

Miskolci Egyetem Anyag- és Vegyészmérnöki Kar
Fémelőállítási és Öntészeti Intézet



Tudományos Diákköri Dolgozat

Különböző szemcsefinomító sókeverékek

és Al-5%Ti-1%B előötvözet adagolás

öntvényminőségre gyakorolt hatásának vizsgálata

**Investigation of the effect of different grain refining fluxes
and Al-5%Ti-1%B master alloy addition
on the casting quality**

Készítette: Bogoly Levente

Neptun kód: TQNYWL

Konzulensek: Gyarmati Gábor

Dr. Mende Tamás

Miskolc, 2023. 11. 16.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
1.1. Alumínium ötvözet olvadékkal szembeni elvárások.....	1
1.2. Célkitűzések és téma rövid bemutatása.....	2
2. Szakirodalmi áttekintés	3
2.1. Alumínium ötvözetek zárványai	3
2.1.1. Olvadék és környezete közötti reakciók.....	5
2.1.2. Kettős oxidhártyák képződése.....	7
2.1.3. Zárványok negatív hatásai.....	8
2.2. Alumínium ötvözetek szemcsefinomítása.....	10
2.2.1. Oldott elemek szerepe	11
2.2.2. Csíráképző szemcse elmélet.....	12
2.2.3. Peritektikus elmélet	12
2.2.4. Peritektikus váz elmélet	13
2.2.5. Duplex nukleációs elmélet	13
2.2.6. Interdependencia modell	14
2.3. Alumínium ötvözetek olvadékkezelése.....	15
2.3.1. Olvadéktisztító sókeverékek	16
2.3.2. Szemcsefinomító sókeverékek	19
2.3.3. Szemcsefinomító Al-5%Ti-1%B előötvözet.....	19
3. Vizsgálati körülmények és berendezések.....	21
3.1. Kísérletek menete	21
3.2. Mintavétel menete	24
3.3. Olvadékkezelő segédanyagok vizsgálata	25
3.3.1. Sókeverékek kémiai összetételének elemzése.....	25
3.3.2. Szemcsefinomító Al-5%Ti-1%B előötvözet vizsgálata	25
3.3.3. Olvadék kémiai összetételére gyakorolt hatások vizsgálata	25
3.4. Olvadékminőség vizsgálata.....	26
3.4.1. Zárványtartalom vizsgálat	26
3.4.2. Sűrűség-index meghatározás	27
3.5. Szemcsefinomítottság vizsgálata.....	28
3.5.1. Termikus analízis	28
3.5.2. Szemcseméret meghatározás	29
3.6. Hengerfej öntvények vizsgálata	30

3.6.1. Mechanikai tulajdonságok.....	30
3.6.2. Porozitásképződési hajlam	31
4. Vizsgálati eredmények és kiértékelésük.....	33
4.1. Olvadékkezelő segédanyagok vizsgálata	33
4.1.1. Sókeverékek kémiai összetételének elemzése.....	33
4.1.2. Szemcsefinomító Al-5%Ti-1%B előötvözet vizsgálata	37
4.1.3. Olvadék kémiai összetételére gyakorolt hatások vizsgálata	38
4.2. Olvadékminőség vizsgálata.....	39
4.2.1. Zárványtartalom vizsgálat	39
4.2.2. Sűrűség-index meghatározás	40
4.3. Szemcsefinomítottság vizsgálata.....	41
4.3.1. Termikus analízis	41
4.3.2. Szemcseméret meghatározás	43
4.4. Hengerfej öntvények vizsgálata	44
4.4.1. Mechanikai tulajdonságok.....	44
4.4.2. Porozitásképződési hajlam	48
5. Összegzés és további tervek.....	50
6. Köszönetnyilvánítás	52
7. Felhasznált szakirodalom	53

1. Bevezetés

Napjainkban az öntészeti alumínium-szilícium ötvözeteket (Al-Si ötvözet) széleskörben alkalmazzák a jármű- és repülőgépiparban. Az elmúlt évtizedekben az alumínium ötvözetek számos hagyományosan öntöttvasból és acélból készült alkatrész alapanyagát kiváltották. Köszönhető ez alacsony sűrűségükhöz viszonyított nagy szilárdságuknak, kiváló önthetőségi tulajdonságaiknak, jó hővezető képességüknek, korrózióállóságuknak, valamint más hasonló tulajdonságokkal rendelkező ötvözetekhez képesti kedvező áruknak.

Földünk folyamatosan csökkenő nyersanyagkészlete, illetve a dráguló alapanyag- és energiaárak miatt egyre inkább teret nyer az újrahasznosított, azaz szekunder alumínium ötvözetek alkalmazása, ezért kiváló újrahasznosítási mutatóval is rendelkeznek. Ezzel párhuzamosan a járműiparban az alkatrészek fizikai paramétereinek folyamatos csökkentése, ezáltal pedig a késztermékek súlycsökkentése („downsizing”) a cél. Ennek köszönhetően egyre jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkező ötvözetek előállítása szükséges, így a megfelelő termékek gyártásához egyre szigorúbb minőségügyi elvárásoknak kell megfelelniük az öntődéknek.

1.1. Alumínium ötvözet olvadékkal szembeni elvárások

Az alkatrészek alapanyagául szolgáló alumínium ötvözetek esetén biztosítani kell a megfelelő metallurgiai minőségű fémolvadékot. Szükséges az alumínium olvadék oxidzárványoktól való megtisztítása, az oldott gáztartalom csökkentése, valamint a kristályosodás során lejátszódó folyamatok kontroll alatt tartása. Ilyen többek között a primér alumínium fázis (α -Al) szemcsefinomítása, az eutektikum morfológiájának módosítása, továbbá az intermetallikus vegyületfázisok minőségének, morfológiájának és mennyiségének szabályozása.

Az alumínium olvadékokban jelenlévő oxidzárványok állandó velejárói a napjainkban alkalmazott öntészeti és olvadékkezelési technológiáknak. Ezt eredményezhetik többek között a nem megfelelően kivitelezett olvadékelőkészítési műveletek, valamint az alumínium nagy reakciókészsége is. Ezen oxidzárványok önmagukban is erősen rontják a formakitöltő képességet, a táplálhatóságot és az öntvények szilárdsági tulajdonságait, továbbá az oldott gáztartalommal együtt aktív szerepük van a porozitás kialakulásában is.

A szemcsefinomítás jelentősen befolyásolja az öntvények mechanikai tulajdonságait, kisebb átlagos szemcseméretet és egyenletesebb szemcseméret eloszlást eredményez, növelve ezzel a szilárdsági és szívóssági tulajdonságokat. Javíthatók továbbá az önthetőségi tulajdonságok, a táplálhatóság, csökken a melegrepedés érzékenység és ellenállóbbá válnak az öntvények a fárasztó igénybevételekkel szemben. Az ötvözetek és a vevői követelmények előrelépésével sok fejlődés tapasztalható ezen a területen, számos olvadékkezelő eljárást és szemcsefinomító segédanyagot alkalmaznak világszerte az öntödék.

1.2. Célkitűzések és téma rövid bemutatása

Tudományos diákköri kutatómunkám célja Al-7%Si-0,5%Cu-0,4%Mg ötvözet olvadék rotoros gáztalanítással és különböző segédanyagokkal végzett gépi sóadagolósos kezelőeljárásainak összehasonlítása. A kapcsolódó kísérleteket üzemi körülmények között végeztem a Nemak Győr Alumíniumöntöde Kft. gyáregységében. Az öntödék esetében kulcskérdés lehet az alkalmazott olvadékkezelő eljárások és segédanyagok megválasztása, illetve a segédanyagok adagolásának mennyisége és módja, kiemelten a nagykapacitású szériagyártások során.

Kísérleteim során különböző olvadéktisztító sókeverékeket, valamint titánt és bórt tartalmazó szemcsefinomító segédanyagokat alkalmaztam. Ilyenek például a dolgozatomban bemutatott tisztító és szemcsefinomító sókeverékek, továbbá az elterjedt Al-5%Ti-1%B szemcsefinomító előötvözet is.

Kutatómunkám során érempróbát, K-kokillás próbát, sűrűség-index meghatározást, termikus analízist, mikroszkópi szövetképelemzést, röntgen vizsgálatot, szoftveres képelemzést, SEM-, EDS-, és XRD vizsgálatokat, valamint különböző öntvénymechanikai tulajdonságokat minősítő módszereket alkalmaztam. Vizsgáltam az alumínium olvadékok zárványtartalmának változását, az oldott gáztartalom csökkenését, a kialakult szövetszerkezet szemcsefinomságának mértékét, továbbá az öntvények mechanikai tulajdonságait és a kialakult porozitás mértékét.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Alumínium ötvözetek zárványai

Az öntvényekben előforduló zárványok a fémes alapmátrixban folytonossági hibát okozó idegen, többnyire nemfémes anyagok, melyek számos eltérő összetétellel, szerkezettel és morfológiával rendelkezhetnek. A fémfördőben jelenlévő zárványok önálló fázisokat alkotnak, ezek lehetnek szilárd szemcsék, hártványok, vagy akár folyadékcsseppek is. A kész öntvényekben megjelenő zárványok mennyiségét, valamint anyagi minőségét az alkalmazott betétanyagok és ötvözők minősége, az olvasztási, olvadákezelési, szállítási és öntési folyamatok együttesen határozzák meg. Az alumínium ötvözetek leggyakoribb zárványtípusait és azok tulajdonságait az 1. táblázatban mutatom be [1][2].

1. táblázat: Alumínium ötvözetek leggyakoribb zárványai [2][3]

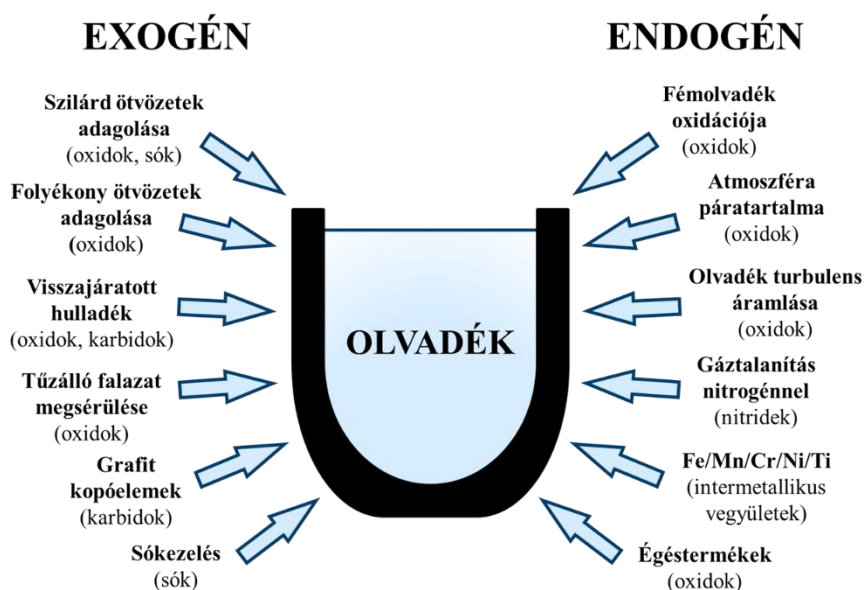
Zárvány típus	Zárvány alkotók	Jellemző morfológia	Méret [μm]	Sűrűség [g/cm^3]
Oxidok	Al_2O_3	szemcsék, hártványok	0,1 - 5000	3,70 - 3,97
	MgO	szemcsék, hártványok	0,1 - 5000	3,58
	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	szemcsék, hártványok	0,1 - 5000	3,60
	SiO_2	szemcsék	0,5 - 30	2,66
	CaO	szemcsék	< 5	3,37
Boridok	TiB_2	szemcsék	1 - 50	4,50
	AlB_2	szemcsék	0,1 - 50	3,19
Karbidok	Al_4C_3	szemcsék	0,5 - 25	2,36
	SiC	szemcsék	0,5 - 5	3,22
Nitridek	AlN	szemcsék, hártványok	0,1 - 50	3,26
Sók	Kloridok	szemcsék, folyadékcsseppek	0,1 - 5	1,98 – 2,16
	Fluoridok	szemcsék, folyadékcsseppek	0,1 - 5	1,98 – 2,16
Fémiszap	$\text{Al}(\text{FeMnCr})\text{Si}$	szemcsék	-	> 4
IMV	Al_3Ti , TiAl , NiAl , Ni_3Al	szemcsék	10 - 100	-

Anyagi minőségük alapján két csoportba sorolhatjuk a zárványokat, így beszélhetünk nemfémek, illetve intermetallikus vegyületekről (IMV). Gravitációs öntészetben a leggyakrabban előforduló zárványok a nemfémek vegyületek. Ilyenek például az oxidok, nitridek, karbidok vagy boridok, melyek lehetnek egymástól elkülönülő szemcsék, vagy akár több eltérő fázisból álló agglomerátumok is [1][2].

Az intermetallikus zárványok kristályosodás, azaz nukleáció és növekedés útján jönnek létre. Ezek a vegyületfázisok származhatnak például az olvadékban jelenlévő fémek szennyezőelemeiből vagy az előötvözetek túladagolásából. Legnagyobb jelentőségük a nyomásos öntészetben van, ahol az olvadék hőmérséklete jóval alacsonyabb és a dermedési idő is jóval rövidebb, mint például gravitációs öntés esetén [2][3].

A nemfémek zárványokat eredetük szerint további két csoportba sorolhatjuk. Az endogén zárványok (1. ábra) az olvadék kémiai reakcióinak termékei, melyek a fémekben in-situ keletkeznek. Ilyenek például az ötvöztetés és az olvadékkezelés során képződő reakciótermékek, valamint az alumínium és a különböző ötvöztetőelemek oxidjai, melyek az alumínium ötvözetek leggyakoribb zárványai. Az alumínium oxigénhez való nagy affinitásának köszönhetően az ötvöztetés szilárd és folyékony állapotban is könnyen oxidálódik [1][2][3][4].

Az exogén zárványok (1. ábra) minden esetben valamilyen külső forrásból kerülnek az olvadékba. Ilyenek például a kemencék és tégelyek falzatának eróziójából származó tűzállóanyag szemcsék, a betétanyagként használt ötvöztetéseket és előötvöztetéseket jelenlévő zárványok, a különféle formázóanyag szemcsék, továbbá az olvadékkezelés során az adalékanyagokból, illetve az alkatrészek kopásából származó zárványok is [1][2][3].



1. ábra: Alumínium ötvöztetési nemfémek zárványainak forrásai [2][3]

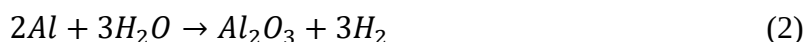
A betétanyag minősége meghatározó tényező az olvadék tisztaságát illetően, így a rosszabb minőségű alapanyag (alumínium tömbök, folyékony alumínium) átvétele és felhasználása az olvadékminőség romlásához vezet. Az öntödei visszatérő hulladékok (beömlőrendszerek, tápfejek, selejtes öntvények) jellemzően nagyobb fajlagos felülettel rendelkeznek, így visszaolvasztásukkor nagyobb mennyiségű felületi oxidhártya kerül az olvadékba. Továbbá gyakran szénhidrogén tartalmú szennyezőket (olajok, hűtőfolyadékok, festékek) is tartalmaznak, melyek termikus disszociációja során karbidok keletkeznek [2][3][5][6][7].

Az olvadékkezelési műveletek nem megfelelő kivitelezése szintén rosszabb minőségű olvadékot eredményezhet. A szemcsefinomító előötvözetek túlzott mennyiségű bevitele szemcseklaszterek kialakulásához vezethet, melyek csíráképzőként nem hasznosulnak, ellenben zárványként funkcionálnak. Kezelősók alkalmazása során az olvadékban folyékony halmazállapotú fázisok (sóolvadék cseppek) jönnek létre, melyek zárványok formájában (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂) visszamaradhatnak az öntvényekben [3][4][6][7].

2.1.1. Olvadék és környezete közötti reakciók

Az alumínium ötvözet olvadékok felszínhez közeli fémes atomjai akár milliszekundumok alatt reakcióba lépnek az atmoszféra oxigén, illetve páratartalmával. Ezen reakciók végtermékei az alumínium ötvözetek leggyakoribb zárványai az oxidok, melyek kezdetben nagyon vékony, amorf szerkezetű hártyaként jelennek meg az olvadékfelszínen. Ez a rendezetlen szerkezetű hártya bizonyos mértékig gátolja a fém további oxidációját, azonban a hőmérséklettől és az oxidáló közegtől függő idő elteltével, kristályos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ módosulattá, majd a termodinamikailag legstabilisabb $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund) módosulattá alakul át. Mindeközben megnő az oxidhártya sűrűsége és ezért repedések jelennek meg rajta, melyeken keresztül újra felgyorsul az oxidáció. A kristályos szerkezetű felületi hártya folyékony fémrel érintkező oldalát az olvadék jól nedvesíti, azzal tökéletes atomi kapcsolatban van, így atomról-atomra, vastagabb oxidhárttyák, illetve oxidszemcsék is kialakulhatnak [3][6][8].

A levegő oxigénjével (1), valamint páratartalmával (2) történő alumínium-oxidok képződése a következő reakcióegyenletek szerint mehet végbe [3][8]:



Az oxidhárttyákat növekedési idejük és vastagságuk szerint csoportosíthatjuk (2. táblázat). Az új oxidhárttyák keletkezési ideje a másodperc tört része és akár néhány nanométer vastagságúak is lehetnek, ezért viszonylag hajlékonyak. Ezek az olvadék felületi turbulenciája,

illetve az öntés közbeni turbulens áramlás miatt a fémfürdő belsejébe keveredhetnek. Az úgynevezett „régí oxidhárták” vastagsága és szilárdsága nagyobb, így ridegebbek is. Olvadékba keveredésük történhet a betétanyag olvasztása, a folyékony fém áttöltése, továbbá az ötvözés, salakolás és kemecefalazat tisztítás során. Az olvadékban szuszpendált oxidhárták vastagságukhoz képest jellemzően nagy felülettel rendelkeznek, legnagyobb kiterjedésük akár néhány centiméter is lehet [6][9][10].

2. táblázat: Alumínium ötvözet olvadékokban előforduló oxidhárták csoportosítása [6]

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

Az ötvözet alkotói közül természetesen nem csak az alumínium képes reakcióba lépni a környezettel, hanem az olvadék egyes ötvözői és mikroötvözői is befolyásolhatják a végbemenő oxidációs folyamatokat. Ilyenek például a Na, Ca, Mg vagy Sr.

Egyik legfontosabb ötvöző a magnézium, mely jelentősen növeli az olvadék oxidációs hajlamát. Az Al-Si öntészeti ötvözetek magnézium tartalma legtöbb esetben kedvező tartományba esik az Al_2O_3 és MgO vegyületek spinell szerkezetű rácsának kialakulásához. A szakirodalom szerint ilyen spinell képződés 0,005 % és 2 % közötti Mg-tartalom esetén valósul meg, azonban más elemek jelenléte bizonyos mértékben befolyásolhatja a határértékeket. Ezen koncentrációtartomány alatt általában tisztán Al_2O_3 hárták, felette tisztán MgO hárták alakul ki az olvadék felületén [6][8].

Magnézium-oxid képződése a következő reakcióegyenletek szerint mehet végbe [8]:



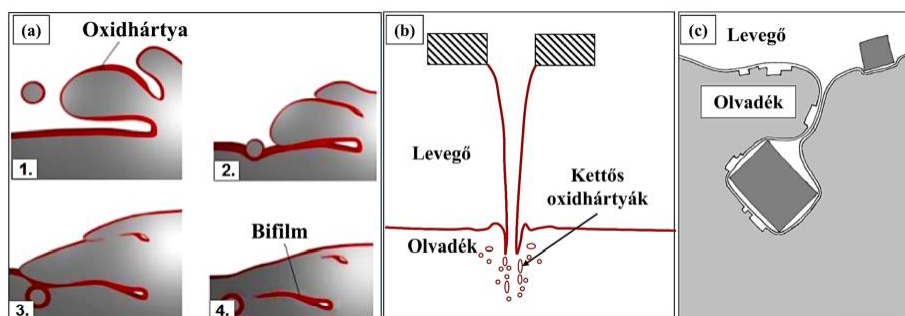
Az Al-Si öntészeti ötvözetek esetén legtöbb esetben eutektikum módosítást is alkalmaznak az öntvények szívóosságának javítása érdekében. Az eutektikum szilícium fázisainak módosítását általában stroncium mikroötvözéssel valósítják meg. A stroncium nagy reakciókészsége miatt szintén növeli az olvadék oxidációra való hajlamát, különböző összetételű oxidokat, továbbá intermetallikus vegyületfázisokat is képezhet [11][12][13].

A (2) és (4) egyenleteken látható, hogy az alumínium és magnézium vízpárával történő reakciója során H_2 gáz képződik. Ez az olvadékfelszín közelében H^+ atomokká disszociál, majd az oxidhártán keresztül az olvadékba diffundál és oldódik. A hidrogéntartalom növekedésének forrása lehet továbbá valamilyen tűzálló anyag, betétanyag, adalékanyag és egyéb eszközök nedvességtartalma vagy gáztüzelésű kemencék égőinek égésterméke [14][15][16].

Az alumínium olvadékban oldott hidrogénatomok és a fémfürdő feletti légkör páratartalmának disszociációjából származó hidrogénmolekulák kémiai egyensúlyban vannak egymással. Az oldott koncentrációt főként az olvadék atmoszférájában érvényes hidrogéngáz parciális nyomása határozza meg. A hőmérséklet növekedésével mind szilárd, mind olvadék állapotban nő a hidrogén oldhatósága, utóbbi esetben azonban jelentősen nagyobb. Ez azt is eredményezi, hogy kristályosodás során a hidrogénoldó képesség ugrásszerűen lecsökken, mely hidrogéngáz kiváláshoz vezethet [14][15][17].

2.1.2. Kettős oxidhárták képződése

Ipari körülmények között számos hatás éri a folyékony fémeket (2. ábra), ilyen például a betétanyag hozzáadása, a rotoros gáztalanítás, az olvadék áttöltése szállítóüstbe, illetve maga az öntési folyamat. Ezek a felületi oxidhárták felszakadását és olvadékba keveredését okozhatják, melynek eredményeként kettős oxidrétegből álló inhomogenitások, úgynevezett bifilmek jönnek létre. A bifilmek oxidrétegeinek eredetileg atmoszférával érintkező „száraz” oldalai az átlapolódás során levegőt képesek magukba zárni. A hárták további oxidációra majd nitridációra képesek a bezárt levegő hatására, amely az O_2 és N_2 tartalom csökkenése mellett a bifilmek vastagodását és elridegését okozza. Ezen folyamatokat gyorsíthatják a kettős oxidhárták felületén megjelenő repedések és pórusok [6][9][10][18][19][20][21][22].



2. ábra: Kettős oxidhárták képződési mechanizmusa [6][18][19][21]

a) felületi turbulens áramlás b) olvadék áttöltés c) betétanyag adagolás

Az olvadék felületi turbulens áramlása által bekevert kettős oxidhártákkal a gyakorlatban alkalmazott öntési technológiák során minden esetben számolni kell. Egy olvadék áttöltés vagy

csapolás során akár több millió új oxidhártya képződhet és kerülhet a fémfürdőbe, melyeket kis méretük és rétegeik vékonysága miatt rendkívül nehéz beazonosítani. Sokszor úgy is hivatkoznak rájuk, mint „láthatatlan hibajelenségek” [6][9][20].

Az alumínium-oxidok sűrűsége módosulattól, azaz kristályszerkezettől függően körülbelül $3,10 - 3,99 \text{ g/cm}^3$ lehet [23]. Az alumínium ötvözet olvadékok sűrűsége kémiai összetétel és hőmérséklet függvényében $2,33 - 2,43 \text{ g/cm}^3$ között alakulhat [24]. Az értékekből jól látható, hogy az oxidhárták sűrűsége meghaladja az olvadékét, azonban a bifilmek morfológiájának, a hárták porózus szerkezete által megkötött gázoknak, valamint a bezárt levegőnek köszönhetően, a legtöbb esetben elegendő felhajtóerővel rendelkeznek ahhoz, hogy az ülepedésük gátolva legyen, viszont nem elegendővel ahhoz, hogy a felszínre ússzanak. Ennek következtében a pihentetés, mint passzív olvadéktisztító módszer nem eredményez jelentősebb olvadéktisztító hatást a kettős oxidhárták szempontjából [9].

Manapság már bizonyos mértékben kontrollálható az olvadékban megjelenő bifilmek mérete és mennyisége is. Szimulációk futtatásával, valamint megfelelő ipari technológiák alkalmazásával optimalizálni tudjuk az öntési folyamatot és minimalizálni a felületi turbulens áramlásokat. Nitrogén gázzal végzett rotoros gáztalanítás alkalmazásával hatékonyan leredukálható az olvadék gáztartalma és nagyobb bifilmjeinek száma. Az optimális kezelési paraméterek beállításának hiányában, azonban nagymennyiségű apró, új oxid- és nitridhártya is megjelenhet a fémfürdőben [3][22][25][26].

2.1.3. Zárványok negatív hatásai

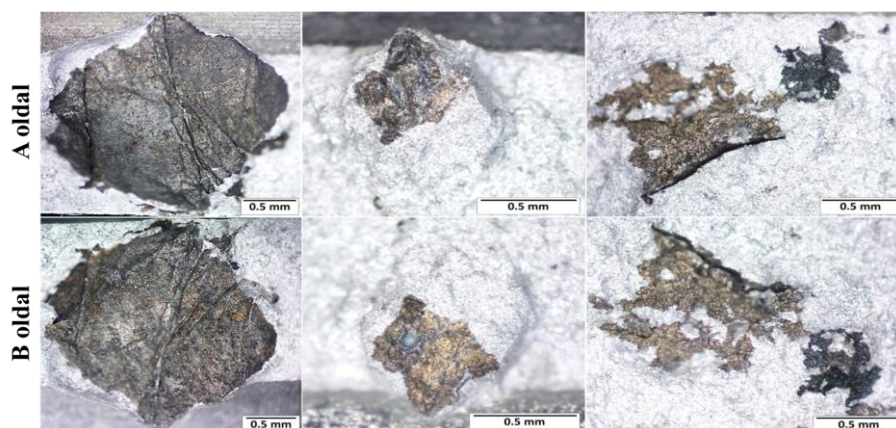
A korábbi fejezetekben taglalt zárványok jelenléte számos problémához vezethet, ugyanis a fémes alpmátrixban feszültséggyűjtő helyekként funkcionálnak, rontva ezzel az öntvények szilárdsági tulajdonságait, továbbá ronthatják a formakitöltő képességet, a táplálhatóságot, valamint az oldott gáztartalommal együtt aktív szerepük lehet az anyaghíányos helyek kialakulásában is [3][27][28][29].

Az öntvényekben jelenlévő zárványok, csökkentik az effektív teherviselő keresztmetszetet, amely jelentősen rontja a folyáshatár, a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás értékeit. A zárványtartalom növekedésével csökken az ötvözet kifáradási határa is, ugyanis a zárványok egyaránt hozzájárulnak a repedések kiindulásához és terjedéséhez [3][27][28][30].

Egyes nagykeménységű zárványok, mint a tűzállóanyag szemcsék vagy a korund oxidmódosulat csökkentik az öntvények megmunkálhatóságát, növelik a megmunkáló szerszám kopását és siettetik a tönkremenetelét [8][31].

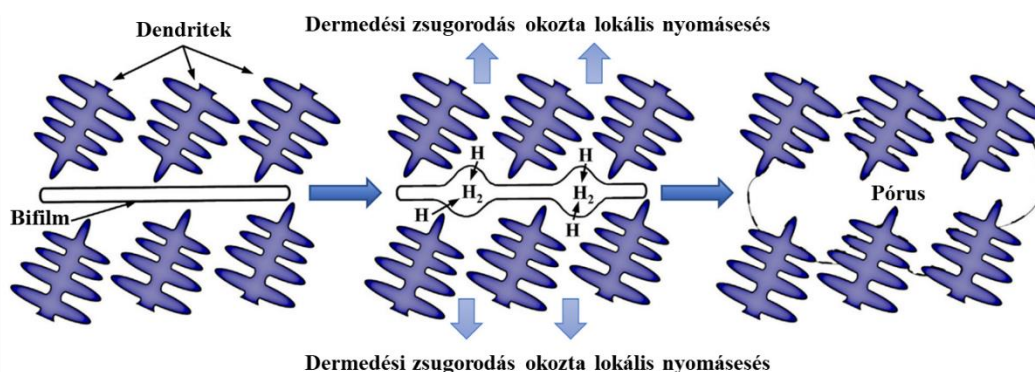
A fémfürdőben jelenlévő zárványok rontják az olvadék formakitöltő képességét, és akadályozzák a dendritközi táplálást, elősegítve ezzel a fogyási üregek kialakulását [8][32].

A kettős oxidhárták az öntészeti alumínium ötvözetek leggyakrabban előforduló zárványai. Gyakran megfigyelhetők szakítópálcák és K-kokillás próbák töretfelületein (3. ábra). A zárványok közül a bifilmek rontják legnagyobb mértékben a szilárdsági tulajdonságokat, továbbá az értékek jelentős szórását és ezáltal a mérések reprodukálhatóságának csökkenését okozzák [22][27][25][26][28][33][34].



3. ábra: K-kokillás próbák szomszédos töretfelületein található kettős oxidhárták [22]

Az alumínium ötvözet olvadékok kristályosodása során a kettős oxidhárták hozzájárulnak a pórusok képződéséhez, mely szintén a szilárdsági tulajdonságok romlásához vezet. A dermedés okozta lokális nyomásesés, a kristályosodás során bekövetkező ugrásszerű hidrogénoldó képesség csökkenés és ezáltal okozott hidrogéngáz kiválás együttes eredményeként a bifilmek kitágulnak és dendritközi pórusok alakulnak ki belőlük (4. ábra). Ez tulajdonképpen azt jelenti, hogy a pórusok csíráképződés nélkül, a bifilmek növekedése által képződnek az öntvényekben. Egyes kutatók szerint pórusképződés csakis kettős oxidhárták jelenlétében mehet végbe, ez az úgynevezett „Bifilm-elmélet” [3][22][25][35][36].



4. ábra: Kettős oxidhárták okozta pórusképződés illusztrációja [22]

2.2. Alumínium ötvözetek szemcsefinomítása

Az öntészeti Al-Si ötvözetek szövetszerkezetének legfontosabb alkotói a dendritesen kristályosodó α -Al fázis, illetve a dendritek közötti teret kitöltő Al-Si eutektikum. A gyakorlatban alkalmazott ötvözetek természetesen sok más ötvözőelemet és szennyezőanyagot is tartalmaznak, így számos további fázis is megjelenhet a fémes alpmátrixban, melyek nagy mértékben befolyásolhatják a kész öntvények tulajdonságait. Az olvadék dermedése során az egyik legfontosabb tényező az anyag szemcseszerkezetét adó primér alumínium fázis kristályosodása, mely alapvetően határozza meg az öntvények mechanikai tulajdonságait. A nem kívánatos zárványok, mint például oxidok vagy rideg intermetallikus vegyületek, továbbá a porozitás is a szemcsék között halmozódik fel, nagymértékben elősegítve ezzel az esetleges repedésterjedést. A finom ekviaxiális szemcseszerkezet egyenletesebbé teszi a másodlagos fázisok és a porozitás eloszlását, így javítja a fárasztó igénybevétellel szembeni ellenállóságot. A fázishatárok megnövekedett mennyisége fokozza a folyáshatárt és a szívósságot. Szemcsefinomítás alkalmazásával javítható továbbá a táplálhatóság, az önthetőségi tulajdonságok és csökken a melegrepedés érzékenység [37][38][39][40].

A kristálycsírák képződése történhet homogén és heterogén úton. Homogén csíráképződés csak az olvadék jelentős túlhűlése mellett következhet be, ez esetben a kristálycsíra tisztán a kristályosodó anyag atomjait tartalmazza és kizárólag olvadék veszi körül a keletkezésekor. Heterogén csíráképződés során a kristályosodás valamilyen idegen fázis felületén, például az olvadékban szuszpendált szilárd szemcséken, hártványon, vagy a formafal felületén indul meg, jelentősen kisebb túlhűléssel [38][41][42].

Az öntödei gyakorlatban szinte minden esetben heterogén csíráképződés valósul meg, azonban a primér alumínium fázis kristályosodásának tudatos szabályozása érdekében számos további technológiát alkalmaznak. Ilyen például a szemcsefinomító előötvözetek és sókeverékek adagolása (kémiai szemcsefinomítás), a lehülési sebesség növelése (termikus szemcsefinomítás), valamint a félszilárd állapotban alkalmazott ultrahangos módszerek, mechanikus és elektromágneses keverés. Az öntészeti ötvözetek szemcsefinomításának pontos mechanizmusa napjainkban is aktívan kutatott tématerület. Számos elmélet látott napvilágot, azonban a szakmai közösségekben máig nincs konszenzus ez ügyben [43][44].

2.2.1. Oldott elemek szerepe

Az alumínium ötvözetek hatékony szemcsefinomítása érdekében a potenciális heterogén csíráképző szubsztrátok mellett egyéb, olvadékban oldott elemekre is szükség van, melyek a kristályosodási fronton felhalmozódva akadályozzák a szilárd fázis növekedését, valamint összetételi túlhűlést biztosítva elősegítik az újabb csírák képződését [43][44].

Az egyes oldott elemek csíranövekedést korlátozó hatásának jellemzésére bevezették a növekedés korlátozási tényezőt (Q [K]), mely fordítottan arányos a szilárd fázis növekedésének sebességével és így az átlagos szemcsemérettel. A tényező kiszámítása (5) a jellemző ötvözők figyelembevételével, az egyensúlyi fázisdiagram likviduszgörbéjének meredeksége (m_i [K/%]), az egyensúlyi megoszlási hányados (k_i [-]) és az oldott ötvözőelemek koncentrációja (C_i [%]) függvényében lehetséges, az alábbi módon [43][45]:

$$Q = \sum m_i(k_i - 1)C_i \quad (5)$$

Az összetételi túlhűlés (ΔT_{cs} [K]) növekedésével szintén csökken az átlagos szemcseméret. Ennek jellemzésére bevezették az összetételi túlhűlési paramétert (P [K]), mely kiszámítása (6) a növekedés korlátozási tényezőhöz hasonlóan lehetséges, az alábbi módon [43][45]:

$$P = \sum \frac{Q_i}{k_i} = \sum \frac{m_i(k_i-1)C_i}{k_i} \quad (6)$$

Az alumínium ötvözetekben oldott elemek jelentősen eltérő hatással lehetnek a csíranövekedésre és így a kialakult szemcseszerkezetre is. Az egyes ötvözőelemekre jellemző m_i , k_i , és $m_i(k_i-1)$ értékeket a 3. táblázat tartalmazza, melyen jól látható, hogy az alumíniummal peritektikumot képező elemek különösen jól teljesítenek, főleg a titán [43][44][45].

3. táblázat: Alumínium ötvözetekben oldott elemek jellemző értékei [45]

Ötvözőelem	Reakció	Oldhatóság	k_i	m_i	$m_i(k_i-1)$
Si	eutektikus	~12,60 m/m%	0,11	-6,6	5,9
Mg	eutektikus	~3,40 m/m%	0,51	-6,2	3,0
Cu	eutektikus	~33,20 m/m%	0,17	-3,4	2,8
Fe	eutektikus	~1,80 m/m%	0,02	-3,0	2,9
Mn	eutektikus	~1,90 m/m%	0,94	-1,6	0,1
Ti	peritektikus	~0,15 m/m%	9,0	30,7	245,6
V	peritektikus	~0,10 m/m%	4,0	10,0	30,0
Zr	peritektikus	~0,11 m/m%	2,5	4,5	6,8
Cr	peritektikus	~0,40 m/m%	2,0	3,5	3,5

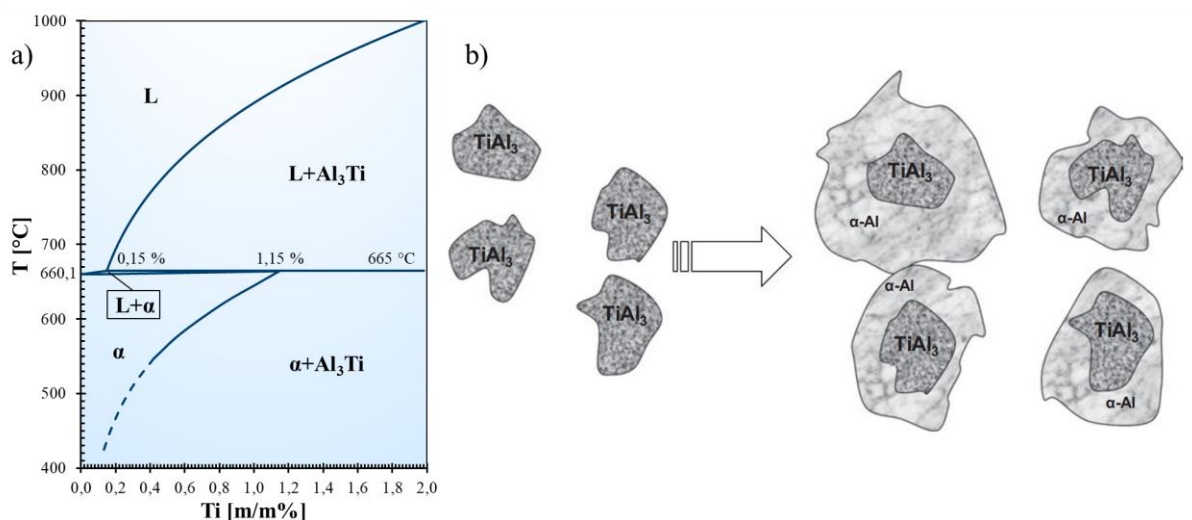
2.2.2. Csíráképző szemcse elmélet

A csíráképző szemcse vagy másnéven karbid-borid elmélet teljes mértékben a heterogén csíráképződésen alapul. A csíranövekedés az előötvözet formájában olvadékba juttatott karbid és borid fázisok felületén indul meg. A kialakult szemcseszerkezetet főként a csíráképzők adagolásának mennyisége határozza meg, ugyanis minél több helyen tud megindulni a kristályosodás, annál kisebb lesz az átlagos szemcseméret. Az elmélet nem foglalkozik az olvadék összetételével és egyéb hatásokkal, azonban több kutatás is azt bizonyítja, hogy ötvözetlen alumínium esetén a karbid és borid szemcsék kevésbé hatékonyak [44].

2.2.3. Peritektikus elmélet

A peritektikus reakción alapuló szemcsefinomítás elmélete elsősorban az Al-Ti előötvözetek szemcsefinomítási mechanizmusára ad magyarázatot. Az olvadékban jelenlévő Al_3Ti szilárd szemcsék felületén az Al-Ti rendszer peritektikus hőmérséklete (665°C) alatti hőmérsékleten peritektikus reakcióban α szilárdoldat képződik (5. ábra). Ez a jelenség egyensúlyi körülmények között csak 0,15 m/m% titántartalom felett jelentkezhet. Más felvetések szerint a bór jelenléte csökkenti a peritektikus koncentrációt, így a szemcsefinomítás 1500 ppm titántartalom alatt is hatásos lehet, ezt azonban cáfolják a termodinamikai számítások [39][43][44][46].

Egy eltérő magyarázat szerint a Al_3Ti fázisok olvadékba juttatását követően megindul a szemcsék oldódása, mely a közvetlen környezetükben titándúsuláshoz vezet. Ez a folyamat lehetővé teszi a peritektikus reakción alapuló szemcsefinomítás lejátszódását, akár alacsony oldott titánt tartalmazó olvadékok esetén is [43][46].

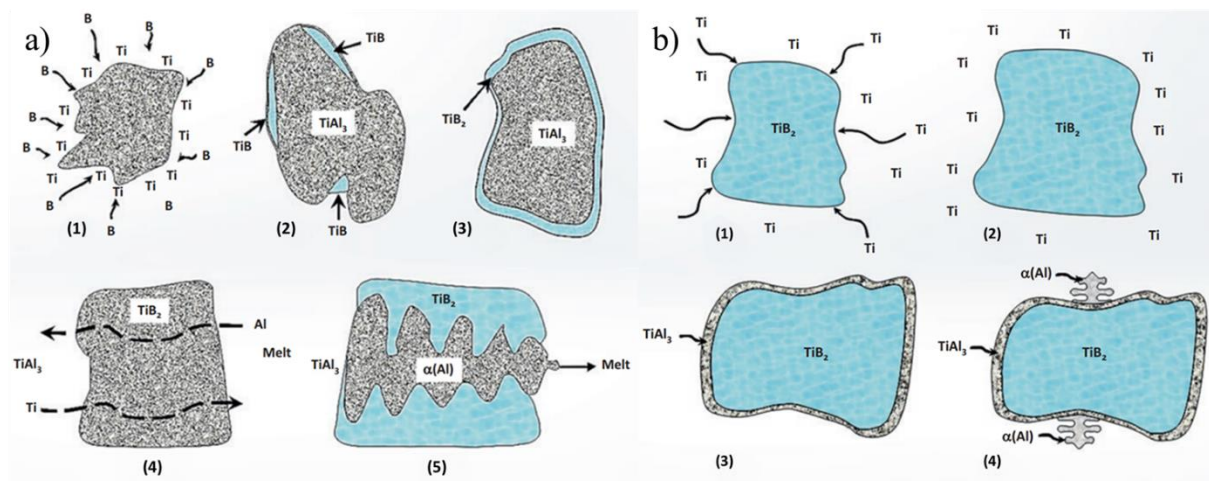


5. ábra: a) Al-Ti kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram részlete [39]

b) Peritektikus elmélet sematikus rajza [43]

2.2.4. Peritektikus váz elmélet

Az elmélet az Al-Ti-B előötvözetek szemcsefinomítási mechanizmusát igyekszik megmagyarázni. A hosszú hőntartási idő és az ismételt újraolvasztások megszüntetik a Al_3Ti szemcsék finomító hatását, azonban az elmélet szerint, börtartalmú előötvözetek alkalmazásával, valamint keveréssel ez a folyamat visszafordítható. A jelenség lényege, hogy bór jelenlétében az olvadékba juttatott Al_3Ti szemcsék körül TiB_2 váz képződik (6.a ábra), mely lassítja a szemcsék beoldódását, meghosszabbítva ezzel az aktív szemcsefinomító fázisok lecsengési idejét. A szilárd vázon keresztüli diffúzió során a titán atomok kifelé, míg az alumínium atomok a szemcse belsejébe áramolnak. Ennek következtében a vázon belül egy peritektikus koncentráció feletti olvadékfázis alakulhat ki, melyből a lehűlés során csíra képződik [43][44].



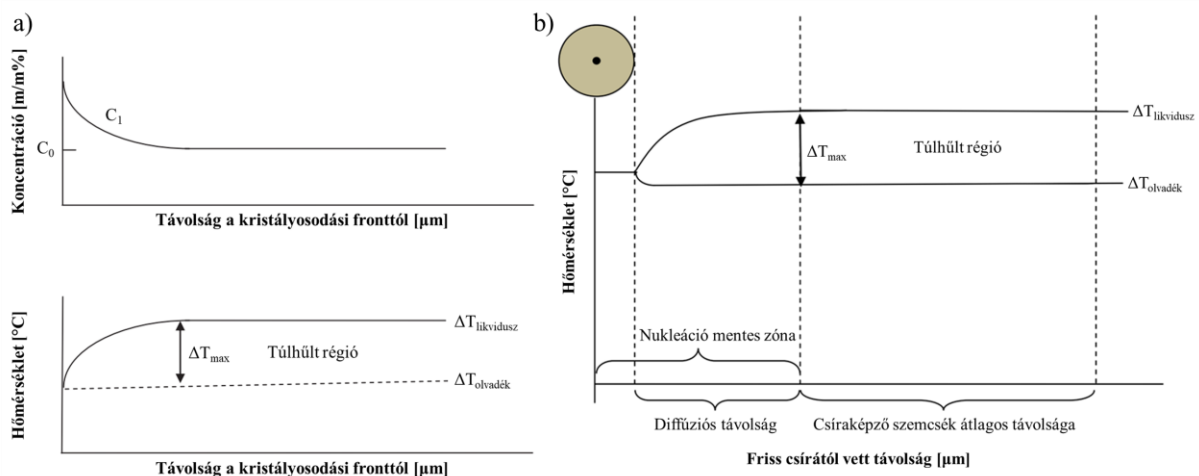
6. ábra: a) Peritektikus váz elmélet sematikus rajza
b) Duplex nukleációs elmélet sematikus rajza [43]

2.2.5. Duplex nukleációs elmélet

Az elmélet szerint a titán-diboriddal történő kezelés során a TiB_2 szemcsék közelében az olvadékban oldott titán dúsulni kezd. Amikor a dúsult olvadékrétegben a titánkoncentráció eléri a 0,15 m/m%-ot, akkor egy szilárd Al_3Ti réteg képződik a szemcsék felületén, mely heterogén csíráképződés szempontjából kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkezik, mint maguk a TiB_2 szemcsék (6.b ábra). A továbbiakban a primér alumínium fázis kristályosodása peritektikus reakció szerint megy végbe. A folyamatról elmondható, hogy a gyakorlati tapasztalatokkal összhangban, igényli az olvadékban jelenlévő oldott titántartalmat, azonban nem veszi figyelembe az egyéb komponensek hatását [43][44].

2.2.6. Interdependencia modell

Az interdependencia modell a növekedés korlátozási tényező mellett már figyelembe veszi a csíráképzők eloszlását és hatékonyságát (méret és határfelületi energia alapján) is. Mindezek ellenére inkább izotermikus modellezésre alkalmas, mint sem a valós lehűlési körülmények jellemzésére. Az öntészeti gyakorlatban a csíráképződés kezdete általában a formafal közelében fellépő túlhűlés következménye, további csírák pedig az öntvény belseje felé, a hőmérséklet gradiens irányába alakulnak ki. A kristályosodási front közvetlen közelében bekövetkezik az egyes oldott elemek dúsulása (7.a ábra), melynek következtében lokálisan lecsökken az egyensúlyi likvidusz hőmérséklet, és ezáltal a túlhűlés mértéke, vagyis csökken a csíráképződés és növekedés hajtóereje is. Nukleáció mentes zónának hívják azt a kristályosodási frontot követő térrészt, amelyben még túl alacsony a túlhűlés mértéke az újabb kristálycsírák növekedéséhez. A nukleáció mentes zóna addig tart, amíg a dúsulás hatása érvényesül, tehát amíg a likvidusz hőmérséklet értéke újra el nem éri az eredetit. A túlhűlés mértéke ezt követően a legnagyobb (7.a ábra), mivel az olvadék hőmérséklete az öntvény belső térfogata felé nő, a likvidusz hőmérséklet viszont azonos marad [45][47][48][49].



7. ábra: a) Kristályosodási front közelében fellépő hőmérséklet és koncentráció viszonyok

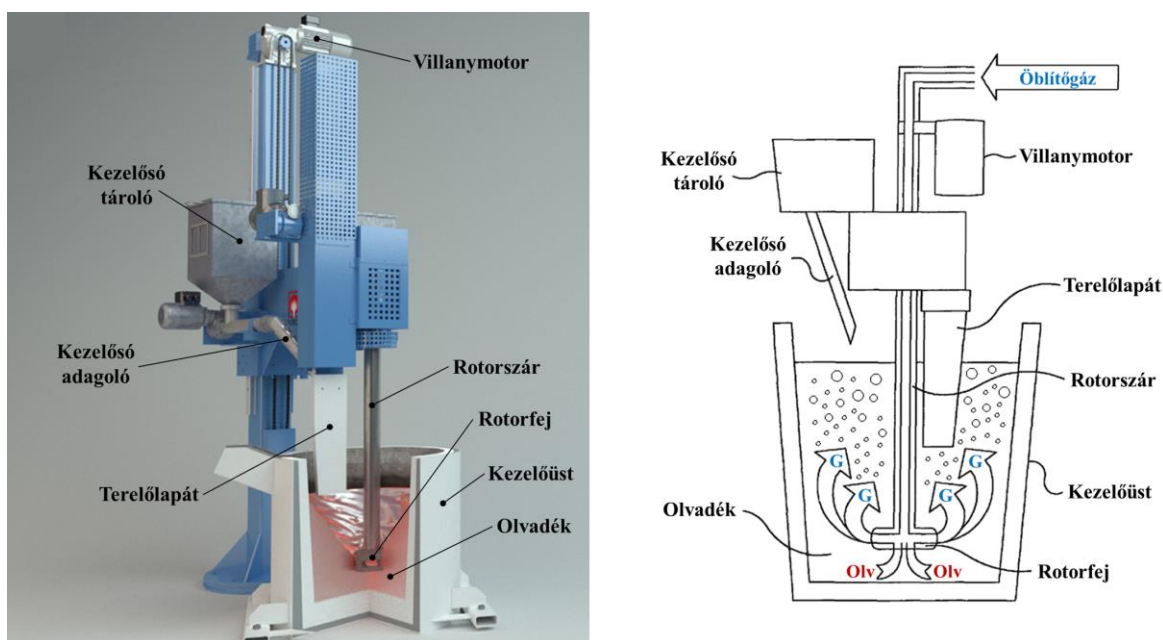
b) Kristályosodási front friss csírája közelében fellépő hőmérséklet viszonyok [48]

A kristályosodási front előtti túlhűlt régióban a legpotensebb csíráképző kezd növekedésbe, a többi nem hasznosul. Az interdependencia elmélet alapján megkaphatjuk a várható átlagos szemcseméretet a nukleáció mentes zóna és a csíráképző szemcsék közötti átlagos távolság összegéből (7.b ábra). A finom ekviaxiális szövetszerkezet kialakulása érdekében kulcsfontosságú a nukleáció mentes zóna oldott elemek általi kontrollálása, valamint a megfelelő mennyiségű és méreteloszlású csíráképző helyek biztosítása [45][47][48][49].

2.3. Alumínium ötvözetek olvadékezelése

A könnyűfém öntészetben manapság legelterjedtebb olvadékezelési technológia az öblítőgáz átbuborékolatással végzett rotoros gáztalanítás (8. ábra), mellyel a fémfűrdőben szuszpendált zárványok mennyisége és az oldott hidrogéntartalom egyaránt lecsökkenthető. Más öblítőgázos eljárásokkal, mint például a lándzsával vagy porózus dugóval végzett kezelésekkal szemben a rotoros gáztalanítás előnye, hogy a létrejövő gázbuborékok mérete jóval kisebb és jelentősen tovább tartózkodnak a fémfűrdőben [50][51][52].

Az eljárás során egy általában grafitból készült forgó rotoron keresztül (8. ábra) inert (Ar), vagy kvázi inert (N_2) öblítőgázt juttatnak az olvadékba, ahol az oldott hidrogénatomok a kialakult buborékokba diffundálva hidrogéngázként válnak ki. A forgó rotor okozta turbulens olvadékáramlás elősegíti a zárványkaszterek kialakulását és ezáltal a gyorsabb ülepedést, továbbá a felszálló öblítőgáz buborékok felületén a különböző zárványszemcsék megtapadhatnak, az oxidhártyák pedig fennakadhatnak. A fémfűrdő felületét elérve a buborékokban jelenlévő öblítőgáz és hidrogéngáz keverék a légtérbe távozik, a felszínre úsztatott zárványok pedig a salakréteggel együtt könnyen eltávolíthatóak. A rotoros gáztalanítást gyakran kombinálják sókezeléssel, ami még hatékonyabb olvadéktisztítást biztosít, továbbá szemcsefinomítást is lehetővé tesz [6][37][50][51][52][53].



8. ábra: Sókezelésre alkalmas rotoros gáztalanító berendezés részei és kezelés közben kialakuló áramlási viszonyok a rotorfej közelében [37][54][55]

A rotoros gáztalanítási eljárás nehézsége, hogy csak optimális technológiai paraméterek beállítása mellett igazán hatékony, ennek hiányában az olvadékminőség a kezelést követően akár rosszabb is lehet a kezdetinél. A zárványok eltávolításának hatékonyságát erősen befolyásolja az öblítőgáz típusa, a buborékok mérete és térbeli eloszlása, az alkalmazott kezelő típusa, a zárványok egymással történő ütközésének valószínűsége, a zárványok és a buborékok között kialakuló kapcsolat, valamint a gáztalanítás hossza és az olvadékhőmérséklet. Mindemellett az is fontos, hogy ne valósulhasson meg a zárványok salakrétegből való visszakeveredése, melyet a rotor fordulatszámának és az öblítőgáz térfogatáramának megfelelő szabályozásával lehet elkerülni [25][26][51][53][56][57].

2.3.1. Olvadéktisztító sókeverékek

Az olvadékkezelő sókeverékek szobahőmérsékleten szilárd, általában granulátum, por vagy tableta formában elérhető, főként szervesetlen vegyületeket tartalmazó öntödei segédanyagok. Többnyire klorid és fluorid sók keverékéből, illetve különböző adalékanyagokból állnak, melyek mindegyike más és más hatással van a kezelősók tulajdonságaira és ezáltal a felhasználásuk céljára. A fő összetevők általánosan négy csoportba sorolhatóak, úgymint kloridok, fluoridok, oxidoldó és oxidáló vegyületek [5][58][59].

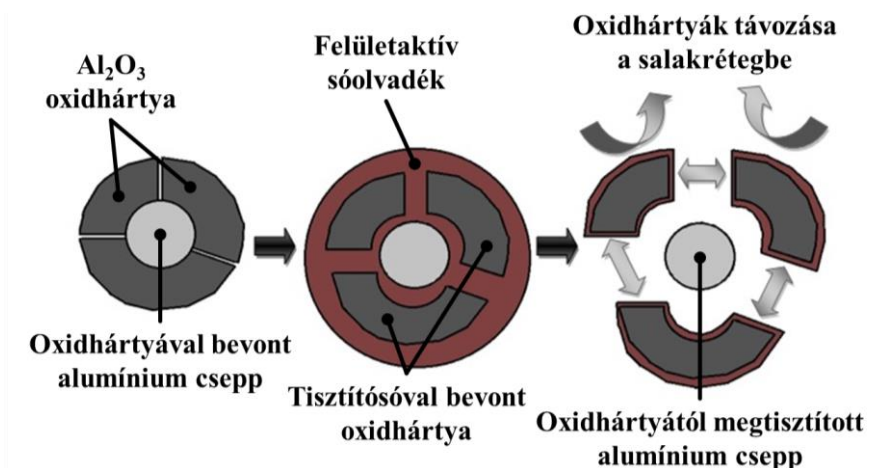
A kloridokat (például NaCl, KCl, CaCl₂, AlCl₃, MgCl₂, BaCl₂, LiCl) főként a sókeverékek folyósítására alkalmazzák, ugyanis fontos, hogy a kezelési hőmérsékleten kis viszkozitású sóolvadék jöjjön létre. Ehhez szükséges továbbá az alacsony olvadáspont is, mivel folyadék állapotban a hőmérséklet növekedésével csökken a viszkozitás. A kloridok olvadáspontja széles határok között változhat, viszont előnyös tulajdonságuk, hogy alacsony olvadáspontú eutektikumokat képeznek egymással. Mindezek mellett az adalékanyagok hordozóiként is szolgálhatnak, egyéb pozitív hatásaik azonban elhanyagolhatóak [5][58][59].

A fluoridokat (például NaF, KF, CaF₂, AlF₃, MgF₂, BaF₂, LiF, Na₂SiF₆, K₂SiF₆) elsősorban felületaktív tulajdonságaik miatt alkalmazzák, csökkentve ezzel a sóolvadék és a zárványok közötti határfelületi energiát. Jelenlétüknek köszönhetően a sóolvadék megfelelően nedvesíti az oxidzárványokat és sűrűségkülönbség következtében a felszínre úsztatja azokat. Fontos hatás továbbá, hogy az alkáli fluorid vegyületek kis mértékben ugyan, de oldják az oxidhártyákat, így a bezáródott hasznos alumínium cseppek is visszajuttathatóak a fémfürdőbe (9. ábra). Hátrányuk azonban, hogy magas olvadáspontjuk miatt növelik a sóolvadék viszkozitását, ezért csak korlátozott mennyiségben alkalmazhatóak [5][58][59].

Az oxidoldó vegyületek, mint például nátrium-kriolit (Na₃AlF₆), bórax (Na₂B₄O₇) vagy kálium-borát (K₂B₂O₄) jelentősége, hogy kémiai reakció útján oldják és felbontják az

oxidzárványokat. Ez a folyamat lehetővé teszi az oxidhártyák által körülzárt alumínium cseppek egyesülését és visszajutását az olvadékba (9. ábra), így csökkenthető a salakréteg fémtartalma és növelhető a fémkihozatal [5][58][59].

Az oxidáló vegyületek többnyire nitrátok (NaNO_3 , KNO_3), szulfátok (Na_2SO_4 , K_2SO_4) vagy karbonátok (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3), melyek exoterm reakcióba lépnek az olvadékkal, majd az így felszabadult hőmennyiség elősegíti az oxidoldó folyamatokat, az oxidhártyák felszakadását (9. ábra) és megkönnyíti a határfelületi reakciók végbemenetelét [5][58][59].



9. ábra: Sóolvadék és oxidhártyával bevont fémolvadék cseppek kölcsönhatása [37][60]

A kezelősók hatása a kémiai összetétel mellett függ továbbá a morfológiától, az adagolási mennyiségtől és technikától, a kezelés időtartamától és az olvadékhőmérséklettől. Alkalmazásuknak számos célja lehet, mint például a nemfémes zárványtartalom csökkentése, szennyezőelemek eltávolítása, a salakréteg fémtartalmának csökkentése, fémfürdő környezettől való elszigetelése, kemence falazat tisztítása, olvadék ötvözése és mikroötvözése, továbbá szemcsefinomítás vagy eutektikum módosítás is [5][61][58][59].

A kezelősókat csoportosíthatjuk funkciójuk szerint. A tisztítósók elsődleges célja az olvadék zárványtartalmának csökkentése, mely a fluoridoknak köszönhetően határfelületi reakciók útján valósul meg. Esetükben elengedhetetlen az alacsony olvadáspont és viszkozitás, ezért legnagyobb mennyiségben kloridokat tartalmaznak. Mindezek mellett az oxidáló vegyületek jelenléte növeli olvadéktisztítás hatékonyságát [5][61][58][59].

A salakoló sók lényege, hogy a salakréteg fémtartalmával és oxidjaival reagálva, hőfejlődés mellett elősegíti a hasznos fémcseppek visszanyerését (9. ábra) és az oxidzárványok agglomerációját. Megfelelő alkalmazásuk esetén könnyen eltávolítható, sötét, porszerű és kis fémtartalmú salak képződik. Összetételük a tisztítósókhoz hasonló, azonban nagyobb mennyiségben tartalmaznak oxidálószerket és fluoridokat [5][61][58][59].

A takarósók a fémfürdő felszínén sóolvadék réteget képeznek, ezáltal fizikai úton gátolják meg a fémolvadék és környezete között végbemenő folyamatokat. Megakadályozzák elsősorban a fémfürdő oxidációját és a hidrogéngáz felvételét [58].

A raffináló sók a kezelési hőmérsékleten bomló vegyületeket tartalmaznak, melyek reakcióba lépnek az olvadék fémes szennyezőelemeivel. Az így keletkező termékek a sűrűségkülönbség következtében a felszíni salakrétegbe úsznak [58].

A falazat tisztító sók használatára az olvasztó vagy hőtartó kemencék falazatán, az olvadékfelszín közelében kialakuló zárványfeltapadások eltávolítása, illetve kialakulásuk megelőzése [58].

Sókeverékek alkalmazása esetén legelterjedtebb módszer a gépi sóadagolással végzett rotoros gáztalanítás. Erre alkalmas berendezés a 8. ábrán látható, valamint az eljárás lépéseit a 10. ábra mutatja be. A kezelősók hatékonyságának növelése érdekében fontos, hogy minél nagyobb felületen érintkezzenek a fémolvadékkal, ezért hatalmas előny, hogy a rotorfej forgása által előidézett áramlások, valamint az öblítőgáz átbuborékoltatása lehetővé teszi a sóolvadék cseppek minél finomabb és homogénebb eloszlását [5][50][51][52].



10. ábra: Gépi sóadagolással végzett rotoros gáztalanító olvadékkezelés lépései [62]

Az olvadékkezelési folyamat első lépése a tölcsérképzés. A rotor a fémfürdőbe merülve, viszonylag nagy fordulatszámon forogni kezd, melynek köszönhetően egy olvadéktölcsér, vagy másnéven vortex alakul ki. Ezt követően történik a sókeverék olvadéktölcsérbe adagolása egy csigás adagolórendszer segítségével, az előre beállított adagolási idő szerint. A kialakult áramlásoknak köszönhetően a megolvadt sóvegyületek a fürdő egész térfogatában szétszórva fejtik ki hatásukat. A kezelés utolsó lépéseként kerül sor a gáztalanítási fázisra. Ehhez a terelőlapát olvadékba merülése mellett a rotor fordulatszámát közel a felére csökkentik, megszüntetve ezzel a vortexet. Az inert vagy kvázi inert gáz átbuborékoltatása segítségével a tisztító sók és a buborékok által megkötött zárványok az olvadékfelszínre úsznak. Az öblítőgáz, illetve a fémfürdőből felvett hidrogéntartalom a légkörbe távozik. A kezelést követően a rotorszárat és a lapátot kiemelik, az összegyűlt salakréteget pedig könnyedén eltávolítják a felszínről, majd általában pihentetik az olvadékot [52][62][63][64].

2.3.2. Szemcsefinomító sókeverékek

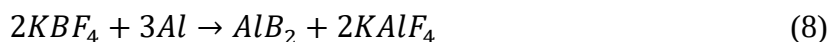
A korábbi fejezetekben már ismertetett kezelősók alkalmazása során az ötvözet olvadék kémiai összetétele jelentősen megváltozhat. Egyes sókeverékeket ötvözésre, mikroötvözésre is használnak, ezáltal titán, bór vagy cirkon hozzáadásával akár szemcsefinomításra is alkalmasak lehetnek. Ilyen célú keverékek gyakori összetevői például a kálium-titán-hexafluorid (K_2TiF_6), a kálium-bór-tetrafluorid (KBF_4), a kálium-cirkónium-hexafluorid (K_2ZrF_6) vagy a cirkónium-tetraklorid ($ZrCl_4$) vegyületek [37][65][66].

A sókeverékekkel történő szemcsefinomítás lényege, hogy az olvadékhoz adagolást követően, a nukleáns hatású mikroötvözőket tartalmazó sókomponensek a hő hatására bomlanak. Az így felszabaduló elemekből az aktív szemcsefinomító fázisok in-situ keletkezhetnek az olvadékban. A példaként említett hordozó vegyületek bomlása, valamint az új fázisok képződése az alábbi reakcióegyenletek szerint mehetnek végbe [37][65][66]:

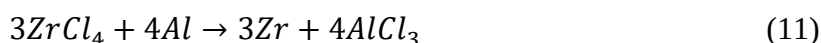
A kálium-titán-hexafluorid bomlását követően Al_3Ti képződik az olvadékból:



A kálium-bór-tetrafluorid bomlását követően AlB_2 képződik, mely a Al_3Ti fázisokkal, illetve az olvadék oldott titántartalmával reagálva TiB_2 fázisokat képezhet:



A cirkónium-tetraklorid bomlását követően cirkónium, majd pedig Al_3Zr képződik az olvadékból, mely további reakció útján az AlB_2 -dal ZrB_2 -ot alkothat:



A kereskedelmi forgalomban elérhető különböző sókeverékek, az említett vegyületeken kívül természetesen még számtalan adalékanyagot tartalmazhatnak, melyek más-más reakciók lejátszódása révén vesznek részt az alumínium ötvözetek szemcsefinomításában [65][66][67].

2.3.3. Szemcsefinomító Al-5%Ti-1%B előötvözet

A szemcsefinomítás céljából adagolt titán és bór mikroötvözőket kezdetben szinte kizárólag sókeverékek formájában adagolták az olvadékhoz, majd később széleskörben elterjedt az előötvözetekként való alkalmazásuk. Ennek elsődleges oka, hogy felhasználásuk fémtisztasági és termékminőségi szempontokból is hatékonyabbnak bizonyult az akkori sókeverékekénél.

Manapság azonban a folyamatos fejlesztések és a kereskedelmi forgalomban sorra megjelenő újabb és hatékonyabb sókeverékek alkalmazása ismét kezd előtérbe kerülni [68][69].

Az öntészeti gyakorlatban leggyakrabban alkalmazott szemcsefinomító célú előötvözet a pálcá formájában kapható Al-5%Ti-1%B előötvözet. Összetétele szerint oldott titánt, illetve TiB_2 és Al_3Ti fázisokat tartalmaz hatóanyagként. A TiB_2 vegyülethez szükséges titán és bór tömegaránya 2,2 : 1 ($M_{\text{Ti}} = 47,87 \text{ g/mol}$; $M_{\text{B}} = 10,81 \text{ g/mol}$). Ehhez képest az elemek 5 : 1 tömegarányban vannak jelen az előötvözetben, vagyis a titántartalom több mint kétszerese a vegyülethez szükségesnek. Ez a többlet titánmennyiség $\alpha\text{-Al}$ szilárdoldatban jelenik meg az oldhatósági határértékig (egyensúlyi körülmények között körülbelül 0,15 m/m%), felette pedig Al_3Ti intermetallikus vegyületfázisokat alkot. A 11. ábrán egy Al-5%Ti-1%B előötvözetből készült mintacsiszolat szövetképének fénymikroszkópos felvételei láthatók [68][69].



11. ábra: Al-5%Ti-1%B előötvözet szövetképének fénymikroszkópos felvételei (saját képek)

A kezelőanyagokban jelenlévő aktív szemcsefinomító fázisok hátránya a lecsengési idejük, mellyel a gyakorlatban minden esetben számolni kell. Az előötvözet olvadékba adagolását követően szinte rögtön megindul a Al_3Ti szemcsék beoldódása, melyek így kevésbé tudják kifejteni finomító hatásukat. Ezzel szemben a TiB_2 szemcsék jelentős mértékben nem oldódnak, viszont hajlamosak az agglomerációra, illetve olvadékhoz viszonyított nagyobb sűrűségük miatt az ülepedésre, mely folyamatok szintén rontják a finomítás hatékonyságát [70][71][72].

Az öntészeti alumínium ötvözetek esetén sajnos már akár 2% szilíciumtartalom esetén is jelentkezhet a szemcsefinomító fázisokra gyakorolt úgynevezett mérgező hatás. A jelenség lényege, hogy a TiB_2 és Al_3Ti szemcséken adszorbeálódó szilícium torzítja a határfelületi rácsszerkezetet, így a kezdetben $\alpha\text{-Al}$ fázis kristályosodásának kedvező orientációs kapcsolat megváltozik, vagyis romlik a csíráképződési potenciál. Mérgező hatása által az olvadék szilíciumtartalma szintén befolyással van a lecsengési időre, mégpedig lerövidíti azt [73].

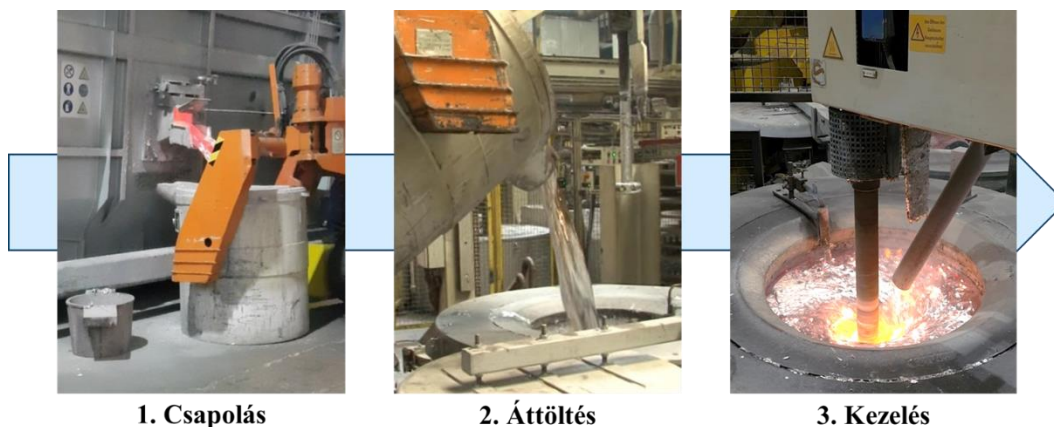
3. Vizsgálati körülmények és berendezések

Kutatómunkám során Al-7%Si-0,5%Cu-0,4%Mg ötvözet olvadék rotoros gáztalanítással egybekötött gépi sóadagolós kezelőeljárásainak olvadék- és öntvényminőségre gyakorolt hatásait hasonlítottam össze. A kapcsolódó kísérletekre üzemi körülmények között került sor a Nemak Győr Alumíniumöntöde Kft. gyáregységében. Az eredmények kiértékelése során figyelembe vettem az olvadék kémiai összetételének változását, vizsgáltam a kezelőanyagok olvadéktisztaságra és szemcsefinomságára, valamint az öntvények porozitási hajlamára és mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatását is.

Összesen négy kísérletet végeztem, melyek során Al-5%Ti-1%B szemcsefinomító előötvözetet és három különböző sókeveréket („A”, „B”, „C”) alkalmaztam az olvadékkezelések alatt. Minden kísérlet alkalmával öt adag, egyenként megközelítőleg 1-1 tonna tömegű folyékony fémét vizsgáltam. Az ötvözet olvadék előkészítésének különböző technológiai lépéseinél többféle próbatestet is vételeztem, valamint az öntvények szériagyártása során keletkezett késztermékekből is kiválasztásra kerültek darabok, melyeket további vizsgálatoknak vettem alá.

3.1. Kísérletek menete

Az öntéshez szükséges folyékony fém előkészítésének első lépése a szilárd betétanyag olvasztása, mely a Striko gyártmányú teknős-aknás olvasztókemencékben történik. Ezen kívül az üzembe beérkező alapanyag akár folyékony fém formában is kiszállításra kerülhet. Ezt általában szintén a Striko kemencékbe adagolják, de akár transzportüstök segítségével közvetlenül az öntőgép mellett található hőntartó kemencékbe is tölthetik. A teknős-aknás kemencéből a megolvasztott fém a kemence megbillentésével, a hőntartó tér öntőcsórén keresztül a fémszállító üstbe csapolják (12. ábra). Ezt követően a transzportüstöt targoncák segítségével a megfelelő öntőgéphez szállítják, ahol az olvadékot ellenállásfűtésű téglYES hőntartó kemencékbe töltik (12. ábra). A folyékony fém csapolása, majd hőntartó kemencékbe való áttöltése során erős turbulens áramlás lép fel, mely az olvadék habosodását és fokozott oxidációját eredményezi. Ennek következtében a fémfürdő felszínén egy úgynevezett felzékrtég alakul ki, amit rögtön el is távolítanak egy salakoló kanállal. Ez után, de még az olvadékkezelés megkezdése előtt történik az Al-Si eutektikum módosításában résztvevő, aktív stronciumtartalom növelése. Ennek érdekében általában egy vagy két darab egyméteres hosszúságú Al-10%Sr előötvözet pálcát adagolnak az olvadékhoz.



12. ábra: Ötvözet olvadék előkészítésének technológiai lépései (saját képek)

Az olvadékkezelés folyamata teljesen automatizált, így a rotoros gáztalanítást és a kezelőso adagolást (12. ábra) is egy programozható logikai vezérlőegység (PLC) végzi az előre beállított értékek szerint. A kezelési paraméterek minden kísérlet során azonosak voltak (4. táblázat). A tölcserképzés és sóadagolás három részre tagolódik, az előtölcser képzés időtartama 5 másodperc, ez után jön a sóadagolás, mely minden esetben azonos mennyiségben, de eltérő idők alatt történt (5. táblázat), majd végül az utótölcser időtartama 20 másodperc volt. Ezt követően a terelőlapát leengedése mellett a rotor fordulatszám is lecsökkent, percenként 490-ről 380-ra. A gáztalanítás során az alkalmazott öblítógáz kvázi inert, N_2 gáz volt, melynek térfogatárama 18 - 22 liter percenként, nyomása pedig 4 - 6 bar volt. A gáztalanítás időtartama általánosan kilenc perc volt, ezt követően a rotor és a lapát kiemelkedett a fémfürdőből és megtörtént a salakréteg eltávolítása.

4. táblázat: Kísérletek során alkalmazott olvadékkezelés paraméterei

Tölcserképzés				Gáztalanítás				
Előtölcser	Sóadagolás	Utótölcser	Rotor fordulatszám	Időtartam	Öblítógáz	Gázátfolyás	Gáznyomás	
5 s	800 ± 30 g	20 s	490 rpm	380 rpm	9 min	N_2	20 ± 2 l/min	5 ± 1 bar

Az 10-es számú Rotacast[®] öntőgép, melyen a kísérleteimet végeztem, összesen két ellenállásfűtésű téglyes hőtartó kemencével rendelkezik, így a hengerfejek öntése és a frissen áttöltött olvadék kezelése párhuzamosan tud zajlani. A nyers öntvényhez szükséges olvadékmennyiséget egy automatizált öntőkanál vételezi és juttatja a fémformába. Az öntőgép két állomásán egyszerre 1-1 kokilla van felhelyezve, így amíg az egyikben az olvadék kristályosodása zajlik, addig a másikon zavartalanul folyhat az öntés. A homokmagok behelyezését emberi erőforrás végzi, a kokillák zárása pedig automatizált. A kezelésen átesett

olvadékokat tartalmazó tégely akkor kerül beforgatásra, amikor az öntés során a másik hőntartó kemence kiürül, pontosabban a benne levő fémszint körülbelül 200 kg alá csökken. Az olvadékkezelés és a beforgatás közötti időben a fém pihentetése zajlik, mely átlagosan 30 perc. Ezt az időtartamot azonban több minden befolyásolhatja, például műszakváltás, karbantartás, illetve a nem betervezett meghibásodások. Üzemi előírások szerint a pihentetési idő maximum 120 perc lehet, amennyiben ez idő alatt a tégely nem ürül ki, úgy a kezelést meg kell ismételni. A kísérletek során a tégely beforgatása és kiürülése közötti öntési idő átlagosan 90 perc volt. A kiforgatást követően a transzportüstök segítségével frissen csapolt fémmel töltik újra a hőntartó kemencét, majd előlről kezdődik az olvadékkezelés.

5. táblázat: Olvadéktisztítás és szemcsefinomítás céljából alkalmazott segédanyagok

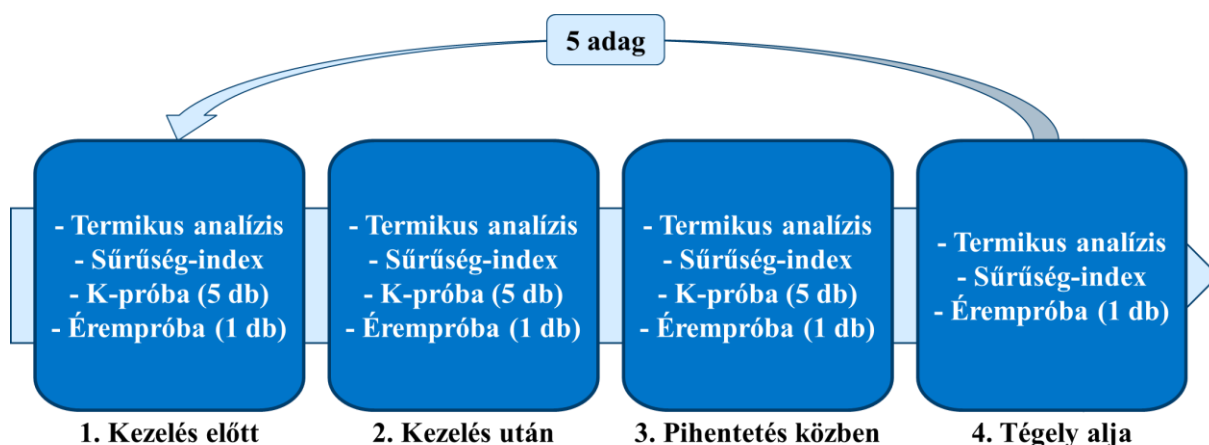
Kísérlet	Olvadéktisztító sókeverék	Szemcsefinomító segédanyag	Sóadagolás	
			Tömeg	Időtartam
A	„A” tisztítósó	-	800 ± 30 g	28 s
B	„B” tisztító és szemcsefinomító sókeverék		800 ± 30 g	43 s
C	„C” tisztító és szemcsefinomító sókeverék		800 ± 30 g	50 s
D	„A” tisztítósó	AlTi5B1 (14 pálca)	800 ± 30 g	28 s

Az elvégzett négy kísérlet során az 5. táblázatban feltüntetett segédanyagokat alkalmaztam. Az egyes kezelősók adagolási mennyiségének célértéke minden esetben 800 g volt, azonban a rotoros gáztalanító berendezésen elhelyezett csigás adagolórendszer pontatlanságából adódó eltérés akár 30 g is lehet. Az egyes sókeverékek különböző granulometria tulajdonságainak következtében az egységnyi idő alatt adagolt mennyiségük eltérhet. A sóadagolás időtartamát tapasztalati úton kell meghatározni még az olvadékkezelés megkezdése előtt. A kísérletek során beállított adagolási időket szintén az 5. táblázatban tüntettem fel.

Az általam vizsgált hengerfej esetén jelenleg az „A” olvadéktisztító sókeveréket használják az üzemi szériagyártásban, külön szemcsefinomító segédanyag hozzáadása nélkül. Az (A) kísérlet is ennek megfelelően ment végbe. A (B) és (C) kísérletek során a „B” illetve „C” jelű olvadéktisztító és szemcsefinomító sókeverékeket alkalmaztam. A (D) kísérlet szintén a szériagyártásban használatos „A” tisztítósó felhasználásával ment végbe, ezúttal azonban szemcsefinomító Al-5%Ti-1%B segédanyag hozzáadásával is kiegészülve. Minden adag esetén 14 darab körülbelül 200 g tömegű előötvözet palcát adagoltam a rotoros gáztalanítás közben, üzemi előírásnak megfelelően az eljárás vége előtti harmadik percben.

3.2. Mintavétel menete

Az olvadékvizsgálatok során végrehajtott mintavételezés minden esetben az ellenállásfűtésű téglYES hőntartó kemencéből történt a 13. ábra szerint. Kísérletenként 5 olvadékadagot (egyenként körülbelül 1 tonna fém) vizsgáltam. Az első mintavétel az olvadékciklus kezdeti lépését, a transzportüstből való áttöltést és felzértegeg eltávolítást követően történt. Az olvadékkezelés minden alkalommal a korábban leírtaknak megfelelően, a bemutatott paraméterek alkalmazásával ment végbe. A gáztalanítás során keletkezett salakréteg eltávolítását követően a második, majd az olvadék pihentetésének 15. percében a harmadik próbákat is leöntöttem. A termelés során, amikor a fémszint a beállított érték alá csökkent, a kemencét kiforgatták, ekkor a tégely alján visszamaradó, megközelítőleg 200 kg olvadékból megtörtént a negyedik, vagyis az adagonként utolsó mintavételezés. A vizsgálatok során a hőntartó kemencében mérhető olvadékhőmérséklet jelentősen nem változott, feljegyzéseim alapján végig 760 ± 10 °C között alakult.



13. ábra: Mintavételezés folyamata a hőntartó kemencéből

A kísérletek során minden mintavételnél termikus analízist végeztem, a primér alumínium fázis kristályosodási túlhűlésének megállapítása érdekében. Ezt követően a sűrűség-index meghatározásához szükséges mintákat öntöttem, mely 1 darab acéltégelyben 80 mbar nyomáson és 1 darab rézkokillában atmoszférikus nyomáson dermedő mintát jelent. Az olvadék zárványtartalmának minősítésére mintavételezésenként 5 darab K-kokillás próbát öntöttem. A fémfürdő kémiai összetételében bekövetkező változások vizsgálata érdekében minden esetben 1 darab érempróbát vettem. Egy adag fémolvadék átlagosan 26 - 29 hengerfej öntésére volt elegendő. Ez azt jelenti, hogy kísérletenként körülbelül 130 és 145 közötti volt a darabszám, melyből 6 öntvény került kiválasztásra, további vizsgálatokat céljából.

3.3. Olvadékkezelő segédanyagok vizsgálata

3.3.1. Sókeverékek kémiai összetételének elemzése

A gyártócégek többnyire nem közlik az általuk forgalmazott kezelősók kémiai összetételét, ezért az egyes sóalkotó vegyületek meghatározása érdekében röntgendiffraktométeres (XRD) vizsgálatot alkalmaztam, melyet egy Rigaku MiniFlexII, Desktop X-ray Diffractometer típusú berendezéssel kiviteleztem a Kerámia- és Polimermérnöki Intézetben. A diffraktogramok (21. és 22. ábra) alapján a különböző vegyületfázisokat a Profex 5.1.0 szoftverrel, a Crystallography Open Database (COD) és az American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) adatbázisok segítségével azonosítottam. A mennyiségi meghatározást Rietveld-analízis által végeztem, szintén a Profex szoftverrel.

3.3.2. Szemcsefinomító Al-5%Ti-1%B előötvözet vizsgálata

A szemcsefinomító előötvözet pálcák közül kiválasztottam egyet, melyet hosszanti irányban félbevágtam, majd forgó tárcsára rögzített SiC csiszolópapírok segítségével (180-as, 320-as, 500-as, 800-as, 1200-as, végül 2400-as finomsági fokozatban) készítettem elő. A polírozást különböző tárcsákon, 3 µm-es, majd 1 µm-es finomságú gyémánt szemcsés szuszpenzióval és DP-Lubricant Blue folyadékkal végeztem. A felületre feltapadó szemcséket és polírozóanyag maradványokat desztillált vizes és izopropil-alkoholos mosással távolítottam el. Az elkészült mintát egy Zeiss EVO MA10 típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével vizsgáltam, a metallográfiai csiszolaton található fázisok összetételeit pedig EDAX energiadiszperzív mikroszondával (EDS) is megelemeztem.

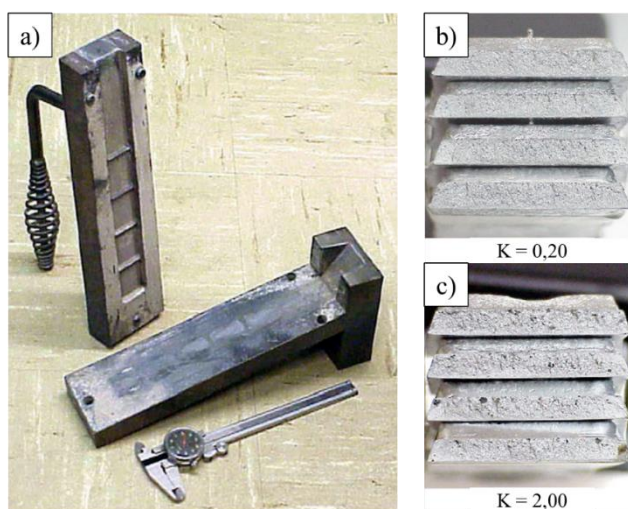
3.3.3. Olvadék kémiai összetételére gyakorolt hatások vizsgálata

Az alumínium ötvözet olvadék kémiai összetételében bekövetkező változások ellenőrzése céljából minden mintavétel során (13. ábra) egy darab érempróbát öntöttem, melyeket később szikragerjesztésű optikai emissziós spektroszkópiával vizsgáltam egy Thermo Scientific™ ARL iSpark™ típusú berendezés segítségével. Minden próbán három különböző ponton végeztem mérést, a kiértékelés során ezek átlagait vettem figyelembe.

3.4. Olvadékminőség vizsgálata

3.4.1. Zárványtartalom vizsgálat

Az eltérő tisztító sókeverékekkel végzett kezeléseken átesett olvadékok zárványtartalmának minősítése céljából K-kokillás töretpróbákat alkalmaztam. Ehhez a körülbelül 400 g folyékony fémeket egy erre szolgáló speciális geometriájú, előmelegített formába (14. ábra) kell beönteni. A megszilárdult lapos próbatesteken négy bemetszés található, ezek mentén kell eltörni a darabokat. Ezt követően a töretfelületeken elhelyezkedő zárványok mennyisége (14. ábra) szabad szemmel, vagy akár mikroszkóp segítségével is minősíthető [3][74].



14. ábra: a) K-kokilla b) viszonylag tiszta és c) kis mértékben szennyezett próbadarab [3][74]

A zárványok mennyisége (S) és a vizsgált töretfelületek száma (n) alapján megállapítható egy az olvadék tisztaságának kvantitatív minősítésére szolgáló, úgynevezett K-érték (14).

$$K = \frac{S}{n} \quad (14)$$

A K-kokillás próba előnye, hogy viszonylag gyorsan és egyszerűen minősíthetjük vele az olvadék tisztasági fokát. Ezzel szemben nagy hátránya, hogy a zárványok mennyiségének meghatározását egy kiértékelő személy végzi, így ez a manuális meghatározási módszer bizonyos mértékben szubjektív is lehet. Mindemellett ahhoz, hogy statisztikailag is elfogadható eredményt kapjunk nagy számú minta vizsgálata szükséges, ez esetben viszont már időigényesebb lesz a kiértékelési folyamat [3][74].

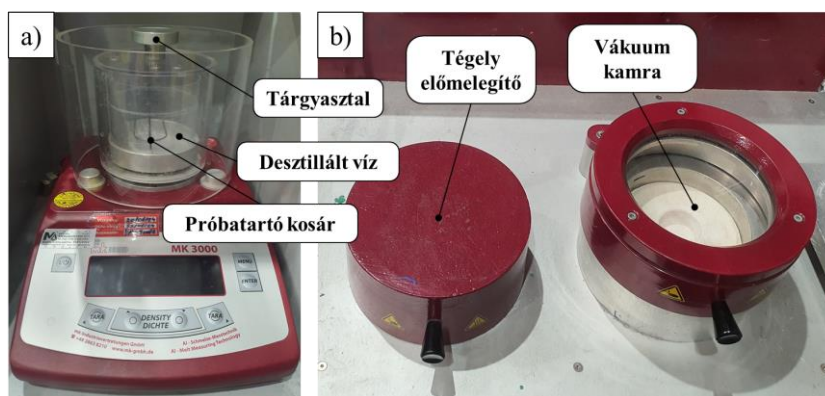
A 13. ábrán bemutatott mintavételek közül az első 3 esetén öntöttem K-próbákat, így adagonként 15 darab, kísérletenként 75 darab, összesen pedig 300 darab mintát vettem. A töretfelületeken található zárványokat egy Zeiss Stemi 2000-C sztereomikroszkóppal vizsgáltam 32-szeres nagyításban.

3.4.2. Sűrűség-index meghatározás

A különböző segédanyagokkal végzett kezeléseken átesett olvadékok gázporozitás képződési hajlamának kvantitatív minősítése céljából sűrűség-index meghatározást alkalmaztam. Ehhez összesen kettő, egyenként körülbelül 100 g tömegű minta szükséges, melyből az egyik egy acéltégelybe öntött 80 mbar nyomáson dermedő (RPT), a másik egy rézkokillába öntött atmoszférikus nyomáson dermedő (ATM) minta. A csökkentett nyomás következménye, hogy az olvadékban lévő kettős oxidhártyák pórusokat alkotva szétnyílnak és kitágulnak, továbbá a hidrogénatomok alumínium olvadékban való oldhatósága (mivel ezt főként a fémfürdő feletti atmoszférában érvényes hidrogéngáz parciális nyomása határozza meg) is lecsökken. A vákuum kamrában történő dermedés során a pórusok növekedése, valamint a hidrogéngáz bifilmek belsejében való kiválása könnyebben végbemegy, ennek következtében a minta sűrűsége látványosan lecsökkenhet. A sűrűség-index kiszámítása a két minta sűrűsége alapján történik az alábbi képlet (15) szerint [3][15][35].

$$DI = \frac{\rho_{ATM} - \rho_{RPT}}{\rho_{ATM}} \times 100 [\%] \quad (15)$$

Sűrűség-index próbákat minden egyes mintavétel (13. ábra) alkalmával öntöttem, így a kísérletek során összesen 160 sűrűség és 80 sűrűség-index érték került rögzítésre. A 15.a ábrán látható egy Arkhimédész törvényén alapuló sűrűségmérő berendezés, mely az egymás után mért sűrűség értékekből automatikusan kiszámítja a sűrűség-indexet. A 15.b ábrán egy vákuum kamra és egy tégely előmelegítő látható. Az acéltégely vákuum kamrába helyezését megelőző előmelegítésének célja, hogy ezáltal is csökkenjen az RPT minták lehülési sebessége, így több idő jusson a pórusok képződésére és növekedésére. Ezzel szemben a rézkokilla jó hővezetőképessége által biztosított nagy lehülési sebesség miatt, az atmoszférikus nyomáson dermedő mintában ilyen folyamatoknak alig van idejük végbemenni, így az ATM minták sűrűsége szinte megegyezik az alumínium ötvözet elvi sűrűségével.

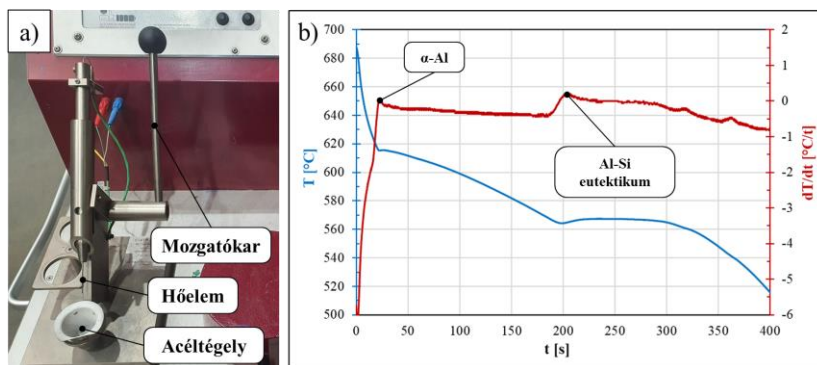


15. ábra: a) sűrűségmérő berendezés b) sűrűség-index mintavevő állomás (saját képek)

3.5. Szemcsefinomítottság vizsgálata

3.5.1. Termikus analízis

A különböző szemcsefinomító segédanyagok primér alumínium fázis kristályosodására gyakorolt hatásának vizsgálatára alkalmazott egyik módszerem a termikus analízis volt. Az eljárás során egy bizonyos test, esetemben körülbelül 100 g tömegű alumínium ötvözet olvadék, hőmérsékletének időbeli változását rögzítjük egy hőelem (16.a ábra) és egy adatgyűjtő egység segítségével. A vizsgálat lényege, hogy a kristályosodás során végbemenő folyamatok valamilyen hőváltozás útján mind befolyással vannak a minta dermedés közbeni hőmérsékletére. A rögzített lehülési görbe és annak deriváltjai (16.b ábra) segítségével képet kaphatunk a szemcsefinomítás hatékonyságáról, az eutektikum módosítottságáról, valamint több intermetallikus vegyületfázis kristályosodásáról is [43].



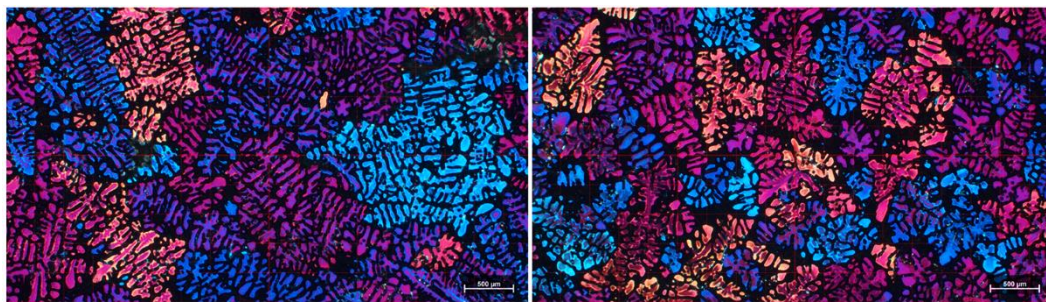
16. ábra: a) Termikus analízis berendezés b) lehülési és első derivált görbék (saját képek)

Termikus analízist a már korábban ismertetett négy kísérleti szakaszban végeztem. A minták öntőformájaként egy 200 °C-ra előmelegített (sűrűség-index meghatározásnál is használatos) acéltégelyt alkalmaztam. A védőcsővel ellátott K-típusú hőelemet, a minták leöntését követően, egy mozgatható kar segítségével (16.a ábra) juttattam az olvadékba. Az elemzés során mért hőmérséklet értékek rögzítése 10 Hz-es adatgyűjtési frekvenciával történt. A vizsgálat előnye, hogy az adatsorok kiértékelése és a lehülési görbék ábrázolása akár egy egyszerű táblázatkezelő szoftver segítségével is elvégezhető, így én is ezt a módszert alkalmaztam. Megfelelően szemcsefinomított alumínium ötvözetek esetén az α -Al kristálycsírák képződése egyszerre sok helyen indul meg, jellemzően kisebb túlhűléssel, azaz magasabb nukleációs hőmérsékleten. Finom szemcseszerkezet esetén a lehülési görbe alapján detektálható α -Al kristályosodási minimum és maximum hőmérsékletek különbsége (primér kristályosodási túlhűlés) is várhatóan kisebb, így ezen paraméter akár összehasonlítási alapként is szolgálhat a különböző segédanyagok szemcsefinomítottsági állapotra gyakorolt hatásainak vizsgálata során.

3.5.2. Szemcseméret meghatározás

A különböző szemcsefinomító segédanyagokkal történő olvadékezelések hatására elért szemcsefinomság kvantitatív jellemzése érdekében meghatároztam a már korábban bemutatott termikus analízis mintákon mérhető α -Al szemcsék egységnyi területre eső számát és lineáris metszékhosszát is. Miután a lehűlési görbékhez tartozó adatsorok rögzítésre kerültek, a szilárd mintákat az aljuktól mért körülbelül 10 mm-es magasságban elvágtam, majd az alsó szeletekből metallográfiai csiszolatokat készítettem. Ehhez forgó tárcsára rögzített SiC papírokat alkalmaztam, többféle finomsági fokozatban (180-as, 320-as, 500-as, 800-as, 1200-as, végül 2400-as). A darabokat egyesével készítettem elő nedves csiszolással. Ezt követően a polírozást különböző tárcsákon, 3 μ m-es, majd 1 μ m-es finomságú gyémánt szemcsés szuszpenzióval és DP-Lubricant Blue folyadékkal végeztem. A mintákra feltapadt szemcséket és polírozóanyag maradványokat desztillált vizes és izopropil-alkoholos mosással távolítottam el.

A mintákat egy Struers LectorPol-5 készülék segítségével, 25 V egyenáramú feszültségforrásra kapcsolva, 40 másodpercen keresztül, Barker reagens felhasználásával (tetrafluor-bórsav vizes oldata, 5 g HBF_4 + 200 ml desztillált víz) „színes” marattam. Az eljárás lényege, hogy az elkészült mintákat egy polarizációs szűrővel ellátott fénymikroszkópon keresztül vizsgálva más-más színekben láthatjuk az eltérő orientációjú szemcséket (17. ábra), így megkülönböztetésük és számszerűsítésük is egyszerűbbé válik [75].



1. Kezelés előtt

2. Kezelés után

17. ábra: Barker maratott minták polarizációs szűrővel készített szövetei felvételei (saját képek)

A 17. ábrán látható felvételeket egy Zeiss Axio Observer A1M fénymikroszkóp segítségével egy Zeiss Analyzer polarizációs feltéten keresztül készítettem. A Barker maratásnak köszönhetően az α -Al fázisok színesnek, míg az eutektikum feketének látszódik, így a dendritek színben és fekete határvonalakkal is jól elkülönülnek egymástól a szöveteiken.

Az átlagos területegységre eső szemcseszám meghatározásához a szöveteiken található szemcsék számának, valamint többfázisú anyagok esetén a vizsgálandó fázis területének meghatározása szükséges. A szemcseszám megállapításánál a szabvány szerinti módszerrel

jártam el, vagyis a kép szélei által levágott dendriteket 0,5-szörös szorzóval adtam hozzá a teljes dendritek számához. A metallográfiai csiszolatokon a fémes szövet területét túlnyomó többségben a síkmetszett dendritek és a köztes tereket kitöltő eutektikum alkotja. Az α -Al fázisok összterületének meghatározásához a JPEG formátumú 713 pixel/mm felbontású szövetfelvételeket egy ImageJ Fiji nevezetű képelemző szoftver segítségével elemeztem. A képeken automatikus kijelölésre kerültek az előre beállított színküszöb érték feletti elemek, melyek összterületét μm^2 pontossággal határoztam meg. Ezt követően a szemcsefinomítottság mértékét a meghatározott szemcseszám értékének és a kiértékelt primér alumínium fázisok mm^2 mértékegységben vett területének hányadosával jellemeztem. Minden termikus analízis mintán három különböző helyről vett szövetkép alapján végeztem kiértékelést [70][76].

Ugyanezen szövetképek felhasználásával megállapítottam az α -Al dendritek átlagos lineáris metszékhosszát is, melyhez szintén az ImageJ Fiji szoftvert használtam. A lineáris metszék módszer lényege, hogy minden szövetképre legalább öt vízszintes egyenest rajzolok fel, majd egyesével meghatározom a színes területű dendritek által kimetszett szakaszok hosszát μm pontossággal. A kiértékelés során csak a teljes szemcséket vettem figyelembe, így a kép szélei által levágottakat nem. Amennyiben egy szövetképen kevés (nagy méretű) szemcse volt található, úgy ötnél több egyenes mentén végeztem méréseket. Az így kapott lineáris metszékhossz értékekből átlagot és szórást számítottam [70][76].

3.6. Hengerfej öntvények vizsgálata

3.6.1. Mechanikai tulajdonságok

A hengerfejek tömegtermelése során a kiszállított termékeknek minden esetben meg kell felelniük a vevői követelményeknek. Ennek érdekében számos roncsolásmentes vizsgálat alkalmazható a gyártás során, ilyen többek között a nyomástömörség vizsgálat vagy a röntgen vizsgálat, melyek által kiszűrhetők az esetlegesen keletkezett selejtek. A vevői előírások túlnyomó többsége az öntvények bizonyos pontjain mérhető mechanikai tulajdonságaira vonatkoznak, mint például, keménység, szakítószilárdság, folyáshatár vagy nyúlás. Ezen értékek meghatározása, a legelterjedtebb módszerek segítségével, elsősorban roncsolásos anyagvizsgálat útján történik. Míg a roncsolásmentes vizsgálatok akár 100 %-os arányban is beiktathatóak a termelésbe, addig a roncsolásos módszerek sajnos nem, mivel általában szükséges az öntvények elvágása, bizonyos részek kimetszése, próbapálcák kimunkálása, csiszolatok készítése és így tovább. Értelemszerűen ezek a darabok nem kerülhetnek kiszállításra így a vizsgálati módszerek alkalmazása is csak bizonyos darabszámonként egy

öntvényen történik. A vevői előírások ugyan nem terjednek ki az olvadék K-értékének meghatározására, a sűrűség-indexek értékére, a kristályosodási túlhűlés mértékére vagy éppen a tényleges szemcseméretre, azonban ezek a vizsgálati módszerek továbbra is elengedhetetlenek egy öntődében a termelési folyamatok ellenőrzése, a termék- és anyagfejlesztések, valamint a tudományos eredmények elérése érdekében.

Célom, hogy minél komplexebb képet kapjak a különböző kezelősók okozta hatásokról, így megállapításra kerültek a szakadási nyúlás, egyezményes folyáshatár és szakítószilárdság értékek is. Mivel a vizsgálataim tárgyát képző szériagyártott öntvények a kiszállítást megelőzően T6-os hőkezelésen (oldó hőkezelés, levegős edzés, mesterséges öregítés) esnek át, ezért a mechanikai tulajdonságok minősítésére is csak ezt követően került sor. Ehhez kísérletenként öt hengerfej esetén, az égésterekből (üzem közben legnagyobb hőterhelésű rész) 3-3 darab hengeres geometriájú (5 mm átmérőjű és 50 mm hosszúságú) szakító próbapálca került kimunkálásra. A próbatestek vizsgálata egy Zwick Z010 szakítógép segítségével történt. A mérések eredményei és az alábbi képlet (16) szerint minden próbatestre kiszámítottam az úgynevezett minőségi index (QI [MPa]) értékét is, melynek lényege, hogy a szakítószilárdságot (R_m [MPa]) és a szakadási nyúlást (A [%]) együttesen figyelembevéve minősíthetők általa a mechanikai tulajdonságok. [77][78].

$$QI = R_m + 150 \text{ MPa} \times \log_{10} A \quad (16)$$

A szakító próbapálcák töretfelületeit egy Zeiss Stemi 2000-C sztereomikroszkóppal is megvizsgáltam 12,5-szörös nagyításban. A szakítóvizsgálatok eredményei és a töretfelületeken talált zárványok figyelembevételével összesen öt próbapálcát (kísérletenként legalább egyet) választottam ki, melyeket egy Zeiss EVO MA10 típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével vizsgáltam, valamint kémiai összetételüket egy EDAX energiadiszperzív mikroszondával (EDS) is meglemeztem.

3.6.2. Porozitásképződési hajlam

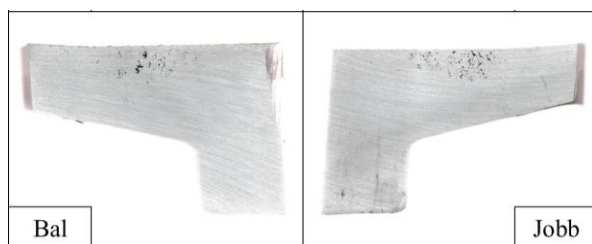
A szériagyártott hengerfejek esetén a láncház oldali öntvényfalban sajnos szinte minden esetben szívódás figyelhető meg. Az elhelyezkedésből és méretből adódóan szerencsére ez nem befolyásolja a robbanó motorok működését, illetve a hengerfej idő előtti tönkremenetelét sem veszélyezteti. Amennyiben a szívódás mértékét egy bizonyos tűréshatáron belül sikerül tartani, úgy ez a vevőnek sem okoz problémát és nem befolyásolja a hengerfejek kiszállíthatóságát. Mindezek ellenére fontos feladat a porozitási hajlam csökkentése, így a termék fejlesztése során kiemelt cél a szívódás mértékének leredukálása.

Az öntvényekben megjelenő dendritközi porozitás átlagos pórusméretét és kiterjedését számos paraméter befolyásolhatja, ilyenek többek között az ötvöztetési jellemzők, a zsugorodás mértéke, az oldott hidrogéntartalom, illetve az olvadékban jelenlévő kettős oxidhártyák mérete és mennyisége. Egy adott helyen található szívódás mértéke csökkenthető például a lehűlési sebesség növelésével vagy tápfej alkalmazásával, továbbá az olvadéktisztítás és szemcsefinomítás hatékonyságának növelésével. Ezek közül az első két opció sajnos nem alkalmazható jelen esetben, mivel az elsődleges cél a kokillán történő beavatkozások nélküli problémamegoldás. Kizárásos alapon tehát az olvadékkezelés hatékonyságát kell fokozni. Az előzőekben bemutatott vizsgálatok alapján képet kaphatunk a különböző segédanyagokkal elérhető olvadéktisztaságról és szemcsefinomságról, azonban fontos összehasonlítani a kísérletek során öntött hengerfejek láncházoldali szívódásainak tényleges méreteit is.

A kísérletek során minden esetben 130 és 145 közötti darabszám került leöntésre. A hengerfejeket 100 %-ban röntgenvizsgálatnak vetettem alá egy GE Seifert X-Cube Compact 225kV berendezés segítségével. A röntgenfelvételek alapján detektálható porozitás kiterjedése alapján három méretosztályba (kicsi, közepes, nagy) soroltam az öntvényeket.

Az öntvényekben található porozitás kvantitatív jellemzése érdekében, kísérletenként hat hengerfejet, a korábban említett három méretosztályból (kicsi, közepes, nagy) 2-2 darabot választottam ki feltárással. Ezen hengerfejek láncház oldalából két szelvény került kivágásra, melyeket az egyszerűség kedvéért bal és jobb oldali daraboknak (18. ábra) neveztem el. Az így kapott összesen 48 mintát 500-as finomságú SiC csiszolópapíron készítettem elő.

A mintacsiszolatok felületéről egy egyszerű irodai szkennelő segítségével 600 DPI felbontású („Dots Per Inch” vagyis egy inchre eső pixelszám, $600 \text{ DPI} = 23,622 \text{ pixel/mm}$), JPEG formátumú felvételeket készítettem, melyeket az ImageJ Fiji képelemző szoftver segítségével vizsgáltam. Az elkészült felvételek felbontásának ismeretében könnyedén elvégezhető volt a méretkalibráció. A felvételeket a fényerő és kontraszt beállítását követően 8 bites szürkeképpé alakítottam, majd a pórusok detektálása és kijelölése egy megadott szűrési határérték alapján történt. Az így kijelölt területek paramétereit a szoftver segítségével lekérdeztem majd meghatároztam az egyes mintákra érvényes pórusmennyiség és pórussterület értékeit.



18. ábra: Hengerfejek láncházoldalából kivágott mintacsiszolatokon található porozitás (saját képek)

4. Vizsgálati eredmények és kiértékelésük

4.1. Olvadékkezelő segédanyagok vizsgálata

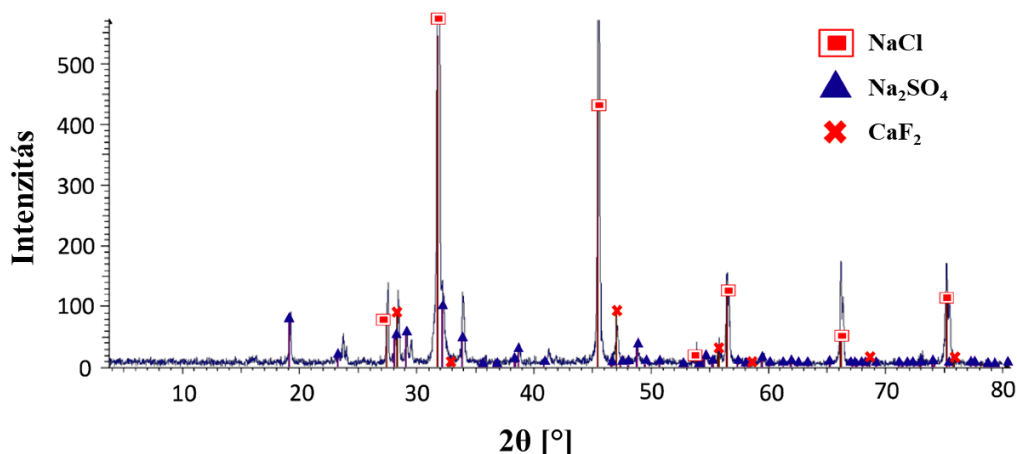
4.1.1. Sókeverékek kémiai összetételének elemzése

A kísérleteim során alkalmazott (5. táblázat) granulált szemcsés olvadékkezelő sókeverékek sztereomikroszkópos felvételeit a 19. ábra mutatja be. A képeken jól látható, hogy mindhárom segédanyag hasonló granulometriai tulajdonságokkal rendelkezik, vagyis szemcseméret és alak szempontjából közel azonosak. Az eltérő színű sókeverékeket szabadszemmel is jól megkülönböztethetjük, az „A” só tejfehér, a „B” só barnás, a „C” só pedig kékes árnyalatú.



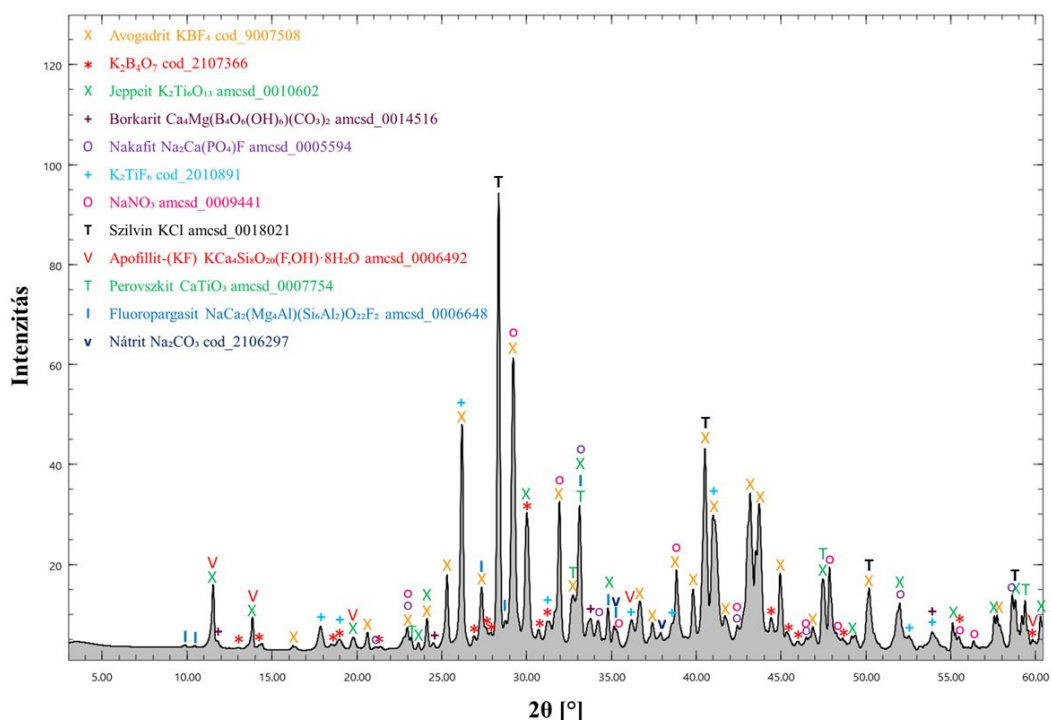
19. ábra: Kísérletek során alkalmazott kezelősók sztereomikroszkópos felvételei

A jelenleg szériagyártásban is használatos „A” olvadéktisztító sókeverék esetén kivételesen nem végeztem XRD vizsgálatot, ugyanis ezt korábban egy másik kutatómunka során már vizsgálták (20. ábra). A rendelkezésre álló szakirodalmi forrás szerint az alkotók NaCl, Na₂SO₄ és CaF₂ vegyületek, azonban a pontos összetételi arányra nem tér ki a leírás. A NaCl viszonylag magas olvadásponttal (801 °C) rendelkezik, ezért főként más klorid vegyületekkel együttesen szokták alkalmazni, azonban önmagában is betölthet hordozó szerepet valamilyen egyéb adalékanyag számára. A CaF₂ más fluorid vegyületekhez hasonlóan csökkenti a sóolvadék és a zárványok közötti határfelületi energiát, a Na₂SO₄ pedig oxidáló vegyületént exoterm reakció útján biztosít felszabaduló hőt, továbbá alacsonyabb olvadáspontú eutektikumot képez NaCl-dal [79][80].



20. ábra: „A” sókeverék diffraktogramja [79]

A „B” jelű tisztító és szemcsefinomító sókeverék diffraktogramját a 21. ábra, kémiai összetételét pedig a 6. táblázat tartalmazza. Az ábrán látható, hogy a diffraktogram elég sok csúccsal rendelkezik, melyeken a különböző fázisokhoz tartozó reflexiókat más-más színekkel és alakzatokkal jelöltem az átláthatóság kedvéért. Összesen 12 vegyület jelenlétét sikerült detektálni, így elmondható, hogy egy komplex, sokalkotós összetételű sókeverékről van szó. Az egyszerűbbektől kezdve egészen sok elemből álló vegyületek is megtalálhatóak, így a molekulatömegek is igen széles skálán mozognak. Éppen ezért az összetételi arányok szemléletesebb bemutatása érdekében, a Rietveld-analízissel kapott tömegszázalékokat mólszázalékba is átszámítottam, az egyes sóalkotók moláris tömegének segítségével. A táblázatban feltüntetett sóalkotók között megtalálhatóak kloridok, fluoridok, oxidoldó és oxidáló vegyületek is. Viszonylag nagy mennyiségben vannak jelen titán és bór tartalmú fázisok, melyek az egyéb hatásaik mellett a szemcsefinomító célú TiB_2 szemcsék képződésében is részt vehetnek. A titánnal történő mikroötvözés céljából legelterjedtebben alkalmazott sóalkotó a K_2TiF_6 , melyet magas ára miatt a gyártó feltehetőleg más titántartalmú oxidásványokkal ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, CaTiO_3) próbált bizonyos mennyiségben kiváltani.



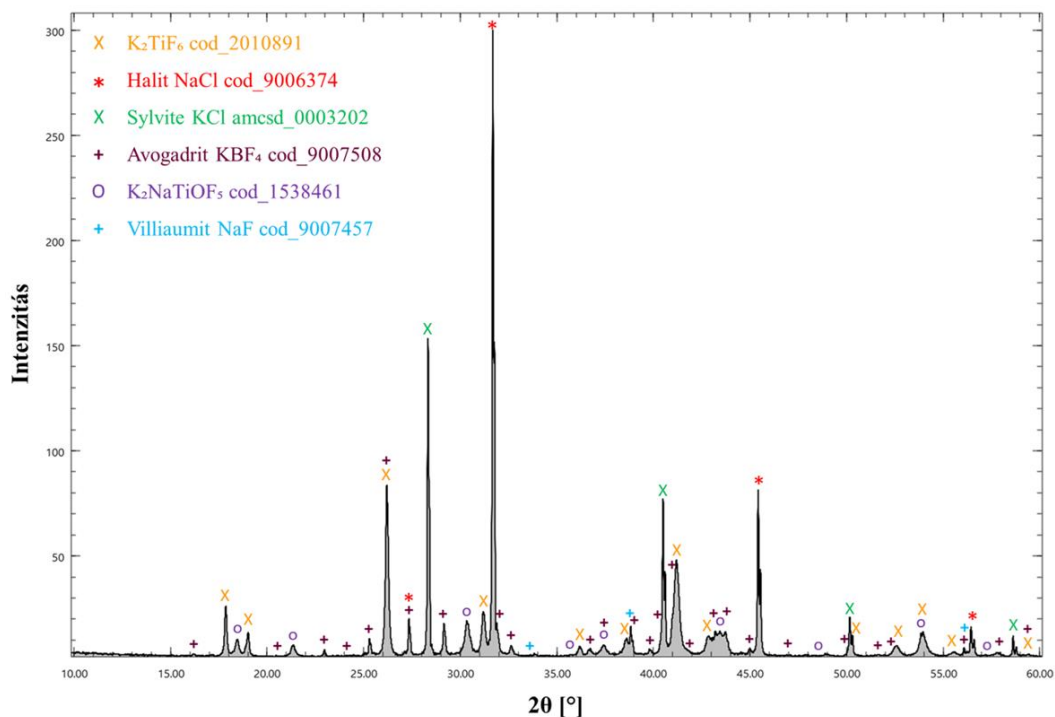
21. ábra: „B” sókeverék diffraktogramja

6. táblázat: „B” sókeverék diffraktogramja alapján azonosított vegyületek és koncentrációik

Sóalkotó [-]	Moláris tömeg [g/mol]	Koncentráció [m/m%]	Koncentráció [n/n%]
KBF₄	125,91	29,28	41,67
K₂B₄O₇	233,44	20,92	16,05
K₂Ti₆O₁₃	573,42	11,55	3,61
Ca₄Mg(B₄O₆(OH)₆)(CO₃)₂	546,02	8,67	2,84
Na₂Ca(PO₄)F	200,10	6,27	5,62
K₂TiF₆	240,07	5,28	3,94
NaNO₃	85,01	5,28	11,13
KCl	74,60	3,29	7,89
KCa₄Si₈O₂₀(F,OH)·8H₂O	924,47	3,19	0,62
CaTiO₃	135,97	2,79	3,67
NaCa₂(Mg₄Al)(Si₆Al₂)O₂₂F₂	840,00	1,99	0,42
Na₂CO₃	106,01	1,49	2,53

A „C” jelű tisztító és szemcsefinomító sókeverék diffraktogramját a 22. ábra mutatja be, kémiai összetételét pedig a 7. táblázat tartalmazza, ahol szintén feltüntettem az egyes alkotók moláris tömegét, tömegszázalékát és mólszázalékát is. Az előző sóhoz képest ez már egyszerűbb összetételű, így összesen 6 vegyület jelenlétét sikerült detektálnom. A KCl és NaCl

komponenseket gyakran alkalmazzák együttesen, mivel előnyös tulajdonságuk, hogy viszonylag alacsony olvadáspontú (657 °C) eutektikumot képeznek egymással. A NaF szintén egy elterjedt sóalkotó, mely a zárványok sóolvadék általi megfelelő nedvesíthetőségéért felel. A szemcsefinomító hatású TiB₂ fázishoz szükséges bórtartalmat a KBF₄ biztosítja, a titántartalmat pedig K₂TiF₆ és K₂NaTiOF₅ vegyületek, melyek közül az utóbbi egy feltehetőleg oxidáló hatással is bíró oxifluorid komponens [79][80].



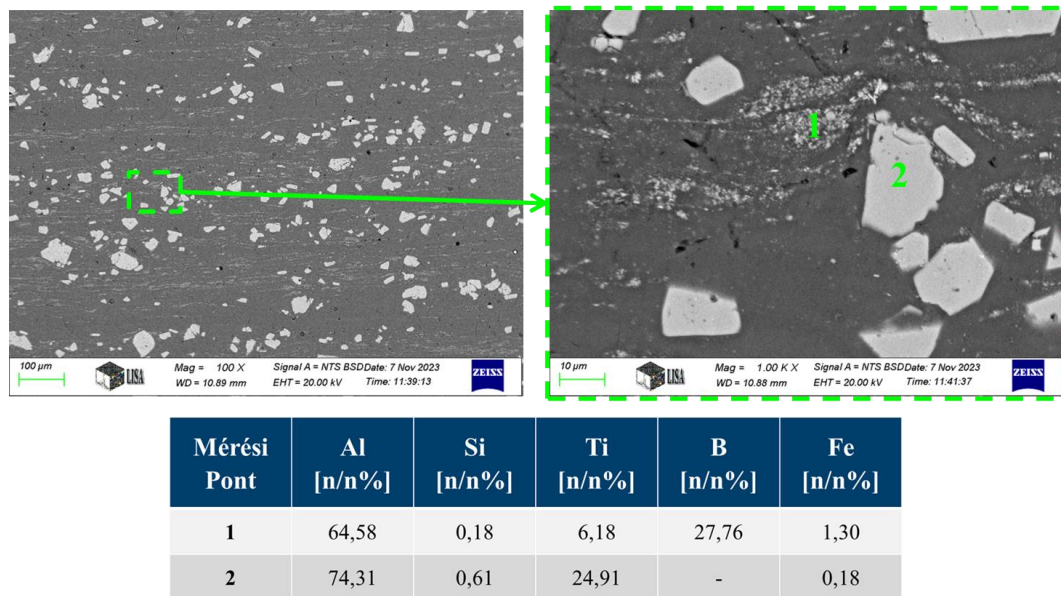
22. ábra: „C” sókeverék diffraktogramja

7. táblázat: „C” sókeverék diffraktogramja alapján azonosított vegyületek és koncentrációik

Sóalkotó [-]	Moláris tömeg [g/mol]	Koncentráció [m/m%]	Koncentráció [n/n%]
K ₂ TiF ₆	240,07	25,83	10,95
NaCl	58,50	25,53	44,43
KBF ₄	125,91	19,52	15,79
K ₂ NaTiOF ₅	260,07	13,51	5,29
KCl	74,60	13,51	18,44
NaF	42,00	2,10	5,10

4.1.2. Szemcsefinomító Al-5%Ti-1%B előötvözet vizsgálata

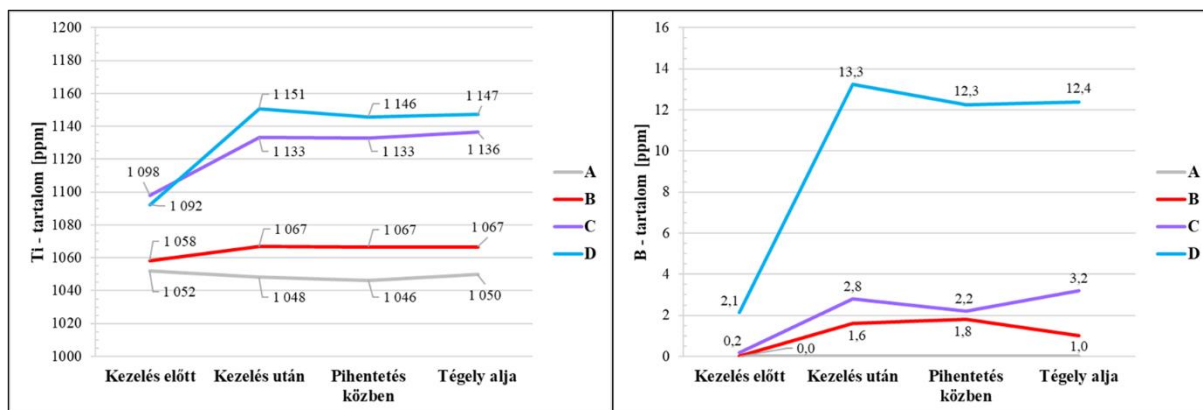
A felpolírozott Al-5%Ti-1%B szemcsefinomító előötvözet pálcáról készült SEM felvételeket és az egyes intermetallikus vegyületfázisok EDS elemanalízisének eredményeit a 23. ábra mutatja be. A kémiai összetétel eredmények alapján jól beazonosíthatóak a szakirodalmi források szerint fellelhető TiB_2 és Al_3Ti vegyületfázisok. A jobboldali szövetkép 1-es pontjában pár μm átmérőjű TiB_2 szemcsék találhatók, melyek egy nagyságrenddel nagyobb, 10-20 μm átmérőjű agglomerátumokat alkotnak. Ilyen jelenség sajnos több helyen is megfigyelhető volt az előötvözetben. Az agglomerálódott fázisok kevésbé vesznek részt az ötvözet szemcsefinomításában, valamint az önálló szemcséknél gyorsabban ülepednek, így lecsengési idejük is gyorsabb. Kedvezőtlenebb esetben a kész öntvényekben is megjelenhetnek, mint negatív hatású zárványok. A 2-es pontban egy Al_3Ti intermetallikus vegyületfázis látható. Ezek a fázisok jellemzően néhány 10 μm nagyságú poliéderez blokk alakú szemcsékként vannak jelen a szemcsefinomító előötvözetekben.



23. ábra: Szemcsefinomító Al-5%Ti-1%B előötvözet SEM felvétele

4.1.3. Olvadék kémiai összetételére gyakorolt hatások vizsgálata

A kísérletek különböző fázisaiban öntött érempróbák kémiai összetétel eredményei alapján elmondható, hogy pár kivételt leszámítva nem volt megfigyelhető jelentősebb koncentráció változás a vizsgált elemek esetén. A titán és bór tartalom változását a 24. ábra mutatja be.



24. ábra: Kísérletek különböző fázisaiban öntött érempróbák titán és bór tartalma

Mivel az (A) kísérlet alkalmával csak (titán és bór mentes) olvadéktisztító sókeveréket alkalmaztunk, így nem meglepő módon ez esetben mérhetőek a legkisebb koncentráció értékek. A titántartalom alakulásában a kezelés és a pihentetés alatt bizonyos mértékű csökkenés, majd a tégely aljáról vett minta esetén növekedés figyelhető meg. Ezzel szemben bór jelenléte nem is mutatható ki az olvadékban.

A (D) kísérlet során szintén az „A” olvadéktisztító sókeveréket alkalmaztuk, Al-5%Ti-1%B előötvözet adagolással kiegészítve. A Al_3Ti és TiB_2 már meglévő szemcsékként történő olvadékba juttatásának köszönhetően az egyes kísérletek közül ebben az esetben nőtt a legjelentősebb mértékben a titán és bór tömegaránya az olvadékkezelések során. A pihentetések ideje alatt kis mértékű csökkenés tapasztalható az összetételi értékeken, mely valószínűleg a szemcsefinomító fázisok lecsengésének köszönhető.

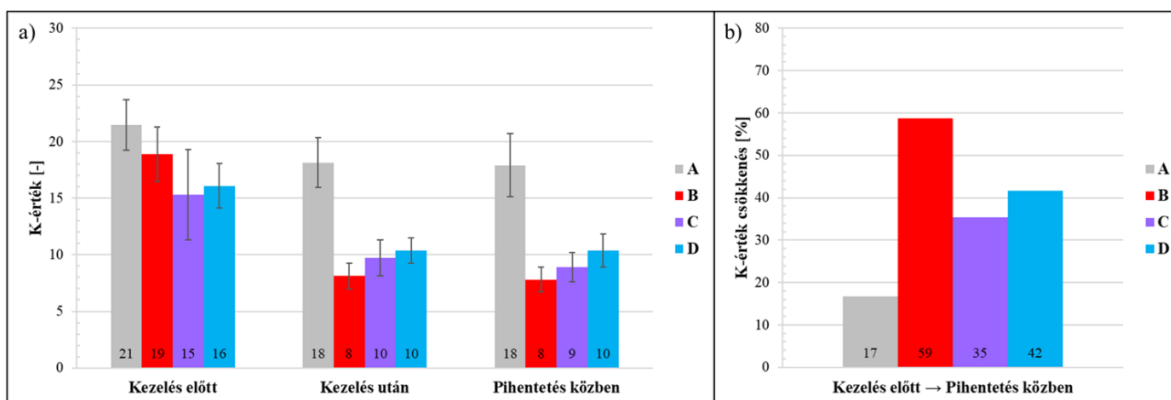
A (B) és (C) kísérletek közül, az összetételi változások alapján elmondható, hogy a „C” tisztító és szemcsefinomító sókeverék mind a titántartalmat, mind a bórtartalmat nagyobb mértékben növelte az olvadékkezelések során. Ez feltehetőleg a „B” sókeverékben, a K_2TiF_6 vegyület kiváltására szolgáló titántartalmú oxidásványok (XRD vizsgálat alapján azonosított $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ és CaTiO_3 vegyületek) jelenlétének köszönhető, melyekből kevésbé hatékonyan szabadul fel TiB_2 fázisokhoz szükséges titántartalom. A „C” só esetén a tégely aljáról vett minták összetételében kis mértékű titán és bór koncentráció növekedés mérhető a pihentetéshez képest, míg a „B” só esetén ez nem változik, vagy csökken.

4.2. Olvadékminőség vizsgálata

4.2.1. Zárványtartalom vizsgálat

A K-próbák töretfelületeinek sztereomikroszkópi kiértékelése során kapott átlagos értékeket a 25.a ábrán mutatom be. Az olvadékkezelés előtti K-érték elsősorban a megolvasztott betétanyagok minőségével, az olvasztás paramétereivel, valamint olvadék áttöltése közben kialakuló olvadékáramlásokkal hozható kapcsolatba. Emellett hatással van még rá az előző öntésből a tégely alján visszamaradt olvadék is, mely a kialakult zárványklaszterek ülepedése és dúsulása következtében általában magasabb zárványtartalommal rendelkezik. Az olvadékkezelést követő K-érték kisebb mértékben a kiinduló olvadékminőségtől, nagyobb mértékben pedig a sókezelési és gáztalanítási folyamatok hatékonyságától függ. A pihentetés közben vett K-értéket, a kezelés utáni értéken kívül befolyásolhatják még a kezelés során visszamaradt zárványok is, melyek az olvadékhoz viszonyított sűrűségkülönbségük alapján a tégely aljára ülepedhetnek, vagy az olvadékfelszínre úszhatnak.

A 25.a ábrán jól látható, hogy minden kísérlet során a kezelés előtti állapot volt a legrosszabb minőségű, továbbá az is elmondható, hogy sajnos nem volt minden esetben azonos a kiinduló olvadékminőség. A legrosszabb kiinduló olvadékminőség az (A) kísérlet esetén volt tapasztalható, ennél egy kicsivel jobb a (B) kísérlet esetén, míg a legjobb a (C) és (D) kísérletek esetén. A kezelés utáni lépésekben mért értékeken az látható, hogy az (A) kísérlet során alkalmazott „A” tisztítóso esetén viszonylag magas maradt a zárványtartalom, ezzel szemben a (D) kísérlet során jobb eredményt értünk el. Ez arra enged következtetni, hogy az „A” kezelőso olvadéktisztító hatását Al-5%Ti-1%B előötvözet adagolásával bizonyos mértékben fokozni lehet. A legkisebb zárványtartalom értékeket a (B) és (C) kísérletek során alkalmazott tisztító és szemcsefinomító sókeverékek alkalmazásával értük el.



25. ábra: a) Kísérletek különböző fázisaira jellemző K-értékek

b) kezelés előtti állapot pihentetés közbeni állapotra vonatkoztatott K-érték csökkenése

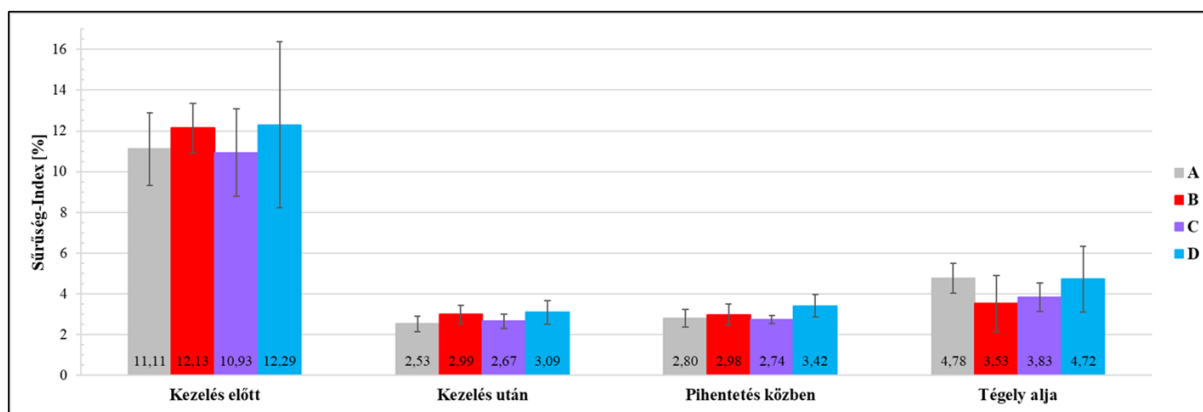
A továbbiakban fontos összehasonlítani a K-értékek százalékos csökkenését is, hogy a kiindulási olvadékminőségek különbségeitől függetlenül is képet kaphassunk a különböző tisztítósók hatékonyságáról. Mivel az üzemi termelés során a kezelt olvadékból csak bizonyos mértékű pihentetést követően kerülnek leöntésre a darabok, ezért a számításoknál (17) a kezelés előtti állapot pihentetésre vonatkoztatott változását vettem figyelembe.

$$P_{csökkenés} = \frac{(K_{kezelés\ előtt} - K_{pihentetés\ közben})}{K_{kezelés\ előtt}} \times 100 [\%] \quad (17)$$

A 25.b ábra diagramja alapján továbbra is elmondható, hogy az „A” kezelősóval végzett olvadéktisztítás (A kísérlet) hatékonyságát Al-5%Ti-1%B előötvözet adagolásával kiegészítve (D kísérlet) növelni lehet. Korábban a K-értékek alapján megállapítottam, hogy a „B” és „C” tisztító és szemcsefinomító sókeverékek esetén volt a legkisebb az elért zárványtartalom, azonban nem volt mérvadó különbség a kettő között. Ha viszont számításba vesszük a kiinduló állapotokat is, akkor azt láthatjuk, hogy a „C” kezelősóhoz képest a „B” só esetén egy jóval rosszabb minőségűből értünk el egy kicsivel tisztább olvadékot. Összességében elmondható, hogy az olvadéktisztítás határfoka a „B” sókeverék felhasználásával volt a legnagyobb.

4.2.2. Sűrűség-index meghatározás

Az olvadék előkészítésének különböző technológiai lépésekhez tartozó átlagos sűrűség-index értékeit a 26. ábra mutatja be. Az oszlopdiagramokon jól látható, hogy minden kísérlet olvadékkezelése esetén jelentős mértékben csökkent (körülbelül 9 % DI csökkenés) az olvadék gázporozitás képződési hajlama. A kezelés előtti sűrűség-index értékekről általánosan elmondható, hogy az olvasztott betétanyagok minőségétől, az olvasztási körülményektől és az olvadék áttöltések közben kialakuló olvadékáramlásoktól függenek. Az (A) és (C) kísérletek kiinduló értéke körülbelül 11 %, a (B) és (D) kísérletek kiinduló értéke pedig valamivel rosszabb, körülbelül 12 % volt. Ez a tendencia a kezelés utáni értékeken is látható, ugyanis mindenhol hasonló arányban, körülbelül 75 %-kal csökkent a sűrűség-indexek értéke. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy az egyes olvadékkezelő segédanyagok hatékonysága közel azonos, így megválasztásuk nem befolyásolja a gépi sóadagolással egybekötött rotoros gáztalanító kezelés gázporozitás képződési hajlamra gyakorolt hatását.



26. ábra: Kísérletek különböző fázisaiban mért sűrűség-index értékek

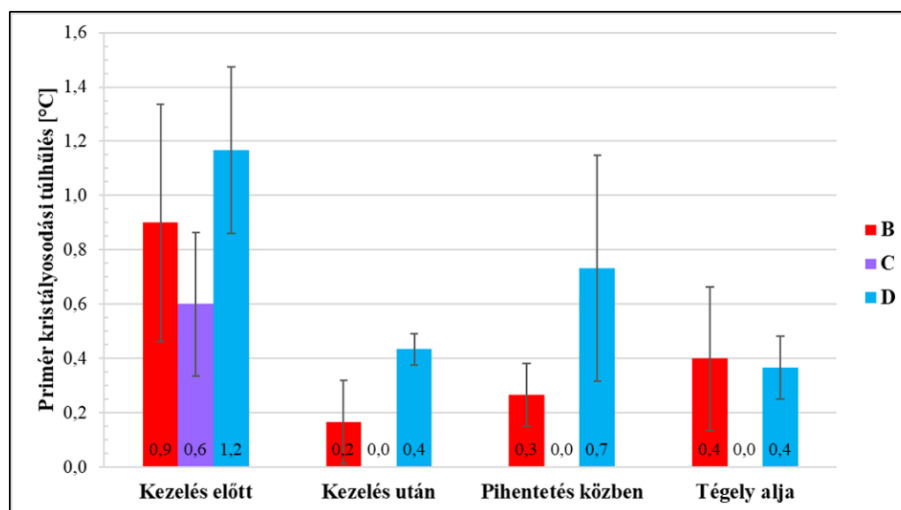
A pihentetés közbeni állapotokon azt láthatjuk, hogy a (B) kísérlet esetén a sűrűség-index jelentősen nem változott, míg az (A), (C) és (D) kísérletek esetén bizonyos mértékben növekedett. Ez valószínűleg az olvadék légkörből történő hidrogén felvételének köszönhető. Az öntés végeztével, a hőntartó kemence kiforgatását követően a tégely aljából vett mintákon már jelentősebb mértékű növekedés is megfigyelhető a gázporozitás képződési hajlamban. A pihentetéshez képest az (A) kísérlet során nőtt legnagyobb arányban a sűrűség-index. Ezt követi a sorban a (D) kísérlet, ahol hasonló a mért érték, azonban fontos megemlíteni, hogy itt a kiinduló olvadékminőség rosszabb volt. A legbiztosabb eredményt a (B) kísérlet hozta, ahol az öntés során is mindössze fél százalékot nőtt a sűrűség-index.

A tégely aljáról vett minták esetében a gázporozitás képződési hajlam növekedésének több lehetséges magyarázata is van. Egyrészt, ahogy azt már korábban is említettem, nagy szerepe lehet az oldott hidrogéntartalom növekedésének. Másrészt hatással lehet rá a pórusképző helyek, azaz főként kettős oxidhártyák mennyiségének növekedése. Ennek forrásai lehetnek például a tégely alján dúsult bifilmek, melyek más fázisokkal együtt leülepedtek, valamint az olvadékfelszínen képződött új oxidhártyák, melyek az öntőkanál folyamatos bemerítése által az olvadékba keveredve kettős oxidhártyákat képeznek.

4.3. Szemcsefinomítottság vizsgálata

4.3.1. Termikus analízis

A kísérletek különböző szakaszaira jellemző átlagos primér kristályosodási túlhűlés értékeket a 27. ábra tartalmazza. Mivel az (A) kísérlet során csak olvadéktisztító sókeveréket alkalmaztunk, szemcsefinomító segédanyagot pedig nem, így a továbbiakban csak a (B), (C) és (D) kísérletek adatait hasonlítom össze.



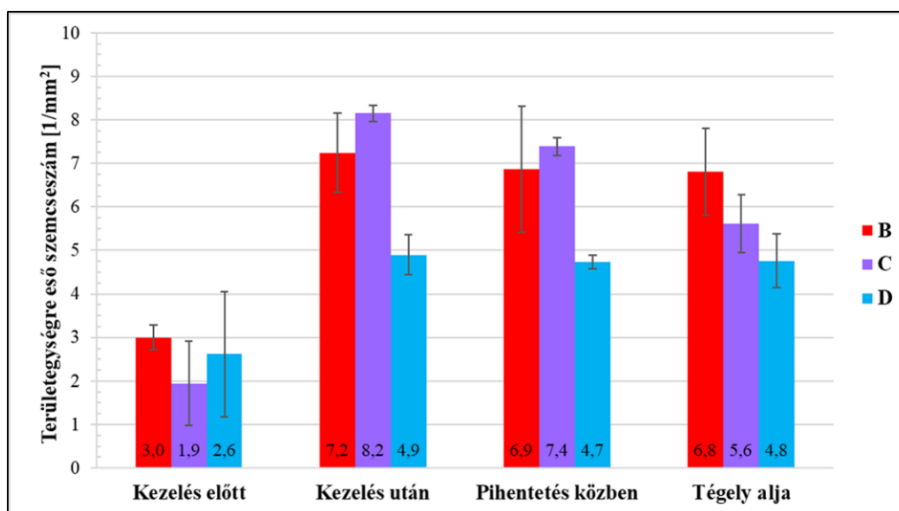
27. ábra: Kísérletek különböző szakaszaiban mért primér kristályosodási túlhűlések

A kristályosodási túlhűléseken látható, hogy minden kezelőanyag alkalmazása jelentős mértékű csökkenéshez vezetett az olvadékkezelést megelőző állapotokhoz képest. A kezelés előtti, utáni és pihentetés közbeni értékekre ugyanaz a tendencia érvényes, miszerint legkisebb túlhűlés a (C) esetben volt, ezt követte a (B), majd pedig a (D) kísérlet. Amennyiben abból az elvből indulunk ki, hogy a túlhűlés mértéke fordítottan arányos a szemcsefinomsággal (kisebb túlhűlés esetén nagyobb egységnyi területre eső szemcseszám), úgy elmondható, hogy a legjobb eredményeket a „C” sókeverékkel értük el, ahol a mérhető túlhűlés nullára csökkent és ezt követően sem nőtt. Fontos megemlíteni azonban, hogy a kiinduló értékek átlaga is ez esetben volt a legjobb, mely alapján feltételezhető, hogy a hőntartás során leülepedett TiB_2 szemcsék az olvadék áttöltése során felkeverednek, ezáltal ismét aktív szerepet töltenek be. Ez azt jelenti, hogy a sókezelés nem csak az aktuális, hanem a következő adag olvadéokra is hatással van, vagyis a szemcsefinomító hatás valamennyire képes öröklődni az egymást követő adagok között. A „B” sókeverékkel történő kezelést követően szintén hatékonyan csökkent a túlhűlés mértéke, viszont a hőntartás során kis mértékű növekedés volt tapasztalható, azaz idővel a szemcsefinomító hatás bizonyos mértékben lecseng. A (D) kísérlet során nem értünk el különösebb sikereket a többi kezeléshez képest, viszont az eredmények összhangban vannak a különböző szemcsefinomító fázisokkal kapcsolatosan várható jelenségekkel. A gáztalanítás közbeni Al-5%Ti-1%B előötvozot adagolás hatására olvadékba juttatott Al_3Ti és TiB_2 szemcsék kezdetben javítják a szemcseszerkezetet, azonban az idő előrehaladtával egyre kevésbé vesznek részt az ötvözet finomításában. Ez a hatás akár már a 15 perces pihentetési idő alatt is megfigyelhető a túlhűlés növekedésén. A lecsengés lehetséges magyarázatai a korábban már említett Al_3Ti fázisok beoldódása, valamint a TiB_2 szemcsék agglomerációja és ülepedése. Ez utóbbi következtében makrodúsulás alakulhat ki a tégely alján, mely a szemcseméret

finomodását, azaz a mért túlhűlés ismételt csökkenését eredményezi. A (D) kísérletnél tapasztalt gyorsabb lecsengés egyik oka lehet, hogy a TiB_2 fázisok már az előötvetben is kisebb agglomerátumokként vannak jelen (23. ábra). Ezzel szemben a sóalkotókból képződő TiB_2 sokkal finomabb szemcsékként és homogénebb eloszlásban van jelen az olvadékban.

4.3.2. Szemcseméret meghatározás

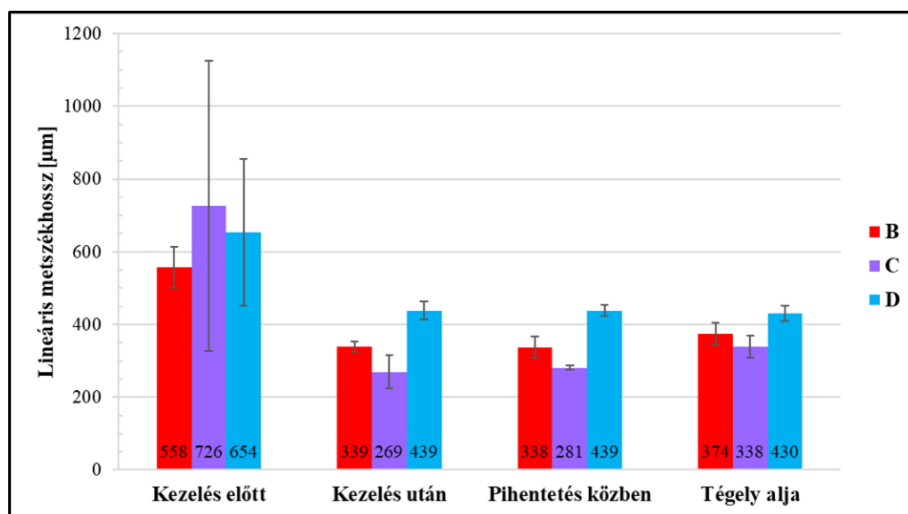
Kezdeti feltételezéseim szerint minél nagyobb a területegységre eső szemcseszám, annál kisebb a lineáris metszékhossz és kisebb a mérhető kristályosodási túlhűlés értéke is. A 27. ábrát összehasonlítva a 28. és 29. ábrákkal nagy mértékű hasonlóságot fedezhetünk fel az eredmények alakulásában. A kezelés előtti és a tégely aljáról történő mintavételek esetén van némi eltérés a három módszer eredményei között, azonban a kezelés utáni és pihentetés közbeni értékek teljes mértékben összhangban állnak. Mindhárom kiértékelés szerint a (C) kísérlet eredményeiből következtethetünk a legfinomabb szemcseszerkezetre, míg a legrosszabb értékeket a (D) kísérlet hozta.



28. ábra: Kísérletek különböző fázisai esetén meghatározott területegységre eső szemcseszámok

A 28. és 29. ábrák diagramjai esetén viszonylag kis mértékű eltérés van a kezelés előtti értékek között, ellentétben a K-kokillás próbák vagy a termikus analízis eredményeivel. Ez olyan szempontból is előnyös, hogy a kezelést követő eredmények összehasonlítása esetén kevésbé kell figyelembe venni a kiinduló állapotokhoz való viszonyt. Korábban a (D) kísérlet során mért kristályosodási túlhűlések alapján a szemcsefinomító hatás lecsengésére, valamint a TiB_2 szemcsék ülepedése következtében, a kemence alján kialakult makrodúsulásra következtettem. A szemcseméretetek számszerűsítésével ez a tendencia csak minimálisan

érzékelhető (az értékek inkább stagnálnak), így korábbi megállapításaim egyértelmű alátámasztása céljából további mintavételek lennének szükségesek.



29. ábra: Kísérletek különböző fázisai esetén meghatározott lineáris metszékhossz értékek

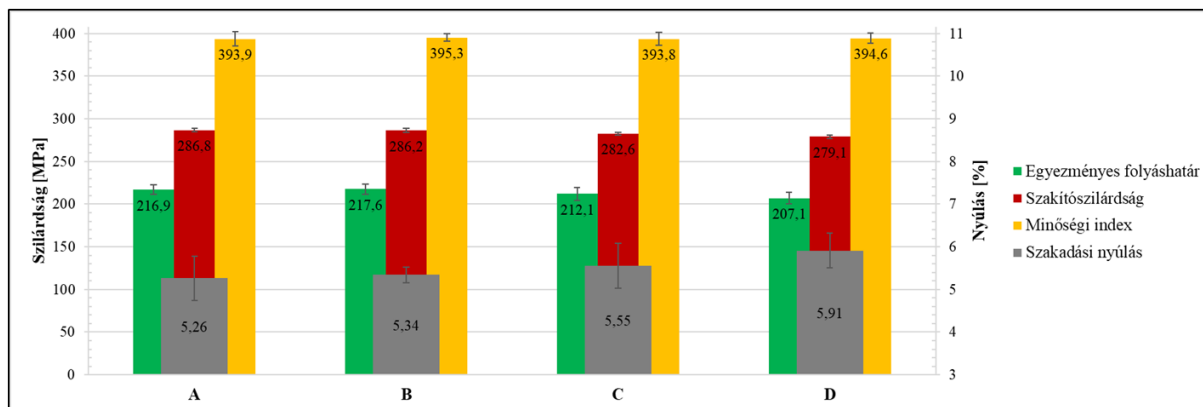
A termikus analízis alapján a legjobb eredményeket a „C” sókeverék hozta, mellyel összhangban állnak a szemcseméret meghatározás eredményei is. A (C) kísérlet során mért túlhűlések alapján nem volt kimutatható a szemcsefinomító hatás csökkenése, azonban a Barker maratott felvételek kiértékelése során mindkét módszer szerint bizonyos mértékű szemcsedurvulás állapítható meg a pihentetés közben és a tégely alján. A (B) kísérlet során alkalmazott szemcsefinomító segédanyag szintén elég hatékornak mondható, az elért eredmény megközelíti a (C) kísérlet során produkáltakat.

4.4. Hengerfej öntvények vizsgálata

4.4.1. Mechanikai tulajdonságok

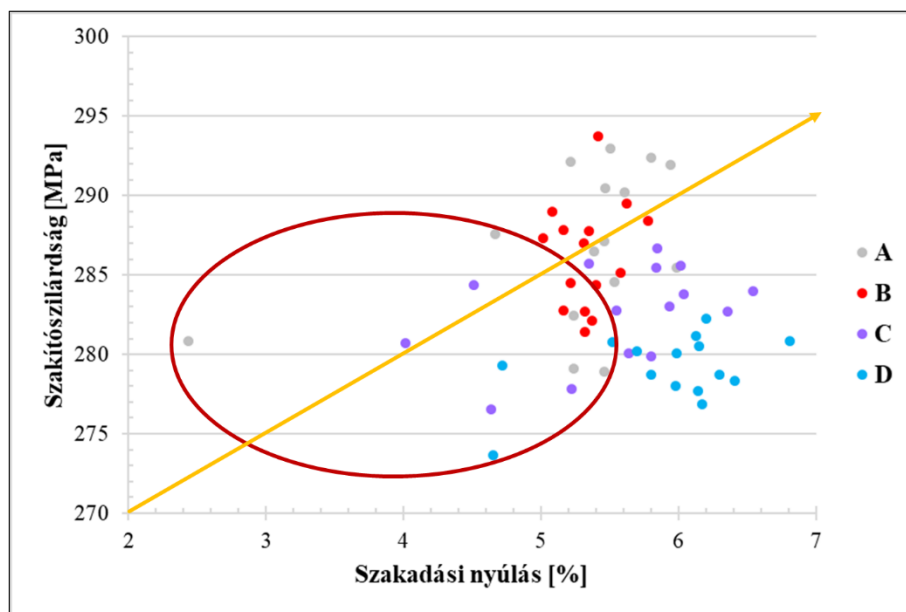
A szakítóvizsgálatok eredményeinek, valamint a kiszámított minőségi indexek értékeinek átlagait és szórásait 30. ábra ismerteti. Az oszlopdiagramok alapján az eltérő segédanyagokkal kezelt olvadékokból készült öntvények szilárdsági értékei között nincs számottevő különbség, továbbá a szórások mértéke is viszonylag alacsony. A legjobb szakítószilárdság és egyezményes folyáshatár értékeket az „A” széria tisztító, valamint a „B” tisztító és szemcsefinomító sókeverék esetén érték el. A szakítóvizsgálatok esetén nagyobb szakítószilárdsághoz általában kisebb nyúlás értékek tartoznak, mely jelen esetben is megfigyelhető. A legjobb szakadási nyúlást a (D) kísérlet esetén érték el, viszont a szakítószilárdság is itt bizonyult a legrosszabbnak. Emiatt gondolom szükségesnek a minőségi

index meghatározását, melynek értékével mindkét fontos paramétert figyelembevéve minősíthetők az öntvények. A „C” sókeverék minden szempontból a közepes eredményeket hozta, így semmiben sem mondható kiemelkedőnek, a QI értéket tekintve pedig ez a legalacsonyabb. A mechanikai tulajdonságokat átfogóan vizsgálva azt láthatjuk, hogy az arany középutat a legjobb QI értékkel rendelkező „B” sókeverék jelenti.



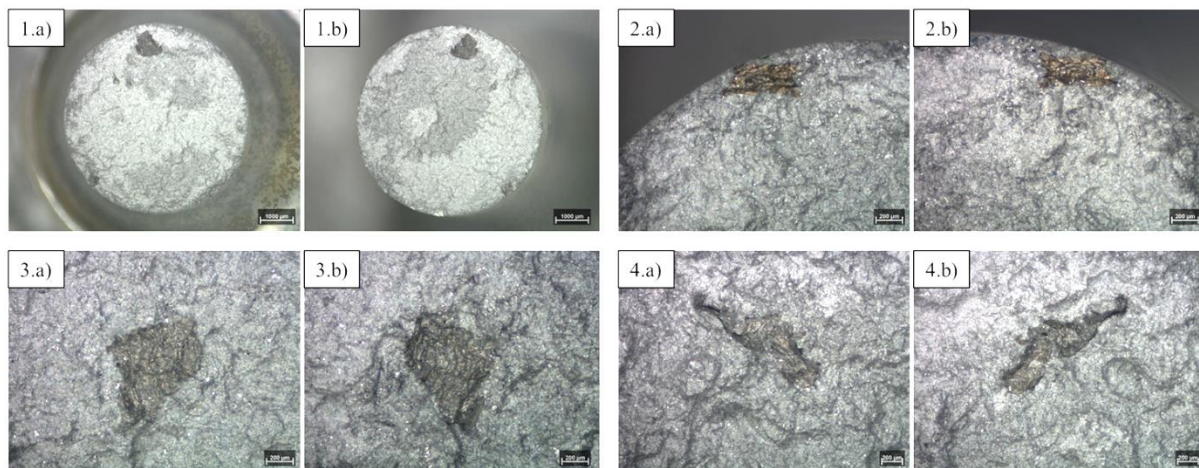
30. ábra: Különböző kísérletekre jellemző szakítóvizsgálatok eredményei és minőségi indexe

A zárványok jelenléte a mechanikai tulajdonságok közül legjelentősebben a szakadási nyúláson érvényesül. Nagyban rontják a mérések reprodukálhatóságát, mely az oszlopdiagramokon is megfigyelhető, ugyanis a többi paraméterhez képest a nyúlás értékek jóval nagyobb szórásmezővel rendelkeznek. Kivétel ez alól a (B) kísérlet, ahol az olvadékkezelést ilyen szempontból is sikeresnek mondhatjuk. Korábban a K-értékek alapján szintén a „B” kezelőso tisztító hatása bizonyult a leghatékonyabbnak, így nagy valószínűséggel összefüggés van az alacsony zárványtartalom és a szakadási nyúlás esetén tapasztalt szűk szórásmező között. A kísérleteket követően kimunkált és elszakított próbapálcák eredményeit a 31. ábra pontdiagramja mutatja be, vízszintes tengelyen a szakadási nyúlással, függőleges tengelyen a szakítószilárdsággal. A QI értékeket ugyan nem tüntettem fel, azonban elmondható, hogy a sárga nyíl irányában növekednek, nem lineáris összefüggés szerint. A különböző kísérletekhez tartozó eredményeket különböző színekkel jelöltem, így már akár ránézésre is képet kaphatunk a szórásról. Minél nagyobb területen helyezkednek el az azonos színű pontok, annál kiszámíthatatlanabbak az egyes segédanyagokkal elérhető mechanikai tulajdonságok.



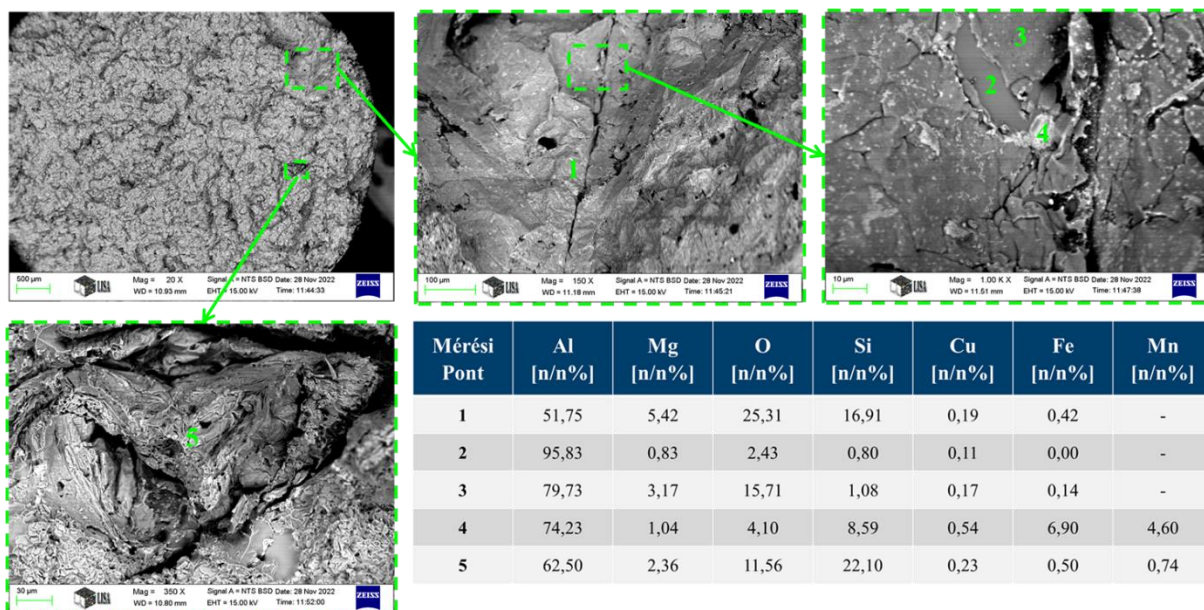
31. ábra: Öntvényekből kimunkált próbapálcák szakadási nyúlás és szakítószilárdság értékei

A szakító próbapálcák töretfelületeit sztereomikroszkóppal is megvizsgáltam 12,5-szörös nagyításban (32. ábra). Az alacsonyabb nyúlást elért mintákról elmondható, hogy szinte minden esetben találtam különböző mennyiségű és méretű zárványokat. A legrosszabb eredményekhez tartozó töretfelületeken nagy, szabadszemmel is észrevehető zárványok voltak jelen. Számos esetben megfigyelhetők továbbá a szomszédos töretfelületeken elhelyezkedő azonos morfológiájú hártványok (32. ábra), melyek elsősorban bifilmek jelenlétére utalnak.



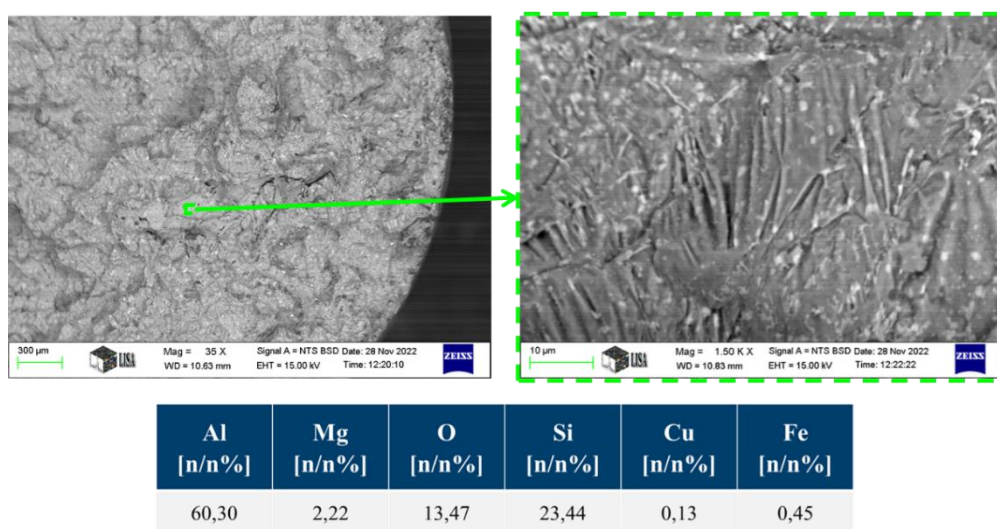
32. ábra: Szakító próbapálcák szomszédos töretfelületein megtalálható oxidhártványok

A szakítóvizsgálatok eredményei és a töretfelületeken talált zárványok alapján összesen öt próbapálcát (kísérletenként legalább egyet) választottam ki a 31. ábrán vörössel jelölt területről. A kiválasztott minták pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeiből, valamint a hozzájuk tartozó összetételi (EDS) eredményekből a 33. és 34. ábrákon mutatok be pár példát.



33. ábra: Legkisebb szakadási nyúlással rendelkező próbán talált oxidhártyák SEM felvétele

A legkisebb szakadási nyúlással az (A) kísérlet egyik próbapálcája rendelkezett, melynek szomszédos töretfelületei a 32. ábra 1.a) és 1.b) képein láthatók. A felvételeken több közepes és kis méretű, valamint egy nagyobb kiterjedésű oxidhártya is megtalálható, melyek összességében a töretfelület közel 5 %-át borítják. Az eredmények alapján megállapítható, hogy egy adott öntvényrészben már a keresztmetszet huszadrészét kitevő oxidhártya is, akár a felére csökkentheti az elérhető szakadási nyúlás értékét. A töretpróbát pásztázó elektronmikroszkóp segítségével is megvizsgáltam, melyet a 33. ábrán mutatok be. Az összetétel elemzés eredményei alapján a 2-es pontban oxidréteggel borított alumínium szilárdoldat, a 4-es pontban főként valamilyen vastartalmú intermetallikus vegyület (például $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$), az 1-3-5 pontokban pedig nagy valószínűséggel MgAl_2O_4 (spinell) hártya jelenlétére következtethetünk.

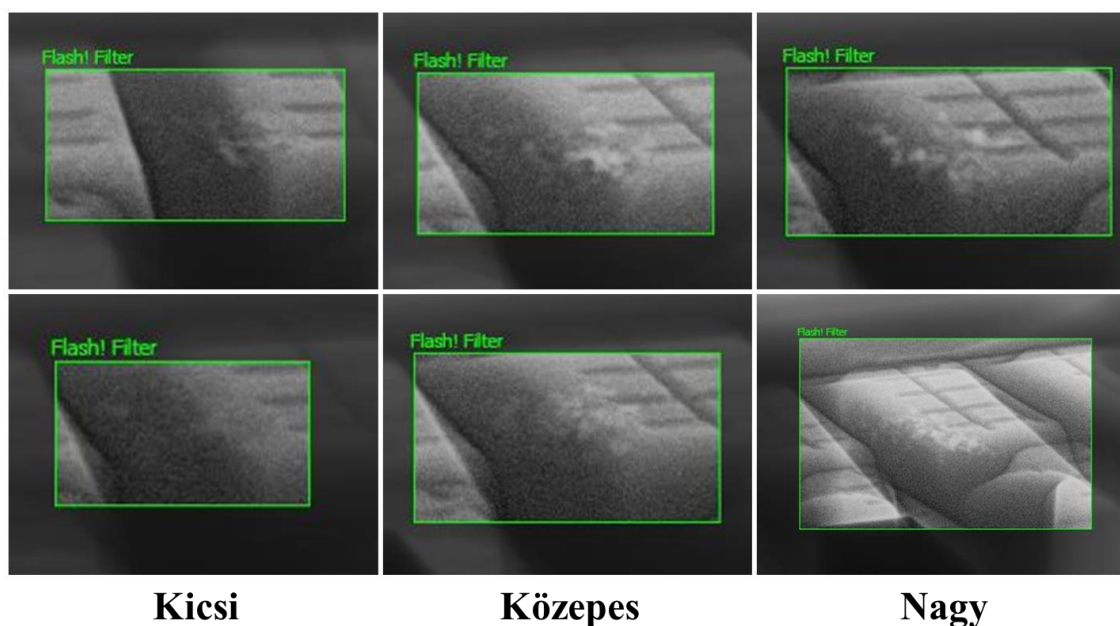


34. ábra: Szakító próbapálcá töretfelületén talált gyűrődött oxidhártya SEM felvétele

A 34. ábrán a 32. ábra 4.a) képén látható töretfelület kis és nagy nagyítású pásztázó elektronmikroszkópos felvételeit mutatom be. Nagyon jól láthatóak az oxidhártyákra jellemző apró gyűrődések, melyek egyrészt az olvadékban történő áramlások, másrészt a kristályosodás közben a dendritágakon történő megfeszülés miatt alakulhatnak ki. Az elemanalízis alapján szintén kimutatható a szokásos ötvözőelemek, továbbá oxigén jelenléte, így megbizonyosodhatunk arról, hogy a felvételen egy alumínium és magnézium tartalmú oxidhártya látható.

4.4.2. Porozitásképződési hajlam

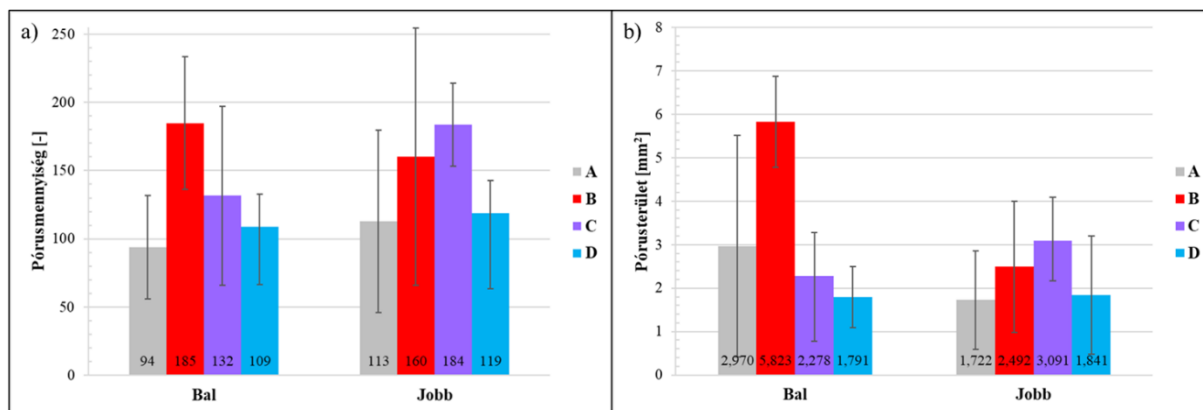
A hengerfej öntvényekről készült radiográfiás felvételekre a 35. ábra mutat be példákat. A vizsgálatok során talált összes láncházoldali szívódás mértéke a megengedett határon belül volt, így elmondható, hogy mindegyik kezelőanyag hozta a minimális követelményeket. A kísérletek pontosabb összehasonlítása érdekében további vizsgálatokra is szükség volt.



35. ábra: Hengerfejek röntgenvizsgálata során készült felvételek és méretbeli osztályozásuk

Az öntvényekben található porozitás kvantitatív jellemzése érdekében kísérletenként hat hengerfejen végeztem további vizsgálatokat. A szívódással érintett területről öntvényenként két szelvény került kivágásra, melyeket felcsiszoltam, majd képelemzésnek vettem alá. A vizsgálat eredményeit a 36. ábra mutatja be. Pórusmennyiség alatt a mintacsiszolat felületén elhelyezkedő, látszólag különálló pórusok számát mértem, azonban fontos megjegyezni, hogy egy nagyobb térfogatú, többfelé elágazó pórus gyakran több kisebb pórusként látszódik a metszeten. A mért mennyiség tehát nem egyezik meg a valós pórusszámmal, azonban a

kísérletek összehasonlítására megfelelően alkalmazható a módszer. Pórussterület alatt a mintafelülettel elmetezett pórusok területének összegét határoztam meg, mely szintén jó viszonyítási alap az összehasonlításhoz.



36. ábra: Hengerfejek láncházoldalából kivágott mintákon mérhető pórusparaméterek

A 36. ábra oszlopdiaagramján jól látható, hogy a pórusparaméter értékek szinte minden esetben elég széles szórásmezővel rendelkeznek, így az egyes kezelőanyagok esetén várható porozitás mértékét sajnos nem lehet megállapítani a vizsgált területen. Az eredmények azonban jól alkalmazhatóak az összehasonlítások alapjául. A korábban bemutatott eredmények alapján összességében elmondható, hogy a „B” és „C” jelű sókeverékek teljesítettek a legjobban. Ezzel ellentétben most azt láthatjuk, hogy mind a pórusok mennyisége és mérete szempontjából is ez a két kezelőanyag eredményezte a legnagyobb, azaz legrosszabb értékeket. Pórusmennyiség tekintetében a balos és jobbos mintákat együttesen figyelembevéve elmondható, hogy a (B) és (C) kísérletek során nagyjából azonosan magas értékeket kaptuk, míg az (A) és (D) kísérletek esetén szintén hasonló és valamennyivel jobb eredményeket értünk el. A különböző helyekről vett mintacsiszolatok pórussterület értékeit szintén együttesen vizsgálva már megállapítható egyfajta sorrend a kezelések hatékonyságában. A diagram alapján a legkisebb mértékű szívódás a (D) kísérlet öntvényein volt megfigyelhető, ezt követi a (C), majd kis lemaradással, viszont sokkal nagyobb szórással az (A) kísérlet. Végül a legrosszabb eredményt, azaz a legnagyobb porozitási hajlamot a (B) kísérlet eredményezte.

5. Összegzés és további tervek

Kutatómunkám során három különböző sókeverékkel és Al-5%Ti-1%B előötvözet adagolással végzett olvadékkezelések öntvényminőségre gyakorolt hatásait hasonlítottam össze, kiemeltképpen figyelve a szemcsefinomítás hatékonyságára és az öntvényekben kialakuló porozitás mértékére. Vizsgáltam továbbá a kezelések során elérhető olvadéktisztítás hatékonyságát is. A kísérleti eredményeim alapos kiértékelése alapján az alábbi következtetések állapíthatók meg:

- A „C” tisztító és szemcsefinomító sókeverék nagyobb mértékben növeli az olvadék titán és bór tartalmát, így sóalkotóiból feltehetőleg hatékonyabban képződnek TiB_2 aktív szemcsefinomító fázisok, mint a komplexebb összetételű „B” sókeverék alkotóiból.
- A K-kokillás próbák alapján a zárványtartalom csökkentésének szempontjából a „B” kezelő só volt a leghatékonyabb, ezt követte a „C” majd az „A” só. Az „A” tisztító sókeverék hatékonysága Al-5%Ti-1%B előötvözet adagolással fokozható.
- A sűrűség-index próbák értékei alapján mindegyik kísérlet során közel azonos volt a gáztalanító olvadékkezelés hatékonysága.
- A lehűlési görbék alapján meghatározott primér kristályosodási túlhűlések szerint a „C” sókeverékkel érhető el a legjobb szemcsefinomító hatás, mely a pihentetés közben sem romlik jelentősen. Hatással lehet továbbá a következő adag olvadék kezelés előtti szemcseméreteire is. A „B” kezelő sónál viszonylag lassú, míg az előötvözetnél gyorsabb lecsengés tapasztalható a pihentetési idő alatt.
- A területegységre eső szemcseszám és a lineáris metszékhossz értékek alapján a „C” sóval értem el a legfinomabb szemcseszerkezetet az olvadékkezelést követően, azonban a pihentetés közben lecsengés volt tapasztalható. A (B) kísérlet eredményei szintén elég jónak bizonyulnak, megközelítik a (C) kísérlet értékeit.
- A szakítóvizsgálatok alapján a különböző kísérletek eredményei között nem tapasztalható nagy mértékű eltérés. A minőségi index értékek szerint azonban a (B) kísérlet hozta a legjobb eredményt, ezt követően kis lemaradással a (D), (A), majd (C) kísérletek.
- A hengerfejekben megjelenő porozitás mértékének vizsgálata során a legnagyobb pórusterület a (B) kísérletnél volt meghatározható. Ennél valamivel jobb értékeket mutattak az (A) és (C) kísérletek. A leghatékonyabban a (D) kísérlet során sikerült csökkenteni a szívódás mértékét.

A vizsgálati eredményeim alapján összességében elmondható, hogy olvadéktisztítás és szemcsefinomítás szempontjából a „B” és „C” sókeverékek bizonyultak a leghatékonyabbnak. A primér kristályosodási túlhűlések alapján elmondható, hogy a kezelősókkal szemben a szemcsefinomító előötvözet rövidebb lecsengési idővel rendelkezik, ez a tendencia azonban nem érzékelhető a területegységre eső szemcseszám és a lineáris metszékhossz értékein, így ez pontosan nem megállapítható.

A különböző segédanyagokkal elért mechanikai tulajdonságokban nem tapasztalható jelentős különbség, így a legideálisabb kezelőanyag kiválasztásában inkább öntvényekben megjelenő porozitás mértéke a mérvadó. Ez alapján a továbbiakban a „C” tisztító és szemcsefinomító sókeverék felhasználását tudom javasolni. Amennyiben a szériagyártás során mégis az „A” tisztítósó maradna alkalmazásban, úgy mindenképpen ajánlott a kezelés kiegészítése Al-5%Ti-1%B előötvözet adagolásával.

Kutatómunkám kiegészítéseként az alábbi vizsgálatokat tervezem megvalósítani a jövőben:

- A szemcsefinomító segédanyagok lecsengési idejének további vizsgálata
- A hőtartó tégely alján kialakult makrodúsulás és leülepedett fázisok vizsgálata.
- A lehűlési görbék komplexebb vizsgálata
- Az RPT minták CT felvételei alapján a különböző pórusparaméterek megállapítása és kettős oxidhártyákkal kapcsolatos jelenségek további vizsgálata.
- Olvadékkezelések során keletkező salakok összetételének vizsgálata.

6. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani tudományos vezetőimnek **Gyarmati Gábornak** és **Dr. Mende Tamásnak**, valamint üzemi konzulensemnek **Dr. Fegyverneki Györgynek**, akik idejüket nem sajnálva, munkámban és szakmai fejlődésemben mindvégig támogattak, továbbá dolgozatom elkészültéhez nélkülözhetetlen segítséget nyújtottak.

Köszönetemet fejezem ki a **Nemak Győr Alumíniumöntöde Kft. dolgozóinak**, akik helyszínt, eszközöket és rengeteg segítséget biztosítottak a kísérleteim megvalósításához. Külön köszönet **Biró Nórának** a méréseimben és az adatok feldolgozásában nyújtott segítségért, továbbá a sok hasznos szakmai tanácsért.

Köszönettel tartozom a **Miskolci Egyetem Anyag- és Vegyészmérnöki Karának**, valamint a **Fémelőállítási és Öntészeti Intézet dolgozóinak**, hogy vizsgálataim során mindvégig segítőkészek és türelmesek voltak velem, továbbá számtalan tanáccsal láttak el.

Köszönöm továbbá **Kovács Árpádnak** a SEM felvételek és az EDS elemanalízisek elkészítésében nyújtott segítségét.

A dolgozatban ismertetett kutatómunka a **Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-23-2** kódszámú **Új Nemzeti Kiválóság Programjának** a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.



7. Felhasznált szakirodalom

- [1] Paul K. Trojan; Richard Fruehan, "Inclusion-Forming Reactions," *ASM Handbook, Vol. 15 Cast.*, pp. 74–83, 2008.
- [2] R. Gallo, "I have Inclusions - Determining the Best Cost Saving Approach," *Mod. Cast.*, pp. 31–35, 2017.
- [3] 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, pp. 315–321, 2016.
- [4] S. Shivkumar, L. Wang, and D. Apelian, "Molten metal processing of advanced cast aluminum alloys," *Jom*, pp. 26–32, 1991.
- [5] R. Gallo and D. Neff, "Aluminum Fluxes and Fluxing Practice," *ASM Handbook, Vol. 15 Cast.*, pp. 230–239, 2008.
- [6] J. Campbell, *Complete Casting Handbook: Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design: Second Edition*. 2015.
- [7] D. C. Chesonis, "A Holistic Approach to Molten Metal Cleanliness," *Light Met.*, pp. 1411–1417, 2017.
- [8] 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.
- [9] J. Campbell, "The Oxide Film Defect - The Bifilm," *ASM Handbook, Vol. 15 Cast.*, pp. 362–369, 2018.
- [10] R. Gopalan and N. K. Prabhu, "Oxide bifilms in aluminium alloy castings - A review," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 12, pp. 1757–1769, 2011.
- [11] D. Emadi, J. E. Gruzleski, and P. Pekguleryuz, "Melt Oxidation Behavior and Inclusion Content in Unmodified and Sr-modified A356 Alloy - Their Role in Pore Nucleation," *AFS Transactions*. pp. 763–768, 1996.
- [12] M. Uludağ, R. Çetin, D. Dispınar, and M. Tiryakioğlu, "Characterization of the effect of melt treatments on melt quality in Al-7wt %Si-Mg alloys," *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 5, 2017.
- [13] 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," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36A, pp. 2341–2349, 2005.
- [14] D. E. J. Talbot, "Effects of Hydrogen in Aluminium, Magnesium, Copper, and Their Alloys," *Int. Mater. Rev.*, vol. 20, pp. 166–184, 1975.
- [15] A. M. Samuel and F. H. Samuel, "Various aspects involved in the production of low-hydrogen aluminium castings," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, pp. 6533–6563, 1992.
- [16] M. Syvertsen, A. Kvithyld, E. Gundersen, I. Johansen, and T. A. Engh, "Furnace atmosphere and dissolved hydrogen in aluminium," *Miner. Met. Mater. Soc.*, pp. 1051–1056, 2019.
- [17] R. J. Fruehan and P. N. Anyalebechi, "Gases in metals," *ASM Handbook, Vol. 15 Cast.*, pp. 64–73, 2008.
- [18] J. Campbell, "Entrainment defects," *Mater. Perspect.*, vol. 22, pp. 127–145, 2006.
- [19] J. Campbell, "The origin of griffith cracks," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 42B, pp. 1091–

- 1097, 2011.
- [20] J. Campbell, “Stop Pouring, Start Casting,” *Int. J. Met.*, 2012.
 - [21] J. Campbell, “Defects in Aluminum Alloy Castings,” *Encycl. Alum. Its Alloy.*, pp. 587–592, 2018.
 - [22] 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, 2019.
 - [23] D. L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds*. 2011.
 - [24] D. R. POIRIER, “Density, Viscosity, and Diffusion Coefficients in Hypoeutectic Al-Si Liquid Alloys: An Assessment of Available Data,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 45B, pp. 1345–1354, 2014.
 - [25] 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, pp. 141–151, 2020.
 - [26] G. Gábor, V. Fanni, F. György, K. Zoltám, M. Tamás, and M. Dániel, “The Effect of Rotary Degassing Treatments with Different Purging Gases on the Double Oxide- and Nitride Film Content of Liquid Aluminum Alloys,” *Metall. Mater. Trans. B*, 2021.
 - [27] L. U. Li and F. H. S. A. M. U. E. L, “Effect of Inclusions on the Tensile Properties of Al-7%Si-0.35%Mg (A356.2) Aluminium Casting Alloy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 2269–2281, 1998.
 - [28] F. Chiesa, D. Levasseur, and G. Morin, “Effect of Inclusions on the Tensile Properties Inside a LPPM A356 Casting,” *Int. J. Met.*, vol. 10, pp. 216–223, 2016.
 - [29] J. G. Kaufman and E. L. Rooy, “The Influence and Control of Porosity and Inclusions in Aluminum Castings,” in *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications*, 2004, pp. 47–54.
 - [30] X. B. Cao, J. Zhao, J. H. Fan, M. H. Zhang, G. J. Shao, and Q. Hua, “Influence of casting defects on fatigue behaviour of A356 aluminium alloy,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 27, no. 6, 2014.
 - [31] X. Cao and J. Campbell, “Hard Spot Defects in Al-Si Cast Alloys (Abstract),” *Miner. Met. Mater. Soc.*, 2014.
 - [32] M. Di Sabatino, L. Arnberg, S. Rørvik, and A. Prestmo, “The influence of oxide inclusions on the fluidity of Al – 7 wt .% Si alloy,” *Mater. Sci. Eng.*, pp. 272–276, 2005.
 - [33] G. B. Eisaabadi, P. Davami, S. K. Kim, N. Varahram, Y. O. Yoon, and G. Y. Yeom, “Effect of oxide films, inclusions and Fe on reproducibility of tensile properties in cast Al–Si–Mg alloys: Statistical and image analysis,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 558, pp. 134–143, 2012.
 - [34] G. B. Eisaabadi, P. Davami, S. K. Kim, and N. Varahram, “Effects of hydrogen and oxides on tensile properties of Al – Si – Mg cast alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 552, pp. 36–47, 2012.
 - [35] D. Dispinar and J. Campbell, “Critical assessment of reduced pressure test Part 1,” *Int. J. CastMetals Res.*, vol. 17, no. 5, pp. 280–286, 2004.
 - [36] P. Yousefian and M. Tiryakioğlu, “Pore Formation During Solidification of Aluminum: Reconciliation of Experimental Observations , Modeling Assumptions , and Classical

- Nucleation Theory,” *Metall. Mater. Trans. A*, 2017.
- [37] J. Pál, *Könnyűfém öntészeti ismeretek*. 2009.
 - [38] Z. Dr. Gácsi and V. Dr. Mertinger, *Fémtan*. 2011.
 - [39] G. K. Sigworth and T. A. Kuhn, “Grain refinement of aluminum casting alloys,” *Int. J. Met.*, pp. 31–40, 2007.
 - [40] D. Wearing, A. P. Horsfield, W. Xu, and P. D. Lee, “Which wets TiB₂ inoculant particles: Al or Al₃Ti?,” *J. Alloys Compd.*, vol. 664, pp. 460–468, 2016.
 - [41] D. M. Stefanescu, “Nucleation and Growth Kinetics - Nanoscale Solidification,” in *Science and Engineering of Casting Solidification*, 2015, pp. 29–59.
 - [42] S. Carlsson, *Grain refinement of aluminium by titanium diboride particles - The importance of nucleation, growth restriction, and cooling rate*. 2019.
 - [43] F. C. Robles-Hernandez, J. M. H. Ramírez, and R. Mackay, *Al-Si Alloys: Automotive, Aeronautical, and Aerospace Applications*. 2017.
 - [44] R. G. Guan and D. Tie, “A review on grain refinement of aluminum alloys: Progresses, challenges and prospects,” *Acta Metall. Sin.*, vol. 30, no. 5, pp. 409–432, 2017.
 - [45] M. Easton and D. StJohn, “Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part I. The Nucleant and Solute Paradigms - A Review of the Literature,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 30A, pp. 1613–1623, 1999.
 - [46] A. J. Cornish, “The Influence of Boron on the Mechanism of Grain Refinement in Dilute Aluminium-Titanium Alloys,” *Met. Sci.*, vol. 9, pp. 477–484, 1975.
 - [47] M. Easton and D. StJohn, “Grain refinement of aluminum alloys: Part II. Confirmation of, and a mechanism for, the solute paradigm,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 30A, no. 6, pp. 1625–1633, 1999.
 - [48] D. H. StJohn, M. Qian, M. A. Easton, and P. Cao, “The Interdependence Theory: The relationship between grain formation and nucleant selection,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 12, pp. 4907–4921, 2011.
 - [49] D. H. StJohn, M. A. Easton, M. Qian, P. Cao, and M. J. Birmingham, “Introduction to the interdependence theory of grain formation and its application to aluminium, magnesium and titanium alloys,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 690, 2011.
 - [50] F. Czerwinski, “Modern Aspects of Liquid Metal Engineering,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 48, pp. 367–393, 2017.
 - [51] D. V. Neff, “Degassing,” *ASM Handbook, Vol. 15 Cast.*, vol. 15, pp. 185–193, 2008.
 - [52] J. Brown, *Foseco Non-Ferrous Foundryman’s Handbook*. Foseco, 1999.
 - [53] V. S. Warke, G. Tryggvason, and M. M. Makhlof, “Mathematical modeling and computer simulation of molten metal cleansing by the rotating impeller degasser: Part I. Fluid flow,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 168, no. 1, pp. 112–118, 2005.
 - [54] Foseco, “SMARTT Degassing - Foseco’s innovative process control for rotary degassing of aluminium alloys,” 2017.
 - [55] F. I. Limited, “Rotary Stirring Device for Treating Molten Metal - US Patent,” 2012.
 - [56] V. S. Warke, S. Shankar, and M. M. Makhlof, “Mathematical modeling and computer simulation of molten aluminum cleansing by the rotating impeller degasser: Part II. Removal of hydrogen gas and solid particles,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 168, pp.

- 119–126, 2005.
- [57] D. Dispinar, A. Nordmark, and F. Syvertsen, “Melt cleanliness, hydrogen content and tensile properties of A356,” *Miner. Met. Mater. Soc.*, pp. 173–180, 2011.
 - [58] R. Gallo, “Development, evaluation, and application of granular and powder fluxes in transfer ladles, crucible, and reverberatory furnaces,” *Sixth Int. Conf. molten Alum. Process.*, pp. 1–15, 2001.
 - [59] T. A. Utigard, K. Friesen, R. R. Roy, J. Lim, A. Silny, and C. Dupuis, “The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing,” *JOM*, vol. 50, pp. 38–43, 1998.
 - [60] D. E. Groteke and D. V. Neff, “Dross, Melt Loss, and Fluxing of Light Alloy Melts,” *ASM Handbook, Vol. 15 Cast.*, pp. 992–1000, 2018.
 - [61] G. E. T. Ten and D. S. MacKenzie, *Handbook of Aluminum - Physical Metallurgy and Processes*. 2003.
 - [62] Vesuvius, “MTS 1500 Automated Melt Treatment Station,” *Foseco International Limited*.
 - [63] D. Anlage, “MTS 1500 – Automatisierte Schmelzebehandlung mit chemischen Produkten,” *Giesserei-Rundschau*, vol. 55, pp. 46–50, 2008.
 - [64] R. Kendrick, G. Muneratti, S. Consoli, and F. Voltazza, “The use of metal treatment to control the quality of an Aluminium casting produced by the High Pressure Diecasting process,” *Metall. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 2, pp. 34–45, 2012.
 - [65] A. Azarniya, A. Abdollah-zadeh, H. R. Madaah Hosseini, and S. Ramakrishna, “In Situ Hybrid Aluminum Matrix Composites: A Review of Phase Transformations and Mechanical Aspects,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 21, no. 7, 2019.
 - [66] T. A. Utigard, R. R. Roy, and K. Friesen, “The roles of molten salts in the treatment of aluminum,” *Can. Metall. Q.*, vol. 40, no. 3, pp. 327–334, 2001.
 - [67] D. Neff, G. Sigworth, and R. Gallo, “Melting and Melt Treatment of Aluminum Alloys,” *ASM Handb.*, vol. 2A, 2018.
 - [68] Y. Birol, “Performance of AlTi5B1 , AlTi3B3 and AlB3 master alloys in refining grain structure of aluminium foundry alloys,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 4, pp. 481–486, 2012.
 - [69] A. Spittle and S. Sadli, “Effect of alloy variables on grain refinement of binary aluminium alloys with Al-Ti-B,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 533–537, 1995.
 - [70] G. Gyarmati, L. Bogoly, M. Stawarz, G. Fegyverneki, and M. Tok, “Grain Refiner Settling and Its Effect on the Melt Quality of Aluminum Casting Alloys,” *Materials (Basel)*, 2022.
 - [71] P. L. Schaffer and A. K. Dahle, “Settling behaviour of different grain refiners in aluminium,” *Mater. Sci. Eng. A*, pp. 373–378, 2005.
 - [72] G. S. V. Kumar, B. S. Murty, and M. Chakraborty, “Settling behaviour of TiAl3, TiB2, TiC and AlB2 particles in liquid Al during grain refinement,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 23, no. 4, pp. 193–204, 2010.
 - [73] D. Qiu, J. A. Taylor, M.-X. Zhang, and P. M. Kelly, “A mechanism for the poisoning effect of silicon on the grain refinement of Al-Si alloys,” *Acta Mater.* 55, vol. 55, pp. 1447–1456, 2007.

- [74] J. Wannasin, D. Schwam, and J. F. Wallace, "Evaluation of methods for metal cleanliness assessment in die casting," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 191, pp. 242–246, 2007.
- [75] P. J. Szabo and I. Kardos, "Correlation between grain orientation and the shade of color etching," *Mater. Charact.*, vol. 61, no. 8, pp. 814–817, 2010.
- [76] Astm Standard, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size," *ASTM Int.*, pp. 1–27, 2012.
- [77] R. Lumley, N. Deeva, and M. Gershenzon, "An evaluation of quality parameters for HPDC," *Int. J. Met.*, pp. 37–56, 2011.
- [78] H. R. Ammar, A. M. Samuel, F. H. Samuel, and H. W. Doty, "The Concept of Quality Index and Its Application for Al–Si Cast Alloys," *Int. J. Met.*, vol. 15, 2021.
- [79] M. Máté, M. Tokár, G. Fegyverneki, and G. Gyarmati, "The comparative analysis of the inclusion removal efficiency of different fluxes," *Arch. Foundry Eng.*, vol. 20, pp. 53–58, 2020.
- [80] C. Li, J. guo Li, Y. zhe Mao, and J. cheng Ji, "Mechanism to remove oxide inclusions from molten aluminum by solid fluxes refining method," *China Foundry*, vol. 14, pp. 233–243, 2017.