılmıştır. Numuneler Keller ayracı ile dağlanarak mikroyapı bileşenleri arasında kontrast farkı sağlanmıştır. Mikroskop incelemeleri öncesinde döküm konumundaki alaşımlarda sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik ölçümlerinde Future-Tech marka Vickers makro sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Ölçümlerde 1 kgf (HV1) yük 10 saniye süre ile uygulanmıştır. Her numunede yüzeyde farklı bölgeler olmak üzere 5 ölçüm yapıldıktan sonra ortalaması ve standart sapması bulunmuştur. Mikroskop incelemeleri için refleksiyon tipi Zeiss/Axiotech 100 ışık mikroskobu (IM) ve Jeol/JSM 6060 tarama elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Kantitatif kimyasal analizler SEM cihazına bağlı IXXRF marka Enerji Dağılım X-ışın spektrometresi (EDS) ile

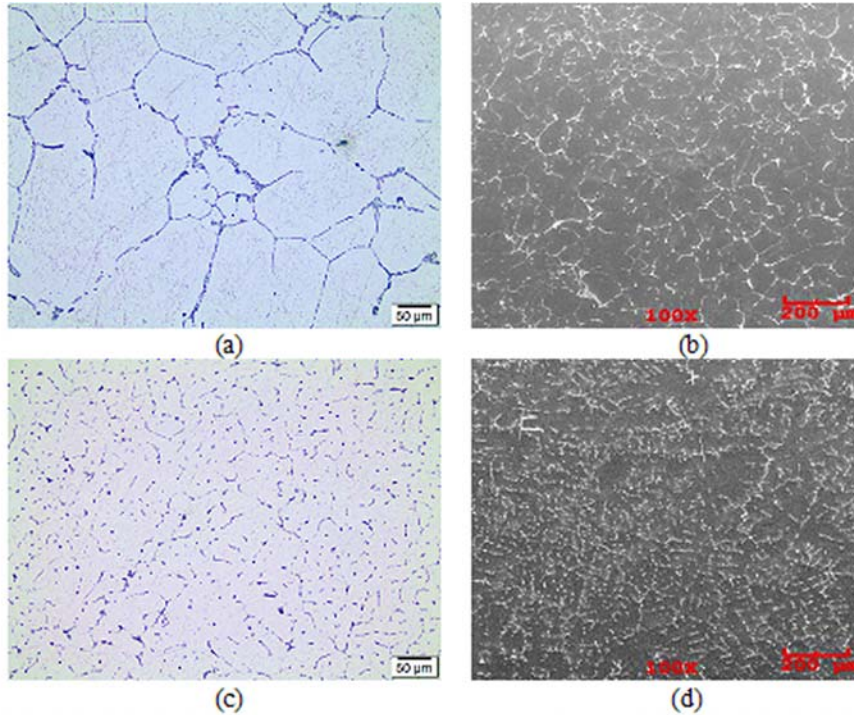
yapılmıştır. Döküm durumundaki alaşımlarda bulunan fazların belirlenmesi için X-ışın difraksiyon analizleri (XRD) yapılmıştır. XRD analizleri Cu tüp (40 kV and 20 mA), CuKα ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) dalga boyuna sahip Rigaku marka SA-HF3 model X-ışın difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Difraksiyon paternleri 10°-90° aralığında 1,0°/dk tarama hızında taratılarak elde edilmiştir. Mikrosegregasyonun kantitatif tayini için elektron prob mikroanaliz (EPMA) yöntemi kullanılmıştır. Analizler ağırlıkça %0,3 oranında zirkonyum içeren döküm konumundaki numunede ve soğuk deformasyon sonrası tavlama ile elde edilen yeniden kristallenmiş numunede yapılmıştır. Analizler Jeol/JXA-8230 EPMA cihazında yapılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

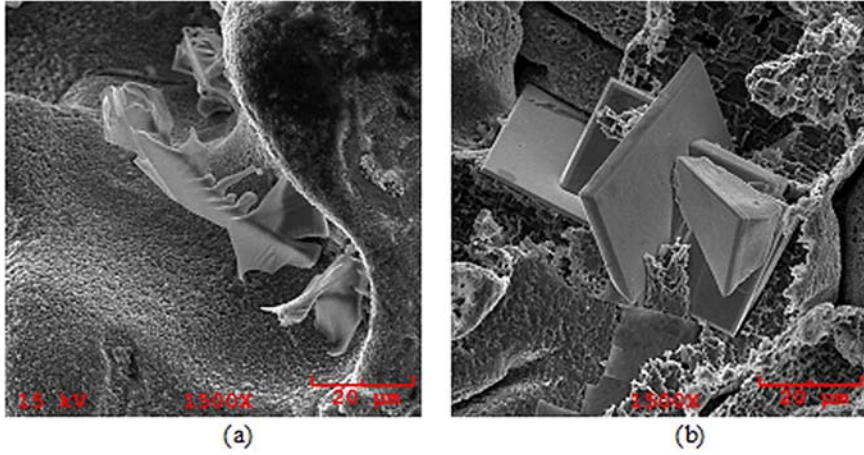
Alaşımların döküm durumundaki sertlik değerleri, Alaşım 1 için 60,62 ±3 HV1, Alaşım 2 için ise 65,84 ±2 HV1 olarak bulunmuştur. Zr içeriğinin artması ile birlikte döküm durumundaki alaşımların sertliğinde bir miktar artışın meydana geldiği görülmüştür. Döküm alaşımlarında zirkonyum ilavesi ile tane boyutunun azalması ve sert intermetalik fazların oluşması ile sertlik bir miktar artış göstermiştir. Şekil 1'de AlMgSiMn alaşımının ve ağırlıkça %0,3 Zr ile modifiye edilmiş alaşımın döküm konumundaki IM ve SEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Döküm mikroyapıları IM görüntülerinde beyaz alanlar şeklinde α-Al dendritlerini ve dendritler arasındaki bölgelerde döküm sırasında katılaşma sonrası oluşmuş koyu gri kontrastta birincil intermetalik bileşikler içermektedir.

Döküm sırasında oluşan intermetalik bileşiklerin ve özellikle Zr ile modifiye edilen alaşımda oluşan Zr bakımından zengin partiküllerin üç boyutlu olarak ortaya çıkarılarak yapının daha iyi anlaşılması için alaşımlar derin dağlama işlemine tabi tutulmuş ve SEM ile incelenerek EDS analizleri yapılmıştır (Şekil 2).

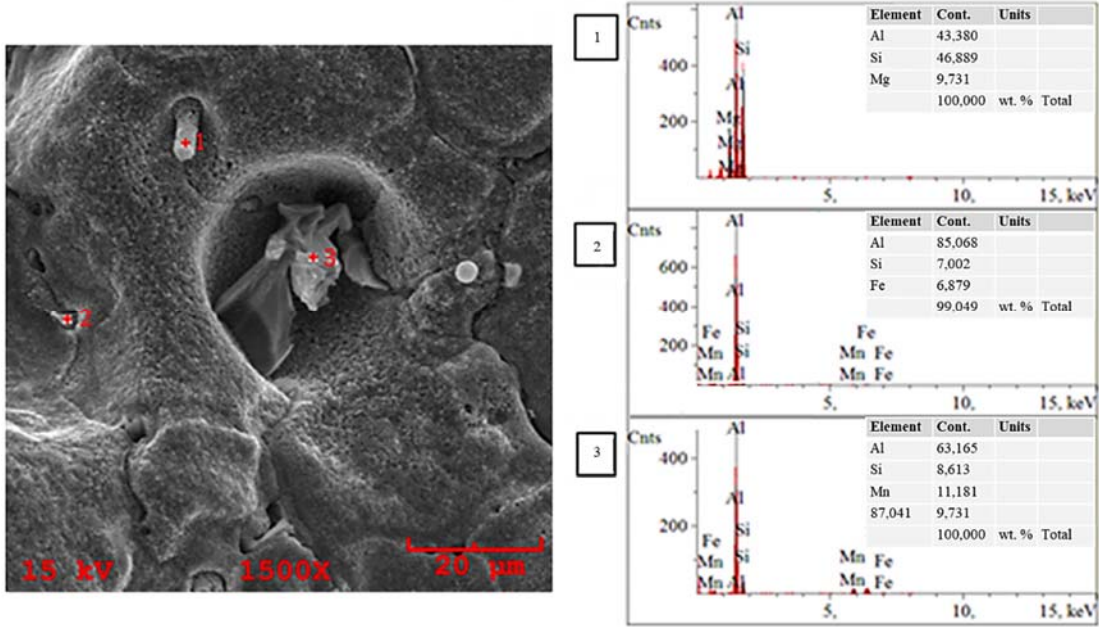
Alaşım 1'de mevcut intermetalik bileşiklerin tanımlanması için SEM incelemeleri sırasında Şekil 3'de verildiği gibi noktasal olarak EDS analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda üç boyutlu olarak açığa



Şekil 1. Alaşımların döküm konumundaki IM ve SEM görüntüleri; a ve b) Alaşım 1, c ve d) Alaşım 2
(IM and SEM images of as-cast alloys; a and b) Alloy 1, c and d) Alloy 2)



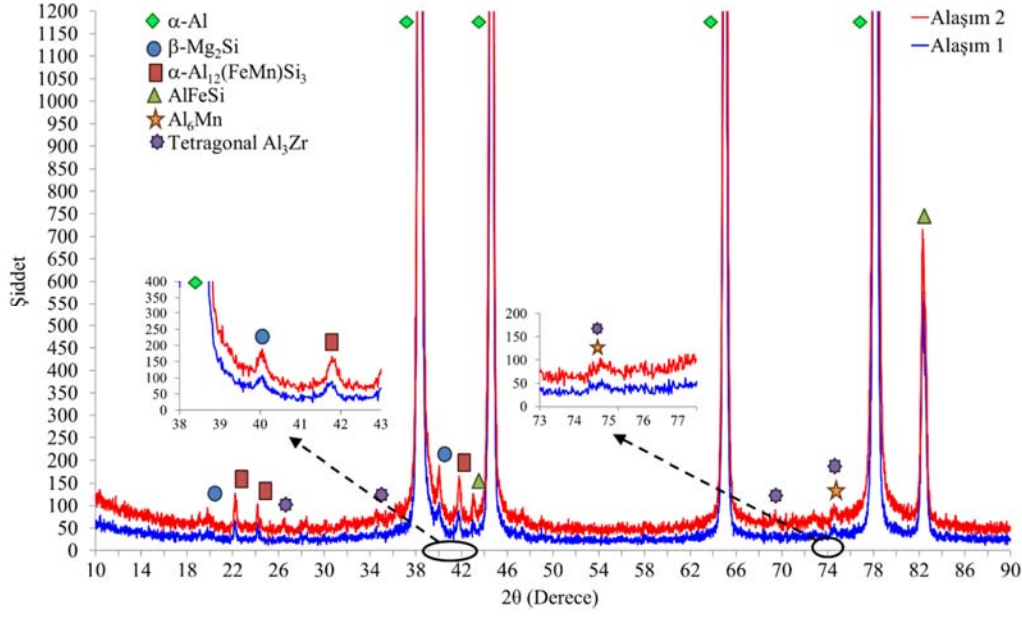
Şekil 2. Derin dağlama ile ortaya çıkarılan intermetalik bileşiklerin SEM görüntüleri; a) Alaşım 1 ve b) Alaşım 2 (SEM images of intermetallic compounds revealed by deep etching; a) Alloy 1 and b) Alloy 2)



Şekil 3. Alaşım 1'de intermetalik bileşiklerin SEM/EDS analizleri (SEM/EDS analyzes of intermetallic compounds in Alloy 1)

çıkarılan fazlardan 1 numara ile işaretlenmiş uzun ve dairesel kesitli partikülün Mg_2Si intermetalığı olduğu, 2 numara ile gösterilen iğnesel şekilli fazın $\beta-AlFeSi$ intermetalığı olduğu ve 3 numara ile gösterilen ötektik şeklindeki partikülün ise $\alpha-AlFeMnSi$ olduğu bulunmuştur. Alaşımın XRD spektrumları Şekil 4'de verilmiştir. Alaşım 1'den farklı olarak Alaşım 2'de görülen kaba birincil intermetalik fazın Şekil 5'de gösterildiği gibi elementel haritalama yöntemi ile EDS analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda plakavari şekilde ve yer yer iç içe çekirdeklenerek yapıya dağılmış olan bu partiküllerin birincil $(Al,Si)_3Zr$ bileşiği olduğu bulunmuştur. Zr gibi geçiş elementleri alüminyuma ilave yapıldığında dökümde katılaşma sırasında birincil olarak kararlı tetragonal $D0_{22}$ veya kararlı $D0_{23}$ yapısının veya sonradan uygulanan ısıtma işlemi sonrasında ikincil yapı olarak yarı kararlı kübik $L1_2$ yapısının oluşması sağlanır. Zr içeren $AlMgSiMn$ alaşımının keller ile dağlanmış döküm konumundaki mikroyapısı SEM'de Şekil 6'daki gibi daha yüksek büyütme ile incelendiğinde, katılaşma sırasında $\alpha-Al$ dendritleri arasındaki interdendritik bölgelerde oluşan intermetalik bileşiklerin etrafında çökelti içermeyen daha açık gri kontrastta bölgeler görüntülenmiştir. Çökelti

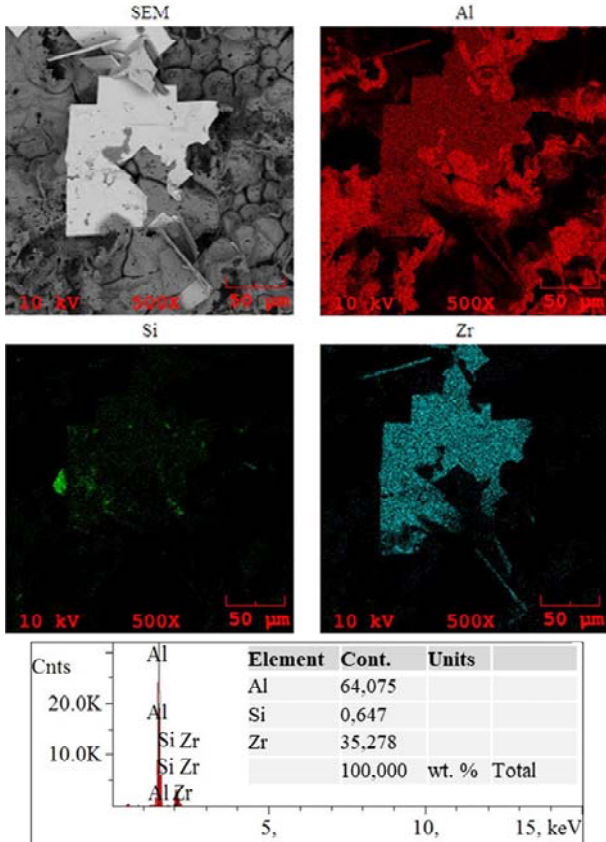
partiküllerinin bu şekilde heterojen dağılımı büyük bir öneme sahiptir. Çünkü bu bölgeler mikroyapıda yeniden kristallenmeye karşı daha düşük bir dirence sahiptir. Buralarda kaba birincil partiküllerin varlığı yeniden kristallenme oluşumunu teşvik etmektedir. Bu bölgelerde çökelti için gerekli itici güçteki yerel farklılıkların etkisi görülmektedir. Buralarda önceden var olan çözünmüş mikroyapı bileşenlerinin aşırı doymuşluğuna bağlı olarak çökelti davranışında farklılık gözlemlenmiştir. İnterdendritik bölgelerde, yarı kararlı faz için zirkonyum element konsantrasyonu çözünürlük limitinin altında kaldığından hiç çökelti bulunmaz. Bu yüzden interdendritik bölgelerde intermetalik bileşiklerin çevresinde çökeltilerin oluşmamasından dolayı SEM'de açık gri kontrastta sahip bir band oluşumu görüntülenmiştir. Yani katılaşmada, sadece zenginleştirilmiş dendritik yapı Al_3Zr 'nin çökeltmesine neden olacak şekilde aşırı doygunluğa erişmiştir. Çökelti içermeyen interdendritik bölgeler, mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir. Zirkonyum mikrosegregasyonu tanelerin her biri içindeki çökelti partiküllerinin dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Alaşımın kimyasal kompozisyonunun ve homojenizasyon süreci parametrelerinin çökelti



Şekil 4. Döküm durumundaki alaşımların X-ışın difraksiyon spektrumları (X-ray diffraction spectra of alloys in as-cast condition)

içermeyen bant bölgelerinin genişliği üzerindeki etkisi dikkat çekicidir ve sonuç olarak bu bölgeler yeniden kristallenmeye karşı hassasiyet kazanmaktadır. Bu nedenle, interdendritik bileşiklerin etrafındaki bant genişliğinin azaltılması, yeniden kristalleme hacminde önemli bir azalmanın olacağı anlamına gelmektedir.

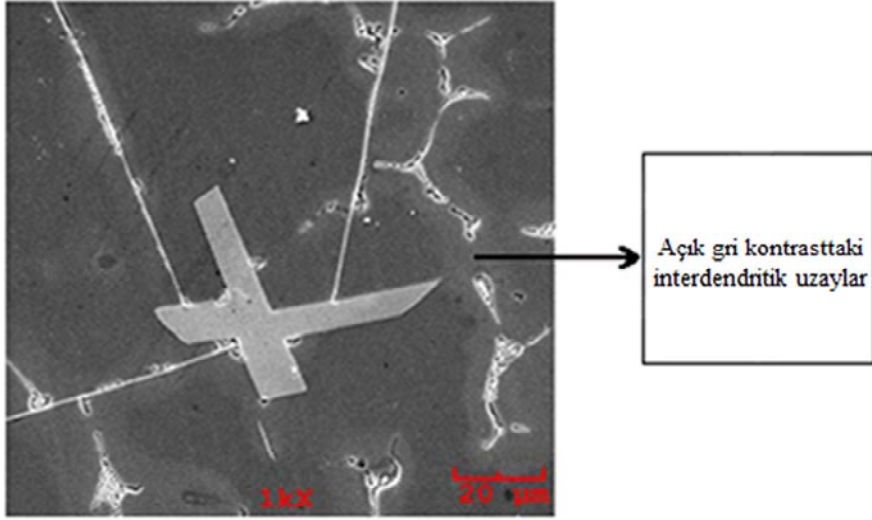
Zirkonyum difüzyonu homojenizasyon ısıl işleminden sonra bir tane içindeki çökelti oluşumunu hassas şekilde etkilemektedir. Zirkonyum konsantrasyonunun az olduğu bölgelerde çözünürlük sınırı aşılmadığı için çökelti oluşumu gözlenmez. Orta seviye zirkonyum oranlarında, mevcut dislokasyonlar veya Mg₂Si partikülleri üzerinde heterojen çekirdeklenme ile düşük konsantrasyonda kaba partiküller oluşur. Daha yüksek zirkonyum konsantrasyonu içeren bölgelerde homojen çekirdeklenmiş ince çökteller görülür.



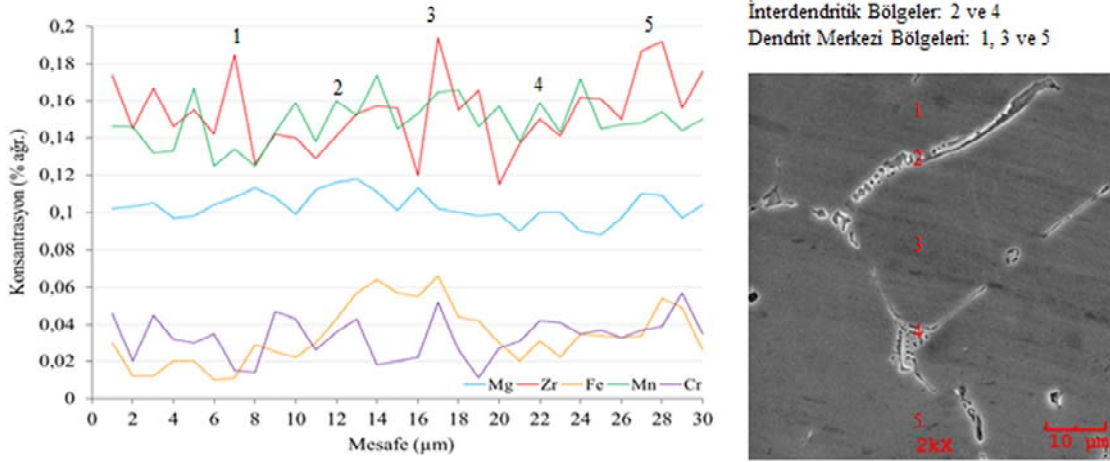
Şekil 5. Alaşım 2'de Zr içeren intermetalik bileşiğin SEM/EDS analizi
(SEM/EDS analysis of Zr-containing intermetallic compound in Alloy 2)
894

Şekil 7'de Alaşım 2'nin döküm konumundaki numunesinde Zr, Mg, Fe, Mn ve Cr elementlerinin kantitatif EPMA analizi ile elde edilen konsantrasyon eğrileri verilmiştir. Analiz yapılan çizgisel bölge boyunca element konsantrasyonlarındaki dalgalanmaların, o hat üzerindeki her bir tanedeki dendritik yapıyı yansıttığı ifade edilebilir. Zirkonyuma eğrisi incelendiğinde, üç noktada konsantrasyonun artış gösterdiği görülmektedir. Al ve Zr'un oluşturduğu peritektik faz diyagramı dikkate alındığında, zirkonyumun ana alaşım elementlerine ters yönde segregasyon olduğu görülür [26, 27]. Zirkonyum konsantrasyonunda artış olan bölgelerin, α-Al dendritlerinin merkezi ve zirkonyum konsantrasyonunda azalma olan bölgelerin ise tane sınırı veya bir tane içindeki dendritler arası bölgeler olduğu söylenebilir. Bu durumda, dendrit merkezinden interdendritik bölgelere doğru Al₃Zr çökeltisinin çekirdeklenme ve büyümesi için farklı itici kuvvetler söz konusu olmaktadır [28]. EPMA ölçümlerinde dendrit merkezine yakın yerlerdeki analizler, nominal % ağırlık 0,13 değerini aşan zirkonyum konsantrasyonunu göstermektedir. Bu değeri aşan bölgeler döküm işleminde katılaşmada ilk olarak katılaşmıştır ve zirkonyum açısından zengindir. Bununla birlikte, tane sınırları ve interdendritik bölgelerde çok düşük zirkonyum konsantrasyonu seviyeleri görülmektedir. Bu nedenle tane sınırı veya interdendritik bölgelerde zirkonyum içeren çöktellerin az miktarda bulunmasının nedeni, döküm sırasında mikrosegregasyon nedeniyle bu bölgelerdeki düşük zirkonyum konsantrasyonlarıdır. Şekil 7'de krom ve mangan elementlerinin konsantrasyon eğrileri, kromun zirkonyum oranının arttığı yerlerde yani dendrit yapısının merkezlerinde arttığını ve manganın ise zirkonyum eğrisine ters yönde zirkonyum miktarının düştüğü dendritler arası bölgelerde artış gösterdiğini kanıtlamaktadır.

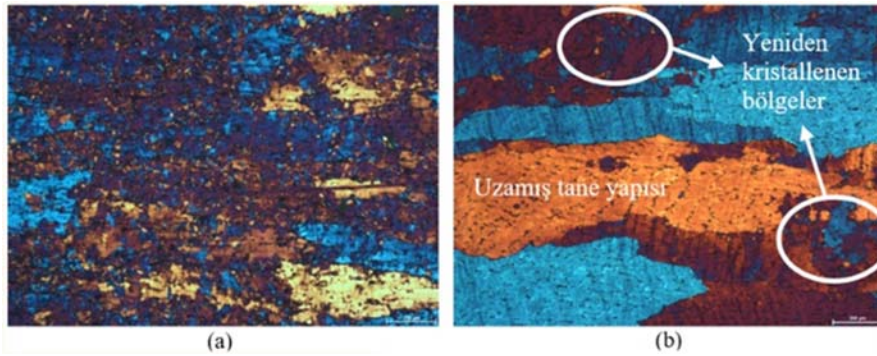
Deforme edilmiş alaşımların 375°C'de 15h tavllanmış tane yapılarını gösteren ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir. Alaşım 1'de 15h tavlama sonrasında % 99,99 oranında neredeyse tüm yapının



Şekil 6. Dendrit aralarında band şeklinde ve açık gri kontrasttaki interdendritik uzaylar (Interdendritic spaces in the form of bands and light gray contrast between dendrites)



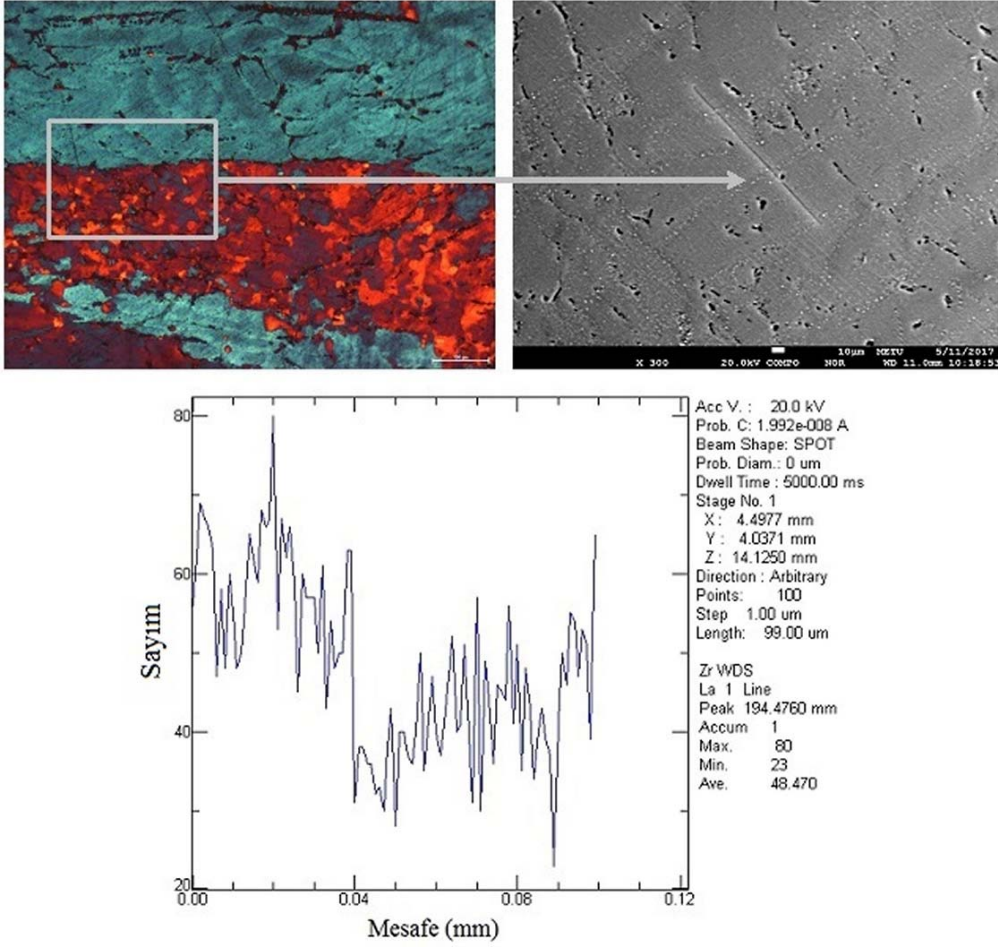
Şekil 7. Alaşım 2'de bulunan Zr, Mg, Fe, Mn ve Cr elementlerinin kantitatif EPMA analizi sonucu (Result of quantitative EPMA analysis of Zr, Mg, Fe, Mn and Cr elements in Alloy 2)



Şekil 8. 375°C'de 15h tavlandıktan sonra alaşımların tane yapılarının IM görüntüleri (IM images of the grain structures of the alloys after annealing at 375°C for 15 h)

yeniden kristallendiği görülürken, Alaşım 2'de deformasyon sonucu oluşan uzamış tane yapısının büyük oranda korunduğu ve %12,32 oranında yer yer yeniden kristallenmenin meydana geldiği görülmüştür. Alüminyum içinde zirkonyum elementinin çözünürlüğü düşüktür. Bu nedenle homojenizasyon ısıl işleminde yarı kararlı L12

Al₃Zr partikülleri çökeler. Tane sınırları veya interdendritik bölgelerde bu çökeltilerin konsantrasyonları proses parametresi olarak ısıl işlem sıcaklıkları ile artırılabilir. Yüksek sıcaklıklarda bu partiküller kararlı oldukları için çözünmeye veya partikül büyümesi ve irileşmesine karşı dirençlidirler. Bu yüzden katı çözeltiye alma, ekstrüzyon gibi



Şekil 9. Alaşım 2'nin soğuk deformasyon sonrası tavlama işlemi uygulanmış numunesinde zirkonyumun EPMA analizi ile elde edilen çizgi analizi

(Line spectrum of zirconium obtained by EPMA analysis in the sample of Alloy 2 that was annealed after cold deformation)

sonraki uygulanan proseslerde tane veya küçük oryantasyon farklılığından oluşan alt tanelerin hareketlerini kontrol altında tutabilirler. Bu çökeltilerin etkisi partikül boyutuna, hacim oranına ve dağılımına bağlıdır. Direkt soğutmaya sahip sürekli döküm yönteminde, katılma sırasında alaşım elementleri yoğun miktarda segregasyon gösterebilirler. Zirkonyumun mikrosegregasyonu nedeniyle Al_3Zr partikülleri, dendrit ikincil kolları ara mesafesinde periyodik olarak uniform olmayan şekilde çökeller ve heterojen çökelti dağılımına sebep olurlar. Böylece, çökelti yoğunluğunun düşük olduğu bölgeler yeniden kristallenmeye meyil gösterdiklerinden dolayı alaşımın yeniden kristallenme direncinin düşmesine neden olurlar [29, 30]. Şekil 9'da Alaşım 2'nin soğuk deforme edildikten sonra tavlama işlemi uygulanmış numunesinde zirkonyum elementinin EPMA analizi ile elde edilen çizgisel analizi verilmiştir. Çizgisel analiz deformasyon yapısını koruyan yeniden kristallenmemiş ve deformasyon yapısını kaybederek yeniden kristallenmiş bitişik iki tane içerecek şekilde yapılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi, yeniden kristallenmenin meydana geldiği tane içinde zirkonyum oranı düşük bulunmuştur.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Ticari olarak özellikle otomotiv sektöründe çok kullanılan bir $AlMgSiMn$ alaşımının Zr ile modifikasyonunda zirkonyum mikrosegregasyonun döküm mikroyapısına ve yeniden

kristallenmeye etkisi incelenmiş ve aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir;

- Alüminyum ve zirkonyum peritektik bir faz diyagramı oluşturduğu için $L+Al_3Zr \rightarrow \alpha-Al$ dönüşümü meydana gelir ve katılma sırasında Al_3Zr partikülleri $\alpha-Al$ matrisi için etkin heterojen çekirdeklenme yöreleri olarak görev yapar. IM ve SEM incelemelerinden görüldüğü üzere Al_3Zr partiküllerinin etrafında $\alpha-Al$ dendritleri oluşmuştur ve alaşımın tane boyutunun incelenmesine neden olmuştur. IM'de yapılan görüntü analizi sonucunda döküm konumunda Alaşım 1'in ortalama tane boyutu $496,67 \pm 180 \mu m$ iken Alaşım 2'nin ortalama tane boyutu $432,52 \pm 167 \mu m$ olarak bulunmuştur.
- $(Al,Si)_3Zr$ partikülleri döküm sırasında ergiyik metalden üst üste kare veya çokgen şeklinde plakavari morfolojide ayrılmıştır. Bu birincil şekilde oluşan partiküller yüksek ergime sıcaklığına ve daha yüksek stabiliteye sahiptirler. Bu özellikleri de etkin bir difüzyon bariyeri oluşturarak atomların hareketlerini engellemelerinden dolayı döküm tane boyutunun incelenmesine katkı sağlamıştır.
- EPMA incelemeleri sonucunda dökümde katılma sırasında elementel zirkonyum mikrosegregasyonunun dendrit merkezlerinde yoğun olduğu görülmüştür. Bu durum dökümden sonra uygulanan ısı işlemler sonucu tane sınırlarına yakın interdendritik bölgelerde yetersiz zirkonyum konsantrasyonundan dolayı çözünürlük sınırının aşılamaması nedeniyle $L1_2$ yapısına

sahip zirkonyum içeren çökeltilerin çökmesine engel teşkil etmektedir.

- Ergiyik metalden katılma sırasında Zr ve Cr elementlerinin aksine diğer alaşım elementleri interdendritik bölgelere segregasyon olarak buralarda demir ve silisyumca zengin birincil intermetalik bileşikler oluşturmuşlardır. Bu intermetalik partiküller sonraki ısı işlemler sırasında yeniden kristallenmiş tanelerin çekirdeklenmesini uyuracak kadar büyüktür. Dolayısıyla düşük Zr konsantrasyonundan dolayı kararlı ve ince Al₃Zr çökeltilerinin oluşmadığı bölgelerde bu intermetalik partiküller sonraki deformasyon ve ısı işlemler sırasında yeniden kristallenmiş tanelerin çekirdeklenmesini sağlayarak deformasyon yapısının kararlılığını kaybetmesini sağlamıştır. Yeniden kristallenme yalnızca, yeterli miktarda çökeltilerin olduğu bölgelerde meydana gelmemiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Yazarlar, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne maddi desteklerinden dolayı teşekkürlerini sunarlar.

Kaynaklar (References)

1. Dierk R., Dirk P., Peter J. U., Moritz R., Mario P., Chuanlai L., Helmut A., Ernst K., David S., Baptiste G., Frédéric De G., Alexis D., Christopher H., Chunhui L., Zhiming L., Philip P., Joseph R., Pratheek S., Samad V., Chad S., Laure B., Stefan P., Making sustainable aluminum by recycling scrap: The science of "dirty" alloys, *Progress in Materials Science*, 128, 100947, 2022.
2. Jarfors A.E.W., Du A., Yu G., Zheng J., Wang K., On the sustainable choice of alloying elements for strength of aluminum-based alloys, *Sustainability*, 12 (3), 1059, 2020.
3. Gül C., Albayrak S., Çinicı H., Şimşek İ. B. A., The effects of alkali, alkali-acid and sandblasting surface treatments applied before Tantalum-oxide coating with magnetron sputtering on the wear behavior of 7075 Aluminum alloys, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (2), 795-806, 2023.
4. Podgornik B., Advanced materials and research for the green future, *MatTech*, 57, 71-83, 2023.
5. Çakanyıldırım Ç., Gürü M., Developments in aluminum production technologies, environmental impact and application areas, *Journal of Polytechnic*, 24 (2), 585-592, 2021.
6. Hashimoto N., Application of aluminum extrusions to automotive parts, *Kobelco Technology Review*, 35, 69-75, 2017.
7. Altın M., Arıcı S., Investigation of the crushing performance of bio-inspired structure filled thin-walled hybrid aluminum tubes under axial loadings, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 39 (2), 1303-1313, 2024.
8. Negrozio M., Pelaccia R., Donati L., Reggiani B., Numerical investigation of the surface recrystallization during the extrusion of a AA6082 aluminum alloy under different process conditions. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 129, 1-15, 2023.
9. Elasheri A., Elgallad E.M., Parson, N. et al. Nucleation and transformation of Zr-bearing dispersoids in Al-Mg-Si 6xxx alloys, *Journal of Materials Research*, 38, 696-707, 2023.
10. Dorin T., Ramajayam M., Babaniaris S., Langan T.J., Micro-segregation and precipitates in as-solidified Al-Sc-Zr-(Mg)-(Si)-(Cu) alloys, *Materials Characterization*, 154, 353-362, 2019.
11. Bansal U., Singh M.P., Sinha S.K., Sahu D.K., Mondol S., Makineni S.K., Paul A., Chattopadhyay K., Strength and stability through variable micro segregation behaviour of Ta and Zr solutes at intermetallic interfaces in Al-Cu alloys, *Acta Materialia*, 259, 119254, 2023.
12. Chen Y., Wei W., Zhao Y., Shi W., Zhou X., Rong L., Wen S., Wu X., Gao K., Huang H., Nie Z., Effect of the solid solution and aging treatment on the mechanical properties and microstructure of a novel Al-Mg-Si alloy, *Materials*, 16 (21), 7036, 2023.
13. Elasheri A., Elgallad E. M., Parson N., Chen X.-G., Nucleation and transformation of Zr-bearing dispersoids in Al-Mg-Si 6xxx alloys, *Journal of Materials Research*, 38, 696-707, 2023.
14. Zappi, E., The effect of Zr and V on the structural and mechanical properties of the 2618 Al alloy, Master's thesis, Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Natural Sciences and Technology Department of Materials Science and Engineering, 2014.
15. Hu T., Ruan Z., Fan T., Wang K., He K., Wu Y., First-principles investigation of the diffusion of TM and the nucleation and growth of L12 Al₃TM particles in Al alloys, *Crystals*, 13 (7), 1032, 2023.
16. Li S.S., Li L., Han J., Wang C.T., Xiao Y.Q., Jian X.D., Qian P., Su Y.J., First-principles study on the nucleation of precipitates in ternary Al alloys doped with Sc, Li, Zr, and Ti elements, *Applied Surface Science*, 526, 146455, 2020.
17. Zakharov V.V., Fisenko I.A., Some principles of alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium in ingot production of deformed semiproducts, *Met Sci Heat Treat*, 61, 217-221, 2019.
18. Bolibruchová D., Matejka M., Brůna M., Kuriš M., Michalčová A., Investigation of microstructure and mechanical properties of AlSi7Mg0.3Cu0.5 alloy with addition of Zr, Ti and Sr, *Inter Metalcast* 17, 2584-2597, 2023.
19. Yang Q., Zhang H., Yang X., Wang Y., Changjun H., Wei F., Liang J., Zhu H., Achieving superior high-temperature mechanical properties in Al-Cu-Li-Sc-Zr alloy with nano-scale microstructure via laser additive manufacturing, *Materials Research Letters*, 12, 17-25, 2023.
20. Vafaenezhad H., Shahverdi H.R., Synergic effects of Si and V micro-additions on microstructural and mechanical properties of a dilute Al-Sc-Zr alloy containing L12 Al₃(Sc, Zr, V) nanoprecipitates, *Journal of Alloys and Compounds*, 967, 171747, 2023.
21. Jiang H., Xing H., Xu Z., Yang B., Liang E., Zhang J., Sun B., Effect of Zn content and Sc, Zr addition on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 947, 2023.
22. Xu A., Han J., Wang H., Zheng W., Niu K., Progress in dispersoids distribution precipitating during homogenizing Zr-containing Al-Cu-Li and Al-Zn-Mg alloys, *Materials Science and Technology*, 36 (18), 1903-1921, 2020.
23. Kubiňáková E., Danielik V., Híveš J., Al-Zr alloys synthesis: characterization of suitable multicomponent low-temperature melts, *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (1), 594-600, 2020.
24. Turbalıođlu K., The effect of metal temperature on the mechanical properties of 6063 aluminum alloy produced by vertical continuous casting method, Master's thesis, Karabük University, institute of science and technology, Department of Metal Education, Karabük, 222080, 2008.
25. Kahrman F., Zeren M., Determination of activation energy for static recrystallization in Al-Mg-Si Alloys with different Zr contents, *Key Engineering Materials*, 951, 33-46, 2023.
26. Lunn K. F., Synthesis and Characterization of Novel Aluminum Alloys, Master's Thesis, Materials Engineering, California State Polytechnic University, Pomona, 2023.
27. Eivani A.R., Ahmed H., Zhou J., Duszczyk J., Kwakernaak C., Characterisation of different types of dispersoids present in homogenised Al-4.5Zn-1Mg alloy containing Zr, Cr and Mn, *Materials Science and Technology*, 27 (8), 1294-1298, 2011.
28. Zhi-hong J., Couzinié J.P., Cherdoudi N., Guillot I., Arnberg L., Åsholt P., Brusethaug S., Barlas B., Massinon D., Precipitation behavior of Al₃Zr precipitate in Al-Cu-Zr and Al-Cu-Zr-Ti-V alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, 1860-1865, 2012.
29. Huang K., Marthinsen K., Zhao Q., Logé R.E., The double-edge effect of second-phase particles on the recrystallization behavior and associated mechanical properties of metallic materials, *Progress in Materials Science*, 92, 284-359, 2018.
30. Mochugovskiy A.G., Tabachkova N.Y., Ghayoumabadi M.E., Cheverikin V.V., Mikhaylovskaya A.V., Joint effect of quasicrystalline icosahedral and L12-structured phases precipitation on the grain structure and mechanical properties of aluminum-based alloys, *Journal of Materials Science&Technology*, 87, 196-206, 2021.

