

Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar
Öntészeti Intézet



Tudományos Diákköri Dolgozat

**Kettős oxidhártyák és szemcsefinomító fázisok
köölcsönhatásának vizsgálata alumínium ötvözet olvadékok
esetén**

**Investigation of the interactions between double oxide
films and intermetallic compounds in liquid aluminium
alloys**

Készítette: Bogoly Levente

Neptun kód: TQNYWL

Konzulensek: Gyarmati Gábor

Dr. Mende Tamás

Miskolc, 2022. 09. 29.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés.....	3
2. Szakirodalmi áttekintés	4
2.1. Kettős oxidhártyák képződése.....	4
2.2. Kettős oxidhártyák negatív hatásai	5
2.3. Kettős oxidhártyák heterogén csíráképző hatása.....	7
2.4. Kettős oxidhártyák ülepedése.....	7
3. Vizsgálati körülmények.....	9
3.1. Szemcsefinomító segédanyagok és vegyületek.....	9
3.1.1. Titántartalmú előötvözetek.....	9
3.1.2. Titánt és bórt együttesen tartalmazó előötvözetek	9
3.2. Kísérleti paraméterek	10
3.3. Kísérletek menete	13
3.4. Vizsgálati módszerek	14
3.4.1. Az olvadékminőség vizsgálata	14
3.4.2. A kísérlet során képződött fázisok vizsgálata	15
4. Vizsgálati eredmények és kiértékelésük.....	17
4.1. Kettős oxidhártyák és intermetallikus vegyületek kapcsolata.....	17
4.2. Intermetallikus vegyületek ülepedésének hatása az olvadékminőségre.....	26
5. Összegzés és további tervek.....	33
6. Köszönetnyilvánítás	34
7. Felhasznált irodalom	35

1. BEVEZETÉS

Napjainkban egyre több kutatás foglalkozik az alumínium ötvözet olvadékokban megjelenő oxid- és nitridhártyák öntvényekre gyakorolt hatásaival. Ezek az oxidhártyák elsősorban kettős hártaként, úgynevezett bifilmként vannak jelen a folyékony fémekben. Ezen tudományterülettel kapcsolatban számos, kísérletileg nem igazolt elméletről és megmagyarázatlan jelenségről számol be a szakirodalom. Újabban több kutatás is foglalkozik alumínium ötvözet olvadékok esetén a kettős oxidhártyák és különböző szemcsefinomító, vagyis az α -Al heterogén csíráképző szubsztrátjaként alkalmazott fázisok kölcsönhatásaival. A kísérleti eredmények alapján a szemcsefinomító fázisok ülepitésével az olvadékban szuszpendált kettős oxidhártyák is leülepíthetők, kedvezőbb olvadékminőséget biztosítva ezzel. Az említett kísérleteknél elsősorban titántartalmú, bór mentes szemcsefinomító előötvözeteket alkalmaztak. A duális képzésem helyszínéül szolgáló NEMAK Győr Alumíniumöntőde Kft. azonban Al-5%Ti-1%B előötvözetet alkalmaz szemcsefinomítás céljából, amely egyszerre tartalmaz Al_3Ti és TiB_2 szemcsefinomító fázisokat. Legjobb tudomásom szerint, ezen fázisok kettős oxidhártyákra gyakorolt együttes hatását még nem vizsgálták.

Tudományos diákköri kutatómunkám célja a kettős oxidhártyák és az alumínium ötvözet olvadékhoz adagolt titántartalmú szemcsefinomító fázisok kölcsönhatásainak vizsgálata volt. A kapcsolódó kísérleteket különböző arányban adagolt Al-10%Ti és Al-5%Ti-1%B szemcsefinomító előötvözetekkel végeztem. Összehasonlításra került többek között a titán és bór tartalmú fázisok kettős oxidhártyák ülepedésére gyakorolt hatása, az ez által elért olvadéktisztító hatás, az olvadékból vételezett alacsony nyomáson dermedő próbatesteknél (RPT, azaz Reduced Pressure Test) elért sűrűség változás, illetve az olvasztó tégelyben kristályosított mintákban jelenlévő fázisok és kettős oxidhártyák elhelyezkedése, összetétele.



1. ábra: Al-10%Ti (felső) és Al-5%Ti-1%B (alsó) előötvözetek

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Kettős oxidhártyák képződése

Az oxidhártyák az alumínium ötvözetek olvadékainak leggyakoribb zárványai. Az alumínium milliszekundumok alatt reakcióba lép a levegő oxigénjével vagy páratartalmával, melynek eredménye egy kezdetben nagyon vékony, amorf szerkezetű oxidhártya. Ebből a vékony hártýából később vastagabb oxidhártyák vagy nagyobb szemcsék is kialakulhatnak.

Az alumínium ötvözet olvadékok felszínén elhelyezkedő oxidréteg folyékony fémrel érintkező oldalát az olvadék jól nedvesíti, azzal tökéletes atomi kapcsolatban van, így az oxidációs folyamat kezdetén kialakuló oxidréteg atomról-atomra vastagodva jön létre [1]. Ez a kapcsolat az oxidhártyák olvadékba keveredése és a bifilmek kialakulása után is megmarad.

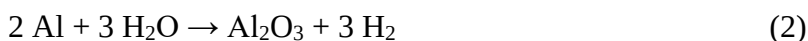
Az oxidhártyákat csoportosíthatjuk vastagságuk és növekedési idejük szerint (1. táblázat). Az amorf szerkezet 5-10 perc elteltével egy stabilabb alumínium-oxid módosulattá, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -dá alakul, majd ezt követően az oxidáló közegtől és hőmérséklettől függő idő elteltével a legstabilabb allotróp módosulattá alakul át, mely a korund nevezetű $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2].

1. táblázat: Alumínium ötvözet olvadékokban előforduló oxidhártyák csoportosítása [1]

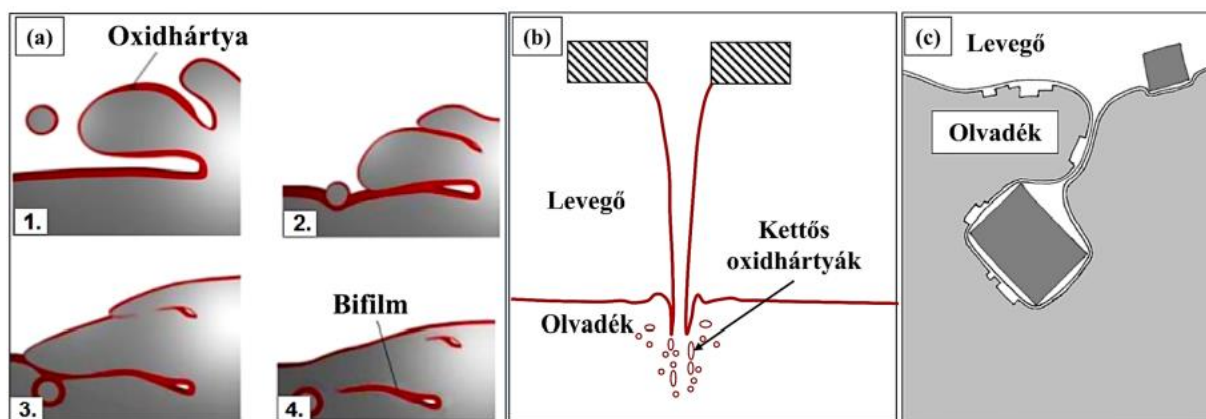
Növekedési idő	Vastagság	Típus	Jellemzők	Lehetséges forrás
0,01 s	1 nm - 1 μm	Új hártýa	Kisméretű hártýák	Öntés, formatöltés
10 s - 1 min	10 μm	Régi hártýa (1)	Hajlékony, kiterjedt hártýák	Transzportüst
10 min - 1 h	100 μm	Régi hártýa (2)	Vastagabb, kevésbé hajlékony hártýák	Olvasztókemence
10 h - 10 nap	1 mm	Régi hártýa (3)	Merev lemezek, szemcsék	Hőntartó kemence

Az olvadékban azonban nem csak az alumínium képes oxidálódni, hanem az olvadék más ötvözői és mikroötvözői is. A legtöbb esetben az öntészeti Al-Si ötvözetek összetétele pont kedvező az Al_2O_3 és MgO vegyületek spinell szerkezetű rácsának kialakulásához, mivel a magnézium tartalom a 0,005 % és 2 % közötti tartományba esik. A 0,005 %-nál kevesebb magnéziumot tartalmazó olvadékok felületén jellemzően tisztán Al_2O_3 -ból álló hártýa, míg 2 %-nál magasabb magnézium koncentráció esetén tisztán MgO-ból álló hártýa alakul ki [3].

Az alumínium-oxid és magnézium-oxid a következő reakcióegyenletek szerint képződhetnek:



Ipari körülmények között sok külső behatás érheti a folyékony fémeket, ilyen például az olvadék felületi turbulenciája, betétanyag hozzáadása, olvadék áttöltése szállítóüstbe, vagy akár a rotoros gáztalanítás is. Ezen folyamatok során a felületi oxidréteg felszakad, és belesodródik az olvadékba (2. ábra), kialakul egy kettős oxidrétegből álló inhomogenitás, amely levegőt is képes magába zárni. Ezeket a dupla oxidhártyákat nevezzük bifilmeknek. A bezárt levegő és az atomi diffúzió hatására az oxidhártyák képesek a további oxidációra majd nitridációra is, melynek következtében vastagabb, ridegebb oxidhártyák alakulnak ki. Az oxidációs folyamat során a hártyákon kialakuló repedések és pórusok az oxid/nitridhártyák vastagodását és a bezárt levegő oxigén és nitrogéntartalmának csökkenését gyorsítják. Manapság már az olvadékban lévő bifilmek mérete és mennyisége is jól kontrollálható a megfelelő ipari technikák alkalmazásával. Például gravitációs öntés esetén megfelelő öntési szimulációk alkalmazásával optimalizálni tudjuk az öntési folyamatot és minimalizálni a turbulens áramlásokat. Rotoros gáztalanítás alkalmazásával leredukálható az olvadék gáz tartalma és nagyobb bifilmjeinek mennyisége. Ilyen esetekben azonban számolnunk kell azzal, hogy számos újonnan keletkezett kis méretű oxid- és nitrid bifilm is bekerülhet az olvadékba [2];[4].



2. ábra: Kettős oxidhártyák képződési mechanizmusa

a) felületi turbulens áramlás [1];[5];[6]

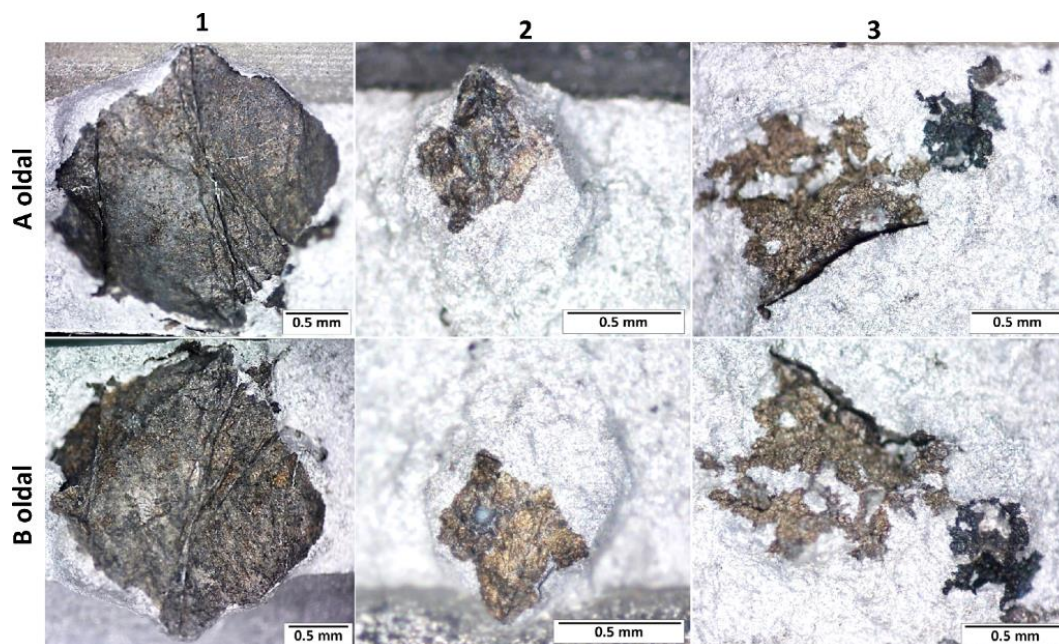
b) olvadék áttöltés [1]

c) betétanyag adagolás [1];[7]

2.2. Kettős oxidhártyák negatív hatásai

A kettős oxidhártyák az öntészeti alumínium ötvözetek leggyakoribb zárványai. Az olvadék belső térfogatába bekeveredve számos öntvényhiba és a mechanikai tulajdonságok romlásának fő okozói lehetnek. Az olvadék dermedését követően vékony repedésekként vagy akár pórusokként is megjelenhetnek az öntvényben, így jelentősen rontják annak szilárdsági

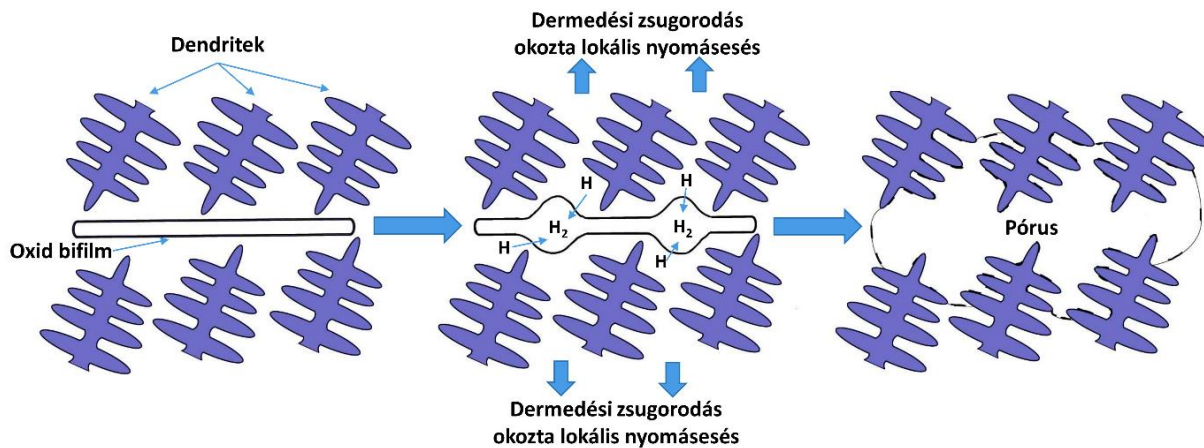
tulajdonságait. Gyakran találkozhatunk velük többek között szakító próbapálcák és K-kokilla próbatestek töretfelületein (3. ábra) is [1];[8].



3. ábra: K próba töretfelületein található kettős oxidhártyák szomszédos oldalai [8]

Sok esetben nagyon nehéz a bifilmeket detektálni kis méretük és rétegeik vékonysága miatt, éppen ezért egyes kutatók „láthatatlan hibajelenségek” -ként is hivatkoznak rájuk [9]. A gyakorlatban rendkívül nehéz bifilm mentes olvadékot előállítani, hiszen egy olvadék áttöltési, vagy csapolási folyamat során akár több millió ilyen apró méretű hiba is képződhet [1].

Az alumínium ötvözet olvadék kristályosodása során a kettős oxidhártyák kitágulhatnak és dendritközi pórusok alakulhatnak ki belőlük. Ez a jelenség a dermedés okozta lokális nyomásesés és a kristályosodás során bekövetkező ugrásszerű hidrogénoldó képesség csökkenés együttes eredménye (4. ábra). Az olvadékban oldott hidrogén atomok az oxidhártyákon keresztül, azok belsejébe diffundálnak, ahol H_2 gáz formájában kiválnak. Ez tulajdonképpen csak egy növekedési folyamat, így nem igényel póruscsíra képződést [10];[11]. Ezen kívül beszélhetünk még homogén és heterogén póruscsíra képződési elméletekről is, azonban ezek a mai napig vitatottak. Egyes kutatók szerint (közülük John Campbell professzor volt az első aki megfogalmazta az elméletet) alumínium ötvözetek esetén pórusképződés csakis kettős oxidhártyák jelenlétében mehet végbe, ez az ún. „Bifilm-elmélet” [1];[11];[12].



4. ábra: Kettős oxidhártyák által előidézett pórusképződés illusztrációja [8]

2.3. Kettős oxidhártyák heterogén csíráképző hatása

A korábban már említett alumínium olvadékokon [1] kívül, további oxidmódosulatok, illetve több intermetallikus vegyület esetén is kristályszerkezeti hasonlóság állapítható meg az oxidhártyákkal. Ennek következtében az oxidhártyák olvadék által nedvesített felülete több intermetallikus vegyületfázis potenciális csíráképző szubsztrátja lehet [13]. Az olvadékfelszíni, illetve az olvadékba bekeveredett oxidhártyák heterogén csíráképző hatásával több szakirodalom is foglalkozott már (in-situ vizsgálat, kristályosodási orientációs kapcsolatok keresése) azonban ez még jelenleg is aktívan kutatott téma terület. Az oxidfázisok és az intermetallikus vegyületfázisok közötti heterogén nukleációs kapcsolatok bizonyítása érdekében további vizsgálatok elvégzése szükséges.

2.4. Kettős oxidhártyák ülepedése

A kettős oxidhártyákon képződött vegyületfázisok lehetnek többek között a Al_3Ti , $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$, Al_3Sc , Al_3Zr és különböző vas tartalmú intermetallikus fázisok is. Ezek közül leginkább a vas tartalmú fázisok kettős oxidhártyákon való képződését vizsgálták [14]. Cao és Campbell szerint, ezen fázisok kettős oxidhártyákon történő heterogén csíráképződése által elérhető a kettős oxidhártyák ülepedése, mivel az említett fázisok sűrűsége jelentősen nagyobb az olvadék sűrűségénél. Ez a fajta olvadék kezelés egy tisztább felső réteget eredményez a fémfürdőben, így jobb olvadék minőséget érhetünk el az öntés során. Ilyen típusú kezelés természetesen csak abban az esetben alkalmazható, ha az ülepedés céljára szolgáló fázis kristályosodása az $\alpha\text{-Al}$ fázis kristályosodási hőmérséklete felett megindul [15].

J. Yang és S. Bao megvizsgálták az alumínium olvadékokban található oxidhártyák és a TiB_2 fázisok kölcsönhatásait. Vizsgálataik során arra jutottak, hogy egy viszonylag erős adhéziós kapcsolat képes kialakulni a TiB_2 fázisok és az oxidhártyák között, emiatt jelentős mennyiségű TiB_2 szemcse kapcsolódhat az olvadékban szuszpendált bifilmek felületéhez. Ez a kapcsolat teszi lehetővé az olvadékban található kettős oxidhártyák TiB_2 szemcsék által elősegített ülepedését [15];[16];[17].

M. Tiryakioğlu és J. Campbell elméletei szerint a titántartalmú intermetallikus fázisok, kettős oxidhártyákon történő heterogén csíráképződése szintén eredményezheti az alumínium ötvözet olvadékokban szuszpendált bifilmek ülepedését és ezáltal kapott jobb olvadékminőséget [15];[18]. Ezeket támasztja alá N. Mountford és R. Calvert kísérletei is, akik egy ultrahangos vizsgáló berendezéssel követték nyomon a titántartalmú fázisok ülepedését az alumínium ötvözet olvadékban, mely magával vonta az oxidhártyák ülepedését is [19]. Gyarmati és társai [15] a közelmúltban kísérletileg igazolták, hogy egy $\text{Al-7\%Si-0,7\%Mg-0,5\%Cu}$ ötvözet $860\text{ }^\circ\text{C}$ -on végrehajtott Ti-ötvöztetésével, majd az azt követő $750\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő hűntartásával a priméren kristályosodó $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ intermetallikus vegyületfázis szemcsék segítségével a hűntartási idő előrehaladtával a leülepedő vegyületfázisok jelentős mennyiségű bifilmet is leülepítettek. Ez az olvadéktisztító hatás kisebb pórusképződési hajlamot eredményezett az ötvözet kristályosodása során.

Mindezek ellenére, legjobb tudomásom szerint, nem található a szakirodalomban olyan kutatás, amely a kettős oxidhártyák, illetve Al_3Ti és TiB_2 fázisok kölcsönhatásaival foglalkozna. Emiatt tudományos diákköri kutatómunkám célja a kettős oxidhártyák és az alumínium ötvözet olvadékhoz adagolt Al_3Ti és TiB_2 szemcsefinomító fázisok kölcsönhatásainak vizsgálata volt.

3. VIZSGÁLATI KÖRÜLMÉNYEK

3.1. Szemcsefinomító segédanyagok és vegyületek

A kísérleteim során az α -Al heterogén csíráképző szubsztrátjaként működő szemcsefinomító fázisokat tartalmazó előötvözeteket alkalmaztam. Ezek az Al-10%Ti és az Al-5%Ti-1%B előötvözetek, melyeket az alábbiakban részletezek.

3.1.1. Titántartalmú előötvözetek

A titántartalmú szemcsefinomító előötvözetek oldott titánt, illetve néhány 10 μ m nagyságú poliéderez blokk alakú Al_3Ti szemcséket tartalmaznak hatóanyagként. Ezek a fázisok, 1500 ppm adagolt titántartalom felett, potenciális csíráképző helyekként szolgálhatnak az α -Al fázisok számára. Ennél kevesebb titántartalom esetén a fázisok elkezdenek beoldódni az olvadékba, melynek időtartama vitatott, nagyságrendileg 1 és 30 perc között feltételezik, de ez hőmérsékletfüggő. A szemcsefinomító fázisok ugyan a határkoncentráció alatt is képesek potenciális csíráképző helyeket biztosítani, de csak addig, amíg az Al_3Ti fázisok teljesen be nem oldódnak. A titán azonban a teljes beoldódását követően is képes hozzájárulni a szemcsefinomításhoz, mégpedig csíranövekedést korlátozó hatása miatt. A titánnal történő szemcsefinomítás korlátait a magas költsége jelenti, manapság már számos gazdaságosabb és hatékonyabb megoldás is létezik [13];[21].

3.1.2. Titánt és bór együttesen tartalmazó előötvözetek

Az öntészeti gyakorlatban a szemcsefinomítás céljából adagolt titán és bór először só formájában került hozzáadásra, majd később hatékonyabbnak bizonyult a titán és bór tartalmú alumínium előötvözetek alkalmazása, mind fémtisztasági, mind termékminőségi szempontokból is. Manapság az öntészeti alumínium ötvözeteknél alkalmazott egyik legelterjedtebb szemcsefinomító előötvözet a pálca formájában kapható Al-5%Ti-1%B, mely alfa szilárdoldatban oldott titánt, illetve TiB_2 és Al_3Ti fázisokat tartalmaz hatóanyagként. Az előötvözetben a TiB_2 -hoz szükséges titánhoz képest közel kétszeres a titán mennyisége, ez a felesleg jelenik meg Al_3Ti intermetallikus vegyület, illetve oldott titán formájában [22];[23].

Az öntészeti ötvözetek szilícium tartalma miatt sajnos a jelentős szemcsefinomító hatású TiB_2 szemcsék esetén is megjelenik a szilícium mérgezés, mely már 2% szilícium tartalom esetén jelentkezik. A finomítandó α -Al fázissal kedvező orientációs kapcsolatban levő rácsszerkezettel rendelkező TiB_2 és Al_3Ti fázisok felületén adszorbeálódó szilícium a

vegyületszemcsék felületének közelében torzítja a rácsszerkezetet, melynek következtében csökken a csíráképzési potenciál. Mindezek miatt a titánt és bórt tartalmazó szemcsefinomító előötvözetek lecsengési ideje Si-tartalmú ötvözetek esetén lerövidül [24].

3.2. Kísérleti paraméterek

A kísérletek során 3 kg tömegű EN AC-45500 (Al-7%Si-0,5%Cu-0,4%Mg) szabványos jelölésű alumínium ötvözetet olvasztottam meg egy agyaggrafit téglyes ellenállás fűtésű kemencében (5. ábra). Az olvasztás 690 ± 10 °C hőmérsékleten történt, melyet egy K-típusú hőelemmel ellenőriztem. Betétanyagként egy ötvözetgyártó által készített szekunder öntészeti ötvözet tömbökből levágott darabokat mértem be.



5. ábra: Kísérlet során alkalmazott ellenállás fűtésű kemence és fekecselt segédesszközök

A projektmunkám során egy négy kísérletből álló kísérletsorozatot hajtottam végre, melyeket A/1, A/2, B és C jelölésekkel láttam el. Az olvadék titántartalmát, mely az alapötvözetben 0,12 m/m% volt, minden esetben 0,30 m/m%-ra állítottam be, ehhez az A/1 és A/2 kísérleteknél kizárólag Al-10%Ti előötvözetet, a C kísérletnél pedig kizárólag Al-5%Ti-1%B előötvözetet alkalmaztam. A köztes B kísérlet esetén a hozzáadott titán mennyiség felét Al-10%Ti, másik felét Al-5%Ti-1%B előötvözetek formájában adagoltam az olvadékhoz.

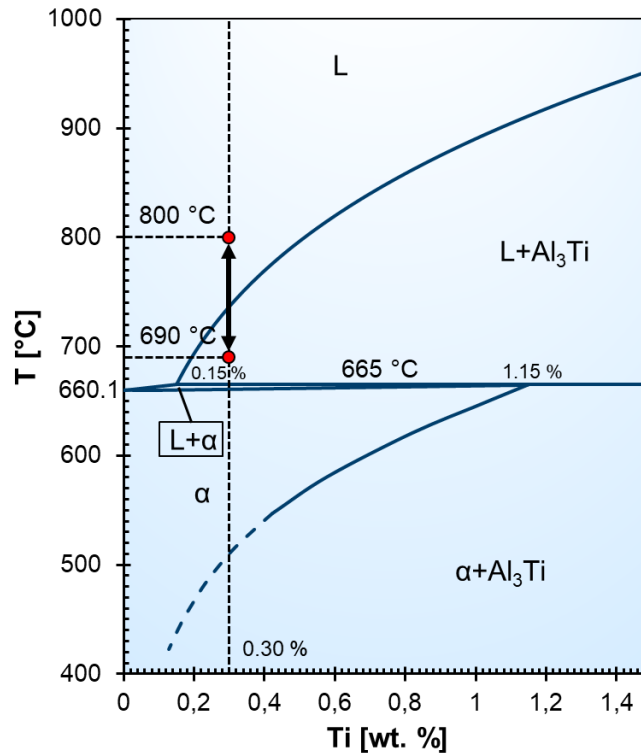
A titántartalom növelésével a 690 °C-on is stabilis Ti-tartalmú intermetallikus vegyületfázisok mennyiségének növelése volt a cél. A kísérletek során 3 esetben alkalmaztam oldó túlhevítést (A/1, B, C) és egy esetben nem (A/2). Ezzel az oldott, majd heterogénen

csíráképződött, illetve a nem oldott titán-aluminid fázisok összehasonlítása volt a célom. Szövetképek alapján vizsgáltam a csíráképződésük helyét, a kialakult a morfológiájukat, az oxidhártyákkal kialakult kapcsolataikat, illetve az ülepedési folyamatok során megvalósuló olvadéktisztító hatásaikat.

2. táblázat: Olvadékba adagolt titántartalmú előötvözetek aránya

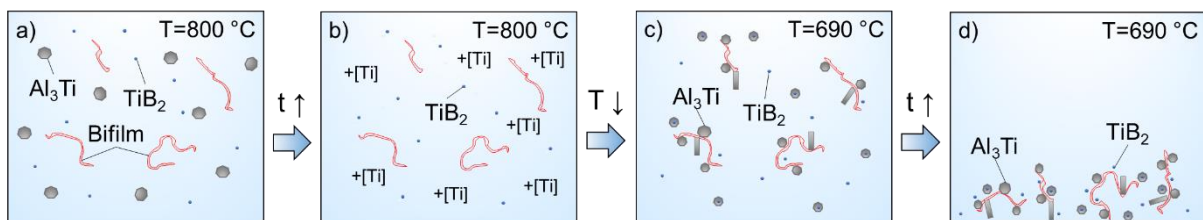
	Összes titán tartalom [m/m%]	Hozzáadott Al-10%Ti / Al-5%Ti-1%B	Túlhevítés és 800 °C-os hőntartás	Oldott titán tartalom 800 °C-on [m/m%]
A/1	0,3	100% Al-10%Ti	+	0,30
A/2	0,3	100% Al-10%Ti	-	0,30
B	0,3	50% Al-10%Ti 50% Al-5%Ti-1%B	+	0,26
C	0,3	100% Al-5%Ti-1%B	+	0,22

A 800 °C-on történő hőntartás célja a Al_3Ti intermetallikus vegyületfázisok teljes beoldódása volt annak érdekében, hogy ezek heterogén csíráképződése minél nagyobb mennyiségben indulhasson meg a kettős oxidhártyák felületén a kísérlet későbbi szakaszában. A beoldódás hőmérsékletét az Al-Ti kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram (6. ábra) segítségével állapítottam meg. A fázisdiagram szerint 0,3 m/m% Ti-tartalom esetén a teljes beoldódás a likvidusz görbe felett, azaz 737 °C [25] felett történik. A hőmérsékletet ezen érték alá csökkentve pedig stabilis Al_3Ti vegyületfázis képződik az olvadékban. Mivel az olvadékunk valójában nem két, hanem többalkotós, így a valódi beoldódási hőmérséklet is eltérhet ettől az értéktől. Ezen okok miatt az A/1, B és C kísérletek során az olvadék túlhevítési hőmérsékletét 800 °C-ra állítottam be. Az A/2 kísérlet során nem végeztem ilyen túlhevítést, így szándékoztam összehasonlítani a beoldódott majd kísérlet során kristályosodott és a nem beoldódott Al_3Ti intermetallikus vegyületfázisok ülepedése által elért olvadék tisztító hatást.



6. ábra: Al-Ti kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram részlete, a kísérlet szempontjából fontos hőmérsékletköz jelölésével [15];[25]

A Al_3Ti -del szemben a TiB_2 fázisok még 800 °C -on sem oldódnak be az olvadékba, így ebben az esetben heterogén csíráképződésről nem beszélhetünk. Várakozásaink szerint azonban a TiB_2 szemcsék, ülepedésük által szintén segítik az oxidhártyák ülepedését és ezáltal az olvadék tisztulását, ezzel szemben azonban romlik a csíráképző hatásuk.

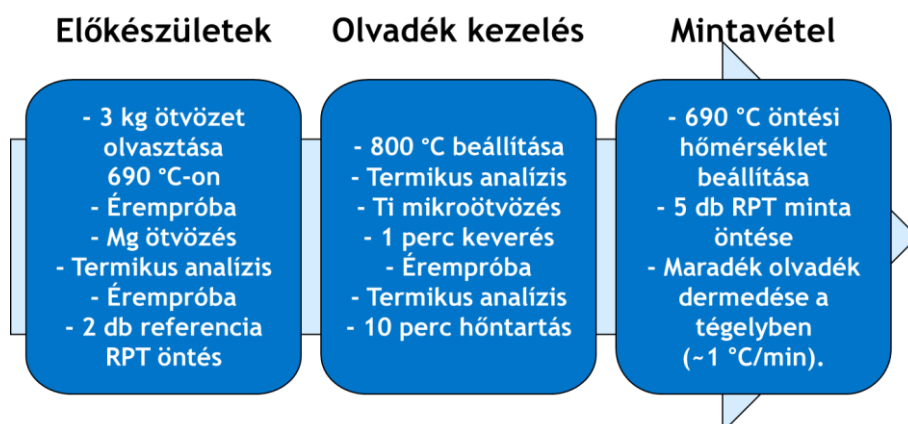


7. ábra: Kettős oxidhártyák és intermetallikus vegyületfázisok kölcsönhatásának elvi ábrája [15]

A szakirodalom szerint [26] a $0,7\text{ \%}$ Mg-ot tartalmazó ötvözetek esetén az oxidációs és nitridációs folyamatok gyorsabban végbemennek a kettős oxidhártyák belsejében, illetve a felületi oxidhártya is gyorsabban vastagodik [27], mint a betétanyagként alkalmazott alapötvözet esetén. A hártyák gyorsabb vastagodása megkönnyíti a beazonosíthatóságukat, így a kezdeti $0,4\text{ m/m\%}$ körüli Mg-tartalmat kereskedelmi tisztaságú ($99,9\text{ m/m\%}$) magnézium adagolásával $0,7\text{ m/m\%-ra}$ növeltem.

A kísérlet során alkalmazott eszközöket (5. ábra), mintavevő tégelyt, ötvözetet segítő eszközt és keverésre szolgáló acélrudat Gleit- μ ® HP 507 típusú tűzálló fekeccsel vontam be.

3.3. Kísérletek menete



8. ábra: Az A/1, B és C kísérletek lépései

Első lépésben, a már korábban említett kemencében 3 kg alumínium ötvözetet olvasztottam meg 690 ± 10 °C hőmérsékleten, majd pedig érempróbát vettem, hogy később optikai emissziós spektroszkópia segítségével megállapíthassam a fém pontos kiindulási kémiai összetételét. Ezt követte a magnéziummal történő ötvözés, majd a termikus analízis, érempróba és 2 db referencia RPT minta öntése.

Az A/1, B és C kísérleteknél ezt követte a túlhevítés, így az olvadék hőmérsékletet 800 ± 10 °C-ra állítottam be, mely hőmérséklet elérése minden esetben körülbelül 20 percet vett igénybe. A célhőmérséklet elérése után termikus analízist készítettem. Az A/2 kísérletnél ezen a ponton mind a túlhevítés mind pedig a termikus analízis lépése kimaradt.

Következő lépésben hozzáadtam az olvadékhoz a kellő mennyiségű Ti-tartalmú előötvözetet, majd egy keverőpálca segítségével 1 percre manuálisan kevertem az olvadékot. A keveréssel még több kettős oxidhártya olvadékba juttatása, valamint az ötvözet kémiai összetételének homogenizálása volt a célom. Ezt követően ismételt érempróbát és termikus analízist vettem, majd pedig 10 perces hőtartás következett.

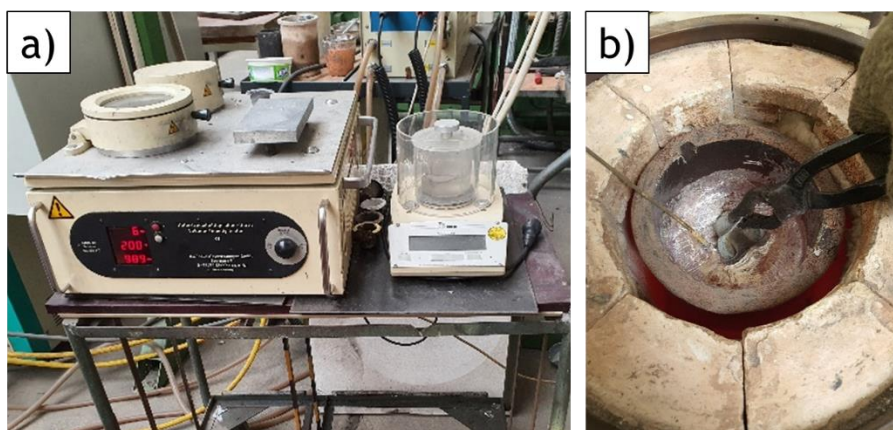
Mindezek után a kemence fűtését lekapcsoltam és a stabilis Ti-tartalmú vegyületek kristályosodása érdekében megvártam amíg az olvadék hőmérséklete visszahűl. A 690 °C-os öntési hőmérsékletet elérve a kemencét visszakapcsoltam és ezen a hőmérsékleten hőtartottam az olvadékot. A lehűlés időtartama átlagosan 20 percet vett igénybe.

Ezt követte az 5 db RPT minta öntése, melyeket 7 perces időközönként kiviteleztem, annak vizsgálata érdekében, hogy a képződött intermetallikus vegyületfázisok ülepedése milyen hatást gyakorol az olvadékminőségre az idő függvényében. A tégelyben maradt olvadékot a kemencében magára hagytam és így lassú, megközelítőleg 1 °C/perc lehűlési sebesség mellett dermedt meg.

3.4. Vizsgálati módszerek

3.4.1. Az olvadékminőség vizsgálata

A kísérlet során az ötvözet gázporozításra való hajlamát alacsony nyomáson dermedő minták (RPT minták) segítségével jellemeztem. Minden mérési sor esetén 7 db mintát vettem (9.b) ábra). A minták dermedése 80 mbar nyomáson történt egy erre szolgáló berendezés vákuumkamrájában (9.a) ábra). Ezeken a próbadarabokon sűrűségmérést alkalmaztam egy Arkhimédész törvénye alapján működő sűrűségmérő berendezés segítségével (9.a) ábra).



9. ábra: RPT mintavételezés, vákuumkamra és sűrűségmérő berendezés

a) Sűrűség-index berendezés és sűrűségmérő készülék

b) Mintatégely olvadékba merítésével megvalósított mintavétel

A mintavételezést a darabok öntőformájaként szolgáló acéltégely olvadékba merítésével valósítottam meg annak érdekében, hogy kiküszöböljem az olvadék szabadesését és ezáltal minimalizáljam a mintavétel során az RPT mintákba bekeveredő levegő és bifilm mennyiségét. A tűzálló bevonattal kívülről és belülről is bevont mintavevő tégelyt 10 másodpercig olvadékba merítve tartottam a tégely megfelelő előmelegítése érdekében. Az alacsony nyomáson dermedő minta vákuumkamrában való tartózkodási ideje 6 perc volt, ami megfelel a szakirodalom [28] által javasolt minimum 4 perces tartózkodási időtartamnak.

Az olvadék bifilmtartalmának és gázporozításra való hajlamának vizsgálata érdekében az alacsony nyomáson dermedő mintákat computer tomográfias (CT) vizsgálat segítségével elemeztem. A radiográfias felvételek a NemaK Győr Alumíniumöntöde Kft. üzemében lévő GE Seifert X-Cube Compact 225kV berendezéssel készültek, az alkalmazott gyorsítófeszültség 135 kV, a csőáram 0,8 mA volt. A minták 360°-os forgatása közben 900 db felvétel készült. A sugárforrás-detektor távolság (FDD) 1000 mm, a sugárforrás-tárgy távolság (FOD) 500 mm volt. A metszeti kétdimenziós röntgenfelvételek alapján a mintageometria háromdimenziós rekonstrukciója, valamint a porozitás-elemzés a VGSTUDIO MAX 3.5 szoftverrel történt. A

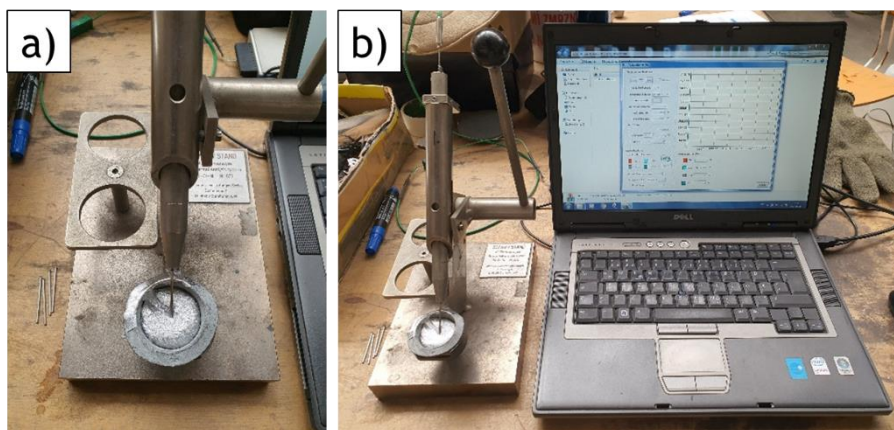
rekonstruált geometriában 1 mm^3 288 db voxelt (térfogati képpontot) tartalmaz, azaz 1 voxel kb. $3,47 \cdot 10^{-3}\text{ mm}^3$ térfogatot reprezentál. A póruselemzés során az algoritmus a helyi kontraszt mértéke (szűrkeségi szint eltérés) alapján minden egyes pórushoz hozzárendelt egy valószínűség értéket, amely kifejezi, hogy a detektált objektum mekkora valószínűséggel való hibahely és mekkora eséllyel a képalkotásból eredő, hibásan detektált mintatérfogot [29].

A CT-vizsgálat és a szoftveres porozitáselemzés segítségével meghatároztam a minták különböző porusparamétereit. Meghatároztam a térfogati pórusűrűséget [$1/\text{mm}^3$], mely alkalmas az olvadék egységnyi térfogatában lévő bifilm mennyiség jellemzésére [8]. Meghatároztam a pórus térfogatarányt [%], amely információt ad a pórusok (és a Bifilm-elmélet alapján a bifilmek) kristályosodás közbeni növekedési képességéről [8]. Ezen paraméter azonos öntési és kristályosodási körülmények esetén függ az ötvözet oldott hidrogéntartalmától, a bifilmek által bezárt levegő mennyiségétől és a bifilmek szerkezetétől (vastagság, szilárdság stb.). Emellett meghatároztam a fajlagos pórusfelületet [mm^2/mm^3], mely a pórusok alakját is figyelembevéve jellemzi a mintákban lévő bifilmeket. A szakirodalom a fajlagos pórusfelület paraméter esetén a Térfogati Bifilm Index (Bifilm Spatial Index, BSI) elnevezést is használja [30].

Az intermetallikus fázisok ülepedésének olvadék homogenításra gyakorolt hatását és a létrejövő makrodúsulásokat szintén megvizsgáltam. Ehhez a tégelyben kristályosodott minta több pontján kémiai összetétel elemzést végeztem egy Horiba Jobin GD-Profilier 2TM típusú plazmagerjesztésű optikai emissziós spektrométer (GDOES) segítségével. A méréseket a mintadarab alsó és felső felületén, valamint a minta keresztmetszeti felületének középvonala mentén több különböző mérési pontban végeztem.

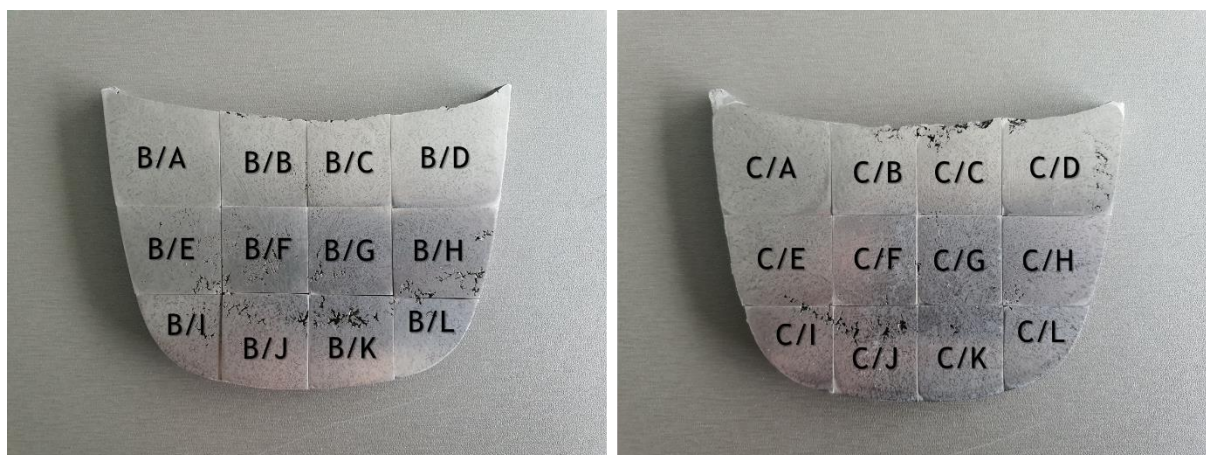
3.4.2. A kísérlet során képződött fázisok vizsgálata

A kísérletek során, a 3.3. fejezetben ismertetett kísérleti szakaszokban termikus analízist (TA) végeztem, annak céljából, hogy megállapíthassam az olvadék kristályosodása közben milyen hőmérsékleteken mennek végbe a fázisátalakulási folyamatok. A méréshez az olvadékot egy 200 °C -ra előmelegített acéltégelybe öntöttem, melybe egy mozgatható kar segítségével merítettem a védőcsővel ellátott K-típusú hőelemet (10. ábra). A hőelemmel mért hőmérsékleti értékeket egy National Instruments univerzális adatgyűjtő berendezés segítségével rögzítettem, 4 Hz-es adatgyűjtési frekvencia mellett.



10. ábra: Termikus analízis minta és mérőberendezés

Az ötvözet olvadék dermedése során keletkezett szövetszerkezet vizsgálata érdekében metallográfiai csiszolatokat készítettem. A tégelyben dermedt mintákból szeleteket vágtam ki, majd ezeket kisebb mintákra daraboltam tovább (11. ábra). A mintákat egyenként készítettem elő nedves csiszolással, 180-as, 320-as, 500-as, 1000-es majd 2500-as finomságú SiC csiszolópapírral.



11. ábra: Tégelyben dermedt minták feldarabolva és csiszolva

A továbbiakban a minták középső két oszlopának mintáin polírozást végeztem, 3 μm -es finomságú gyémánt szemcsés szuszpenzióval és DP-Lubricant Blue folyadékkal. A mintákra feltapadt polírozóanyag maradványokat desztillált vizes és alkoholos mosással, valamint 10 perces, 35 °C-os metanol közegben végrehajtott ultrahangos tisztítással távolítottam el. A csiszolt és polírozott mintákat először fénymikroszkópos vizsgálatnak vettem alá, mely során a mintákban lévő kettős oxidhártyákat és különböző intermetallikus fázisokat kerestem. Ez után az előkészített mintákat EDAX energiadisperzív mikroszondával (EDS) felszerelt Zeiss EVO MA10 típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével is vizsgáltam.

4. VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Kettős oxidhártyák és intermetallikus vegyületek kapcsolata

Minden érempróbán 6 alkalommal mértem kémiai összetételt, majd ezek eredményeit átlagoltam és a 3-6. táblázatban foglaltam össze. Az érempróbák alapján visszaellenőriztem, hogy megfelelő mennyiségű ötvözőt adtam-e az olvadékhoz. Az értékek alakulásán jól látható, hogy a kísérlet mely szakaszában mértük őket. A titántartalom ellenőrzése során figyelembe kell vennünk, hogy a hűtési hőmérsékleten szilárd halmazállapotú fázisok ülepedése befolyásolja a mért eredményeket, mivel a mintákat az olvadék felső térfogatából vettem.

3. táblázat: A/1 kísérlet kémiai összetétel mérésének eredményei

	Si [m/m%]	Mg [m/m%]	Ti [m/m%]	B [m/m%]	Cu [m/m%]	Sr [m/m%]	Fe [m/m%]	Mn [m/m%]	Mn/Fe [-]
A/1/1	7,14	0,38	0,12	0,00	0,49	0,02	0,13	0,06	0,48
A/1/2	7,12	0,72	0,12	0,00	0,49	0,02	0,13	0,06	0,48
A/1/3	7,10	0,68	0,31	0,00	0,48	0,01	0,13	0,06	0,46

4. táblázat: A/2 kísérlet kémiai összetétel mérésének eredményei

	Si [m/m%]	Mg [m/m%]	Ti [m/m%]	B [m/m%]	Cu [m/m%]	Sr [m/m%]	Fe [m/m%]	Mn [m/m%]	Mn/Fe [-]
A/2/1	7,13	0,37	0,12	0,00	0,46	0,02	0,12	0,06	0,47
A/2/2	7,06	0,68	0,12	0,00	0,47	0,01	0,13	0,06	0,47
A/2/3	7,04	0,67	0,15	0,00	0,46	0,01	0,13	0,06	0,45

5. táblázat: B kísérlet kémiai összetétel mérésének eredményei

	Si [m/m%]	Mg [m/m%]	Ti [m/m%]	B [m/m%]	Cu [m/m%]	Sr [m/m%]	Fe [m/m%]	Mn [m/m%]	Mn/Fe [-]
B/1	7,14	0,38	0,12	0,00	0,50	0,02	0,13	0,06	0,49
B/2	7,09	0,71	0,12	0,00	0,50	0,02	0,13	0,06	0,49
B/3	7,04	0,65	0,28	0,00	0,47	0,01	0,13	0,06	0,46

6. táblázat: C kísérlet kémiai összetétel mérésének eredményei

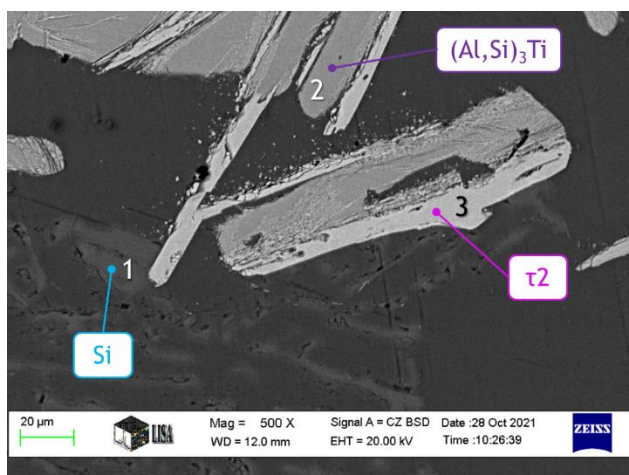
	Si [m/m%]	Mg [m/m%]	Ti [m/m%]	B [m/m%]	Cu [m/m%]	Sr [m/m%]	Fe [m/m%]	Mn [m/m%]	Mn/Fe [-]
C/1	7,05	0,38	0,12	0,00	0,48	0,02	0,12	0,06	0,50
C/2	7,00	0,74	0,12	0,00	0,48	0,02	0,13	0,10	0,77
C/3	7,15	0,68	0,24	0,00	0,46	0,01	0,14	0,06	0,45

Az A/2 mintánál azt tapasztaltuk, hogy már a titán adagolás utáni 10 perces hűtési időtartam során leülepedett (16. ábra, 22. ábra) a bevitt Al_3Ti , ugyanis az érempróba kémiai összetétel mérése alapján a Ti-tartalom nem növekedett a kívánt mértékben, az elvárt 0,30 m/m% helyett csak 0,15 m/m% lett. Ezzel szemben az A/1 mintánál, ugyanannyi Al-10%Ti adagolása után, a

800 °C-on vételezett érempróba Ti-tartalma 0,31 m/m%, ami azt jelenti, hogy sikerült oldatba vinni az összes Ti-tartalmat, ülepedésről pedig csak a 690 °C öntési hőmérsékletre való visszahűlés majd hűntartás során beszélhetünk. A kémiai összetétel eredmények alapján elmondhatjuk, hogy az előötvözetek adagolása a megfelelő mennyiségben történt.

A kísérleteknél alkalmazott ötvözet kristályosodása során a szakirodalom szerint különböző sztöchiometriai képlettel rendelkező háromalkotós TiAlSi vegyületek képződhetnek. A Ti-ötvözt követően, a kristályosodás során először a Al_3Ti -del azonos rácsszerkezettel rendelkező $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ vegyület képződik, mely rácsában a Si szubsztitúciósan oldódik és foglalja el, az eredetileg Al atomok által betöltött rácspontokat [31]. Termodinamikai számítások alapján a Si Al_3Ti rácsban történő oldódása a rendszer szabadentalpiájának csökkenésével jár [32]. A Si mennyisége az $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ fázisban akár 15 n/n% is lehet, azonban általában 9-11 n/n% közötti értékek a jellemzőek [15];[31].

Emellett az ötvözetben jelen van a Si-ban és Ti-ban gazdagabb τ_2 fázis is, melynek szilíciumtartalma 40 m/m% feletti is lehet. Azonban, mivel az Al és Si atomok a TiAlSi vegyületekben képesek egymást helyettesíteni, a τ_2 fázis pontos kémiai összetétele tág határok között változhat [15];[31]. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat és EDS elemanalízis segítségével, a magas Si-B tartalom miatt $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ fázisból képződött τ_2 szemcsék jelenléte is megállapítható volt a mintáimban (12. ábra, 3-as pont). Esetünkben a Al_3Ti τ_2 -vé történő átalakulása a tégelyben kristályosodott ötvözetminta lassú lehűlésének köszönhető [15].

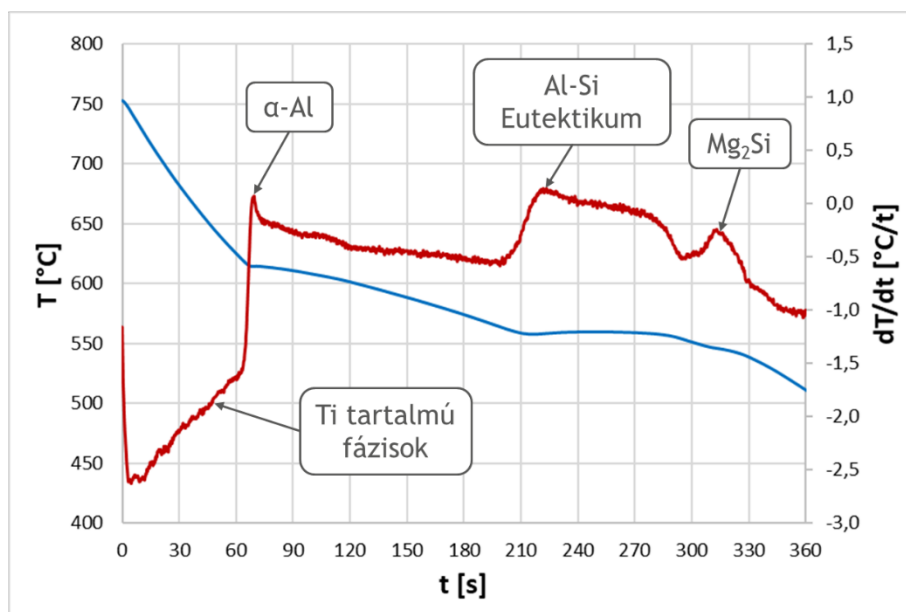


Mérési Pont	Mg [m/m%]	Al [m/m%]	Si [m/m%]	Ti [m/m%]
1	0,20	18,53	80,87	0,39
2	0,28	51,82	9,84	38,06
3	0,13	8,34	46,35	45,18

12. ábra: Az A/1/K mintában talált $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ és τ_2 fázisok pásztázó elektronmikroszkópos felvétele és elemanalízis eredménye

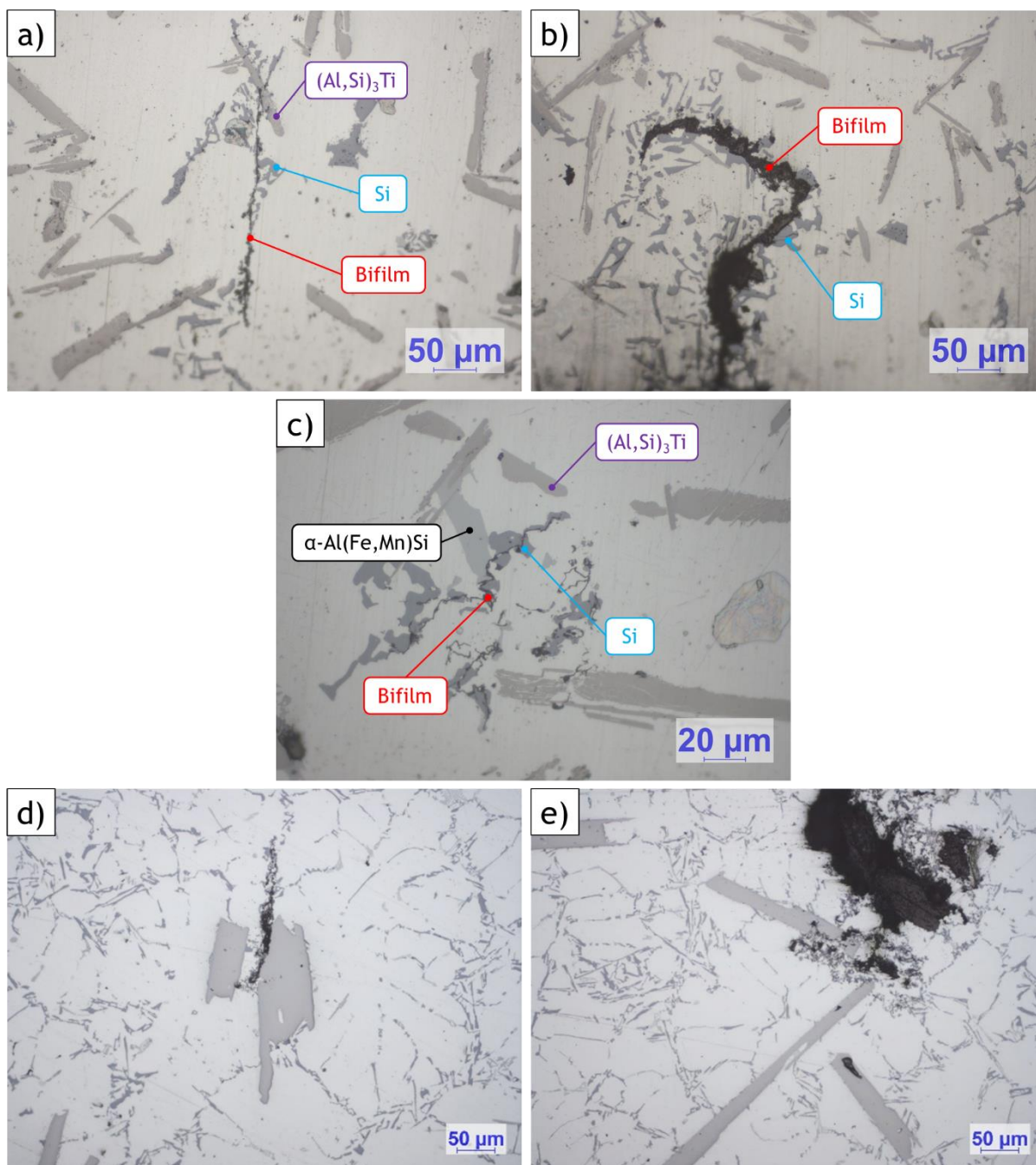
A 13. ábrán bemutatott lehűlési görbén a mért hőmérséklet értékek idő szerinti első deriváltjai segítségével a következő fázisok kristályosodási hőmérsékleteit azonosítottam: α -Al (614 °C), Al-Si eutektikum (558 °C), Mg_2Si (545 °C). A szilíciumot tartalmazó titán-aluminid (későbbiekben csak titán-aluminid) fázis kristályosodási hőmérséklete nem megállapítható a

lehülési görbe alapján. Ez azért lehet, mivel az olvadék mennyiségéhez képest kis arányban vittünk be titánt az olvadékba, így a fázis viszonylag kis mennyisége miatt a felszabaduló látens hő olyan kis mértékű volt, hogy az a görbén nem látható. A későbbiekben differenciál termikus analízis (DTA) vizsgálatok elvégzését tervezem, melyek során várhatóan megállapítható lesz a $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ fázisok kristályosodási hőmérséklete is. A korábban leírtak alapján TiB_2 fázisok kristályosodásáról ebben az esetben sem beszélhetünk.



13. ábra: Termikus analízis eredményei a C kísérlet során öntött TA3 minta alapján

A különböző ötvözetekben jelenlévő kettős oxidhártyák általában repedésszerű inhomogenitások formájában figyelhetők meg a szövetszerkezetben [33]. A tégelyben kristályosodott ötvözetmintákból kivágott csiszolatok mikroszkópos vizsgálata során hasonló jelenségek után kutattam a bifilmek és az ötvözetben jelenlévő vegyületfázisok közötti kapcsolat kísérleti úton történő igazolása érdekében. Az alsó minták vizsgálata során nagymennyiségben találtam repedésszerű, bifilmekre utaló inhomogenitásokat, amelyek felületéhez a legtöbb esetben Ti-tartalmú vegyületek és eutektikus Si szemcsék csatlakoztak (14. ábra).

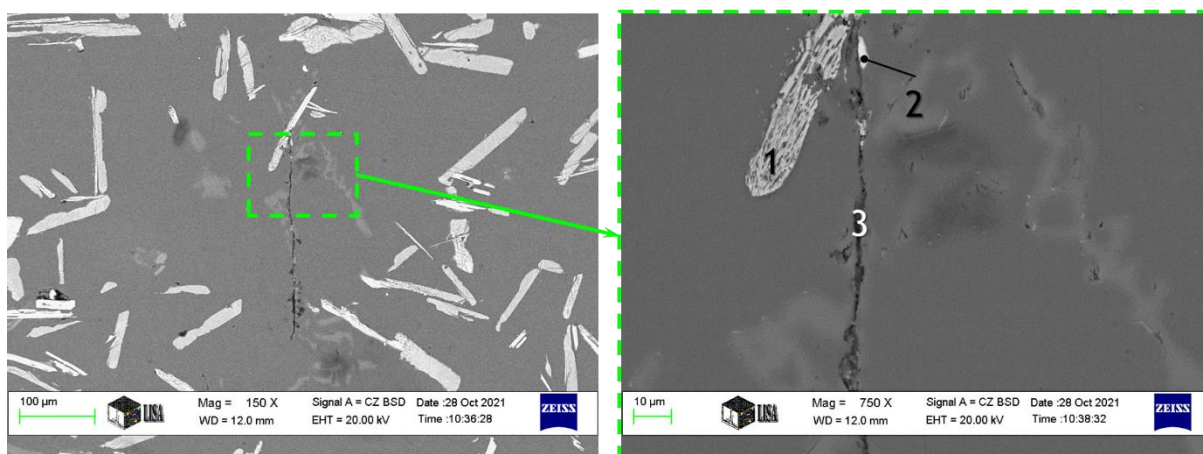


14. ábra: Az A/1/K minta fénymikroszkópos vizsgálata során talált repedésszerű inhomogenitások, felületükön TiAlSi és Si fázisokkal

A bemutatott felvételek arra utalnak, hogy a kísérletek során a TiAlSi vegyületek, valamint az eutektikus Si szemcsék egy részének kristályosodása a bifilmek felületén, heterogén csíráképződés útján valósult meg. Mindemellett az is feltételezhető, hogy a TiAlSi fázisok ülepedése közben a folyékony fémekben lévő kettős oxidhártyák jelentős részét magukkal vitték az olvadék alsó térfogatába, mivel a vizsgálat során a tégelyben hűlt minta alsó térfogatából vettem a csiszolatokat, így mind a Ti-tartalmú vegyületek, mind pedig a repedésszerű inhomogenitások jelenléte erre enged következtetni. Kisebb mennyiségben

mindhárom kísérlethez tartozó minta felső felületének közelében találtam gyűrődött, kettős oxidhártyákra utaló inhomogenitásokat, amelyek vélhetően a mintavételezési folyamat közben képződtek az olvadék felületi oxidhártyájának bekeveredése útján.

Annak igazolása céljából, hogy a csiszolatokról készült felvételeken bemutatott repedésszerű inhomogenitások valóban kettős oxidhártyák, további vizsgálatok elvégzésére is szükség volt. A fénymikroszkóp segítségével azonosított inhomogenitások közül többet pásztázó elektronmikroszkóp segítségével is megvizsgáltam. A 14. a) ábrán található repedés szerű inhomogenitás SEM felvétele látható a 15. ábrán.



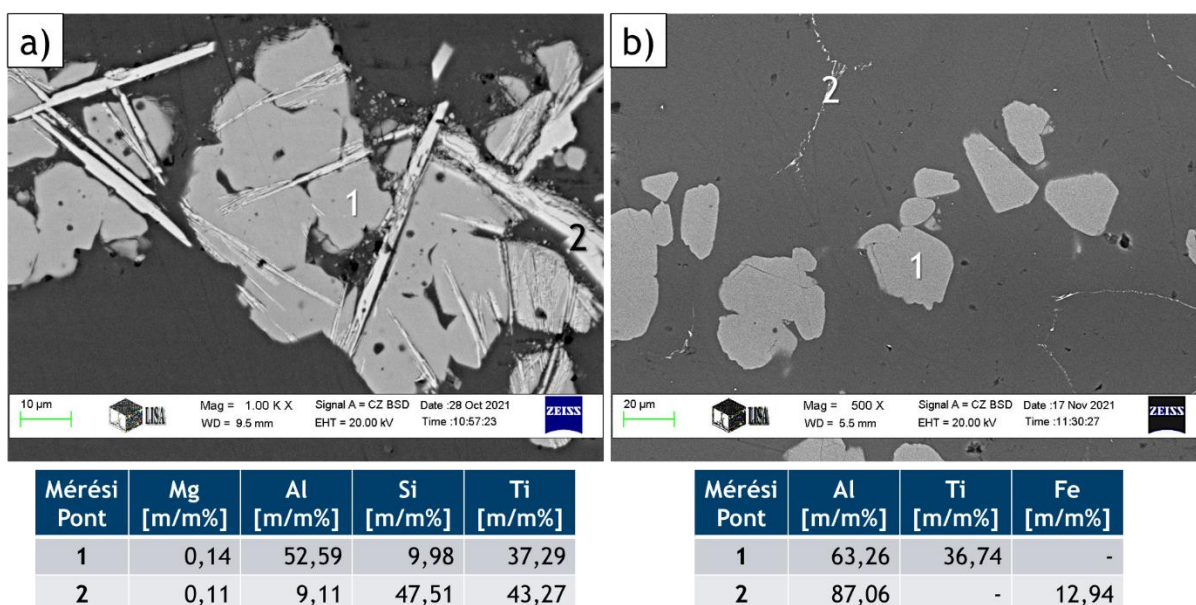
Mérési Pont	O [m/m%]	Mg [m/m%]	Al [m/m%]	Si [m/m%]	Ca [m/m%]	Ti [m/m%]
1	-	0,25	37,87	32,79	-	29,09
2	-	0,99	53,21	39,70	5,66	0,43
3	21,39	37,69	19,02	21,67	-	0,22

15. ábra: Az A1/K mintában található repedésszerű inhomogenitás és a kapcsolódó fázisok pásztázó elektronmikroszkópos felvétele és elemanalízise

A 15. ábrán bemutatott repedésszerű inhomogenitásra irányított EDS elemzés a 3-as pontban viszonylag nagy, 21 m/m% körüli oxigén, 38 m/m% körüli magnéziumot, 19 m/m% körüli alumíniumot és 22 m/m% körüli szilíciumot tartalmaz, mely egyértelműen Mg tartalmú oxidfázis jelenlétét jelzi. Mivel kísérleteim során alkalmazott ötvözet Mg-tartalma, a szakirodalom szerint, a $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinell képződésnek kedvező tartományban van, ezért a mért elemösszetétel alapján a vizsgált inhomogenitás egy spinell bifilm [1]; [3]. Az oxidhártya mentén lévő további fázisokat vizsgálva azt látjuk, hogy az 1-es pontban egy lemezes szerkezetű többfázisú szemcse található. Az elemanalízis alapján arra következtethetünk, hogy az egyik fázis egy alacsonyabb szilícium tartalmú $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$, míg a másik egy már átalakult, nagyobb szilícium tartalmú τ_2 fázis, az eredményként kapott kémiai összetétel pedig a gerjesztett térfogatban megtalálható ezen két fázis összetételének átlaga. A szövetkép 2-es

pontjában mért összetétel 53,21 m/m% alumíniumot, 39,70 m/m% szilíciumot és 5,66 m/m% kalciumot tartalmaz. A szakirodalom szerint az ötvözetben jelenlévő Mg, Sr és Ca elemek az alumíniumnál könnyebben oxidálódnak, továbbá gyakran dúsulnak az oxidhártyák közelében, ahol különböző vegyületeket is alkothatnak. Ilyen kalcium tartalmú vegyület például az Al_2CaSi_2 [34];[35]. A kísérlet során készített érempróbák eredményei szerint a kiinduló ötvözetben is volt valamennyi kalcium tartalom, melyet a titántartalmú előötvözetek adagolása 0,0005 m/m%-kal megnövelt. A szövatképen látható Al-Ca-Si vegyület kalcium tartalma feltehetőleg az alumínium ötvözet és titán előötvözet gyártás során alkalmazott technológiák következménye.

A következő 16.a) ábrán az A/2 kísérlet téglében kristályosodott minta alsó térfogatának szövatképét láthatjuk a leülepedett fázisokkal, míg a 16.b) ábrán az Al-10%Ti ötvözetben megtalálható Al_3Ti fázisokat.

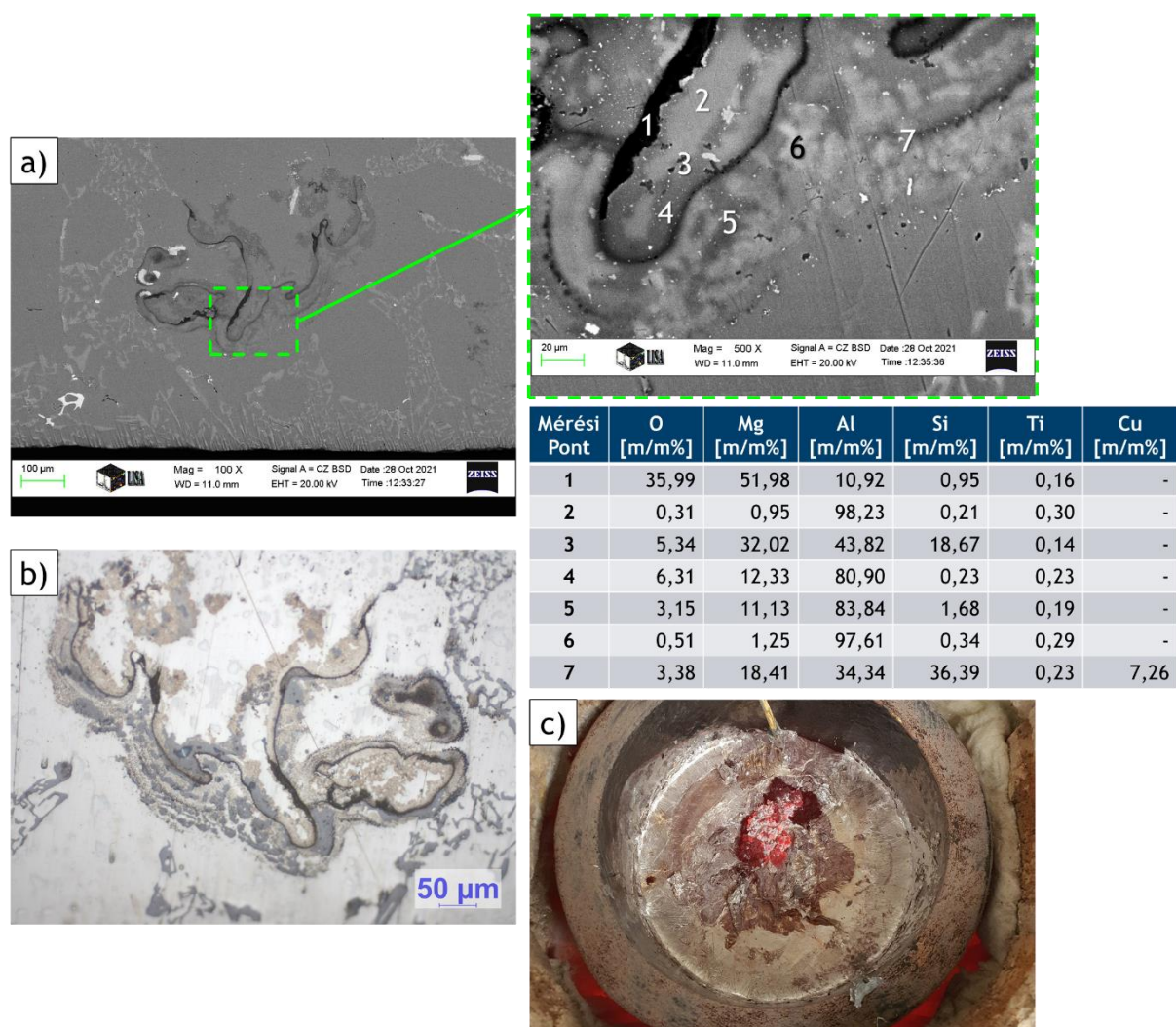


16. ábra: a) A/2/K minta és b) Al-10%Ti előötvözet minta pásztázó elektronmikroszkópos felvétele és elemanalízis eredménye

Az A/2 kísérlet téglében kristályosodott ötvözetmintáin a fénymikroszkópos vizsgálatok során várakozásaimnak megfelelően nem találtam szoros kapcsolatban lévő oxidhártyákat és titán-aluminid fázisokat. Ahogy a kísérleti leírásban már ismertettem, ez annak köszönhető, hogy az A/2 kísérlet során nem alkalmaztam túlhevítést. Ennek következtében az Al-10%Ti előötvözet adagolása során, az előötvözetben lévő Al_3Ti fázisok nem oldódtak be az olvadékba, így heterogén csíráképződésük nem történhetett az oxidhártyákon, hanem kvázi eredeti morfológiájukat megtartva elkezdtek ülepedni. Mivel az alsó csiszolatokon nem találtam kettős oxidhártyákat, ezért ez esetben nem is beszélhetünk a bifilmek számottevő ülepedésről.

A 16. ábra szövetképein láthatjuk az A/2 kísérlet során ülepedett szilícium tartalmú titán-aluminid fázisokat (tégely alsó térfogatából) és az Al-10%Ti előötvözetben lévő titán-aluminid fázisokat. A 16.b) ábra szövetképének elemanalízise alapján megállapíthatjuk, hogy az olvadékhoz adagolt előötvözet esetén szinte teljesen tiszta, szilícium mentes Al_3Ti fázisokból indultunk ki. Továbbá található az előötvözetben vastartalmú, feltehetőleg Al_6Fe vegyület is. A kísérlet során azonban a hőntartási folyamatok, majd a tégelyben való kristályosodás során (a 12. ábrához hasonlóan) először alacsonyabb szilícium tartalmú $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ szemcsék, majd később a szemcse határokon magasabb szilícium tartalmú τ_2 fázisok alakultak ki (16.a) ábra).

A következő ábrán (17. ábra) a B kísérleti tégelyben kristályosodott minta alsó térfogatának szövetképeit láthatjuk fénymikroszkópos, illetve pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken 2 eltérő nagyításban.

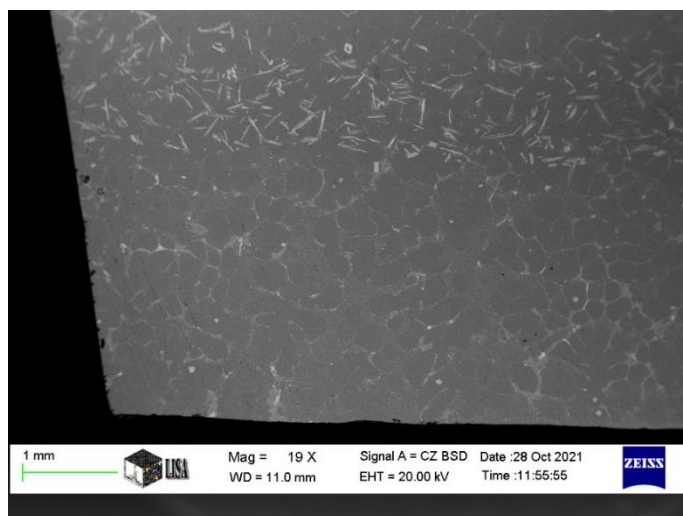


17. ábra: a) B/J minta pásztázó elektronmikroszkópos felvétele és fázisok kémiai összetétele
b) B/J minta fénymikroszkópos felvétele
c) B kísérlet során kigyulladt magnézium

A 17. ábra szövetképein egy nagyobb kiterjedésű oxidhártya látható, melyről az 1-es pontban kivitelezett kémiai összetétel mérés alapján megállapítható, hogy egy kettős oxidhártya jellegű magnézium-oxid zárvány. Ennek jelenlétét a B kísérlet során a Mg ötvözés lépésében kigyulladt magnézium (17.c) ábra) okozhatja, amikor is a képződött oxidokat nem távolítottam el az olvadék felszínről, hanem bekevertem azokat az olvadék belső térfogatába. Az 1-es pontban mért közel 11 m/m% alumínium tartalom feltehetőleg annak köszönhető, hogy az MgO zárványok sokszor porózus szerkezetűek, és pórusaikba bejuthat az alumínium olvadék. Az oxidhártya felületének közelében található további fázisok között szintén található MgO, de emellett lehetséges a $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinell jelenléte is. Az ilyen komplex összetételű inhomogenitások pontos fázisösszetételének megállapítása a méréseim alapján sajnos nem kivitelezhető, további vizsgálatokat igényel.

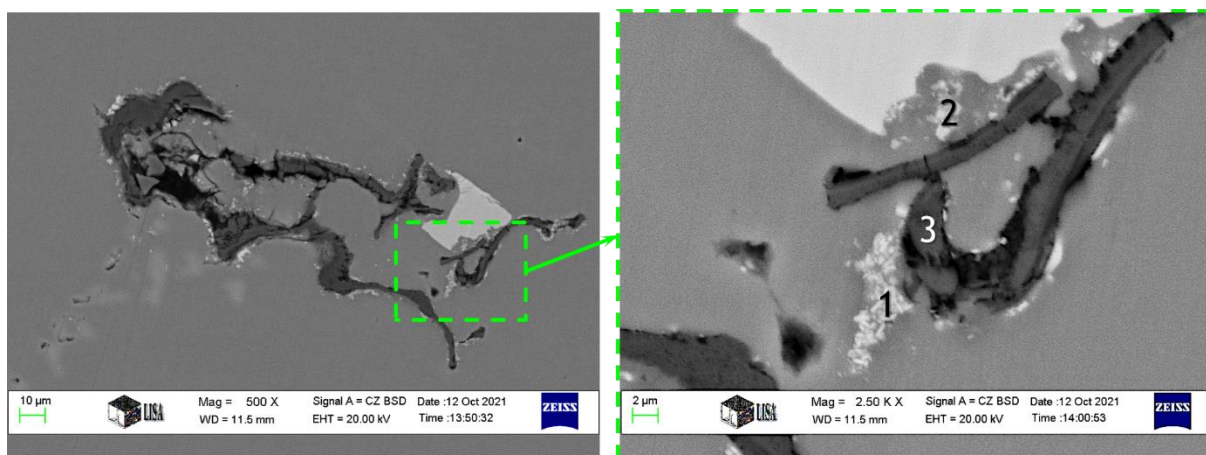
A C kísérlet során, ahogy a korábbiakban is leírtam, a hozzáadott titántartalom egészét Al-5%Ti-1%B előötvözet által vittem be az olvadékba, így Al_3Ti és TiB_2 fázisok egyaránt megtalálhatóak a szövetszerkezetben. Ebben az esetben is elmondható, hogy az ülepedett rétegben számos helyen előfordulnak kettős oxidhártyák, illetve azok felületén $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ vegyületek, mely heterogén csíráképződésre utal. A TiB_2 esetén heterogén csíráképződésről természetesen itt sem beszélhetünk, azonban a mikroszkópos vizsgálatok arra engednek következtetni, hogy ülepedés közben ezek a fázisok is képesek feltapadni az oxidhártyákra.

A tégelyben kristályosodott ötvözet alsó mintáinak pásztázó elektronmikroszkópos felvételén (18. ábra) azt figyelhetjük meg, hogy TiB_2 fázisok az α -Al szemcsék határain dúsulnak, ezzel mintegy kiszorítva az Al-Si eutektikumot a szemcsék közül. A TiB_2 -ban gazdag alsó réteg felett egy valamennyivel vékonyabb $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ fázisokban gazdag, ülepedett réteg helyezkedik el.



18. ábra: C kísérlet során tégelyben kristályosodott ötvözet minta alsó részének SEM felvétele

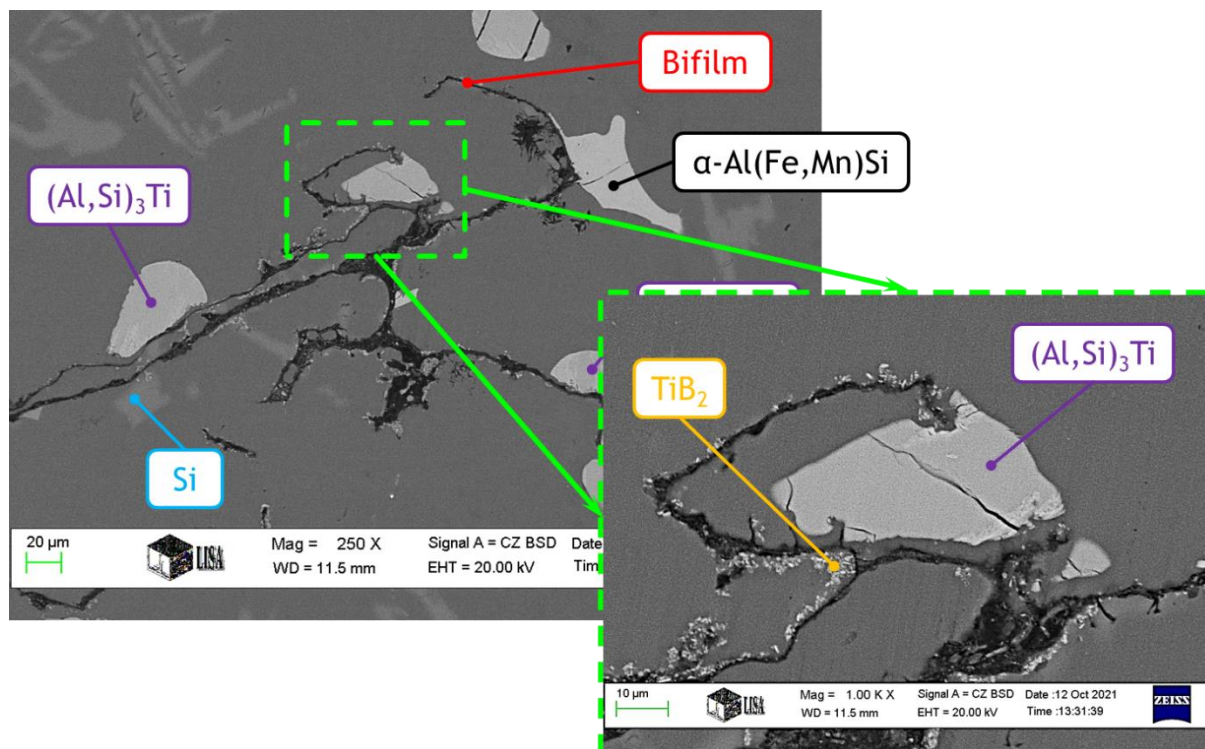
A tégelyben kristályosodott minták alsó térfogatáról már több fény- és pásztázó elektronmikroszkópos felvételt is bemutattam, azonban fontos megvizsgálnunk a felső térfogatot is. A 19. ábra egy felületközei szövetképet mutat be, mely összetétele alapján (3-as pont) egy spinell szerkezetű oxidhártyát tartalmaz. A hártya felületéhez kapcsolódó fázisok az 1-es és 2-es pontban mért összetételek alapján TiB_2 szemcsék. Ezen szemcsék jelenléte a felső mintatérfogatban azzal magyarázható, hogy a vegyületfázisok és a felületi oxidhártya olvadék által nedvesített felülete között olyan mértékű adhéziós kapcsolat alakult ki, melynek hatására a TiB_2 szemcsék dúsulni képesek az oxidhártya mentén, valamint vegyületszemcsék leülepedése is akadályozottá válik az olvadék alsó térfogatába.



Mérési Pont	B [m/m%]	O [m/m%]	Mg [m/m%]	Al [m/m%]	Si [m/m%]	Ti [m/m%]
1	18,77	1,47	2,29	58,92	0,52	18,03
2	26,40	1,66	0,93	56,64	0,25	14,12
3	-	30,17	12,33	56,06	0,72	0,73

19. ábra: C kísérlet felületi oxidhártyához közeli pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

A 20. ábrán az előző mintához hasonlóan, szintén egy olvadék felszínhez közeli szövetképről beszélhetünk. Jól láthatóak az oxidhártyákon a TiB_2 feltapadások, illetve a feltehetőleg heterogénen csíráképződött intermetallikus fázisok, mint a $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$, az $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ és az eutektikus szilícium.

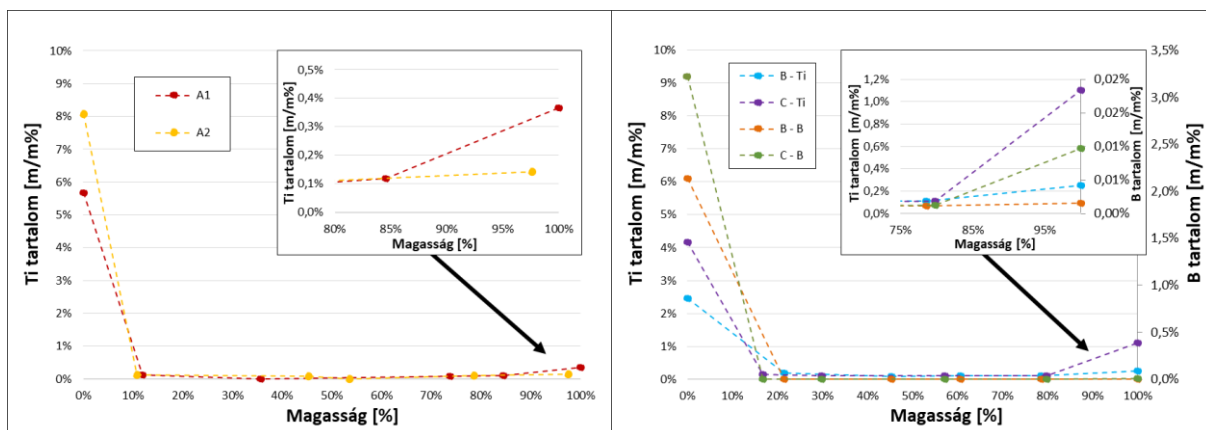


20. ábra: C kísérlet felületi oxidhártáéhoz közeli szövetkép és szövetelemei

4.2. Intermetallikus vegyületek ülepedésének hatása az olvadékminőségre

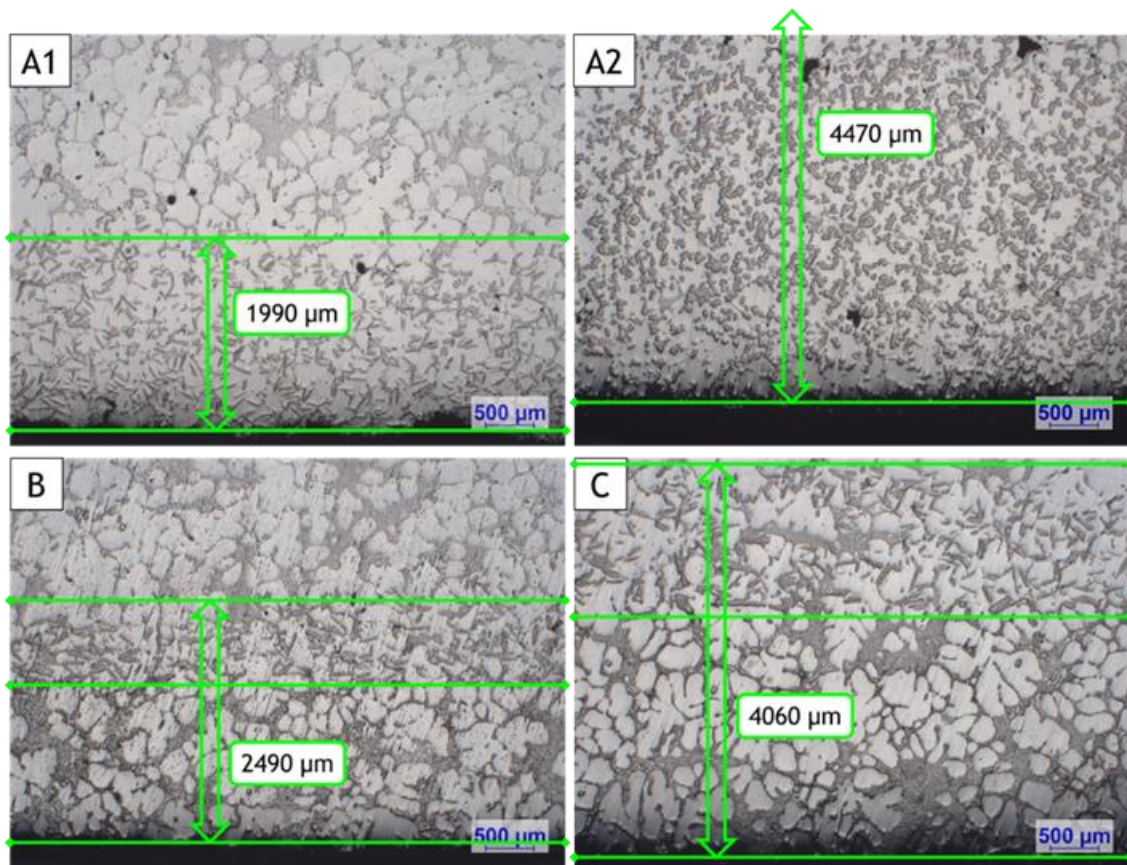
A téglben kristályosodott ötvözetminták keresztmetszeti felületén végrehajtott plazmagerjesztésű optikai emissziós spektroszkópiái (GDOES) mérések eredményei alapján a minták aljától mért távolságtól függően jelentős mértékű különbségek voltak kimutathatók a próbadarabok Ti-tartalmában. Emellett a B és C kísérletek esetén a bór tartalom is szignifikánsan változónak bizonyult a magasság függvényében.

A 21. ábra a négy elvégzett kísérletre vonatkozóan ismerteti a mért Ti-tartalmat, valamint a B és C kísérlethez tartozó bór koncentráció értékeket a mintamagassággal normalizált relatív magasság függvényében. A téglben kristályosodott ötvözet mintáim magasságai kissé eltérnek egymástól így az A/1 kísérlet 84 mm, A/2 esetben 82 mm, a B kísérletnél 80 mm, míg a C esetén 78 mm. Ahogy láthatjuk, a kísérletek elvégzési sorrendjében csökkent a maradék ötvözet olvadék. Ez leginkább az RPT próbadarabok méreteinek szórásával magyarázható.



21. ábra: Titán és bór tartalom változása a relatív magasság függvényében

A szövetszerkezeti felvételek alapján a darabok alján kialakult Ti-makrodúsulások a sűrűségkülönbség miatt leülepedett nagymennyiségű titán-aluminid vagy titán-aluminid és titán-diborid vegyületek miatt jöttek létre, kísérlettől függően. A minták alsó felületein 5,67 m/m% (A/1 kísérlet), 8,07 m/m% (A/2 kísérlet), 2,45 m/m% (B kísérlet) és 4,18 m/m% (C kísérlet) maximális átlagos értékeket állapítottam meg. A TiB_2 -ot tartalmazó, B és C kísérlet során a bórtartalom is hasonlóan alakult a minták alsó felületein, 2,14 m/m% (B kísérlet) és 3,22 m/m% (C kísérlet). A 22. ábrán a minták alsó részének szövetképe látható, melyen képelemző szoftver segítségével megmértem az ülepedett rétegek vastagságát. Az A/1 kísérlet (22.a) ábra) során a lemezes $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ réteg vastagsága 1990 μm , míg az A/2 kísérlet (22.b) ábra) során ülepedett poliéderes morfológiájú $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ réteg sokkal nagyobb, vastagsága 4470 μm . Az $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ és TiB_2 fázisokat egyaránt tartalmazó B és C mintákban először egy szemcsehatárokon dúsult, TiB_2 vegyületeket tartalmazó réteget láthatunk, majd ezen egy valamivel vékonyabb $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ fedőréteg van. Ez az elhelyezkedés részben az intermetallikus vegyületfázisok sűrűség különbségének köszönhető, valamint annak, hogy a TiB_2 fázisok az olvadékba jutva egyből megkezdték az ülepedést, míg a Al_3Ti fázisokat feloldottuk és csak később kristályosítottuk. A B kísérlet (22.c) ábra) során ülepedett réteg vastagsága 2490 μm , míg a C kísérlet (22.d) ábra) során ülepedett réteg vastagsága 4060 μm .



22. ábra: Tégelyben kristályosodott minták alsó térfogatában leülepedett rétegekről készült fénymikroszkópos szövetképei

A titán és bór makrodúsulása azonban nem csak az alsó térfogatban, hanem a minták felületi oxidhártájá mentén is bekövetkezett. Az A/1 mintában a felület közelében is dúsult a titán, melynek oka a $(Al,Si)_3Ti$ felületi oxidhártján és felületközelebi bifilmeken bekövetkező heterogén csíráképződése (23. ábra). Ezzel ellentétben az A/2 mintában oldó túlhevítés és visszahűtés hiányában, ezáltal heterogén csíráképződés hiányában ez nem figyelhető meg.



23. ábra: Olvadék felületi oxidhártáján csíráképződött $(Al,Si)_3Ti$ fázisok

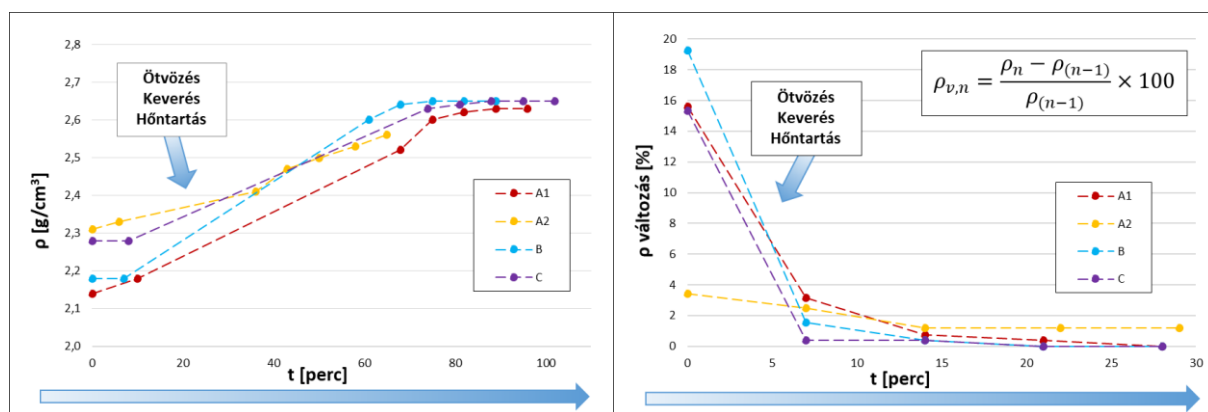
A C mintában szintén jól látható a titán és a bór makrodúsulása, mely a $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ vegyület fázis heterogén csíráképződésének és a TiB_2 szemcsék felületi oxidhártyára és felületközeli bifilmekre való feltapadásának együttes hatása.

A kísérleteim során vételezett alacsony nyomáson dermedő (RPT) minták sűrűségeinek értékeit a 7. táblázat tartalmazza, az értékek változását pedig a 24. ábrán mutatom be.

7. táblázat: RPT minták sűrűség értékei $[\text{g}/\text{cm}^3]$

	0a	0b	1	2	3	4	5
A/1	2,14	2,18	2,52	2,60	2,62	2,63	2,63
A/2	2,31	2,33	2,41	2,47	2,50	2,53	2,56
B	2,18	2,18	2,60	2,64	2,65	2,65	2,65
C	2,28	2,28	2,63	2,64	2,65	2,65	2,65

A 24. ábra bal oldali diagramjának (amelyen a sűrűségeket mutatom be) kezdő időpontja az első referencia RPT minta (0a jelű) merítése, míg a jobb oldali diagramjának (mely a sűrűség százalékos változását mutatja az előző mintához képest) kezdő időpontja az 5 mintavételből álló sorozat első merítése (1 jelű). Mindegyik kísérlet esetén látható, hogy a sűrűségek hasonló tendencia szerint változnak, a titán ötvöztetés és az azt követő hőntartás hatására már az 1-es számú mintákon látható a sűrűség növekedés. Ez egyrészt valószínűleg a leülepedett bifilmek miatti kisebb pórusképződési hajlamnak köszönhető. Másrészt az adagolt előötvözetek bizonyos mértékű szemcsefinomítást is előidézték, mely szintén csökkenti a pórusképződési hajlamot. Ez utóbbinak azonban a szemcsefinomító fázisok ülepedése miatt időben csökkenő tendenciát kellene mutatnia. Ezzel szemben az ábrákon azt láthatjuk, hogy az idő előrehaladtával nő a minták sűrűsége.



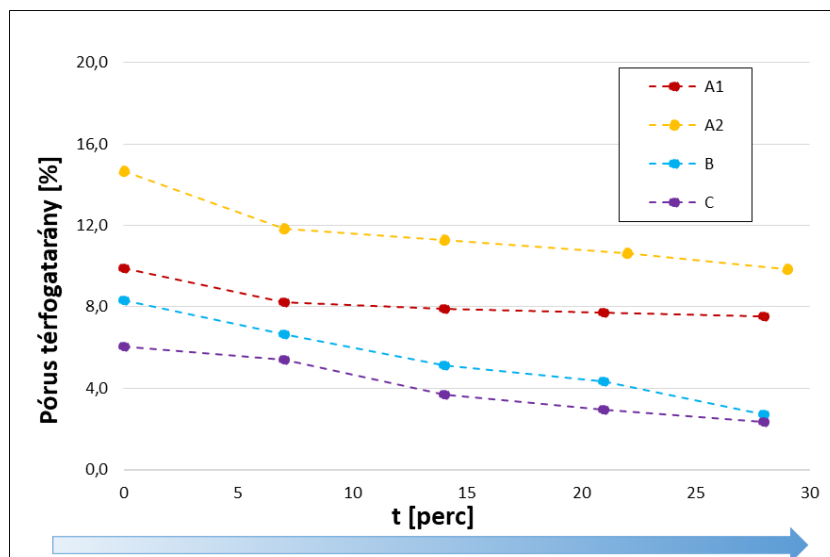
24. ábra: RPT minták sűrűségének alakulása

A sűrűség értékek szempontjából azt vehetjük észre, hogy a B és C kísérletek során jártunk a legnagyobb sikerrel, míg a kizárólag titán-aluminid vegyületekkel történő ülepítés során csak alacsonyabb sűrűség értéket voltunk képesek elérni. A legrosszabb eredményt és így a legkisebb sűrűségű mintákat az A/2 kísérlet eredményezte.

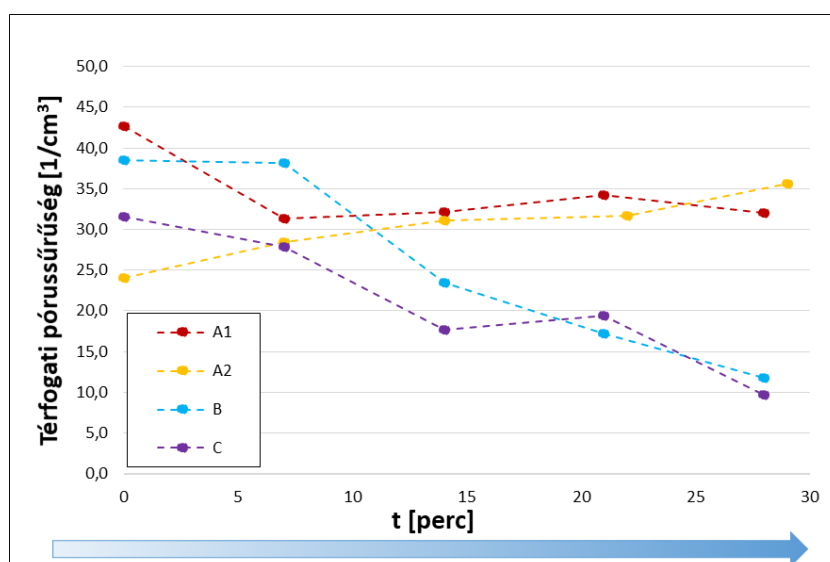
Az alacsony nyomáson dermedő mintáimat CT vizsgálatnak, majd porozitás elemzésnek is alávettem. A titán adagolást követően merített RPT mintákra vonatkozó pórus paramétereket a 25-27. ábra tartalmazza. A pórus térfogatarány értékek mind a négy kísérlet esetén fokozatosan csökkennek, mely két hatás együttes eredménye. Egyrészt az olvadékba adagolt intermetallikus fázisok ülepedése a kettős oxidhártyák jelentős mennyiségének ülepedését idézhette elő, másrészt az úgynevezett bifilm gyógyulási folyamat miatt, mely során folyamatos oxidáció és azt követő nitridáció miatt a kettős hártákba bezárt levegő térfogata csökken.

A pórus térfogataránnyal ellentétben a térfogati pórusűrűség értékek már nem mutatnak ilyen egyértelmű tendenciát. Az értékek többnyire csökkenő tendenciát mutatnak, azonban sok helyen növekedés is megfigyelhető. Ez a mintavételek során olvadékba bekevert új kettős oxidhártyák megjelenésével magyarázható. A mintavételezési technika, mely során a tégelyt merítjük az olvadékba, sajnos nem tökéletes, azonban jelenleg nem áll rendelkezésünkre jobb módszer. Az új oxidhártyák megjelenése az A/2 kísérlet során figyelhető meg a legjobban, ahol a térfogati pórusűrűség értékek folyamatosan növekednek. Ez annak köszönhető, hogy a kísérlet során bevitt Al_3Ti vegyületszemcsék a mintavétel megkezdéséig már leülepedtek az olvadék felső térfogatából, így ezek a későbbiekben nem vettek részt a kettős oxidhártyák ülepedésében. Ezzel szemben az A/1, B és C kísérletek során a térfogati pórusűrűség értékek csökkenő tendenciát mutatnak, mivel ezen esetekben a kettős oxidhártyák ülepedése nagyobb mennyiségben következett be, mint amennyi az ismétlődő mintavételezési folyamat során képződött. Az utóbb említett három mintavételi sorozatban azonban van pár kivétel (A/1/3; A/1/4 és C/4), melyek nem követik a csökkenő tendenciát, ugyanis az ezeket megelőző mintavételek esetén feltehetőleg az átlagosnál nagyobb mennyiségű oxidhártyát kevertünk bele az olvadékba.

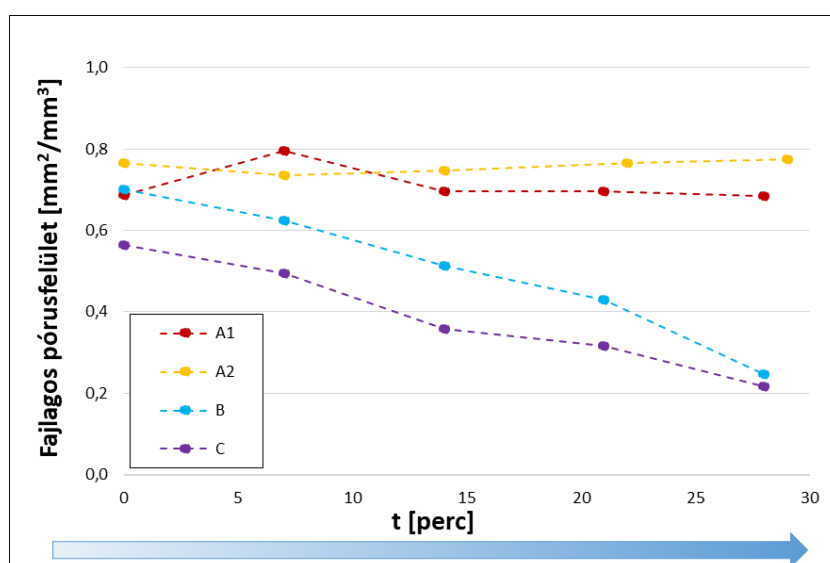
A fajlagos pórusfelület értékeken a B és C kísérletek esetén szigorúan monoton csökkenő tendencia látható, míg az A/1 és A/2 kísérletek értékei inkább csak stagnálnak.



25. ábra: CT kiértékelés: Pórus térfogatarányok változása

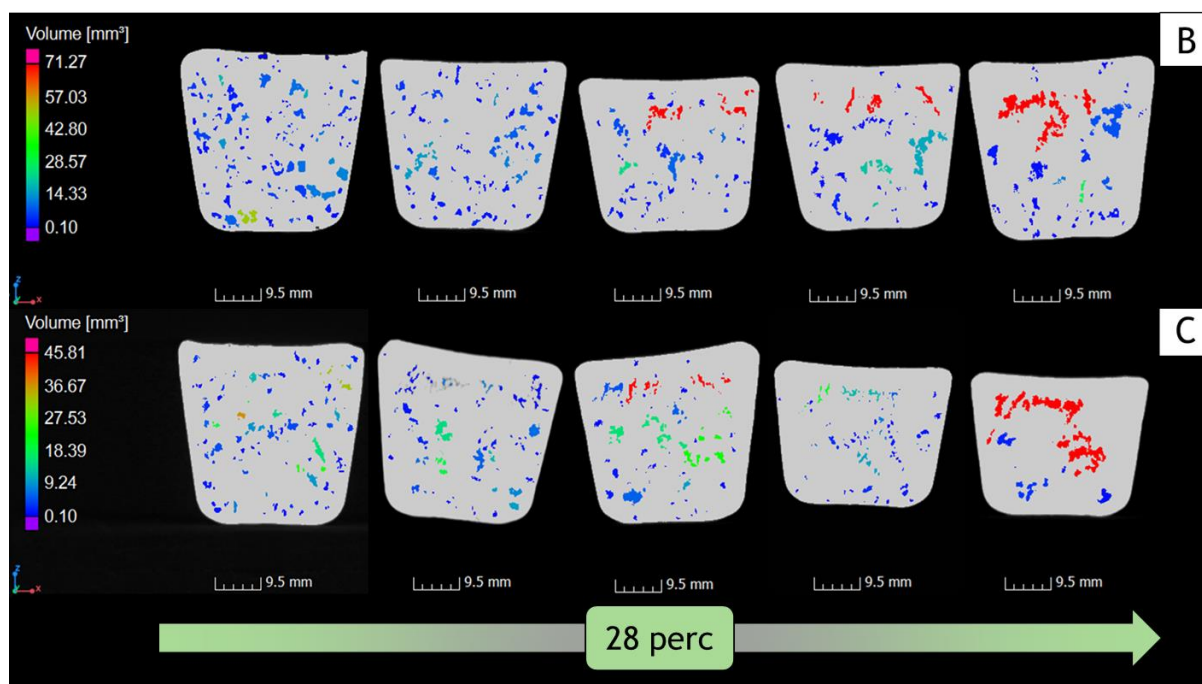


26. ábra: CT kiértékelés: Térfogati pórusűrűség változása



27. ábra: CT kiértékelés: Fajlagos pórusfelület változása

A fenti diagramokon látható a B és C kísérletek során tapasztalt pórus paraméterek egyértelmű időbeli csökkenése, mely főleg két korábban már ismertetett jelenségnek köszönhető. Egyrészt a $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ vegyületszemcsék ülepedésük közben jelentős mennyiségű bifilmot vittek magukkal az olvadék felső térfogatából a fémfürdő aljára. Másrészt a pórus térfogatarány időbeli csökkenése magyarázható azzal is, hogy a bifilmek belsejében található bezárt levegő O_2 és N_2 tartalma idővel az oxidhártyák oxidációját, majd nitridációját eredményezte. Ez a folyamat a bifilmek falainak vastagodását és a bezárt levegő mennyiségének csökkenését (vagy akár az argon gáz kivételével teljes elfogyását) okozta.



28. ábra: B és C kísérletek különböző időpontban készült RPT mintáinak CT felvételei

A 28. ábra felvételein azt láthatjuk, hogy az idő elteltével a mintákban található pórusok darabszáma egyre csökken, ami a kisebb bifilm tartalommal hozható kapcsolatba. Ezzel párhuzamosan pedig a pórusok egyre nagyobbak lesznek. Valószínűsíthető, hogy a kristályosodás során a kisebb bifilm tartalom miatt a pórusképződés kevesebb helyen indult meg. A pórusnövekedés közben nem keletkeztek újabb pórusok, hanem csak a már meglévő pórusok (bifilmek) növekedtek, így a rájuk ható növekedési hajtóerő (dermedési zsugorodás okozta nyomásesés a dendritközi olvadékban, valamint a H_2 gáz kiválás) is nagyobb volt. Ez a jelenség teljes mértékben megfelel a más kutatók által vizsgált Bifilm-elméletnek [1];[12].

Az általunk elvégzett vizsgálatok eredményei teljesen konzisztensek a Cao és Campbell által bemutatott eredményekkel és a feltételezett olvadéktisztítási mechanizmussal [14].

5. ÖSSZEGZÉS ÉS TOVÁBBI TERVEK

Tudományos diákköri kutatómunkám során vizsgáltam a Ti-tartalmú intermetallikus vegyületfázisok és kettős oxidhárttyák közötti, valamint a bifilmek és pórusok közötti kapcsolatokat. Az eddig elvégzett szakirodalmi kutatásom, továbbá kísérleti eredményeim alapján a következő megállapításokat tettem.

- A fénymikroszkópos, pásztázó elektronmikroszkópos és energiadiszipatív mikroszondás vizsgálataim alapján a primér $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ szemcsék, az oldó túlhevítés majd lehűtés következtében, az olvadék felületi oxidhárttyájának folyékony fémmel érintkező felületén, valamint a fémfürdőben szuszpendált kettős oxidhárttyák olvadék által nedvesített felületein, heterogén csíráképződés útján kezdték meg kristályosodásukat.
- A fénymikroszkópos, pásztázó elektronmikroszkópos és energiadiszipatív mikroszondás vizsgálatok, valamint az RPT minták CT vizsgálata során megállapított térfogati pórusűrűség értékek alapján a $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ és TiB_2 fázisok ülepedése a fémbe lévő bifilmek jelentős részének ülepedését idézte elő.
- A GDOES-, fénymikroszkópos, SEM és EDS vizsgálatok eredményei alapján a $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ vegyületfázis felületi oxidhárttyán bekövetkező kristályosodása a felületközeli olvadékrétegben titán makrodúsulást idézett elő.
- A GDOES-, fénymikroszkópos, SEM és EDS vizsgálatok eredményei alapján a TiB_2 vegyületfázis felületi oxidhárttyára való feltapadásának következtében a felületközeli olvadékrétegben titán és bór makrodúsulást idézett elő.
- A kísérleteim során a leghatékonyabb olvadéktisztítást a kizárólag Al-5%Ti-1%B előötvözet adagolásával kivitelezett C kísérlet során értem el.

További kutatási tevékenységre vonatkozó tervek

- A TDK dolgozatom leadási határidejéig el nem készült mérések folytatása.
- DTA mérések elvégzése az érempróbákból kivágott mintákon, a szövetben jelenlévő fázisok képződési hőmérsékleteinek megállapítása céljából.
- A kísérleteim során készült RPT minták elvágását, csiszolását és polírozását követően, Barker-féle maratás segítségével szeretném vizsgálni a szemcsefinomító intermetallikus vegyületfázisok lecsengésének mértékét.
- Az RPT minták pórusaiban esetlegesen jelenlévő oxidhárttyák pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata.

6. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ez úton szeretném megköszönni a közös munkát és a sok segítséget tudományos vezetőimnek Gyarmati Gábornak, Dr. Mende Tamásnak, Biró Nórának és Dr. Fegyverneki Györgynek.

Köszönet a Nematik Győr Alumíniumöntöde Kft. dolgozóinak, akik lehetővé tették a kísérletek megvalósítását, szolgáltatták számomra a szükséges alapanyagokat és segítettek a mérésekben. Külön köszönet Szücsné Hajnal Katalinnak a mintáim előkészítésében nyújtott segítségért és Farkas Györgynek a CT-vizsgálatokban nyújtott segítségért.

Köszönöm továbbá Dr. Kulcsár Tibornak a GDOES mérésekben nyújtott segítségét és Kovács Árpádnak a SEM felvételek és az EDS elemanalízis készítésében nyújtott segítségét.

7. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] J. Campbell, *Complete Casting Handbook: Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design: Second Edition*. 2015.
- [2] S. W. Hudson and D. Apelian, “Inclusion detection in molten aluminum: Current art and new avenues for in situ analysis,” *Int. J. Met.*, vol. 10, no. 3, pp. 315–321, 2016, doi: 10.1007/s40962-016-0030-x.
- [3] X. Cao and J. Campbell, “Oxide inclusion defects in Al-Si-Mg cast alloys,” *Can. Metall. Q.*, vol. 44, no. 4, pp. 435–448, 2005, doi: 10.1179/cmqr.2005.44.4.435.
- [4] G. Gyarmati, G. Fegyverneki, M. Tokár, and T. Mende, “The Effects of Rotary Degassing Treatments on the Melt Quality of an Al–Si Casting Alloy,” *Int. J. Met.*, vol. 15, no. 1, pp. 141–151, 2020, doi: 10.1007/s40962-020-00428-z.
- [5] J. Campbell, “Defects in Aluminum Alloy Castings,” *Encycl. Alum. Its Alloy.*, pp. 587–592, 2019, doi: 10.1201/9781351045636-140000253.
- [6] M. Brůna, D. Bolibruchová, and R. Pastirčák, “Reoxidation processes prediction in gating system by numerical simulation for aluminium alloys,” *Arch. Foundry Eng.*, vol. 17, no. 3, pp. 23–26, 2017, doi: 10.1515/afe-2017-0084.
- [7] J. Campbell, “The origin of griffith cracks,” *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 42, no. 6, pp. 1091–1097, 2011, doi: 10.1007/s11663-011-9575-5.
- [8] G. Gyarmati, G. Fegyverneki, T. Mende, and M. Tokár, “Characterization of the double oxide film content of liquid aluminum alloys by computed tomography,” *Mater. Charact.*, vol. 157, no. September, p. 109925, 2019, doi: 10.1016/j.matchar.2019.109925.
- [9] J. Campbell, J. C. Invisible, and D. P. Iv, “Invisible macrodefects in castings To cite this version : HAL Id : jpa-00251755,” vol. 03, 1993.
- [10] J. Campbell, *The Mechanisms of Metallurgical Failure The Origin of Fracture*, vol. 53, no. 9. 2020.

- [11] D. Dispinar and J. Campbell, “Critical assessment of reduced pressure test . Part 1 : Porosity phenomena,” vol. 17, no. 5, pp. 280–286, 2004, doi: 10.1179/136404604225020696.
- [12] M. Society, “Pore Formation During Solidification of Aluminum : Reconciliation of Experimental Observations , Modeling Assumptions , and Classical Nucleation Theory,” doi: 10.1007/s11661-017-4438-6.
- [13] X. Cao and J. Campbell, “Precipitation of primary intermetallic compounds in liquid Al 11.5Si 0.4Mg alloy,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 175–184, 2000, doi: 10.1080/13640461.2000.11819400.
- [14] A. Manufacturing, T. Centre, and C. Canada, “Effect of precipitation and sedimentation of primary α -Fe phase on liquid metal quality of cast Al – 11 . 1Si – 0 . 4Mg alloy,” vol. 17, no. 1, pp. 1–11, 2004, doi: 10.1179/136404604225014792.
- [15] G. Gyarmati *et al.*, “Controlled Precipitation of Intermetallic (Al,Si)₃Ti Compound Particles on Double Oxide Films in Liquid Aluminum Alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 181, p. 111467, 2021, doi: 10.1016/j.matchar.2021.111467.
- [16] J. Yang, S. Bao, S. Akhtar, and Y. Li, “The Interactions Between Oxide Film Inclusions and Inoculation Particles TiB₂ in Aluminum Melt,” *Metall. Mater. Trans. B*, 2021, doi: 10.1007/s11663-021-02160-3.
- [17] J. Yang, S. Bao, S. Akhtar, P. Shen, and Y. Li, “Influence of Grain Refiners on the Wettability of Al₂O₃ Substrate by Aluminum Melt,” *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 382–392, 2021, doi: 10.1007/s11663-020-01989-4.
- [18] M. Tiryakio, “Metal Casting Research : Application to Aluminum Alloy Casting,” pp. 1456–1460, 2018, doi: 10.1201/9781351045636-140000417.
- [19] N. D. G. Mountford and R. Calvert, “Precipitation effects in liquid aluminium alloys,” *Journal of the Institute of Metals* , vol. 88. pp. 122–127, 1959.
- [20] L. F. Mondolfo, “Grain Refinement in Aluminum Alloyed with Titanium and Boron,” vol. 2, no. February, pp. 465–471, 1971.

- [21] M. Easton and D. Stjohn, "Grain Refinement of Aluminum Alloys : Part I . The Nucleant and Solute Paradigms — A Review of the Literature," vol. 30, no. June, pp. 1613–1623, 1999.
- [22] A. Spittle and S. Sadli, "Effect of alloy variables on grain refinement of binary aluminium alloys with," vol. 11, no. June, pp. 533–537, 1995.
- [23] Y. Birol, "Performance of AlTi5B1 , AlTi3B3 and AlB3 master alloys in refining grain structure of aluminium foundry alloys," vol. 28, no. 4, pp. 481–486, 2012, doi: 10.1179/1743284711Y.0000000058.
- [24] D. Qiu, J. A. Taylor, M. Zhang, and P. M. Kelly, "A mechanism for the poisoning effect of silicon on the grain refinement of Al – Si alloys," vol. 55, pp. 1447–1456, 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2006.09.046.
- [25] G. K. Sigworth, "The Grain Refining of Aluminum and Phase Relationships in the Al-Ti-B System," vol. 15, no. February, pp. 277–282, 1984.
- [26] Amineh Shafaei; Ramin Raiszadeh, "Reduced Pressure Test Verification of Healing of Double Oxide Film Defects in Al-Mg Alloys," *Metall. Mater. Trans. B*, 2014, doi: 10.1007/s11663-014-0135-7.
- [27] M. Drouzy and C. Mascré, "The oxidation of liquid non-ferrous metals in air or oxygen The oxidation of liquid non-ferrous metals in air or oxygen," vol. 6690, no. May, 2016, doi: 10.1179/mtlr.1969.14.1.25.
- [28] D. Dispinar and J. Campbell, "REDUCED PRESSURE TEST (RPT) FOR BIFILM ASSESSMENT," pp. 243–251, 2014.
- [29] V. Graphics, "myVGL Reference Manual," pp. 221–306, 2021.
- [30] H. Song, L. Zhang, F. Cao, H. Shen, and Z. Ning, "Scripta Materialia Three-dimensional reconstruction of bifilm defects," vol. 191, pp. 179–184, 2021, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.09.040.
- [31] X. Chen and M. Fortier, "Formation of Primary TiAlSi Intermetallic Compounds in Al-Si Foundry Alloys," *Proc. 9th Int. Conf. Alum. Alloy.*, pp. 659–665, 2004.

- [32] Q. Luo, Q. Li, J. Y. Zhang, S. L. Chen, and K. C. Chou, “Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Al-Si-Ti system in Al-rich corner,” *J. Alloys Compd.*, vol. 602, pp. 58–65, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.02.107.
- [33] X. Cao and J. Campbell, “The nucleation of Fe-rich phases on oxide films in Al-11.5Si-0.4Mg cast alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 34 A, no. 7, pp. 1409–1420, 2003, doi: 10.1007/s11661-003-0253-3.
- [34] K. Al-helal, Y. Wang, I. Stone, and Z. Fan, “Effect of Ca Level on the Formation of Silicon Phases During Solidification of Hypereutectic Al-Si Alloys a b d,” vol. 765, pp. 117–122, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.765.117.
- [35] S. M. Miresmaeili, J. Campbell, S. G. Shabestari, and S. M. A. Boutorabi, “Precipitation of Sr-Rich Intermetallic Particles and Their Influence on Pore Formation in Sr-Modified A356 Alloy,” vol. 36, no. September, pp. 2341–2349, 2005.