

**Miskolci Egyetem**

**Kerpely Antal Anyagtudományok és**

**Technológiák Doktori Iskola**

**Anyag- és Vegyészmérnöki Kar**

**Fémelőállítási és Öntészeti Intézet**



**Kettős oxidhártyák és Ti tartalmú vegyületfázisok  
kölsönhatásainak vizsgálata AlSi7MgCu ötvözet esetén**

**PhD értekezés**

**GYARMATI GÁBOR**

okleveles kohómérnök

Tudományos témavezetők:

**Dr. Mende Tamás, PhD**

**Dr. Varga László, PhD**

A doktori iskola vezetője: **Prof. Dr. Mertinger Valéria, MTA doktora**

**Miskolc**

**2024**

## Tartalom

A disszertációban használt rövidítések jegyzéke .....	4
Témavezetői ajánlás .....	5
1. Bevezetés .....	6
2. Irodalmi áttekintés .....	7
2.1. Az alumínium ötvözet olvadékok oxidációja .....	7
2.2. Az alumínium ötvözet olvadékok hidrogénoldó képessége .....	9
2.3. Kettős oxidhártyák képződése .....	11
2.4. Kettős oxidhártyák által kiváltott pórusképződés .....	13
2.5. Al-Si ötvözetekben előforduló Ti-tartalmú vegyületszemcsék .....	16
2.6. Oxidfázisok kölcsönhatásai intermetallikus és nemfémes vegyületszemcsékkel .....	19
2.6.1. A kristályszerkezet és a szubsztrát méretének szerepe a heterogén csíráképződésben .....	22
2.6.2. Oxidfázisok elnyelése kristálynövekedés közben .....	24
2.6.3. Vegyületszemcsék ülepedésének hatása az olvadék zárványtartalmára .....	26
3. Célkitűzés, nyitott kérdések .....	29
4. Kísérleti megközelítés és vizsgálati módszerek .....	30
4.1. Elvégzett kísérletek .....	30
4.2. Vizsgálati módszerek .....	35
4.2.1. Olvadék vizsgálatok .....	35
4.2.2. Képződő fázisok vizsgálata .....	38
4.2.3. Fázisméret és -eloszlás vizsgálata .....	39
5. A kutatómunka eredményei és azok értelmezése .....	43
5.1. Kémiai összetétel alakulása a kísérletek során .....	43
5.2. A kísérletek során képződő fázisok .....	44
5.3. Az (Al,Si) <sub>3</sub> Ti fázis kristályosodási hőmérséklete .....	50
5.4. Oxidfázisok és Ti-tartalmú vegyületek kölcsönhatásainak vizsgálata .....	51
5.4.1. A kísérletek .....	51
5.4.2. B kísérlet .....	57
5.4.3. C1 és C2 kísérletek .....	59
5.4.4. O kísérlet .....	59
5.4.5. Az (Al,Si) <sub>3</sub> Ti és a kísérletek során képződő oxidfázisok kristálytani illeszkedésének vizsgálata .....	64
5.4.6. Az oxidfázisok elnyelésének kritériumai az (Al,Si) <sub>3</sub> Ti szemcsék növekedése közben .....	69
5.5. A Ti-tartalmú vegyületszemcsék hatása az ötvözet összetételi homogenitására .....	70
5.6. Az $\alpha$ -Al szemcseméretének változása a kísérletek során .....	77

5.7. A Ti-tartalmú vegyületfázisok ülepedésének hatása az olvadékminőségre .....	79
5.8. A hidrogéntartalom változása a kísérletek során.....	87
6. Összefoglalás .....	94
7. Új tudományos eredmények – tézisek.....	96
8. Summary .....	97
9. Tudományos eredmények hasznosulása .....	99
Köszönetnyilvánítás.....	101
Acknowledgement .....	102
A tézisekhez kapcsolódó publikációk.....	102
Egyéb, a témában megjelent nemzetközi tudományos közlemények.....	103
A kutatási témához kapcsolódó konzulensi tevékenység.....	103
Felhasznált irodalom .....	105
1. Melléklet Pórusokban talált oxidhártyák SEM felvételei.....	125
2. Melléklet Vegyületfázisok, primér, valamint eutektikus Si és különböző oxidzárványok kölcsönhatásaival foglalkozó szakirodalmi források.....	126
3. Melléklet A kettős oxidhártyákra jellemző átlagos sűrűség .....	129
4. Melléklet Ti-tartalmú szemcsefinomító fázisok tulajdonságai .....	133
5. Melléklet Kísérletek során használt tégelyek .....	134
6. Melléklet Tégelyben dermedő olvadékok lehülési görbéi.....	135
7. Melléklet RPT mintavétel.....	136
8. Melléklet RPT minták komputertomográfias porozitás-elemzésének beállításai .....	137
9. Melléklet TEM vizsgálatra alkalmas lamella előállítási folyamata.....	138
10. Melléklet Fázisméret és -eloszlás vizsgálata képelemzéssel és komputertomográfiával .....	139
11. Melléklet Az egyes kísérleti lépésekre vonatkozó elemösszetétel.....	140
12. Melléklet Leülepedett TiAlSi vegyületszemcsék képelemzésének eredményei.....	141
13. Melléklet Az <b>Aa</b> és <b>Ab</b> mintákban talált oxidhártyák és az azokhoz kapcsolódó vegyületszemcsék SEM és $\mu$ -CT vizsgálatainak további eredményei .....	145
14. Melléklet A <b>B</b> mintában talált oxidhártyák és az azokhoz kapcsolódó vegyületszemcsék SEM felvételei .....	148
15. Melléklet A <b>C1</b> mintában talált kettős oxidhártyák és az azokhoz kapcsolódó vegyületszemcsék SEM felvételei.....	149
16. Melléklet Az <b>O</b> mintában talált kettős oxidhártyák és az azokhoz kapcsolódó vegyületszemcsék fénymikroszkópos és SEM felvételei .....	150
17. Melléklet Az E2EM kristálytani számításokhoz használt további adatok.....	153
18. Melléklet RPT mintában talált pórus belső felületének SEM felvételei.....	160

## A disszertációban használt rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Magyar kifejezés	Angol kifejezés
BSE	Visszaszórt elektron	Backscattered Electron
CT	Komputertomográfia	Computed Tomography
DSC	Differenciális pásztázó kalorimetria	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differenciál termoanalízis	Differential Thermal Analysis
E2EM modell	Élillesztési modell	Edge-to-edge Matching model
EBSD	Visszaszórt elektrondiffrakció	Electron Backscatter Diffraction
EDS	Energiadiszperzív röntgenspektroszkópia	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
EPMA	Elektronsugaras mikroanalízis	Electron Probe Microanalysis
FIB	Fókuszált ionnyaláb	Focused Ion Beam
GDOES	Kődfény-kisüléses optikai emissziós spektroszkópia	Glow Discharge Optical Emission Spectrometry
HRTEM	Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp	High-Resolution Transmission Electron Microscope
ICE-detektor	Ion konverziós és elektron detektor	Ion Conversion and Electron Detector
ICF	Inert hordozógázáramban végzett olvasztás (hidrogéntartalom vizsgálati módszer)	Inert Carrier Fusion (hydrogen analysis)
IMV	Intermetallikus vegyület	Intermetallic Compound
LiMCA	Folyékony fém szennyezettség elemző	Liquid Metal Cleanliness Analyzer
OES	Optikai emissziós spektroszkópia	Optical Emission Spectroscopy
OR	Orientációs kapcsolat	Orientation Relationship
RPT	Alacsony nyomású próba	Reduced Pressure Test
SAED	Szelektált területű elektrondiffrakció	Selected Area Electron Diffraction
SE	Szekunder elektron	Secondary Electron
SEM	Pásztázó elektronmikroszkóp	Scanning Electron Microscope
SI	Szekunder ion	Secondary Ion
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkóp	Transmission Electron Microscope
WDS	Hullámhossz-diszperzív röntgen spektroszkópia	Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy
XRD	Röntgendiffrakció	X-ray Diffraction
$\mu$ -CT	Mikrofókuszos komputertomográfia	Micro Computed Tomography

Az értekezésben a % jelölés tömegszázalékot, az at.% atomszázalékot jelent.

## Témavezetői ajánlás

Gyarmati Gáborral BSc-s hallgató korában, az Öntött ötvözetek fémtena tárgy keretében találkoztam először, ahol kitűnt gondolkodásmódjával, kiváló tanulmányi eredményével. Tudományos Diákköri (társ)témavezetőjeként megismertem a szorgalmát, kiváló angol nyelvtudását, valamint a szakirodalmi feldolgozásban és a kísérletek értékelésében rejlő kimagasló képességeit.

Gábor céltudatosan készült az MSc képzése utáni PhD kutatómunkájára, az alumínium ötvözet olvadékokban található kettős oxidhártyák témakörében találta meg azt a kihívást, amit érdemesnek talált komolyabb kutatómunkával mélyrehatóan megismerni. A kutatásai sikere érdekében folyamatosan mind hazai, mind nemzetközi kapcsolatok kialakítására törekedett, melyek közül külön kiemelendő az a szakmai kapcsolat, amit Campbell professzorral kötött: megszámlálhatatlan levélváltás, tanácskozás, közös gondolkodás segítette Gábor munkáját az előrehaladása során.

Gábor a méréseit, kísérleteit is hasonló sikerrel és hatékonysággal menedzselte (ebben a menedzselési képességben is kiemelkedik a PhD hallgatók átlagos mezőnyéből), a legtöbb esetben amit elképzelt, annak megvalósításáig nem lankadt a figyelme és eltökéltsége.

Gábor szakirodalmi jártassága messze kimagasló, teljesen naprakészen kezeli a vonatkozó szakirodalmat, sőt, már a nemzetközi publikációs/szakmai közéletben is egyre komolyabb résztvevőnek számít (akár publikációira érkező hivatkozásait, akár különböző bizottságokba való felkéréseit vesszük figyelembe). Munkásságának eredményeiről hazai és nemzetközi konferencián/rangos folyóiratokban számolt be, a Doktori Iskola képzésében résztvevő hallgatók közül Gábor biztos vagyok benne, hogy az egyik legmagasabb színvonalú publikációs teljesítményt tette le az asztalra, nagyon magasra téve a lecet a Többiek számára.

Gábor kettő hibájaként a tökéletességre való törekvését és az ismeretlen megfejtése iránti lerombolhatatlan vágyát kell megemlítenem, hiszen ezek azon paraméterei, amik mindig újabb és újabb (nem tervezett) kísérleti irányokat, kísérleteket, változtatott paramétereket hoztak az életünkbe, amikkel néha a kutatási téma fősodratától el-el távolodtunk – ugyanakkor sokat is tanultunk belőlük. De egyben ennek is köszönhető, hogy Gábor, ha szükséges lenne, akkor 3db 100-100-100 oldalas, egyenként önmagukban is helyüket megálló PhD értekezést tudna letenni az asztalra, de a céltudatosság és a fókusz tartása miatt végül természetesen 1 disszertáció készült el, egy nagyobb irányvonal mentén. Azonban biztos vagyok benne, hogy a fent említett egyéb oldalági kísérletek, megfigyelések, gondolatok, Gábor következő éveiben még meghatározóak lesznek, és mind a kutatómunkáját, mind az oktatói tevékenységét (vonatkozó tantárgyak felépítését) segíteni fogják.

Miskolc, 2024.05.23.

Dr. Mende Tamás

egyetemi docens, témavezető

## 1. Bevezetés

A különböző ötvözetekben jelenlévő kettős oxidhártyákkal, ún. bifilmekkel napjainkban egyre több kutatás foglalkozik. Ennek ellenére a témával kapcsolatos szakirodalomban több, eddig megmagyarázatlan jelenség, nem bizonyított elmélet és ellentmondások sora található, amelyek közül némelyik alapjaiban is megváltoztathatja a fémek olvadékezelésével, öntésével és tulajdonságaival kapcsolatos, eddig általánosan elfogadottnak vélt elméleteket és gondolkodásmódot. Al ötvözetek esetén a kettős hárták a szakirodalomban rendelkezésre álló elméletek és kísérleti eredmények alapján, a szilárdsági tulajdonságokra gyakorolt közvetlen negatív hatásuk mellett, befolyásolhatják egyes fázisok csíráképződését és növekedését, valamint meghatározó szerepük van az öntvényporozitás és a melegrepedések kialakulásában. Emiatt kulcsfontosságú olyan technológiák kifejlesztése, amelyek hatékonyan tudják csökkenteni az olvadék kettős oxidhártya tartalmát, ezzel lehetőséget adva a nagyszilárdságú, porozitástól és melegrepedésektől mentes könnyűfém öntvények gyártásának.

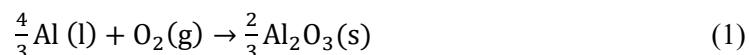
A doktori kutatómunkám során a kettős oxidhártyákkal kapcsolatos nyitott kérdések közül az Al ötvözetekben jelenlévő bifilmek és Ti tartalmú vegyületfázisok kölcsönhatásaihoz köthető tudáshiányra fókuszálok. Ez egy olyan, többnyire feltáratlan tématerület, amely több potenciális ipari hasznosítási lehetőséggel is bír. Ahogy az a szakirodalmi áttekintésből is kiderül, az Al ötvözetekben jelenlévő, különböző kémiai összetételű, rácsszerkezetű és morfológiájú oxidfázisok kristályosodás során befolyásolhatják egyes fázisok csíráképződését és növekedését. Sok esetben az oxidzárványokat alkotó oxidkristályok potenciális heterogén csíráképző szubsztrátjai lehetnek más, a fém kristályosodása során képződő fázisoknak. Kutatómunkám fő fókuszában azon eddig kísérletileg nem igazolt állítás állt, miszerint az Al ötvözet olvadékokban lévő kettős oxidhártyák folyékony fém által nedvesített felületei Ti-tartalmú vegyületszemcsék heterogén csíráképző szubsztrátjai lehetnek, és az említett, olvadéktól nagyobb sűrűséggel rendelkező vegyületszemcsék ülepedésük közben a hozzájuk kapcsolódó bifilmeket is képesek leülepíteni. A szakirodalomban rendelkezésre álló információk alapján azonban nem bizonyított, hogy a kettős oxidhártyák és a Ti-tartalmú vegyületszemcsék valóban egymáshoz kapcsolódnak-e a folyékony fémekben, valamint ha igen, akkor azt ténylegesen a heterogén csíráképződési folyamat okozza, vagy valamilyen más jelenséggel is számolni kell ezzel kapcsolatban? Emiatt vizsgálataim során igyekeztem komplex képet kapni a kettős oxidhártyák és a Ti-tartalmú vegyületszemcsék lehetséges kölcsönhatásairól és azok következményeiről.

A következő fejezetekben ismertetésre kerülő kutatómunka eredményei egyes esetekben az első kísérleti bizonyítékait jelentik bizonyos, bifilmekkel kapcsolatos szakirodalmi forrásokban megfogalmazott elméleteknek, ezért az eredményeket bemutatásuk mellett, a kapcsolódó szakirodalmi források alapján is értelmezem, azokkal összevetem.

## 2. Irodalmi áttekintés

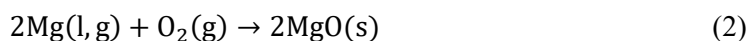
### 2.1. Az alumínium ötvözet olvadékok oxidációja

Oxigénhez való nagy affinitása miatt az Al szilárd és olvadék állapotban is könnyen oxidálódik. Levegővel érintkezve a folyékony alumíniumon és ötvözetein milliszekundumok alatt kialakul egy összefüggő oxidhártya a következő reakciónak köszönhetően [1]:



Az oxidáció során képződő  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristálytani alakja függ a hőmérséklettől és az időtől, amely során az oxidációs folyamatok végbemehetnek. Al esetén a fémfürdő felületén először egy amorf szerkezetű  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg képződik, amely rövid időn belül kristályos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -dá alakul át [2]. Az átalakulási idő függ az olvadék hőmérsékletétől és az oxidáló közeg összetételétől, pl. *Bonner* [3] 750 °C-on, levegőn oxidált tiszta Al ( $\text{Al} \geq 99,96\%<sup>1</sup>$ ) mintáinak felületén 1 perc oxidációs időt követően is jelentős mennyiségű  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kristály volt kimutatható, amelyek mérete 100 nm-nél kisebb volt. A kristályos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  egy adott, a hőmérséklettől és az oxidáló közeg tulajdonságaitól erősen függő idő elteltét követően a termodinamikailag legstabilisabb módosulattá,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -dá (korunddá) alakul [4]. A korund a folyékony Al ötvözetek nagyhőmérsékletű oxidációja, illetve aluminoszilikát tűzállóanyagokkal történő redoxireakciója során direkt módon is képződhet [2, 5].

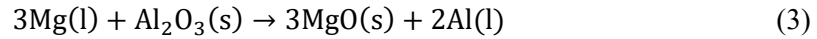
Az Al ötvözői és mikroötvözői közül egyes elemek jelentősen megváltoztatják az oxidációs folyamatokat. Ilyen szempontból az egyik legfontosabb ötvöző a Mg, amely szelektíven oxidálódó ötvöző és az ötvözet olvadék oxidációs hajlamát növeli [2]:



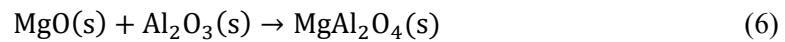
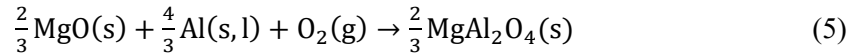
A Mg oxidációját **((2)-es reakció)** kísérő standard szabadentalpia változás alacsonyabb, mint az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  képződése **((1)-es reakció)**, emellett a folyékony Al ötvözetekben jelenlévő Mg felületaktív elem, amely az olvadék felületének környezetében dúsul [6], emiatt a Mg-tartalmú ötvözetek oxidációjakor először megjelenő kristályos oxidfázis sok esetben a MgO. MgO képződéskor az ötvözetben lévő Mg szelektíven oxidálódik, miközben porózus szerkezetű MgO réteg keletkezik. A réteg pórusain és repedésein keresztül az olvadék tovább oxidálódhat [7]. *Wu és társai* [8] szerint a Mg-tartalmú ötvözet olvadékokban viszonylag nagy a Mg gőznyomása, ami a Mg párolgásához vezet. A Mg-gőz a levegő oxigénjével érintkezve azonnal oxidálódik MgO-t képezve.

*Impey és társai* [9, 10] szerint az Al-Mg ötvözeteken (1-5% Mg) 750 °C hőmérsékleten először képződő amorf szerkezetű  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hártya alatt idővel (már 5 perc elteltével) 200-500 nm nagyságú „primér” és kisebb, kb. 20 nm nagyságú „szekunder” MgO kristályok képződnek. A primér oxidkristályok az oxid/olvadék határfelületen keletkeznek a hártya alatti Mg-koncentráció-növekedés és az  $\text{O}^{2-}$  ionok oxidhártján keresztüli diffúziója következtében, míg a szekunder kristályok a felületi amorf hártján belül, a következő redukációs reakció közben jönnek létre:

<sup>1</sup> Az értekezésben a % jelölés tömegszázalékot jelent.

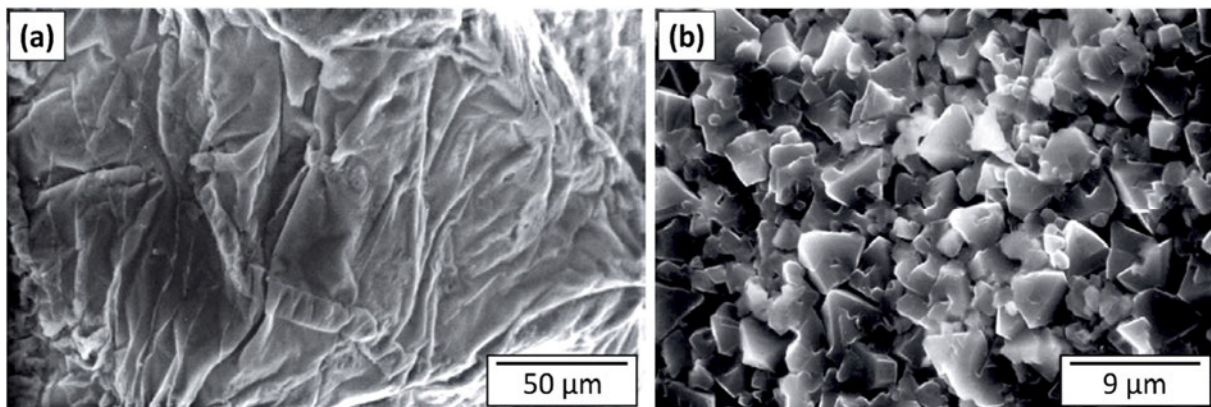


A Mg koncentráció lokális csökkenése miatt vagy alacsonyabb Mg-tartalmú ötvözetek esetén nagyméretű primér  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (spinell) kristályok képződnek az olvadék/oxid határfelületen [9, 10]. Emellett, *Wu és társai* [8] szerint, ha az ötvözet Mg-tartalma viszonylag alacsony, akkor az először képződő amorf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hártya polikristályos spinell réteggé alakul. A spinell képződés az említett szerzők szerint a következő reakciók szerint mehet végbe:



*Cao és Campbell* [2] szerint a Mg-tartalomtól függően az oxidációs folyamatok amorf MgO,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (spinell), vagy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hárták képződésével indulnak, amelyek idővel kristályos módosulatukká alakulnak. A 0,005%-nál kevesebb magnéziumot tartalmazó Al ötvözet olvadékok felületén tisztán  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ból álló hártya alakul ki. A 0,005% és 2% közötti Mg-koncentrációval rendelkező ötvözetek esetén az olvadék felületén spinell képződésére lehet számítani. A 2%-nál több magnéziumot tartalmazó ötvözetek felületén tisztán MgO-ból álló hártya jön létre. Az öntészeti Al-Si ötvözetek többsége esetén a Mg-koncentráció a spinell-képződésnek kedvező tartományban van [2, 3]. *Wu és társai* [8] szerint a felületi oxidhártya környezetében olyan mértékű lehet a Mg-dúsulás, hogy olyan ötvözetek esetén is MgO az először megjelenő kristályos oxid fázis, amelyeknél a tömbi Mg-koncentráció alapján termodinamikailag a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -képződés lenne kedvezőbb (pl. Al-0,2%Mg).

Az eltérő képződési idejű és összetételű oxidhártáknak más és más a megjelenési formája, az **1. ábra** különböző ötvözetek töretfelületein talált oxidhárták szekunder elektron (SE) üzemmódban készült pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeit mutatja be.



**1. ábra** SEM segítségével megfigyelt **(a)** rövid oxidációs idejű  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hártya Al-7%Si és **(b)** szemcsés, hosszabb oxidációs idejű spinell hártya Al-7%Si-0,6%Mg ötvözet esetén [1]

Az oxidhártákat csoportosíthatjuk növekedési idejük és vastagságuk szerint (**1. táblázat**). Az újonnan keletkezett oxidhárták vékonyak (akár 1-2 nm vastagok), keletkezési idejük általában 1 s-nál kevesebb. Ezek az ún. „új oxidhárták”, amelyek a fémfürdő felületi turbulenciája, vagy az öntés



közbeni turbulens áramlás miatt az olvadék belsejébe keveredhetnek. Az ún. „régí oxidhártyák” vastagsága nagyobb, fémfüldőbe keveredésük történhet a betétanyag olvasztásakor, a folyékony fém áttöltésekor, vagy az olyan műveletek során, mint az ötvözés, salakolás, illetve a kemence falzatának tisztítása [1, 11].

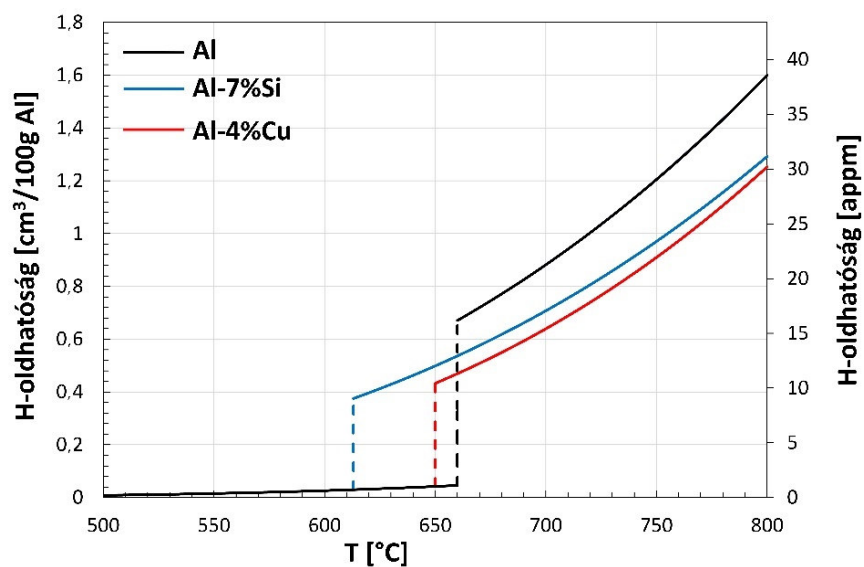
1. táblázat Al ötvözet olvadékokban előforduló oxidhártyák csoportosítása [1]

Növekedési idő	Vastagság	Típus	Jellemzők	Lehetséges forrás
0,01 s	1 nm - 1 $\mu\text{m}$	Új hártya	Kisméretű hártyák	Öntés, formatöltés
10 s - 1 min	10 $\mu\text{m}$	Régi hártya (1)	Hajlékony, kiterjedt hártyák	Transzportüst
10 min - 1 h	100 $\mu\text{m}$	Régi hártya (2)	Vastagabb, kevésbé hajlékony hártyák	Olvasztókemence
10 h - 10 nap	1 mm	Régi hártya (3)	Merev lemezek, szemcsék	Hőntartó kemence

Az olvadékban szuszpendált oxidhártyák felülete vastagságukhoz képest általában rendkívül nagy, leghosszabb méretük néhány  $\mu\text{m}$ -tól több cm-ig változhat. Az új hártyák viszonylag hajlékonyak, az oxidációs idő növekedésével szilárdságuk nő, azonban ezzel együtt ridegebbé is válnak. Az oxidhártyák vastagsága a növekedési idő mellett függ az ötvözet kémiai összetételétől, az oxidáló közeg tulajdonságaitól és a hőmérséklettől [1, 11].

## 2.2. Az alumínium ötvözet olvadékok hidrogénoldó képessége

Több forrás is kiemeli, hogy a hidrogén az egyetlen olyan gáz, amely jelentősebb mértékben képes oldódni az Al ötvözet olvadékokban [12-14]. A 2. ábra a szakirodalomban [15, 16] rendelkezésre álló összefüggések alapján kiszámított hidrogén oldhatóság értékeit mutatja be a hőmérséklet függvényében szinalumíniumra és két Al ötvözetre vonatkozóan 1 atm=101325 Pa hidrogén parciális nyomás esetén.



2. ábra A hidrogén oldhatóságának változása a hőmérséklet függvényében Al, Al-7%Si és Al-4%Cu esetén ([15] és [16] alapján)

A hőmérséklet emelkedésével nő a hidrogén oldhatósága szilárd fém és olvadék esetén is, a folyékony fém hidrogénoldó képessége azonban jelentősen nagyobb. Kristályosodás közben az Al ötvözetek hidrogénoldó képessége emiatt ugrásszerűen csökken, ami gyakran hidrogéngáz-kiváláshoz vezet [14, 17]. Az olvadék hidrogéntartalmának forrásai lehetnek a nem megfelelően kiszáritott tűzálló anyagok (pl.: kemence falazat), a betétanyag felületének, sóadalékok, üstök, kanalak és egyéb eszközök nedvességtartalma, a gáztüzelésű kemencék égőinek égésterméke, valamint a levegő páratartalma [14, 18, 19]. Az Al vízpárával történő reakciója során  $H_2$  gáz képződik, amely az olvadék felületének közelében hidrogénatomokká disszociálódik. A hidrogénatomok az olvadék felületén lévő oxidhártyán keresztül diffundálnak, majd oldódnak a fémfurdóben. Az oldott hidrogén atomok ( $[H]$ ) és az olvadék felszíne fölött lévő  $H_2$  molekulák kémiai egyensúlyban vannak egymással:



Mivel a **(8)-as reakció** egyensúlyi, hidrogénatomok oldódnak az olvadékban (reakció a jobbra mutató nyíl irányába megy végbe), és ezzel egyidőben az olvadék hidrogént ad le a környezetének  $H_2$  gáz formájában (reakció a balra mutató nyíl irányába megy végbe). Mindkét folyamatot figyelembe kell vennünk az oldott H-tartalom időbeli változásának vizsgálatakor, mivel az olvadék feletti atmoszférában lévő  $H_2$  és az oldott H-atomok kémiai egyensúlyban vannak egymással [19, 20]. Azt a folyamatot, amikor a folyékony fém hidrogént ad le környezetének, ezzel csökkentve oldott hidrogéntartalmát, az irodalom természetes vagy passzív gáztalanításnak nevezi [21]. A hidrogénleadás gyorsasága jelentősen függ az olvadék  $[H]$ -tartalmától, a fém hőmérsékletétől, a levegő relatív páratartalmától, a felületi oxidhártya szerkezetétől és vastagságától és a levegővel érintkező felület nagyságától [22]. A **2. ábrán** bemutatott oldhatósági értékek 1 atm=101325 Pa  $H_2$  parciális nyomásra vonatkoznak (azaz tisztán  $H_2$  atmoszféra), ami valós gyártási körülmények között nem fordul elő. Gyakorlati szempontból relevánsabb az egyensúlyi hidrogéntartalom bevezetése ( $[H]$  [ $cm^3/100$  g Al]), amely függ a levegő relatív páratartalmától, az olvadék hőmérsékletétől és összetételétől. Az egyensúlyi H-tartalomnál nagyobb H-koncentráció esetén az olvadék hidrogént ad le környezetének a H-koncentráció csökkentése érdekében. Ha a H-koncentráció kisebb az egyensúlyi értéknél, akkor pedig a folyékony fém hidrogént vesz fel a környezetéből az egyensúlyi állapot elérése érdekében. Az egyensúlyi H-tartalom a következő összefüggéssel határozható meg [23-25]:

$$[H] = SC \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{R_k}} \quad (9)$$

ahol  $S$  [ $cm^3/100$  g Al] a folyékony tiszta Al hidrogénoldó képessége 1 atm=101325 Pa  $H_2$  parciális nyomás esetén,  $C$  az ötvözet kémiai összetételétől függő korrekciós tényező,  $P_{H_2O}$  [atm] a vízgőz parciális nyomása az olvadékkal érintkező légtérben,  $R_k$  a  $H_2$  és a  $H_2O$  tömegátadási együtthatóinak ( $k_{H_2}$  és  $k_{H_2O}$ ) hányadosa ( $R_k = \frac{k_{H_2}}{k_{H_2O}}$ ).  $S$  a következő összefüggés szerint számítható [26]:

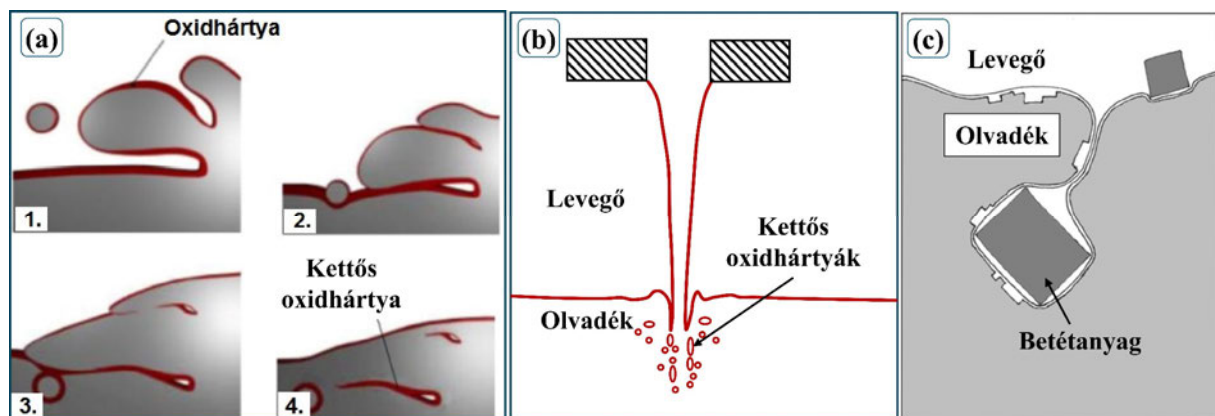
$$\log S = \frac{-2587,5}{T} + 2,623 \quad (10)$$

ahol  $T$  az abszolút hőmérséklet [K]. A [23-25] forrásokban több öntészeti ötvözet  $C$  értéke megtalálható, emellett a [27]-es és [28]-as forrás által megadott kölcsönhatási együtthatók segítségével nem szabványos összetételű ötvözetek esetén is kiszámíthatók  $C$  korrekciós tényező értékei.  $R_k$   $H_2O$ -re és  $H_2$ -re vonatkozó diffúziós állandók ( $D_{H_2O}$  és  $D_{H_2}$  [ $m^2/s$ ]) alapján számítható [19]:

$$R_k = \left( \frac{D_{H_2O}}{D_{H_2}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (11)$$

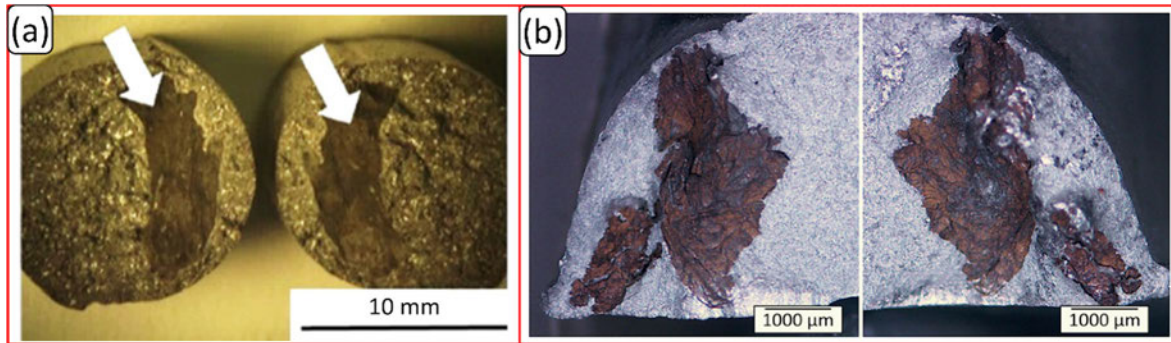
### 2.3. Kettős oxidhártyák képződése

Az Al ötvözet olvadékok felületi oxidhártyájának fémfürdő belsejébe keveredése során minden esetben kettős oxidhártyák, ún. bifilmek jönnek létre. Bifilmképződés során a felületi oxidhártya levegővel érintkező „száraz” oldala átlapolódik, kialakul egy kettős hártya, amely belsejében az egymással kötést kialakítani nem tudó határfelületek között bezárt levegő van (**3. (a) ábra**). A felületi oxidréteg nyugalmi állapotának megzavarása, amely az olvadékkezelési és szállítási folyamatok során gyakran előfordul, legtöbb esetben bifilmek képződéséhez vezet. Az olvadék áttöltése (**3. (b) ábra**), a betétanyag vagy az előötvözetek adagolása (**3. (c) ábra**) gyakorlatilag minden esetben nagymennyiségű kettős hártya olvadékba jutását eredményezi [29-33].



**3. ábra** Bifilmképződés (a) felületi turbulencia [34] (b) olvadék áttöltés [1] (c) betétanyag adagolás következtében [35]

A bifilmek az öntészeti Al ötvözetek leggyakrabban előforduló zárványai, amelyek sokszor megfigyelhetők szakítópálcák és olvadékminősítésre használt töretpróbák (pl.: K-próba) töretfelületein (**4. ábra**) [36]. A felületi oxidhártya turbulens áramlás okozta olvadékba keveredéséhez szükséges kritikus áramlási sebesség Al ötvözetek esetén 0,5 m/s, amely sebességet a szabadon eső olvadék már 12,7 mm esési magasság esetén elér [37-40]. A gyakorlatban az olvadék esési magassága a legtöbb öntödei olvadékelőkészítési és öntési technológia esetén elegendő ahhoz, hogy az olvadékfront meghaladja a kritikus sebességet. Emiatt kettős oxidhártyák képződésével az öntészeti eljárások többségénél számolni kell. Egy-egy olvadékáttöltés vagy olvasztókemencéből történő csapolás esetén akár több millió apróméretű bifilm képződhet és keveredhet el a folyékony fémbe, ezáltal a gyakorlatban bifilmmentes olvadékokról csak rendkívül ritkán beszélhetünk [1, 41].



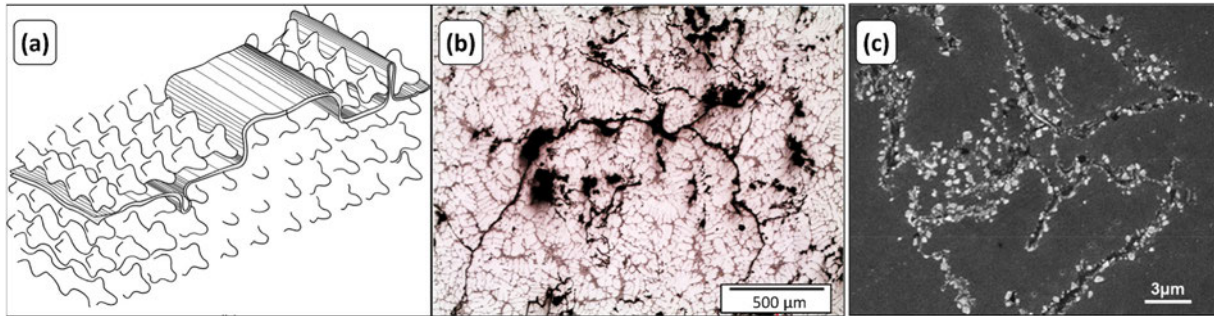
**4. ábra (a)** Szakítópálca [42] és **(b)** K-kokillás próba töretfelületein talált bifilmek egymással szomszédos oldalai [43]

Fontos kiemelni, hogy sok esetben a fémbe lévő kettős hárták kis méretük és rétegeik vékonysága (új hárták esetén sokszor csak néhány nanométer) miatt nehezen detektálhatók, emiatt egyes kutatók a bifilmeket „láthatatlan hibajelenségek”-nek is nevezik [38, 44].

A folyékony fémbe keveredő oxidhárták a képződési mechanizmusuknak köszönhetően mindig két rétegből állnak. Annak ellenére, hogy az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -módosulatok sűrűsége ( $3,30\text{-}3,98\text{ g/cm}^3$  [45]) jelentősen nagyobb, mint a folyékony Al-Si ötvözeteké (kb.  $2,33\text{-}2,41\text{ g/cm}^3$  a kémiai összetétel és a hőmérséklet függvényében [46]), a hárták vastagságukhoz viszonyított nagy felületének és a rétegeik közé zárt gáznak köszönhetően a bifilmekre általában elegendően nagy felhajtóerő hat ahhoz, hogy az akadályozza azok ülepedését. Ez a felhajtóerő viszont nem elegendően nagy ahhoz, hogy a kettős hárták az olvadék felszínére ússzanak, így a pihentetés, mint passzív olvadéktisztító módszer, általában nem eredményez alacsonyabb bifilmtartalmat, viszont jelentősen befolyásolhatja az oxidhárták vastagságát és az azok rétegei közé zárt gáz térfogatát [30-33]. A bifilmek belső atmoszférájában lévő  $\text{O}_2$  és  $\text{N}_2$  idővel további oxidációs majd nitridációs folyamatokat eredményez, ami a bifilmek falainak vastagodását és a bezárt levegő mennyiségének csökkenését okozza [47-50]. A bifilmekbe zárt levegő  $\text{O}_2$ -tartalma akár percek alatt elreagálhat, míg  $\text{N}_2$ -tartalma viszonylag lassan fogy el (*Raiszadeh* és *Griffiths* [47] szerint több óra alatt). A reakciók tényleges időtartama erősen függ az olvadék hőmérsékletétől, összetételétől és a bifilmek fajlagos felületétől. A hárták által bezárt gáztérfogat  $\text{H}_2$ -tartalma növekedhet az olvadék H-tartalmától függően, mivel a bifilm belsejében lévő  $\text{H}_2$  egyensúlyban van az olvadékban oldott H atomokkal **((8)-as reakció)** [51].

A bifilmek jelentős mértékben befolyásolják az Al ötvözetek szerkezetét és szilárdsági tulajdonságait. A fémfördőben lévő és a dermedést követően a szövetszerkezetben visszamaradó kettős hárták repedéseket képeznek a fémbe **(5. (a) ábra)**, ezért az ötvények szilárdsági tulajdonságait erősen rontják [52-56]. Az oxidhárták turbulens áramlás miatti olvadékba keveredése során általában szabálytalan, gyűrődött alakot vesznek fel **(5. (b) ábra)** [1]. Több forrás is [7-10, 57, 58] beszámol róla, hogy az Al ötvözetekben lévő bifilmek és az olvadék felületi oxidhártájának folyékony fém által nedvesített oldalához sok esetben oxidszemcsék, ritkábban pedig AlN kristályok kapcsolódnak, amelyek SE detektor segítségével készült SEM felvételeken egyértelműen detektálhatók. *Li* és társai [59] a 750

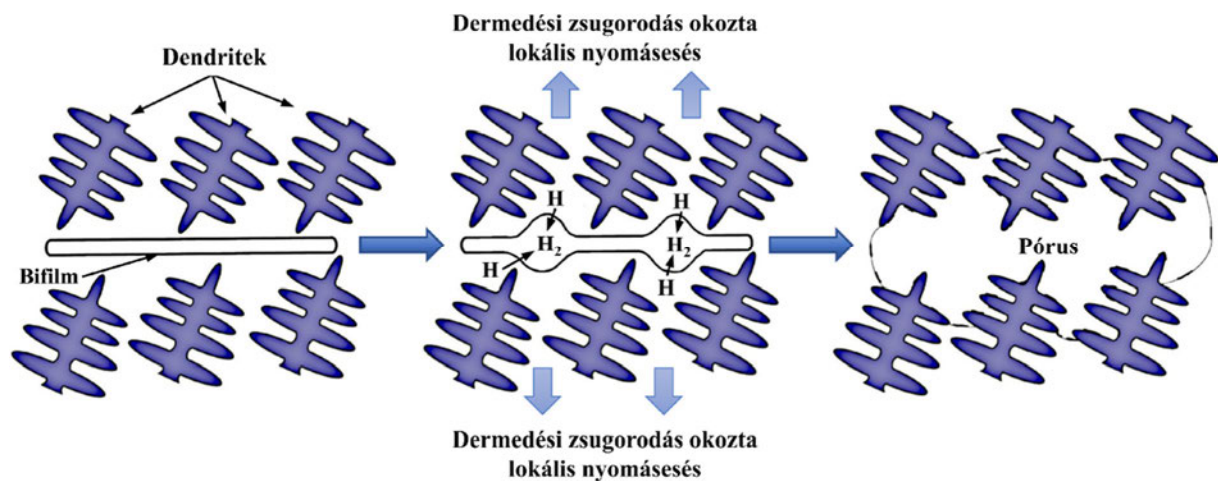
$^{\circ}\text{C}$ -on olvasztott és  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 4 órán keresztül hűtött  $\text{Al-0,7\%Mg}$  ötvözetben nagyszámú  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  szemcsét találtak, amelyek bifilmek felületéhez kapcsolódtak (**5. (c) ábra**). Ehhez hasonlóan *Li* és társai [60] 4 órán keresztül eltérő hőmérsékleteken ( $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) hűtött  $\text{Al-4,58\%Mg}$  ötvözet mintákban  $15\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$  hosszú és  $0,1\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$  vastagságú,  $\text{MgO}$  és  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -tartalmú kettős oxidhártyákat találtak, amelyekhez  $0,5\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$  nagyságú spinell kristályok kapcsolódtak.



**5. ábra** A fém szövetszerkezetében lévő bifilmek (a) sematikus ábrázolása [1] és (b) fénymikroszkópos felvétele [54], (c)  $\text{Al-0,7\%Mg}$  ötvözetben talált bifilmről készült SE-SEM-felvétel, amely rétegein nagyszámú spinell szemcse képződött [59]

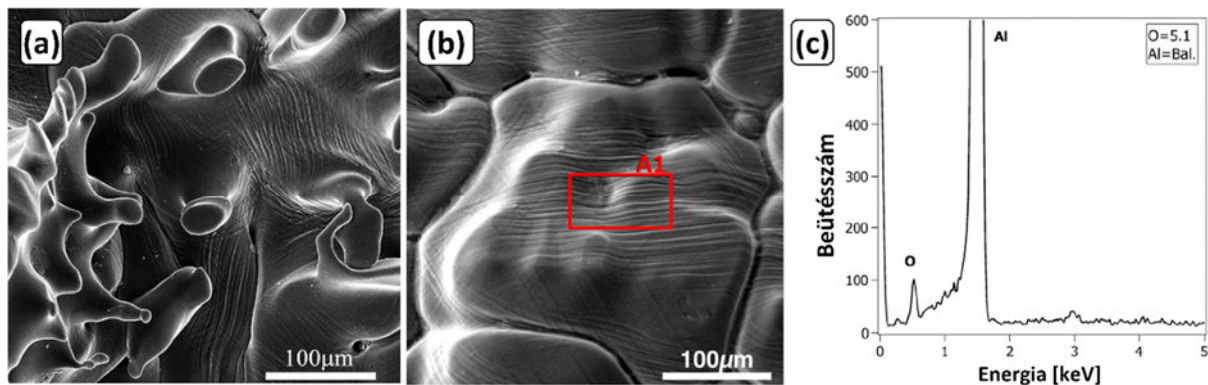
#### 2.4. Kettős oxidhártyák által kiváltott pórusképződés

Az olvadékokban jelenlévő bifilmek szétnyílhatnak és térfogatuk növekedése közben pórusokká alakulhatnak a fém kristályosodása során, mivel a fémbe oldott hidrogén atomok a kettős oxidhártya belsejébe diffundálnak a fém hidrogénoldó képességének csökkenése következtében, ahol  $\text{H}_2$  gáz formájában kiválnak. Emellett a kettős hárták tágulását és pórusok képződését eredményezheti a dermedési zsugorodás okozta lokális nyomásesés is (**6. ábra**). Érdeemes kiemelni, hogy általában a  $\text{H}_2$ -kiválás és a térfogatváltozás miatti nyomáscsökkenés együttesen okozzák a bifilmek pórusokká alakulását [61, 62]. A pórusképződés végbemenetele eltérő időigényű lehet attól függően, hogy a kettős oxidhártya falai milyen vastagságúak (hajlékony új hártya, vagy rideg régi hártya alkotja a bifilmet) és mekkora a fém oldott hidrogén-tartalma. Ha a pórusképződés a kristályosodás azon szakaszában megy



**6. ábra** Kettős oxidhártya által előidézett pórusképződés vázlata (saját ábra [1] alapján)

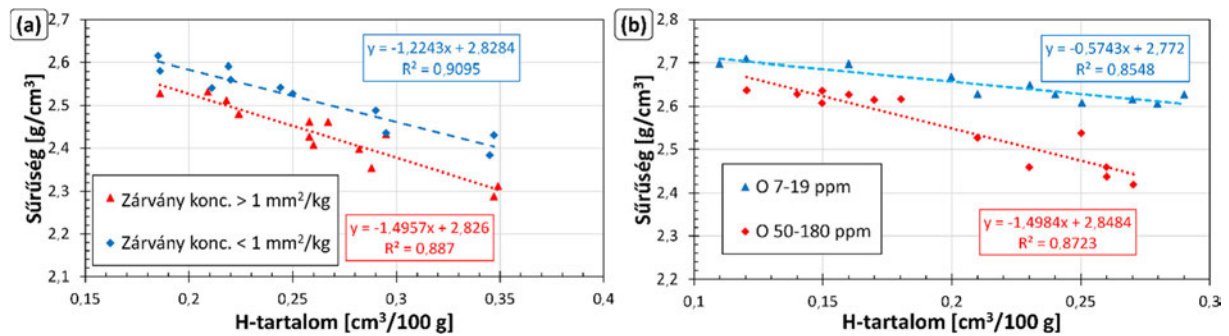
végbe, amelyben a növekedő dendritok nem akadályozzák a pórusnövekedést és elegendően hajlékony az oxidhártya, valamint nagy a hidrogén-koncentráció, akkor gömbszerű morfológiájú lesz a képződő pórus. Ha a pórusnövekedés a dermedés azon késői szakaszában fejeződik be, amelyben a dendritok méretük miatt már befolyásolni tudják a pórus alakját, akkor szabálytalan, komplex geometriájú dendritközi porozitás képződik. Az utóbbi esetben a pórusképződés fő hajtóereje nem csak a hidrogénkiválás lehet, hanem a dermedési zsugorodás okozta lokális nyomásesés is [1, 63]. A leírt pórusképződési mechanizmust igazolja, hogy a pórusokban SEM segítségével sok esetben található oxidhártyák, amelyek bifilmek jelenlétére utalnak (7. ábra). Az oxidhártyák SEM segítségével könnyen azonosíthatók érdes, gyűrődött felületük alapján, emellett energiadiszperzív spektroszkópiával végzett (EDS) elemzés segítségével kimutatható az oxigén jelenléte még viszonylag vékonyabb hártyák esetén is (a minták szilárd állapotú oxidációjából származó 1-2 nm vastag oxidréteg EDS elemzéssel nem mutatható ki) [1, 64]. Az 1. melléklet további példákat mutat be pórusokban talált oxidhártyákra, amelyeket egy korábbi kutatómunkám [43] során sikerült azonosítani.



7. ábra (a-b) Pórusokban talált oxidhártyák SE-SEM felvételei. Az ábra (b) részén jelölt A1 terület EDS elemzésének összetéleri spektrumát a (c) ábrarész ismerteti [65]

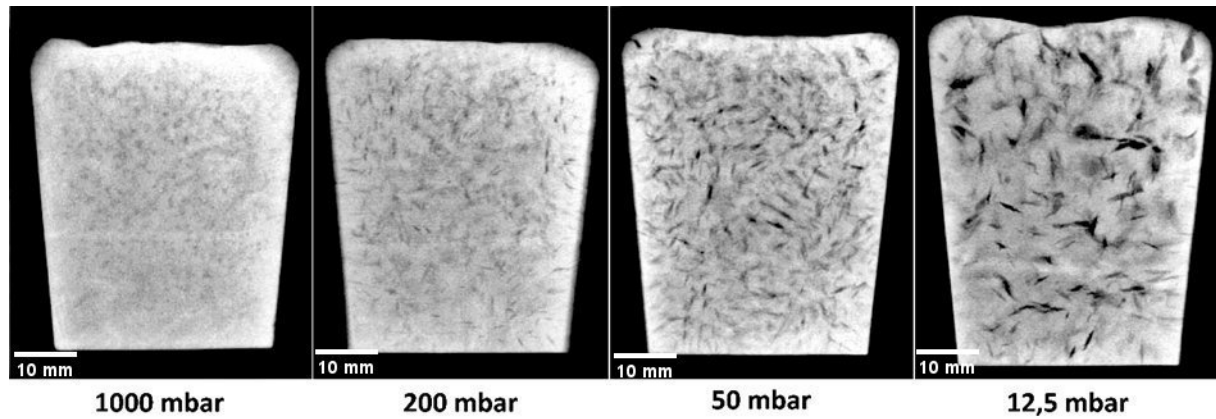
Campbell elmélete [1, 62, 66-68] szerint öntött ötvözetekben, függetlenül attól, hogy a pórusnövekedés hajtóereje oldott gáztartalom kiválása, vagy a dermedési zsugorodás, pórusképződés csak akkor mehet végbe, ha a fémolvadékban kettős hártyák vannak jelen. Al ötvözetekre vonatkozóan ezt az elméletet több elvi számítással [63, 69-73] is igyekeztek igazolni, azonban kísérletileg az elmélet nem tekinthető alátámasztottnak. Ennek ellenére több olyan forrás is van [74-80], amely az oxidzárványok és a porozitás-képződés között egyértelmű kapcsolatot vél felfedezni. Chen és Gruzleski [80] az alacsony nyomáson dermedő próbatestek (reduced pressure test, RPT) sűrűsége és az olvadék oxidzárvány tartalma közötti kapcsolatot vizsgálta Al-7%Si-0,3%Mg (A356) ötvözet esetén. A szerzők kapcsolatot találtak az RPT minták sűrűsége és a Prefil módszer segítségével előállított minták zárványtartalma között (a Prefil módszer során segédnyomás alkalmazásával juttatják át az olvadékot egy adott pórusmérettel rendelkező szűrőn, miközben mérik az átfolyt fémtömeget az idő függvényében. A szűrő felső felületének közelében megszilárduló, zárványokban gazdag fémeket ezután metallográfiai módszerekkel vizsgálhatják [81]). Emellett szintén kapcsolatot találtak az RPT minták sűrűsége és az

oldott H-tartalom között (ALSCAN berendezéssel mért), amely kapcsolatot jelentősen befolyásolta a fém zárványtartalma: az 1 mm<sup>2</sup>/kg-tól kisebb és az attól nagyobb zárványtartalmú olvadékok esetén külön trendvonal volt illeszthető a mérési eredményekre (**8. (a) ábra**). Az ábrán jól látható, hogy azonos H-tartalom esetén a nagyobb zárványtartalom kisebb sűrűséget eredményezett. *Laslaz és Laty* [82] hasonló kapcsolatot talált Al-5%Si-3%Cu-0,3%Mg (319) ötvözet esetén: ha betétanyagként nem csak ötvözetömböt, hanem 50% forgácsot is felhasználtak, neutronaktivációs elemzéssel jelentősen nagyobb oxigéntartalmat mértek az olvadékból vett mintákon, emellett az azonos H-tartalmú RPT próbatestek sűrűsége is jóval alacsonyabb volt, mint ha kizárólag tömböt használtak volna fel betétanyagként (**8. (b) ábra**).



**8. ábra** RPT minták sűrűségének és az olvadék H-tartalmának kapcsolata **(a)** *Chen és Gruzleski* [80] (A356 ötvözet, 84 mbar), valamint **(b)** *Laslaz és Laty* [82] (319 ötvözet, 80 mbar) munkája alapján

*Chen és Gruzleski* [80], valamint *Laslaz és Laty* [82] is arról számol be, hogy nagyobb oxidtartalmú olvadékok esetén az RPT minták keresztmetszeti felületén detektálható pórusok mennyisége megnövekszik, ami magyarázható a pórusképződés kiindulási helyeiként szolgáló bifilmek mennyiségének növekedésével. Korábbi kutatómunkám során hasonló kapcsolatot találtam a K-kokillás próbák zárványtartalma és az RPT minták komputertomográfiai (CT) vizsgálata során meghatározott térfogati pórus-sűrűség között [36]. *Fox és Campbell* [44] eltérő nyomáson dermedő Al-7Si-0,4Mg ötvözet mintákat vizsgált meg röntgen radiográfiai módszerrel. A vizsgálataik során készült felvételek közül a **9. ábra** mutat be néhány reprezentatív mintát. Jól látható, hogy csökkenő nyomással egyre nagyobb és egyre inkább repedésekre hasonlító pórusok figyelhetők meg a felvételeken. A szerzők kísérleti megfigyeléseiket a kettős oxidhártyák jelenlétével hozták kapcsolatba. A fémekben lévő bifilmek által bezárt gázok az általános gáztörvénynek megfelelően alacsonyabb nyomáson kitágulnak, ami a kettős hártyák szétnyílását és növekedését okozza. Emellett az alacsony nyomáson dermedő olvadékban a Sieverts-törvény értelmében a hidrogén oldhatósága kisebb, ezért a H<sub>2</sub>-kiválás a fém kristályosodása során fokozottabb, ami szintén a bifilmek térfogatának növekedését okozza. A bifilmek mindig tartalmaznak valamennyi gázt (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, nemesgázok) a rétegeik között, ami a mintákban kitágul és a sűrűség csökkenéséhez vezet [47, 51].



9. ábra Különböző nyomáson dermedt Al-7Si-0,4Mg minták röntgenfelvételei [44]

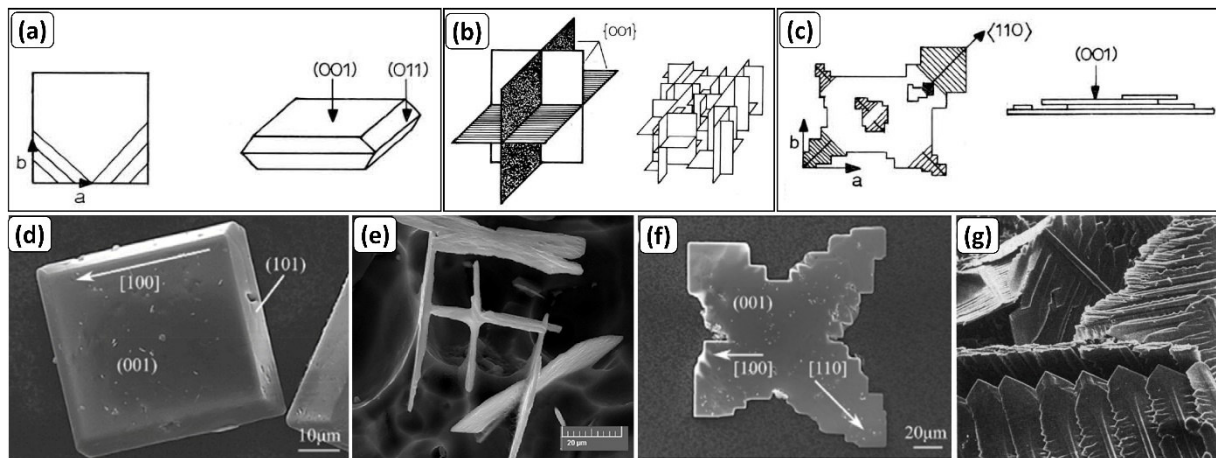
### 2.5. Al-Si ötvözetekben előforduló Ti-tartalmú vegyületszemcsék

Az öntészeti gyakorlatban a Ti-tartalmú segédötvözeteket a legtöbb esetben a priméren kristályosodó  $\alpha$ -Al fázis szemcsefinomítása érdekében alkalmazzák a szilárdsági tulajdonságok javítása, kedvezőbb porozitás-eloszlás biztosítása vagy éppen a melegrepedés-érzékenység csökkentése érdekében [83-86]. Szemcsefinomító adalékok használatakor nagyszámú, potenciális heterogén csiraképző szemcsét juttatnak az olvadékba. Ezek legtöbbször valamilyen Ti- vagy B-tartalmú vegyületszemcsék pl.  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{AlB}_{12}$ ,  $\text{LaB}_6$  [87-90]. Először iparilag az Al-Ti előötvözetek terjedtek el az 1930-as évek elején, míg az 1970-es években megkezdődött az Al-Ti-B segédötvözetek térhódítása, amelyek napjainkban is a leggyakrabban felhasznált szemcsefinomító adalékok [91]. Az Al-Ti-B előötvözetek Ti- és B-tartalma változó lehet. Leggyakrabban az előötvözetek Ti/B aránya meghaladja a  $\text{TiB}_2$  képződéséhez szükséges sztöchiometriai arányt, tehát többlet Ti van az ötvözetben. Ilyen előötvözet az Al-5%Ti-1%B is, amely a legelterjedtebben alkalmazott előötvözet típus az iparban [89, 91]. Ezen előötvözet  $\text{Al}_3\text{Ti}$  és  $\text{TiB}_2$  szemcséket is tartalmaz. A  $\text{TiB}_2$  a legtöbb szakirodalmi forrás [91-93] szerint elhanyagolható mértékben oldódik, míg az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  az általában alkalmazott előötvözet koncentráció (legtöbbször 0,1-0,6% Al-5%Ti-1%B előötvözet) és olvadékhőmérséklet (680-760 °C) esetén oldódik az Al ötvözet olvadékokban. Az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék oldódási sebessége nagymértékben függ az olvadékhőmérséklettől, az olvadék kémiai összetételétől, az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék méretétől, morfológiájától és mennyiségétől, valamint az adagolás során esetlegesen alkalmazott keveréstől [92, 93].

Ti-ötvözés hatására az Al-Si ötvözetek kristályosodásakor háromalkotós Al-Ti-Si vegyületek keletkezhetnek [94, 95]. Ezen vegyületek különböző sztöchiometriai képlettel rendelkezhetnek, jelölésükre általában a  $\text{TiAlSi}$  egyszerűsített képletet használják. Kisebb Ti és Si tartalom esetén az  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -del azonos rácsszerkezettel rendelkező  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  képződik, amely rácsában a Si szubsztitúciósan oldódik és foglalja el az eredetileg Al atomok által elfoglalt rácspontokat [96, 97]. Termodinamikai számítások alapján a Si  $\text{Al}_3\text{Ti}$  rácsban történő oldódása a rendszer szabadentalpiájának csökkenésével jár. A Si mennyisége az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázisban akár 15 at.% is lehet, azonban általában 9-11 at.% közötti értékek a jellemzőek [98-100].



Az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  és  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázisok kristályosodási morfológiája három fő csoportba sorolható: poliédres blokkszerű (10. (a) és (d) ábra), lemezes (vagy szíromszerű) (10. (b) és (e) ábra), valamint dendrites (10. (c), (f) és (g) ábra) [101, 102]. *Arnberg* és társai [101] szerint  $\text{Al-2\%Ti-0,4\%B}$  ötvözet esetén, amennyiben az  $\text{Al}$  ötvözet olvadékban teljes mértékben oldott formában van jelen  $\text{Ti}$  és az olvadék lehülési sebessége mérsékelt (pl.  $0,5\text{ }^\circ\text{C/s}$ ), akkor a priméren kristályosodó  $\text{Al}_3\text{Ti}$  fázis dendrites. Az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  vékony (metszeten lemezeknek tűnő) dendriteket képez, amelyek az  $\langle 110 \rangle$  irányokba növekednek, miközben a szemcsék legnagyobb felületeit képző  $(001)$  síkokra merőleges  $[001]$  irányban akadályozott a növekedés. A dendritcsúcsok az  $(100)$  és  $(010)$  síkokkal facettáltak (10. (f) és (g) ábra). A vékony dendritek vastagodása új rétegek  $(001)$  síkon történő csíráképződésével és hosszirányú növekedésével valósulhat meg [101, 105]. *Arnberg* és társai [101] szerint alacsonyabb  $\text{Ti}$ -tartalom vagy nagy lehülési sebesség esetén egymásra merőleges, lemezes ikerkristályok képződnek, amelyek a  $\{001\}$  síkjaikkal határosak (10. (b) és (e) ábra). Ezzel szemben *Zhao* és társai [104] hasonló, lemezes morfológiájú  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcséket (10. (e) ábra) homokformában, viszonylag lassan kristályosodott ( $0,31\text{ K/s}$  lehülési sebesség)  $\text{Al-4\%Ti}$  ötvözetben mutattak ki. Poliédres blokk morfológiájú  $\text{Al}_3\text{Ti}$  kristályok akkor képződhetnek, ha nagy az olvadék  $\text{Ti}$ -ban való túltelítettsége és ilyenkor az új  $\text{Al}_3\text{Ti}$  rétegek csíráképződése a  $(001)$  síkon felgyorsulhat. A blokkszerű szemcsék a  $\{001\}$  és  $\{011\}$  síkokkal facettáltak (10. (a) és (d) ábra) [101].



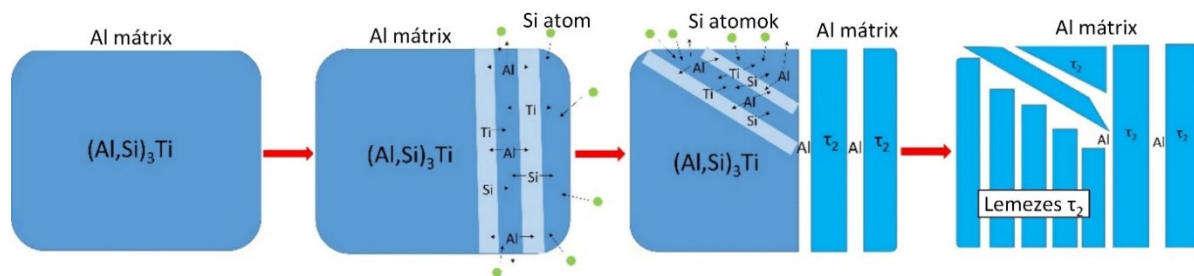
**10. ábra**  $\text{Al}_3\text{Ti}$  és  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázisok jellemző morfológiái: (a) poliédres blokk, (b) lemezes és (c) dendrites. (d-g) SE-SEM felvételek (d) poliédres blokkszerű [103], (e) lemezes [104] és (f, g) dendrites [103, 105]  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsékről

A viszonylag alacsony  $\text{Si}$ -tartalmú  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  mellett a nagyobb  $\text{Ti}$  és  $\text{Si}$  tartalmú  $\tau_1$  ( $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ ) és  $\tau_2$  ( $\text{Ti}(\text{Al,Si})_2$ ) fázisok képződéséről is beszámol a szakirodalom az  $\text{Al}$ -ban gazdag  $\text{Al-Si-Ti}$  ötvözetek kristályosodása esetén (2. táblázat) [96]. A  $\tau_1$  fázis  $\text{Zr}_3\text{Al}_4\text{Si}_5$ -típusú, míg a  $\tau_2$ -nek  $\text{ZrSi}_2$  (C49) típusú rácsszerkezete van. A  $\tau_1$  és  $\tau_2$   $\text{Si}$ -ban gazdag fázisok, amelyek  $\text{Si}$ - tartalma 40% feletti is lehet. Azonban, mivel az  $\text{Al}$  és a  $\text{Si}$ - atomok mindhárom vegyületben képesek egymást helyettesíteni, a fázisok pontos kémiai összetétele tág határok között változhat [96, 106].

2. táblázat Az Al-Si-Ti rendszer alumíniumban gazdag ötvözeteinek vegyületfázisai [96]

Fázis	Általános képlet	Kristályszerkezet típusa	Összetétel-tartomány
$(Al,Si)_3Ti$	$(Al_{1-x}Si_x)_3Ti$	$Al_3Ti$ (D0 <sub>22</sub> )	$0,00 < x \leq 0,15$
$\tau_1$	$(Ti_{1-x}Al_x)_8(Al_ySi_{1-y})_{16}$	$Zr_3Al_4Si_5$	$x \approx 0,12, 0,06 \leq y \leq 0,25$
$\tau_2$	$Ti(Al_xSi_{1-x})_2$	$ZrSi_2$ (C49)	$0,15 \leq x \leq 0,30$

*Li* és társai [107] termodinamikai számításai szerint a 10,3%-nál nagyobb Si-koncentrációval rendelkező Al-Si-Ti ötvözetek esetén már 0,08% Ti is elegendő ahhoz, hogy az ötvözet kristályosodásakor először  $\tau_2$  primér fázis képződjön, míg a kisebb Si-koncentráció esetén  $(Al,Si)_3Ti$  a priméren kristályosodó fázis. 7% vagy attól kevesebb Si-ot tartalmazó Al-Si bázisú ötvözetekre vonatkozóan  $\tau_1$  és/vagy  $\tau_2$  fázis jelenlétéről hőkezelt [108-110] vagy félszilárd állapotban végzett pometallurgiai sajtolással előállított [111] minták esetén számoltak be, amit az  $(Al,Si)_3Ti$   $\tau_1$  és/vagy  $\tau_2$  fázissá történő átalakulásával magyaráztak. *Ma* és társai [106] szerint egy 2,35% Ti-nal ötvözött Al-7%Si-0,3%Mg ötvözet 540 °C-on végrehajtott oldó hőkezelése során az öntött szövetszerkezetben lévő  $(Al,Si)_3Ti$  fázis fokozatosan  $\tau_2$ -vé alakul át az  $(Al,Si)_3Ti \rightarrow \tau_2 + \alpha - Al$  szilárd fázisú átalakulás eredményeként, ami az eredetileg poliédres blokk morfológiával rendelkező szemcsék lemezes szerkezetűvé alakulását okozza (11. ábra). A lemezes fázis mennyisége az oldó hőkezelés idejének növekedésével növekszik. Az  $(Al,Si)_3Ti \rightarrow \alpha - Al + \tau_2$  átalakulást hőkezelés közben a Ti és Si atomok  $(Al,Si)_3Ti$  fázison belüli és a Si  $\alpha$ -Al-ból  $(Al,Si)_3Ti$  fázisba történő diffúziója idézi elő. *Li* és társai [107] termodinamikai számításai alapján 7% Si tartalmú Al-Si-Ti ötvözetekben, ha a Ti-koncentráció nagyobb, mint 0,18%, egyensúlyi lehülési viszonyok mellett az  $(Al,Si)_3Ti$  fázis 595,3 °C-on  $\tau_2$ -vé alakulhat az  $Olv + (Al,Si)_3Ti \rightarrow \tau_2 + \alpha - Al$ , míg a  $\tau_2$  585,9 °C-on  $\tau_1$ -gyé alakulhat az  $Olv + \tau_2 \rightarrow \tau_1 + \alpha - Al$  reakció szerint. Ezt azonban az említett Si-tartalom esetén kísérleti eredmények nem támasztják alá. Az öntészetben alkalmazott lehülési sebességek esetén a Ti-nal ötvözött Al-7%Si ötvözetek kristályosodásakor csak  $(Al,Si)_3Ti$  fázis képződhet a Ti és Si diffúzióhoz szükséges időigénye miatt [107].



11. ábra  $(Al,Si)_3Ti$  átalakulása hőkezelés során [106]

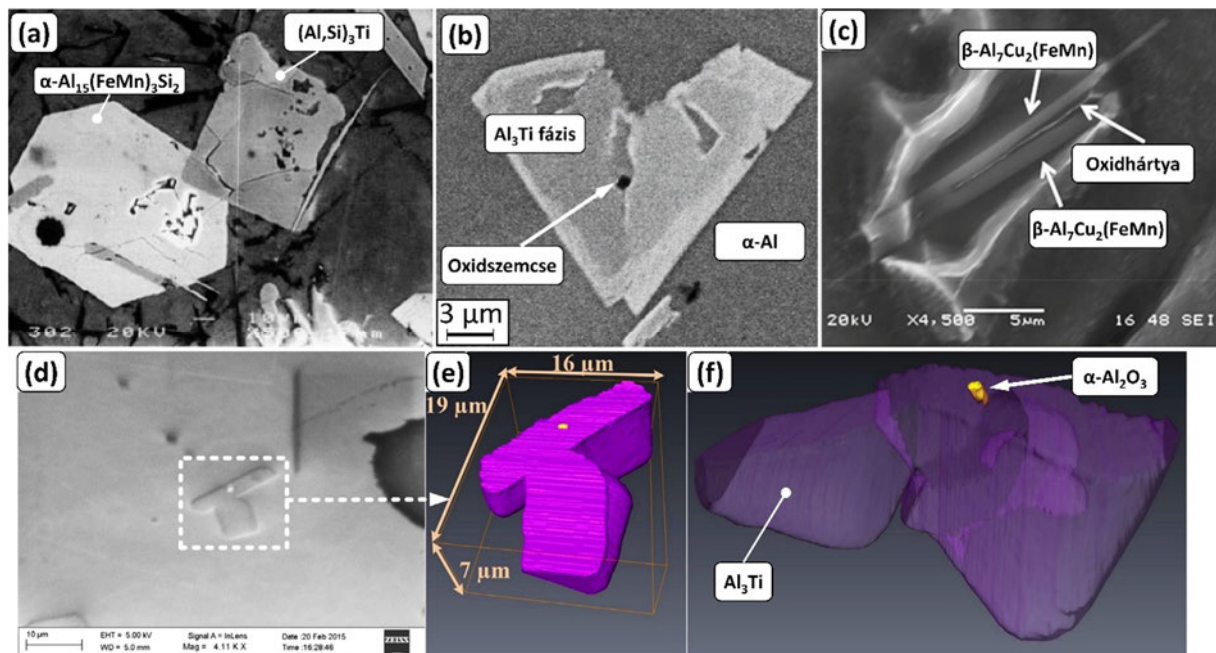
A szakirodalomban több forrás [98, 100, 106, 107] is foglalkozik az Al-Si-Ti háromalkotós rendszer átalakulási hőmérsékleteinek termodinamikai számításokkal történő meghatározásával. Ezzel szemben, viszonylag kevés olyan munka található [96, 98], amely alacsony Ti-tartalmú (< 1%) öntészeti Al-Si ötvözetek esetén kísérleti eredményeket is ismertet az  $(Al,Si)_3Ti$  fázis kristályosodási hőmérsékletéről.

## 2.6. Oxidfázisok kölcsönhatásai intermetallikus és nemfémes vegyületszemcsékkel

Az Al ötvözetekben jelenlévő, különböző kémiai összetételű, rácsszerkezetű és morfológiájú oxidfázisok kristályosodás során befolyásolhatják egyes fázisok csíráképződését és növekedését. Az oxidfázisok és intermetallikus vegyületfázisok (IMV) közötti kapcsolatot több kutató is vizsgálta [112-149]. A **2. számú melléklet** ezen kutatások eredményeit, vizsgálati módszereit és esetleges hiányosságait foglalja össze. A melléklet az IMV fázisokkal kapcsolatos források mellett azon kutatómunkákat is tartalmazza, amelyekben az oxidzárványok és különböző nemfémes vegyületfázisok (pl.  $\text{TiSi}_2$  [150],  $\text{AlP}$  [151-153],  $\text{TiB}_2$  [154-156]), vagy a Si-fázis [150, 151, 157] kapcsolatát vizsgálták, illetve megemlítettem néhány, a Mg ötvözetek esetén releváns munkát [144, 145] is. Az említett forrásokban [112-157] olyan esetekről számolnak be, ahol valamilyen oxidfázist találnak vegyületfázisok (és Si) belsejében vagy azokhoz kapcsolódóan (**12. ábra**). Ezek között olyanok is előfordulnak, amelyeknél valamilyen inhomogenitások (pl. repedések, szemcsék) találhatóak a vegyületszemcsében, amelyek a szerzők állítása szerint oxidfázisok, azonban azt összetételi elemzéssel vagy rácsszerkezet vizsgálattal nem támasztják alá [115, 133, 134, 143].

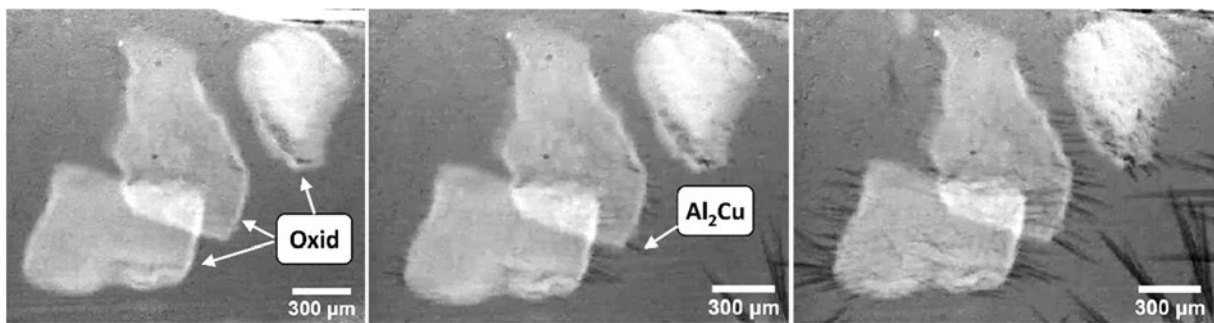
Általánosan elmondható, hogy az oxidfázisok jelenlétét az intermetallikus vegyületek belsejében az oxidszemcsék és -hátrtyák **heterogén csíráképző** szerepének tulajdonítják [112-115, 118-123, 125-142, 146-153]. *Campbell* szerint [1, 62] az olvadék felületének oxidációja közben kialakuló oxidhátrtya atomról-atomra, fokozatosan vastagodva jön létre, emiatt az oxidhátrtya olvadékkal érintkező oldala azzal tökéletes atomi kapcsolatban van (az olvadék nedvesíti a hátrtyát), amely kapcsolat azután is megmarad, hogy a felületi oxidhátrtya a folyékony fémbe keveredik és kettős oxidhátrtyák képződnek belőle. Ezért a bifilmek olvadékkal érintkező oldala többféle fázis heterogén csíráképző szubsztrátja is lehet. *Cao* és *Campbell* [115] szerint a bifilmek az  $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$  és az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  fázisok potenciális heterogén csíráképző szubsztrátjai lehetnek. Ezt az állítást az említett fázisok belsejében SEM segítségével megfigyelt repedésszerű inhomogenitásokra alapozzák (**12. (a) ábra**), azonban vizsgálataik során a kettős hátrtyák jelenlétét semmilyen módszerrel nem (még EDS összetételi elemzéssel sem) igazolták. *Cao* és *Campbell* [114] egy másik munkájukban összetételi elemzéssel Fe-tartalmú intermetallikus vegyületfázisokhoz kapcsolódó oxigéntartalmú hátrtyákat azonosítottak, amit más kutatók eredményei [118-121, 127, 128] is megerősítenek (**12. (c) ábra**), de **hasonló eredmény a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ -ra vonatkozóan nem található az irodalomban.** *Li* és társai [133], valamint *Fan* és társai [134] a nagyintenzitású olvadékkeveréssel elért szemcsefinomodást egy többlépcsős szemcsefinomítási mechanizmussal magyarázták Al-10,5%Zn-2,0%Mg-1,6%Cu-0,35%Fe-0,2%Ti ötvözet esetén, amely kristályosodásakor  $\text{Al}_3\text{Ti}$  fázis képződik. A mechanizmus alapja, hogy keverés hatására az ötvözetben és az annak felületén lévő oxidhátrtyák aprózódnak és egyenletesen elkeverednek a folyékony fémbe. A kevert olvadék folyamatos hűlése közben először  $\text{Al}_3\text{Ti}$  fázis képződik az oxid részecskék felületén, majd további hűlés hatására a primér  $\alpha$ -Al fázis csíráképződése az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék felületén megy végbe. Ezen mechanizmus bizonyítékaként a szerzők olyan SEM felvételeket mutatnak be, amelyeken az  $\text{Al}_3\text{Ti}$

szemcsék belsejében oxidzárványnak vélt szemcsék vannak (**12. (b) ábra**), azonban nem ismertettek olyan eredményt, amely alátámasztaná, hogy valóban oxidfázisok lennének a bemutatott zárványok. Wang és társai [132] ugyanezen többlépcsős szemcsefinomítási mechanizmussal magyarázza az Al-0,4%Ti ötvözet olvadákon végrehajtott ultrahangos kezelés szemcsefinomító hatását. Elméletük szerint az ultrahanggal végzett olvadékkezelés hatására fellépő akusztikus kavitáció a fémbe jelenlévő oxidhártyákat szétszaggatja és kisméretű  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-szemcsék formájában diszpergálja, ami az Al<sub>3</sub>Ti-szemcsék és a primer  $\alpha$ -Al fázis finomodásához vezet. Ezt alátámasztja, hogy több anyagvizsgálati módszerrel is (SEM-EDS, FIB-tomográfia (**12. (d-f) ábra**) transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM), szelektált területű elektrondiffrakció (SAED))  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> szemcséket azonosítottak az Al<sub>3</sub>Ti szemcsék belsejében. Emellett TEM-SAED segítségével orientációs kapcsolatot találtak az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Al<sub>3</sub>Ti fázisok rácssíkjai között, ami azt jelzi, hogy az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potenciális heterogén csíráképzője az Al<sub>3</sub>Ti-nak. Tiryakioğlu és Campbell szerint [158] a Ti-t tartalmazó szemcsefinomító előötvözetek alkalmazásakor Ti-tartalmú vegyületek csíráképződnek és növekednek a folyékony fémbe jelenlévő kettős oxidhártyák felületén, mivel az azokat alkotó oxidfázisok (legtöbb öntészeti ötvözet esetén  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vagy MgO [1]) potenciális csíráképzői a Ti-tartalmú vegyületszemcséknek. A szakirodalomban fellelhető kísérleti eredmények azonban egyedül azt igazolják, hogy az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> szemcsék potenciális heterogén csíráképzői lehetnek az Al<sub>3</sub>Ti-nak (Wang és társai [132]), a **bifilmeket alkotó egyéb oxidfázisok és a Ti-tartalmú vegyületfázisok kapcsolata nem tisztázott.**



**12. ábra** (a) Repedésszerű inhomogenitásokat tartalmazó (Al,Si)<sub>3</sub>Ti és  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(FeMn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> szemcsék [115], (b) oxidszemcse Al<sub>3</sub>Ti fázisban [134], (c) töretfelületen talált, oxidhártyát tartalmazó  $\beta$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>(FeMn) [128], valamint (d) Al<sub>3</sub>Ti-ban talált  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> szemcse SE-SEM felvétele, (e-f) fókuszált ionsugaras (FIB) tomográfia segítségével rekonstruált Al<sub>3</sub>Ti és  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> szemcsék [132]

Fontos kiemelni, hogy az oxidfázisok jelenléte az intermetallikus vegyületek belsejében nem feltétlenül bizonyítja az oxidszemcsék és -hártyák heterogén csíráképző szerepének, ugyanis az intermetallikus vegyületfázisok **növekedésük közben más fázisokat (köztük oxidokat) elnyelhetnek** [159]. Az oxidfázisok felületén bekövetkező heterogén csíráképződés egyik bizonyítási módja lehet az in-situ megfigyelés. Erre jó példa *Wang* és társai [131] munkája, akik szinkrotron röntgen radiográfia segítségével követték nyomon primér  $\text{Al}_2\text{Cu}$  kristályok képződését olvadékba kevert oxidhártyák felületén egy folyékony Al-35%Cu ötvözetben (**13. ábra**). *Peng* és társai [144] egy Mg-9%Al ötvözet kristályosodása során alkalmaztak in-situ szinkrotron röntgen radiográfiát az olvadékban lévő oxidhártyák és a priméren kristályosodó  $\text{Al}_8\text{Mn}_5$  vegyületkristályok kölcsönhatásainak elemzése érdekében. Vizsgálataik során két fő kölcsönhatást különböztettek meg: az  $\text{Al}_8\text{Mn}_5$  vegyületszemcsék egy része az oxidhártyák felületén kezdte meg a kristályosodását, amit a heterogén csíráképződéssel hoztak kapcsolatba, míg más szemcsék **üledésük közben beakadtak** az olvadékban lebegő oxidhártyákba. Mindezek alapján a folyékony fémekben lévő oxidzárványok befolyásolhatják más szilárd fázisok üledését.

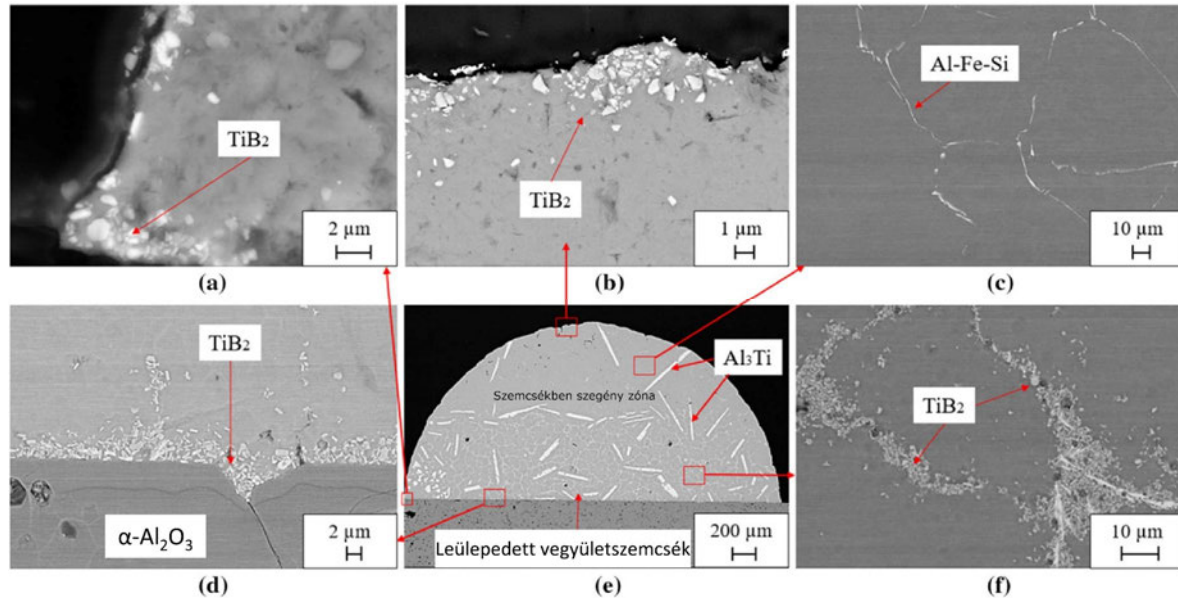


**13. ábra**  $\text{Al}_2\text{Cu}$  vegyületszemcsék kristályosodása az olvadékba keveredett oxidhártyákon<sup>2</sup> [131]

*Yang* és társai [154] nedvesítési kísérleteik során Al-3%Ti-1%B, Al-5%Ti-1%B, Al-3%Ti-0,15%C előötvözetek, valamint kereskedelmi tisztaságú Al és  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  szubsztrát között kialakuló peremszög értékeket vizsgálták meg. Kísérleteik során azonban felfedeztek egy, a  $\text{TiB}_2$ , valamint TiC szemcsék és az oxidhártyák kölcsönhatásainak szempontjából releváns jelenséget. A **14. ábra** az 1 órán keresztül 1000 °C-on hőntartott Al-5%Ti-1%B ötvözet kristályosodás utáni szövetszerkezetét mutatja be. Jól látható, hogy az alkalmazott hőntartási idő alatt az olvadékcsepp alsó részén kialakult egy leülepedett  $\text{TiB}_2$  és  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsékben gazdag zóna (**14. (d) ábra**). Érdekes módon azonban a fémcsepp felső felületének közelében viszonylag nagy mennyiségű  $\text{TiB}_2$  szemcsé maradt, amelyek a kísérlet során nem tudtak leülepedni (**14. (b) ábra**). A szerzők szerint a  $\text{TiB}_2$  szemcsék és a felületi oxidhártya között olyan erős adhéziós kapcsolat alakult ki, ami meggátolta a  $\text{TiB}_2$  szemcsék üledését. Azt azonban nem indokolták meg, hogy mi okozhatja ezt a kapcsolatot. Az Al-3%Ti-0,15%C előötvözet vizsgálata alapján hasonló megállapítást tettek a TiC szemcsékre vonatkozóan is.

<sup>2</sup> Videó formában megtekinthető:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X17317159?via%3Dihub#s0030>



14. ábra (a-f) 1 órán keresztül 1000 °C-on hőntartott Al-5Ti-1B ötvözet szövetszerkezete [154]

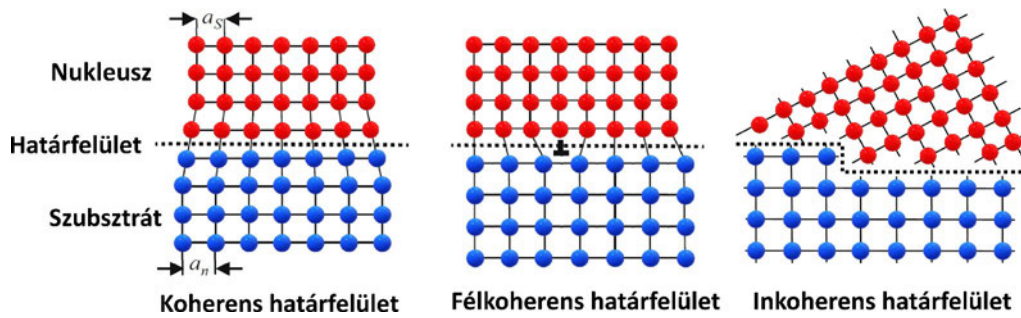
Összefoglalva, a fentebb részletezett kísérleti eredmények alapján a folyékony Al ötvözetekben lévő oxidfázisok, valamint intermetallikus és nemfémes vegyületfázisok közötti főbb kölcsönhatások: a heterogén csíráképződés, a növekedés közbeni fáziselnyelés, az adhézió, valamint a mechanikai kapcsolódás (pl.: szemcsék oxidhártyába történő beakadása).

### 2.6.1. A kristályszerkezet és a szubsztrát méretének szerepe a heterogén csíráképződésben

Heterogén csíráképződés során a kristályosodó fázissal nem azonos összetételű, idegen szilárd szubsztrátumon valósul meg nukleáció. Ebben az esetben a homogén csíráképződéssel szemben, amikor is átmeneti atomcsoportosulások stabilizálódnak, a keletkező fázis atomjai a szilárd szubsztrát legkedvezőbb felületi részéhez kapcsolódnak, majd a kristálycsíra atomról-atomra növekszik [159]. Heterogén csíráképződés esetén a kritikus sugárral rendelkező csíra létrejöttéhez kevesebb atom rendeződése is elegendő, emellett a szilárd csíra és az olvadék közötti határfelület is kisebb, mint a homogén nukleációnál, így a határfelület kialakulásához kisebb energiátöbblet szükséges [160].

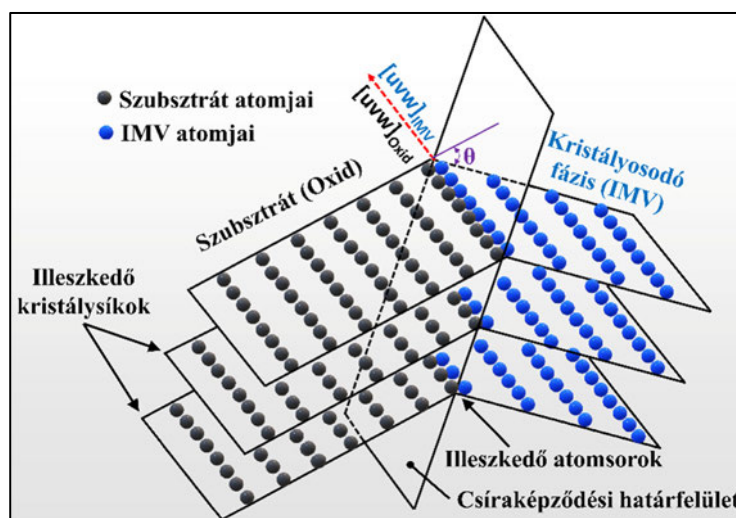
Mivel csíráképződés során a képződő szilárd fázis atomjai a szubsztrát szilárd kristályrácsához kapcsolódnak, ezért a szubsztrát rácsa minél inkább hasonlít a kristályosodó fáziséhoz, annál könnyebben végbe tud menni a nukleáció folyamata. A heterogén csíráképződés energiaviszonyait nagyban befolyásolja a szilárd szubsztrát/szilárd embrió határfelületi energia. Ez az energia a két fázis kristályszerkezetétől függ. Két kristályos anyag közötti határfelület lehet koherens, félkoherens, illetve inkoherens (15. ábra). Koherens határfelület esetén csak kismértékű eltérés lehetséges a két fázis atomtávolság (rácsparaméter) értékeiben, ami rugalmas alakváltozást okoz a rácsban, amely megnöveli a határfelületi energiát az ún. rugalmas alakváltozási feszültséggel. Ha a rácsparaméterek eltérése olyan mértékű, amit a rács rugalmas deformációja már nem tud kompenzálni, diszlokációk képződnek a torzult területeken. Ekkor a határfelület félkoherensnek tekinthető. Ha a két kristályrács között nincs

kristálytani hasonlóság, a határfelületet inkoherensnek nevezzük. A heterogén csíráképződés energetikailag akkor tekinthető a legkedvezőbbnek, ha a kialakuló határfelület koherens [159, 161].



15. ábra Szubsztrát/nukleusz határfelületek típusai ([159] és [161] alapján)

Ez azt jelenti, hogy ideális esetben a képződő fázis és a szubsztrát kristályrácsa azonos és a rácsparaméterei is közel azonosak (izomorfizmus). Ha ez a feltétel nem teljesül akkor előnyös, ha legalább orientációs kapcsolat (orientation relationship, OR) áll fenn a szubsztrát és a szilárd fém kristályrácsíkjai között [163]. Mivel a két fázis rács szerkezete eltérő lehet a szubsztrátnak rendelkeznie kell olyan rácsíkokkal, amelyen az atomok elhelyezkedése, távolsága és eloszlása közel azonos, mint a szilárd fém egyes rácsíkjainak (epitaxia) [159]. Annak elvi vizsgálatára, hogy két szilárd fázis (szubsztrát és kristályosodó fázis) rács szerkezete mennyire kedvez a heterogén csíráképződésnek, többféle megközelítés található az irodalomban. *Turnbull* és *Vonnegut* [164], valamint *Bramfitt* [165] a szubsztrát és a kristályosodó fázis közötti kristályszerkezeti hasonlóság vizsgálatára az alacsony indexű kristálytani síkok különböző irányokban mérhető atomtávolságok összehasonlításán alapuló számítási módszereket javasoltak. Ezen számítási módoknál jóval alaposabb kristálytani vizsgálatot tesz lehetővé az ún. élillesztési modell (edge-to-edge matching (E2EM) model), amely a szubsztrát/kristálycsíra határfelületen lévő, egymással illeszkedő rácssíkok távolságainak eltérését és az illeszkedő atomsorokban mérhető atomtávolságokat is figyelembe veszi [163] (16. ábra).



16. ábra Szubsztrát és kristályosodó szilárd fázis rácssíkjainak és a síkok „élein” elhelyezkedő atomsorok illeszkedésének sematikus ábrázolása az élillesztési modell alapján [166]

Az élllesztési modellt, amelyet *Kelly* és *Zhang* [167-169] alkotott meg, sikeresen alkalmazták Al és Mg ötvözetek esetén használatos szemcsefinomító fázisok heterogén csíráképző potenciáljának kristálytani jellemzésére és kísérletileg is igazolt orientációs kapcsolatok előrejelzésére [163, 170-174]. Emellett új szemcsefinomító előötvözetek fejlesztésére is felhasználták Al [175, 176], Mg [177, 178] és Zn [166] ötvözetek esetén. A modell feltételezi, hogy a két illeszkedő fázis esetén a fázisok határfelületi morfológiáját és a rácsszerkezeteik között kialakuló orientációs kapcsolatokat is a két fázis közötti határfelületi energia minimumra törekvése határozza meg. A határfelületi energia minimalizálásának szükséges és elégséges feltétele, hogy a két fázis egyes, sűrűn kitöltött (szoros illeszkedésű vagy majdnem szoros illeszkedésű) atomsorai megfelelően illeszkednek. Az atomsorok illeszkedésének kedvez, ha az atomsorokat tartalmazó rácssíkok, amelyek szintén sűrűn kitöltöttek, távolságai hasonlóak a két fázisban. A modell alapja, hogy a két fázis rácssíkjai az atomsorok által alkotott „élek” mentén illeszkednek egymással (**16. ábra**). Az orientációs kapcsolatok meghatározásának első lépése a két fázis sűrűn kitöltött kristálysíkjainak és az azokban lévő, sűrűn kitöltött irányok (atomsorok) azonosítása a fázisok rácsszerkezete és atompozíciói alapján. Ezt követően kiszámíthatók a két fázis atomsorainak atomtávolság eltérései ( $f_r$  [%]):

$$f_r = \frac{|r_N - r_S|}{r_S} \cdot 100 \quad (12)$$

ahol  $r_N$  és  $r_S$  a kristálycsíra (nukleusz) és a szubsztrát atomtávolság értékei [nm] a vizsgált atomsorban. Ehhez hasonlóan a rácssík-távolságok eltérései ( $f_d$  [%]):

$$f_d = \frac{|d_N - d_S|}{d_S} \cdot 100 \quad (13)$$

ahol  $d_N$  és  $d_S$  a kristálycsíra és a szubsztrát vizsgált rácssík-sorozatainak távolsága [nm] [172]. *Zhang* és társai [163] szerint orientációs kapcsolattal rendelkező koherens vagy félkoherens határfelület kialakulásáról akkor beszélhetünk, ha  $f_r$  **kisebb, mint 10%**,  $f_d$  **pedig kisebb, mint 6%**. Az atomsorok határfelületi illeszkedése esetén az atomsorokat tartalmazó síkok között kismértékű szögeltérés (**16. ábra**  $\theta$ ) lehetséges az illeszkedési irány mentén (**16. ábra**  $[uvw]_{IMV}$  és  $[uvw]_{Oxid}$ ).

A szubsztrát kristályszerkezete mellett annak mérete is hatással van a heterogén csíráképződési folyamatra. A *Greer* és társai [179] által megalkotott szabad növekedési modell alapján a szabadon növekedni képes heterogén csíra kritikus sugara és a képződéséhez szükséges túlhűlés arányos a csíráképző szubsztrát méretével. A modell alapján a szabad növekedéshez szükséges kritikus túlhűlés fordítottan arányos a szubsztrát szemcseméretével. Ez alapján a nagyobb méretű szemcsék hatékonyabb heterogén csíráképzők, így lehűlés közben azok válnak aktív szubsztráttá először.

### 2.6.2. Oxidfázisok elnyelése kristálynövekedés közben

Az intermetallikus vegyületfázisok növekedésük közben más fázisokat (köztük oxidokat) elnyelhetnek, ami a heterogén csíráképződéshez hasonlóan azt eredményezheti, hogy a vegyületszemcsék belsejében oxidfázisok lesznek jelen. Az, hogy kristályosodás során egy növekedő IMV fázis elnyel, vagy maga előtt tol egy növekedési irányában lévő másik fázist, számos tényezőtől

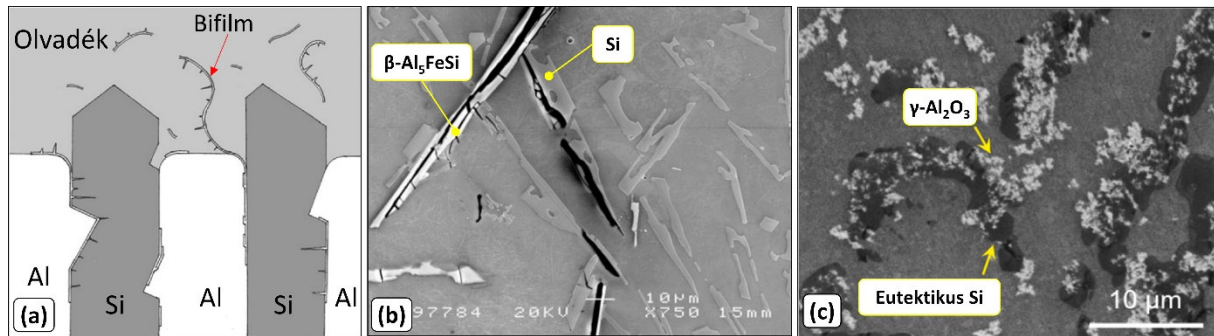


függ, azonban az elmondható, hogy a legmeghatározóbb tényezők a jelenlévő fázisok határfelületi energiáinak viszonya, valamint a szilárd/olvadék határfelület (kristályosodási front) mozgási sebessége [103, 180]. Egy oxidfázis spontán elnyelődése akkor valósulhat meg, ha az oxid és a kristályosodási front vonzzák egymást. Ennek feltétele *Kaptay* [181, 182] modellje alapján, hogy a  $\Delta\sigma$  komplex paraméter negatív előjelű legyen ( $\Delta\sigma < 0$ ).  $\Delta\sigma$  a következőképpen számítható:

$$\Delta\sigma = 2 \cdot \sigma_{\text{Oxid/IMV}} - \sigma_{\text{Oxid/olv}} - \sigma_{\text{IMV/olv}} \quad (14)$$

ahol  $\sigma_{\text{Oxid/IMV}}$  az oxid/IMV,  $\sigma_{\text{Oxid/olv}}$  az oxid/olvadék,  $\sigma_{\text{IMV/olv}}$  pedig az IMV/olvadék határfelületi energiák. A (14)-es feltétel nem teljesülése esetén a kristályosodási front és az oxid szemcsék vagy hárták taszítják egymást. Ebben az esetben a kristályosodási sebesség növelésével lehet a szemcseelnyelést elérni (kényszerített szemcseelnyelés). A kényszerített szemcseelnyelés megvalósulásához a kristályosodási frontnak egy bizonyos kritikus sebességnél gyorsabban kell haladnia, amely érték függ többek között az olvadék dinamikai viszkozitásától,  $\Delta\sigma$  értékétől és az elnyelt fázis méretétől (nagyobb dinamikai viszkozitás és fázisméret esetén a kritikus sebesség csökken) [181-183]. Az intermetallikus vegyületszemcsék növekedése esetén a hűlési sebesség jelentősen befolyásolja az IMV szemcsék növekedési sebességét és ezáltal a fáziselnyelés lehetősége is szignifikánsan megváltozhat eltérő hűlési viszonyok esetén [184]. A nagyobb lehűlési sebesség kisebb IMV növekedési sebességhez vezet az időben akadályozott diffúzió miatt (pl. *Zhao* és társai [184] in situ szinkrotron radiográfiás vizsgálatai során 0,1 K/s lehűlési sebességnél 280  $\mu\text{m/s}$ , míg 1 K/s hűlési sebességnél csak 30  $\mu\text{m/s}$  növekedési sebességet határoztak meg primér  $\text{Al}_3\text{Fe}$  vegyületszemcsékre vonatkozóan).

Az (14)-es feltétel teljesülése szempontjából **előnyös, ha a  $\sigma_{\text{Oxid/IMV}}$  határfelületi energia értéke alacsony**. A két szilárd fázis közötti határfelületi energia alacsonyabb, ha a határfelület koherens vagy félkoherens és a két fázis kristályrácsa között orientációs kapcsolat van [103]. Emiatt, az IMV növekedésekor a másik fázis orientációjától is függhet a szemcseelnyelés megvalósulása [180]. *Kaptay* [181] kiemeli, hogy annak valószínűsége elhanyagolhatóan kicsi, hogy valamilyen fémes fázis növekedése közben keramikus szemcséket (pl. oxidokat) spontán nyeljen el, ugyanis a szilárd keramikus és fémes fázis közötti határfelületi energia olyan nagy, hogy a (14)-es összefüggés által támasztott kritérium nem teljesül. Ezzel szemben, amikor a növekedő fázis nemfémes (pl.: Si szemcse), a keramikus fázis spontán elnyelésének valószínűsége jelentősen megnő. *Kaptay* számításai alapján a növekedő Si kristályok spontán SiC, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> és  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  szemcséket nyelhetnek el. *Li* és társai [157] arról számoltak be, hogy az Al-12%Si ötvözet olvadékba juttatott  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  szemcséket az eutektikus Si szemcsék növekedésük közben elnyelik (17. (c) ábra). *Campbell* szerint [35] az Al-Si eutektikum kristályosodása során az olvadékban lévő oxid bifilmek az Al/Si határfelületre kényszerülnek, míg egyes bifilmszakaszok a Si fázisba keresztirányú repedések formájában épülnek be (17. (a) ábra). *Campbell* ezen elméletet a Si szemcsékben gyakran megfigyelt repedésekre alapozza (17. (b) ábra), ami fázisazonosító vizsgálatok nélkül nem jelent valódi bizonyítékot a bifilmek Si fázison belüli jelenlétére.



17. ábra (a) Bifilmek beépülése az Al-Si eutektikumba [35], (b) repedésszerű inhomogenitások Si és  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  szemcsékben (SE-SEM) [35] és (c)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  szemcsék az Al-Si eutektikumban [157]

### 2.6.3. Vegyületszemcsék ülepedésének hatása az olvadék zárványtartalmára

Habár az Al ötvözetekben előforduló oxidfázisok sűrűsége nagyobb, mint az ötvözet olvadéké, a bifilmek mégsem tudnak a sűrűségkülönbség hatására leülepedni, mivel rétegeik között mindig tartalmaznak valamennyi gázt, amely eredményeként a kettős oxidhártyára jellemző átlagos sűrűség hasonló lesz az olvadékéhoz [1]. Ezt mutatja be egy egyszerűsített elvi számításon keresztül a 3. melléklet. Az olvadékokban lévő szemcsék ülepedésének sebességviszonyait az irodalom [144, 155] legtöbb esetben a Stokes-törvény segítségével igyekeznek modellezni. A viszkozus, lamináris áramlási viszonyokkal rendelkező folyadékokban ülepedő,  $r$  sugárral rendelkező, a folyadéktól nagyobb sűrűséggel rendelkező gömb alakú részecske a sűrűségkülönbséggel arányos gravitációs erő és az azzal ellentétes irányban ható közegellenállási erő hatására  $v$  végleges ülepedési sebességgel rendelkezik:

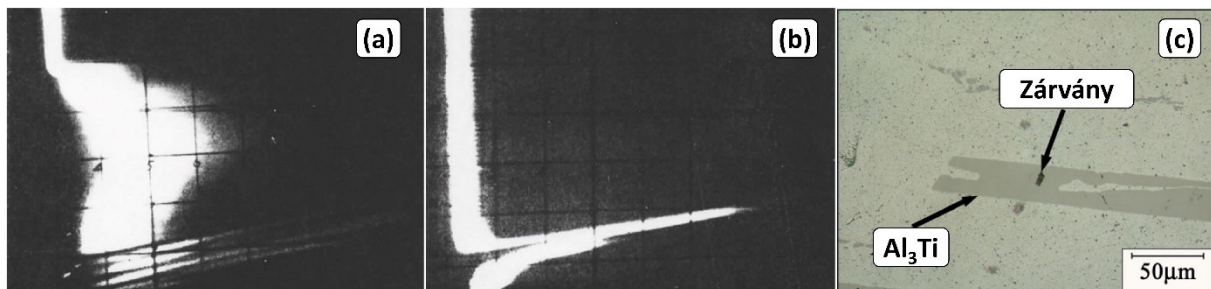
$$v = \frac{2r^2 (\rho_P - \rho_L) g}{9\mu} \quad (15)$$

ahol  $v$  a szemcsék végleges ülepedési sebessége [m/s],  $\rho_P$  a szemcsé sűrűsége [ $\text{kg/m}^3$ ],  $\rho_L$  a folyadék (olvadék) sűrűsége [ $\text{kg/m}^3$ ],  $g$  a gravitációs gyorsulás [ $\text{m/s}^2$ ],  $\mu$  a folyadék viszkozitása [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]. A (15)-ös összefüggés alkalmazásakor feltételezzük, hogy az ülepedő szemcsék gömb alakúak (eltérő szemcsealak esetén az összefüggést módosítani szükséges), különállóak (nincs agglomeráció), ülepedésük közben nem találkoznak fizikai akadályokkal (pl.: más szemcsék, tégely fal, bifilmek), kiindulási ( $t=0$  s) állapotban a sebességük zérus és csak a gravitációs erő hat rájuk, valamint a konvektív olvadékáramlás hatása elhanyagolható. Ezen feltételezések miatt a Stokes-törvény sok esetben nem ad pontos képet az ülepedés kinetikájáról [155].

Cao és Campbell [114] szerint intermetallikus fázisok kristályosításával és ülepedésével a könnyűfém olvadékok bifilm tartalma hatékonyan leülepedíthető. Kísérleteik során egy Al-11,1%Si-0,4%Mg ötvözet Fe- és Mn-koncentrációját megnövelték, majd a fémolvadékot  $600^\circ\text{C}$ -on pihentették annak érdekében, hogy  $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$  fázis képződését idézzék elő. Az említett fázis szemcséi a fémbe szuszpendált bifilmekhez kapcsolódtak, és mivel a sűrűségük (kb.  $3550 \text{ kg/m}^3$  [113]) jelentősen nagyobb az olvadék sűrűségénél (kb.  $2430 \text{ kg/m}^3$  [185]), ezáltal egy fél órás hőtartást követően a képződött IMV szemcsék jelentős része a fémfűdő aljára süllyedt a kettős oxidhártyákkal együtt, amelyekhez kapcsolódtak. Ennek hatására az olvadék felső térfogatában a bifilm-mennyiség jelentősen csökkent, ami

szignifikánsan jobb olvadékminőséget eredményezett az RPT minták elemzése és a Prefil-vizsgálatok alapján. Mindez arra utal, hogy IMV fázisok kristályosításával egy gyorsított ülepitésen alapuló olvadéktisztítási eljárást lehet megvalósítani.

*Mounford és Calvert* [186] Rolls-Royce ötvözeteken<sup>3</sup> végrehajtott kutatása tekinthető az első olyan publikált munkának, amelyben összefüggést találtak a priméren kristályosodó Ti- és Zr-tartalmú vegyületfázisok ülepedése és az olvadék oxidhárya-tartalma között. A szerzők in-situ ultrahangos vizsgálati módszerrel elemezték a folyékony fémekben lévő szilárd fázisokat és azok mozgását. Azt tapasztalták, hogy egy bizonyos olvadékhőmérséklet alatt nagyszámú primér vegyületszemcsé képződik az olvadékban, amelyek ülepedése következtében a vegyületszemcsék kristályosodását megelőzően detektált diffúz reflexiók megszűntek (**18. (a) és (b) ábra**). Ezen reflexiókat a szerzők szerint olyan oxidháryák okozták, amelyek rétegeik között gázokat tartalmaznak, ami egyértelműen bifilmekre utaló jellemzés. A reflexiók megszűnését a vegyületszemcsék és oxidháryák együttes ülepedésével hozták kapcsolatba. Hiányosságnak tekinthető, hogy a szerzők nem végeztek fázisazonosítást vizsgálataik során. *Cao és Campbell* [115] szerint az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  és az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázisok egy bizonyos oldott Ti-tartalom felett (kb. 0,34%) akár 750 °C-on is stabilisak lehetnek az Al olvadékban, így potenciálisan hasznosíthatók lehetnek a folyékony fémekben szuszpendált kettős oxidháryák ülepitésére.



**18. ábra** Al-2,5%Si-1%Cu-1%Fe-0,9%Ni-0,2%Ti ötvözet olvadék ultrahangos vizsgálata során készült oszillogramok **(a)** kevert olvadék (720 °C) és **(b)** ülepitett olvadék (665 °C) [186] **(c)**  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsé belsejében lévő zárvány fénymikroszkópos felvétele [143]

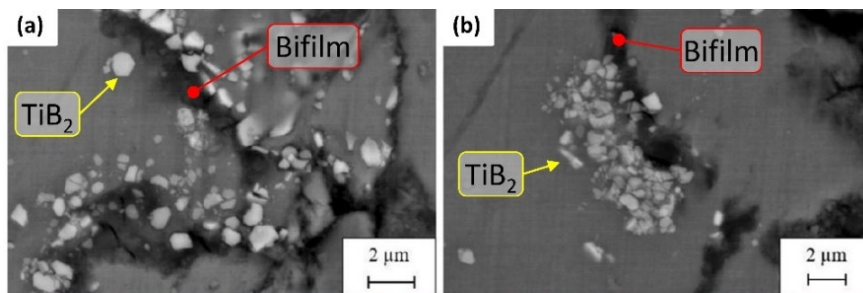
Mindezek alapján **egy új olvadéktisztító módszer dolgozható ki**, amely során Ti-tartalmú intermetallikus fázisok kristályosításával az olvadék felső térfogatában jelentősen csökkenthető a fém bifilmtartalma. Ezt támasztják alá *Srimanosaowapak* és *O'Reilly* [143] kísérleti eredményei is. Munkájuk során 877 °C-ra túlhevített Al-0,6%Ti ötvözetmintákat 767 °C-ra hűtöttek különböző sebességekkel, majd az olvadék felső térfogatából vett mintákon Prefil vizsgálatot hajtottak végre, miután azokat visszahevítették 847 °C-ra (annak érdekében, hogy az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék ne befolyásolják a zárványtartalom-vizsgálatot). Fénymikroszkópos vizsgálataik során több olyan  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsét találtak, amely valamilyen zárványt tartalmazott (**18. (c) ábra**), a Prefil vizsgálat pedig alacsonyabb zárványtartalmat jelzett az olvadék felső térfogatában. A szerzők szerint ez azzal magyarázható, hogy

<sup>3</sup> Al-2,5%Si-1%Cu-1%Fe-0,9%Ni-0,2%Ti, Al-5%Cu-1%Ni-0,25%Mn-0,25%Co-0,25%Sb-0,2%Ti, Al-5%Cu-1,5%Ni-0,25%Mn-0,25%Co-0,25%Sb-0,2%Ti-0,2%Zr

az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék növekedésük közben elnyelik az olvadékban lévő szilárd zárványokat, majd elősegítik azok ülepedését. Hiányosságnak tekinthető a kutatással kapcsolatban, hogy a fénymikroszkóppal megfigyelt zárványokat semmilyen további vizsgálatnak nem vetették alá, valamint az, hogy nem ismerjük az olvadékok kiindulási zárványtartalmát, így nem tudjuk, hogy az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék ülepedése valójában milyen mértékben csökkentette a zárványtartalmat.

Yang és társai [155] kutatómunkájuk során különböző bifilmtartalmú, kereskedelmi tisztaságú Al olvadékokat állítottak elő megmunkálásból eredő forgács olvadékba keverésével, majd megvizsgálták az Al-3%Ti-1%B előötvözet segítségével a folyékony fémbe juttatott  $\text{TiB}_2$  szemcsék ülepedési sebességét. SEM segítségével végzett vizsgálataik során talált bifilmek felületein nagymennyiségű  $\text{TiB}_2$  szemcsét azonosítottak (19. (a) és (b) ábra), amit a  $\text{TiB}_2$  szemcsék és az oxidhárttyák közötti adhézióval magyaráztak. Az említett szerzők bizonyították, hogy a kettős hárttyák és a  $\text{TiB}_2$  szemcsék egymás ülepedési folyamatát befolyásolják. Abban az esetben, amikor a bifilmtartalmat forgáccsal növelték, a 4 órás hőntartási idő alatt jóval kevesebb  $\text{TiB}_2$  szemcsé ülepedett le, mint abban az esetben, amikor nem történt forgács adagolás. A megnövelt zárványtartalmú minták esetén egy jóval vékonyabb leülepedett szemcsékben gazdag réteg alakult ki a minták alsó részében. Emellett a szemcseméret vizsgálata során azt tapasztalták, hogy a bifilmekben gazdagabb (forgáccsal átkevert) olvadék esetén jóval lassabban csengett le a szemcsefinomító segédötvözet hatása. Mindezek alapján arra következtethetünk, hogy

- az olvadékban lévő bifilmek mennyiségének jelentős hatása van a szemcsefinomító fázisok ülepedési sebességére és ezáltal
- a szemcsefinomító adalékok hatásának időbeli változására.



19. ábra (a, b) Bifilmek és a környezetükben lévő  $\text{TiB}_2$  szemcsék SEM felvételei [155]

Campbell [1, 67, 158] szerint Ti- és B-tartalmú előötvözetek alkalmazása esetén a  $\text{TiB}_2$  szemcsék ülepedése szintén elősegítheti az olvadékban lévő kettős oxidhárttyák ülepedését, azonban az irodalomban **nem található olyan kutatómunka, amely alátámasztaná, hogy a  $\text{TiB}_2$  szemcsék ülepedése jobb olvadékminőséghez vezetne.** A szemcsefinomított Al-Si ötvözetekben leggyakrabban előforduló Ti tartalmú vegyületszemcsék főbb tulajdonságait a 4. melléklet foglalja össze a [89, 187-193] források alapján.

### 3. Célkitűzés, nyitott kérdések

A doktori kutatómunkám során az **Al ötvözetekben jelenlévő kettős oxidhártyák és Ti tartalmú vegyületfázisok kölcsönhatásaihoz** köthető nyitott kérdésekre fókuszálok. Kutatómunkám alapját a következő szakirodalmi információk és hiányosságok adták:

- *Cao és Campbell* [115] szerint a kettős oxidhártyák olvadék által nedvesített felülete az  $Al_3Ti$  -amely az összetételi elemzés alapján valójában  $(Al,Si)_3Ti$ - fázis potenciális heterogén csíráképző szubsztrátja, és az  $Al_3Ti$  szemcsék ülepedésekor az azokhoz kapcsolódó bifilmek is lesüllyednek az olvadék alsó térfogatába. Ennek bizonyítékeként olyan SEM felvételeket mutatnak be, amelyeken az olvadék alsó térfogatában talált, szabálytalan morfológiával rendelkező repedéseket tartalmazó  $Al_3Ti$  szemcsék vannak. Mivel a bifilmek jelenlétét nem igazolják sem összetételi, sem pedig rácsszerkezeti vizsgálatokkal, így a felvetés nem tekinthető kísérletileg igazoltnak. Az öntészeti Al ötvözetekben előforduló oxidfázisok és az  $Al_3Ti$  (valamint  $(Al,Si)_3Ti$ ) vegyületfázis rácsszerkezetét nem hasonlítják össze a heterogén csíráképződésnek energetikailag kedvező orientációs kapcsolatok feltárása érdekében. Ezekre a hiányosságokra a feldolgozott szakirodalom alapján eddig még nem irányult kutatás (az  $\alpha-Al_2O_3/Al_3Ti$  oxid/IMV kombináció kivételével).
- *Tiryakioğlu és Campbell* szerint [158] a Ti-t tartalmazó szemcsefinomító előötvözetek alkalmazásakor Ti-tartalmú vegyületek képződnek a folyékony fémekben jelenlévő kettős oxidhártyák felületén. A Ti-tartalmú szemcsefinomító segédötvözettel kezelt Al-Si ötvözetekben előforduló Ti-tartalmú vegyületfázisokkal kapcsolatban azonban elmondható, hogy nincs olyan szakirodalmi forrás, amely TiAlSi vegyületszemcsék belsejében, vagy azokhoz kapcsolódóan oxidfázisokat azonosított volna.
- *Campbell* [1, 67] szerint Ti- és B-tartalmú előötvözetek alkalmazása esetén a  $TiB_2$  szemcsék ülepedése elősegíti az olvadékban lévő kettős oxidhártyák ülepedését, azonban az irodalomban nem található olyan kutatómunka, amely alátámasztaná, hogy a  $TiB_2$  szemcsék ülepedése jobb olvadékminőséghez vezetne.

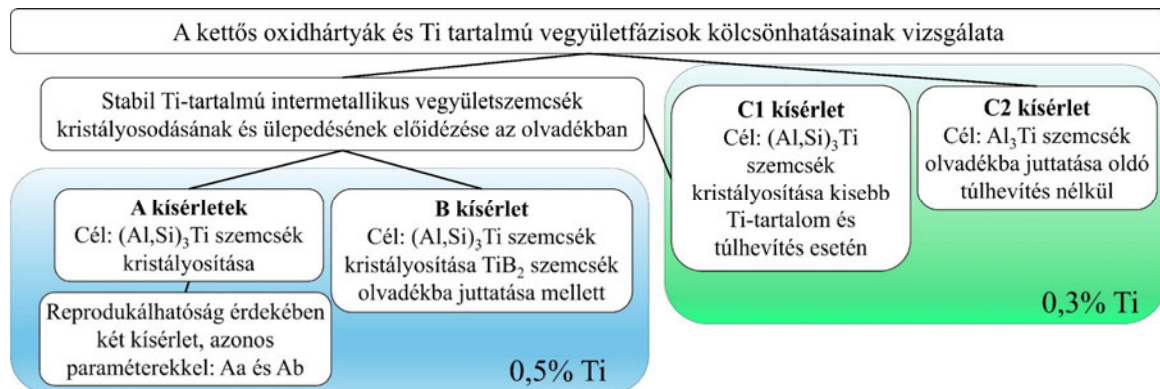
Mindezek alapján olyan kísérletek és elméleti számítások elvégzését tűztem ki célul, amelyek segíthetnek megválaszolni a következő nyitott kérdéseket:

- I. valóban egymáshoz kapcsolódhatnak az Al ötvözet olvadékokban jelenlévő kettős oxidhártyák és Ti-tartalmú vegyületfázisok?
- II. Ha igen, akkor a kapcsolódás oka valóban az, hogy az oxidhártyák olvadék által nedvesített oldala potenciális heterogén csíráképzője a Ti-tartalmú IMV-knek?
- III. Az oxidfázisok valamint az  $Al_3Ti$  és  $(Al,Si)_3Ti$  kristályszerkezete kedvez az oxidokon bekövetkező heterogén csíráképződésnek?
- IV. A Ti-tartalmú vegyületek ülepedése valóban elősegíti a bifilmek ülepedését?

## 4. Kísérleti megközelítés és vizsgálati módszerek

### 4.1. Elvégzett kísérletek

A feltárt tudáshiány alapján olyan kísérletek elvégzését tűztem ki célul, amelyek során egy öntészeti ötvözet olvadékban stabil Ti-tartalmú intermetallikus vegyületszemcsék kristályosodását és ülepedését idézem elő Al-10%Ti vagy Al-5%Ti-1%B előötvözetek adagolásával és megfelelő hőmérséklet-szabályozással. A kísérletek két fő csoportra bonthatók: fő kísérletek (**A, B és C jelűek**), amelyek során a Ti-tartalmú vegyületek és a kettős oxidhártyák kölcsönhatásait, valamint az olvadékminőség időbeli változását együttesen vizsgáltam, valamint kiegészítő kísérletek (**H és O jelű kísérletek**). A fő kísérletek célkitűzéseit a **20. ábra** összegzi.

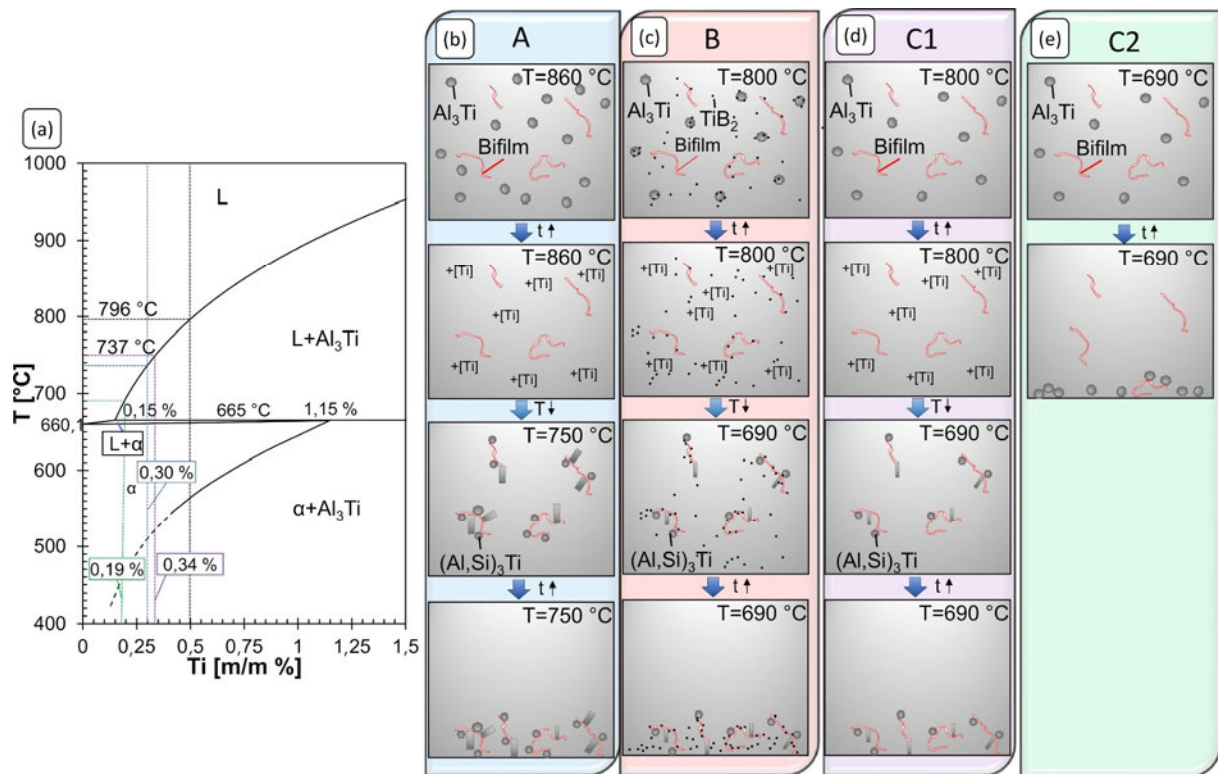


20. ábra Fő kísérletek (Aa, Ab, B, C1 és C2) céljai

Alapötvözetként az EN AC-45500 (Al-7%Si-0,5%Cu-0,4%Mg) ötvözetet választottam, amely Mg-tartalmát minden kísérlet során 0,7%-ra növeltem 99,99% tisztaságú Mg ötvözőharanggal történő adagolásával annak érdekében, hogy növeljem az ötvözet oxidációra való hajlamát és az olvadékfelületen képződő oxidhártya vastagodási sebességét [194]. Ezáltal a fémekben jelenlévő kettős oxidhártyák a mikroszkópos vizsgálatok során könnyebben detektálhatóvá váltak. A kísérletek során kétféle cél Ti-tartalommal dolgoztam: 0,5%, valamint 0,3%.

Az **A kísérletek** (**Aa kísérlet** és **Ab** reprodukálhatóság vizsgálata érdekében végzett kísérlet) esetén elsődleges célom az **I-es, II-es és IV-es nyitott kérdések** vizsgálata volt az  $(Al,Si)_3Ti$  titántartalmú intermetallikus vegyületre vonatkozóan. Ehhez 0,5% oldott Ti-tartalmat terveztem beállítani, ugyanis ezen Ti-koncentráció esetén még viszonylag magas, 750 °C hőmérsékletű hőtartási hőmérsékleten is jelentős mennyiségben lehetnek jelen  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék az olvadékban [93]. Az **A** jelű (valamint a továbbiakban ismertetésre kerülő **C, H1-3 és O**) kísérletek esetén a kívánt Ti-tartalmat Al-10%Ti előötvözet segítségével állítottam be, amelyben  $Al_3Ti$  szemcsék találhatóak, amelyek megfelelő hőmérsékleten teljes mértékben oldhatók az olvadékban [91]. A **B kísérlet** esetén a 0,5% Ti-tartalmat Al-5%Ti-1%B ötvözetrel terveztem beállítani, aminek **három fő oka** volt: **(1)** célom volt *Campbell* [1, 67] azon állításának vizsgálata, miszerint Ti- és B-tartalmú előötvözetek alkalmazása esetén a  $TiB_2$  szemcsék ülepedése elősegíti az olvadékban lévő kettős oxidhártyák ülepedését (**IV-es számú nyitott kérdés**  $TiB_2$ -ra vonatkozóan), **(2)** az ipari gyakorlatban manapság az Al-Ti-B szemcsefinomító

előtvözetek a legelterjedtebbek, így célul tűztem ki egy olyan kísérlet elvégzését, amelyben Al-Ti-B típusú előtvözetet alkalmazok, valamint (3) célom volt annak megvizsgálása, hogy valóban kialakul-e valamilyen kapcsolat az olvadékba juttatott  $TiB_2$  szemcsék és a kettős oxidhártyák között. A C1 kísérlet esetén szintén az I-es, II-es és IV-es nyitott kérdések vizsgálata volt a célom, amihez az A kísérletekhez hasonlóan Al-10%Ti előtvözetet használtam, azonban 0,3% cél Ti-tartalom beállítását terveztem egy alacsonyabb, gyakorlatban könnyebben megvalósítható ötvözesi hőmérsékleten. A C2 kísérlet során célom volt feltárni, hogy az Al-10%Ti előtvözetel bevitt  $Al_3Ti$  vegyületszemcsék oldása és  $(Al,Si)_3Ti$  kristályosítása nélkül az ötvözesi folyamat milyen mértékben változtatja meg az olvadék minőségét. A fő kísérletek elvi menetét a 21. (b-e) ábra foglalja össze.



21. ábra (a) Az Al-Ti kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram részlete [93], (b-e) Ti-tartalmú vegyületszemcsék és kettős oxidhártyák kölcsönhatásainak elvi vázlata

Az A, B és C1 jelű kísérletek esetén az ötvözesi hőmérsékleten az előtvözetekkel bejuttatott  $Al_3Ti$  szemcsék oldódnak az olvadékban. Az oldást követően az olvadékhőmérséklet csökkentésével stabilis  $(Al,Si)_3Ti$  vegyületszemcsék kristályosodnak az olvadékban, amelyek jelentős része feltételezésem szerint a kettős oxidhártyák felületén heterogén csíráképződéssel kezdi meg kristályosodását (21. (b-d) ábra). Az oldási és a vegyület-kristályosítás során alkalmazott hőmérsékletek meghatározásához az Al-Ti kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramot (21. (a) ábra), valamint az Al-Si-Ti ötvözetekkel kapcsolatos szakirodalmi adatokat [96, 98, 107] vettem alapul. A C2 kísérlet során az Al-10%Ti előtvözetet konstans 690 °C-on adagoltam. Mivel a 690 °C hőmérsékletet tartva nem számíthatunk jelentősebb mértékben új  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék csíráképződésére és növekedésére, így feltételezésem szerint ekkor a

bifilm ülepítési folyamat sem olyan jelentős, mint a többi fő kísérlet során (**21. (e) ábra**). A **B kísérlet** során Al-10%Ti helyett Al-5%Ti-1%B előötvözettel növeltem a vizsgált ötvözet Ti-tartalmát 0,5% értékre annak érdekében, hogy az Al<sub>3</sub>Ti mellett TiB<sub>2</sub> szemcséket is az olvadékba juttassak. A bifilm-ülepítés hatékonyságának növelése érdekében ebben az esetben is alkalmaztam oldó túlhevítést, hogy az előötvözetben lévő Al<sub>3</sub>Ti szemcséket beoldjam, majd az oldott Ti egy része (Al,Si)<sub>3</sub>Ti fázis formájában a bifilmek felületén kristályosodhasson az olvadékhőmérséklet csökkentésekor (**21. (c) ábra**). Az oldási és öntési hőmérsékletek meghatározásakor figyelembe vettem, hogy az irodalom szerint az alkalmazott olvadékhőmérsékleteken és vizsgálati időtartam alatt a TiB<sub>2</sub> oldhatósága a folyékony ötvözetben elhanyagolható mértékű [91, 93]. Ha az előötvözetben lévő B teljes mennyisége TiB<sub>2</sub> formájában van jelen, 0,5% összes Ti-tartalom mellett 0,3255% Ti vihető oldatba.

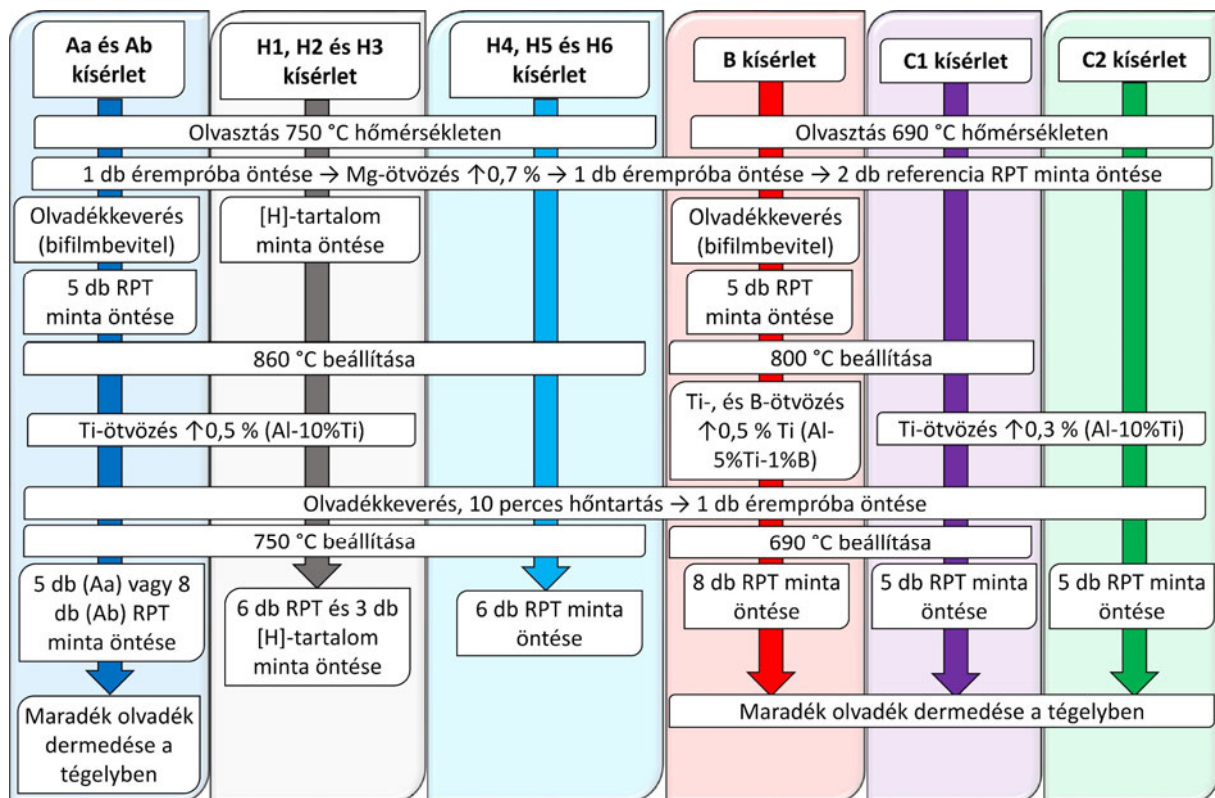
A kiegészítő kísérletek közül a **H kísérletek** során célom annak vizsgálata volt, hogy az olvadék túlhevítésének és a Ti-ötvözési folyamatnak milyen hatása van az olvadék oldott H-tartalmának időbeli változására és az hogyan befolyásolja az ötvözet gázporozításra való hajlamát. Ehhez a **H1-H3 kísérletek** esetén az **A kísérletekkel** azonos Ti-tartalmat, előötvözet típust, oldási és öntési hőmérsékletet alkalmaztam. A **H4-H6 kísérletek** olyan kiegészítő referenciakísérletek, amelyek során szintén az **A kísérletekkel** azonos oldási és öntési hőmérsékletet állítottam be, azonban nem végeztem Ti-ötvözést azért, hogy megvizsgáljam a túlhevítés olvadékminőségre gyakorolt hatását. A **H kísérletek** során két különböző méretű tégelyt alkalmaztam (A10 és A25), amelyek méreteit a **5. melléklet** ismerteti. Az eltérő tégelyméret oka, hogy az alkalmazott H-tartalom elemző módszerhez viszonylag nagy mintákat öntöttem (kb. 800 g). Emiatt, ahogy az a **H1 kísérlet** során kiderült, az A10-es tégelyből vett minták tömege nem volt reprodukálható és a kivett nagymennyiségű olvadék nagyban befolyásolta az olvadékszint magasságát és ezzel az RPT minták sűrűségét is. Az A25-ös tégely alkalmazásával és nagyobb mennyiségű olvadékkal ez a probléma kiküszöbölhető volt. A kutatómunkám során elvégzett összes kísérlet paramétereit a **3. táblázat** foglalja össze.

**3. táblázat** Az elvégzett kísérletek paramétereit

Jelölés	Ötvözés	Előötvözet	Oldási hőmérséklet [°C]	Öntési hőmérséklet [°C]	Megjegyzés
<b>Aa</b>	0,5%Ti	Al-10%Ti	860	750	A10 tégely, 3000 g olvadék
<b>Ab</b>					
<b>B</b>	0,5% Ti + 0,08% B	Al-5%Ti-1%B	800	690	A10 tégely, 3005 g olv.
<b>C1</b>	0,3% Ti	Al-10%Ti	800	690	A10 tégely, 3002 g olv.
<b>C2</b>	0,3% Ti	Al-10%Ti	-	690	állandó 690 °C, A10 tégely, 3001 g olv.
<b>H1</b>	0,5% Ti	Al-10%Ti	860	750	A10 tégely, 4518 g olv.
<b>H2</b>	0,5% Ti	Al-10%Ti	860	750	A25 tégely 10146 g olv.
<b>H3</b>	0,5% Ti	Al-10%Ti	860	750	A25 tégely 9985 g olv.
<b>H4</b>	-	-	860	750	A10 tégely, 2513 g olv.
<b>H5</b>	-	-	860	750	A10 tégely, 3218 g olv.
<b>H6</b>	-	-	860	750	A25 tégely, 9897 g olv.
<b>O</b>	0,5% Ti	Al-10%Ti	860	750	73 g olv.



A kísérletek részfolyamatait és a mintavételezés menetét a **22. ábra** mutatja be. Minden kísérlet során egy tégelyes ellenállásfűtésű kemencét használtam, amely hőmérséklet-szabályozása az olvadékbba merülő, 1,5 mm átmérőjű K-típusú hőelem által mért hőmérséklet értékek alapján történt. A beállítani kívánt cél hőmérsékletekhez képesti maximális hőmérséklet-ingadozás  $\pm 10$  °C volt. Az ötvözetek kémiai összetételét az egyes kísérleti lépésekben öntött érempróbák optikai emissziós spektrofotometriájával (OES) határoztam meg. Az olvasztást, Mg-ötvözést és érempróba vételét követően minden esetben 2 db alacsony nyomáson dermedő (RPT) próbatestet öntöttem, amelyek referenciamintákként szolgáltak a kiindulási olvadékmínőség jellemzése érdekében. Annak vizsgálata érdekében, hogy az ötvözet olvadék (Ti-ötvözés és az olvadékhőmérséklet jelentősebb változtatása nélküli) hűntartása hogyan változtatja meg az olvadékmínőséget és a gázporozításra való hajlamot, az **Aa, Ab** és **B** kísérletek esetén egy fekeccsel bevont acélrúddal 1 percg kevertem az olvadékot, majd 6 perces időközönként 5 db RPT mintát vettem. A keverés célja kettős oxidhártvány képződésének elősegítése volt. A Ti-tartalmú előötvözetek hozzáadását az **Aa, Ab, H1-3, B** és **C1** kísérletek során 860 °C vagy 800 °C-ra történő túlhevítés előzte meg. Az említett hőmérsékletek az **Aa, Ab, H1, C1** esetén 10 perc, míg a **H2** és **H3** során 18 perc alatt álltak be. Ezután történt az Al-10%Ti vagy Al-5%Ti-1%B előötvözetek adagolása, amit 1 perces keverés majd 10 perces pihentetés követett. **C2-kísérlet** során az előötvözetet 690 °C hőmérsékleten adtam az olvadékhoz annak érdekében, hogy minél kisebb mértékben oldódjanak az olvadékban a beadagolt Al<sub>3</sub>Ti szemcsék. Az ötvözést követő pihentetés 10. percében minden esetben 1 db érempróbát öntöttem, majd beállítottam az öntési hőmérsékleteket (kivé-



**22. ábra** Az elvégzett kísérletek részfolyamatai

ve a **C2** során, ahol konstans 690 °C-on dolgoztam) stabilis (Al,Si)<sub>3</sub>Ti vegyületszemcsék kristályosítása érdekében. Az öntési hőmérsékletek az **Aa, Ab, H1, C1** esetén megközelítőleg 10 perc, míg a **H2** és **H3** során 28 perc alatt álltak be. Annak vizsgálata érdekében, hogy a képződött intermetallikus vegyületek ülepedése milyen hatást gyakorol az olvadékmínőségre, 6 perces időközönként kísérletenként 5 db RPT mintát vettem. A hosszabb távú olvadékmínőségbeli változások vizsgálata érdekében az **Ab** és **B kísérletek** során 8 db, a **H1-6** esetén 6 db RPT mintát öntöttem. A **H1-3** során a 2 db referencia RPT vétele után, valamint az ötvöztést követően öntött 1., 3. és 5. RPT mintával párhuzamosan H-tartalom mérésére alkalmas próbadarabokat öntöttem. A mintavételt követően a fő kísérletek esetén tégelyekben maradt olvadék a kemencében, viszonylag lassú lehűlés mellett dermedt meg (a tégelyben kristályosodott minták a továbbiakban **Aa, Ab, B, C1** és **C2 minták**). A lehűlési viszonyok pontosabb jellemzése érdekében a **B kísérlet** során az olvadékban lévő K-típusú hőelem által mért hőmérséklet értékeket egy HBM Quantum X MX840B 8 csatornás univerzális adatgyűjtő berendezés és Catman mérési adatgyűjtő szoftver segítségével számítógépen rögzítettem 1 Hz mintavételi frekvenciával. A felvett lehűlési görbe (**6. melléklet**) alapján olvadék állapotban 750 °C és 618 °C között 1,82 °C/perc, míg az ötvözet kristályosodási hőmérsékletközében (az α-Al-t tekintve a priméren és az Mg<sub>2</sub>Si-t az utoljára kristályosodó fázisnak) 0,71 °C/perc volt az átlagos lehűlési sebesség. A **6. mellékletben** bemutatott lehűlési görbén a különböző fázisok kristályosodási hőmérsékleteit a [195-197] források alapján azonosítottam.

Az **Aa kísérlet** során a (Al,Si)<sub>3</sub>Ti vegyület kristályosodási hőmérsékletének meghatározása érdekében eredetileg termikus analízist terveztem alkalmazni. Emiatt a 860 °C hőmérsékletű olvadékból több termikus analízis mintát is vettem. Mint utólag kiderült, az általam alkalmazott termikus analízis módszer nem volt alkalmas a (Al,Si)<sub>3</sub>Ti kristályosodási hőmérsékletének meghatározásához, ezért a további kísérletek során nem alkalmaztam ezt a technikát.

Az **O kísérlet** során az (Al,Si)<sub>3</sub>Ti és az oxidfázisok kölcsönhatásainak vizsgálata érdekében egy olyan minta készítését tűztem ki célul, amelyben τ<sub>2</sub> fázis képződése nem megy végbe és amelyben kis térfogatban nagymennyiségű bifilm található, amelyek (Al,Si)<sub>3</sub>Ti szemcsékhez kapcsolódnak. Ehhez az **O** jelölésű kísérlet során 73,1 g Al-7%Si-0,75%Mg-0,5%Cu ötvözetet olvasztottam meg egy nagy tisztaságú grafitömbből kimunkált tégelyben, majd az **A kísérletekkel** azonos Ti-tartalmat, előötvözet típust, oldási és öntési hőmérsékletet alkalmaztam. A 860 °C oldási hőmérsékleten 30 percen keresztül hűtőtartottam az olvadékot annak érdekében, hogy minél nagyobb méretű (és minél könnyebben detektálható) oxidfázisok jöjjenek létre a fémbe. Ezt követően 750 °C hőmérsékletet állítottam be, amely eléréséhez 7 percre volt szükség, majd 1 órán keresztül hűtőtartottam az olvadékot. Végül a tégelyt kivettem a kemencéből és a mintát (**O minta**) levegőn hagytam lehűlni, miközben egy acél védőcsővel ellátott K-típusú hőelem segítségével, 10 Hz mintavételi frekvenciával termikus analízist végeztem. A lehűlési görbe (**6. melléklet**) alapján olvadék állapotban 730 °C és 617 °C között 1,46 °C/s, míg az ötvözet kristályosodási hőmérsékletközében (az α-Al-t tekintve a priméren és az Al<sub>2</sub>Cu-t az utoljára kristályosodó fázisnak) 0,30 °C/s volt az átlagos lehűlési sebesség.

## 4.2. Vizsgálati módszerek

A kutatómunkám során alkalmazott vizsgálati technikákat három fő csoportra bontottam (**4. táblázat**): **olvadék vizsgálatok**, amelyek a folyékony fém összetételét, bifilm-tartalmát és a gázporozításra való hajlam jellemzését célozták, **fázis azonosító**, valamint **fázisméret és -eloszlás** jellemzése érdekében alkalmazott módszerek. Mivel arra nem volt lehetőségem, hogy az összes kísérlet mintáit minden elérhető vizsgálatnak alávessem, ezért **4. táblázatban** feltüntettem, hogy mely kísérlet esetén mely technikát alkalmaztam.

**4. táblázat** A kutatómunka során alkalmazott vizsgálati módszerek

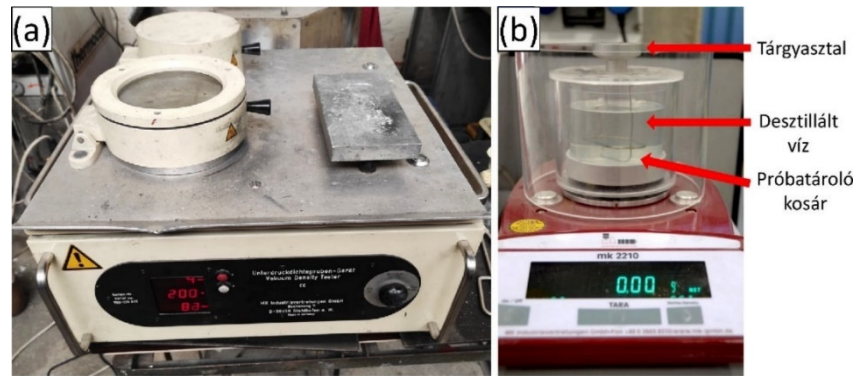
Vizsgálati módszer	Kísérlet	
<b>Olvadék vizsgálat</b>	RPT minta sűrűség mérés	Aa, Ab, B, C1, C2, H1-6
	RPT minta CT	Aa, Ab, B, C1, C2,
	Kémiai összetétel OES	Aa, Ab, B, C1, C2, H1-6
	H-tartalom elemzés	H2, H3
<b>Fázis azonosítás</b>	Fénymikroszkópos vizsgálat	Aa, Ab, B, C1, C2, O
	SEM, EDS	Aa, Ab, B, C1, C2, O
	XRD	Aa, Ab
	FIB-SEM, STEM, EDS	O
	TEM, EDS	O
	Differenciál termikus analízis	Aa, C1,
<b>Fázisméret és -eloszlás</b>	Számítógépes képelemzés	Ab, C1, C2,
	GDOES	Aa, Ab, B, C1, C2
	μ-CT	Aa, Ab
	α-Al szemcseméret-elemzés	Ab, B, C1, C2

### 4.2.1. Olvadék vizsgálatok

A kísérletek során az ötvözetek kémiai összetételét az egyes kísérleti lépésekben öntött érempróbákon ARL iSpark 8820 OES berendezéssel végrehajtott optikai emissziós spektrofotometria (OES) segítségével határoztam meg. Az ötvözetek gázporozításra való hajlamát sűrűség index vizsgálat segítségével jellemeztem. A mérés során az olvadékból 2 db, egyenként kb. 80-100 g tömegű mintát vettem, amelyek közül az egyik a **23. (a) ábrán** látható berendezés vákuumkamrájában 80 mbar nyomáson, míg a másik atmoszférikus nyomáson dermedt meg. A darabok sűrűségét a **23. (b) ábrán** lévő, Arkhimédész törvénye alapján működő készülékkel mértem meg. A vákuumkamrában való tartózkodási idő 6 perc volt. Annak érdekében, hogy mintavétel közben a mintákba minél kevesebb levegő és bifilm keveredjen bele, a darabok öntőformájaként szolgáló acéltégelyt az olvadékba merítve valósítottam meg a mintavételezést a [198] forrásnak megfelelően (**7. melléklet**). A mért sűrűség értékek alapján a sűrűség-index értékét a következő összefüggés segítségével számítottam:

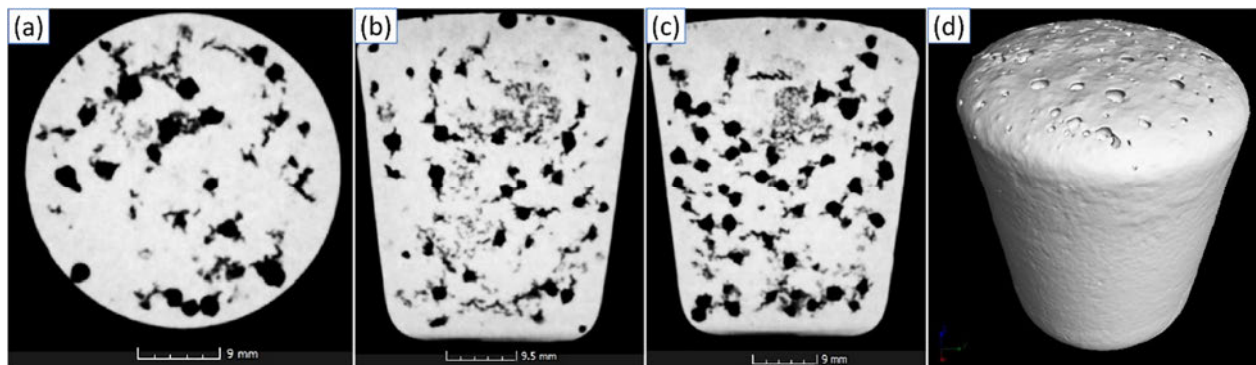
$$DI = \frac{D_{\text{atm}} - D_{80\text{mbar}}}{D_{\text{atm}}} \cdot 100 \quad (16)$$

ahol **DI** a sűrűség-index [%], **D<sub>atm</sub>** a légköri nyomáson dermedt próbadarab sűrűsége [g/cm<sup>3</sup>], **D<sub>80mbar</sub>** a 80 mbar nyomáson dermedt minta sűrűsége [199].



23. ábra (a) Sűrűség-index berendezés és (b) sűrűségmérő készülék

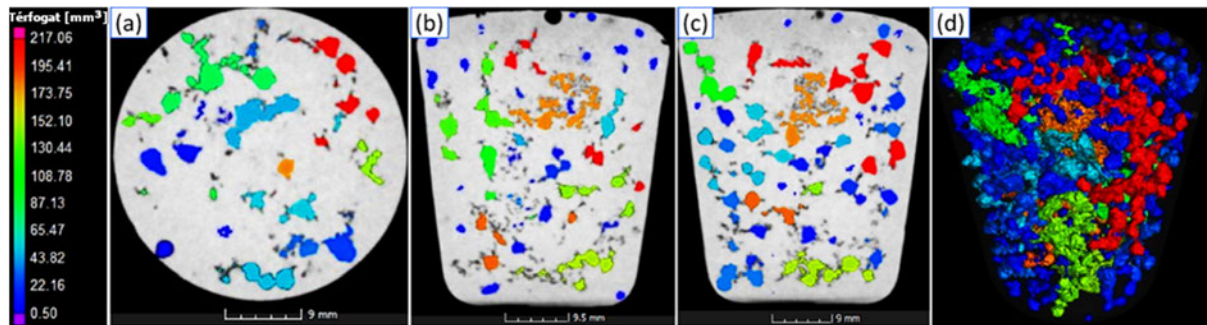
Az olvadék bifilmtartalmának és gázporozításra való hajlamának vizsgálata érdekében az alacsony nyomáson dermedő mintákat komputertomográfias (CT) vizsgálat segítségével elemeztem. A radiográfias felvételek a Nemak Győr Alumíniumöntöde Kft. üzemében lévő GE Seifert X-Cube Compact 225kV berendezéssel készültek, az alkalmazott gyorsítófeszültség 135 kV, a csőáram 0,8 mA volt. A minták 360°-os forgatása közben 900 db felvétel készült. A sugárforrás-detektor távolság (FDD) 1000 mm, a sugárforrás-tárgy távolság (FOD) 500 mm volt. A metszeti kétdimenziós röntgenfelvételek alapján a mintageometria háromdimenziós rekonstrukciója, valamint a porozitás-elemzés a VGSTUDIO MAX 3.5 szoftverrel történt. A metszeti felvételekre és a rekonstrukcióval előállított 3D-s geometriára a 24. ábra mutat be példát.



24. ábra Metszeti CT felvételek a) xy, b) xz, c) yz síkokban és d) 3D-s rekonstruált geometria

A rekonstruált geometriában  $1 \text{ mm}^3$  288 db voxel (térfogati pixel) tartalmaz, azaz 1 voxel kb.  $3,47 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$  térfogatot reprezentál, ami egy  $151,4 \text{ }\mu\text{m}$  élhosszúságú kockának felel meg. A pórusok detektálását megelőzően szükséges volt a mintafelület determinálása, amit a szoftver felületmeghatározó moduljával kiviteleztem a program által javasolt beállításokkal. A pórusok detektálását és elemzését a szoftver póruselemző moduljának VGDefX algoritmusával végeztem. A detektálási folyamat során a program minden egyes voxel esetén eldönti, hogy az egy anyagiányos hibahely része vagy sem, majd az egyes hibahelyeket reprezentáló voxeleket összekapcsolja. A megkülönböztetés a voxel szürkeségi szintje alapján történik, azonban az algoritmus egyéb paramétereket is figyelembe vesz, mint pl. a környezetével érintkező (nyitott) pórusok detektálása során a környezettel érintkező felület nagysága. A póruselemzés során az algoritmus a helyi kontraszt mértéke alapján minden egyes pórushoz

hozzárrendelt egy valószínűség értéket, amely kifejezi, hogy a detektált objektum mekkora valószínűséggel valós hibahely és mekkora eséllyel a képalkotásból eredő, hibásan detektált mintatérfogat [200]. Az elemzés során a  $0,5 \text{ mm}^3$ -nél kisebb vagy  $0,5$ -nél (azaz  $50\%$ -nál) kisebb előfordulási valószínűséggel rendelkező objektumokat nem vettem figyelembe. A porozitás detektálási beállításokat az először elvégzett, **Aa kísérlet** eredményei alapján határoztam meg úgy, hogy a pórus térfogatarány értékek és a minták sűrűsége közötti kapcsolat a lehető legjobban közelítse lineáris tendenciát (**8. melléklet**). A **24. ábrán** bemutatott mintában detektált pórusok metszeti és térfogati, rekonstruált felvételei a **25. ábrán** láthatók.

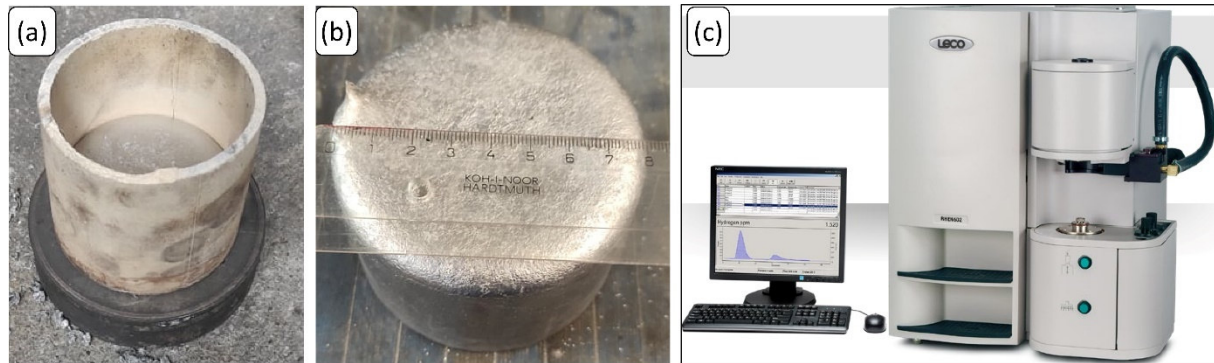


**25. ábra** A 24. ábrán bemutatott minta a detektált pórusokkal, térfogat szerinti színskálával

A CT-vizsgálat segítségével végrehajtott porozitáselemzés eredményei alapján meghatároztam az egységnyi mintatérfogatban lévő pórusmennyiséget (azaz a térfogati pórusűrűséget [ $\text{mm}^{-3}$  vagy  $\text{cm}^{-3}$ ]), kiszámítottam a pórusok mintatérfogathoz viszonyított térfogatarányát [%], emellett meghatároztam a fajlagos pórusfelületet [ $\text{mm}^{-1}$  vagy  $\text{cm}^{-1}$ ], amely paraméter megadja az egységnyi mintatérfogatban lévő pórusfelületet. Emellett ún. Bifilm-Index elemzést végeztem. A Bifilm-Index a pórusok legnagyobb átmérőinek az összege (mm-ben kifejezve) és *Dispinar*, valamint *Campbell* [52, 201, 202] szerint felhasználható az olvadék bifilm-tartalmának jellemzésére. Az eltérő minta méretek miatti eltérések minimalizálása miatt az egységnyi mintatérfogatra vonatkoztatott, fajlagos Bifilm-Index értéket határoztam meg ( $\text{mm}/\text{cm}^3$ -ben kifejezve).

A H-tartalom vizsgálatához vett mintákat egy  $8 \text{ cm}$  belső átmérővel rendelkező, réz alsó résszel ellátott, hengeres tűzállóanyag ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) formába öntöttem (**26. (a) ábra**), amely segítségével nyitott szívódási üregektől mentes próbatesteket állítottam elő. A H-tartalom elemzése LECO RHEN602 berendezéssel történt (**26. (c) ábra**), amely működése inert hordozógáz-áramban (Ar) végzett olvasztásos (inert carrier fusion, ICF) módszeren alapul [203]. A mintaelőkészítést és a mérést az Arconic-Kőfém Mill Products Hungary Kft. Vegyi Vizsgálatok Laboratóriumában végezték. A leöntött mintákból (**26. (b) ábra**)  $5 \text{ cm}$  élhosszúságú kocka alakú darabokat vágunk ki, amelyekből mintánként  $4 \text{ db } \text{Ø}10,5 \times 24 \text{ mm}$  méretű hengeres próbatestet munkáltunk ki, így az eredményeket  $4 \text{ db}$  mérés átlaga adta. Az elemzés során a mintákat egy nagy tisztaságú grafit tégelyben Ar hordozógáz áramoltatása közben felhevítik, majd miután a felületen megkötött H eltávozott, a darabokat megolvasztják. Az olvadékból az atomos hidrogén  $\text{H}_2$  molekulák formájában felszabadul a **(8)-as összefüggés** szerint, majd

a berendezés katharométer segítségével méri a gázkeverék hővezető képességét, amelyből automatikusan meghatározza a H-tartalmat [204, 205].



26. ábra (a, b) H-tartalom meghatározására öntött minta, (c) LECO RHEN602 H-tartalom-elemző [206]

#### 4.2.2. Képződő fázisok vizsgálata

A vizsgált ötvözet szövetszerkezetének vizsgálata érdekében metallográfiai csiszolatokat készítettem. A mintaelőkészítés során nedves csiszolást végeztem 180-as, 500-as, 800-as, 1200-as, majd végül 2400-as finomságú SiC csiszolópapírok segítségével. Ezután a mintákat 3, majd 1  $\mu\text{m}$ -es finomságú gyémántszemcsés szuszpenzióval políroztam meg. A mintákról a polírozóanyag maradványokat desztillált vizes és alkoholos mosással, valamint 10 perces, 35 °C-os metanol közegben végrehajtott ultrahangos tisztítással távolítottam el. Az **Aa** és **Ab kísérletek** esetén a Ti-ötvözés hatására és az anélkül képződő fázisok vizsgálata érdekében röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatokat hajtottunk végre. Ehhez az Mg-adagolást követően öntött első RPT mintából, és a tégelyben megszilárdult fém tégely aljához közeli térfogatából kimunkált 3x5x10 mm-es darabból csiszolatokat készítettem. Az XRD vizsgálatokat Bruker D8 Discover berendezés segítségével Cu K- $\alpha$  sugárforrással, 40 kV gyorsítófeszültséggel és 40 mA fűtőárammal végeztük  $2\theta = 20 - 90^\circ$ -os szögtartományban. A diffraktogramok kiértékeléséhez a Crystallography Open Database (COD) [207] és a Materials Project [208] ingyenes adatbázisokból letöltött kristályszerkezeti adatfájlokat használtam a Profex XRD elemző szoftver [209] segítségével. Az **Aa, Ab, B, C1, C2** és **O kísérletek** esetén az előkészített csiszolat mintákat EDAX energiadiszperzív mikroszondával (EDS) felszerelt Zeiss EVO MA10 típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével is megvizsgáltuk.

Az **O mintából** kimunkált 10x10x5 mm méretű darabot a ME-AVK 3D Lab széles mérettartományú, integrált 3D finomszerkezetvizsgáló laboratóriumában található, Thermo Scientific Helios G4 PFIB CXe induktív csatolású Xe<sup>+</sup> plazmaágyúval rendelkező fókuszált ion sugaras pásztázó elektronmikroszkóp (PFIB-SEM) segítségével is megvizsgáltuk. A berendezés képes a precíz mikromegmunkálásra, valamint transzmissziós elektronmikroszkópiai (TEM) vizsgálatokra alkalmas lamellák kimunkálására [210]. A kiválasztott mintán a TEM-vizsgálatra kijelölt területet gőzbefecskendezéssel Pt és C réteggel vontuk be, majd a fókuszált ionsugár segítségével a bevonattal

nem fedett anyagrészt egy részét eltávolítottuk. Az így előállított kb. 2  $\mu\text{m}$  vastag lamellát a berendezésbe épített nanomanipulátorral kiemeltük és egy Cu mintatartóra forrasztottuk. Ezután a vizsgálni kívánt mintarészt 80 nm vastagságúra vékonyítottuk a fókuszált ionsugár segítségével. Ezt a folyamatot a **9. melléklet** mutatja be. Az előállított lamellát Fei Tecnai G2 20 X-Twin MK2 transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgáltuk meg.

Az **Aa** és **C1 kísérletek** esetén a Ti-ötvözetet követően öntött érempróbákból mintánként 3 db 5 mm átmérőjű és 8 mm magas henger geometriájú próbatestet munkáltam ki, amelyek differenciál termikus analízisen (DTA) estek át. A DTA méréshez MOM Derivatograph-C készüléket használtunk. A felvétel standard platina tégelyben, 1000 °C-ig 5 °C/perc felfűtési sebességgel, 5 s<sup>-1</sup> adatgyűjtési frekvenciával történt. A referencia anyag  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  volt. A berendezés által felvett DTA görbe alapvonal-illesztését, a jelentkező csúcsok detektálását és az eredmények kiértékelését OriginPro 2018 szoftver segítségével végeztem.

#### 4.2.3. Fázisméret és -eloszlás vizsgálata

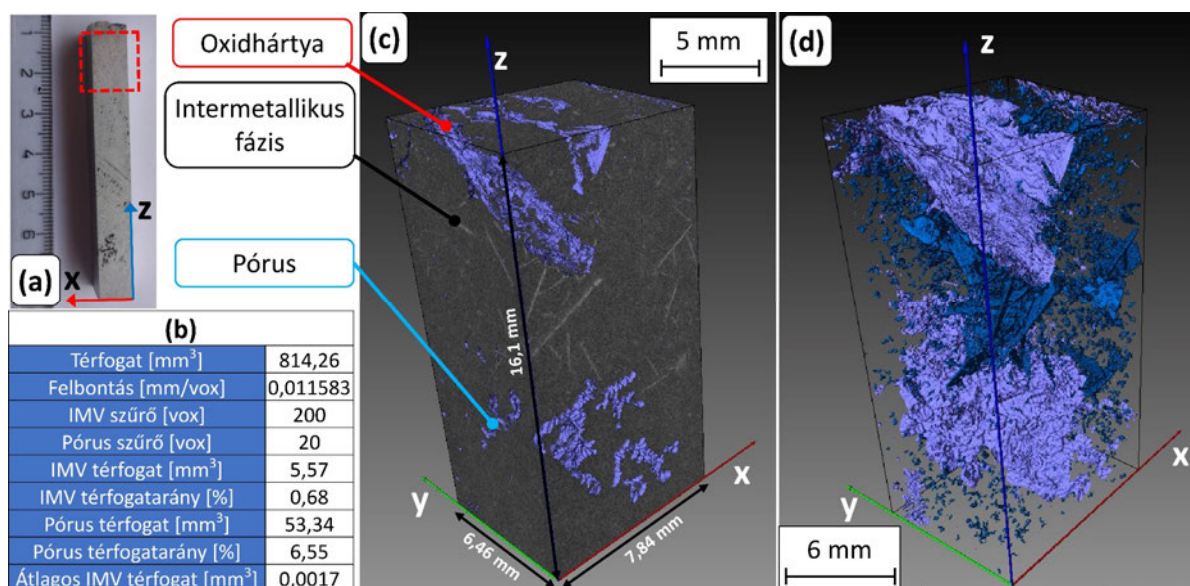
Annak vizsgálata érdekében, hogy a Ti-tartalmú intermetallikus vegyületek hőntartás közbeni ülepedése milyen hatást gyakorol az ötvözet olvadék összetételi homogenitására, a tégelyben kristályosodott **Aa, Ab, B, C1** és **C2 minták** keresztmetszeti felületén több mérési pontban is összetételi elemzést végeztünk egy Horiba Jobin GD-Profilier 2<sup>TM</sup> típusú plazmagerjesztésű spektrométer segítségével. Az elemzést a darabok középvonala mentén 4 különböző mérési helyen, valamint közvetlenül a minták felső és alsó felületén végeztük el. Az egyes mérési helyeken 6 db porlasztást végeztünk, porlasztásonként kb. 4 mm átmérőjű és 60  $\mu\text{m}$  mély térfogatot vizsgálva.

Az **Ab, C1** és **C2 mintákban** lévő TiAlSi fázis szemcsék mennyiségének, méretének és alakjának vizsgálata érdekében 50x-es nagyítású fénymikroszkópos felvételeket készítettem (**10. melléklet**), amelyeket képelemzés segítségével vizsgáltam meg. Annak érdekében, hogy a Ti-tartalmú vegyületfázisok megkülönböztethetők legyenek más intermetallikus vegyületektől és az eutektikus Si-től, megnöveltem a felvételek színtelítettségét és kontrasztját. A TiAlSi szemcsék szegmentálását MATLAB Image Processing Toolbox program „graph cut” funkciójának segítségével végeztem színárnyalat alapján. A darabok alsó, leülepedett TiAlSi vegyületekben gazdag térfogatát vizsgáltam; minden esetben legalább 5 felvételt elemeztem. A vizsgálat során meghatároztam a vegyületszemcsék területét, ekvivalens átmérőjét (objektummal azonos területtel rendelkező kör átmérője), szélességét (az objektum köré írható legkisebb területű téglalap hosszabbik oldala), magasságát (az objektum köré írható legkisebb területű téglalap rövidebbik oldala) és körszerűségét (körszerűség =  $\frac{\text{kerület}^2}{4\pi \cdot \text{terület}}$ ) [211]. Emellett kiszámítottam a TiAlSi vegyületek területarányát és egységnyi területre eső darabszámát.

Az **Aa** és **Ab kísérletek** esetén a tégelyben dermedt ötvözetmintákban lévő Ti-tartalmú intermetallikus vegyületek térbeli alakjának, eloszlásának és bifilmekkel való kapcsolatának vizsgálata érdekében mikrofókuszos computer tomográfias ( $\mu\text{-CT}$ ) vizsgálatokat végeztünk. Ehhez a darabok

középvonalának környezetéből egy kisméretű, hasáb alakú próbatesteket munkáltam ki (**27. (a) ábra**). A darabok radiográfias vizsgálata a ME-AVK 3D Lab széles mérettartományú, integrált 3D finomszerkezetvizsgáló laboratóriumában található YXLON FF35 komputertomográf berendezéssel valósult meg. Az alkalmazott gyorsítófeszültség 170 kV, a csőáram 0,17 mA, a sugárforrás-detektor távolság (FDD) 1200 mm, a sugárforrás-tárgy távolság (FOD) 100 mm volt. A minták 360°-os forgatása közben 1080 felvétel készült. Mivel a vizsgálat során az ismert paraméterekkel nem volt lehetséges a mintákat teljes magasságukban átvilágítani, így azok felső és alsó felületeihez közel, kb. 15-20 mm magasságú térfogatrészekről készültek projekciók. Ezt az indokolja, hogy a mikroszkópos vizsgálatok alapján ezekben a mintarészekben fordultak elő Ti-tartalmú intermetallikus vegyületek. Az elkészült vetületi felvételek alapján a geometria 3 dimenziós rekonstrukciója a VGSTUDIO MAX 3.5 szoftverrel történt, míg az intermetallikus fázisok és pórusok szegmentálását és vizsgálatát Amira-Avizo Fire (Thermo Fisher Scientific) szoftver segítségével valósítottam meg. A különböző fázisok szegmentálását szűrkeségi szint határértékek alapján végeztem el, ugyanis az anyagban lévő inhomogenitások (pórusok, az alpmátrixhoz képest nagyobb rendszámú elemeket tartalmazó és nagyobb sűrűséggel rendelkező vegyületfázisok) eltérő mértékben abszorbeálják a vizsgálat során a mintán keresztülhaladó röntgen fotonokat, ami a detektálást és rekonstrukciót követően világosabb és sötétebb árnyalatú voxelekként nyilvánul meg a CT-felvételeken [212]. A **10. melléklet 10M.2. számú ábrája** metszeti CT-felvételeken mutatja be a pórusok és intermetallikus fázisok szegmentálásának folyamatát.

A **27. ábra** az **Aa kísérlet** során kristályosodott darabból kimunkált minta 3 dimenziós rekonstruált geometriájának részletét mutatja be (**27. (c) ábra**). A bemutatott térfogat felső felülete az eredeti darab tetejétől kb. 2-3 mm távolságra helyezkedik el. A vizsgált térfogatban lévő belső felületeket, amelyek pórusokat és az olvadék felületéről bekeveredett oxidhártákat reprezentálja, világoskék színnel jelöl-

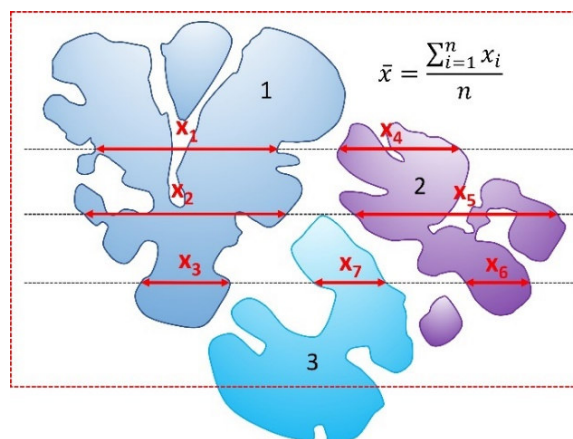


**27. ábra** (a) A  $\mu$ -CT segítségével vizsgált minta (b) vizsgálati paraméterek és a térfogat elemzése során meghatározott információk (c) a darab felső részének rekonstruált 3 dimenziós geometriája, (d) a szegmentálás során detektált belső felületek és intermetallikus vegyületek



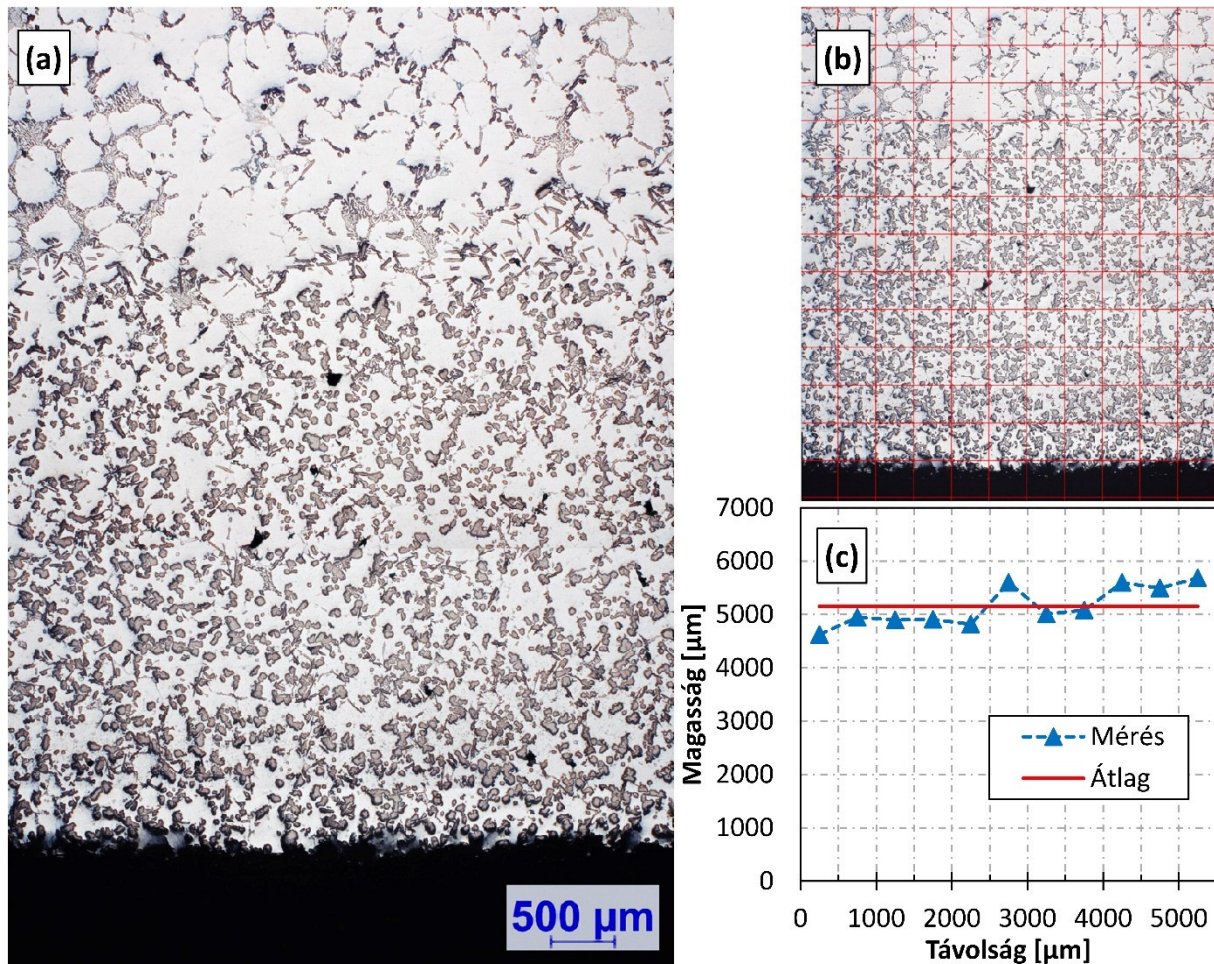
tem. A **27. (d) ábra** az elemzett térfogatban detektált belső felületeket és intermetallikus fázisokat mutatja be; az ábrán az intermetallikus vegyület szemcséket sötétkék színnel jelöltem. A **27. (b) ábrarész** a vizsgált térfogattal kapcsolatos mért információkat és vizsgálati paramétereket mutatja be. Az „IMV szűrő” és „pórus szűrő” azon voxel értéket adja meg amelynél kisebb térfogattal rendelkező vegyületfázisokat és pórusokat nem vettem figyelembe az elemzés során. A vegyületfázisokra vonatkozó szűrő értékét úgy választottam meg, hogy megkerestem azon legkisebb szűrő értéket, amellyel a vizsgált térfogatokban az  $(Al,Si)_3Ti$  fázisra jellemző lemezes morfológiával rendelkező szemcsék mindegyike látható. Annak érdekében, hogy azon kisméretű objektumokat ne vegyem figyelembe, amelyek a képképzésből eredő zaj miatt vannak jelen a CT-felvételeken, a pórus térfogati szűrő értékét 20 voxel értékre állítottam be, ami gömbszerű pórusok esetén  $39 \mu m$  átmérőnek felel meg.

A  $TiB_2$  szemcsék oldott Ti jelenlétében, valamint az  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék rendkívül effektív szemcsefinomítói lehetnek az  $\alpha-Al$  fázisnak, ami jelentős mértékben befolyásolhatja az RPT mintákban lévő porozitás mennyiségét, a pórusok méretét és eloszlását és ezáltal a CT-vizsgálat eredményeit is [213]. Emiatt fontosnak tartottam megvizsgálni a  $\alpha-Al$  szemcseméretének és a porozitás-vizsgálat eredményeinek lehetséges összefüggését. A szemcseméret meghatározásához az **Ab, B, C1, C2 kísérletek** során vett RPT minták közül az előtöztet hozzáadása előtti utolsó, valamint az ötvöztet követően vett 1., 3., 5. valamint az **Ab** és **B** esetben a 8. mintákat alsó felületüktől számítva 1 cm magasan elvágtam, majd az alsó mintarész vágott felületén a szükséges metallográfiai előkészítést követően Struers LectroPol-5 berendezéssel Barker-maratóst végeztem (elektrolit: 5 g  $HBF_4$  + 200 ml desztillált víz,  $5 cm^2$  maszk, 25 V feszültség, 40 s maratósi időtartam a [214]-es forrás ajánlott paramétereivel összhangban). A mintákat polarizációs szűrővel ellátott fénymikroszkóppal vizsgáltam meg. 12,5x nagyítású felvételeket készítettem, majd  $300 \mu m$  élhosszúságú négyzetrácsot illesztettem a felvételekre. Az ASTM E112 – 12 szabvány [215] szerint a többfázisú anyagok átlagos szemcsemérete meghatározható a lineáris metszék módszerrel oly módon, hogy a felvételre illesztett egyenesek szemcsék belsejébe eső szakaszainak hossz értékeit átlagoljuk (**28. ábra**). Ennek megfelelően mintánként 3 felvételt elemeztem, minden felvételnél először az illesztett négyzetrács vízszintes, majd pedig a függőleges irányba eső vonalai mentén.



**28. ábra**  $\alpha-Al$  szemcseméret meghatározásának sematikus vázlata

Az **Ab**, **B-**, **C1-** és **C2-minták** esetén a leülepedett vegyületréteg vastagságának meghatározása érdekében 12,5x-ös nagyítású panorámafelveteleket készítettem fénymikroszkóp segítségével, majd a Zeiss ZEN 3.2 szoftver segítségével 500  $\mu\text{m}$ -es élhosszúságú négyzethálót illesztettem a felvételekre (**29. ábra**). Ezt követően minden egyes 500  $\mu\text{m}$  széles oszlopban megmértem a legfelső vegyületszemcse legfelső pontjának a minta aljától mért távolságát. Az egyes kísérletekre vonatkozóan 5 felvétel eredményeit átlagoltam, felvételenként 11 oszlopban végeztem mérést.



**29. ábra** Leülepedett vegyületréteg vastagságának meghatározásához használt (c) felvétel (a) hálóval ellátott kép és (b) mérési eredmények a **C2-kísérlet** esetén

## 5. A kutatómunka eredményei és azok értelmezése

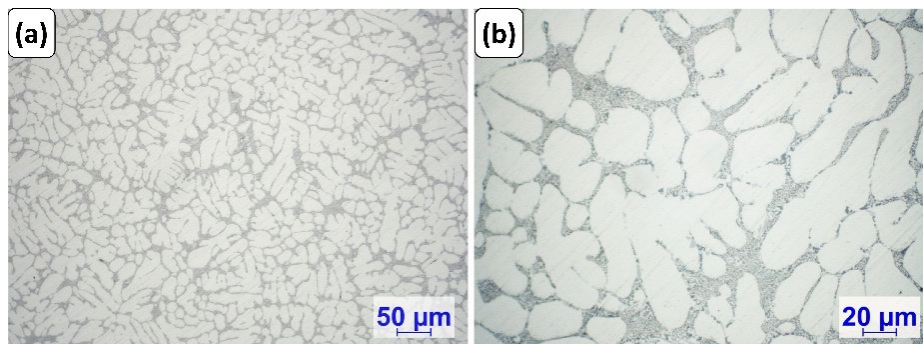
### 5.1. Kémiai összetétel alakulása a kísérletek során

A fő kísérletek (Aa, Ab, B, C1 és C2) során a Ti-ötvözt (B kísérlet esetén Ti- és B-ötvözt) követően, az olvadékfelszín közeléből vett olvadékból öntött érempróbán mért Ti- és Mg-tartalmakat az **5. táblázat** ismerteti, feltüntetve a kísérleti tervben célként kitűzött koncentráció értékeket. A kutatómunka egyes kísérleti lépéseire vonatkozó részletes összetételi eredményeket a **11. melléklet** tartalmazza.

**5. táblázat** A fő kísérletek (Aa, Ab, B, C1 és C2) során, a Ti-tartalmú előötvözet hozzáadását követően mért Ti- és Mg-koncentrációk összehasonlítása a cél összetételi értékekkel

Kísérlet	Cél Ti koncentráció [%]	Mért Ti koncentráció [%]	Cél Mg koncentráció [%]	Mért Mg koncentráció [%]
Aa	0,50	0,50	0,70	0,68
Ab	0,50	0,44	0,70	0,68
B	0,50	0,46	0,70	0,56
C1	0,30	0,31	0,70	0,69
C2	0,30	0,15	0,70	0,67

Azon esetekben, amikor az előötvözzel bejuttatott Ti-tartalmú vegyületszemcsék teljes mértékű oldását tűztem ki célul (A kísérletek és C1 kísérlet), a tervezett Ti-tartalmaktól csak kisebb mértékű eltérés volt mérhető. Ezzel szemben a C2 kísérlet esetén a hozzáadott  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék szilárd állapotúak maradtak az olvadékban, ami összetételi inhomogenitáshoz vezetett a változó térbeli szemcseeloszlás miatt. A C2 kísérlet esetén csak 0,15% Ti-koncentrációt mértem, ami alapján az olvadék felső ténfogata, amelyből az érempróbát vettem már nem tartalmazott érdemi mennyiségben  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcséket, amelyek növelheték volna a minta Ti-tartalmát. Ez azt jelenti, hogy a Ti-adagolás utáni 10 perces hőtartás során már jelentős mértékű volt a szemcsék ülepedése. Ezt igazolják az említett érempróba mikroszerkezetéről készült fénymikroszkópos felvételek (30. (a) és (b) ábra), amelyeken nem láthatók  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék. Emellett Ti-tartalom alapján a hozzáadott  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék csak kismértékben oldódtak.

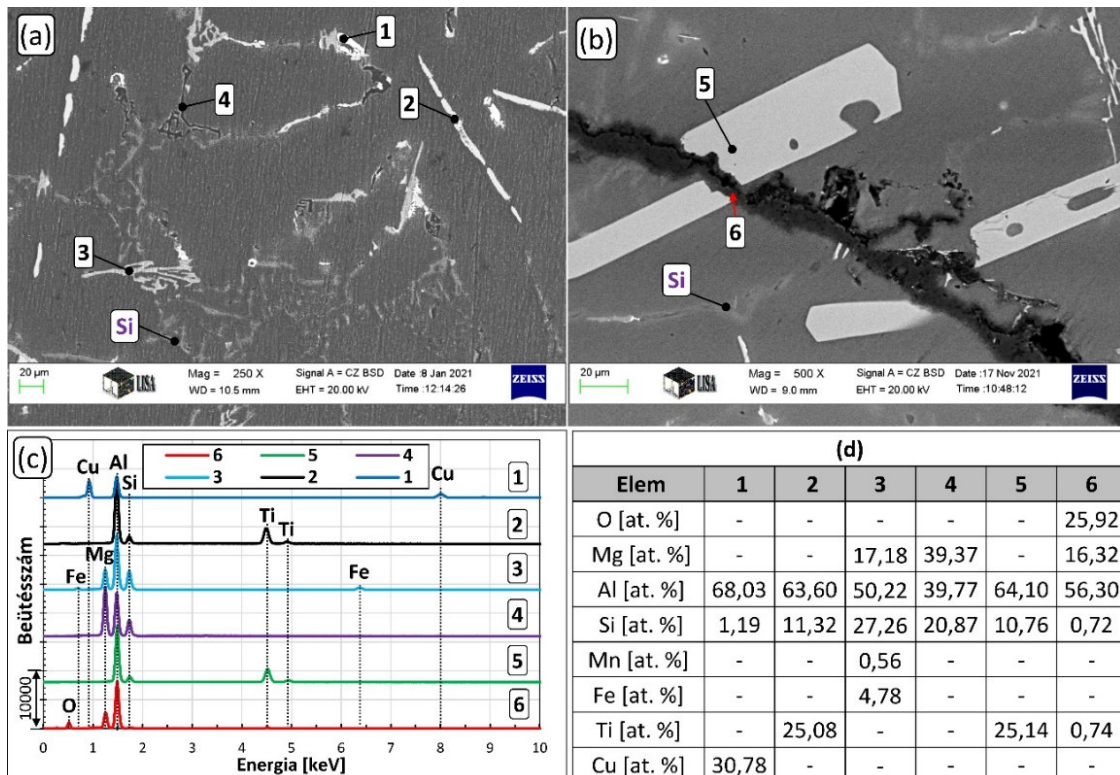


**30. ábra** (a, b) C2 kísérlet során vett harmadik érempróba szövetszerkezetének fénymikroszkópos felvétele (a) 100x és (b) 250x nagyításban

A **B kísérlet** során az olvadékba juttatott, majd ott szilárd állapotban jelenlévő  $TiB_2$  szemcsék térbeli eloszlásának inhomogenitása szintén okozhat összetételi inhomogenitást [187, 188, 216], azonban a 0,46% Ti-koncentráció alapján az oldott Ti mellett  $TiB_2$  szemcsék is elegendő mennyiségben voltak jelen a felső olvadéktérfogóban ahhoz, hogy a mintavételkor a cél Ti-tartalomhoz közeli értéket mérjék.

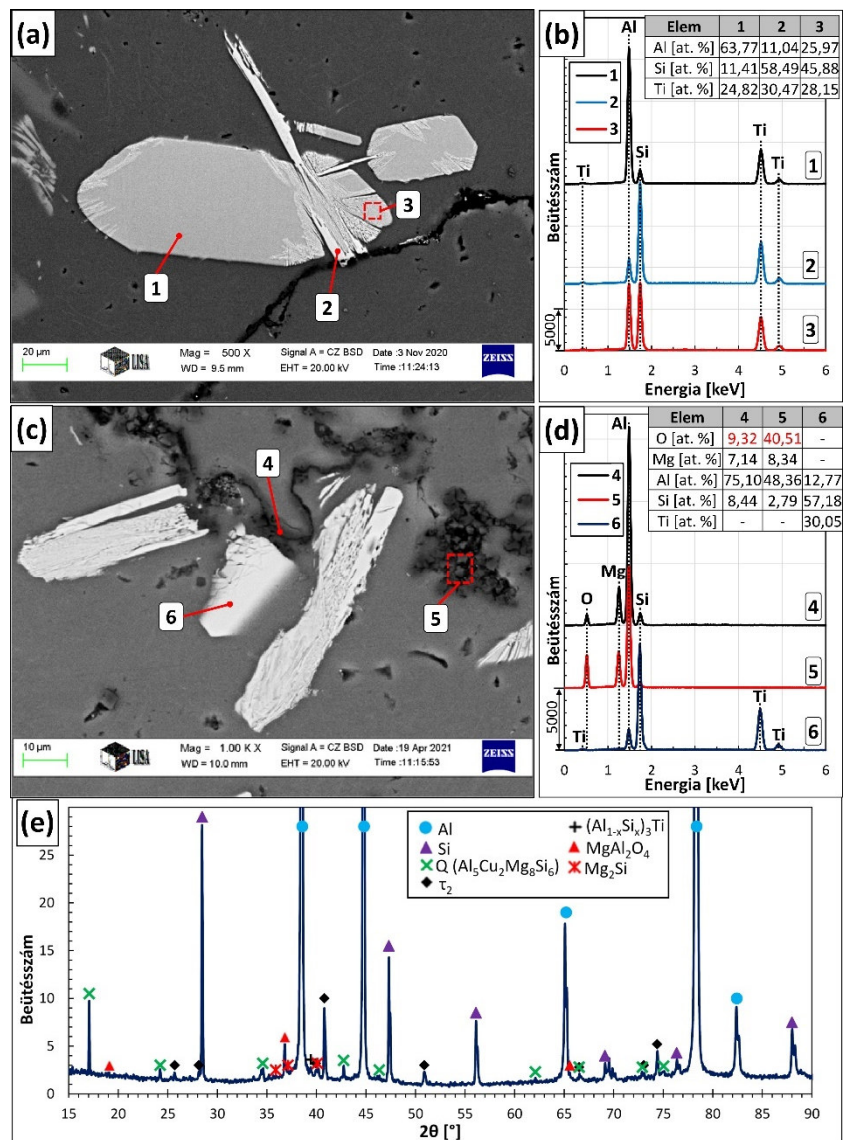
## 5.2. A kísérletek során képződő fázisok

A kísérletek során a különböző lehülési sebességgel rendelkező mintákban eltérő  $TiAlSi$  vegyületek keletkeztek. Az **Aa, Ab, B** és **C1 kísérletek** során öntött RPT próbatestekben, valamint az **O mintában** a **2.5. fejezetben** bemutatott  $TiAlSi$  vegyületfázisok közül csak az alacsonyabb Si-tartalmú  $(Al,Si)_3Ti$  fázis jelenléte volt kimutatható (**31. (a) ábra 2-es, 31. (b) ábra 5-ös pont**). Az  $(Al,Si)_3Ti$  vegyületszemcsék az RPT mintákban jellemzően lemezes morfológiával rendelkeztek, míg az **O mintában** a poliéderez jellegű, valamint a lemezes morfológiájú szemcsék együttesen fordultak elő. Az említett mintákban talált  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék minden esetben 25 at.% Ti- és 10,5-11,5 at.% közötti Si-tartalommal rendelkeztek (**31. (c) és (d) ábra**), ami viszonylag nagy pontossággal követi az  $(Al_{1-x}Si_x)_3Ti$  általános képletet, ahol  $x = 0,15$ , ami pontosan beleillik a **2. táblázat** által javasolt összetétel-tartományba. A **31. ábra 1-es pontjában** az EDS elemzés alapján  $Al_2Cu$ , **3-as pontjában** egy vastartalmú intermetallikus vegyület található, amely elemösszetétele alapján vélhetően egy  $\pi-Al_8Mg_3FeSi_6$  fázis [217]. A **4-es pontban** egy  $Mg_2Si$  vegyületszemcse látható, míg **6-os pontban** a nagy Mg- és O-tartalom alapján egy viszonylag vastag,  $MgAl_2O_4$ -t tartalmazó kettős oxidhártya található.



**31. ábra (a)** Ti-ötvözést követően öntött RPT próbatestről (**Aa kísérlet**) és **(b)** az **O mintáról** készült SEM felvétel és **(c, d)** az elvégzett EDS analízis eredményei

Azon mintákban, amelyeket a fő kísérletek (Aa, Ab, B, C1 és C2) során a leállított kemencében hagytam lassan lehűlni (6M.1. ábrán bemutatott lehülési görbe szerinti lehülési sebességgel), többfázisú TiAlSi vegyületszemcsék képződtek, amelyekben az egyes pontokban jelentősen eltérő kémiai összetétel mérhető (32. (a) ábra). A 32. (a-d) ábra 1-es, 2-es, 6-os pontjában és 3-as területéről felvett összetételi spektrumok alapján a vizsgált ötvözetmintákban egy Si-ban és Ti-ban szegényebb (1-es pont) és egy, az említett ötvözőelemekben gazdagabb (2-es és 6-os pont) TiAlSi vegyület van jelen. A röntgendiffrakciós vizsgálati eredmények (32. (e) ábra), valamint a szakirodalomban [96, 98, 106] rendelkezésre álló információk alapján az alacsonyabb Si- és Ti-tartalmú vegyület az  $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$  fázis, míg a SEM felvételen világosabb színnel látszódó, 2-es és 6-os ponttal jelzett fázisok  $\tau_2$ -vegyületek. A TiAlSi vegyületszemcséken belül több helyen is lemezes szerkezetű zónák alakultak ki (32. (a) ábra 3-as terület). Ezen többfázisú területek az  $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$  fázis  $\tau_2$ -vé és  $\alpha$ -Al-má alakulása közben keletkeznek

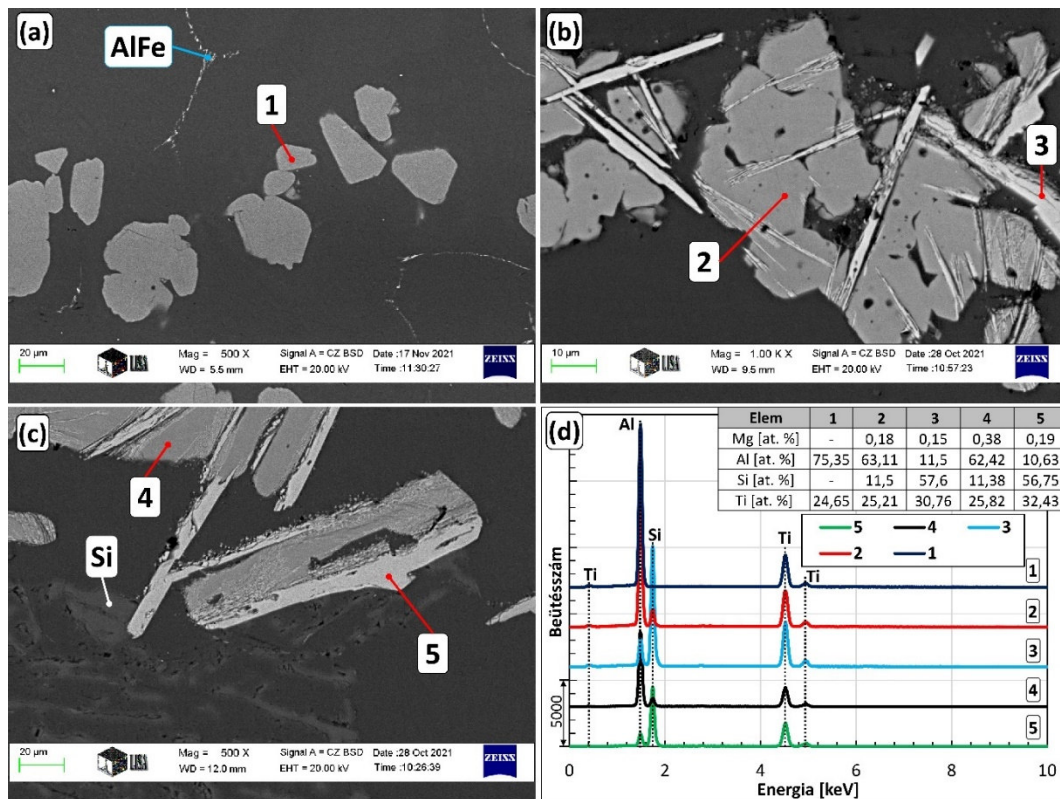


32. ábra (a) Az Aa mintában lévő egyik többfázisú TiAlSi szemese, valamint (c) az Ab mintában talált TiAlSi vegyületszemcsék és egy repedésszerű inhomogenitás SEM felvétele, (b) és (d) a jelölt pontokban elvégzett EDS elemzés eredményei, valamint (e) az Ab minta diffraktogramja

(11. ábra), és  $\tau_2$  lamellákból,  $\alpha$ -Al fázisból és helyenként maradék  $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ -ből épülnek fel [106].

A 32. (c) ábrán bemutatott repedésszerű inhomogenitásra irányított EDS elemzések (4-es pont és 5-ös terület) viszonylag nagy, 9,32 at.% és 40,51 at.% O-tartalmat és 7,14 at.%, valamint 8,34 at.% Mg-koncentrációt jeleztek, ami egyértelműen Mg-tartalmú oxidfázis jelenlétét jelzi. Mivel a kísérletek során alkalmazott olvadáshőmérséklet és az ötvözet Mg-tartalma termodinamikailag a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  képződésnek kedvező tartományban van [1-3, 8], ezért a mért elemösszetétel alapján a vizsgált inhomogenitás egy spinell oxidhártya, amely belső felületén oxidszemcsék vannak jelen (5-ös terület). A spinell fázis jelenlétét az XRD-vizsgálat is igazolta (32. (e) ábra). Az XRD-vizsgálat alapján (32. (e) ábra) az **Ab mintában** emellett jelen van  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , valamint egy négyalkotós intermetallikus vegyület, a Q-fázis ( $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ ), amely az Al-Si-Mg-Cu ötvözetek gyakori fázisa [196, 218].

A 33. ábra a C1 és C2 mintákban, valamint az Al-10%Ti előötvözetben talált  $\text{Al}_3\text{Ti}$  és TiAlSi vegyületszemcsék SEM-felvételeit és az EDS elemanalízis eredményeit (33. (d) ábra) ismerteti. Az Al-10%Ti előötvözetben lévő  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék a visszaszórt elektron (BSE) üzemmódban készült SEM felvétel (33. (a) ábra) és az összetételi mérések alapján homogén összetételűek, bennük a mért Al és Ti atomarány viszonylag pontosan mutatja az elvi  $\text{Al}_3\text{Ti}$  sztöchiometriát (75 at.% Al, 25 at.% Ti, 33. (d) ábra). A C1 és C2 mintákban a TiAlSi szemcsék a BSE-SEM felvételek (33. (b-c) ábra) és az összetételi mérések (33. (d) ábra) alapján többfázisúak; az alacsonyabb Si- és Ti-tartalmú  $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$  fázisból (33. ábra 2-es és 4-es pontok), valamint a nagyobb Si- és Ti-tartalmú  $\tau_2$  fázisból (33. ábra 3-

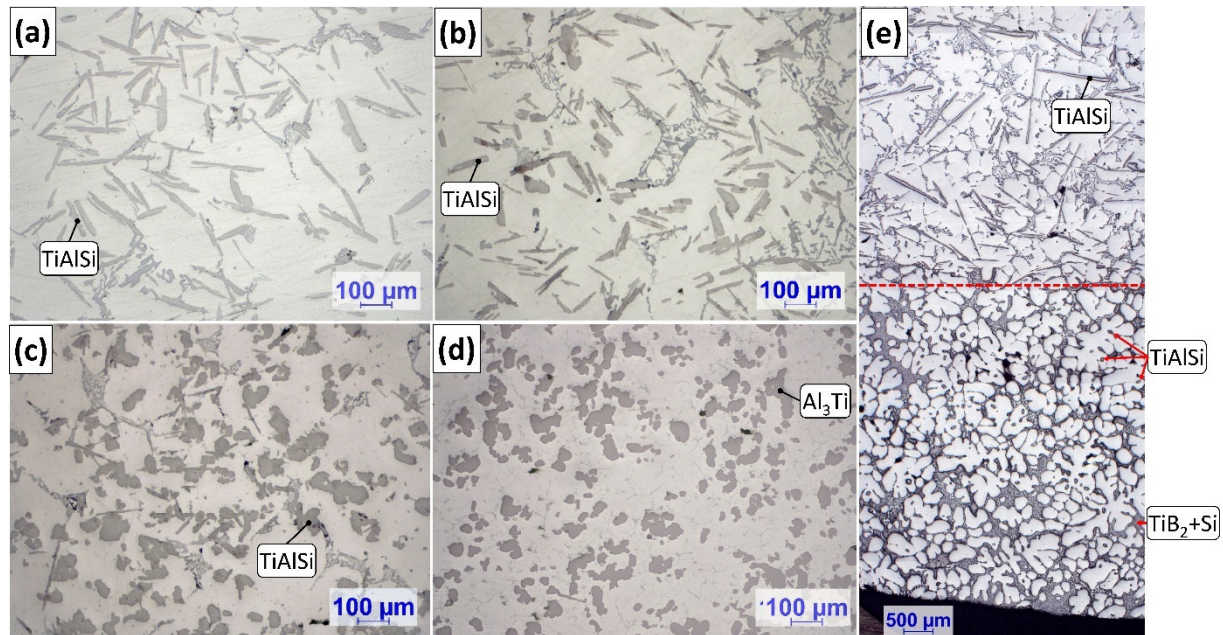


33. ábra (a) Al-10%Ti előötvözetben lévő  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , (b) C2 mintában és (c) C1 mintában lévő TiAlSi szemcsék SEM felvételei, valamint (d) a jelölt helyeken elvégzett EDS elemanalízis eredményei

as és 5-ös pontok) tevődnek össze. Mindezek alapján az **Aa** és **Ab** kísérletekhez hasonlóan a **C1** és **C2** kísérletek során is megindult az  $(Al,Si)_3Ti$  átalakulása  $\tau_2$  fázissá.

Fontos kiemelni, hogy 7% Si-tartalmú Al-Si ötvözetekre vonatkozóan eddig csak hőkezelt minták esetén számolt be az irodalom [106, 108, 111]  $\tau_2$  fázis jelenlétéről a szövetszerkezetben, amely esetben a  $\tau_2$ -képződés szilárd fázisú átalakulás útján megy végbe. *Ma* és társai [106] 7,30% Si-, és 2,35% Ti-tartalom esetén, 4 órás, 540 °C-on végzett hőkezelésen átesett mintáiban csupán a detektált TiAlSi szemcsék egyötöde tartalmazott  $\tau_2$  fázist. Esetünkben az **Aa**, **Ab**, **C1** és **C2** mintákban a SEM segítségével megvizsgált 138 db TiAlSi szemcséből 131 db tartalmazott  $\tau_2$  fázist annak ellenére, hogy a minták 500 és 600 °C közötti hőmérsékleten kb. 2 órát tartózkodtak. Ez alapján nem valószínű, hogy a kísérleteim során a  $\tau_2$  fázis kialakulásában a szilárd fázisú átalakulás volt a meghatározó. *Li és társai* [107] termodinamikai számításai szerint a 10,3%-nál nagyobb Si-koncentrációval rendelkező Al-Si-Ti ötvözetek esetén már 0,08% Ti is elegendő ahhoz, hogy az ötvözet kristályosodásakor először  $\tau_2$  primér fázis képződjön az  $(Al,Si)_3Ti$  helyett. A vizsgálataim során alkalmazott ötvözet Si-tartalma esetén azonban a priméren kristályosodó fázis még viszonylag nagy Ti-tartalom (akár 28% [100]) esetén is az  $(Al,Si)_3Ti$ , így a mintában lévő  $\tau_2$  nem priméren kristályosodott, hanem **2.5. fejezetben** leírtaknak megfelelően a kristályosodás során, az  $(Al,Si)_3Ti$  átalakulása révén keletkezett. *Li és társai* [107] szerint 10,3%-nál kisebb Si-koncentrációval rendelkező Al-Si-Ti ötvözetek kristályosodásakor, egyensúlyi lehülési viszonyok mellett az  $(Al,Si)_3Ti$  fázis 593 °C-on  $\tau_2$ -vé alakulhat az  $Olv + (Al,Si)_3Ti \rightarrow \tau_2 + \alpha - Al$ , valamint a  $\tau_2$  585,9 °C-on  $\tau_1$ -gyé alakulhat az  $Olv + \tau_2 \rightarrow \tau_1 + \alpha - Al$  peritektikus reakció szerint. Esetünkben a tégelyben kristályosodott fémekben a lassú lehülésnek köszönhetően megindulhatott az  $Olv + (Al,Si)_3Ti \rightarrow \tau_2 + \alpha - Al$  reakció. Az átalakulás időigénye miatt az öntészetben alkalmazott lehülési sebességek esetén a vizsgált ötvözet kristályosodásakor csak  $(Al,Si)_3Ti$  fázis képződhet (lásd **31. ábra**). Mivel az  $(Al,Si)_3Ti$  átalakulása még a kemencében történő lassú lehülés mellett is csak részleges volt, ezért a  $\tau_1$ -képződés nem tudott megkezdődni.

A **34. (a-c, e) ábra** az **Ab**, **B**, **C1** és **C2** kísérletek során kialakult vegyületekben gazdag rétegek, valamint összehasonlításképpen az alkalmazott Al-10%Ti előötvözet (**34. (d) ábra**) szövetszerkezeteinek fénymikroszkópos felvételeit mutatja be. Az **Ab**, **C1**, **C2** mintákban, valamint az Al-10%Ti előötvözetben talált TiAlSi vegyületszemcsék kvantitatív számítógépes képelemzésének eredményeit a **12. melléklet** tartalmazza. Az **Ab** és **C1** minták esetén a szemcsék többsége lemezes morfológiával rendelkezik (**34. (a, b) ábra**), ami arra utal, hogy a 860 °C-on (**Ab**), valamint 800 °C-on (**C1**) végzett hőntartás során az Al-10%Ti előötvözetrel bejuttatott blokk alakú  $Al_3Ti$  szemcsék (**34. (d) ábra**) oldódtak, majd az olvadákhőmérsékletet 750 °C-ra (**Ab**) vagy 690 °C-ra (**C1**) csökkentve lemezes morfológiájú  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék kristályosodtak. Ezzel szemben a **C2** mintánál a TiAlSi szemcsék többnyire megőrizték blokk alakjukat (**34. (c) ábra**), ami (az OES összetételi eredményekkel együtt (**5. táblázat**)) azt jelzi, hogy a beadagolt  $Al_3Ti$  szemcsék 690 °C-on csak kismértékben oldódtak [102]. A **33. (b) ábra** alapján a **C2** mintában lévő TiAlSi szemcsék alakja azért tér el valamelyest az előötvözetben lévő  $Al_3Ti$  szemcsék blokkyszerű alakjától, mert a  $\tau_2$ -képződés morfológiai változással is



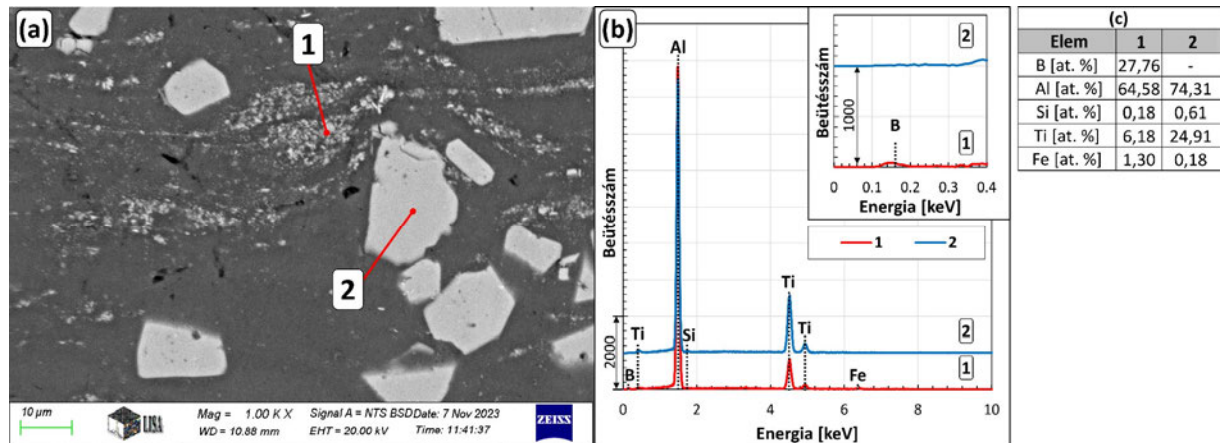
**34. ábra (a) Aa, (b) Ab, (c) C1 és (d) C2 és (e) B mintában lévő ülepedett réteg, valamint (d) a felhasznált Al-10%Ti segédötvözet mikroszerkezetének fénymikroszkópos felvételei**

jár (11. ábra). A szövetszerkezeti jellemzők alapján a **B mintában** a leülepedett vegyületekben gazdag réteg két külön zónára osztható fel: egy  $TiB_2$  szemcsékben gazdag alsó, valamint egy leülepedett  $TiAlSi$  vegyületszemcsékben dús felső zónára (34. ábra (e)). Az alsó zóna nagy hasonlóságot mutat a szakirodalomban bemutatott,  $TiB_2$  szemcsékkel erősített  $Al-7\%Si-0.3\%Mg$  mátrixú kompozitok [219], illetve nagymennyiségű leülepedett  $TiB_2$  szemcsét tartalmazó  $Al-7\%Si$  ötvözet szövetszerkezetéhez [220]. Esetünkben ezen alsó réteg kialakulásának oka, hogy az adagolt  $Al-5\%Ti-1\%B$  előötvözetből származó  $TiB_2$  szemcsék már az ötvözt követő,  $800\text{ °C}$ -on való hűntartás közben megkezdtek az ülepedést az olvadékban.

Pásztázó elektronmikroszkóp segítségével megvizsgálva az alkalmazott  $Al-5\%Ti-1\%B$  előötvözetet, az  $Al$  mátrixban  $TiB_2$  agglomerátumokat (35. (a-c) ábra 1-es pont), valamint töredezett, blokkszerű morfológiával rendelkező  $Al_3Ti$  szemcséket (35. (a-c) ábra 2-es pont) azonosítottunk. A **B mintában** kialakult  $TiAlSi$  vegyületszemcsékben gazdag felső ülepedett rétegben (34. (e) ábra) ezzel szemben lemezes morfológiájú  $TiAlSi$  szemcsék vannak jelen. Ennek oka az **Aa, Ab és C1 kísérletekhez** hasonlóan az, hogy a  $800\text{ °C}$ -on végzett hűntartás közben a beadagolt  $Al_3Ti$  szemcsék jelentős mértékben oldódtak, majd  $690\text{ °C}$ -re csökkentve az olvadékhőmérsékletet lemezes morfológiájú  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék kristályosodtak.

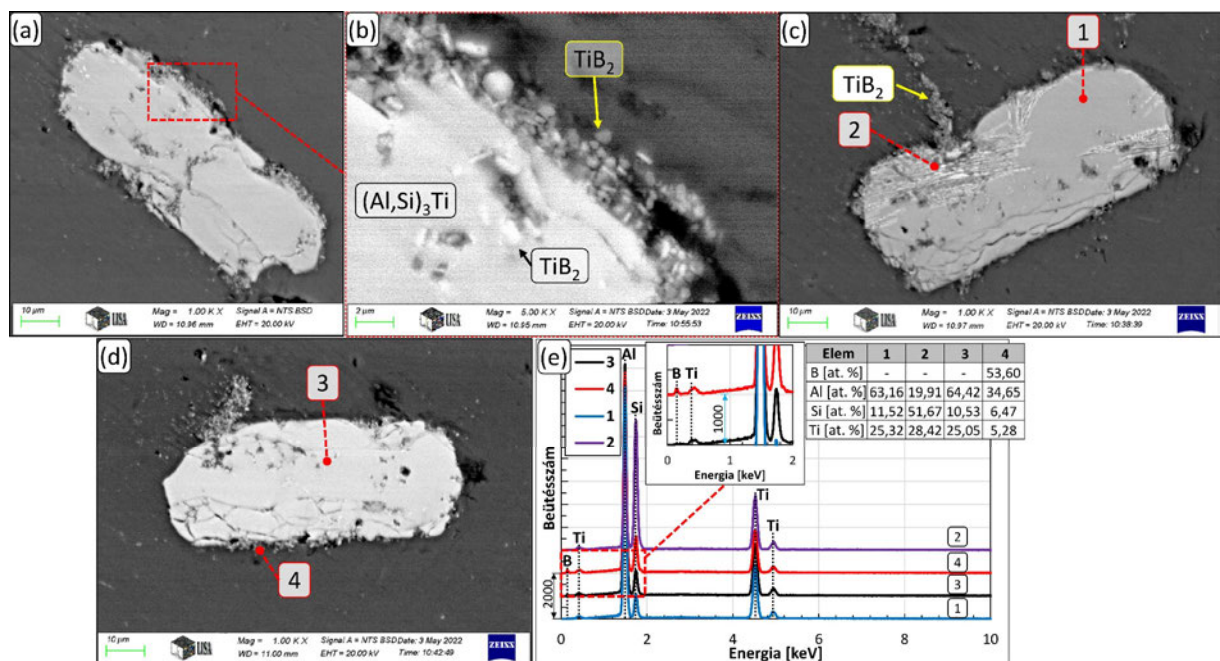
A **B minta** alsó,  $TiB_2$ -ban gazdag zónájában szintén található  $TiAlSi$  szemcsék, ezek azonban többnyire a dendritok belsejében találhatóak és megőrizték blokkszerű morfológiájukat. Ebből arra lehet következtetni, hogy az előötvözet adagolását követően egyes  $Al_3Ti$  szemcsék nem oldódtak, hanem alakjukat bizonyos mértékben megőrizve, a  $TiB_2$  szemcsékkel együtt leülepedtek az olvadék aljára.





35. ábra (a) Al-5%Ti-1%B előötvözet szövetszerkezetének SEM felvétele, valamint (b, c) a jelölt pontokban elvégzett EDS összetételi elemzés eredményei

Az, hogy a **B kísérlet** során miért nem volt teljes az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  oldódása, az a kialakult szemcsék szerkezetével hozható kapcsolatba (36. ábra). Az  $\alpha$ -Al fázis belsejében elhelyezkedő  $\text{TiAlSi}$  szemcsék – a 36. (a, b és d) ábrán jól látható módon – nem egyfázisúak, hanem belsejükben és külső felületükön  $\text{TiB}_2$  szemcsék találhatók. Ez alapján a szemcsék duplex vegyületszemcsék, amelyek oldódási sebessége lassabb lehet az egyfázisú  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsékénél a határfelületen jelenlévő nagymennyiségű  $\text{TiB}_2$  miatt [221]. Az EDS elemzés alapján (36. (c, d és e) ábra) a szemcséket főként az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázis alkotja (36. (c, d) ábra 1-es és 3-as pontok), a szemcsfelületen pedig nagymennyiségű  $\text{TiB}_2$  szemcse foglal helyet (36. (d) ábra 4-es pont). A 36. (c) ábra 2-es pontjában a nagyobb Si- és Ti-koncentráció, valamint a lemezes morfológia alapján  $\tau_2$  fázis van jelen, ami érdekes módon, a  $\text{TiB}_2$ -ban gazdag ülepedett rétegben csak azon duplex  $\text{TiAlSi}$  vegyületszemcsékben fordult elő, amely  $\alpha$ -Al szemcséhatárral érint-

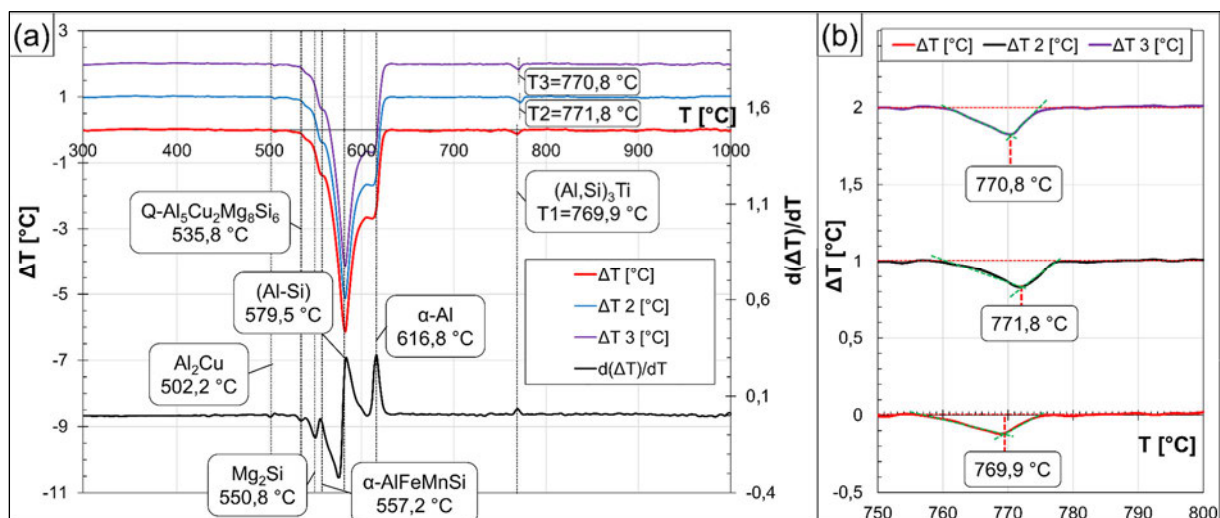


36. ábra (a-d)  $\alpha$ -Al fázis belsejében talált duplex  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcsék SEM felvételei (**B kísérlet**) és (e) a jelölt pontokban elvégzett EDS elemzés eredményei

kezett. Mivel az  $\alpha$ -Al fázis belsejében elhelyezkedő TiAlSi szemcsék nem tartalmaztak  $\tau_2$  fázist, arra következtethetünk, hogy a **B mintában** az  $(Al, Si)_3Ti \rightarrow \alpha - Al + \tau_2$  szilárd fázisú eutektoidos átalakulás nem valósult meg. Ezzel szemben az  $Olv + (Al, Si)_3Ti \rightarrow \tau_2 + \alpha - Al$  peritektikus reakció megvalósulhatott, mert a reakcióra jellemző hőmérsékleten (595 °C) az  $\alpha$ -Al szemcsehatáron jelen lehetett olvadék fázis, ami magyarázatot ad a  $\tau_2$  jelenlétére a szemcsehatárral érintkező TiAlSi szemcsékben. Ahogy azt korábban is ismertettem, *Li és társai* [107] szerint 10,3 m/m %-nál kisebb Si-koncentrációval rendelkező Al-Si-Ti ötvözetek kristályosodásakor, egyensúlyi lehűlési viszonyok mellett az  $(Al, Si)_3Ti$  fázis 593 °C-on  $\tau_2$ -vé alakulhat az  $Olv + (Al, Si)_3Ti \rightarrow \tau_2 + \alpha - Al$  peritektikus reakció szerint. Ezt azonban, legjobb tudomásom szerint, **eddig kísérleti eredmény nem támasztotta alá**. Mivel az **Aa, Ab, B, C1 és C2 minták** lehűlési sebességei hasonlók voltak, és a darabokban olyan nagy mennyiségben voltak jelen  $\tau_2$ -tartalmú TiAlSi szemcsék, amit a szilárd fázisú átalakulás önmagában nem okozhatott a rendelkezésre álló idő alatt, ezért **a mintákban az  $Olv + (Al, Si)_3Ti \rightarrow \tau_2 + \alpha - Al$  peritektikus reakció** legnagyobb valószínűséggel **lejátszódott**. Ahhoz azonban, hogy a  $\tau_2$  fázis képződéséhez kapcsolódóan tézis értékű megállapítást tehessenek, a lokális Ti- és Si-koncentrációkat is tisztázni szükséges, amelyek lehetővé tették a  $\tau_2$  fázis kialakulását (lásd **5.5. fejezet**).

### 5.3. Az $(Al, Si)_3Ti$ fázis kristályosodási hőmérséklete

Annak ellenőrzése érdekében, hogy a kísérletek esetén beállított olvadékhőmérsékletek esetén valóban kristályosodik-e  $(Al, Si)_3Ti$  fázis, differenciál termikus analízis vizsgálatokat végeztünk. A 0,5% tervezett Ti-tartalmú Al-7%Si ötvözet vizsgálatához az **Aa kísérlet** során öntött, 0,50% Ti-tartalmú érempróbából kimunkált mintákon végeztünk DTA elemzést, amely eredményeit a **37. (a, b) ábra** mutatja be.



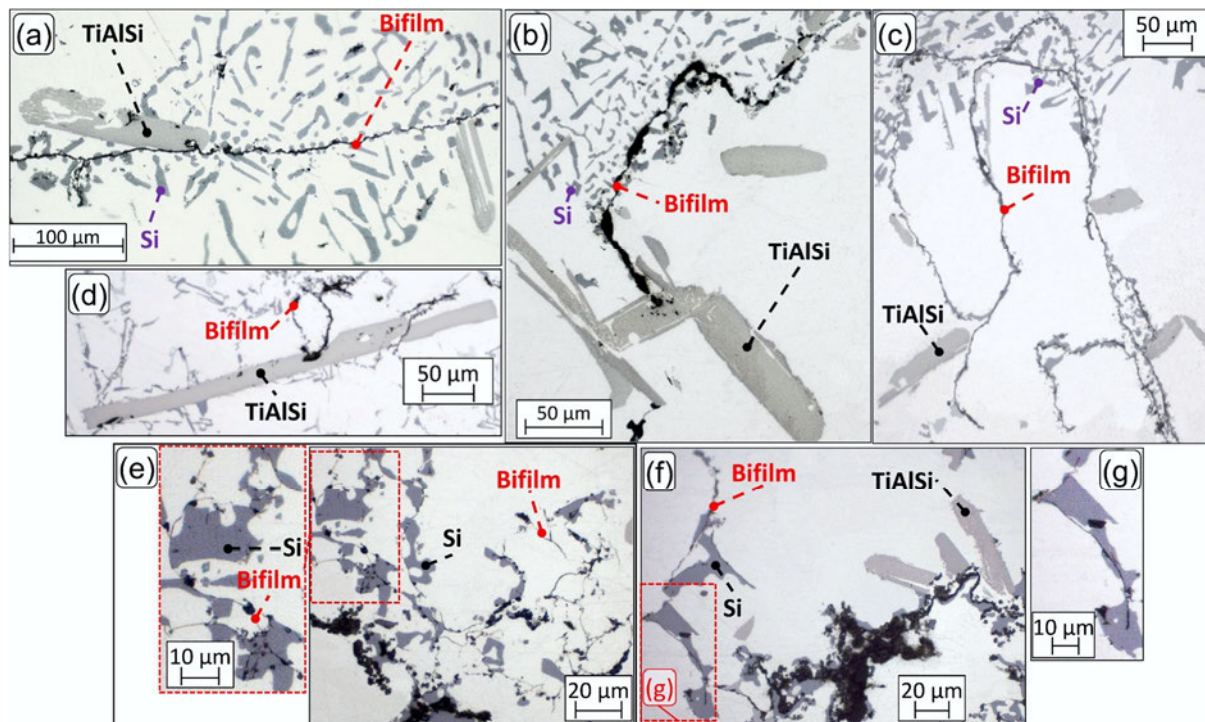
**37. ábra (a)** Az **Aa kísérlet** során vett érempróbából kimunkált minták differenciál termikus analízisének eredményei **(b)** a  $(Al, Si)_3Ti$  kristályosodásához tartozó  $\Delta T$  csúcsok

A három vizsgált minta DTA görbéi mellett az 1. darab esetén a hőmérséklet szerinti derivált görbét is bemutatom (37. (a) ábra fekete vonal). A görbéken a különböző fázisok és szövetelemek kristályosodási hőmérsékleteit a [195-197] források alapján azonosítottam. A DTA vizsgálat során az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ , az  $\alpha\text{-Al}$ , az  $(\text{Al-Si})$  eutektikum, az  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$ , a  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , a  $\text{Q-Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ , és a  $\text{Al}_2\text{Cu}$  fázisok és szövetelemek képződési hőmérsékleteit sikerült azonosítani. A 37. ábrán az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázis kristályosodási hőmérsékleteit a különböző minták esetén T1, T2 és T3 jelölésekkel láttam el. Elmondható, hogy a kisméretű csúcsok alapján az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázisarány viszonylag alacsony és a fázisátalakulással járó entalpiaváltozás is kismértékű. A mérést a C1 kísérlet során vett 0,31% Ti-tartalmú érempróbából kimunkált mintákon is elvégeztem, azonban ebben az esetben az  $\alpha\text{-Al}$ -hoz tartozó csúcsnál nagyobb hőmérsékleten nem volt detektálható DTA csúcs, ami a kicsi  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázisaránnyal magyarázható [222].

## 5.4. Oxidfázisok és Ti-tartalmú vegyületek kölcsönhatásainak vizsgálata

### 5.4.1. A kísérletek

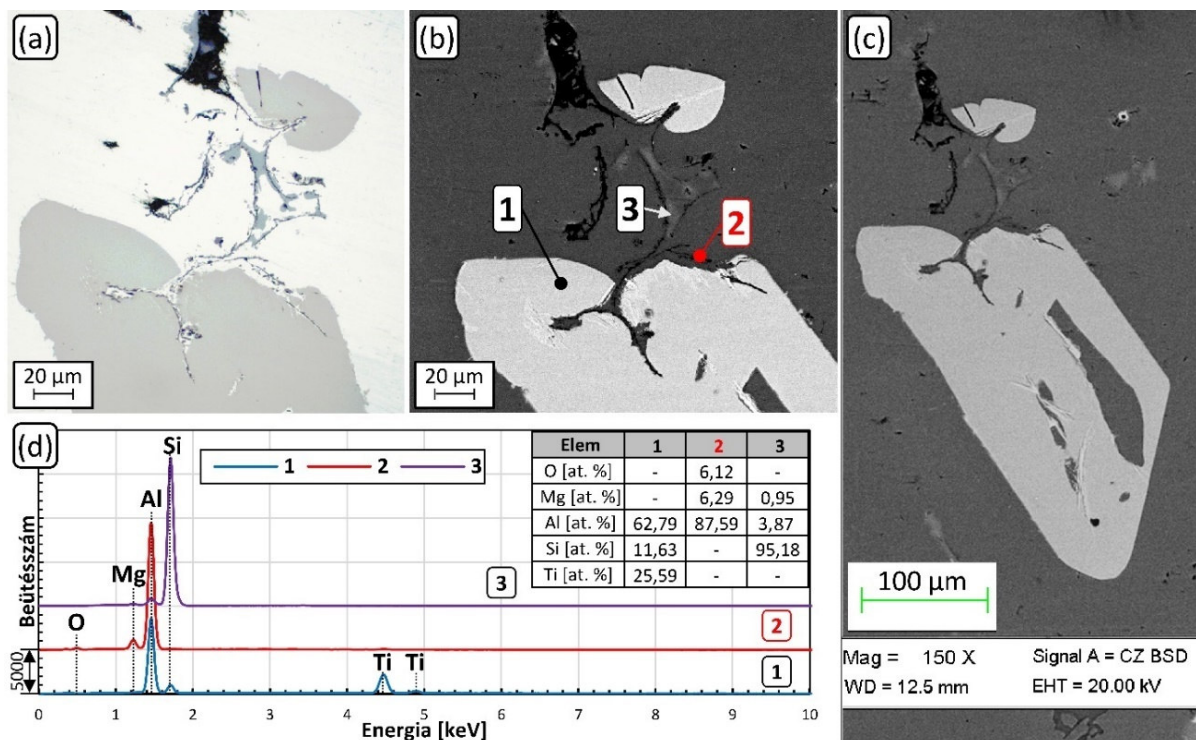
A különböző ötvözetekben jelenlévő kettős oxidhártyák általában repedésszerű inhomogenitások formájában figyelhetők meg a szövetszerkezetben [62, 223-225]. Emiatt a kemencében kristályosodott minták mikroszkópos vizsgálata során hasonló jelenségek után kutattam. Az Aa és Ab mintákban a vizsgált keresztmetszet alsó 10 mm-ében nagy mennyiségben találtam repedésszerű, bifilmekre utaló inhomogenitásokat, amelyek felületéhez a legtöbb esetben Ti-tartalmú vegyületek és eutektikus Si szemcsék csatlakoztak (38. (a-g) ábra).



38. ábra (a-g) Fénymikroszkópos vizsgálat során talált repedésszerű inhomogenitások (bifilm jelzéssel ellátva), amelyek felületén TiAlSi vegyületek vagy Si fázis található

Mivel ezen darabok lassú lehülése miatt viszonylag durva szövetszerkezet alakult ki, így bennük a bifilmek azonosítása könnyebb feladat volt, mint a nagyobb lehülési sebességgel rendelkező minták esetén [33]. Kisebb mennyiségben a minta felső felületének közelében is találtam gyűrődött, kettős oxidhártyákra utaló inhomogenitásokat, amelyek vélhetően a mintavételezési folyamat közben képződtek az olvadék felületi oxidhártyájának bekeveredése útján. Az **Ab minta** alsó térfogatában talált egyik repedésszerű inhomogenitás SEM felvételeit és EDS elemzésének eredményeit az **5.2. fejezetben** már bemutattam (**32. (c és d) ábra**). Az összetételi elemzés alapján az inhomogenitás nagy Mg-tartalmú oxidfázist tartalmaz, amely az irodalom [1-3, 8], valamint a mintán elvégzett XRD elemzés alapján (**32. (e) ábra**)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (spinell). Több inhomogenitást is megvizsgálva az EDS elemzés hasonlóan nagy Mg- és O-koncentrációt mutatott (pl. **39. ábra**).

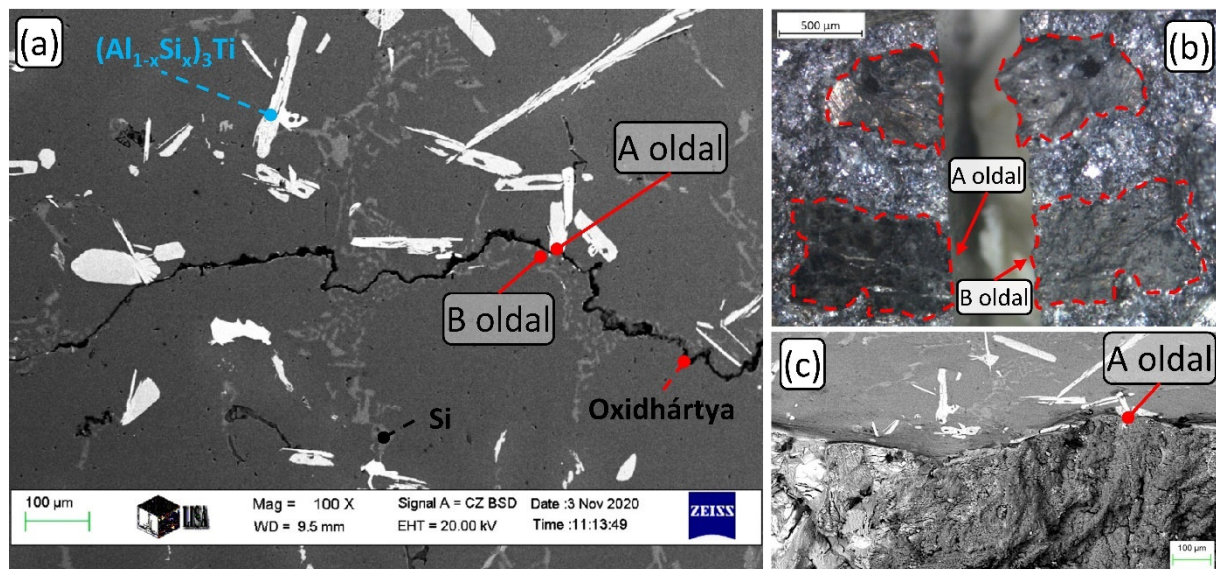
A **39. ábrán** bemutatott esetben a kemencében kristályosodott ötvözetminta felső felületének közelében, attól kb. 2 mm távolságban találtam egy gyűrődött, hártyszerű inhomogenitást. A **39. ábra** 2-es pontjában mért elemanalízis alapján az inhomogenitás legnagyobb valószínűséggel egy spinell hártya, amelyhez  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyületszemcsék (1-es pont) és Si fázis (3-as pont) kapcsolódik. A **39. (b) ábrán** látható, hogy a  $\text{TiAlSi}$  szemcse/oxidhártya határfelületen kisebb mennyiségben  $\tau_2$  lamellák is keletkeztek. Az oxidhártya végei egészen mélyen az alsó, nagyobb méretű vegyületszemcse belsejében található, ami azt bizonyítja, hogy a vegyületkristály növekedése közben a hártya egy részét az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázis elnyelte. Hasonló jelenség látható a Si fázis esetén is, amely alakja bizonyos mértékben követi az oxidhártyáét, ami arra utal, hogy a Si kristály növekedése a hártya mentén valósult meg.



**39. ábra** Gyűrődött, nagy O-tartalmú inhomogenitás, amely felületén  $\text{TiAlSi}$  vegyületszemcsék és Si található, (a) fénymikroszkóppal és (b, c) SEM segítségével készült felvételek, valamint (d) a jelölt pontokban elvégzett EDS elemanalízis eredményei

Campbell elmélete [32, 35, 62] szerint a különböző intermetallikus vegyületek, valamint a Si fázis külső igénybevétel hatására bekövetkező törése sokszor az említett fázisok belsejében jelenlévő kettős oxidhártyák mentén valósul meg. Az elvégzett SEM vizsgálatok eredményei ezen elméletnek megfelelnek. Amennyiben a vizsgált inhomogenitások valóban kettős oxidhártyák, úgy elmondható, hogy a kettős hárták egyes fázisokba beépülve, azok szerkezeti integritását erősen rontva vannak jelen a fém szövetszerkezetében. A **13. melléklet** további SEM-EDS vizsgálati eredményeket mutat be az **Aa** és **Ab mintákban** talált oxigéntartalmú inhomogenitásokról.

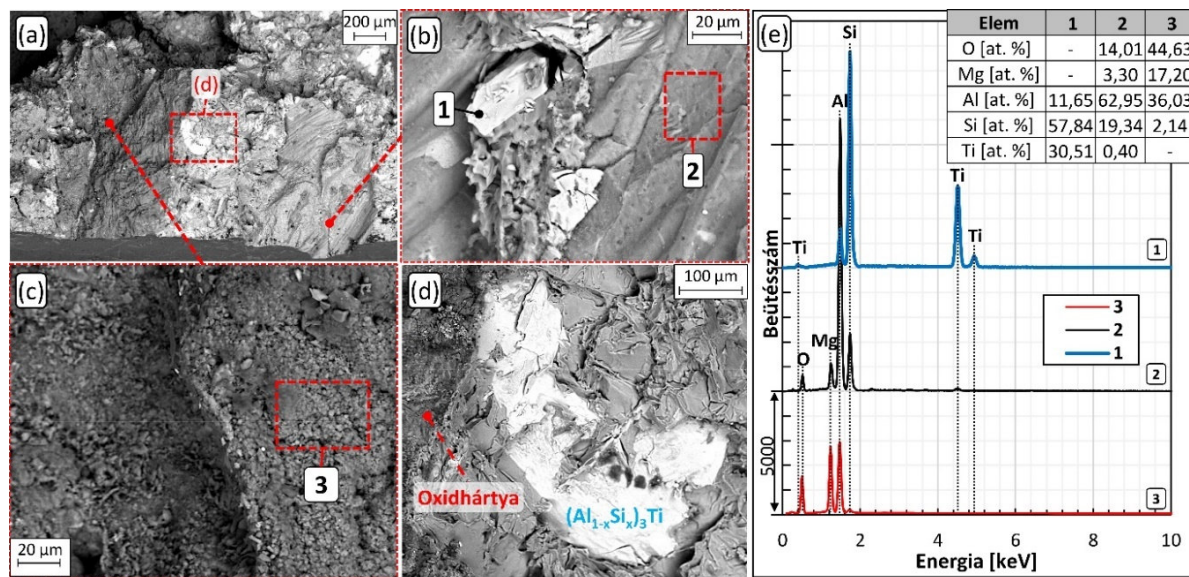
A **40. (a) ábra** szintén egy olyan, alsó mintatérfogóban talált hártaszerű inhomogenitást mutat be, amelyhez több helyen TiAlSi vegyületfázisok kapcsolódnak. Annak érdekében, hogy igazoljam, hogy a vizsgált inhomogenitás valóban egy két rétegből álló bifilm, a mintát a feltételezett kettős hártá felületeivel párhuzamos irányban bemetszettem, majd a bemetszésre merőleges irányban erőhatást kifejtve eltörtem a próbadarabot, ezzel a csiszolt felületre merőleges irányú töretfelületeket előállítva. A **40. (a és c) ábrarészeket** összehasonlítva jól látható, hogy a töretfelület részben az oxidhártá mentén alakult ki, feltárva ezáltal a hártá gyűrődött morfológiáját. A bifilmek két, egymástól különálló rétege a szakirodalom szerint töretfelületeken könnyen azonosítható [1, 62]. Ennek megfelelően az egymással szomszédos töretfelületeket megfigyelve (**40. (b) ábra**) egyértelműen elkülöníthető volt az oxidhártá egymással csaknem szimmetrikus két rétege, tehát a vizsgált hibajelenség valóban két, egymástól elkülönülő hártából áll. A töret két, egymás mellett elhelyezkedő bifilmet is feltárt, azonban az sem kizárható, hogy valójában egyazon bifilm két felületrészletét láthatjuk a **40. (b) ábrán**.



**40. ábra** (a) Aa minta alsó térfogatában talált repedésszerű inhomogenitás SEM felvétele és (b) részben az inhomogenitás mentén eltört minta egymással szomszédos töretfelületeinek sztereomikroszkópos képe, (c) a töret 45°-os elforgatását követően készült SEM kép

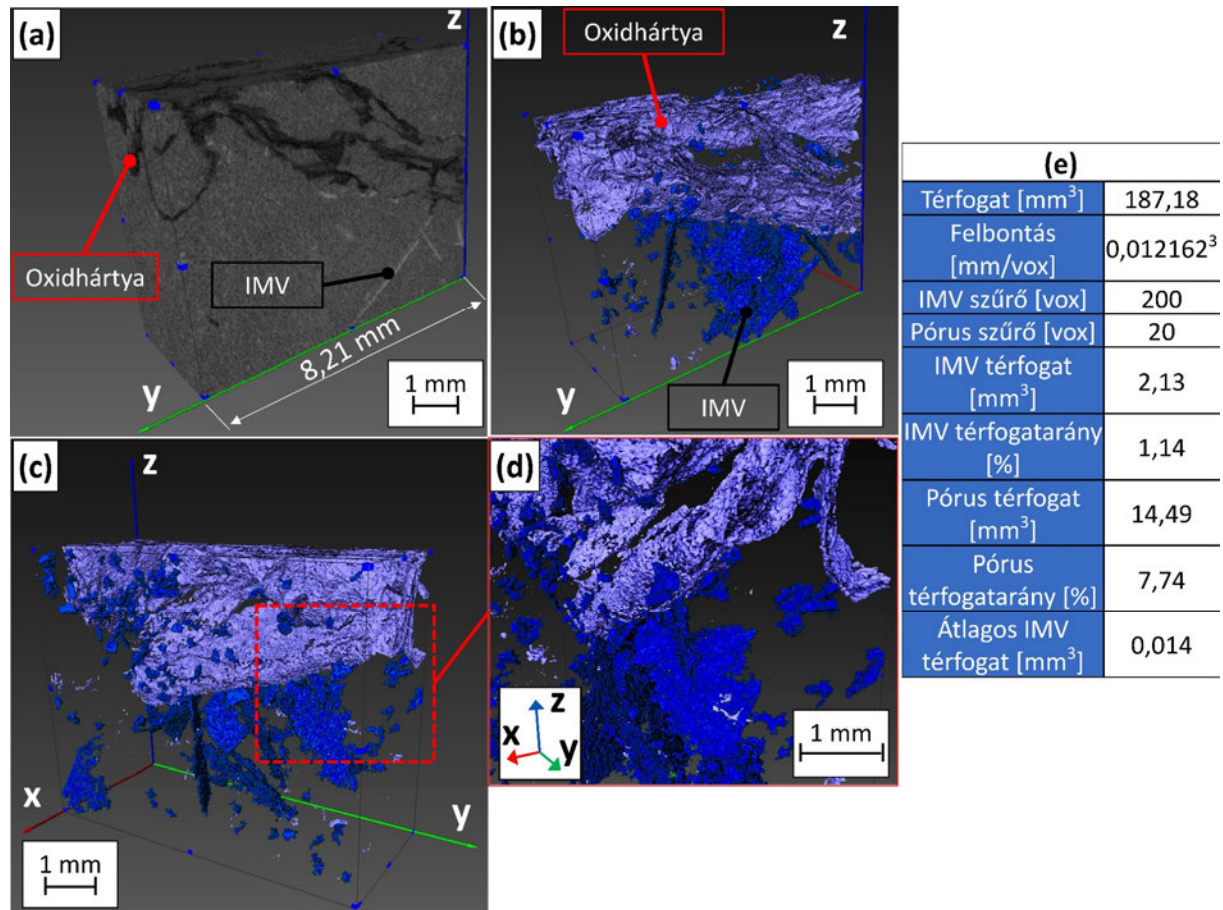
A **40. (a) ábrán** bemutatott bifilm A-oldalát tartalmazó töretfelületet további SEM-EDS vizsgálatoknak vettem alá, amely eredményeit a **41. ábra** foglalja össze. A **41. (a) ábrán** bemutatott töretfelületen két, egy sötétebb és egy világosabb árnyalatú oxidhártával fedett terület látható. A

világosabb árnyalattal rendelkező oxidhártya (**41. (b) ábra**) morfológiai jellemzői (gyűrődések és ráncok) alapján egy vékonyabb, rövidebb oxidációs idejű „új” oxidhártya, míg a sötétebb, látszólag kristályos oxid szemcsékkel tarkított, érdes felületű hártya (**41. (c) ábra**) egy hosszabb oxidációs idejű „rég” hártya (**1. táblázat**) [1]. Erre utalnak a hártyafelületeken felvett EDS spektrumok is (**41. (e) ábra**). A világosabb árnyalatú hártya (**41. (b) ábra** 2-es terület) O-tartalma jelentősen kisebb, mint a sötétebbé (**41. (c) ábra** 3-es terület), amely kémiai összetétele csaknem pontosan követi a  $MgAl_2O_4$  sztöchiometriáját, ami arra utal, hogy a beérkező elektronsugár által gerjesztett térfogatban nagyobb az oxidhártya által elfoglalt térfogat aránya, tehát vastagabb a hártya. Ahogy az a **41. (b) és (d) ábrán** látható, több helyen is találtam TiAlSi vegyületszemcséket, amelyek az oxidhártyaéhoz kapcsolódtak. A vizsgált TiAlSi szemcsék összetétele (**41. (b) ábra** 1-es pont) legtöbb esetben a Si-ban gazdag  $\tau_2$  fázis jelenlétét jelezte.



**41. ábra** A **40. (b) ábrán** bemutatott, bal oldali töretfelület (**a-d**) SEM felvételei és az azokon jelölt helyeken végzett (**e**) EDS elemanalízis eredményei

Az **Aa** és **Ab** minták  $\mu$ -CT-vizsgálaton is átesetek, amely során az elemzett térfogatokban (pl. **27. (c) ábra**) jelenlévő intermetallikus vegyületek és belső felületek (pórusok, bifilmek) detektálása, vizualizációja és jellemzése volt a céltom. A jobb vizualizáció és az elemzéshez használt számítógép erőforrásainak minél hatékonyabb kihasználása érdekében a teljes vizsgált mintatérfigatot több kisebb térfogatra bontottam. Egy ilyen, az **Ab** minta felső részén elhelyezkedő térfogatot mutat be a **42. (a) ábra**. A bemutatott térfogat felső felülete a tégelyben dermedt darab tetejétől számított  $\sim 2$  mm mélységben helyezkedik el. A **42. (b-c) ábra** az elemzett térfogatban detektált belső felületeket (világoskék szín) és intermetallikus fázisokat (sötétkék szín) mutatja be. A **42. (d) ábra** egy nagyobb nagyítású felvételt mutat be a vizsgált térfogatban talált egyik bifilmről és az ahhoz kapcsolódó vegyületfázisokról. A **42. (e) ábrarész** a vizsgált térfogattal kapcsolatos mért információkat és vizsgálati paramétereket mutatja be. A **42. (a) ábrán** a vizsgált térfogatban talált belső felületek sötétebb, míg az intermetallikus vegyületek világosabb színnel rendelkeznek, mint az ötvözet alapmátrixa.

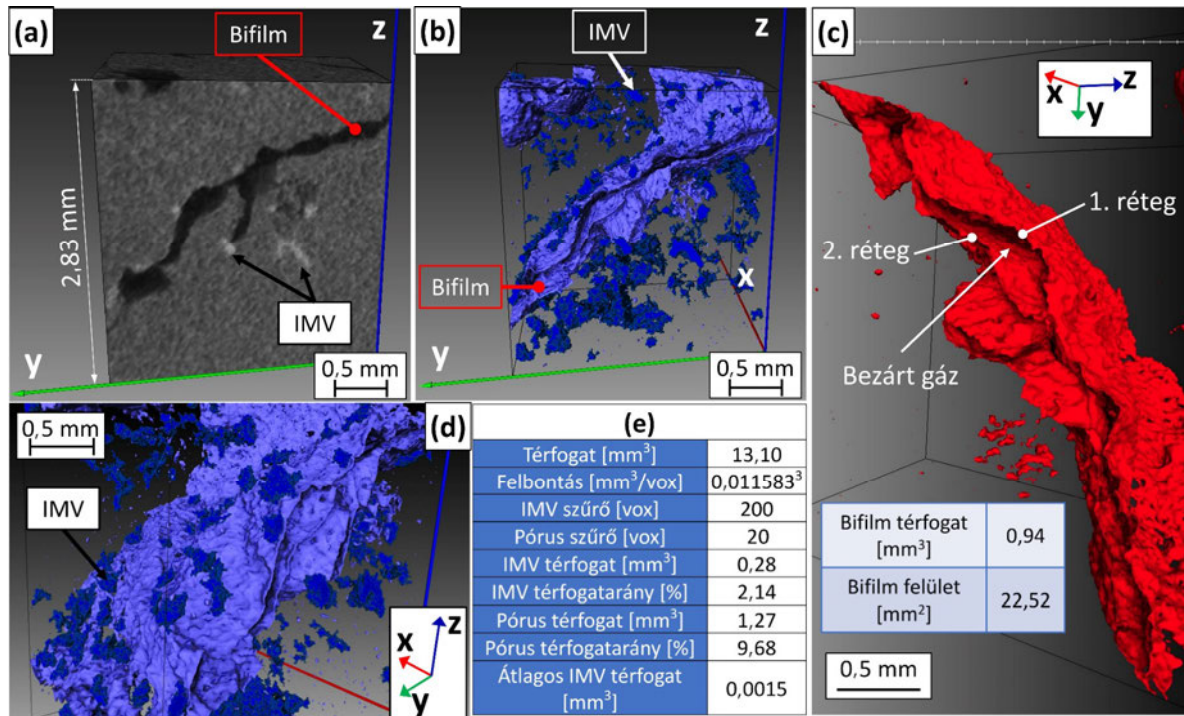


**42. ábra** (a) Az **Ab minta** felső térfogatrészének rekonstruált 3 dimenziós geometriája, (b-d) szegmentálás során detektált belső felületek és intermetallikus vegyületek és (e) a vizsgálati paraméterek és az elemzés során kapott eredmények

A **42. (a-d) ábrán** látható, hogy a mintában egy nagyméretű, többszörösen átlapolódott oxidhártya van jelen, amely legnagyobb valószínűséggel a folyékony fém felületi oxidhártyájának bekeveredésével került az olvadékba. A detektált vegyületfázisok közül több kisebb és a nagyobb méretű, lemez morfológiával rendelkezők is a jelenlévő oxidhártya felületéhez kapcsolódnak. Ezek, az eredetileg felső olvadékfelülethez közel lévő nagyméretű lemez alakú vegyületek az elvégzett SEM-vizsgálatok alapján primer  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék, amelyek kisebb mennyiségű  $\tau_2$  fázist tartalmaznak. A **13. melléklet 13M.3. ábrája** szintén egy, az **Ab minta** felső felületéhez közeli térfogatrész rekonstruált geometriáját mutatja be, amelyben a **42. ábrához** hasonlóan bifilmek és azokhoz kapcsolódó IMV szemcsék voltak azonosíthatók. A vegyületfázisok jelenléte a felső mintatérfogatban azzal magyarázható, hogy a vegyületfázisok és a felületi oxidhártya olvadék által nedvesített felülete között olyan kapcsolat alakult ki, ami meggátolta a vegyületszemcsék leülepedését az olvadék alsó térfogatába.

A **43. (a) ábra** egy az **Ab minta** alsó részében található térfogatrészt mutat be, amelyben jól láthatóan egy kettős hártya található. A vizsgált térfogat alsó felülete az **Ab minta** aljától ~4 mm magasságban helyezkedik el. A **43. (b) és (d) ábra** a térfogatban talált belső felületeket és intermetallikus vegyületek térbeli rekonstruált geometriáját, a **43. (e) ábra** a pórusok és vegyületszemcsék vizsgálatának

eredményeit mutatja be. A bifilm térbeli vizualizációja érdekében a mintában található belső felületeket külön ábrán is bemutatom (43. (c) ábra). A detektált bifilm (43. (c) ábra) vizsgált térfogatrészbe eső szegmense térfogatához képest viszonylag nagy felülettel rendelkeznek. A 43. (b) és (d) ábrán jól látható, hogy a szegmentált vegyületszemcsék nagy része a bifilm környezetében dúsulva helyezkedik el, legtöbb esetben azzal érintkeznek. Ez alapján lehetséges, hogy a vizsgált bifilm a hozzá kapcsolódó vegyületszemcsék hatására ülepedett le.



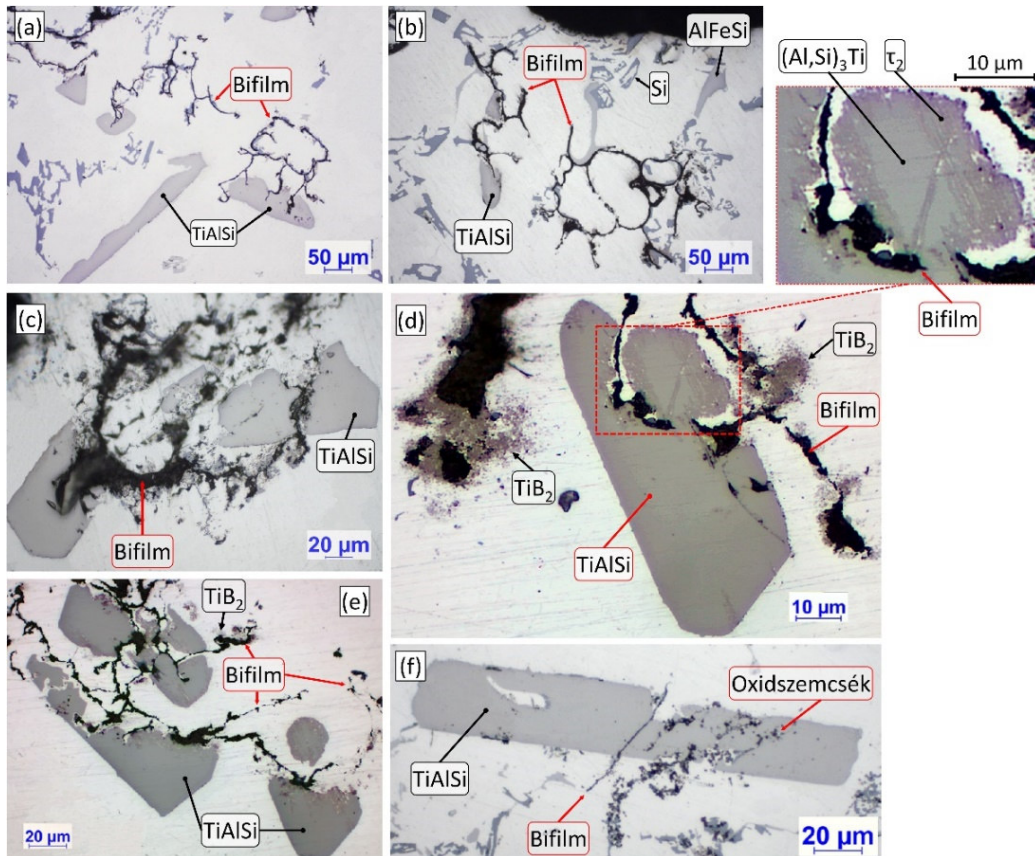
43. ábra (a) Az Ab minta alsó térfogatrészének rekonstruált 3 dimenziós geometriája, (b) és (d) szegmentálás során detektált belső felületek és intermetallikus vegyületek, (c) belső felületek térbeli rekonstrukciója, valamint (e) a porozitás- és vegyületszemcse-vizsgálat eredmények

A bemutatott SEM és  $\mu$ -CT felvételek egyértelműen azt mutatják, hogy az  $(Al,Si)_3Ti$  vegyületszemcsék, valamint az eutektikus Si szemcsék egy részének kristályosodása a bifilmek felületén, heterogén csíráképződés útján indult meg és/vagy az  $(Al,Si)_3Ti$ , valamint Si szemcsék növekedésük közben egyes oxidhártya szegmenseket elnyeltek. Ez alapján a  $(Al,Si)_3Ti$ -ra vonatkozóan választ kaptunk az I. számú nyitott kérdésre, azaz  $(Al,Si)_3Ti$  kristályosodását előidézve az olvadékban a  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék egy része a folyékony fémbe lévő kettős oxidhártyákhoz kapcsolódik. A II. számú nyitott kérdésre reflektálva elmondható, hogy a vegyületszemcsék bifilmekhez való kapcsolódásában a fáziselnyelésnek is fontos szerepe van. Emellett, mivel a vizsgálat során főleg a minta alsó térfogatában voltak kimutathatók mind a Ti-tartalmú vegyületek, mind pedig a kettős oxidhártyák, az is megállapítható, hogy az  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék ülepedése közben a folyékony fémbe lévő kettős oxidhártyák jelentős részét magukkal vitték az olvadék alsó térfogatába (IV. számú nyitott kérdés).



## 5.4.2.B kísérlet

A **B minta** vizsgálatok az **Aa** és **Ab mintákhoz** hasonlóan, a darab alsó térfogatában, valamint a felső felületének közelében találtam nagyobb mennyiségben bifilmek jelenlétére utaló repedésszerű inhomogenitásokat, amelyekhez TiAlSi vegyületszemcsék, Si, illetve kisméretű TiB<sub>2</sub> szemcsék agglomerátumai kapcsolódtak (**44. ábra**).

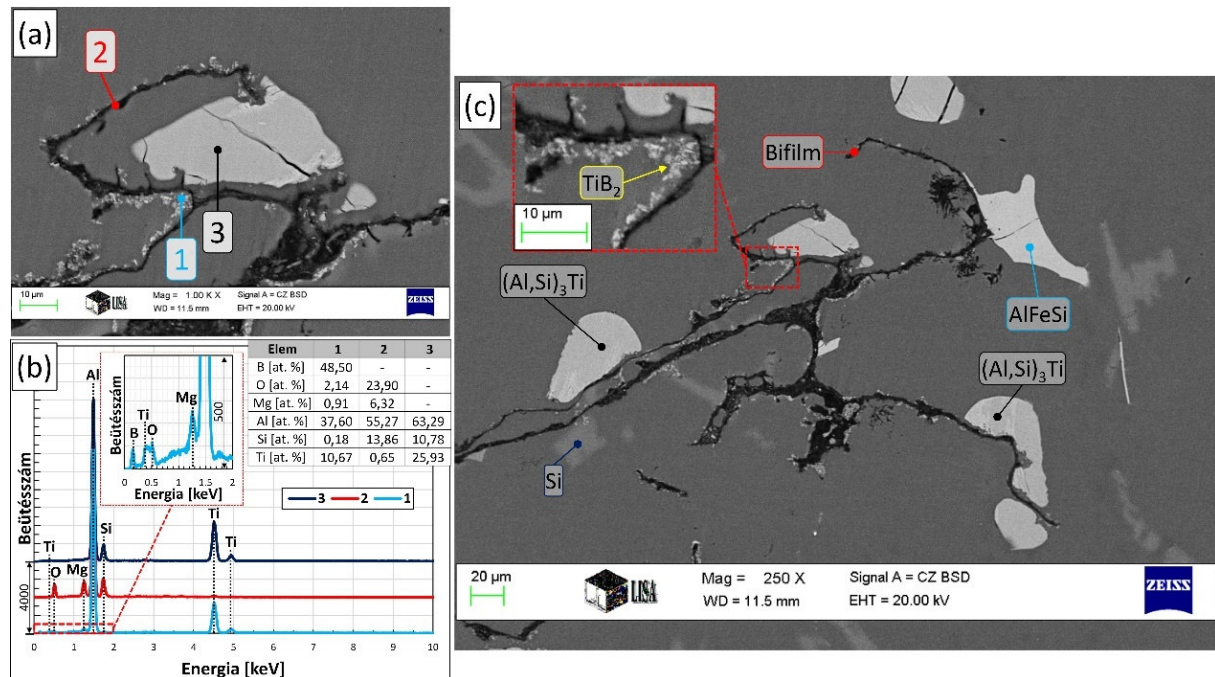


**44. ábra (a-f)** Bifilmekre utaló repedésszerű inhomogenitások, amelyekhez TiAlSi és TiB<sub>2</sub> vegyületszemcsék kapcsolódnak

A **44. (d) ábrán** látható, hogy viszonylag nagymennyiségű TiB<sub>2</sub> szemcsét tartalmazó agglomerátumok alakultak ki a bifilmek környezetében. A bemutatott bifilmek és vegyületszemcsék egy része (**44. (a, b, d, e)**) a kemencében kristályosodott minta felső felületéhez közeli régiójában található, ami annak a jele, hogy a bifilmekkel érintkező szemcseagglomerátumok nem tudtak leülepedni a kísérlet időtartama alatt. Ez teljes mértékben egybevág a *Yang és társai* [155] által tapasztaltakkal (**19. ábra**) és alátámasztja a felvetést, miszerint a TiB<sub>2</sub> szemcsék és az oxidhártyák között kialakuló kapcsolat gátolhatja a TiB<sub>2</sub> szemcsék ülepedését.

A **45. ábra** egy, a **B minta** felső felületének közelében talált oxidzárvány SEM felvételeit, valamint a jelölt pontokban végzett EDS elemanalízis eredményeit mutatja be. A **14. melléklet** további példákat ismertet a **B mintában** talált oxidzárványokra. A **45. (a)** és **(c) ábrán** egy olyan, viszonylag nagy kiterjedésű bifilm látható, amelyhez több TiAlSi vegyületszemcsé, egy vastartalmú intermetallikus fázis, illetve nagymennyiségű TiB<sub>2</sub> szemcsé (**45. (a) ábra 1-es pont**) kapcsolódik. Azt, hogy a vizsgált

inhomogenitás valóban egy oxidfázisokból álló bifilm, jól jelzi a **45. (a) ábra 2-es pontjában** mért magas oxigén-tartalom (23,9 at.%). A mért Mg-tartalom arra enged következtetni, hogy a bifilm fő alkotója a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  fázis. A  $\text{TiAlSi}$  vegyületszemcsék főleg  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázisból állnak (**45. (a) ábra 3-as pont**), azonban a szemcsék szélein  $\tau_2$  fázis jelenlétére utaló, világosabb színnel és lemezes szerkezettel rendelkező részek is megfigyelhetők.

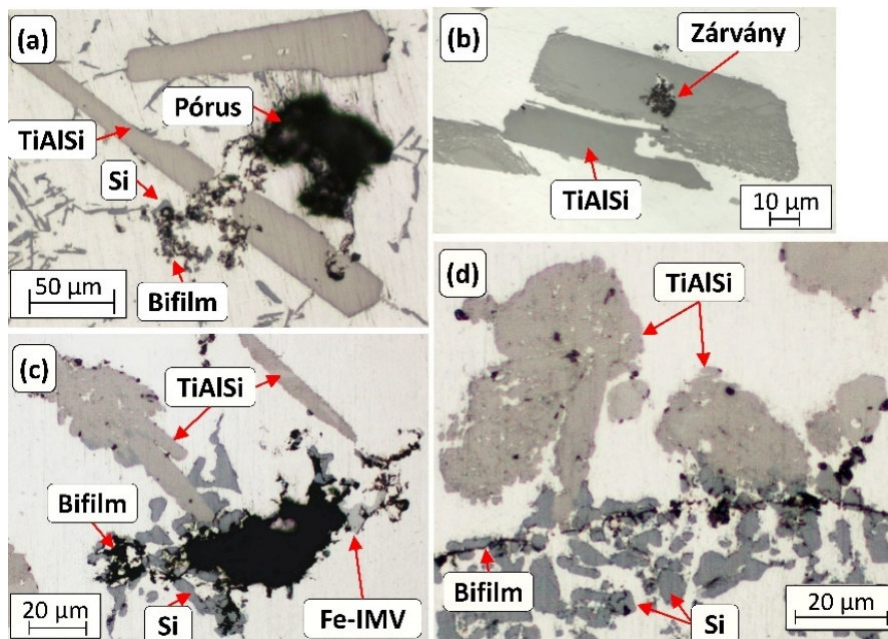


**45. ábra (a) és (c) B minta felső térfogatában talált bifilm SEM felvételei, valamint (b) a jelölt pontokban végzett EDS elemanalízis eredményei**

A **45., 14M.1. és 14M.2. ábrákon** bemutatott esetekben a vizsgált oxidzárványok felületén nagymennyiségű  $\text{TiB}_2$  szemcse volt jelen, ami annak a bizonyítéka, hogy valóban kialakul valamilyen kapcsolat a  $\text{TiB}_2$  szemcsék és az oxidzárványok között. Ez a  $\text{TiB}_2$ -ra vonatkozóan választ ad az **I. számú nyitott kérdésre**. Ezen kapcsolat természete jelenleg nem ismert, azonban elképzelhető, hogy a  $\text{TiB}_2$  szemcsék az oxidhárták mikrorepedéseibe, gyűrődéseibe akadnak be, valamint az is lehetséges, hogy a határfelületi energiaviszonyok kedveznek bizonyos mértékű adhéziós kapcsolat kialakulásának. Felmerül emellett a kérdés, hogy hogy lehet ilyen nagymennyiségű oxidzárvány a minta felső felületének közelében annak ellenére, hogy azokhoz az olvadéknál nagyobb sűrűségű fázisok kapcsolódnak. Legnagyobb valószínűséggel a felületközeli bifilmek (és egyéb oxidzárványok) kapcsolódnak valamilyen módon az olvadék felületi oxidhártájához, esetleg annak részét képezik, ami meggátolja az ülepedésüket. Emellett az is lehetséges, hogy az oxidzárványok olyan bifilmekhez kapcsolódnak, amelyek nagyobb mennyiségű levegőt zárnak magukba, így nagyobb felhajtóerő hat rájuk. Mivel ebben az esetben is jelentős mennyiségű bifilmet és azokhoz kapcsolódó Ti-tartalmú vegyületszemcsét azonosítottam a minta alsó térfogatában (**14M.1. és 14M.2. ábra**), a **B kísérlet** esetén is jelentős mértékű volt a kettős oxidhárták ülepedése.

### 5.4.3. C1 és C2 kísérletek

Az eddig ismertetett kísérletekhez hasonlóan a **C1 minta** leülepedett vegyületekben gazdag részében is több olyan bifilmot találtam, amelyhez TiAlSi vegyületszemcsék kapcsolódtak (**46. (a) ábra**). Több olyan zárványt találtam, amelyek a TiAlSi szemcsék belsejében fordultak elő ((**46. (a és b) ábra**), ezzel igazolva, hogy a növekedő vegyületkristályok a növekedési irányukba eső zárványokat elnyelhetik. A mintát SEM és EDS elemvizsgálattal is megvizsgáltam, amely az **Aa és Ab kísérletekhez** hasonlóan nagy Mg-tartalmú hártvány és azokhoz kapcsolódóan többfázisú TiAlSi szemcsék jelenlétét mutatta (**15. melléklet**).



**46. ábra (a, b) A C1 és (c, d) C2 mintákban talált zárványok és TiAlSi vegyületszemcsék fénymikroszkópos felvételei**

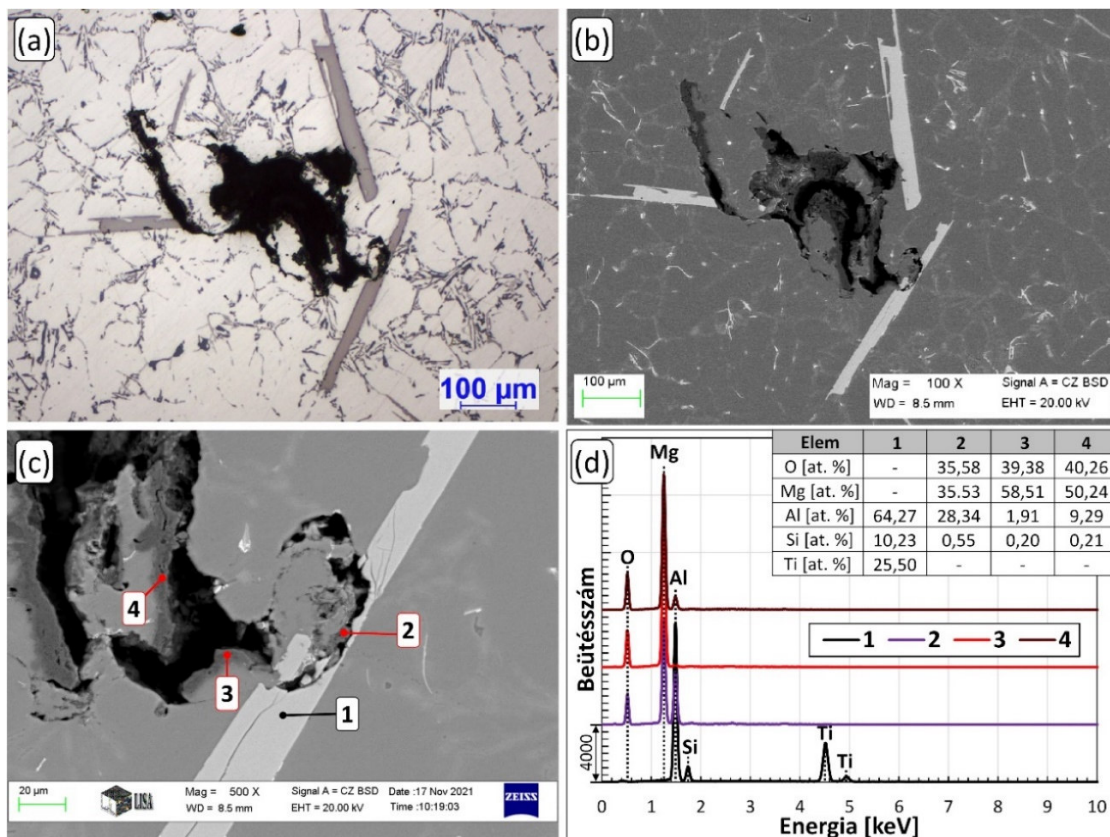
A **C2 minta** esetén szintén találtam bifilmeket a leülepedett vegyületszemcsékben gazdag zónában (**46. (c, d) ábra**), azonban a TiAlSi vegyületek csak néhány esetben kapcsolódtak a hártványokhoz, azokkal jellemzően Si szemcsék és Fe-tartalmú intermetallikus vegyületek érintkeztek. Ez azzal magyarázható, hogy a **C2 kísérlet** során nem volt jelentős mértékű az előtöztetett olvadékba juttatott  $Al_3Ti$  szemcsék oldódása a  $690\text{ °C}$  olvadékhőmérséklet következtében, emiatt az ötvözet kristályosodása során jelentősebb mennyiségben  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsé nem tudott az oxidfázisok felületén csíráképződni. A fő kölcsönhatás ebben az esetben, amely megemlíthető, hogy a folyékony fémbe juttatott  $Al_3Ti$  (és idővel  $(Al,Si)_3Ti$ -dé alakuló) szemcsék ülepedésük közben találkoztak az olvadékban szuszpendált kettős oxidhártványokkal.

### 5.4.4. O kísérlet

Az **O kísérlet** során készített mintában a fénymikroszkópos vizsgálat alapján az eddigi kísérletekhez hasonlóan kialakult egy leülepedett vegyületszemcsékben gazdagabb réteg, amely vastagsága 1 és 3 mm

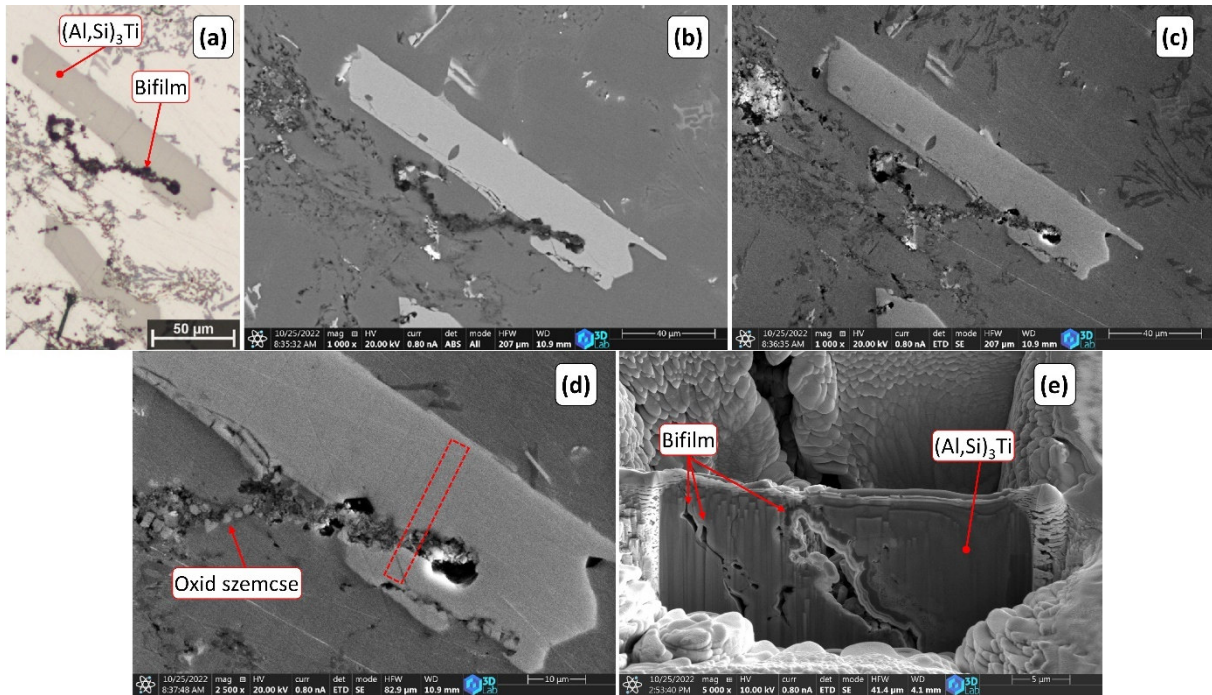
között változott (a teljes minta  $\varnothing$  5x2 cm méretű). Emellett nagyszámú vegyületszemcsét találtam a darab felső felületének környezetében (attól maximum 3,6 mm távolságban) amelyek jellemzően a felületi oxidhártárhoz, vagy felületközeleli kettős oxidhártártyákhoz kapcsolódtak. A fénymikroszkópos és SEM vizsgálatok során az **O mintában** talált hártyaszerű inhomogenitásokra a **16. melléklet 16M.1., 16M.2. és 16M.3 ábrái** mutatnak be néhány példát. Ezek közül több is jelentősebb mennyiségű bezárt levegőre utaló pórusokat tartalmazott.

Az inhomogenitások alaposabb vizsgálata érdekében SEM vizsgálatokat végeztünk, először visszaszórt elektron (BSE) képalkotási módban. A **47. (a) ábrán** bemutatott esetben a SEM vizsgálat alapján (**47. (b, c) ábra**) egyértelműen egy gyűrődött kettős hártáróról van szó, amely több helyen is  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcsékhez (**47. (c) ábra 1-es pont**) kapcsolódik. A bifilmet alkotó hártártyák összetételük alapján Mg-tartalmú oxidfázisok alkotják (**47. (d) ábra**). A **47. (c) ábra 2-es, 3-as és 4-es pontjaiban** a Mg/O atomarány 1,0, 1,5, és 1,3, ami alapján a hártártya  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -t és  $\text{MgO}$ -t is tartalmaz [8, 226]. Azt azonban figyelembe kell venni, hogy a nagy Mg-tartalom ellenére az említett pontokban eltérő mennyiségű Al is jelen van, ami vagy  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  jelenlétére utal, vagy pedig lehetséges, hogy a gerjesztett térfogatban jelen van az Al mátrix is. Ily módon ezzel vizsgálati módszerrel esetünkben leginkább abból lehet pontos következtetést levonni, ha az elemzés során rendkívül alacsony Al koncentrációt mérünk (pl. **3-as pont**), ugyanis ekkor kizárható, hogy  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  fázisból áll a vizsgált zárvány és elmondható, hogy  $\text{MgO}$  a fő hártártyaalkotó.



**47. ábra** Jelentősebb mennyiségű levegőt magába záró gyűrődött bifilm **(a)** fénymikroszkópos és **(b, c)** BSE-SEM-felvétele, **(d)** a jelölt pontokban elvégzett EDS elemanalízis eredményei

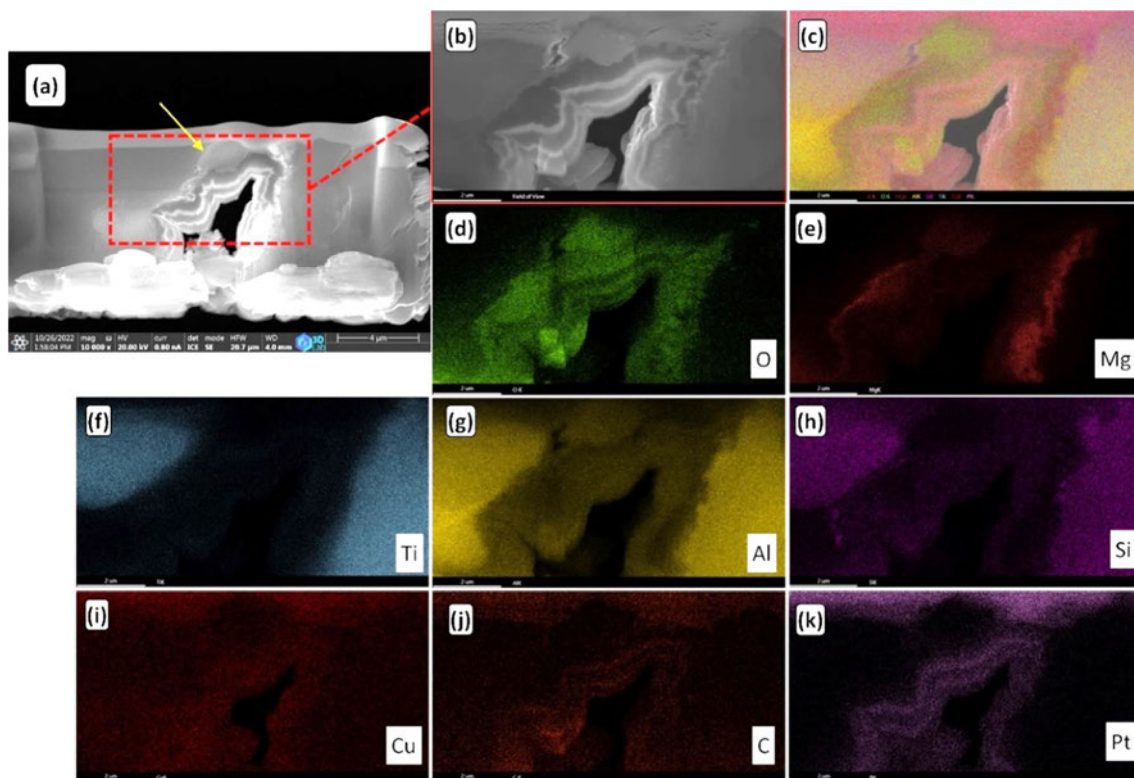
Az **O** mintában lévő oxidfázisok alaposabb vizsgálata céljából kiválasztottam egy mintarészt, amelyből TEM-vizsgálatra alkalmas lamellát készítettünk (**48. ábra**). A vizsgálatra kiválasztott repedésszerű inhomogenitás fénymikroszkópos, BSE-SEM és SE-SEM felvételeit a **48. (a-c) ábra** mutatja be. A **48. (d) ábrán** egy nagyobb nagyítású SE-SEM felvétel látható, amelyen jelöltem a lamella kimunkálására kiválasztott területet. A **48. (e) ábra** a kimunkálási folyamat („ásás”) eredményeként kapott, kiemelés előtt álló lamella SE-SEM felvételét mutatja be. A vizsgálatra egy olyan repedésszerű inhomogenitást választottam, amely egy része egy  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcse belsejében található.



**48. ábra** TEM vizsgálatra alkalmas lamella készítése céljából kiválasztott bifilm és ahhoz kapcsolódó  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcse **(a)** fénymikroszkópos, **(b)** BSE-SEM és **(c),(d)** SE-SEM (Everhart-Thornley detektor) felvételei, valamint **(e)** félkész lamella SE-SEM felvétele

A csiszolt felület fénymikroszkópos és SEM vizsgálata alapján nem egyértelmű, hogy az inhomogenitás kettős hártya-e (**48. (a-d) ábra**), azonban ez az FIB megmunkálással feltárt új metszet alapján könnyen eldönthető (**48. (e) ábra**): a vizsgált vegyületszemcse belsejében több helyen is láthatók bifilmszerű, két különálló rétegből álló inhomogenitások. Ez alapján a vegyület növekedése közben a növekedési irányába eső bifilmek egyes részeit elnyelte. A lamella kimunkálása előtt EDS elem térképet készítettünk a különböző elemek térbeli eloszlásának vizsgálata érdekében (**16. melléklet 16M.4. (a-f) ábra**). Ez alapján a vizsgált inhomogenitás O-t, Mg-t és Al-t tartalmaz, így valóban kettős oxidhártyról beszélhetünk. A SE-SEM felvételeken jól látható, hogy az oxidrétegeken belül 1-3  $\mu\text{m}$  nagyságú oxidszemcsék vannak jelen, amelyek BSE képalkotási módban nem látszódtak. A **16. melléklet 16M.5. ábrája** egy olyan esetet mutat be, ahol a vizsgált  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcse, amely egy oxidhártya-hoz kapcsolódik, több, hasonló méretű oxidszemcsét is elnyelt növekedése közben. A kimunkált, réz mintatartó gridre helyezett lamellán (lásd **9. melléklet**) a végső vékonyítás előtt szintén végrehajtottunk

egy EDS elem térképezést a lamellában lévő elemek térbeli eloszlásának vizsgálatára érdekében, amely eredményeit a **49. ábra** ismerteti.

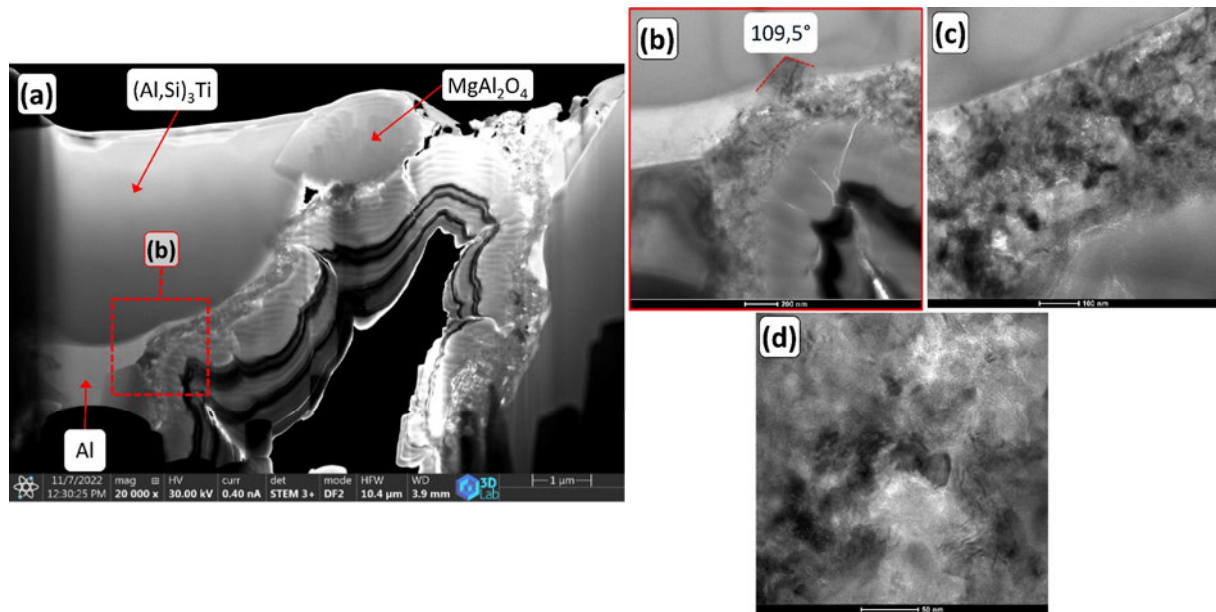


**49. ábra** 430 nm vastagságú lamella **(a, b)** ion konverziós és elektron (ICE) detektorral készített SE-SI-SEM (szekunder elektron és ion) felvételei, **(c)** összesített, **(d)** O-re, **(e)** Mg-ra, **(f)** Ti-ra, **(g)** Al-ra, **(h)** Si-ra, **(i)** Cu-re, **(j)** C-ra és **(k)** Pt-ra vonatkozó EDS összetételi térkép

A készített felvételek alapján a vizsgált bifilm egyes részei az  $(Al, Si)_3Ti$  vegyülethez kapcsolódnak, míg olyan részek is vannak, amelyek az Al mátrixszal érintkeznek (**49. (c) ábra** bal alsó sárga terület). A bifilmhez kapcsolódva emellett jelen van egy viszonylag nagy méretű (legnagyobb mérete 2,25  $\mu m$ ) oxid szemcse (**49. (a) ábra** sárga nyíllal jelzett szemcse), amely Al-t, Mg-ot és O-t tartalmaz, így nagy valószínűséggel egy spinell szemcse. A bifilm oxidhátyán belül nem egyenletes a Mg-eloszlás (**49. (e) ábra**), így a hátyán belül  $MgAl_2O_4$  és MgO együtt lehet jelen. A **49. ábra** felvételein emellett jól kivehető, hogy egy több rétegből álló szerkezet alakult ki a bifilm belsejében, amely O-tartalma rétegről rétegre változik és az O-ben szegényebb rétegek Pt-ban és C-ban gazdagok. Ilyen, O-ben szegényebb és gazdagabb rétegekből álló szerkezet nem jellemző az Al ötvözetekben lévő zárványokra és az eddigi SEM vizsgálatok során egy mintában sem találtunk hasonlót. A Pt-ban és C-ban gazdag rétegek az FIB lamellakimunkálás során többször is alkalmazott Pt és C gőzölés következtében alakulhattak ki. A **16. melléklet 16M.6. (a-d) ábráján** nyomon követhető, ahogy a lamellakimunkálási folyamat előrehaladtával a bifilm belsejében egyre vastagabbá válik a világosabb árnyalatú belső réteg. A **49. ábra** alapján a rétegek egyszerre tartalmaznak Al-t, Si-t, C-t, Pt-t, O-t, Ti-t, Mg-ot és Cu-t, ami nem jellemző az Al ötvözetekben lévő zárványokra. *Zhong* és társai [227] szerint porózus mintáknál megvan az esély arra, hogy FIB kimunkálás során az ionnyaláb által leválasztott atomok egy része megkötődik

a lamella pórusainak és repedéseinek felületén, így az esetünkben kialakult réteges szerkezetet legnagyobb valószínűséggel a lamellában lévő bifilm belső falain megkötött, ionnyaláb által kilökött atomok (Al, Si, Ti, O, Mg, Cu) és a védőréteggént befeckszkendezett Pt, valamint C hozták létre.

Az **50. ábra** a végleges vékonyításon átesett, 80 nm vastag lamelláról FIB-SEM segítségével, pásztázó-transzmissziós üzemmódban (STEM) sötét látóterű képalkotással (DF) (**50. (a) ábra**), valamint TEM alkalmazásával, világos látóterű (BF) képalkotással készült felvételeit (**50. (b-d) ábra**) mutatja be.



**50. ábra** TEM-vizsgálatra előkészített lamella **(a)** DF-STEM és **(b-d)** BF-TEM felvételei

A világos és sötét látóterű TEM és STEM képalkotás esetén az eltérő mértékben diffraktáló fázisok különböző árnyalattal rendelkeznek. A felvételeken ezáltal a kontraszt az anyagi minőségtől és a kristálytani orientációtól függ (azonos mintavastagság esetén). Sötét látóterű képalkotás esetén az erősen diffraktáló fázisok világosabbak [228]. Érdekes módon az **50. (a) ábrán** a bifilmhez kapcsolódó nagyméretű oxidkristálynak és a vele érintkező  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcsének hasonló a szürkeségi szintje, ami azt jelenti, hogy közel azonos mértékben diffraktálják a primér elektronsugarat (az oxidkristályon és a vegyületszemcsén belüli szürkeségi szint eltérést a lamellavastagság egyenlőtlensége okozza). Ez alapján lehetséges, hogy a két említett fázis valamilyen kristálytani orientációs kapcsolatban áll egymással.

A bifilm belső oldalán egy polikristályos, 100-400 nm vastag réteg látható (**50. (b-d) ábra**) (véltetően a bifilm eredetileg alkotó oxidhártya), amely bizonyos helyeken az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyülettel közvetlenül érintkezik, míg más helyeken Al mátrix található a vegyület és az oxidfázis között. Ez alapján a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyületkristály növekedésekor csak bizonyos helyeken alakultak ki a fáziselnyelésnek kedvező határfelületi energia viszonyok. Az **50. (b-d) ábrán** látható felvételek alapján a vegyületszemcsével érintkező oxidréteg eltérő méretű nanoszemcséket tartalmaz, amelyek kb. 10-100 nm közötti nagyságúak, habár a pontos méret meghatározás a nem egyértelműen kivehető fázishatárok

miatt nem lehetséges pusztán a felvételek alapján. Az **50. (b) ábrán** látható, hogy egy kb. 300 nm átmérőjű oxidszemcse részben az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyületbe „ágyazódott”, azzal köztes fázisoktól mentes határfelületet alakított ki. A szemcse  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ -del érintkező határoló élei jól kivehetőek és azok egymással  $109,5^\circ$ -os szöget zárnak be, amely megegyezik az Al ötvözetekben előforduló spinell szemcsék természetes  $\{111\}$  határoló síkjai által bezárt szöggel [59]. Ez alapján a vizsgált oxidhártában lévő kristályos spinell szemcsék  $\{111\}$  határoló síkjaival a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  növekedése közben képes tiszta (köztes fázisoktól mentes) határfelületet kialakítani. A TEM vizsgálat során elsődleges célom lett volna az **50. (a) ábrán** látható  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  szemcse és az azzal érintkező  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyületkristály kristálytani orientációs viszonyainak vizsgálata. Ezt a célzott területi elektrondiffrakciós mintázatok (SAED) vizsgálatával terveztem megvalósítani. Sajnos a lamella a SEM berendezésből történő áthelyezése közben eltört. Ez a speciális mintatartó és a fokozott óvatosság ellenére előfordulhat a minta rendkívüli vékonysága miatt. Sajnálatos módon a vizsgálni kívánt oxidszemcse is letört, és a minta SAED elemzés kivitelezésére alkalmatlanná vált.

#### **5.4.5. Az $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ és a kísérletek során képződő oxidfázisok kristálytani illeszkedésének vizsgálata**

Ahogy arról a **2.6.1.** és **2.6.2. fejezetekben** beszámoltam, a heterogén csíráképződés, illetve a kristálynövekedés közbeni fáziselnyelés megvalósulásában kiemelt szerepe van az egyes fázisok közötti határfelületi energiának, ami egymással érintkező szilárd fázisok esetén nagymértékben függ a fázisok rácsszerkezetétől és azok kristálytani illeszkedésétől. Az **5.4. fejezetben** ismertetett fény- és elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményei alapján a vizsgált ötvözet olvadákokban kristályosodó  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyületszemcsék sok esetben **oxidfázisokhoz kapcsolódnak**, amelyekkel képesek **köztes fázisoktól mentes határfelületeket kialakítani (50. ábra)**. Ez a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ -re vonatkozóan választ ad a célkitűzésben megfogalmazott **I. számú nyitott** kérdésre. Mindebből arra következtethetünk, hogy a vizsgált oxidfázisok és a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  közötti határfelületi energia kedvez az oxidokon történő heterogén csíráképződésnek és a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  általi oxidfázis-elnyelésnek. Ez alapján a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  és a vizsgált oxidok rácsszerkezete között nagy valószínűséggel valamilyen orientációs kapcsolat áll fenn (**III-as számú nyitott kérdés**). Ennek elvi vizsgálatát az élllesztési modell alkalmazásával végeztem el.

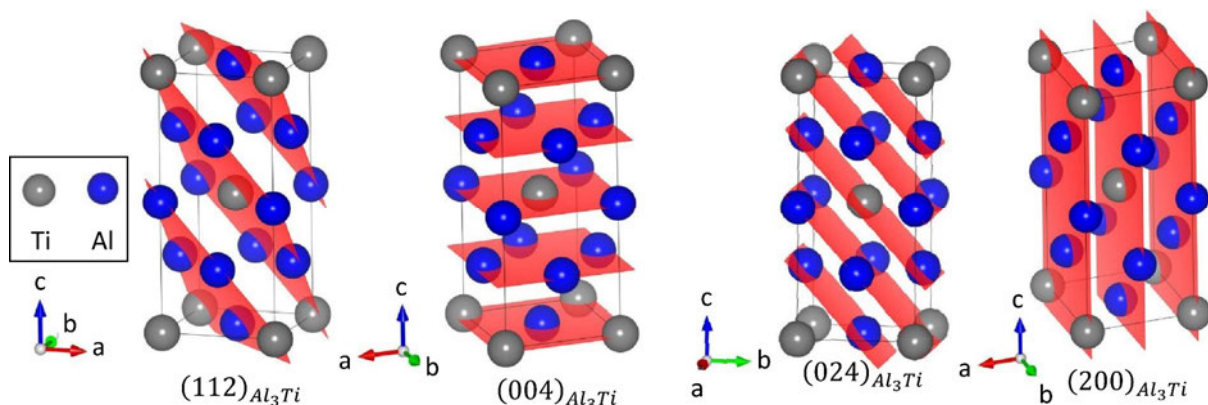
Az elemzés során megvizsgált fázisok kristálytani paramétereit a **6. táblázat** foglalja össze. A számítás során két Ti-tartalmú vegyületfázist vettem figyelembe: a Si-mentes ötvözetekben (és ezáltal az Al-Ti és Al-Ti-B előötvözetekben) előforduló  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -et, illetve az azonos rácsszerkezetű, de az oldott Si miatt eltérő rácsparaméterekkel rendelkező  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ -et. Az oxidfázisok közül a kísérleteim során is előforduló, Mg-tartalmú oxidokat vizsgáltam meg: a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -t és a MgO-ot. Számításaimat  $750^\circ\text{C}$  hőmérsékletre vonatkoztatva végeztem az **A-, O- és H-jelű kísérletek** körülményeihez való illeszkedés céljából, azonban fontos megemlíteni, hogy  $650$  és  $800^\circ\text{C}$  hőmérsékleteken is elvégezve a számításokat kisebb, mint 1% különbséget tapasztaltam a rácssík- és atomtávolság eltérések értékei között, így az összes kísérletre vonatkozó következtetések vonhatók le a számítási eredményekből.



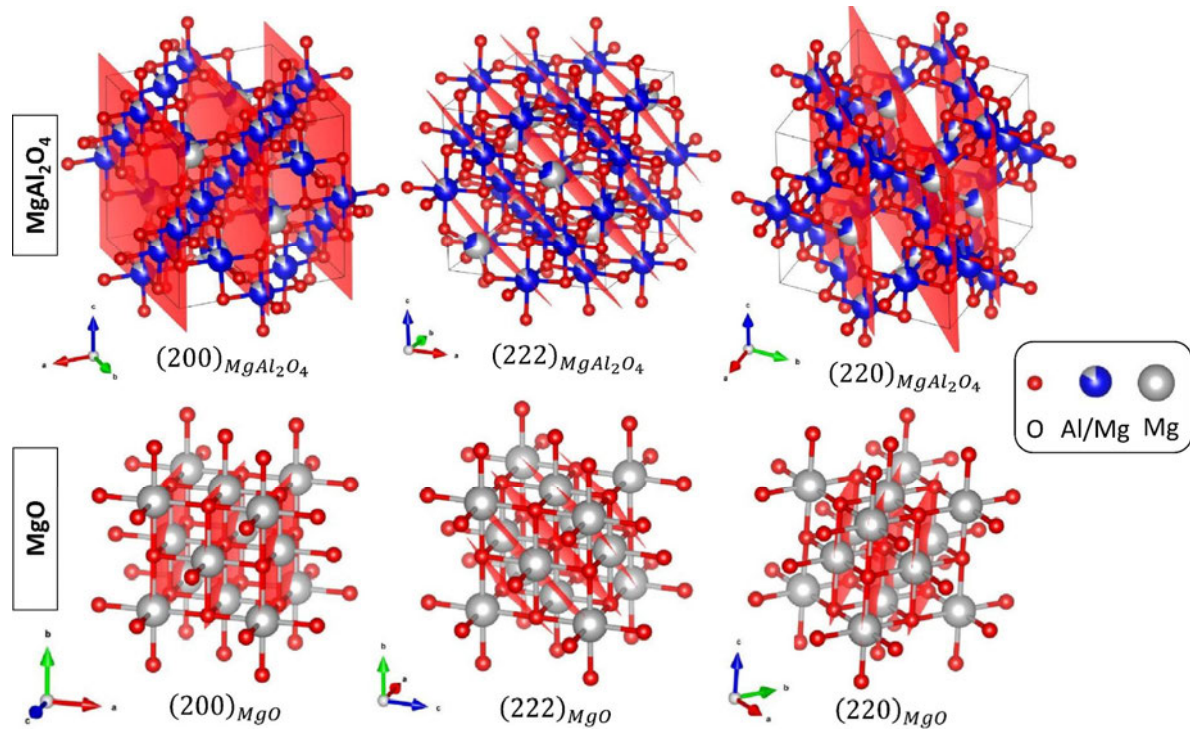
6. táblázat  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  és  $\text{MgO}$  kristálytani adatai [229-233]

Fázis	Térceport jelölés	Pearson jelölés	Kristályrács	Rácsparaméterek				Forrás
				a [nm]	c [nm]	$a_{750\text{ °C}}$ [nm]	$c_{750\text{ °C}}$ [nm]	
$\text{Al}_3\text{Ti}$	I4/mmm	$D0_{22}$	Tetragonális	0,3854	0,8584	0,3882	0,8645	[229, 230]
$(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$	I4/mmm	$D0_{22}$	Tetragonális	0,3750	0,8480	0,3777	0,8540	[230, 231]
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	cF56	Kockarács	0,8084	0,8084	0,8132	0,8132	[232]
$\text{MgO}$	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	cF8	Kockarács	0,4211	0,4211	0,4249	0,4249	[233]

Az orientációs kapcsolatok meghatározásának első lépése a két fázis sűrűn kitöltött kristálysíkjainak és az azokban lévő, sűrűn kitöltött irányok azonosítása a fázisok rácsszerkezete és atompozíciói alapján. A vizsgált fázisok legsűrűbben kitöltött sík- és irányrendszerait a **17. melléklet 17.1. táblázata** foglalja össze. A szakirodalom szerint [132, 234] a  $\text{Al}_3\text{Ti}$  és ezáltal az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  legsűrűbben kitöltött síkjai az  $\{112\}$ ,  $\{004\}$ ,  $\{024\}$  és  $\{200\}$  síkrendszerek tagjai. Ezek közül az  $(112)$ ,  $(004)$ ,  $(024)$  és  $(200)$  síksorozatokat az **51. ábra** szemlélteti az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  elemi cellájában. Az egyes síkokban az atomok elhelyezkedését a **17. melléklet 17M.1-4. ábrái** szemléltetik. A legsűrűbben kitöltött atomsorok az  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 201 \rangle$ ,  $\langle 421 \rangle$  és  $\langle 111 \rangle$  irányrendszerekben helyezkednek el [132].

51. ábra A  $\text{Al}_3\text{Ti}$  atomok által legsűrűbben kitöltött rácssíkjai

Az  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  és  $\text{MgO}$  legsűrűbben kitöltött síkjai a  $\{200\}$ ,  $\{222\}$  és  $\{220\}$  síkrendszerek síkjai, amelyek közül a  $(200)$ ,  $(222)$  és  $(220)$  síksorozatokat az **52. ábra** illusztrálja az  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , valamint a  $\text{MgO}$  elemi cellájában [235, 236]. Az  $\text{MgO}$  és  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  legsűrűbben kitöltött atomsorai az  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  és  $\langle 112 \rangle$  irányrendszerekben helyezkednek el. Az oxid- és alumínid fázisok atomsorainak atomtávolság eltérései ( $f$ ), valamint a rácssík-távolság eltérések ( $f_a$ ) számításához először meg kell adni az atom- és rácssíktávolság értékeket a vizsgált, sűrűn kitöltött atomsorokban és rácssíkokban (**7. és 8. táblázat**). A táblázatokban szereplő értékek egyszerű geometriai összefüggések segítségével számíthatók a rácsparaméterek ismeretében. Az atomtávolság- és rácssík távolság eltérések a **(12)** és **(13) összefüggésekkel** számíthatók.



52. ábra A  $MgAl_2O_4$  és  $MgO$  atomok által legsűrűbben kitöltött rácssíkjai

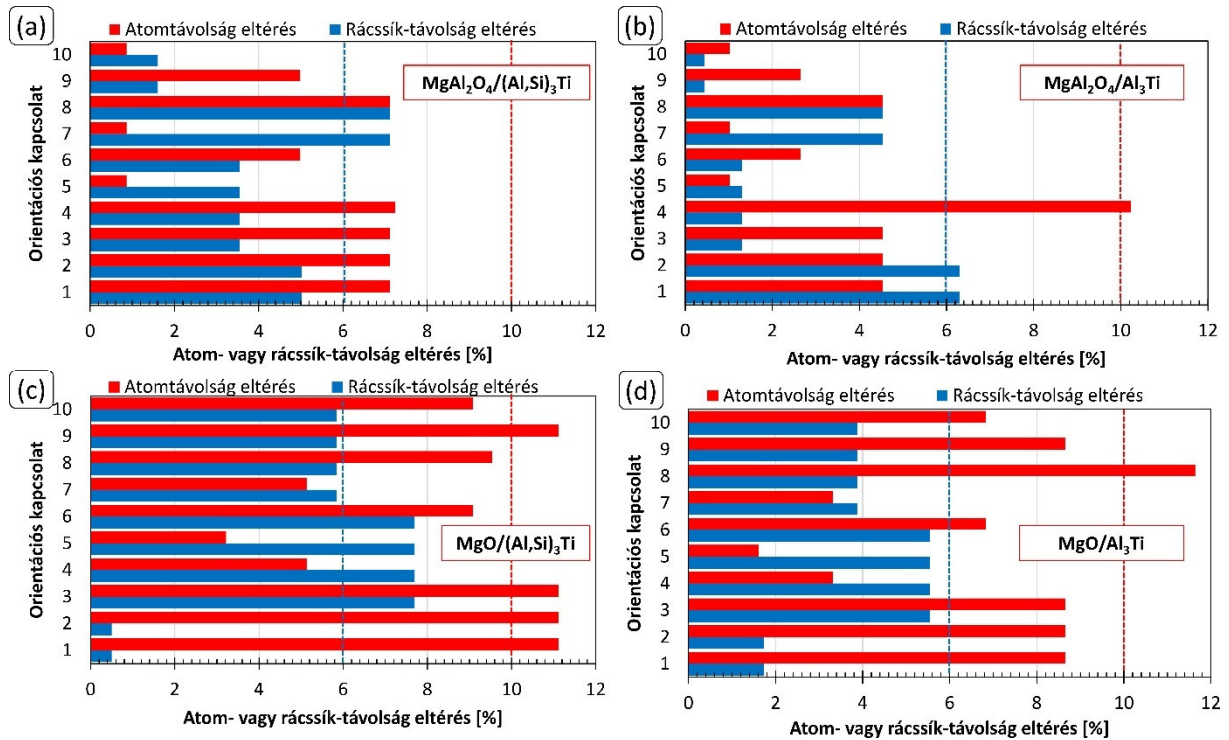
7. táblázat A  $Al_3Ti$  és  $(Al,Si)_3Ti$  rácssík- és atomtávolság értékei a vizsgált síkokban és irányokban

Fázis	d {004} [nm]	d {200} [nm]	d {112} [nm]	d {024} [nm]	r <110> [nm]	r <201> [nm]	r <100> [nm]	r <421> [nm]	r <111> [nm]
$Al_3Ti$	0,2161	0,1941	0,2317	0,1444	0,2745	0,2905	0,3882	0,4848	0,2560
$(Al,Si)_3Ti$	0,2135	0,1888	0,2264	0,1415	0,2671	0,2850	0,3777	0,4732	0,2518

8. táblázat A  $MgAl_2O_4$  és  $MgO$  rácssík- és atomtávolság értékei a vizsgált síkokban és irányokban

Fázis	d {200} [nm]	d {220} [nm]	d {222} [nm]	r <110> [nm]	r <112> [nm]	r <100> [nm]
$MgAl_2O_4$	0,4066	0,2875	0,2348	0,2875	0,4980	0,8132
$MgO$	0,2125	0,1502	0,1227	0,3004	0,2602	0,2125

A vizsgált aluminid és oxidfázisok legsűrűbben kitöltött rácssík és atomsor párosainak rácssík-távolság és atomtávolság eltérés értékeit a 17. melléklet 17M.2-5. táblázatai részletezik. A kapott eredmények alapján, figyelembe véve a 6%-os  $f_d$  és 10%-os  $f_r$  határértékeket, mind a  $MgAl_2O_4$  mind a  $MgO$  esetén 10 potenciális orientációs kapcsolatot azonosítottam, amelyeket a 9. és 10. táblázatok foglalnak össze. Az orientációs kapcsolatokhoz tartozó  $f_d$  és  $f_r$  értékeket az 53. ábrán összesítettem. Fontos kiemelni, hogy a 10 db orientációs kapcsolat között olyanokat is feltüntettem, amelyek vagy csak az  $Al_3Ti$ , vagy pedig csak az  $(Al,Si)_3Ti$  rácspáramétereinek használatakor ad határérték alatti  $f_d$  vagy  $f_r$  értéket. Mivel a határértéktől való eltérés legtöbb esetben csak 1% körüli, és a megadott limitek inkább irányadó jellegűek, mintsem szigorú határértékek [163, 175] az  $MgO$  és a spinell fázisok esetén is érdemes figyelembe venni mind a 10 potenciális orientációs kapcsolatot.



**53. ábra** Az azonosított orientációs kapcsolatokhoz tartozó atomtávolság és rácssík-távolság eltérés értékek a (a)  $MgAl_2O_4/(Al,Si)_3Ti$ , (b)  $MgAl_2O_4/Al_3Ti$ , (c)  $MgO/(Al,Si)_3Ti$  és (d)  $MgO/Al_3Ti$  fázis párosításokra vonatkozóan

**9. táblázat** A  $MgAl_2O_4/Al_3Ti$  (vagy  $(Al,Si)_3Ti$ ) fázisok között azonosított orientációs kapcsolatok

OR	Illeszkedő síkok	Illeszkedő irányok
1	$\{004\}_{Al_3Ti}    \{200\}_{MgAl_2O_4}$	$\langle 110 \rangle_{Al_3Ti}    \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$
2		$\langle 100 \rangle_{Al_3Ti}    \langle 100 \rangle_{MgAl_2O_4}$
3	$\{112\}_{Al_3Ti}    \{222\}_{MgAl_2O_4}$	$\langle 110 \rangle_{Al_3Ti}    \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$
4		$\langle 110 \rangle_{Al_3Ti}    \langle 112 \rangle_{MgAl_2O_4}$
5		$\langle 201 \rangle_{Al_3Ti}    \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$
6		$\langle 421 \rangle_{Al_3Ti}    \langle 112 \rangle_{MgAl_2O_4}$
7	$\{200\}_{Al_3Ti}    \{200\}_{MgAl_2O_4}$	$\langle 201 \rangle_{Al_3Ti}    \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$
8		$\langle 100 \rangle_{Al_3Ti}    \langle 100 \rangle_{MgAl_2O_4}$
9	$\{024\}_{Al_3Ti}    \{220\}_{MgAl_2O_4}$	$\langle 421 \rangle_{Al_3Ti}    \langle 112 \rangle_{MgAl_2O_4}$
10		$\langle 201 \rangle_{Al_3Ti}    \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$

Az **53. (a) és (b) ábra** alapján elviekben több olyan orientációs kapcsolat is kialakulhat a  $MgAl_2O_4$  és az aluminid fázisok között, amely esetén az atomtávolság-eltérés 2% alatti, miközben a rácstávolság eltérés is 4% alatti. Ez olyan mértékű kristályrác illeszkedésnek a jele, ami a heterogén csíráképződés szempontjából rendkívül kedvező. A **9. táblázat** 5-ös orientációs kapcsolata esetén, amennyiben Si-mentes  $Al_3Ti$  illeszkedik a spinell fázishoz,  $f_r$  0,91%, miközben  $f_d$  1,42%. A 10-es OR-ra vonatkozóan  $f_r$  0,91%, míg  $f_d$  0,33%. Összehasonlításképpen az  $Al_3Ti$  és az Al közötti legkedvezőbb OR esetén  $f_r$  0,7%, miközben  $f_d$  1,6% [163]. Ez azért fontos, mert az  $Al_3Ti$  az Al fázis egyik legpotensebb heterogén csíráképző szubsztrátja. Szintén érdemes megemlíteni, hogy Wang és társai [132] kísérletileg

igazolták, hogy az  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  és az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  kristályrácsa között orientációs kapcsolat van, amely esetén E2EM modellel végzett számításai szerint 0,8%  $f_r$ -hez 2,92%  $f_d$  társul. Az elvégzett számítások arra engednek következtetni, hogy az  $\text{Al}_3\text{Ti}$  és  $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$  képes a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -el hasonló, koherens kristálytani illeszkedésű határfelületet kialakítani.

**10. táblázat** A  $\text{MgO}/\text{Al}_3\text{Ti}$  (vagy  $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ ) fázisok között azonosított orientációs kapcsolatok

OR	Illeszkedő síkok	Illeszkedő irányok
1	$\{004\}_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \{200\}_{\text{MgO}}$	$\langle 110 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{MgO}}$
2		$\langle 100 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{MgO}}$
3	$\{112\}_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \{222\}_{\text{MgO}}$	$\langle 110 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{MgO}}$
4		$\langle 201 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{MgO}}$
5		$\langle 111 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 112 \rangle_{\text{MgO}} \text{ (ZZ)}$
6		$\langle 421 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 112 \rangle_{\text{MgO}} \text{ (ZZ)}$
7	$\{024\}_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \{220\}_{\text{MgO}}$	$\langle 201 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{MgO}}$
8		$\langle 201 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 112 \rangle_{\text{MgO}}$
9		$\langle 100 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{MgO}}$
10		$\langle 421 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 112 \rangle_{\text{MgO}}$

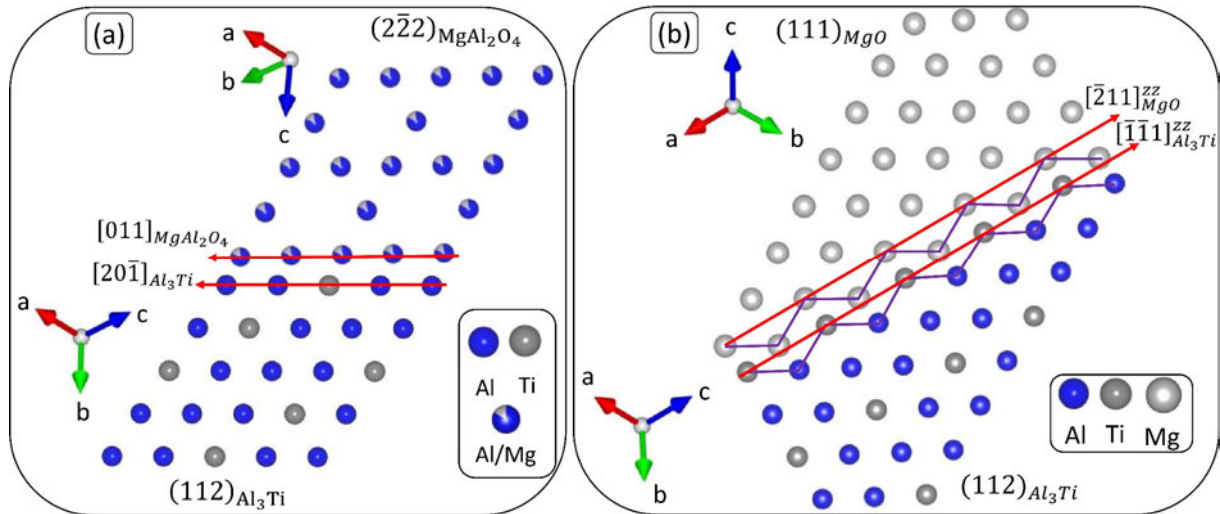
Az **53. (c) és (d) ábra** alapján a  $\text{MgO}$  kristálytani illeszkedése az aluminid fázisokkal a legtöbb OR esetén nem olyan kedvező, mint a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -é. Mégis elmondható, hogy több olyan OR is kialakulhat, amely kedvez a heterogén csíráképződés megvalósulásának.

A heterogén csíráképződés szempontjából fontos figyelembe venni a csíráképző szubsztrát természetes határoló síkjait, ugyanis a csíráképződés ezen síkokon indul meg, a kristályosodó fázis rácssíkjai a legtöbb esetben ezekkel alakít ki orientációs kapcsolatot [237]. *Wang* és társai [57], valamint *Li* és társai [59] TEM-SAED vizsgálatai alapján a folyékony Al ötvözetekben előforduló spinell szemcsék természetes határoló síkjai az  $\{111\}$  síkrendszer síkjai. *Que* és társai [130, 236] eredményei alapján a  $\{222\}$  sík is határoló síkja lehet a spinell szemcséknek, így a **9. táblázatból** összességében a  $\{222\}_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$  síkokat tartalmazó orientációs kapcsolatok gyakori előfordulása a legvalószínűbb. Ezek közül a legkedvezőbb az 5-ös OR, amelyre vonatkozóan az **54. (a) ábra** mutat be egy példát az illeszkedő síkokban lévő atomok elrendeződésére. Az ábrán jól látható, hogy a kicsi atomtávolság-eltérés következtében a kialakuló határfelület koherensnek tekinthető.

A határoló síkok ismeretében egyes OR-ok gyakori előfordulása kizárható, ugyanis a kristályosodó fázis atomjai csak azon atomsorokhoz illeszkedhetnek, amely atomsorokat a határoló sík tartalmaz. A  $\{222\}_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$  síkrendszer síkjai az  $\langle 110 \rangle_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$  és  $\langle 112 \rangle_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$  irányrendszerekbe eső atomsorokat tartalmazzák, így a **9. táblázat** OR-ai közül az  $\langle 100 \rangle_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$  irányokat tartalmazók (2-es és 8-as) a gyakorlatban nagyon kicsi valószínűséggel, vagy egyáltalán nem fordulhatnak elő.

Az Al ötvözet olvadátkorban in-situ képződő  $\text{MgO}$ -ra vonatkozóan legjobb tudomásom szerint nem ismert, hogy mely határolósíkok kialakulása energetikailag a legkedvezőbb. *Fan* és társai [238] szerint a vákuumban kristályosodó  $\text{MgO}$  a  $\{001\}$  síkjaival facettált, azonban amikor az ionrácsú  $\text{MgO}$  folyékony fémmel érintkezik, a fém szabad elektronjai stabilizálhatják az  $\text{MgO}$  poláris  $\{111\}$  síkjait is.

Ezt igazolja, hogy Mg ötvözetekben kísérletileg  $\{111\}$  és  $\{001\}$  síkokkal facettált MgO szemcséket is azonosítottak. Ehhez hasonlóan feltehetőleg az Al ötvözetekben is ezen síkok szolgálnak határoló síkként. Mindezek alapján a **10. táblázatból** az 1-6 OR-ok tekinthetők azoknak, amelyek a gyakorlatban nagyobb valószínűséggel előfordulhatnak és ezek közül az 5-ös rendelkezik a legkedvezőbb  $f_r$  és  $f_d$  értékpárossal. Az **54. (b) ábra** ezen OR fennállására vonatkozóan mutat be egy példát az atomok illeszkedésére. Ebben az esetben is elmondható, hogy a kialakuló határfelület koherens.



**54. ábra** Példák az atomok elrendeződésére a vizsgált fázisok határfelületén az illeszkedő síkokban az **(a)**  $\{112\}_{Al_3Ti} || \{222\}_{MgAl_2O_4} \langle 201 \rangle_{Al_3Ti} || \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$ , valamint az **(b)**  $\{112\}_{Al_3Ti} || \{222\}_{MgO} \langle 111 \rangle_{Al_3Ti} || \langle 112 \rangle_{MgO} (zz)$  orientációs kapcsolatok esetén

Mindezek alapján elmondható, hogy a  $MgAl_2O_4$  és a MgO esetén is **több olyan lehetséges OR állapítható meg**, amely mind a heterogén csíráképződés, mind pedig a szemcseelnyelés szempontjából **kedvező határfelületi energiaviszonyokat tesz lehetővé** az említett oxid- és  $Al_3Ti$  (vagy  $(Al,Si)_3Ti$ ) fázisok között. Ez választ ad a **III-as számú nyitott kérdésre**, valamint magyarázatot ad arra, hogy a kísérletek során miért alakulhatott ki olyan nagy mennyiségben  $(Al,Si)_3Ti$ /oxid határfelület, azaz miért kapcsolódtak az aluminid vegyületszemcsék nagyszámú esetben oxidhártyákhoz és -szemcsékhez.

#### 5.4.6. Az oxidfázisok elnyelésének kritériumai az $(Al,Si)_3Ti$ szemcsék növekedése közben

Az, hogy kristályosodás során egy növekedő IMV fázis elnyel, vagy maga előtt tol egy növekedési irányában lévő másik fázist, leginkább a jelenlévő fázisok határfelületi energiáinak viszonyától, valamint a szilárd/olvadék határfelület (kristályosodási front) mozgási sebességétől függ. Az **Aa, Ab, B, C1 és O mintákban** rendkívül nagy számban találtam olyan  $(Al,Si)_3Ti$  vegyületszemcséket, amelyek belsejében oxidhártya szegmensek foglaltak helyet (**38., 39., 44., 46-48. ábrák**, valamint **16. melléklet 16M.1., 16M.2. és 16M.5. ábra**), ami azt jelenti, hogy a kísérletek során a fáziselnélés kritériumai teljesültek. A fáziselnélés szempontjából előnyös, ha a két fázis közötti határfelületi energia alacsony. Az **5.4.5. fejezetben** ismertetett számítások alapján az  $(Al,Si)_3Ti$  mind a  $MgAl_2O_4$ -lel, mind pedig az MgO-dal képes koherens kristálytani illeszkedésű határfelületet kialakítani, ami kedvez a határfelületi

energia minimalizálásának. Elmondható, hogy az  $(Al,Si)_3Ti$  vegyületkristályok növekedési sebessége a kísérletek során olyan mértékű volt, ami kedvezett az oxidhártya szegmensek elnyelésének. *Mahta* és társai [242] szerint az Al ötvözetekben gyakran előforduló  $\beta-Al_5FeSi$  fázis növekedése közben szintén beépülhetnek a vegyületszemcse belsejébe kettős oxidhárttyák, amelyek a vegyület preferált növekedési irányai miatt kiegyenesednek és hosszirányú repedéseket képeznek a  $\beta-Al_5FeSi$  szemcsékben. Az  $(Al,Si)_3Ti$  fázis esetén hasonló, egyenes oxidhárttya szegmenseket nem találtam, legtöbb esetben a vegyületszemcse alakja a határfelületen követi a hárttyák szabálytalan morfológiáját.

Összefoglalva az **5.4. fejezetben** bemutatott **kísérleti és számítási eredményeket**, a következő **tézis értékű megállapítást** teszem (**1. tézis**): az  $Al-7\%Si-0,7\%Mg-0,5\%Cu-X\%Ti$  (ahol  $0,3 \leq X \leq 0,5$ ) ötvözet olvadékban a  $(Al,Si)_3Ti$  primér fázis kristályosodása során a fémbe lévő kettős oxidhárttyákhoz és a felületi oxidhárttya olvadékkal érintkező oldalához  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék kapcsolódnak. Ennek oka, a  $(Al,Si)_3Ti$  kristályok  $MgAl_2O_4$  és/vagy  $MgO$  oxidfázisokon történő heterogén nukleációja, és/vagy a  $(Al,Si)_3Ti$  kristályok növekedése közben bekövetkező részleges vagy teljes oxidfázis-elnyelés. Az élllesztési modell segítségével végzett kristálytani számítások alapján a  $(Al,Si)_3Ti$  kristályok  $MgAl_2O_4$  és/vagy  $MgO$  oxidfázisokon történő heterogén nukleációja, valamint a  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék általi oxidfázis elnyelés azért valósulhat meg, mert a  $(Al,Si)_3Ti$  kristályok képesek kristálytanilag koherens határfelületet kialakítani a  $MgAl_2O_4$  és  $MgO$  oxidfázisokkal.

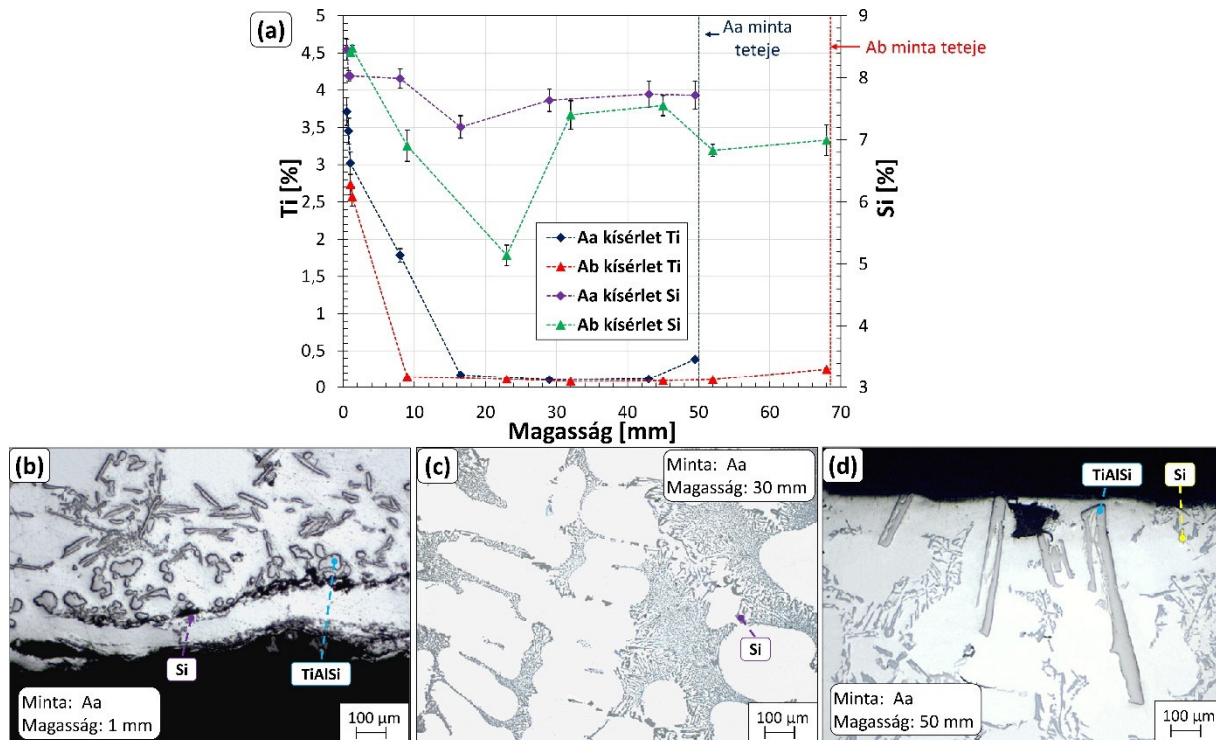
A bemutatott vizsgálati és számítási eredmények tisztázzák a célkitűzésben (**3. fejezet**) bemutatott **I., II. és III. számú nyitott kérdéseket**.

### 5.5. A Ti-tartalmú vegyületszemcsék hatása az ötvözet összetételi homogenitására

A tégelyben kristályosodott ötvözetminták keresztmetszeti felületén végrehajtott GDOES mérések eredményei alapján a minták aljától mért távolságtól függően jelentős mértékű különbségek voltak kimutathatók a próbadarabok Ti-, Si- valamint a **B-kísérlet** esetén a B-tartalmában. Az **55. (a) ábra** az **Aa** és **Ab mintákra** vonatkozóan ismerteti a mért Ti- és Si-koncentráció értékeket a magasság függvényében. Az **55. (b-d) ábrarészek** az **Aa mintáról** mutatnak be reprezentatív szövetszerkezeti felvételeket. Az **Aa minta** magassága jelentősen kisebb, ami annak köszönhető, hogy az **Aa kísérlet** során a **4.1. alfejezetben** leírt módon több sikertelen termikus analízis próbaöntés is volt, ami miatt kb. 700 g-mal csökkent az olvadék mennyisége.

A Ti-tartalom tekintetében nagymértékű növekedés figyelhető meg mindkét darab aljához közelítve, közvetlenül a minták alsó felületein 3,71% (**Aa kísérlet**) és 2,74% (**Ab kísérlet**) maximális átlagos értékeket állapítottam meg. Ahogy az az **55. (c) ábrán** látszik, a minták aljában nagymennyiségű  $TiAlSi$  vegyületet találtam, amelyek a sűrűségkülönbség miatt ülepedtek le az olvadék aljára a kísérletek során. A viszonylag nagy különbség az **Aa** és **Ab minta** maximális Ti-tartalma között magyarázható a két minta közötti magasságkülönbséggel; az **Ab minta** nagyobb magassága miatt előfordulhatott, hogy ugyanannyi idő alatt az alsó térfogatban kevésbé koncentráálódtak a  $TiAlSi$  vegyületek. Emellett az **Ab kísérlet** során a folyékony fém Ti-ötvöztés utáni Ti-tartalma 0,05%-kal kisebb volt, mint az **Aa kísérlet**

esetén, illetve lehetséges, hogy az **Ab kísérlet** esetén az olvadék nagyobb mennyiségben tartalmazott kettős oxidhátyákat, ami szintén lassíthatta az ülepedési folyamatot.

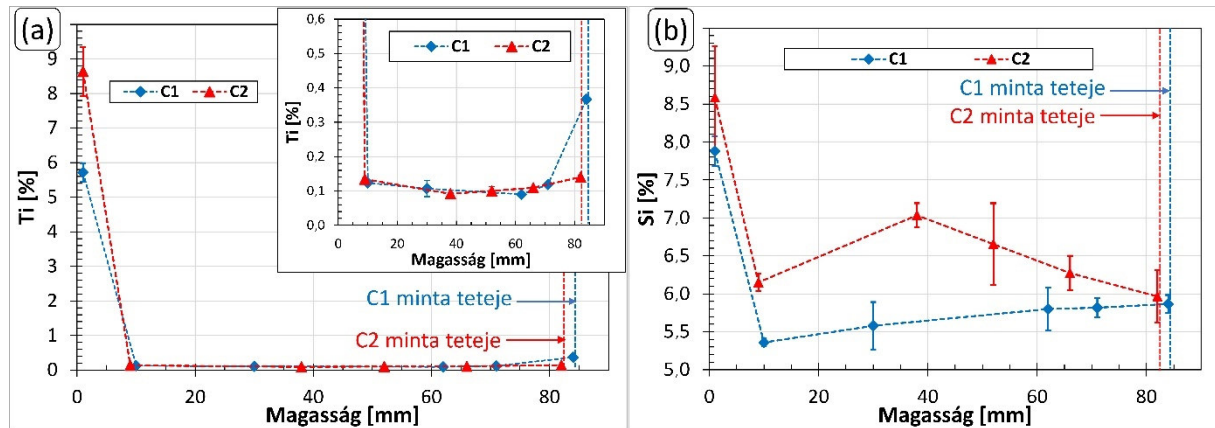


**55. ábra** (a) Ti- és Si-tartalom változása a magasság függvényében, (b-d) az Aa kísérlethez tartozó minta szövetszerkezeti felvételei különböző magasságokban

Ahogy az az **55. ábrán** is látható, a minták alsó régióiban a Si-koncentráció is jelentősen megnövekedett, ami a TiAlSi vegyületek ülepedésének tudható be. Érdekes módon a leülepedett alsó réteg fölötti térfogatrészben lokálisan lecsökkent az ötvözet Si-tartalma, ami arra utal, hogy ezen régióból a TiAlSi vegyületszemcsék nagyobb mennyiségű Si-ot vettek fel, legnagyobb valószínűséggel az  $\text{Olv} + (\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti} \rightarrow \tau_2 + \alpha - \text{Al}$  reakció eredményeként.

A minták középső térfogataiban a Ti-tartalom 0,10% körüli értékre csökkent, amely esetén nem várható további Ti-tartalmú vegyületek képződése [96]. Emiatt, illetve a TiAlSi szemcsék ülepedése miatt, az ezen területről készített felvételen (**55. (c) ábra**) nem láthatók TiAlSi szemcsék. A darabok felső felületének közelében, közvetlenül a felületi oxidhátya alatt, mindkét mintában kialakult egy Ti-ban gazdagabb zóna, ami az **55. (d) ábra** alapján az ott jelenlévő nagyobb méretű, többnyire lemezes morfológiával rendelkező Ti-tartalmú vegyületek jelenlétének köszönhető. Az **5.4.1. fejezetben** bemutatott fénymikroszkópos és  $\mu$ -CT vizsgálatok eredményei alapján a felületközeleli vegyületszemcsék a felületi, vagy a felületről bekeveredett oxidhátyákhoz kapcsolódnak. Egyes esetekben a vegyületfázisok nagymennyiségű levegőt magukba záró kettős hátyák felületével érintkeznek. **Mindezek alapján a felületközeleli Ti-tartalmú vegyületek azért nem ülepedtek le a kísérlet során, mert vagy az olvadék felületi oxidhátyájához vagy olyan bifilmekhez kapcsolódtak, amelyek bezárt levegőtartalma többlet felhajtóerőt szolgáltatott az összekapcsolódó fázisoknak.**

A **C1** és **C2** minták GDOES-vizsgálat segítségével meghatározott Ti- és Si-tartalmának mintamagasság szerinti változását az **56. ábra** mutatja be. Mind a Ti- és mind a Si-tartalom tekintetében elmondható, hogy a minták alján jelentős mértékű a Ti- és Si-dúsulás, ami a leülepedett TiAlSi szemcsék következménye. A **C2 minta** esetén jóval nagyobb a darab alsó felületén mért Ti- és Si-tartalom, ami annak a következménye, hogy ebben a mintában a leülepedett szemcsék tömörebb ülepedett réteget képeztek (lásd **34. (c)** és **58. (b) ábra**).

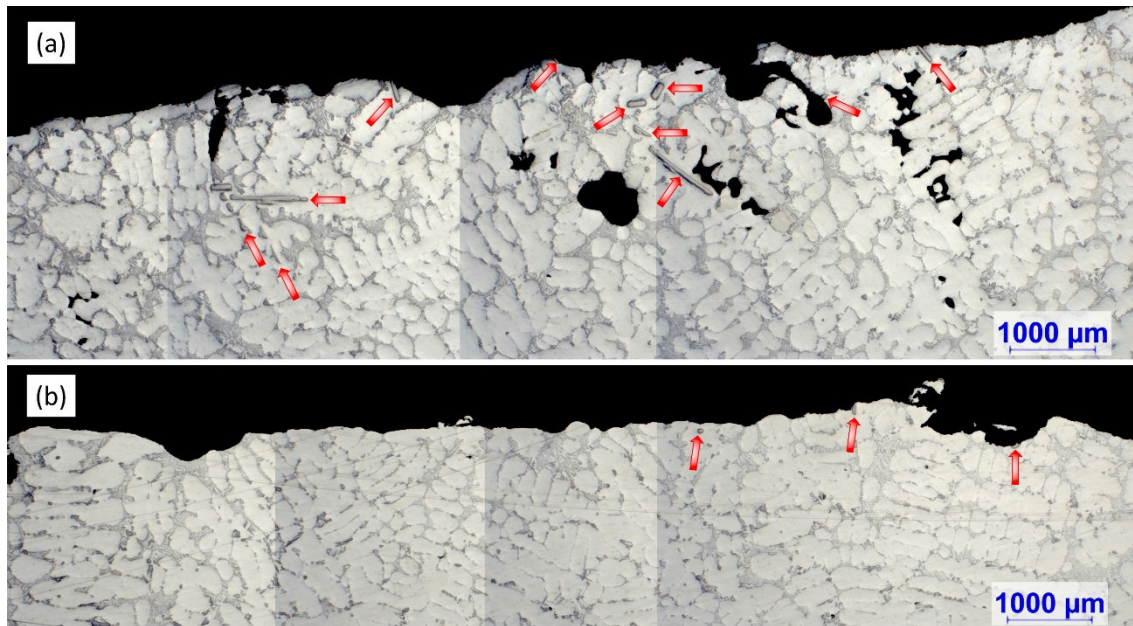


**56. ábra (a)** A Ti- és **(b)** Si-koncentráció változása a **C1** és **C2** mintákban a magasság függvényében

Mindkét mintában kialakult a leülepedett vegyületekben gazdag réteg felett egy Si-ban szegényebb régió (**56. (b) ábra**), ami arra utal, hogy a leülepedett szemcsék jelentős mennyiségű oldott Si-ot vettek fel, legnagyobb valószínűséggel az  $\text{Olv} + (\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti} \rightarrow \alpha - \text{Al} + \tau_2$  reakció eredményeként. A minták teteje felé haladva a **C1 minta** esetén fokozatosan nő a Si-tartalom, míg a **C2 minta** középső részében egy 7%-os maximum után fokozatosan csökken a Si-tartalom.

A Ti-tartalom szempontjából egy nagyon fontos különbség látható a két minta között (**56. (a) ábra**): a felső felületen végrehajtott mérés a **C1 minta** esetén jelentős mértékű Ti-dúsulást jelez. A 0,37% Ti-tartalom alapján az **Aa** és **Ab kísérletekhez** hasonlóan itt is kialakult egy TiAlSi vegyületekben gazdagabb felületközeli zóna (**57. (a) ábra**), ami azzal magyarázható, hogy **az olvadék felületi oxidhártyáján heterogén csíráképződő, valamint a növekedésük közben hártaszegmenseket elnyelő TiAlSi vegyületek a kísérlet során nem tudtak leülepedni**. A **C2 minta** felületközeli Ti-tartalma jelentősen kisebb (0,14%), ami azzal magyarázható, hogy ebben az esetben az olvadék hőtartása közben TiAlSi-vegyületszemcsék heterogén csíráképződése a felületi oxidhártyán nem valósult meg. A fénymikroszkópos vizsgálatok alapján (**57. (b) ábra**) a **C2 minta** felületközeli részében csak elszórva található TiAlSi vegyületszemcsék, amelyek mérete jóval kisebb, mint az előtörtézetben lévő  $\text{Al}_3\text{Ti}$  és a **C2 minta** ülepedett rétegében lévő TiAlSi szemcsék. Ezen kisebb szemcsék legnagyobb valószínűséggel a kísérlet végén a 690 °C öntési hőmérsékletről történő hűlés közben kristályosodtak az olvadék Ti-oldó képességének csökkenése miatt. Mindezek alapján a felületközeli Ti- és Si-dúsulást nem az  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  vegyületszemcsék felületi oxidhártyára történő feltapadása vagy beakadása okozza, hanem a korábban említett heterogén csíráképződési és fázis elnyelési folyamatok.



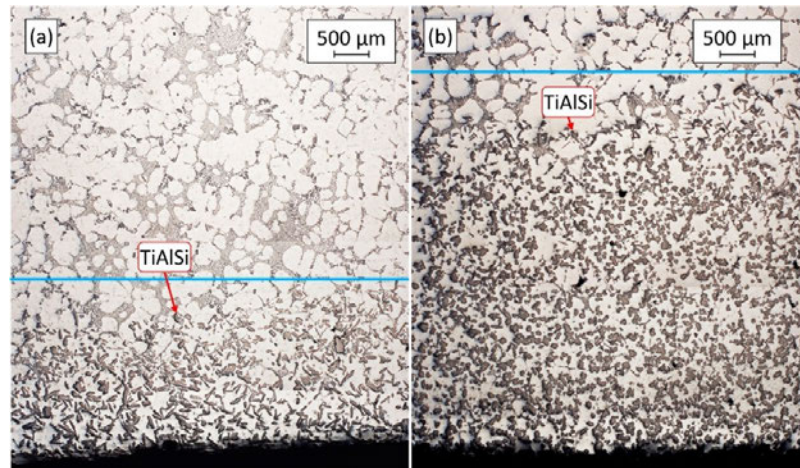


57. ábra (a) C1 és (b) C2 minták felületközeli részének 12,5x nagyítással készült fénymikroszkópos felvételei, piros nyilakkal jelölve a jelenlévő TiAlSi szemcséket

Fontosnak tartom megjegyezni, hogy habár a szilárd C1, valamint Aa és Ab mintákban a felső felület közelében a felületi oxidhártáéhoz kapcsolódó TiAlSi vegyületszemcsék miatt a Ti-koncentráció egy lokális maximumot mutat (55. és 56. ábra), a mért Ti-tartalmak az Aa és Ab esetén kisebbek (0,39% és 0,25%), a C1 mintában pedig csak kismértékben nagyobb (0,37%), mint az ötvözés során beállítani kívánt Ti-koncentrációk (0,5% az A kísérleteknél és 0,3% C1 esetén). Ez annak tudható be, hogy az  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék kristályosodásának kezdetekor (Aa, Ab és C1 kísérleteknél) az olvadék átlagos Ti-tartalmának megfelelő koncentráció volt jellemző az olvadék egészére (és a felületközeli olvadékrészre is), ugyanis az oldó túlhevítés következményeként a folyékony fém összetétele homogén eloszlású volt. Később azonban a felületi oxidhártáéhoz nem kapcsolódó  $(Al,Si)_3Ti$  kristályok megkezdték az ülepedésüket, ami kisebb Ti-koncentrációt eredményezett a felületközeli,  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsékben gazdag réteg alatt, miközben a felületközeli réteg az eredeti koncentrációját lokálisan meg tudta őrizni. A szilárd mintákban az átlagos kémiai összetételhez képesti eltéréseket az okozhatja, hogy a GDOES méréshez a felső mintafelületről egy kb. 0,5 mm-es vastagságú réteget le kellett munkálni, ami TiAlSi vegyületeket is eltávolíthatott a felső mintarészből, így kisebb Ti-koncentrációt eredményezve. Emellett az RPT minták vétele közben a felületi hártáán gyűrődések alakultak ki, ami lokálisan megnövelheti egyes helyeken a Ti-tartalmú szemcsék mennyiségét, kismértékben megnövelve a Ti-tartalmat (pl. C1 minta).

Az 58. ábra a C1 és C2 mintákban kialakult, leülepedett TiAlSi szemcsékben gazdag térfogatrészek fénymikroszkópos felvételeit mutatja be, kék vonallal jelölve azt a magasságot, amely fölött már nem találtam TiAlSi vegyületfázist. A C1 mintában a leülepedett réteg átlagos vastagsága  $2251,2 \pm 292,2$   $\mu\text{m}$ , míg a C2-ben  $4881,8 \pm 373,3$   $\mu\text{m}$  volt. Az 58. ábrán jól látható, hogy C2 mintában jóval nagyobb vastagságú vegyületréteg alakult ki, mint a C1 minta esetén, ami arra utal, hogy a C2 kísérlet során

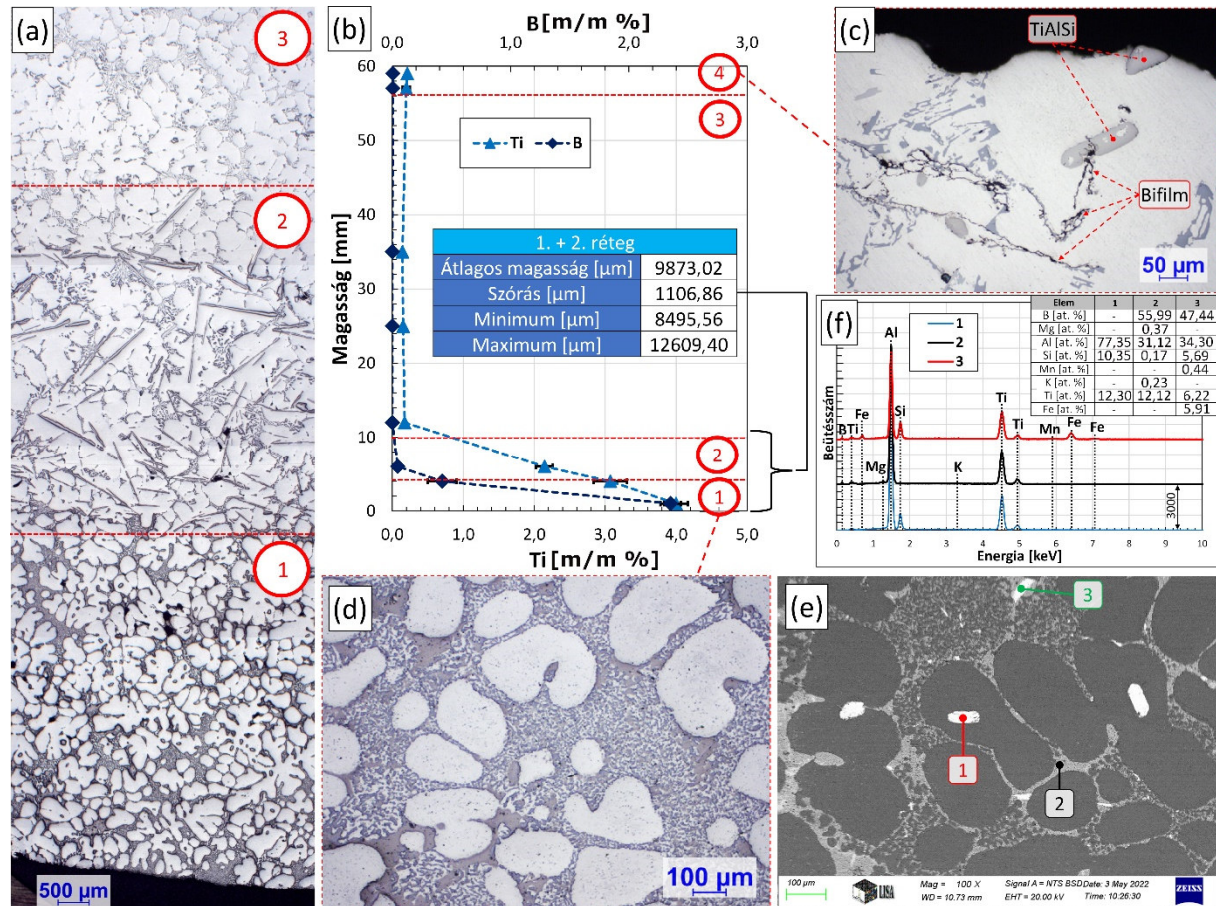
több TiAlSi szemcse ülepedett le az olvadék alsó térfogatába. Ez annak tudható be, hogy a **C1 kísérlet** esetén a felületi oxidhártyához, vagy nagyobb mennyiségű bezárt gázt tartalmazó bifilmekhez kapcsolódó vegyületszemcsék nem tudtak leülepedni a kísérlet során. Mivel a **C2 kísérlet** esetén a vegyületszemcsék -heterogén csíráképződésből és fáziselnyelésből adódó- oxidhártyákhoz kapcsolódása elhanyagolható mértékű volt, a TiAlSi szemcsék ülepedése gyorsabban megvalósulhatott. Emellett a lemezes morfológiával rendelkező szemcsék alakjukból adódóan lassabban ülepednek, mint a **C2 mintában** lévő blokkszerű TiAlSi vegyületek.



**58. ábra (a) C1 és (b) C2 mintában** kialakult, leülepedett vegyületszemcsékben gazdag térfogatrészek fénymikroszkóppal 12,5x nagyítással készült felvétele

Az **59. ábra a B minta** különböző térfogatrészeinek szövetszerkezetéről készült fénymikroszkópos és SEM felvételeket (**59. (a, c-e) ábra**), a különböző mintamagasságokban mért Ti- és B-koncentrációkat (**59. (b) ábra**), valamint a jelölt pontokban végzett EDS elemanalízis eredményeit (**59. (f) ábra**) foglalja össze. A **B kísérlet** során szintén kialakult egy leülepedett vegyületszemcsékben gazdagabb térfogatrész (**59. (a) ábra**). Ez azonban a többi kísérletnél vizsgáltakhoz képest egy jóval vastagabb leülepedett réteg (egyes részeken, több mint 1 cm vastagsággal), amely mikroszerkezete a magasság függvényében ugrásszerűen változik. A szövetszerkezeti jellemzők és a mért Ti-, valamint B-tartalmak alapján ez a leülepedett réteg két külön zónára osztható fel: egy alsó, Ti-ban és B-ban gazdagabb zóna (**1-es zóna**), amely nagymennyiségű,  $TiB_2$  szemcsét (**59. (e, f) ábra 2-es pont**) tartalmaz a dendritközi régiókban, és egy leülepedett TiAlSi vegyületszemcsékben gazdag zóna (**2-es zóna**). Fontos megjegyezni, hogy az EDS elemanalízis nem alkalmas a B-tartalom pontos meghatározására, azonban arra alkalmas, hogy nagyobb mennyiségű B jelenlétét jelezze egy adott mérési helyen [239].

Az **1-es zónában** lévő Ti- és B-tartalmú szemcsék az adagolt Al-5Ti-1B előötvözetből származó  $TiB_2$  szemcsék, amelyek már az ötvözést követő, 800 °C-on való hűntartás közben megkezdtek az ülepedést az olvadékban. Érdekes módon az **1-es zónán** belül az eutektikus Si szemcsék jelentősen finomodtak (**59. (d) ábra**), ami Schaffer és társai [220], valamint Grab és Arnberg [216] szerint annak tudható be, hogy nagy mennyiségben a  $TiB_2$  szemcsék akadályozzák a Si növekedését az Al-Si



59. ábra (a) A B minta leülepedett vegyületszemcsékben gazdag térfogatrésze, jelölve a jelentősen eltérő szövetszerkezettel rendelkező zónákat (b) a Ti- és B-tartalom változása a mintamagasság függvényében, (c) felső mintatérfogat (4-es zóna), (d) leülepedett  $TiB_2$  szemcsékben gazdag mintatérfogat (1-es zóna) fénymikroszkópos és (e) SEM felvétele, valamint (f) a jelölt pontokban végzett EDS analízis eredményei

eutektikum kristályosodása során. Az **1-es zónában** viszonylag kisméretű, vastartalmú intermetallikus vegyületek is találhatóak (pl. 59. (e, f) ábra, 3-as pont), amelyek kis mérete azzal magyarázható, hogy a  $TiB_2$  szemcsék egyes vastartalmú intermetallikus vegyületek preferált heterogén csíráképző szubsztrátjai lehetnek, emellett a vegyületszemcsék növekedését akadályozhatják [240, 241].

A **2-es zóna** lemezes morfológiával rendelkező  $TiAlSi$  vegyületszemcsékben gazdag; a jelentősen alacsonyabb B-tartalom alapján ebben a régióban jelentősebb mennyiségben nem található  $TiB_2$  szemcsék. Az **1-es zónában** szintén előfordulnak  $TiAlSi$  vegyületszemcsék (59. (e, f) ábra 1-es pont), ezek azonban nem a dendritközi régiókban, hanem a dendritek belsejében találhatóak, ami arra utal, hogy ezen szemcsék heterogén csíráképzői lehettek az  $\alpha-Al$  fázisnak, vagy pedig a dendritek növekedésük közben elnyelték ezen szemcséket. Szintén lényeges különbség, hogy ebben a zónában a  $TiAlSi$  szemcsék poliédres blokk alakban vannak jelen, ami arra utal, hogy az előtvozet adagolását követően egyes  $Al_3Ti$  szemcsék nem oldódtak, hanem alakjukat bizonyos mértékben megőrizve, a  $TiB_2$  szemcsékkel együtt leülepedtek az olvadék aljára. A **2-es zónában** lévő lemezes  $TiAlSi$  vegyületek az

olvadékhőmérséklet 800 °C-ról 690 °C-ra történő csökkentése közben kristályosodtak, így ülepedésüket csak később kezdhették meg, mint a  $TiB_2$  és a nem oldódott  $Al_3Ti$  szemcsék; ezzel magyarázható, hogy a nagyobb mintamagasságban lévő **2-es zónában** található a lemezes morfológiájú  $TiAlSi$  szemcsék. A mintadarab középső (**3-as zóna**, kb. 13 és 56 mm közötti) területein elhanyagolhatóan kevés  $TiAlSi$  vegyület volt jelen. A mért Ti-tartalom ebben a régióban 0,15%, míg a B-tartalom kimutathatósági határ (20 ppm) alatti volt, tehát ebben a zónában sem  $TiAlSi$ , sem pedig  $TiB_2$  szemcsék nem találhatók jelentősebb mennyiségben.

A darabok felső felületének közelében (**4-es zóna**), közvetlenül a felületi oxidhártya alatt, kialakult egy Ti-ban gazdagabb zóna (0,21% Ti), ami az ott jelenlévő nagyobb méretű Ti-tartalmú vegyületeknek köszönhető (**59. (c) ábra**). A fénymikroszkópos vizsgálatok alapján a felületközeli vegyületszemcsék a felületi, vagy a felületről bekeveredett oxidhárttyákhoz kapcsolódnak. Ez alapján a felületközeli Ti-tartalmú vegyületek azért nem ülepedtek le a kísérlet során, mert az olvadék felületi oxidhárttyájához kapcsolódtak. Az is lehetséges, hogy a vegyületszemcsék olyan bifilmekhez kapcsolódtak, amelyek bezárt levegőtartalma többlet felhajtóerőt szolgáltatott az összekapcsolódó fázisoknak, azonban ilyen bifilmeket a mikroszerkezet vizsgálata során nem találtam. Érdekes módon a GDOES vizsgálat a **4-es zónában** nem jelzett nagyobb B-tartalmat, azonban ettől függetlenül jelentős mennyiségű  $TiB_2$  szemcsét találtam a felületközeli régióban is. Ez azzal magyarázható, hogy a mikroszkópos vizsgálatok alapján a  $TiB_2$  szemcsék térbeli eloszlása inhomogén volt a minta felületközeli térfogatában. Ettől függetlenül elmondható, hogy a **B mintában a felületközeli Ti-dúsulást nem csupán a felületi oxidhárttyához és felületközeli bifilmekhez kapcsolódó  $TiAlSi$  vegyületszemcsék, hanem az oxidfázisokhoz kapcsolódó, azok mentén agglomerálódó  $TiB_2$  szemcsék is okozták.**

A  $TiB_2$  szemcsék felületi oxidhárttya mentén történő agglomerációja gyakorlati szempontból is fontos jelenségnek tekinthető, ugyanis az iparilag alkalmazott **szemcsefinomító előötvözetek** nagy része  $TiB_2$  szemcsék segítségével fejt ki hatását, így ezek **hatékonysága nagymértékben függhet az oxidhárttyák által „megkötött” és a leülepedett  $TiB_2$  szemcsék mennyiségétől.** Ez alapján elképzelhető, hogy az oxidzárványok mennyisége hatással van a  $TiB_2$ -tartalmú szemcsefinomító adalékok hatékonyságára. Emellett ipari termelésben is előfordulhat a **B kísérlet** esetén tapasztalt jelenség: a szabadon ülepedni tudó  $TiB_2$  szemcsék a hűtő kemencékben lévő olvadék alsó térfogatában koncentrálnak, míg a szemcsék egy része a felületi oxidhárttyához kapcsolódva az olvadékfelszín közelében helyezkedik el. Ilyen esetben az öntvény szemcseméretét nagyban befolyásolhatja, hogy az öntés közben a felületi oxidhárttyából és ahhoz kapcsolódóan a  $TiB_2$  szemcsékből mennyi kerül az öntvény belsejébe.

Végül a lokális Ti- és Si-koncentrációk ismeretében, ahogy azt az **5.2. alfejezetben** felvettem, a  $\tau_2$  **fázis képződéséhez kapcsolódóan tézis értékű megállapítást lehet tenni (2. tézis)**, mivel az **Aa, Ab, B, C1 és C2 mintákban** az összes olyan mintavételezési helyen, ahol  $TiAlSi$  szemcsék voltak jelen, kimutatható volt  $\tau_2$  fázis jelenléte: Az Al-7%Si-0,7%Mg-0,5%Cu ötvözet olvadék Ti-tartalmát Al-10%Ti előötvözettel 0,3%/0,5%-ra, vagy Al-5%Ti-1%B előötvözettel 0,5%-ra növelve, kristályosodás során  $\tau_2$ -fázis  $(Ti(Al_xSi_{1-x})_2)$ , ahol  $0,15 \leq x \leq 0,30$ ) képződik a priméren kristályosodó  $(Al,Si)_3Ti$

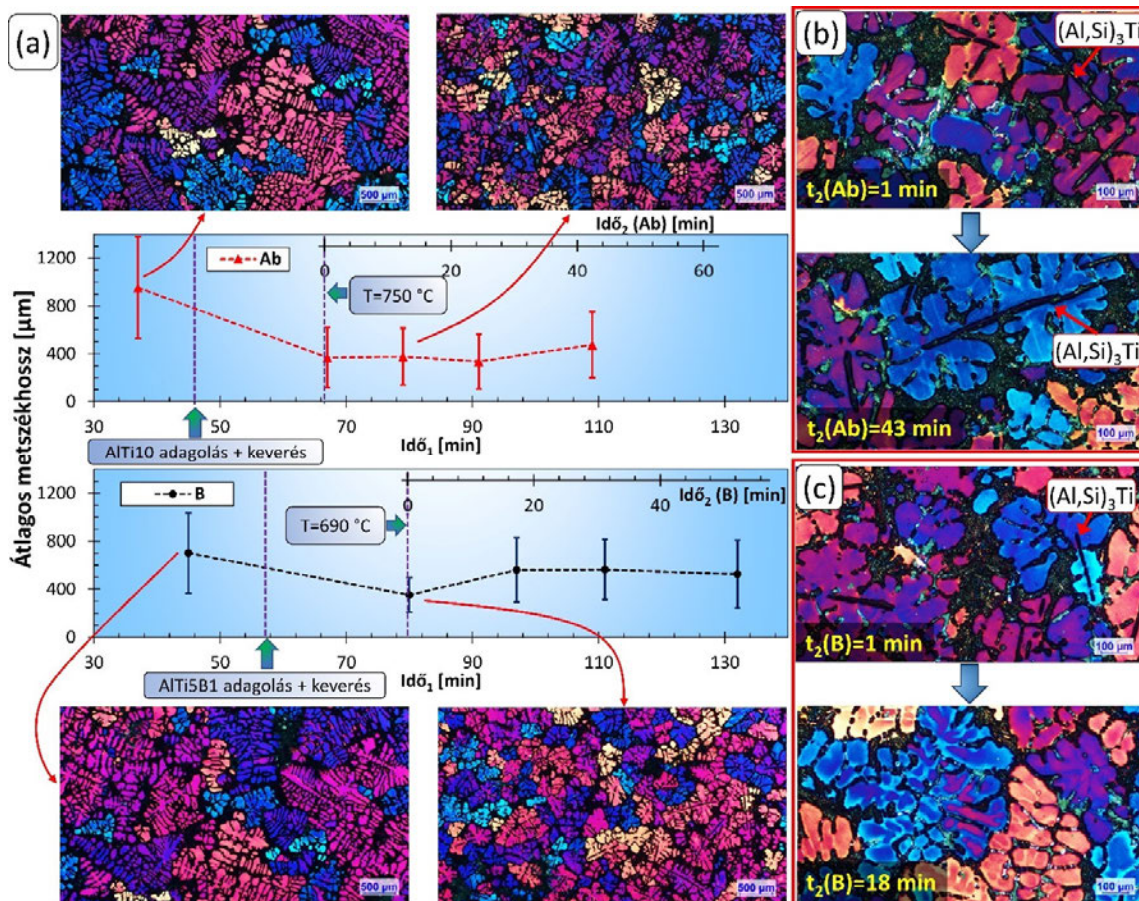
vegyületszemcsék  $\text{Olv} + (\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti} \rightarrow \tau_2 + \alpha - \text{Al}$  peritektikus reakción keresztül megvalósuló részleges vagy teljes mértékű átalakulása révén. Ennek feltétele a fém lassú lehülése (750 és 620 °C között 1,8 °C/perc, 600 és 580 °C között 0,9 °C/perc, 500 és 400 °C között 1,2 °C/perc lehülési sebesség) és 0,25-3,72% közötti lokális Ti- és 7,2-8,5% közötti lokális Si-koncentrációjú,  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  vegyületszemcsékben gazdag zónák kialakulása a fémekben. Ez 0,25-3,72% közötti lokális Ti- és 7,2-8,5% közötti lokális Si-koncentrációra vonatkozóan igazolja *Li* és társai [107] termodinamikai számításokon alapuló feltételezését, miszerint egyensúlyi lehülési viszonyok mellett  $\tau_2$  fázis képződhet az  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  átalakulása révén 1,5-10,3% Si-t tartalmazó Al-Si-Ti ötvözetek esetén.

### 5.6. Az $\alpha$ -Al szemcseméretének változása a kísérletek során

Mivel az  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  és a  $\text{TiB}_2$  (oldott Ti jelenlétében) potens heterogén csíráképzői az  $\alpha$ -Al fázisnak, ezért ha megfelelő mennyiségben és méret-eloszlásban vannak jelen az olvadékban jelentős mértékű szemcsefinomító hatást képesek kifejteni [91]. Mivel ez befolyásolhatja az RPT minták porozitás-vizsgálatának eredményeit, fontos volt az  $\alpha$ -Al szemcseméretének jellemzése. A szemcseméret meghatározásához az **Ab**, **B**, **C1**, **C2-kísérletek** során vett RPT minták közül az előötvözet hozzáadása előtti utolsó, valamint az ötvözést követően vett 1., 3., 5. és az **Ab** és **B** esetben a 8. mintákat is felhasználtam. A 0,5% tervezett Ti-tartalmú **Ab** és **B kísérletek** darabjainak szemcseméret-változását a **60. (a) ábra** mutatja be, az ábrán idő<sub>1</sub> a teljes kísérlet időtartamára vonatkozó, míg idő<sub>2</sub> az ötvözés utáni időt mutatja attól az időpillanattól kezdve, hogy az olvadékhőmérséklet elérte az öntési hőmérsékletet.

Az **Ab** esetén az elvégzett előötvözet adagolás jelentős mértékű szemcsefinomító hatással járt, azonban az öntési hőmérséklet elérését követő ülepitési szakaszban viszonylag állandó maradt az átlagos metszékhossz. A színes maratott szövetszerkezeti felvételeken (**60. (b) ábra**) jól látható, hogy ötvözést követően az  $\alpha$ -Al szemcsék központjaiban több esetben is lemezes morfológiájú  $\text{TiAlSi}$  szemcsék vannak, amelyek az RPT minták keresztmetszetén végrehajtott SEM-EDS mérések alapján  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  szemcsék (**31. (a) ábra**). Az  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  szemcsék jó heterogén csíráképzői az  $\alpha$ -Al fázisnak [91], így legnagyobb valószínűséggel jelenlétük okozta az  $\alpha$ -Al szemcsefinomodását. Érdekes módon  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  szemcsék az összes, ötvözést követően vett mintában jelen voltak az **Ab kísérlet** esetén. Ennek oka, hogy a 750 °C hőmérsékleten való hűntartásnál jelentősebb mennyiségű oldott Ti van jelen az olvadékban (az Al-Ti kétalkotós, egyensúlyi fázisdiagram szerint 0,34% [93]), ami a minták dermedése során újabb  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  szemcsék kristályosodásához és ezáltal szemcsefinomításhoz vezet.

A **B kísérlet** ötvözés utáni mintái közül egyedül az elsőben találtam  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  lemezeket (**60. (c) ábra**) és ezen próbatest rendelkezett a legkisebb átlagos metszékhossz értékkel is. Ezek alapján az  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  vegyületszemcsék meghatározó hányadának ülepedése viszonylag hamar, 10 perces időintervallumon belül megvalósult és ebben az esetben, a 690 °C-os hűntartási hőmérsékletnek köszönhetően, új  $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$  szemcsék kristályosodása jelentősebb mértékben nem ment végbe a minták dermedése során. Az ötvözés utáni harmadik minta esetén a szemcseméret jelentősen megnőtt, 560  $\mu\text{m}$  körüli átlagos metszékhosszal, amely érték a kísérlet végéig jelentősebben már nem változott. Ez azzal

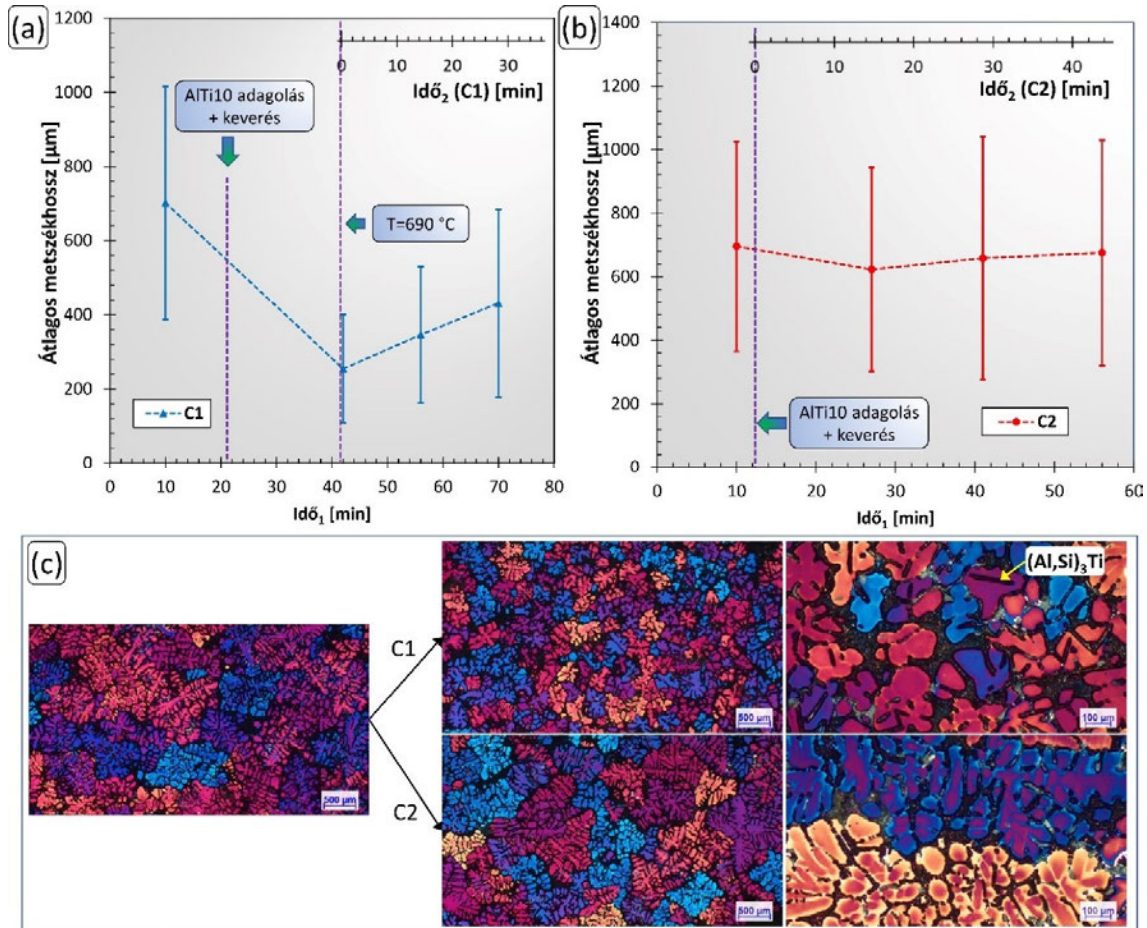


60. ábra (a) Átlagos lineáris metszékhossz időbeli változása az Ab és B kísérletek során, valamint (c és b) szövetszerkezet változása az Ab és B kísérletek esetén

magyarázható, hogy a felületi oxidhártyához, valamint a felületközei bifilmekhez kapcsolódó  $\text{TiB}_2$  szemcsék (45. ábra) szemcsefinomító hatást fejthettek ki, azonban az ötvözt követően vett első mintához képest a szemcsefinomító hatás csökkent az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  kristályok ülepedése miatt.

Az átlagos metszékhossz alakulását a C1 kísérlet esetén a 61. (a) ábra, a C2 kísérletre vonatkozóan pedig 61. (b) ábra ismerteti. A mintákról készült színes maratott szövetszerkezeti képeket a 61. (c) ábra mutatja be. Jól látható, hogy a két kísérlet esetén jelentősen eltérően alakult a minták szemcsemérete. A C1 kísérlet esetén az olvadéban kristályosodó  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcsék (61. (c) ábra) szignifikáns mértékű szemcsefinomító hatást fejtek ki, az átlagos metszékhosszt 700 μm körüli értékről 250 μm-re csökkentve, amely az összes kísérletre vonatkozóan a legkisebb érték. A C1 kísérlet során a szemcsefinomító hatás időben erősen csökkenő volt (lecsengett), ami a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcsék ülepedésével magyarázható. A C2 kísérlet esetén az Al-10%Ti előtvözet adagolása, annak ellenére, hogy azonos mennyiségben történt, mint a C1 esetén, nem vezetett jelentősebb szemcseméret csökkenéshez. Ennek oka, hogy a 690 °C-os ötvöztési hőmérsékleten az előtvözzel bejuttatott  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék oldhatósága az olvadéban kicsi, így a beadagolt  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szemcsék viszonylag gyorsan, már az ötvöztés utáni első RPT minta vételezése előtt leülepedtek (ami az 5. táblázatban bemutatott összetételi eredményeken is látszik). Emellett az, hogy az RPT minták szemcsemérete közel változatlan maradt a

**C2 kísérlet** során, és az RPT mintákban nem találtam  $(Al,Si)_3Ti$  szemcséket, azt jelzi, hogy az RPT minták öntési hőmérsékletéről való lehűlése és dermedése során nem volt olyan mértékű az új  $(Al,Si)_3Ti$  kristályok képződése, hogy az a szemcseméretet befolyásolni tudja. A szemcseméret-változással kapcsolatban az **Ab, B, C1** és **C2 kísérletekre** vonatkozó eredményeket a **11. táblázat** foglalja össze.



**61. ábra** Átlagos metszékhossz értékek alakulása a **C1** és **(b) C2** kísérletek során, **(c)**  $\alpha$ -Al szemcseszerkezet alakulása a **C1** és **C2** kísérlet esetén

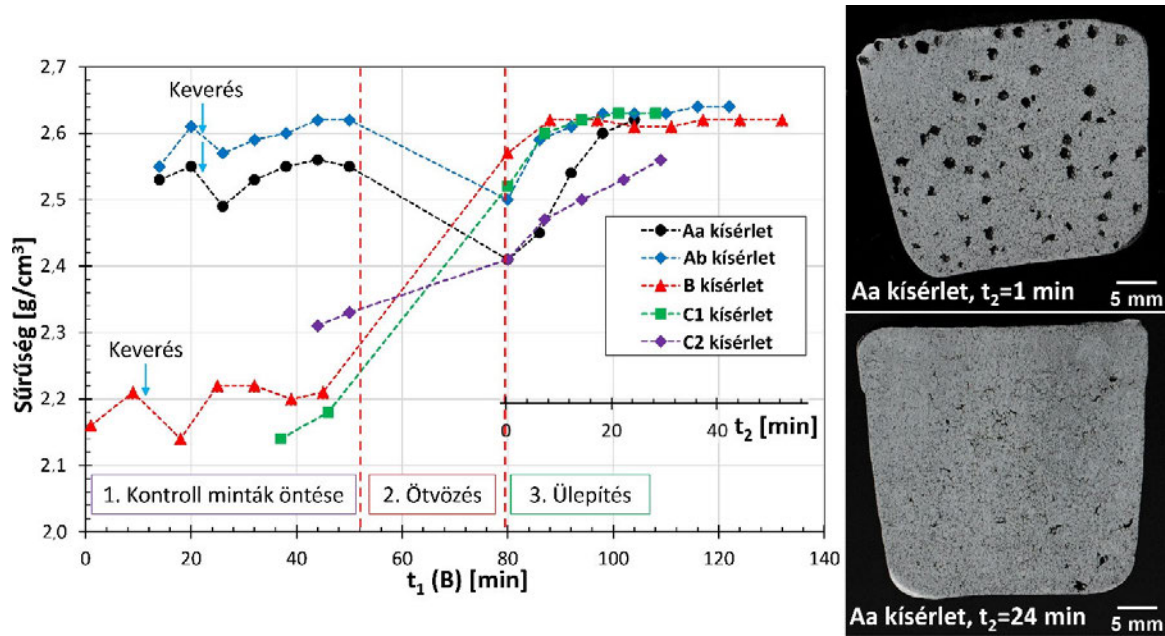
**11. táblázat** Az RPT próbatestek szemcseméretével kapcsolatos eredmények

Kísérlet	Tervezett Ti-tartalom, előötvözettípus	Ötvözési és öntési hőmérséklet [°C]	Átlagos metszékhossz [μm]				
			Ötvözés előtt	1.	3.	5.	8.
<b>Ab</b>	0,5%, Al-10%Ti	860, 750	954	370	378	337	477
<b>B</b>	0,5%, Al-5%Ti-1%B	800, 690	701	352	561	565	526
<b>C1</b>	0,3%, Al-10%Ti	800, 690	702	254	346	431	-
<b>C2</b>	0,3%, Al-10%Ti	690	695	623	658	675	-

### 5.7. A Ti-tartalmú vegyüetfázisok ülepedésének hatása az olvadékminőségre

A fő kísérletek (**Aa, Ab, B, C1** és **C2**) során vett alacsony nyomáson dermedő próbatestek sűrűség eredményeit a **62. ábra** foglalja össze, míg a minták komputertomográfias vizsgálatával meghatározott porozitás paramétereit a **63. ábra** ismerteti. Az egyes kísérletekre vonatkozóan a kezdő időpontokat úgy

választottam meg, hogy a Ti (vagy Ti és B) ötvözési lépést követően, az öntési hőmérséklet beállása egy időpontra essen. Ezért az idő tengelyen a  $t_1$  (B) jelzés a leghosszabb ideig tartó, **B kísérlet** teljes időtartamát jelzi. Az ábrákon a  $t_2$  tengely az ötvözés utáni időt mutatja attól az időpillanattól kezdve, hogy az olvadákhőmérséklet elérte az öntési hőmérsékletet. Az eredmények könnyebb értelmezése érdekében a **12. táblázatban** összefoglaltam, hogy az egyes porozitás paramétereket, valamint a sűrűséget milyen jelenségek befolyásolhatták az elvégzett kísérletek esetén.



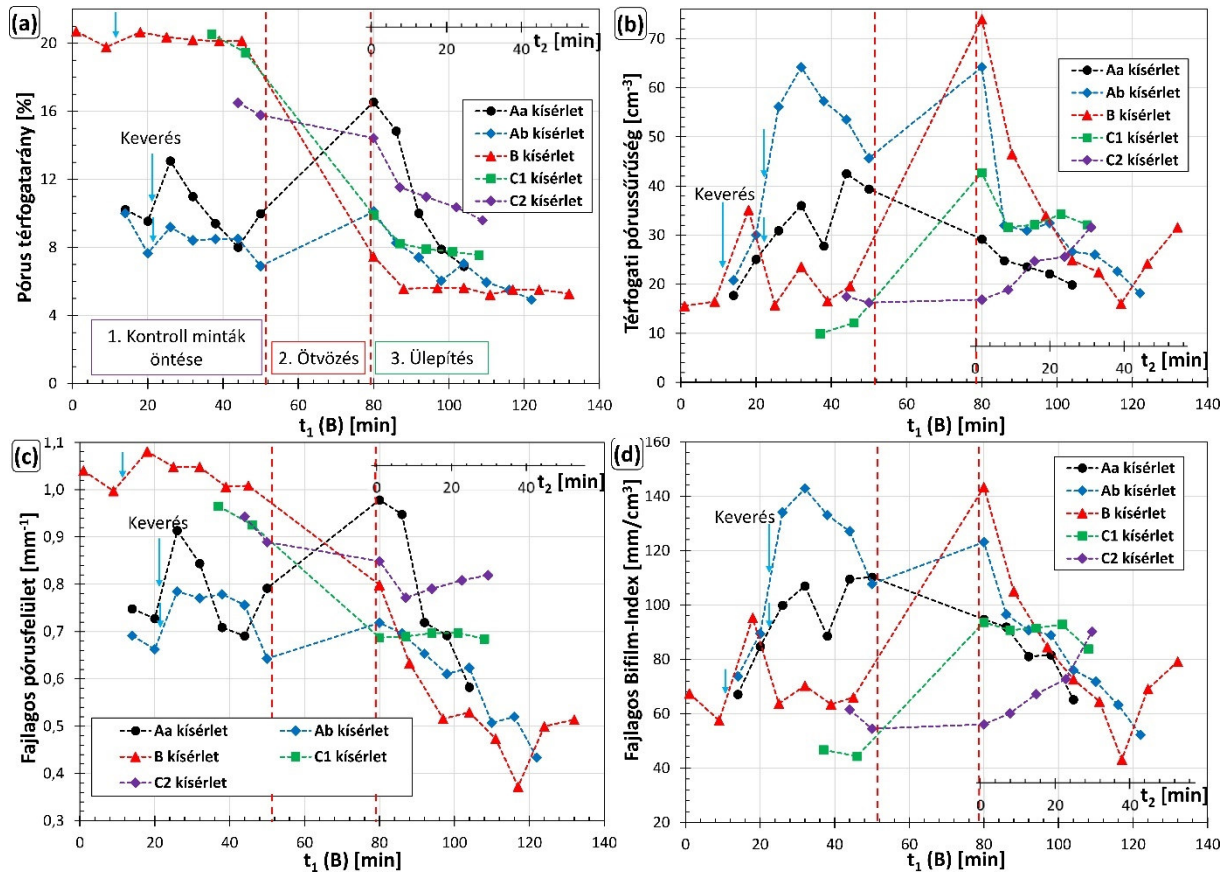
**62. ábra** A fő kísérletek során vett RPT minták sűrűségeinek alakulása, reprezentatív keresztmetszeti felvételekkel az **Aa kísérlet** során, a Ti-ötvözést követően vett első és utolsó próbatestről

Jól látható, hogy az egyes kísérletek esetén a minták kiindulási sűrűsége (**62. ábra**) és porus térfogatarányai (**63. (a) ábra**) között jelentős eltérések voltak, ami a betétanyag minőségével hozható kapcsolatba: az **Aa** és **Ab kísérletek** esetén olyan ötvözetdarabokat olvasztottam újra, amelyeket gáztalanított olvadákból öntöttem korábban. Az **Aa**, **Ab** és **B kísérleteket** 2 db kontrol minta öntésével kezdtem, amelyet követően 1 perces olvadékkeverés következett a bifilm-képződés elősegítése érdekében (kék nyilak a **62. ábrán**). Az olvadékkeverés mindhárom esetben a minták sűrűségének csökkenését és a porozitás paraméterek növekedését idézte elő (**63. ábra**). Ennek oka, hogy a keverés hatására jelentős mennyiségű, levegőt magába záró kettős hártya keveredett az olvadékba, ami a minták sűrűségét csökkentette, valamint megnövelte a porusképződés kiindulási helyeinek számát, ezzel pedig a porussűrűséget is (**63. (b) ábra**).

A keverést követően az említett kísérletek során 5 db RPT mintát vettem az olvadék hőntartásának olvadékminőségre gyakorolt hatásának vizsgálata érdekében, míg a **C1** és **C2 kísérletek** esetén a két kontrol RPT minta levételét követően a Ti-ötvözési lépés következett. A keverés utáni lokális minimum értékeket követően az **Aa** és **Ab kísérletek** során időben fokozatosan növekedett a minták sűrűsége egészen a keverés utáni 4. mintáig. A **B kísérlet** esetén már a keverést követő 2. RPT minta esetén lokális maximum jelentkezett a sűrűségben. Az időben növekvő sűrűség keverést követően azzal magyarázható,



hogy a bifilmek belső atmoszférájában lévő O<sub>2</sub> és N<sub>2</sub> idővel a kettős hárták oxidációját, majd nitridációját eredményezi, ami a bifilmek falainak vastagodását és a bezárt gázok mennyiségének csökkenését okozza. Ennek a folyamatnak az időigénye az ötvözet kémiai összetételétől, a hőmérséklettől, valamint a bifilmek alakjától és méretétől függ [47-51].



**63. ábra** Az RPT minták komputertomográfiai vizsgálatával meghatározott porozitás paramétereinek időbeli változása: **(a)** pórus térfogatarány, **(b)** térfogati pórusűrűség, **(c)** fajlagos pórusfelület és **(d)** fajlagos Bifilm-Index

**12. táblázat** Az RPT próbatestek porozitás-paramétereinek befolyásoló tényezői

Jelenség	Hatás: + (növeli) vagy – (csökkenti), illetve / nincs egyértelmű hatása				
	Sűrűség	Pórus térfogatarány	Pórusűrűség	Fajlagos pórusfelület	Fajlagos Bifilm-Index
Bifilmképződés	-	+	+	+	+
Bifilm ülepedés	+	-	-	-	-
Oxidáció és nitridáció a bifilmek belsejében	+	-	-	-	-
Hidrogén felvétel	-	+	+	+	+
Hidrogén leadás	+	-	-	-	-
Szemcsefinomítás	/	/	+	/	/

Esetemben a keveréstől számított 30. percben már egyik esetben sem növekedett a minták sűrűsége, hanem kismértékben csökkent, ami arra utal, hogy az olvadékba korábban bekeveredett bifilmek által bezárt levegő térfogatcsökkenése ekkor már nem kompenzálta a mintavételezés közben újonnan

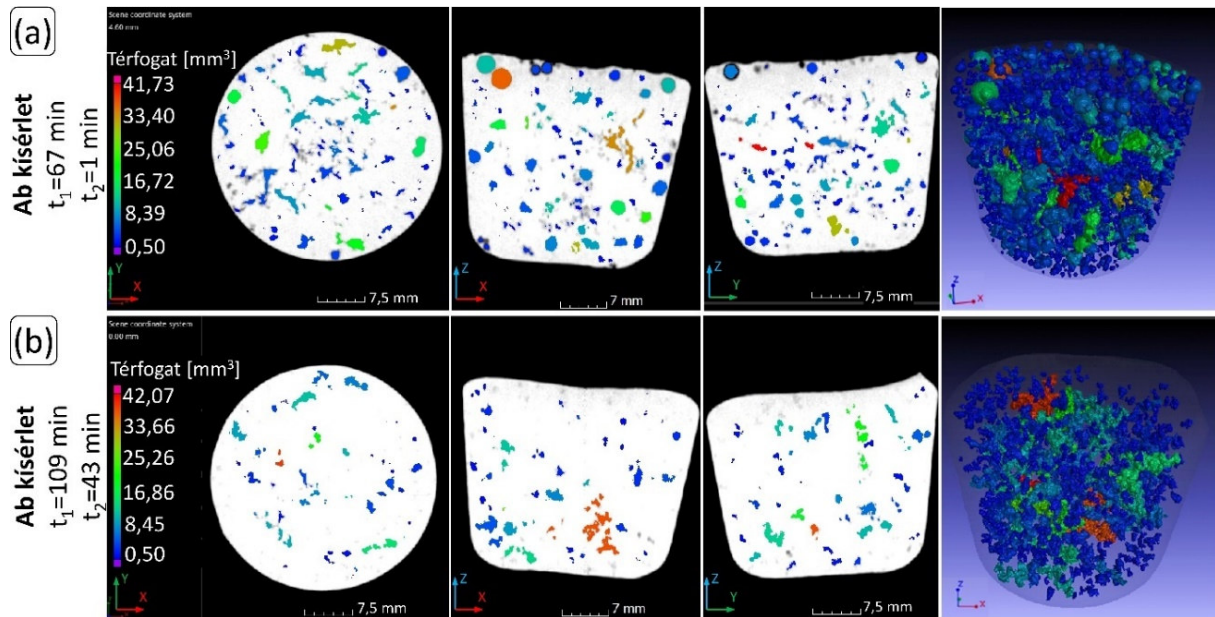
kialakult kettős hárták sűrűségcsökkentő hatását. Emellett nem zárható ki, hogy a keverés során és azt követően az olvadék oldott H-tartalma kisebb mértékben megváltozott, ami szintén befolyásolhatta a darabok sűrűségét.

A fajlagos pórusfelület értékek hasonló tendencia szerint változtak, mint a pórus térfogatarány eredmények (**63. (c) ábra**). Ezzel szemben a pórusűrűség és a fajlagos Bifilm-Index az ötvözési lépést megelőzően erősen változó, véletlenszerű módon változtak (**63. (b) és (d) ábra**). Ez a mintavételezési folyamattal hozható kapcsolatba, ami a felületi oxidhártya olvadékba keveredését, felületközeli bifilmek képződését idézi elő. Ezzel szemben, azok a folyamatok, amelyek a pórusok méretének csökkenését okozhatják (H-tartalom csökkenés, oxidáció és nitridáció), a pórusűrűséget is csökkenthetik kisebb mértékben, mivel a porozitás elemzés során a  $0,5 \text{ mm}^3$ -nél kisebb vagy 0,5-nél (azaz 50%-nál) alacsonyabb előfordulási valószínűséggel rendelkező objektumokat nem vettem figyelembe.

Az ötvözési lépést követően az **Aa** és **Ab kísérletek** esetén nagymértékben csökkent, a **B** és **C1 kísérletnél** jelentősen, míg a **C2 kísérlet** során kismértékben nőtt a sűrűség értéke, míg a pórus térfogatarány értékek a sűrűséggel fordítottan arányosan változtak minden esetben. A sűrűségcsökkenés ebben az esetben is magyarázható azzal, hogy az ötvözés és az azt követő keverés hatására jelentős mennyiségű, levegőt magába záró kettős hártya keveredett az olvadékba, ami a minták sűrűségét csökkentette. Emellett valószínű, hogy az olvadékhőmérséklet növelése ( $860 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra) az oldott H-tartalom emelkedéséhez vezetett. A **B** és **C1 kísérleteknél** a sűrűség-növekedés azzal indokolható, hogy a kontrol minták sűrűségei alapján a kiindulási H-tartalom jóval nagyobb volt és kisebb olvadékhőmérsékletet alkalmaztam ötvözés során ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), így nem valószínű, hogy a H-tartalom az ötvözési lépésben tovább növekedett volna. A **B kísérlet** esetén emellett már közvetlenül az ötvözés után megkezdődött a  $\text{TiB}_2$  szemcsék ülepedése, ami bifilm ülepedéssel is járhatott. A bifilmek ülepedése sűrűség-növelő hatású (a kettős hárták rétegeik között mindig tartalmaznak valamennyi bezárt gázt, ami csökkenti az RPT minták sűrűségét [1]).

Az ötvözési lépés hatására az **Ab**, **B** és **C1** esetben szignifikánsan megnőtt a térfogati pórusűrűség, amelynek oka egyrészt, hogy az ötvözés során alkalmazott keverés miatt kettős oxidhárták képződtek, másrészt jelentős mértékű volt az adagolt előötvözetek szemcsefinomító hatása (**60. és 61. ábra**). A szakirodalom szerint az  $\alpha$ -Al szemcsék finomítása általában kisebb méretű, nagyobb darabszámú pórushoz és ezáltal megnövekedett pórusűrűséghez vezet [91, 243-246]. Az ötvözési lépést követően a sűrűség eredmények minden kísérlet esetén időben növekvő tendenciát mutattak, miközben a pórus térfogatarány értékek ennek megfelelően idővel csökkentek. Ez jól látható a **64. ábrán**, amely az **Ab kísérlet** esetén az ötvözés után vett első és utolsó RPT minták metszeti CT felvételeit, valamint a detektált pórusok térbeli rekonstrukcióját mutatja be. A sűrűség-növekedés az **Aa**, **Ab**, **B**, **C1 kísérletek** esetén legnagyobb valószínűséggel több, párhuzamosan végbemenő folyamat együttes eredménye:

- A fénymikroszkópos és SEM vizsgálatok alapján az  $\text{AlTiSi}$  vegyületszemcsék (és a **B kísérlet** esetén a  $\text{TiB}_2$  szemcsék) ülepedésük közben jelentős mennyiségű bifilmet vittek magukkal az olvadék felső térfogatából a fémfürdő aljára.



64. ábra Az Ab kísérlet különböző időpontjaiban vett RPT próbák metszeti CT felvételei, valamint a detektált pórusok 3-dimenziós rekonstrukciója

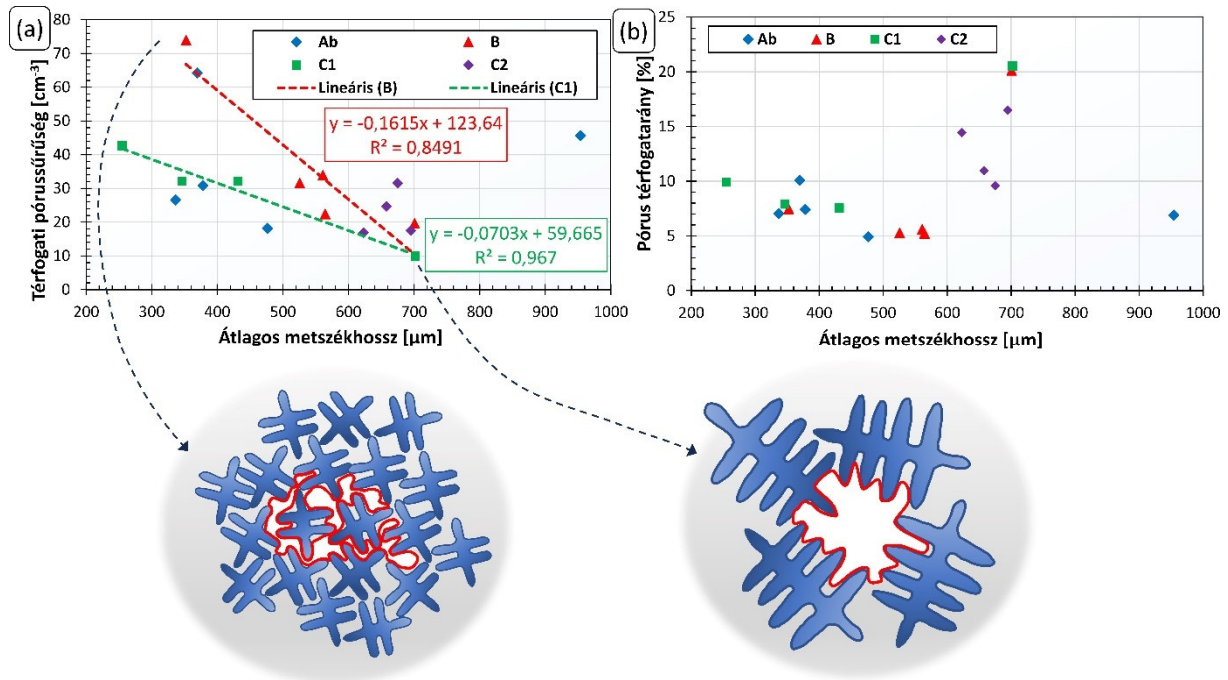
- Az ötvözés közben alkalmazott magasabb olvadáshőmérséklet és az azt követő hőmérsékletcsökkentés hidrogénben túltelített oldatot eredményezhetett. A túltelített olvadék ezt követően, a felületi oxidhártyán keresztüli diffúzió útján hidrogént adhatott le a környezetének, ezzel csökkentve a túltelítettség mértékét és növelve az RPT minták sűrűségét [23-25].
- A bifilmek belső atmoszférájában lévő  $O_2$  és  $N_2$  idővel a kettős hárták oxidációját, majd nitridációját eredményezte, ami a bifilmek falainak vastagodását és a bezárt levegő mennyiségének csökkenését okozta [47-51].

A C2 kísérlet során, mivel a Ti-tartalmú vegyületszemcsék meghatározó része már az ötvözés utáni 10 perces hűntartás során leülepedett, a bifilm ülepítés miatti sűrűség-növekedés elhanyagolható lehetett a  $t_2$  szerinti 0. perctől kezdődően. Ebben az esetben nem is történt olyan mértékű sűrűség-növekedés, mint a többi fő kísérlet során.

A térfogati pórusűrűség értékek erősen csökkenő tendenciát mutattak az ötvözést követően az Aa, Ab, B kísérletek során, valamint kezdetben csökkenés volt tapasztalható a C1 esetén is (63. (b) ábra). A fajlagos Bifilm-Index hasonló tendencia szerint változott, mint a pórusűrűség eredmények (63. (d) ábra). Ez a csökkenés egyrészt magyarázható a fentebb ismertetett folyamatokkal, valamint a B és C1 kísérletek esetén, ahol jelentősebb volt a szemcsefinomító hatás lecsengése, az időben növekvő  $\alpha$ -Al szemcsemérettel (60. és 61. ábra). A C2 kísérlet során fokozatosan emelkedő pórusűrűség volt jellemző. Ennek oka, hogy a C2 kísérlet esetén a TiAlSi szemcsék által előidézett bifilm ülepítési folyamat már nem jelentkezett az ötvözés utáni RPT minták öntésekor, így az nem tudta ellensúlyozni az ismétlődő mintavétel okozta kettős oxidhártya képződést.

Annak vizsgálata érdekében, hogy a szemcseméret változása milyen hatással volt az RPT minták porozitás paramétereire az Ab, B, C1 és C2 kísérletek során, a 65. ábrán összevettem az egy

mintához tartozó átlagos metszékhossz, térfogati pórussűrűség (**65. (a) ábra**) és pórus térfogatarány (**65. (b) ábra**) értékeket. A **65. (a) ábra** adatai alapján a **B** és **C1 kísérletek** során az átlagos szemcseméret és a térfogati pórussűrűség között egyértelmű kapcsolat van, azonban ez nem mondható el a többi fő kísérletre vonatkozóan. A négy kísérlet közül egyik esetben sem találtam összefüggést az átlagos metszékhossz és a pórus térfogatarány értékek között, ezért elmondható, hogy az említett paraméter más tényezőktől jelentősebb mértékben függött a kísérletek során.

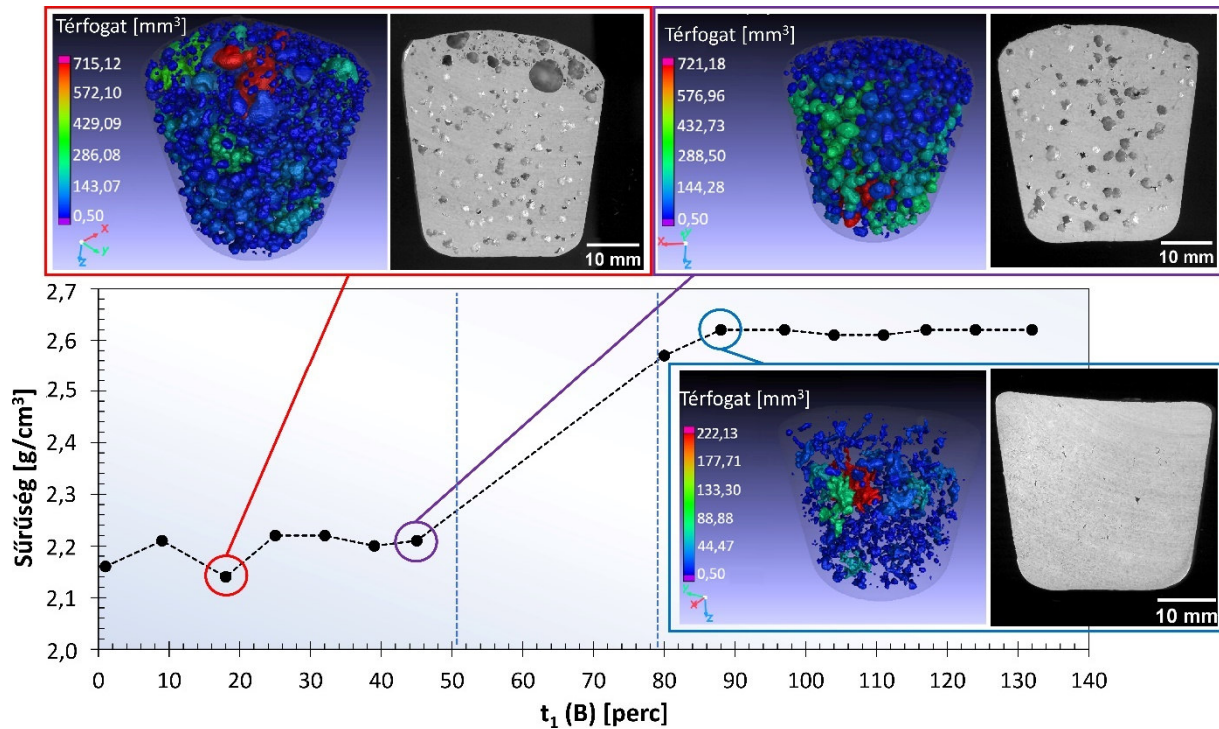


**65. ábra (a)** Térfogati pórussűrűség és **(b)** pórus térfogatarány eredmények az átlagos metszékhossz függvényében, sematikusán illusztrálva a bifilmek által kiváltott pórusképződést eltérő  $\alpha$ -Al szemcseméreték esetén

Annak szemléltetése érdekében, hogy a szemcseméret hogyan befolyásolhatja a bifilmek által kiváltott pórusképződést és a pórussűrűség értékét a **65. ábrán** sematikusán ábrázoltam két eltérő szemcseméret esetén a kialakuló pórus geometriákat abban az esetben ha a pórusképződést ugyanúgy 1 db bifilm váltja ki. A két esetben a pórusok térfogata nem feltétlenül tér el egymástól, azonban kisebb szemcseméret esetén komplexebb morfológiájú pórusok alakulnak ki, amelyek mikroszkópos és CT vizsgálatok során több kisebb méretű pórusnak tűnhetnek, amelyeket repedésszerű, keskeny bifilm-szegmensek kapcsolnak össze [33].

A legnagyobb mértékű porozitás csökkentő hatást a **B kísérlet** során sikerült elérni (**66. ábra**). A sűrűségnövekedés és a pórus térfogatarány csökkenésének mértéke ekkor közel azonos volt, mint ami egy rotoros gáztalanító olvadékezelés során megvalósítható [247]. Különösen nagy változás látható az RPT minták keresztmetszeti felületéről készült felvételeken a **66. ábrán**. A nagymértékű porozitás-csökkenés legnagyobb valószínűséggel annak tudható be, hogy a **B kísérlet** során két lépésben is megvalósult a kettős oxidhárták ülepedése: először az előtöztéttel beadagolt és kettős oxidhárták

mentén agglomerálódó  $\text{TiB}_2$  szemcsék, majd pedig a bifilmek felületén kristályosodó  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyületkristályok ülepedése segíthette a kettős oxidhártyák olvadék alájutását.

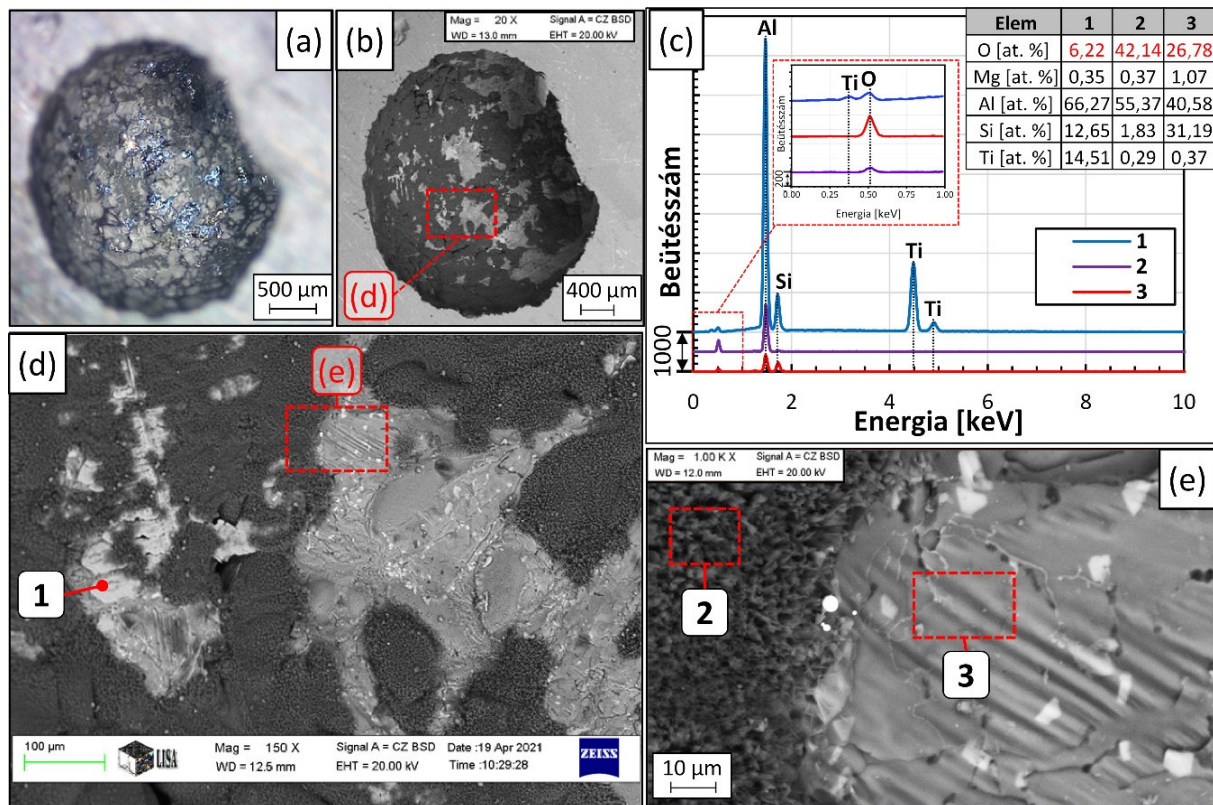


**66. ábra** A B kísérlet során vett RPT minták sűrűségének időbeli változása, három kiválasztott próbatest reprezentatív keresztmetszeti felvételei, valamint a CT segítségével detektált pórusok 3 dimenziós rekonstrukciója

Felmerülhet a kérdés, hogy lehetséges-e, hogy a nagymértékű sűrűség-növekedést (és pórus térfogatarány csökkenést) a szemcsefinomító hatás idézte elő? Az  $\alpha$ -Al szemcsefinomításának pórus térfogatarányra gyakorolt hatása, a pórussűrűséggel szemben, nem egyértelmű a szakirodalmi adatok alapján. Egyes kutatások [245, 246, 248-251] alapján a szemcsefinomítás csökkenti a porozitás össztérfogatát (és ezzel a pórus térfogatarányt), míg mások [252] a szemcsefinomító előtvözetek által előidézett megnövekedett pórus térfogatarányról számolnak be. Az ellentmondásos szakirodalmi adatok ellenére az biztosan megállapítható, hogy olyan mértékű, szemcsefinomító előtvözet adagolása által előidézett sűrűség-növekedésről, mint ami a **66. ábrán** látható, legjobb tudomásom szerint egy szakirodalmi forrás sem számol be, így meglehetősen valószínűtlen, hogy önmagában a szemcsefinomító hatás okozta volna a pórus térfogatarány ilyen mértékű csökkenését és a sűrűség növekedését. Emellett, jól látható a **65. (b) ábrán**, hogy nincs egyértelmű kapcsolat az átlagos metszékhossz és a pórus térfogatarány értékek között.

Annak feltárása érdekében, hogy valóban bifilmek váltották-e ki a pórusképződési folyamatot az RPT mintákban, az **Aa kísérlet** esetén a Ti-adagolást követően öntött darabok keresztmetszetén talált pórusok közül többet megvizsgáltam SEM segítségével. A **67. ábra** az egyik ilyen pórus SEM-vizsgálatainak eredményeit mutatja be. A **67. (a) ábrán** jól látható, hogy a vizsgált pórus belső felülete viszonylag sötét árnyalatú, ami oxidréteg jelenlétére utal. A SEM felvételek és az EDS elemanalízis

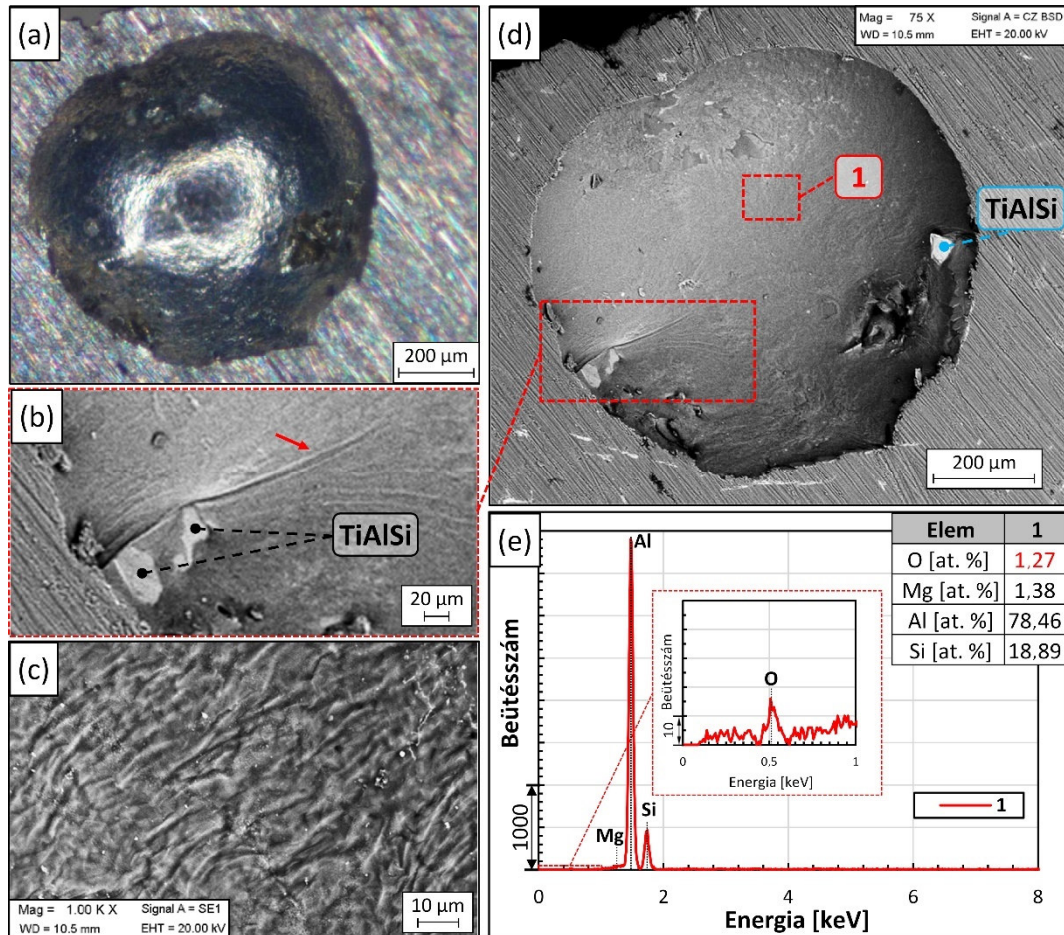
alapján a pórus belső felületének egy részén egy vastagabb, előrehaladott oxidációs állapotú kristályos oxidréteg található (67. (e) ábra 2-es terület), amely O-tartalma jelentősen nagy, 42,14 at.%. A pórusfelület azon részein, ahol nincs jelen ez a vastagabb oxidréteg, ott a gyűrődések és a kisebb mért O-tartalom alapján egy vékonyabb, ún. új oxidhártya található (67. (e) ábra 3-as terület). Ez alapján megállapítható, hogy a pórus a 6. ábrán bemutatott mechanizmus szerint képződött. Feltételezhető, hogy eredetileg a SEM felvételen sötétebb árnyalattal rendelkező, nagyobb O-tartalmú hártya alkotta a bifilm rétegeit, amely növekedés közben megrepedt és szétszakadozott, ezzel nem oxidált felületeket kiteve a bezárt levegő oxidációs hatásának. Ahol a bifilmbe bezárt levegő érintkezésbe került a fémmelel, ott kialakult a vékonyabb, rövidebb oxidációs idővel rendelkező új oxidhártya. A 67. (d) ábrán látható, hogy a pórus belső felületét fedő oxidhártya alatt közvetlenül egy dendrites morfológiájú  $(Al,Si)_3Ti$  vegyület található (1-es pont).



67. ábra RPT minta keresztmetszeti felületén talált pórus (a) sztereomikroszkópos és (b),(e) BSD SEM felvételei, valamint (c) a jelölt területeken elvégzett EDS elemanalízis eredményei

A 68. ábra egy másik, fényes felülettel rendelkező pórusra mutat be példát. Az 1-es területen elvégzett EDS elemanalízis alapján a pórus belső felületét egy rendkívül vékony oxidréteg fedi (68. (d) és (e) ábra), amely gyűrődései nagyobb nagyításban (68. (b) és (c) ábra) jól kivehetők. Az oxidhártya jelenléte ebben az esetben is a 6. ábra szerinti pórusképződési mechanizmusra enged következtetni. Különbségnek tekinthető a 6. ábrán bemutatott elvi mechanizmushoz képest, hogy a 67. és 68. ábrákon bemutatott pórusok gömbszerűek, ami arra utal, hogy a kristályosodás kezdeti szakaszában, alacsony szilárd fázisarány mellett alakultak ki, amikor a jelenlévő dendritnek nem tudták jelentősen befolyásolni

a pórusok alakját. Ez nagy lokális H túltelítettségre és/vagy nagy bezárt gáztartalomra utal [63]. A **18. melléklet** egy további példát mutat be egy olyan pórusra, amelyben oxidhártya jelenlétére utaló morfológiai jellemzőket találtam. A SEM-vizsgálat eredményei alapján elmondható, hogy a vizsgált pórusok képződését bifilmek jelenléte tette lehetővé, és ez alapján az RPT mintákban a **porozitás kialakulásában meghatározó szerepe van az olvadékban jelenlévő oxidhártyáknak.**



**68. ábra** RPT mintában talált pórus (a) sztereomikroszkópos és (d) SEM felvétele, (b, c) nagyobb nagyítású felvételek azon területekről, ahol jól kivehetők a felületi oxidhártya jelenlétét jelző gyűrődések, (d) az EDS elemanalízis eredményei

## 5.8. A hidrogéntartalom változása a kísérletek során

A **4.1. fejezetben** leírt módon a **H** jelű kiegészítő kísérletek során a célom az volt, hogy feltárjam, hogy miként változhat meg az olvadék oldott H-tartalma olyan kísérleti paraméterek alkalmazása esetén, mint amiket az **Aa** és **Ab** kísérletek esetén alkalmaztam, és az hogyan függ össze az RPT minták sűrűségének időbeli változásával. A **H1-H3** kísérletek esetén az **A** kísérletekkel azonos Ti-tartalmat, előötvozet típust, oldási és öntési hőmérsékletet alkalmaztam. A **H4-H6** kísérletek olyan kiegészítő referenciakísérletek, amelyek során szintén az **A** kísérletekkel azonos oldási és öntési hőmérsékletet állítottam be, azonban nem végeztem Ti-ötvoztést azért, hogy megvizsgáljam a túlhevítés olvadékminőségre gyakorolt hatását. Végül, a **4. táblázatnak** megfelelően, a **H2** és **H3** kísérletek

esetén sikerült H-tartalom vizsgálatra alkalmas próbatesteket öntenem. Ettől függetlenül a **H1** és **H4-H6 kísérletek** esetén mért sűrűség eredményeket is ismertetem, ugyanis azokból a kutatási témára vonatkozóan hasznos következtetések vonhatók le.

A **H kísérletek** során vett érempróbákon végrehajtott OES összetételi vizsgálatok eredményeit a **11. melléklet 11M.1. táblázata** ismerteti. Az eredmények alapján, a **H1-H3 kísérletek** esetén (tehát ahol volt Ti-ötvözés) sikerült közel 0,5% Ti-tartalmat beállítani. A **13. táblázat** az olvasztás és Mg-ötvözés után vett kontroll, valamint a Ti-ötvözést követően öntött első RPT minták sűrűségeit, valamint az azokhoz tartozó H-tartalom eredményeket ismerteti a **H2** és **H3 kísérletre** vonatkozóan. Ahogy azt fentebb említettem, a **H1 kísérlet** során öntött darabok nem estek át H-tartalom-elemzésen, így a **H1** esetén csak az RPT minták sűrűségeit ismertetem. A három kísérlet során erősen eltérő volt a kiindulási sűrűség, azonban mindhárom esetben elmondható, hogy annak ellenére, hogy viszonylag magas hőmérsékleten történt a Ti-ötvözés (860 °C) és olvadékkeverés is történt, az első, Ti-adagolás utáni RPT minták sűrűsége jelentősen nagyobb volt, mint az olvasztást és Mg-ötvözést követően mért, ezzel együtt pedig az oldott H-tartalom is csökkent a **H2** és **H3** esetén.

**13. táblázat** Mg- és Ti-ötvözést követően vett RPT minták sűrűsége és az azonos mintavételi lépéshez tartozó oldott H-tartalom eredmények (750 °C olvadék hőmérséklet)

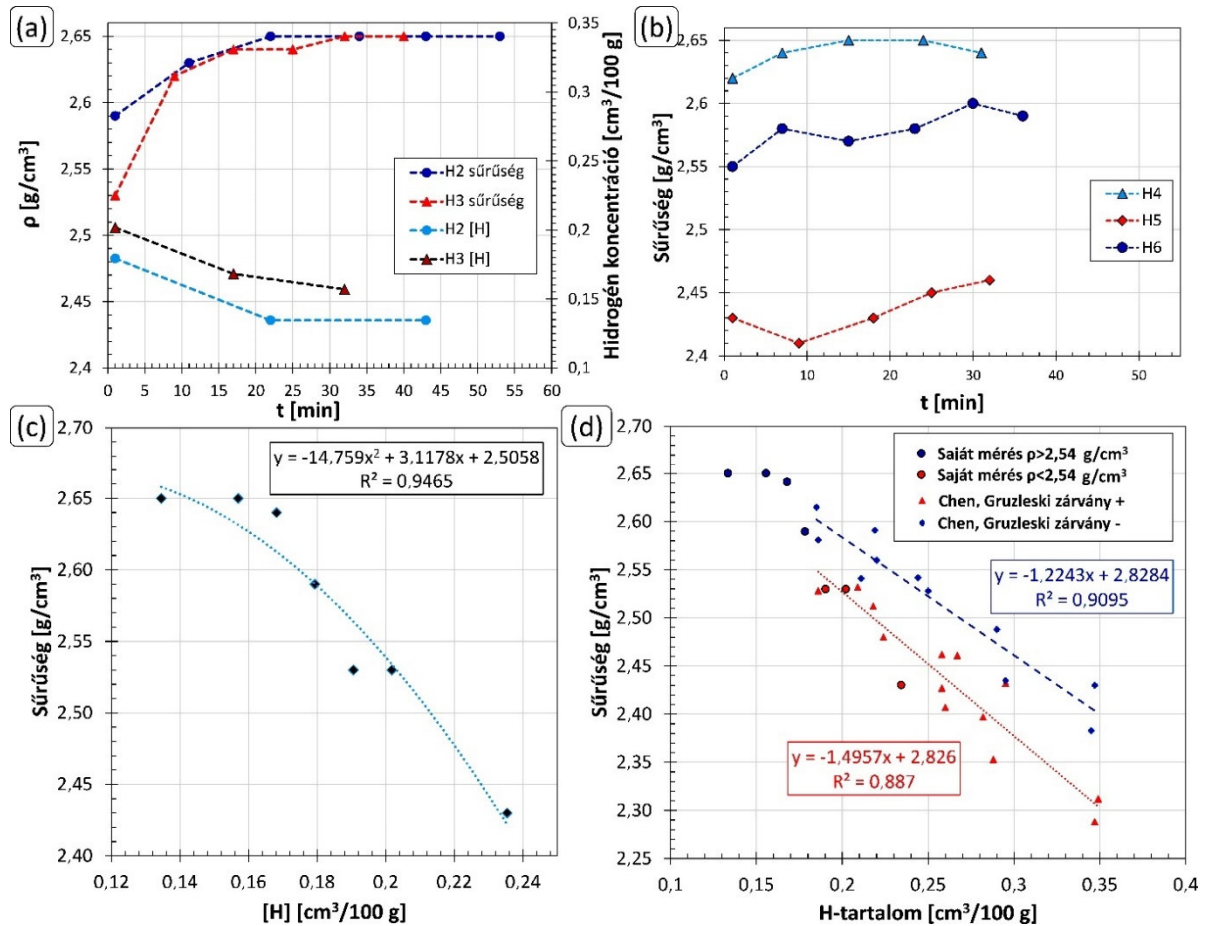
	Olvasztást és Mg-ötvözést követően		Ti-ötvözés után	
	Sűrűség [g/cm <sup>3</sup> ]	[H] [cm <sup>3</sup> /100 g Al]	Sűrűség [g/cm <sup>3</sup> ]	[H] [cm <sup>3</sup> /100 g Al]
H1	2,30	-	2,44	-
H2	2,53	0,19	2,59	0,18
H3	2,43	0,24	2,53	0,20

Fontos megemlíteni, hogy a kísérletek során mért maximális 0,24 cm<sup>3</sup>/100 g oldott H-tartalom nem számít kifejezetten magasnak. Gáztalanító olvadékkezelésen nem átesett Al-7%Si-0,3%Mg és Al-7%Si-0,7%Mg ötvözet olvadékok esetén az irodalom 0,5 cm<sup>3</sup>/100 g feletti oldott H-tartalomról is beszámol [23, 253, 254].

A **69. (a) ábra** a **H2** és **H3 kísérletek** során, a Ti-ötvözést és a 750 °C-os öntési hőmérséklet beálltát követően vett RPT minták sűrűség értékeit, valamint az 1., 3., és 5. darabbal párhuzamosan vett H-tartalom minták H-elemzésének eredményeit foglalja össze. A **69. (b) ábra** a **H4-H6 kísérletek** esetén a 750 °C-os öntési hőmérséklet beálltát követően öntött RPT minták sűrűség eredményeit ismerteti. Annak vizsgálata érdekében, hogy milyen kapcsolat van a H-tartalom csökkenése és az RPT minták sűrűségének növekedése között, összehasonlítottam az egy időponthoz tartozó sűrűség és H-koncentráció értékeket (**69. (c) ábra**), amelyeket a **69. (d) ábrán** Chen és Gruzleski [80] A356 ötvözetre vonatkozó eredményeivel vetettem össze.

A **69. (a) ábra** alapján a sűrűség értékek a **H2** és **H3** esetén egészen 2,65 g/cm<sup>3</sup> maximális sűrűségig növekedtek. Ez hasonló tendencia, mint amit az **Aa, Ab, B** és **C1 kísérletek** esetén tapasztaltam (**62. ábra**). Jól látható, hogy a H-tartalom mindkét kísérlet (**H2** és **H3**) során csökkent a hőtartási idő



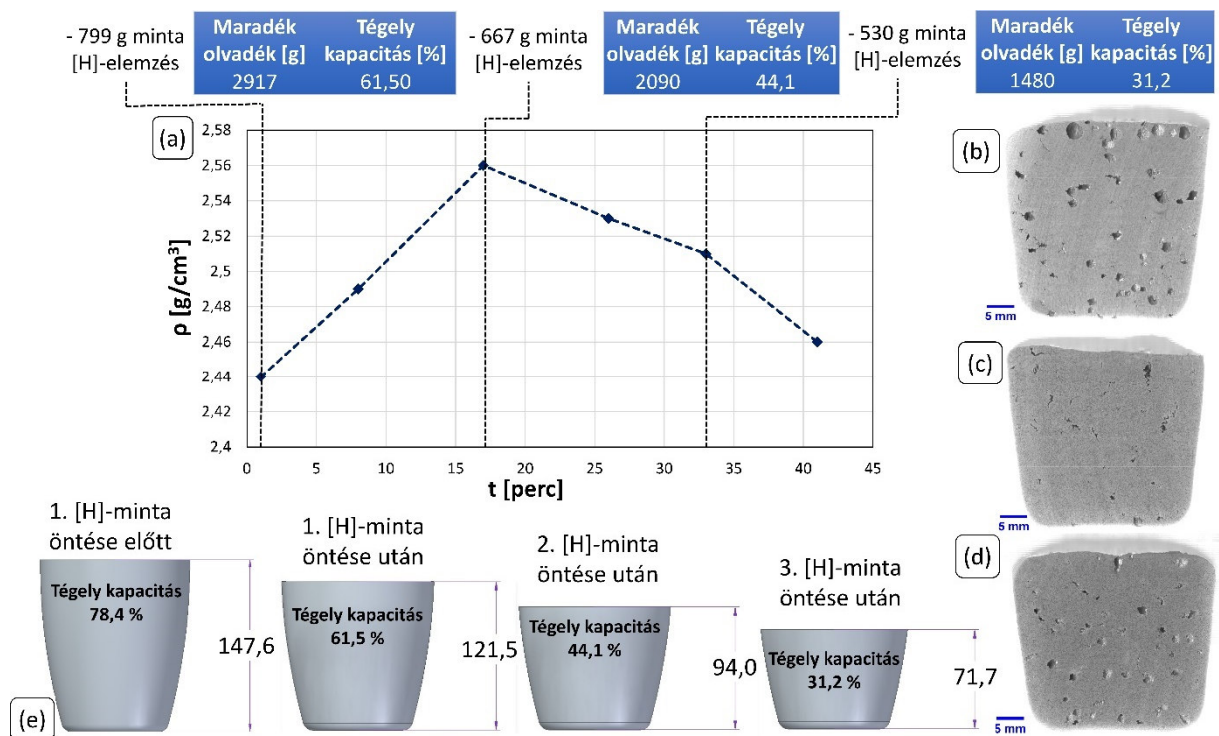


**69. ábra** (a) Sűrűség és H-tartalom eredmények a **H2** és **H3** kísérletek Ti-ötvöztetés követő szakaszára vonatkozóan, (b) az RPT minták sűrűségének változása a **H4-H6** kísérletek során, az olvadákhőmérséklet 860 °C-ról 750 °C-ra történő csökkenését követően, (c) az RPT próbatetek sűrűségeinek és az oldott H-tartalom összefüggése, valamint (d) a sűrűség-H-tartalom kapcsolat összehasonlítása *Chen* és *Gruzleski* [80] eredményeivel

előrehaladtával. Összehasonlítva a mért sűrűség és H-tartalom értékeket (**69. (c)** és **(d) ábra**), azt láthatjuk, hogy a H-tartalom növekedésével arányosan csökken a minták sűrűsége, az adatpontokra másodfokú polinomot illetve 0,9465  $R^2$  értékkel rendelkező illeszkedést kapunk (lineáris trendvonal illesztése esetén  $R^2=0,9012$ ). Ez azt jelenti, hogy az egyik legjelentősebb tényező, amely meghatározta az RPT minták sűrűségének időbeli változását az a H-tartalom csökkenése volt. Ezt legnagyobb valószínűséggel az ún. természetes gáztalanodási folyamat okozta, azaz az olvadék a felületi oxidhátyán keresztüli diffúzió útján hidrogént adott le a környezetének [21, 23-25]. A **H4-H6** kísérletek esetén ugyanez a folyamat szintén végbemehetett, mégsem látunk olyan mértékű sűrűség növekedést, mint a **H2** és **H3**, valamint az **Aa**, **Ab**, **B** és **C1** kísérletek esetén (**69. (b) ábra**). Ennek oka abban keresendő, hogy azon kísérletek esetén, ahol Ti-tartalmú vegyületek kristályosodását idéztem elő az olvadékban (illetve a **B** esetben  $TiB_2$  szemcséket is juttattam a folyékony fémbe), nem csak az oldott H-tartalom időbeli csökkenése, hanem az időben csökkenő bifilm-koncentráció is hozzájárulhatott a sűrűség növekedéséhez.

A **2.4. fejezetben** ismertetett szakirodalmi adatok [80, 82], alapján az olvadék oldott H-koncentrációja és az RPT minták sűrűsége közötti kapcsolatot nagyban befolyásolja a bifilm-tartalom. A **69. (d) ábrán** Chen és Gruzleski [80] A356 ötvözetre (amely összetétele csak kismértékben tér el az általam alkalmazott ötvözetétől) vonatkozó eredményeivel hasonlítottam össze a **H2** és **H3 kísérletekhez** tartozó H-tartalom-sűrűség értékpárokat. Az említett szerzők az  $1 \text{ mm}^2/\text{kg}$ -tól kisebb (Chen, Gruzleski zárvány -) és az attól nagyobb (Chen, Gruzleski zárvány +) zárványtartalmú olvadékok (Prefil módszerrel meghatározott koncentrációk) esetén külön trendvonalat illesztettek a H-tartalom-sűrűség értékpárookra. A **69. (d) ábrán** külön feltüntetve a  $2,54 \text{ g/cm}^3$ -től kisebb és nagyobb sűrűségekhez tartozó H-koncentrációkat a **H2** és **H3** kísérletekre vonatkozóan azt láthatjuk, hogy a nagyobb sűrűséghez tartozó értékek az alacsonyabb zárványtartalmú szakirodalmi eredményekhez, míg a kisebb sűrűségűek a nagyobb zárványtartalmúakhoz illeszkednek jobban. Ennek oka, hogy az említett kísérletek esetén a nagyobb sűrűségű mintáknál már jelentős volt a bifilm ülepedési folyamat és emiatt kisebb lehetett a zárványtartalom is.

A **H1 kísérlet** sűrűség eredményei nem magyarázhatók a H-tartalom változásával (**70 (a). ábra**). A folyamatosan növekvő tendencia helyett (**69. ábra**), a **H1** kísérlet során az első három, Ti-ötvöztetés utáni RPT minta öntését követően a további darabok sűrűség eredményei csökkenő tendenciát mutattak, az 1. és a 6. minta sűrűsége csaknem azonos volt. Emellett megfigyelhető, hogy ugyan a 3. minta keresztmetszetén jóval kevesebb pórus látható (**70. (c) ábra**), mint az 1. darabon (**70. (b) ábra**); az 5. próbadarab esetén pedig ismét jelentősebb mennyiségű pórus látható (**70. (d) ábra**).



**70. ábra (a)** RPT minták sűrűségeinek változása a **H1 kísérlet** során, a Ti-ötvöztetés és az öntési hőmérséklet beálltát követően, **(b)** a Ti-ötvöztetés követően öntött 1., **(c)** 3. és **(d)** 5. RPT próbatest keresztmetszete **(e)** olvadékszint változása a kísérlet alatt

A **H1 kísérlet** esetén a sűrűség értékek alakulása az olvadákszint csökkenésével és a  $(Al,Si)_3Ti$  vegyületek, valamint a bifilmek együttes ülepedésével magyarázható. Ahogy azt a **70. (a) ábrán** is feltüntettem, az 1., 3. és 5. RPT mintával együtt H-tartalom elemzésre szánt mintákat is öntöttem (ahogy arra korábban kitértem, ebben az esetben a minták H-tartalmát végül nem vizsgáltam, mert a mintaméret és -tömeg nem volt reprodukálható). Emiatt, a **H2** és **H3 kísérleteknél** alkalmazotthoz képest kisebb téglyméret és olvadákmennyiség következtében jelentős volt a mintavételezés miatti olvadákszint csökkenés. **70. (a) ábrán** jelöltem, hogy az egyes mintavételi időpontokban, hogyan alakult a maradék olvadék mennyisége, illetve, hogy az milyen olvadákszint magasságot jelent a gyakorlatban (**70. (e) ábra**), ennek megbecsléséhez a Solid Edge szoftverben megrajzolt téglageometriát és  $2,37 \text{ g/cm}^3$  olvadék sűrűséget [185] használtam). Az első három RPT minta esetén a növekvő sűrűség értékeket főleg az olvadék oldott H-tartalmának csökkenése, valamint az ülepedő  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék bifilm ülepitő hatása okozta, ami hozzájárult a sűrűsénövekedéshez és a pórusmennyiség csökkenéséhez. Mindeközben azonban jelentősen csökkent az olvadákszint, ami az ülepedés kedvező hatását csökkenti, mivel a tisztább felső térfogat egy részét (vagy egészét) eltávolítottam a H-tartalom mérésére szánt darabok öntése közben. Így egy idő után a mintavételezés bifilmekben gazdagabb olvadékból történt, ami a sűrűség értékek csökkenését okozza. Az eredmények alapján a 3. RPT minta öntését követően a nagyobb bifilmtartalom által okozott sűrűségcsökkenést már nem tudta kompenzálni a H-tartalom csökkenése. A **H1 kísérlet** esetén az 1. és 5. RPT minta öntése közötti időintervallumban olvadákszint 75,9 mm-t csökkent, (**70. (e) ábra**) miközben az olvadéktömeg 3716 g-ról 1400 g-ra csökkent, tehát az eredeti olvadéktömeg kb. 63%-kal csökkent. A **H2 kísérlet** esetén ezzel szemben 49 mm-t csökkent (213 mm-ről 164 mm-re), miközben az olvadéktömeg 9530 g-ról 6890 g-ra fogyott, ami 27%-os tömegcsökkenésnek felel meg. A különbség oka az eltérő téglyméret és kiindulási olvadákmennyiség.

Felmerülhet a kérdés, hogy a bifilm mennyiség növekedése hogyan eredményezhet sűrűség csökkenést, ha a hártályák közé zárt levegő  $O_2$ - és  $N_2$ -tartalma idővel csökken? Egyrészt megkérdőjelezhető, hogy a bezárt  $N_2$  ténylegesen reakcióba lép-e az olvadékkal a kísérlet időtartama alatt. Az oxidhártályák SEM vizsgálata során (**5.4.1-5.4.4.** valamint **5.7. fejezetek**) egy esetben sem találtunk nitrogéntartalmú hártályákat SEM-EDS elemzés segítségével, pedig a bifilmekkel foglalkozó források egy része [47, 50, 51, 255] szerint a EDS elemeléssel kimutatható nagyobb N-tartalom egyértelmű jele a nitridációs folyamatoknak. A kettős hártályákban emellett mindig jelen van közel 1 V/V%-nyi nemesgáz (főleg Ar), amely nem reakcióképes és nem oldódik az olvadékban, így a hártályák között marad miután az  $O_2$  és  $N_2$  már elreagált [1, 51]. Ily módon a bifilmek mindig tartalmaznak valamennyi gázt a rétegek között, ami a 80 mbar nyomáson kristályosodó mintában kitágul és a sűrűség csökkenéséhez vezet.

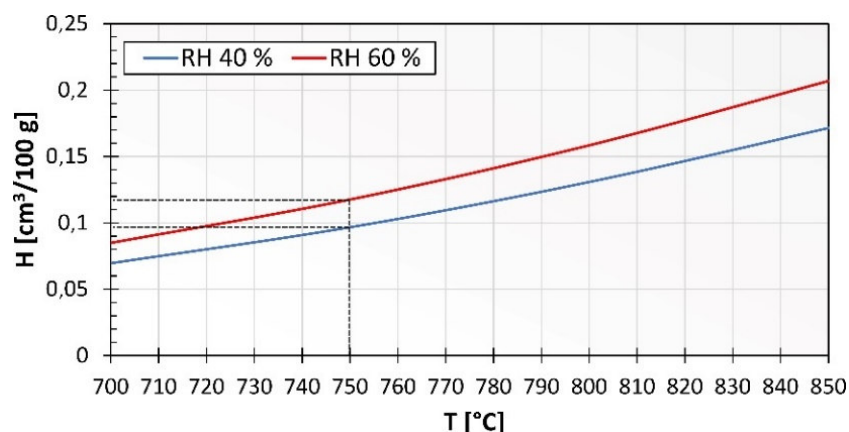
További kérdésként az is felmerülhet, hogy mivel magyarázható, hogy a kísérletek során csökkent az olvadék oldott H-tartalma? Ennek vizsgálata érdekében a **(9)-es összefüggés** segítségével kiszámítottam, hogy a **H2** és **H3 kísérletek** során hogyan változhatott az olvadékok egyensúlyi H-tartalma az olvadékhőmérséklet változásának hatására. A **C** korrekciós tényező számításához 7% Si,

0,7% Mg, 0,5% Cu és 0,15% Fe koncentrációkat használtam. A Ti-tartalom korrekciós tényezőre gyakorolt hatásának vizsgálata érdekében két Ti-koncentráció esetén is kiszámoltam **C** értékét a [27]-es és [28]-as forrás által megadott kölcsönhatási együtthatók segítségével (**14. táblázat**). Az első választott Ti-tartalom 0,34%, mert az Al-Ti kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram alapján 750 °C-on 0,34% Ti oldható az olvadékban [93] (a többi ötvözőelem Ti-oldhatóságra gyakorolt hatását elhanyagoltam). A másik választott Ti-koncentráció 0,50%, mert megközelítőleg ez volt a maximális oldott Ti-tartalom a 860 °C-os hőntartás során. A kölcsönhatási együtthatók maximum 850 °C-ig találhatók meg az irodalomban [28], így az ehhez tartozó értékeket használtam a 860 °C-ra vonatkozó számításokhoz. Jól látható a **14. táblázatban** lévő **C** értékeken, hogy azok a két vizsgált Ti-tartalom esetén nem térnek el jelentősen egymástól, ezért a számításokhoz egységesen a 0,34% Ti-tartalomhoz tartozó **C** értékeket használtam.

**14. táblázat** Korrekciós tényezők eltérő Ti-tartalmak esetén ([27] és [28] alapján)

Ti [%]	C (700 °C)	C (750 °C)	C (800 °C)	C (850 °C)
<b>0,34</b>	0,8198	0,8424	0,8660	0,8844
<b>0,50</b>	0,8260	0,8516	0,8781	0,8989

$R_k$  értéke 0 - 400 °C hőmérséklet tartományban 1,7 [256], és habár az olvadék feletti légtér hőmérséklet eloszlása nem ismert, *Sigworth* [23] szerint közelítésként ez az érték használható hasonló számításokhoz. A kísérletek során a környezeti hőmérséklet 30 °C volt, a relatív páratartalom pedig 45 és 54% között változott. Ezért a számításokat 40% és 60% relatív páratartalmak esetére végeztem el, 700 és 850 °C között 10 °C-os hőmérsékleti lépésenként. Az eredményeket a **71. ábra** foglalja össze. A **71. ábra** alapján 60% relatív páratartalom (RH) esetén 850 °C-on 0,21 cm<sup>3</sup>/100 g az egyensúlyi H-tartalom, amely 0,12 cm<sup>3</sup>/100 g-ra csökken, amikor az olvadékhőmérséklet lehül 750 °C-ra. 40% RH mellett a 850 °C-on érvényes 0,17 cm<sup>3</sup>/100 g érték 750 °C-on 0,10 cm<sup>3</sup>/100 g-ra csökken.



**71. ábra** Eltérő hőmérsékleten számított egyensúlyi H-tartalmak 40% és 60% relatív páratartalomra vonatkozóan

Ez alapján, amikor a kísérletek során az olvadékhőmérsékletet 860 °C-ról 750 °C-ra csökkentettem, az olvadék valóban telített lett oldott hidrogénben (**13. táblázat**). Ezután, hőntartás közben a H-tartalom folyamatosan csökkent annak érdekében, hogy elérje a 750 °C-on érvényes egyensúlyi koncentrációt,

ami  $0,10 - 0,12 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$  közötti a számítások szerint. Fontos megjegyezni, hogy a **13. táblázat** adatai alapján az olvadékok már olvasztást és Mg-ötvözést követően, tehát a túlhevítést megelőzően is telítettek voltak hidrogénben.

Összefoglalva a jelen fejezetben bemutatott eredményeket elmondható, hogy azon kísérletek során, amelyeknél a Ti- vagy a Ti- és B-ötvözést, valamint az öntési hőmérséklet beálltát követően jelentős mértékű volt az RPT minták sűrűségének növekedése, **az oldott H-tartalom időbeli csökkenése jelentősen hozzájárult a sűrűség értékek változásához.** A **H4-6**, valamint a **H1 kísérletek** eredményei alapján azonban **az időben** (mérési időintervallumon belül) **folyamatosan növekvő sűrűség kritériuma a Ti-tartalmú vegyületek ülepedése által kiváltott bifilm-tartalom csökkenés** az olvadék felső térfogatában, ugyanis a sűrűség-növekedéshez az említett folyamatok együttesen járulnak hozzá.

Együttesen figyelembevéve az **Aa, Ab, B, C1 és C2 minták** fény- és elektronmikroszkópos vizsgálati eredményeit (**5.4.1. – 5.4.3. alfejezetek**), valamint az **5.7. alfejezetben** bemutatott komputertomográfias porozitásvizsgálati eredményeket és a jelen alfejezetben ismertetett sűrűség és H-tartalom eredményeket, az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  és  $\text{TiB}_2$  fázisokra vonatkozóan választ kapunk a **IV. számú nyitott kérdésre**, azaz a **kettős oxidhártyák ülepedését valóban elősegíti a Ti-tartalmú vegyületszemcsék ülepedése.** Ez azonban az eredmények alapján a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyületszemcsékre vonatkozóan csak akkor jelentős mértékű, ha a Ti-tartalmú vegyületszemcsé a kettős oxidhártya felületén kezdi meg kristályosodását és így ahhoz kapcsolódik. Az **Aa, Ab és C1 kísérletekre** vonatkozóan elmondható, hogy mivel a mikroszkópos vizsgálatok során főleg a minták alsó térfogatában voltak kimutathatók mind a Ti-tartalmú vegyületek, mind pedig a kettős oxidhártyák, az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcsék ülepedése közben a folyékony fémekben lévő kettős oxidhártyák jelentős részét magukkal vitték az olvadék alsó térfogatába. Ennek eredményeként az RPT minták porozitás paraméterei időben csökkenő tendenciát mutattak az öntési hőmérséklet beálltát követően, ami részben a bifilm ülepedés miatt csökkenő porozitásra való hajlam eredménye volt. A **B kísérlet** esetén a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  kristályok mellett a  $\text{TiB}_2$  szemcsék ülepedése is hozzájárult a bifilm ülepedési folyamathoz. Mindezek alapján a következő **tézis értékű megállapítást teszem:**

**3. tézis:** a fény- és elektronmikroszkópos vizsgálatok, valamint az alacsony nyomáson dermedő próbatetek komputertomográfias porozitás elemzésének eredményei alapján az  $\text{Al-7\%Si-0,7\%Mg-0,5\%Cu-X\%Ti}$  (ahol  $0,3 \leq X \leq 0,5$ ) ötvözet olvadéokra vonatkozóan kísérletileg igazoltam *Cao* és *Campbell* [115] azon feltételezését, amely szerint az Al ötvözetekben jelenlévő kettős oxidhártyák felületén kristályosodó  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyületszemcsék elősegítik a bifilmek leülepedését az olvadék aljára, ezzel csökkentve a folyékony fém felső térfogatának kettős oxidhártya-tartalmát.

## 6. Összefoglalás

A doktori kutatómunkám során a kettős oxidhártyákkal kapcsolatos nyitott kérdések közül az Al ötvözetekben jelenlévő bifilmek és Ti tartalmú vegyületfázisok kölcsönhatásaihoz köthető, a **3. fejezetben** összefoglalt tudáshiányra fókuszáltam. Megvizsgáltam azon feltevést [115, 158], miszerint a kettős oxidhártyák olvadék által nedvesített felülete az  $(Al,Si)_3Ti$  fázis potenciális heterogén csíráképző szubsztrátja valamint azt, hogy az  $(Al,Si)_3Ti$  fázis ülepedésekor a  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsékhez kapcsolódó bifilmek is lesüllyednek az olvadék alsó térfogatába, ezzel kedvezőbb tulajdonságokat biztosítva a folyékony fém felső térfogatának. Ehhez hasonlóan megvizsgáltam azt az elméletet [1, 67, 158], amely szerint a Ti- és B-tartalmú előötvözetek alkalmazása esetén a  $TiB_2$  szemcsék ülepedése elősegíti az olvadékban lévő kettős oxidhártyák ülepedését.

Összesen 5 db fő (**Aa, Ab, B, C1 és C2**) és 7 db kiegészítő (**H1-6, O**) kísérletet végeztem a megfogalmazott nyitott kérdések tisztázása érdekében. Alapanyagként Al-7%Si-0,7%Mg-0,5%Cu ötvözetet alkalmaztam, amely Ti tartalmát a főkísérletek esetén Al-10%Ti (**Aa, Ab, C1 és C2**) vagy Al-5%Ti-1%B előötvözettel (**B**) növeltem 0,5% (**Aa, Ab, B**) vagy 0,3% (**C1 és C2**) értékekre különböző olvadákhőmérsékletek alkalmazása mellett. A kiegészítő kísérletek során az **Aa és Ab kísérletek** paramétereit vettem alapul, így a **H1-3 és O kísérletek** során az **A jelű**ekkel azonos Ti-tartalmat, előötvözet típust és olvadákhőmérsékleteket alkalmaztam, míg a **H4-6 referencia kísérletek** során nem alkalmaztam Ti-ötvözést. A kísérletek során alacsony nyomáson dermedő (RPT) próbatesteket és összetételi elemzés céljából érempróbákat öntöttem, amit a **H2 és H3** esetén oldott H-tartalom vizsgálatára alkalmas minták egészítettek ki. A képződő fázisok azonosítása érdekében fénymikroszkópos, pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokat, röntgendiffrakciós elemzést és differenciál termikus analízist végeztünk. A fázisok méretének és eloszlásának vizsgálata érdekében számítógépes képelemzést, mikrofókusz komputertomográfiát és ködfény-kisüléssel optikai emissziós spektroszkópiát alkalmaztam. Az RPT minták porozitás-vizsgálatát sűrűség-méréssel és komputertomográfiával végeztem el. A kettős oxidhártyákat alkotó  $MgAl_2O_4$  és MgO fázisok valamint az  $(Al,Si)_3Ti$  (és  $Al_3Ti$ ) intermetallikus fázis közötti kristálytani illeszkedést az élllesztési modell segítségével elemeztem.

A kísérleti eredmények alapján a kettős oxidhártyák és Ti-tartalmú vegyületek kölcsönhatásainak vonatkozásában megállapítható, hogy az **Aa, Ab, B, C1 és O kísérletek** esetén az  $(Al,Si)_3Ti$  vegyületszemcsék egy részének kristályosodása a bifilmek és az olvadék felületi oxidhártyájának olvadék által nedvesített felületén, heterogén csíráképződés útján valósult meg. Az  $(Al,Si)_3Ti$  vegyületszemcsék növekedése közben a növekedési irányba eső oxidzárványok (bifilmek, tömör oxidrétegek, oxidszemcsék) egyes részeit elnyelték, ami az oxidzárványokat alkotó fázisok és az  $(Al,Si)_3Ti$  vegyületszemcsék közötti alacsony határfelületi energia jele. Az  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék ülepedése közben a folyékony fémekben lévő kettős oxidhártyák jelentős részét magukkal vitték az olvadék alsó térfogatába. A **B kísérlet** esetén emellett az előötvözettel bejuttatott  $TiB_2$  szemcsék a kettős

oxidhártyákhoz kapcsolódtak, azok mentén agglomerálódtak, ami szintén hozzájárult a bifilmek ülepedéséhez.

Az **Aa, Ab, B** és **C1 minták** GDOES és fénymikroszkópos vizsgálatai alapján az oxidhártyák felületén, heterogén csíráképződés útján megvalósuló Ti-tartalmú vegyület kristályosodás, valamint a növekedő  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcsék általi oxidhártya-szegmens-elnyelés az olvadék felületi oxidhártyájának közelében Ti-makrodúsulást idéz elő.

Az **O mintán** végrehajtott STEM és TEM vizsgálatok alapján a kísérletek során képződő bifilmek olyan oxidrétegekből állnak, amelyekhez 1-3  $\mu\text{m}$  nagyságú spinell szemcsék kapcsolódhatnak és amelyekben együttesen lehetnek jelen  $\text{MgO}$  és  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nanoszemcsék. A kettős oxidhártyákban lévő kristályos spinell szemcsék  $\{111\}$  határoló síkjaival a  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  növekedése közben képes köztes fázisoktól mentes határfelületet kialakítani. Az élllesztési modell segítségével elvégzett számítások alapján több olyan lehetséges orientációs kapcsolat állapítható meg az  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  és  $\text{MgO}$ , valamint az  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  (vagy  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ) között, amely mind a heterogén csíráképződés, mind pedig a szemcseelnyelés szempontjából kedvező határfelületi energiaviszonyokat tesz lehetővé az említett oxid- és  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  (vagy  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ) fázisok között. Ez magyarázatot ad arra, hogy a kísérletek során miért alakulhatott ki olyan nagy mennyiségben  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ /oxid határfelület.

Az RPT minták porozitás-vizsgálata alapján a Ti-tartalmú vegyületfázisok ülepedése nagymértékben képes csökkenteni az RPT próbatestekben lévő porozitás mennyiségét, ezzel megnövelve a darabok sűrűségét, valamint csökkentve a CT-vizsgálat segítségével meghatározható porozitás paraméterek (pórus térfogatarány, térfogati pórusűrűség, fajlagos pórusfelület, fajlagos Bifilm-Index) értékeit. Az RPT mintákban lévő pórusok SEM-vizsgálatának eredményei alapján a vizsgált pórusok képződését bifilmek jelenléte tette lehetővé, és az a porozitás kialakulásában meghatározó szerepe van az olvadékban jelenlévő kettős oxidhártyáknak. A **H2** és **H3 kísérletek** eredményei alapján az oldott H-tartalom időbeli csökkenése is jelentősen hozzájárult a sűrűség értékek változásához. A **H4-6**, valamint a **H1 kísérletek** eredményei alapján azonban az időben (mérési időintervallumon belül, a Ti-ötvöztést és az öntési hőmérséklet beálltát követően) folyamatosan növekvő sűrűség kritériuma a Ti-tartalmú vegyületek ülepedése által kiváltott bifilm-tartalom csökkenés.

A kísérletek során képződő fázisokkal kapcsolatosan fontos eredménynek tekinthető, hogy differenciál termikus analízis segítségével meghatároztam az  $\text{Al-7\%Si-0,7\%Mg-0,5\%Cu-0,5\%Ti}$  ötvözet priméren kristályosodó  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázisának képződési hőmérsékletét, amely értéke  $770,6 \pm 1,3$  °C. Emellett az **Aa, Ab, B, C1** és **C2 mintákban** az ötvözet olvadék kristályosodása során  $\tau_2$ -fázis képződött a priméren kristályosodó  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyületszemcsék részleges átalakulása révén, a tégelyben lévő fém lassú lehülése során, ami szintén új eredménynek tekinthető a 0,25-3,72% közötti Ti- és 7,2-8,5% közötti Si-koncentrációjú Al-Si-Ti ötvözetekre vonatkozóan.

## 7. Új tudományos eredmények – tézisek

Az Al-7%Si-0,7%Mg-0,5%Cu-X%Ti (ahol  $0,3 \leq X \leq 0,5$ ) ötvözet olvadékokban jelenlévő kettős oxidhártyákkal és Ti-tartalmú vegyületfázisokkal kapcsolatban az alábbi új tudományos eredményeket fogalmazom meg:

- 1. tézis:** Az Al-7%Si-0,7%Mg-0,5%Cu-X%Ti (ahol  $0,3 \leq X \leq 0,5$ ) ötvözet olvadékban a  $(Al, Si)_3Ti$  primér fázis kristályosodása során a fémbe lévő kettős oxidhártyákhoz és a felületi oxidhártya olvadékkal érintkező oldalához  $(Al, Si)_3Ti$  szemcsék kapcsolódnak. Ennek oka, a  $(Al, Si)_3Ti$  kristályok  $MgAl_2O_4$  és/vagy MgO oxidfázisokon történő heterogén nukleációja, és/vagy a  $(Al, Si)_3Ti$  kristályok növekedése közben bekövetkező részleges vagy teljes oxidfázis-elnyelés. Az élllesztési modell segítségével végzett kristálytani számítások alapján a  $(Al, Si)_3Ti$  kristályok  $MgAl_2O_4$  és/vagy MgO oxidfázisokon történő heterogén nukleációja, valamint a  $(Al, Si)_3Ti$  szemcsék általi oxidfázis elnyelés azért valósulhat meg, mert a  $(Al, Si)_3Ti$  kristályok képesek kristálytanilag koherens határfelületet kialakítani a  $MgAl_2O_4$  és MgO oxidfázisokkal.
- 2. tézis:** Az Al-7%Si-0,7%Mg-0,5%Cu ötvözet olvadék Ti-tartalmát Al-10%Ti előötvözettel 0,3%/0,5%-ra, vagy Al-5%Ti-1%B előötvözettel 0,5%-ra növelve, kristályosodás során  $\tau_2$ -fázis  $(Ti(Al_xSi_{1-x}))_2$ , ahol  $0,15 \leq x \leq 0,30$  képződik a priméren kristályosodó  $(Al, Si)_3Ti$  vegyületszemcsék  $Olv + (Al, Si)_3Ti \rightarrow \tau_2 + \alpha - Al$  peritektikus reakción keresztül megvalósuló részleges vagy teljes mértékű átalakulása révén. Ennek feltétele a fém lassú lehűlése (750 és 620 °C között 1,8 °C/perc, 600 és 580 °C között 0,9 °C/perc, 500 és 400 °C között 1,2 °C/perc lehűlési sebesség) és 0,25-3,72% közötti lokális Ti- és 7,2-8,5% közötti lokális Si-koncentrációjú,  $(Al, Si)_3Ti$  vegyületszemcsékben gazdag zónák kialakulása a fémbe. Ez 0,25-3,72% közötti lokális Ti- és 7,2-8,5% közötti lokális Si-koncentrációra vonatkozóan igazolja *Li* és társai [107] termodinamikai számításokon alapuló feltételezését, miszerint egyensúlyi lehűlési viszonyok mellett  $\tau_2$  fázis képződhet a  $(Al, Si)_3Ti$  átalakulása révén 1,5-10,3% Si-t tartalmazó Al-Si-Ti bázisú ötvözetek esetén.
- 3. tézis:** A fény- és elektronmikroszkópos vizsgálatok, valamint az alacsony nyomáson dermedő próbatestek komputertomográfias porozitás elemzésének eredményei alapján az Al-7%Si-0,7%Mg-0,5%Cu-X%Ti (ahol  $0,3 \leq X \leq 0,5$ ) ötvözet olvadékra vonatkozóan kísérletileg igazoltam *Cao* és *Campbell* [115] azon feltételezését, amely szerint az Al ötvözetekben jelenlévő kettős oxidhártyák felületén kristályosodó  $(Al, Si)_3Ti$  vegyületszemcsék elősegítik a bifilmek leülepedését az olvadék aljára, ezzel csökkentve a folyékony fém felső térfogatának kettős oxidhártya-tartalmát.



## 8. Summary

During the course of my Ph.D. research work, some of the gaps in the current understanding of the interactions of double oxide films and Ti-containing intermetallic particles present in aluminum alloys were investigated. I tested the hypothesis [115, 158] that the wetted side of double oxide films is a potent substrate for the heterogeneous nucleation of  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ , and that the settling of  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  particles induces the sedimentation of bifilms that are attached to the  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  particles, which process affects positively the melt quality of the upper regions of the liquid metal bath. Similarly, I have investigated the assumption [1, 67, 158] that during the application of Ti- and B-containing master alloys, the sedimentation of  $\text{TiB}_2$  particles can initiate the simultaneous settling of bifilms present in the liquid metal.

For the clarification of the open questions related to the research topic, I conducted 5 main (**Aa, Ab, B, C1, and C2**), as well as 7 additional (**H1-6, O**) experiments. During the main experiments, the Ti-concentration of the Al-7%Si-0.7%Mg-0.5%Cu base alloy was increased to 0.5% (**Aa, Ab, B**) or 0.3% (**C1 and C2**) by the addition of Al-10%Ti (**Aa, Ab, C1 and C2**) or Al-5%Ti-1%B (**B**) master alloys, while different melt temperatures were applied. During **H1-3** and **O**, the Ti-concentration, master alloy type, and melt temperature were the same as in the case of **Aa** and **Ab**, while during **H4-6** Ti-alloying was omitted. For the assessment of melt quality during the experiments, reduced pressure test (RPT) samples were cast. The chemical composition of the alloy was investigated by the optical emission spectroscopy (OES) of small samples. During **H2** and **H3**, additional test specimens were taken for the analysis of the solute hydrogen concentration. For phase analysis, optical microscopy (OM), scanning, and transmission electron microscopic analyses (SEM and TEM) were conducted besides X-ray diffraction and differential thermal analysis. The size and distribution of different phases were investigated with image analysis, micro-computed tomography and glow-discharge optical emission spectroscopy. The porosity analysis of the RPT samples was realized with computed tomography. The crystallographic matching of the constituents of double oxide films ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{MgO}$ ) with  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ , as well as  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , was analyzed with the aid of the edge-to-edge matching (E2EM) crystallographic model.

Based on the experimental results, during experiments **Aa, Ab, B, C1** and **O**, the crystallization of a remarkable amount of  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  particles started by heterogeneous nucleation on the wetted surface of double oxide films and the surface oxide layer of the liquid metal. During the growth of the  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  intermetallic particles, oxide inclusions (bifilm or surface oxide film segments, oxide particles) along the growth direction became partially or fully engulfed by the growing intermetallic phase, which is an indication of the low interfacial energy between the  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  and oxide phases. During the settling of  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  particles, a significant amount of double oxide films were transferred to the lower region of the liquid metal bath. In the case of **experiment B**, the  $\text{TiB}_2$  particles, which were introduced by the

master alloy, became attached to and agglomerated along the surfaces of double oxide films, which also contributed to the aided sedimentation of bifilms.

Based on the optical microscopic and GDOES analysis of samples **Aa**, **Ab**, **B** and **C1**, the heterogeneous nucleation of Ti-containing compounds on the surface oxide films, as well as the engulfment of oxide film segments caused Ti macrosegregation along the surface oxide film.

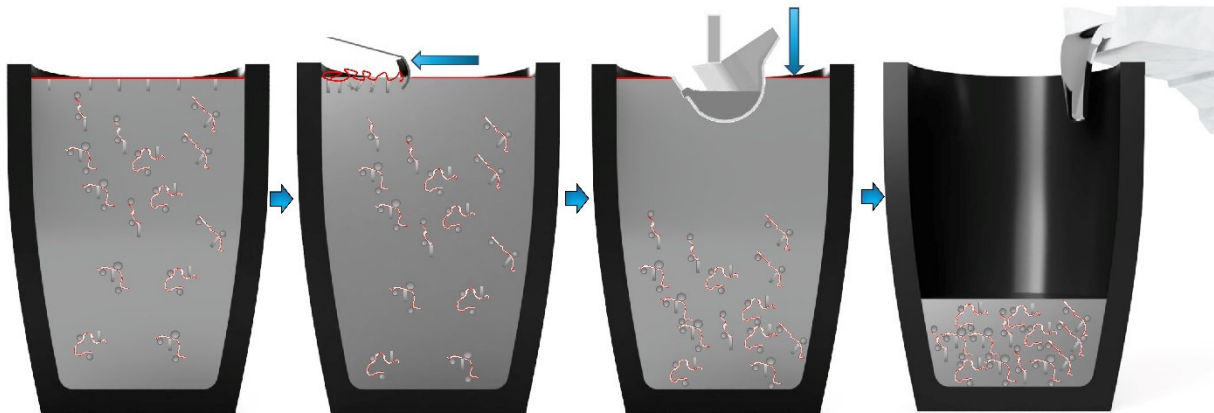
Based on the STEM and TEM analysis of **sample O**, the layers of bifilms of the specimen consist of nano sized  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{MgO}$  grains, and 1-3  $\mu\text{m}$  sized  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  particles are attached to the layers. During its growth, the  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  can create a clear interface with the  $\{111\}$  terminating planes of crystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . The calculations made with the edge-to-edge matching model indicate multiple preferable orientation relationships between the investigated oxides ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ) and  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}/\text{Al}_3\text{Ti}$  intermetallic phases, which provide favorable interfacial conditions during the heterogeneous nucleation of the intermetallic phases on the oxides, as well as during the engulfment of the oxide phases by the growing intermetallic particles. This explains how  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}/\text{oxide}$  interfaces were created during the experiments in a high number of cases.

The settling of Ti-containing compound particles is capable of inducing a remarkable reduction in the amount of porosity in RPT samples, which results in increased density and lowered porosity parameters determined by CT analysis (pore volume fraction, pore number density, specific pore surface area, and specific Bifilm-Index). Based on the SEM analysis of the surface of pores found in the RPT specimens, the formation of the investigated pores was made possible by the presence of bifilms. It can be concluded that double oxide films have an important role in porosity formation. The results of **experiments H2** and **H3** showed that the reduction of the solute H-concentration contributed to the increase of density values with time. However, based on **experiments H4-6** and **H1**, the aided sedimentation of bifilms (by Ti-containing compound particles) was needed to bring forth the continuous increment in density results with time (within the experimental time frame, following Ti-alloying and reaching casting temperature).

The experiments provided some significant new results related to the Ti-containing intermetallic phases. With the aid of differential thermal analysis, the crystallization temperature of the  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  primary phase of Al-7%Si-0.7%Mg-0.5%Cu-0.5%Ti alloy was determined to be  $770.6 \pm 1.3$  °C. During the solidification of **samples Aa**, **Ab**, **B**, **C1**, and **C2**, the partial transformation of  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  primary phase resulted in the formation of  $\tau_2$  phase. This transformation was made possible by the slow cooling rate of the samples. This is the first time that this type of transformation is documented for an Al-Si-Ti based alloy that has a Ti concentration between 0.25% and 3.72%, while the Si concentration varies between 7.2% and 8.5%.

## 9. Tudományos eredmények hasznosulása

A jelen értekezésben ismertetett kutatómunka alapján egy újfajta olvadéktisztító technológia dolgozható ki, amely alapja az Al olvadéktól nagyobb sűrűséggel rendelkező Ti-tartalmú vegyületszemcsék és az azokhoz kapcsolódó oxidfázisok együttes ülepedése. Si-tartalmú Al ötvözetek esetén  $(Al, Si)_3Ti$ , míg Si-mentes (pl. Al-Mg, Al-Cu) ötvözetek alkalmazásakor  $Al_3Ti$  szemcsék kristályosíthatók az olvadékban oly módon, hogy Al-Ti segédötvözet adagolása közben vagy azt követően olyan olvadékhőmérsékletet állítunk be, amelyen a bejuttatott Ti oldott formában van jelen. Szintén alkalmazható e célból Al-Ti-B előötvözet, amely esetben annyi Ti vihető oldatba, amennyi  $Al_3Ti$  fázisként van jelen a segédötvözetben. Ezután az olvadékhőmérsékletet az említett alumínid vegyületek kristályosodási hőmérséklete alá kell csökkenteni stabilis intermetallikus vegyületek kristályosítása érdekében. A vegyületszemcsék jelentős része a fémbe jelenlévő oxidzárványok felületén kezdi meg kristályosodását vagy növekedésük közben elnyelnek oxidzárványokat, így a vegyületszemcsék ülepedése közben az oxidzárványokat is leüleptítik (72. ábra). Ez felhasználható olyan technológiák esetén, ahol egy téglYES hőntartó kemencéből, az olvadék felső térfogatából történik az öntés pl. öntőkanál segítségével. Fontos azonban, hogy a felületi oxidhárttyát az öntés kezdete előtt eltávolítsák, ugyanis ehhez nagyméretű, lemezes morfológiával rendelkező intermetallikus vegyületszemcsék kapcsolódnak, amelyek az öntvények szilárdsági tulajdonságait ronthatják.



72. ábra Vegyületszemcsékkel történő bifilm-ülepítési módszer lehetséges alkalmazásának módja egy téglYES kemence esetén

Ahhoz, hogy az ülepítés minél effektívebb lehessen, és ne kerüljenek nagyméretű Ti-tartalmú vegyületszemcsék az öntvények szövetszerkezetébe, az előötvözzel bejuttatott  $Al_3Ti$  szemcsék oldását követően a lehető legalacsonyabb olvadékhőmérsékletet érdemes beállítani. Ily módon nagyobb méretű vegyületszemcsék képződnek, amelyek a Stokes-törvénynek megfelelően gyorsabban ülepednek, illetve nem képződnek további vegyületszemcsék az ötvözet kristályosodása során. Ilyen szempontból az **Aa**, **Ab**, **O**, **H1-3 kísérletek** során alkalmazott 750 °C öntési hőmérséklet nem optimális és további vizsgálatok elvégzése szükséges alacsonyabb, pl. 690 °C hőmérsékleten.

Fontos kiemelni, hogy ipari alkalmazás előtt szintén további kísérletek elvégzése szükséges annak feltárása érdekében, hogy milyen Ti-tartalom mellett lehet a leírt kezelést úgy elvégezni, hogy ne legyen szükség kifejezetten magas olvadáshőmérséklet biztosítására az ötvözt követően (ami gazdasági szempontból nem előnyös), de az üleptetés mégis jelentős mértékű olvadéktisztító hatással bírjon. Az ismertetett módszer (nem túl magas oldási hőmérséklet alkalmazása mellett) környezetvédelmi szempontból is előnyös lehet, ugyanis helyettesítheti az erősen környezetszennyező salakot eredményező, kezelősókkal végzett kezeléseket, amelyeket elterjedten alkalmaznak az iparban. Emellett jelentősebb mértékű Ti-ötvöztésre csak az első kezelési ciklus esetén van szükség, az azt követően csak esetleges összetételi korrekciók lennének szükségesek. Szintén meg kell vizsgálni az ülepedés időigényét nagyobb méretű, ipari kemencék és tégelyek esetén.

A Ti-tartalmú intermetallikus vegyületek és a disszertációban vizsgált oxidfázisok közötti kölcsönhatások ismerete olyan, jelenleg ipari szinten nem alkalmazott technológiákban is hasznosulhat, amelyek nem a bifilmek eltávolítását, hanem azok átalakítását célozza. Intenzív olvadékkeveréssel, illetve nagyintenzitású ultrahang hullámokkal a bifilmeket alkotó oxidkristályok agglomerátumai különálló oxidszemcsékké alakíthatók, amelyek homogéne eloszlatók az olvadékban [132-134]. Ezen szemcsék, mivel a vizsgált alumínid fázisoknak potens heterogén csíráképzői, amennyiben kellően nagy számban és megfelelő eloszlásban állnak rendelkezésre az olvadékban, az alumínid szemcsék finomodásához vezetnek. Mivel az apró méretű, Ti-tartalmú alumínid szemcsék az  $\alpha$ -Al szemcseméretét nagymértékben képesek csökkenteni (lásd **60.** és **61. ábra**), így a bifilmek diszperz oxidszemcsékké alakítása szemcsefinomításhoz vezethet az olyan ötvöztetek esetén, ahol  $Al_3Ti$  vagy  $(Al,Si)_3Ti$  a priméren kristályosodó fázis. Emellett természetesen a kettős oxidhártyák negatív hatásai (porozitás és melegrepedés képzés, szilárdsági tulajdonságok romlása) is mérséklődne, esetleg meg is szűnne.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönöm a **családomnak** (különösen a **feleségemnek**) a támogatást, türelmet és bizalmat, amely nélkül a doktori kutatómunkám nem valósulhatott volna meg és jelen disszertáció nem készülhetett volna el!

Ezúton szeretnék köszönetet mondani tudományos vezetőimnek **Dr. Mende Tamásnak** és **Dr. Varga Lászlónak**, hogy munkámat mindvégig támogatták és útmutatást nyújtottak! Hálásan köszönöm **Mende-Tokár Monikának**, aki már a BSc, majd pedig MSc tanulmányaim alatt is kiváló konzulensem volt és a doktori kutatómunkám során is hasznos tanácsokkal látott el!

Köszönetemet fejezem ki **Kovács Árpádnak** a SEM felvételek és az EDS elemanalízis készítésében nyújtott többszöri segítségéért és hasznos tanácsaiért! Köszönetem fejezem ki **Ferenczi Tibornak** a DTA elemzésben nyújtott segítségéért és hasznos tanácsaiért, észrevételeiért!

Köszönetemet fejezem ki **Dr. Fegyverneki Györgynek** és a **Nemak Győr Alumíniumöntöde Kft.**-nek azért, a méréseimhez szükséges alapanyagokat biztosította számomra és az OES és CT-vizsgálatok elvégzését lehetővé tette számomra.! Köszönöm **Farkas Györgynek** a CT-vizsgálatokban nyújtott segítségét. Hálával tartozom **Biró Nórának** az OES összetételi elemzésekben nyújtott segítségéért! Hálásan köszönöm **Dr. Fegyverneki Györgynek**, hogy a kutatómunkám során mindvégig hasznos szakmai tanácsokkal látott el!

Hálámat fejezem ki **Karacs Gábornak** és **Dr. Koncz-Horváth Dánielnek** a TEM és PFIB-SEM vizsgálatok kivitelezésében, valamint a mintaelőkészítésben nyújtott segítségükért és a hasznos szakmai tanácsaikért. Köszönöm **Dr. Kristály Ferencnek** a röntgendiffrakciós vizsgálatokban nyújtott segítségét. Köszönöm **Bubonyi Tamásnak** és a **ME-MAK 3D Lab** széles mérettartományú, integrált 3D finomszerkezetvizsgáló laboratórium többi munkatársának a  $\mu$ -CT vizsgálatokban nyújtott segítségüket. Köszönöm az **Arconic-Köfém Mill Products Hungary Kft.** Vegyi Vizsgálatok Laboratórium munkatársainak a hidrogéntartalom-elemzésben nyújtott segítségüket!

Köszönöm a **Fémelőállítási és Öntészeti Intézet** volt és jelenlegi dolgozóinak, akik a kutatásom során nélkülözhetetlen segítséget nyújtottak és/vagy tanácsokkal, ötletekkel támogattak: **Budavári Imrének** és **Ferenczi Tibornak**, akik hosszas szakmai beszélgetéseket folytattak velem, **Kovács Tamás Zoltánnak**, aki a mintaelőkészítésben nyújtott nélkülözhetetlen segítséget, **Dr. Erdélyi Jánosnak** és **Dr. Molnár Dánielnek**, akik észrevételeikkel, tanácsaikkal segítették kutatómunkám. Külön köszönetemet fejezem ki **Kéri Zoltánnak**, aki kísérleteim megvalósításában nyújtott nélkülözhetetlen segítsége mellett hasznos szakmai tanácsokkal is ellátott.

Hálásan köszönöm **Prof. Em. Roósz Andrásnak**, hogy a PhD képzésem során a kutatószemináriumi dolgozataimat bírálta! A dolgozatokra kapott visszajelzései nagyban segítettek jelen értekezés megszületését! Köszönöm **Prof. Dr. Kaptay Györgynek** az értekezéssel kapcsolatos észrevételeit és tanácsait!

## Acknowledgement

I am deeply grateful to **Prof. Em. John Campbell** at the University of Birmingham (UK) for his invaluable professional pieces of advice! His willingness to share his expertise has been a source of inspiration and motivation throughout my research work.

## A tézisekhez kapcsolódó publikációk

### Nemzetközi folyóiratcikkek:

1. **Gábor Gyarmati**, György Fegyverneki, Zoltán Kéri, Dániel Molnár, Monika Tokár, László Varga, Tamás Mende: Controlled Precipitation of Intermetallic (Al,Si)<sub>3</sub>Ti Compound Particles on Double Oxide Films in Liquid Aluminum Alloys; **Materials Characterization** (Q1), Vol. 181. 2021. 111467 <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111467> (független hivatkozások: 9)
2. **Gábor Gyarmati**, Tamás Bubonyi, György Fegyverneki, Monika Tokár, Tamás Mende: Interactions of Primary Intermetallic Compound Particles and Double Oxide Films in Liquid Aluminum Alloys; **Intermetallics** (Q1), Vol. 149. 2022. 107681. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107681> (független hivatkozások: 10)
3. **Gábor Gyarmati**, Levente Bogoly, Marcin Stawarz, György Fegyverneki, Zoltán Kéri, Monika Tokár, Tamás Mende: Grain Refiner Settling and Its Effect on the Melt Quality of Aluminum Casting Alloys; **Materials** (Q2), Vol. 15. Issue 21. 2022. 7679. <https://doi.org/10.3390/ma15217679> (független hivatkozások: 4)
4. **Gábor Gyarmati**, Tamás Mende: Evolution of Hydrogen Concentration in a Liquid Aluminum Alloy during the Aided Sedimentation of Double Oxide Films by (Al,Si)<sub>3</sub>Ti Intermetallic Particles; **PhD Students Almanach** - Faculty of Materials and Chemical Engineering, University of Miskolc, Vol. 1. pp. 179-189. ISSN 2939-7294
5. **Gábor Gyarmati**, Tamás Mende: The Interactions of Grain Refiner Particles and Double Oxide Films in Liquid Aluminum Alloys. **Livarski Vestnik**, Vol. 71. No. 2., 2024. pp. 88-105.

### Konferencia előadások

1. **Gábor Gyarmati**, Levente Bogoly, Marcin Stawarz, György Fegyverneki, Monika Tokár, Tamás Mende: Grain Refiner Settling and Its Effect on the Melt Quality of Aluminum Casting Alloys. **62<sup>th</sup> International Scientific Conference Solidification and Crystallization of Metals 2022**. 28-30 September 2022. Gliwice, Poland (online)
2. **Gábor Gyarmati**, Tamás Mende: The Interactions of Grain Refiner Particles and Double Oxide Films in Liquid Aluminum Alloys. **63<sup>rd</sup> International Foundry Conference Portoroz 2023**, 13-15. September, 2023. Portoroz, Slovenia
3. **Gyarmati Gábor**: Az alumínium ötvözet olvadékok oxidzárványainak és Ti-tartalmú vegyületfázisainak kölcsönhatásai, **27. Magyar Öntőnapok**, 2023. október 13-15. Herceghalom

## Egyéb, a témában megjelent nemzetközi tudományos közlemények

1. **Gábor Gyarmati**, György Fegyverneki, Tamás Mende, Monika Tokár: Characterization of the Double Oxide Film Content of Liquid Aluminum Alloys by Computed Tomography; **Materials Characterization** (D1) Vol. 157. 2019. Art. No. 109925, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109925> (független hivatkozások: 36)
2. **Gábor Gyarmati**, György Fegyverneki, Monika Tokár, Tamás Mende: Effect of the Sampling Method on the Results of Melt Quality Assessment of Aluminium Alloys with Computed Tomography; **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Vol. 903., 2020. Art. No. 012003, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/903/1/012003> (független hivatkozások: 3)
3. **Gábor Gyarmati**, György Fegyverneki, Monika Tokár, Tamás Mende: The Effects of Rotary Degassing Treatments on the Melt Quality of an Al-Si Casting Alloy; **International Journal of Metalcasting** (Q1), Vol. 15. 2021. pp. 141-151. <https://doi.org/10.1007/s40962-020-00428-z> (független hivatkozások: 31)
4. **Gábor Gyarmati**, György Fegyverneki, Monika Tokár, Tamás Mende: Investigation on Double Oxide Film Initiated Pore Formation in Aluminum Casting Alloys; **International Journal of Engineering and Management Sciences (IJEMS)** Vol. 5., No. 2., 2020. pp. 141-153. <https://doi.org/10.21791/IJEMS.2020.2.18>. (független hivatkozások: 13)
5. **Gábor Gyarmati**, Fanni Vincze, György Fegyverneki, Zoltán Kéri, Tamás Mende, Dániel Molnár: The Effect of Rotary Degassing Treatments with Different Purging Gases on the Double Oxide- and Nitride Film Content of Liquid Aluminum Alloys; **Metallurgical and Materials Transactions B** (Q1), Vol. 53. No. 2., 2022. pp. 1244-1257. <https://doi.org/10.1007/s11663-021-02414-0> (független hivatkozások: 6)
6. **Gábor Gyarmati**, Zoltán Kéri, Tamás Mende, Dániel Molnár: Analysis of the Quality of Incoming AlSi9Mn Alloy Ingots. **International Journal of Metalcasting** (Q2), Vol. 18. 2024. pp. 1723–1738. DOI: 10.1007/s40962-023-01146-y

## A kutatási témához kapcsolódó konzulensi tevékenység

1. Máté Miriam: Olvadéktisztítás hatékonyságának vizsgálata különböző tisztítósók alkalmazása esetén. **Szakdolgozat**, Konzulensek: Mende-Tokár Monika, Gyarmati Gábor, Kovács Zoltán (Nemak Győr Kft.), 2019.
2. Domján Tamás: A titán és titánadagolás módjának hatása a szemcsefinomítás mértékére és a mechanikai tulajdonságokra. **Szakdolgozat**, Konzulensek: Mende-Tokár Monika, Gyarmati Gábor, Bíró Nóra (Nemak Győr Kft.), 2019.
3. Vincze Fanni Virág: Rotoros gáztalanító olvadékkezelési módszer bifilm-képződésre gyakorolt hatásának vizsgálata. **Diplomamunka**, Konzulensek: Gyarmati Gábor, Dr. Molnár Dániel, 2020.

4. Nyiri Attila: Szemcsefinomító- és tisztító sókeverékek hatásának vizsgálata Al-Si öntészeti ötvözetek esetében. **Szakedolgozat**, Konzulensek: Mende-Tokár Monika, Gyarmati Gábor, Biró Nóra (Nemak Győr Kft.), 2021.
5. Takács Zsombor: Szemcsefinomítás bevezetése az öntödei olvasztási folyamatba AlSi7Mg0,6 öntészeti ötvözet esetén a mechanikai tulajdonságainak javítása céljából. **Diplomamunka**, Konzulensek: Dr. Mende Tamás, Mende-Tokár Monika, Gyarmati Gábor, 2021.
6. Bogoly Levente: Kettős oxidhárták és szemcsefinomító fázisok kölcsönhatásának vizsgálata alumínium ötvözet olvadékok esetén. **TDK dolgozat**, 2021. november, konzulensek: Gyarmati Gábor, Dr. Mende Tamás; **2. helyezés**
7. Pálóczi Ádám: Az EN AC-46000 ötvözet olvadék minőségének vizsgálata 5 különböző sókeverék alkalmazásának függvényében. **Szakedolgozat**, Konzulensek: Gyarmati Gábor, Kéri Zoltán, Somfai Dorottya (CSABACast Kft.), 2022.
8. Bogoly Levente: Eltérő kezelősók és Al-5%Ti-1%B előötvözet adagolás öntvényminőségre gyakorolt hatásának vizsgálata Al-7%Si-0,4%Mg-0,5%Cu ötvözet esetén. **Szakedolgozat**, konzulensek: Gyarmati Gábor, Dr. Mende Tamás, Dr. Fegyverneki György (Nemak Győr Kft.), 2022.
9. Bogoly Levente: Kettős oxidhárták és szemcsefinomító fázisok kölcsönhatásának vizsgálata alumínium ötvözet olvadékok esetén. **OTDK dolgozat**, 36. OTDK Műszaki Tudományi Szekció, 2023. április 19-21. konzulensek: Gyarmati Gábor, Dr. Mende Tamás; **1. helyezés**
10. Bogoly Levente: Különböző szemcsefinomító sókeverékek és Al-5%Ti-1%B előötvözet adagolás öntvényminőségre gyakorolt hatásának vizsgálata. **TDK dolgozat**, 2023. november, konzulensek: Gyarmati Gábor, Dr. Mende Tamás; **1. helyezés**
11. Szécsényi Ákos: Új eljárás kidolgozása alumínium ötvözetömbök minősítésére. **Szakedolgozat**, Konzulens: Gyarmati Gábor, 2023.



**Felhasznált irodalom**

- [1] J. Campbell: Complete Casting Handbook 2<sup>nd</sup> Ed. Boston: Butterworth-Heinemann, **2015**. pp. 3–90., 341- 415., 779-783. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63509-9.00002-9>
- [2] X. Cao, J. Campbell: Oxide Inclusion Defects in Al-Si-Mg Cast Alloys. Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 44. No. 4., **2005**. pp. 435–448. <https://doi.org/10.1179/cmq.2005.44.4.435>
- [3] S. J. Bonner: A Microstructural and Kinetic Study of Molten Aluminium Oxidation in Relation to Dross Formation. PhD Thesis, School of Mechanical and Mining Engineering, The University of Queensland. **2015**.
- [4] S. Seetharaman et al.: Treatise on Process Metallurgy, Vol. 3.: Industrial Processes, Part A. Oxford: Elsevier Ltd., **2014**. pp. 892-903.
- [5] D. V. Neff, R. G. Teller: Corundum Formation in an Alloy Melting Furnace. Die Casting Engineer, Vol. 33. No. 6., **1989**. pp. 32-38.
- [6] E. Bergsmark, C. J. Simensen, P. Kofstad: The Oxidation of Molten Aluminum. Materials Science and Engineering A, Vol. 120–121. **1989**. pp. 91–95. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90723-5](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90723-5).
- [7] K. H. Kim: Formation of Endogenous MgO and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles and Their Possibility of Acting as Substrate for Heterogeneous Nucleation of Aluminum Grains. Surface and Interface Analysis, Vol. 47. No. 4., **2015**. pp. 429–438. <https://doi.org/10.1002/sia.5726>.
- [8] G. Wu et al.: Oxidation Studies of Al Alloys: Part II Al-Mg alloy. Corrosion Science, Vol. 155., **2019**. pp. 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.018>.
- [9] S. Impey, D. J. Stephenson, J. R. Nicholls: The Influence of Surface Preparation and Pretreatments on the Oxidation of Liquid Aluminum and Al-Mg alloys. 2<sup>nd</sup> International Conference on the Microscopy of Oxidation, **1993**. pp. 323–337.
- [10] S. Impey, D. Stephenson, J. R. Nicholls: A Study of the Effect of Magnesium Additions on the Oxide Growth Morphologies on Liquid Aluminium Alloys. 1<sup>st</sup> International Conference on the Microscopy of Oxidation, **1991**. pp. 238–244.
- [11] R. Gopalan, N. K. Prabhu: Oxide Bifilms in Aluminium Alloy Castings – a Review. Materials Science and Technology, Vol. 27. No. 12., **2011**. pp. 1757–1769. <https://doi.org/10.1179/1743284711Y.0000000033>
- [12] Szombatfalvy Anna: Járműipari öntészeti Al-Si ötvözetek tulajdonságainak vizsgálata. PhD értekezés, Miskolci Egyetem, **2012**.
- [13] M. Tiryakioğlu: Solubility of Hydrogen in Liquid Aluminium: Reanalysis of Available Data. International Journal of Cast Metals Research, Vol. 32. No. 5–6., **2019**. pp. 315–318. <https://doi.org/10.1080/13640461.2020.1718337>.

- [14] A. M. Samuel, F. H. Samuel: Various Aspects Involved in the Production of Low-Hydrogen Aluminium Castings. *Journal of Materials Science*, Vol. 27. No. 24, **1992**. pp. 6533–6563. <https://doi.org/10.1007/BF01165936>.
- [15] D. E. J. Talbot: *The Effects of Hydrogen in Aluminium and its Alloys*. Maney Publishing, London, **2004**. pp. 93-97.
- [16] R. J. Fruehan, P. N. Anyalebechi: Gases in Metals. In: *ASM Handbook Volume 15: Casting*. ASM International, **2008**. pp. 64–73. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v15.a0005192>
- [17] R. Colás, E. Velasco, S. Valtierra: Castings. In: *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*. Ed. by G. E. Totten, M. Tiryakioglu, O. Kessler, Taylor & Francis, **2018**. pp. 248-274. <https://doi.org/10.1201/9781351045636-140000398>
- [18] J. G. Kaufman, E. L. Rooy: The Influence and Control of Porosity and Inclusions in Aluminum Castings. In: *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications*. Edited by J. G. Kaufman, E. L. Rooy, ASM International, **2004**. pp. 47-54. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.aacppa.t51140047>
- [19] M. Syvertsen et al.: Furnace Atmosphere and Dissolved Hydrogen in Aluminium. In: *Light Metals 2019*. TMS, **2019**. pp. 1051-1056. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7\\_128](https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7_128)
- [20] S. Tichy et al.: Hydrogen Absorption of Aluminum-Magnesium Melts from Humid Atmospheres. In: *Light Metals 2023*. (ed. by S. Broek), TMS. **2023**. pp. 920-927. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-22532-1\\_122](https://doi.org/10.1007/978-3-031-22532-1_122)
- [21] J. E. Gruzleski, B. M. Closset: *The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys*. The American Foundry Society Inc. Des Plaines, Illinois, **1990**. p. 170
- [22] J. Weigel, E. Fromm: Determination of Hydrogen Absorption and Desorption Processes in Aluminum Melts by Continuous Hydrogen Activity Measurements. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 21., **1990**. pp. 855–860. <https://doi.org/10.1007/BF02657810>.
- [23] G. K. Sigworth: Gas Fluxing of Molten Aluminum: An Overview and Update. *Essential Readings in Light Metals*, 3, **2013**. pp. 65–70. <https://doi.org/10.1002/9781118647783.ch9>.
- [24] T. A. Engh, G. K. Sigworth, A. Kvithyld: *Principles of Metal Refining & Recycling*. Oxford University Press, **2022**. pp 219-231.
- [25] G. K. Sigworth: Aluminum Degassing: A Historical Review. *AFS Transactions*, Vol. 130. **2022**. pp. 35–47.
- [26] P. N. Anyalebechi: Hydrogen Solubility in Liquid and Solid Pure Aluminum—Critical Review of Measurement Methodologies and Reported Values. *Materials Sciences and Applications*, Vol. 13. No. 04., **2022**. pp. 158–212. <https://doi.org/10.4236/msa.2022.134011>.
- [27] P. N. Anyalebechi: Analysis of the Effects of Alloying Elements on Hydrogen Solubility in Liquid Aluminum Alloys. *Scripta Materiala*, Vol. 33. No. 8., **1995**. pp. 1209–1216. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00373-4](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00373-4).

- [28] P. N. Anyalebechi: Attempt to Predict Hydrogen Solubility Limits in Liquid Multicomponent Aluminum Alloys. *Scripta Materialia*, Vol. 34. No. 4., **1996**. pp. 513–517. [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(95\)00591-9](https://doi.org/10.1016/1359-6462(95)00591-9).
- [29] J. Campbell: A Personal Overview of Casting Processes. In: *Casting Processes*. Edited by Z. Abdallah, N. Aldoumani, IntechOpen, **2020**. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93739>
- [30] J. Campbell: Defects in Aluminum Alloy Castings. In: *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*. Edited by G. E. Totten, M. Tiryakioğlu, O. Kessler, Taylor & Francis, **2018**. pp. 587-592. <https://doi.org/10.1201/9781351045636-140000253>
- [31] J. Campbell: „Stop Pouring, Start Casting”. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 6. No. 3., **2012**. pp. 7–18. <https://doi.org/10.1007/BF03355529>
- [32] J. Campbell: The Consolidation of Metals: The Origin of Bifilms. *Journal of Materials Science*, Vol. 51. No. 1., **2016**. pp. 96–106. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9399-9>
- [33] J. Campbell: Entrainment Defects. *Materials Science and Technology*, Vol. 22. No. 2., **2006**. pp. 127–145. <https://doi.org/10.1179/174328406X74248>
- [34] M. Brůna, D. Bolibruchová, R. Pastirčák: Reoxidation Processes Prediction in Gating System by Numerical Simulation for Aluminium Alloys. *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 17. No. 3., **2017**. pp. 23-26. <https://doi.org/10.1515/afe-2017-0084>
- [35] J. Campbell: The Origin of Griffith Cracks. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 42. No. 6., **2011**. pp. 1091-1097. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9575-5>
- [36] G. Gyarmati et al.: Characterization of the Double Oxide Film Content of Liquid Aluminum Alloys by Computed Tomography. *Materials Characterization*, Vol. 157. **2019**. Art. No. 109925. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109925>
- [37] J. Runyoro, S. M. A. Boutorabi, J. Campbell: Critical Gate Velocities for Film Forming Alloys: A Basis for Process Specification. *AFS Transactions*, Vol. 100. **1992**. pp. 225-234.
- [38] J. Campbell: Invisible Macrodefects in Castings. *Journal de Physique IV Colloque*, Vol. 3. No. C7., **1993**. pp. C7-861-C7-872. <https://doi.org/10.1051/jp4:19937135>
- [39] J. Campbell: Castings: Ten Rules for Good Castings. In: *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*. Edited by G. E. Totten, M. Tiryakioğlu, O. Kessler, Taylor & Francis, **2018**. pp. 275-279. <https://doi.org/10.1201/9781351045636-140000285>
- [40] M. Jolly: Prof. John Campbell’s Ten Rules for Making Reliable Castings. *JOM*, Vol. 57. No. 5., **2005**. pp. 19–28. <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0091-4>
- [41] J. Campbell: Crack Populations in Metals. *AIMS Materials Science*, Vol. 3. **2016**. pp. 1436–1442. <https://doi.org/10.3934/matetsci.2016.4.1436>
- [42] K. Georgarakis et al.: Counter-Gravity Casting of Al Alloys: Microstructure and Properties. In: *Light Metals 2023*. ed. by S. Broek, TMS. **2023**. pp. 1071-1077. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-22532-1\\_144](https://doi.org/10.1007/978-3-031-22532-1_144)

- [43] G. Gyarmati et al.: The Effects of Rotary Degassing Treatments on the Melt Quality of an Al-Si Casting Alloy. *International Journal of Metalcasting*, **2020**. <https://doi.org/10.1007/s40962-020-00428-z>
- [44] S. Fox, J. Campbell: Visualisation of Oxide Film Defects During Solidification of Aluminium Alloys. *Scripta Materialia*, Vol. 43., **2000**. pp. 881–886. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00506-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00506-6)
- [45] D. L. Perry: *Handbook of Inorganic Compounds*. 2<sup>nd</sup> Edition, Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton, **2011**. p. 11.
- [46] D. R. Poirier: Density, Viscosity, and Diffusion Coefficients in Hypoeutectic Al-Si Liquid Alloys: An Assessment of Available Data. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 45. 4., **2014**. pp. 1345–1354. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0037-8>
- [47] R. Raiszadeh, W. D. Griffiths: A Method to Study the History of a Double Oxide Film Defect in Liquid Aluminum Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 37. No. 6., **2006**. pp. 865–871. <https://doi.org/10.1007/BF02735007>
- [48] R. Raiszadeh, W. D. Griffiths: A Semi-Empirical Mathematical Model to Estimate the Duration of the Atmosphere Within a Double Oxide Film Defect in Pure Aluminum Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 39. No. 2., **2008**. pp. 298–303. <https://doi.org/10.1007/s11663-008-9142-x>
- [49] S. Chegini, R. Raiszadeh: Effect of Dissolved Hydrogen on Removal of Double Oxide Film Defects from Al Melt. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 27. No. 6., **2014**. pp. 349–356. <https://doi.org/10.1179/1743133614Y.0000000117>
- [50] M. A. El-Sayed: The Behaviour of Bifilm Defects in Cast Al-7Si-Mg Alloy. *PloS ONE*, Vol. 11. No. 8., **2016**. Art. No. e0160633. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0160633>
- [51] M. A. El-Sayed et al.: Determination of the Lifetime of a Double-oxide Film in Al Castings. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 45. No. 4., **2014**. pp. 1398–1406. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0035-x>.
- [52] D. Dispinar, J. Campbell: Porosity, Hydrogen and Bifilm Content in Al Alloy Castings. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528. No. 10–11., **2011**. pp. 3860–3865. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.084>
- [53] Q. G. Wang et al.: Oxide Films, Pores and the Fatigue Lives of Cast Aluminum Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 37. No. 6., **2006**. pp. 887–895. <https://doi.org/10.1007/BF02735010>
- [54] F. Chiesa et al.: Effect of Inclusions on the Tensile Properties Inside a LPPM A356 Casting. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 10. No. 2., **2016**. pp. 216–223. <https://doi.org/10.1007/s40962-016-0029-3>

- [55] G. Scampone et al.: Experimental and Numerical Investigations of Oxide-related Defects in Al Alloy Gravity Die Castings. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 117., **2021**. pp. 1765–1780. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-07680-5>
- [56] M. A. El-Sayed, W. D. Griffiths: Hydrogen, Bifilms and Mechanical Properties of Al Castings. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 27. No. 5., **2014**. pp. 282–287. <https://doi.org/10.1179/1743133614Y.0000000113>
- [57] Y. Wang et al.: Characterisation of Oxide Films in Al-Mg Alloy Melts. *Materials Science Forum*, Vol. 765., **2013**. pp. 220–224. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.765.220>
- [58] F. Wang, Z. Fan: Characterization of AlN Inclusion Particles Formed in Commercial Purity Aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 50., **2019**. pp. 2519–2526. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05150-y>
- [59] H. T. Li, Y. Wang, Z. Fan: Mechanisms of Enhanced Heterogeneous Nucleation During Solidification in Binary Al-Mg Alloys. *Acta Materialia*, Vol. 60. No. 4., **2012**. pp. 1528–1537. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.044>.
- [60] C. Li et al.: Assessment of Melt Cleanliness of Secondary 5000 Aluminum Alloy Via Non-metallic Inclusions Characterization. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 54., **2023**. pp. 578–592. <https://doi.org/10.1007/s11663-022-02710-3>.
- [61] D. Dispinar, J. Campbell: Critical Assessment of Reduced Pressure Test. Part 1: Porosity Phenomena. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 17., **2004**. pp. 280–286. <https://doi.org/10.1179/136404604225020704>.
- [62] J. Campbell: *The Mechanisms of Metallurgical Failure - The Origin of Fracture*. Elsevier Ltd. **2020**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822411-3.00001-0>
- [63] P. Yousefian, M. Tiryakioğlu: Pore Formation During Solidification of Aluminum: Reconciliation of Experimental Observations, Modeling Assumptions, and Classical Nucleation Theory. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 49., **2018**. pp. 563–575. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4438-6>
- [64] M. Tiryakioğlu, P. Yousefian, P. D. Eason: Quantification of Entrainment Damage in A356 Aluminum Alloy Castings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 49. No. 11., **2018**. pp. 5815–5822. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4865-z>
- [65] B. Farhoodi, R. Raiszadeh, M. H. Ghanaatian: Role of Double Oxide Film Defects in the Formation of Gas Porosity in Commercial Purity and Sr-containing Al Alloys. *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 30. No. 2., **2014**. pp. 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.09.001>
- [66] J. Campbell: *Origin of Porosity in Cast Metals*. PhD Thesis, University of Birmingham, Department of Industrial Metallurgy, **1967**. pp. 35–51.
- [67] J. Campbell: A Personal View of Microstructure and Properties of Al Alloys. *Materials*, Vol. 14., **2021**. 1297. <https://doi.org/10.3390/ma14051297>

- [68] J. Campbell, M. Tiryakioğlu: Porosity Development and Modification in Al-Si Alloys: Effect of P and Sr. In: Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys. Edited by G. E. Totten, M. Tiryakioğlu, O. Kessler, Taylor & Francis, **2018**. pp. 1951–1958. <https://doi.org/10.1201/9781351045636-140000435>
- [69] M. Tiryakioğlu: On the Intrinsic Fracture Pressure of Liquid and Solid Aluminum Around Its Melting Temperature. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 49. No. 12., **2018**. pp. 5953–5955. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4969-5>
- [70] E. Erzi, M. Tiryakioğlu: On the Fracture Pressure of Liquid Metals. Materials Science and Technology, Vol. 35. No. 13., **2019**. pp. 1656-1659. <https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1646010>
- [71] M. Tiryakioğlu: On Intrinsic and Extrinsic Feeding Distance Calculations for Aluminium Alloys. Materials Science and Technology, Vol. 35. No. 6., **2019**. pp. 738–741. <https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1584423>
- [72] M. Tiryakioğlu: The Effect of Hydrogen on Pore Formation in Aluminum Alloy Castings: Myth Versus Reality. Metals, Vol. 10. No. 368., **2020**. pp. 368. <https://doi.org/10.3390/met10030368>.
- [73] M. Tiryakioğlu: On the Heterogeneous Nucleation Pressure for Hydrogen Pores in Liquid Aluminium. International Journal of Cast Metals Research, Vol. 33., **2020**. pp. 153-156. <https://doi.org/10.1080/13640461.2020.1797335>
- [74] A. Samuel et al.: A Review Study on the Main Sources of Porosity in Al-Si Cast Alloys. Advances in Materials Science and Engineering 2021., **2021**. Art. No. 1921603. <https://doi.org/10.1155/2021/1921603>
- [75] L. Liu et al.: Influence of Oxides on Porosity Formation in Sr-treated Al-Si Casting Alloys. Journal of Materials Science, Vol. 38. **2003**. pp. 1255–1267. <https://doi.org/10.1023/A:1022870006721>
- [76] T. S. Shih, L. W. Huang, Y. J. Chen: Relative Porosity in Aluminium and in Aluminium Alloys. International Journal of Cast Metals Research, Vol. 18., **2005**. pp. 301–308. <https://doi.org/10.1179/136404605225023135>
- [77] M. A. El-Sayed, H. Hassanin, K. Essa: Bifilm Defects and Porosity in Al Cast Alloys. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 86., **2016**. pp. 1173–1179. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-8240-6>
- [78] S. M. Miresmaeili, S. G. Shabestari, S. M. A. Boutorabi: Effect of Melt Filtration on Porosity Formation in Sr-modified A356 Aluminium Alloy. International Journal of Cast Metals Research, Vol. 16., **2003**. pp. 541–548. <https://doi.org/10.1080/13640461.2003.11819633>
- [79] H. Liao et al.: Effect of Oxide Level on Pore Formation in A356 Alloy by X-ray Imaging and Directional Solidification Technology. In: 13th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA13), ed. by H. Weiland, et al., TMS, **2012**. pp. 1457-1462. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48761-8\\_221](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48761-8_221)

- [80] X. G. Chen, J. E. Gruzleski: Influence of Melt Cleanliness on Pore Formation in Aluminium-Silicon Alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 9. No. 7., **1996**. pp. 17–26. <https://doi.org/10.1080/13640461.1996.11819640>
- [81] S. W. Hudson, D. Apelian: Inclusion Detection in Molten Aluminum: Current Art and New Avenues for In Situ Analysis. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 10. No. 3., **2016**. pp. 315–321. <https://doi.org/10.1007/s40962-016-0030-x>.
- [82] G. Laslaz, P. Laty: Gas Porosity and Metal Cleanliness in Aluminum Casting Alloys. *AFS Transactions*, Vol. 99., **1991**. pp. 83–90.
- [83] G. K. Sigworth: Understanding Quality in Aluminum Castings. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 5. **2011**. pp. 7–22. <https://doi.org/10.1007/BF03355504>
- [84] F. Aydogan et al.: Weibull Analysis Evaluation of Ti, B, Nb and MTS Grain Refined Al11Si Alloy. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 287. **2022**. Art. No. 126264. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126264>
- [85] M. Uludağ: Influence of Al-B Grain Refiner on Porosity Formation of Directionally Solidified Al-Si Alloys. *China Foundry*, Vol. 17. **2020**. pp. 372–377. <https://doi.org/10.1007/s41230-020-0012-8>
- [86] Y. Li et al.: Recent Advances in Hot-Tearing During Casting of Aluminium Alloys. *Progress in Materials Science*, Vol. 117. **2021**. Art. No. 100741. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100741>
- [87] J. Fjellstedt, A. E. W. Jarfors, L. Svendsen: Experimental Analysis of the Intermediary Phases AlB<sub>2</sub>, AlB<sub>12</sub> and TiB<sub>2</sub> in the Al-B and Al-Ti-B Systems. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 283. **1999**. pp. 192–197. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00892-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00892-5)
- [88] M. M. Guzowski, G. K. Sigworth, D. A. Sentner: The Role of Boron in the Grain Refinement of Aluminum with Titanium. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 18. **1987**. pp. 603–619. <https://doi.org/10.1007/BF02649476>
- [89] X. Wang: Master Alloys for Grain Refinement. In: *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*. Edited by G. E. Totten, M. Tiryakioğlu, O. Kessler, Taylor & Francis, **2018**. pp. 1417–1429. <https://doi.org/10.1201/9781351045636-140000229>
- [90] Y. Chen et al.: Effects of Combinative Addition of Lanthanum and Boron on Grain Refinement of Al-Si Casting Alloys. *Materials & Design*, Vol. 64. **2014**. pp. 423–426. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.068>
- [91] G.K. Sigworth. T.A. Kuhn: Grain Refinement of Aluminum Casting Alloys. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 1., **2007**. pp. 31–40. <https://doi.org/10.1007/BF03355416>.
- [92] B.S. Murty, S.A. Kori, M. Chakraborty: Grain Refinement of Aluminium and Its Alloys by Heterogeneous Nucleation and Alloying. *International Materials Reviews*, Vol. 47. **2002**. pp. 3–29. <https://doi.org/10.1179/095066001225001049>.
- [93] G.K. Sigworth: The Grain Refining of Aluminum and Phase Relationships in the Al-Ti-B System. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 15. **1984**. pp. 277–282. <https://doi.org/10.1007/BF02645112>.

- [94] A. M. Samuel et al.: Some Aspects of Grain Refining of Al-Si Cast Alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 32. **2019**. pp. 1–14. <https://doi.org/10.1080/13640461.2018.1498623>
- [95] A. M. Samuel et al.: Grain Refining of Al-Si Alloys Using Al-10%Ti Master Alloy: Role of Zr Addition. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 32. **2019**. pp. 46–58. <https://doi.org/10.1080/13640461.2018.1518662>
- [96] X. Chen, M. Fortier: Formation of Primary TiAlSi Intermetallic Compounds in Al-Si Foundry Alloys. In: J. F. Nie, A. J. Morton, B.C. Muddle (Ed.): *Proceedings of the 9th International Conference on Aluminium Alloys*, **2004**. pp. 659–665.
- [97] I. Hoogmartens et al.: Ti(Al,Si)<sub>3</sub> Compound Formation in Non-Equilibrated Al-Ti-Si Alloy. *Metal Science*, Vol. 14., **1980**. pp. 500–501. <https://doi.org/10.1179/030634580790426157>
- [98] O. Dezellus, et al.: On the Liquid/Solid Phase Equilibria in the Al-rich Corner of the Al-Si-Ti Ternary System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 35. No. 2., **2014**. pp. 137–145. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0282-1>
- [99] C. Yang et al.: Ultrasound Assisted In-situ Casting Technique for Synthesizing Small-Sized Blocky Al<sub>3</sub>Ti Particles Reinforced A356 Matrix Composites with Improved Mechanical Properties. *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 747., **2018**. pp. 580–590. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.010>
- [100] Q. Luo et al.: Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Al-Si-Ti System in Al-rich Corner. *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 602., **2014**. pp. 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.107>
- [101] L. Arnberg, L. Bäckerud, H. Klang: Intermetallic Particles in Al–Ti–B–type Master Alloys for Grain Refinement of Aluminium. *Metals Technology* Vol. 9., **1982**. pp. 7–13. <https://doi.org/10.1179/030716982803286368>
- [102] R. Ghomashchi: The Evolution of AlTiSi Intermetallic Phases in Ti-added A356 Al-Si Alloy. *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 537., **2012**. pp. 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.087>
- [103] Y. Cui et al.: Solidification Orientation Relationships Between Al<sub>3</sub>Ti and TiB<sub>2</sub>. *Acta Materialia*, Vol. 186. **2020**. pp. 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.013>
- [104] J. Zhao et al.: Effect of Cooling Rate on Morphology of TiAl<sub>3</sub> Particles in Al-4Ti Master Alloy. *Materials* Vol. 10., **2017**. Art. No. 238. <https://doi.org/10.3390/ma10030238>
- [105] D. H. StJohn, L. M. Hogan: Metallography and Growth Crystallography of Al<sub>3</sub>Ti in Al-Ti Alloys up to 5wt% Ti. *Journal of Crystal Growth* Vol. 46., **1979**. pp. 387–398. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90087-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90087-3)
- [106] S. Ma et al.: Evolution of Intermetallic Phases in an Al–Si–Ti Alloy During Solution Treatment. *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 831., **2020**. Art. No. 154872. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154872>



- [107] Y. Li et al.: Thermodynamic Investigation on Phase Formation in the Al-Si rich Region of Al-Si-Ti System. *Materials and Design* Vol. 102., **2016.** pp. 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.144>
- [108] S. Ma, Y. Wang, X. Wang: The In-situ Formation of Al<sub>3</sub>Ti Reinforcing Particulates in an Al-7wt%Si Alloy and Their Effects on Mechanical Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **2019.** Vol. 792., pp. 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.064>
- [109] A. Jaffarnia, R. Ghomashchi: AlTiSi Intermetallics: Morphology and Its Role on Nozzle Blockage during Semi-Continuous Casting. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 9(2), **2015.** pp. 61–68. <https://doi.org/10.1007/BF03355616>
- [110] T. Gao, G. Liu, X. Liu: Compositions and Morphologies of TiAlSi Intermetallics in Different Diffusion Couples. *Materials Characterization*, Vol. 95, **2014.** pp. 285–290. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.07.009>.
- [111] M. Gao, T. J. Chen, Z. X. Zhang: Formation of TiAlSi Intermetallics during Heating Ti-A356 Al mixed Powder Compact at Semisolid Temperature. *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 94, **2021.** pp. 247–263. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.04.018>.
- [112] X. Cao, J. Campbell: Effect of Melt Superheating on Convection-Free Precipitation and Sedimentation of Primary  $\alpha$ -Fe phase in Liquid Al-11.5Si-0.4Mg Alloy. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 15. No. 6., **2003.** pp. 595–608. <https://doi.org/10.1080/13640461.2003.11819546>
- [113] X. Cao, J. Campbell: The Nucleation of Fe-Rich Phases on Oxide Films in Al-11.5Si-0.4Mg Cast Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34., **2003.** pp. 1409–1420. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0253-3>.
- [114] X. Cao, J. Campbell: Effect of Precipitation and Sedimentation of Primary  $\alpha$ -Fe Phase on Liquid Metal Quality of Cast Al-11.1Si-0.4Mg Alloy, *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 17., **2004.** pp. 1–11. <https://doi.org/10.1179/136404604225014792>.
- [115] X. Cao, J. Campbell: Precipitation of Primary Intermetallic Compounds in Liquid Al-11.5Si-0.4Mg Alloy. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 13. No. 3., **2000.** pp. 175–184. <https://doi.org/10.1080/13640461.2000.11819400>
- [116] P. Orozco-González et al.: Nucleation of Fe-Rich Intermetallic Phases on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxide Films in Al-Si Alloys, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, Vol. 3., **2015.** pp. 15–25. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2015.31003>
- [117] P. Orozco et al.: Effect of Oxide Films on Formation of Fe-rich Intermetallic Phases in Aluminum Alloys, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 131., **2018.** pp. 2329–2335. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6765-7>.
- [118] K. Liu, X. Cao, X. G. Chen: Solidification of Iron-Rich Intermetallic Phases in Al-4.5Cu-0.3Fe Cast Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42. No. 7., **2011.** pp. 2004–2016. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0578-7>

- [119] D. N. Miller, L. Lu, A. K. Dahle: The Role of Oxides in the Formation of Primary Iron Intermetallics in an Al-11.6Si-0.37Mg alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 37. No. 6., **2006**. pp. 873–878. <https://doi.org/10.1007/BF02735008>
- [120] L. A. Narayanan, F. H. Samuel, J. E. Gruzleski: Crystallization Behavior of Iron-Containing Intermetallic Compounds in 319 Aluminum Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 25. No. 8., **1994**. pp. 1761–1773. <https://doi.org/10.1007/BF02668540>
- [121] W. Khalifa et al.: Nucleation of Fe-intermetallic Phases in the Al-Si-Fe Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36., **2005**. pp. 1017–1032. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0295-9>
- [122] M. Mahta et al.: Precipitation of Fe Rich Intermetallics in Cr- and Co-Modified A413 Alloy. *International Journal Cast Metals Research*, Vol. 18., **2005**. pp. 73–79. <https://doi.org/10.1179/136404605225022928>.
- [123] A. Bjurenstedt et al.: In-situ Study of Morphology and Growth of Primary  $\alpha$ -Al(FeMnCr)Si Intermetallics in an Al-Si Alloy. *Acta Materialia*, Vol. 130., **2017**. pp. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.026>
- [124] H. Becker, A. Leineweber: Approximate Icosahedral Symmetry of  $\alpha$ -Al(Fe,Mn,Cr)Si in Electron Backscatter Diffraction Analysis of a Secondary Al-Si Casting Alloy. *Materials Characterization*, Vol. 141., **2018**. pp. 406–411. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.013>.
- [125] H. T. Li et al.: Effect of Intensive Melt Shearing on the Formation of Fe-containing Intermetallics in LM24 Al-alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 27., **2012**. Art. No. 012075. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/27/1/012075>
- [126] S. Terzi et al.: In Situ Study of Nucleation and Growth of the Irregular  $\alpha$ -Al/ $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi Eutectic by 3-D Synchrotron X-ray Microtomography. *Acta Materialia*, Vol. 58, No. 16., **2010**. pp. 5370-5380, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.06.012>.
- [127] A.M. Samuel et al.: Effect of Fe, Sr, P, Ti and Undercooling on the Precipitation of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi in A319.2 Type Alloys. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 11., **2017**. pp. 675–687. <https://doi.org/10.1007/s40962-016-0116-5>.
- [128] K. Liu, X. Cao, X. G. Chen: Effects of Iron-Rich Intermetallics on Tensile Deformation of Al-Cu 206 Cast Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 46. **2015**. pp. 1566–1575. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0294-1>
- [129] J. M. Yu et al.: Formation of Intermetallic  $\delta$  Phase in Al-10Si-0.3Fe Alloy Investigated by In-situ 4D X-ray Synchrotron Tomography. *Acta Materialia*, Vol. 129., **2017**. pp. 194-202. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.048>.
- [130] Z. Que, C. L. Mendis: Heterogeneous Nucleation and Phase Transformation of Fe-rich Intermetallic Compounds in Al–Mg–Si Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 836., **2020**. Art. No. 155515. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155515>.

- [131] F. Wang et al.: In-Situ Synchrotron X-ray Radiography Observation of Primary Al<sub>2</sub>Cu Intermetallic Growth on Fragments of Aluminium Oxide Film. *Materials Letters*, Vol. 213., **2018**. pp. 303–305. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.11.090>.
- [132] F. Wang et al.: A Refining Mechanism of Primary Al<sub>3</sub>Ti Intermetallic Particles by Ultrasonic Treatment in the Liquid State. *Acta Materialia*, Vol. 116., **2016**. pp. 354–363. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.056>
- [133] H. T. Li et al.: Grain Refinement in a AlZnMgCuTi Alloy by Intensive Melt Shearing: A Multi-Step Nucleation Mechanism. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 314. No. 1., **2011**. pp. 285-292. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.168>
- [134] Z. Fan, et al.: Shear Enhanced Heterogeneous Nucleation in Some Mg- and Al-Alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 22. No. 1-4., **2009**. pp. 318-322. <https://doi.org/10.1179/136404609X367452>
- [135] Y. Zhao, et al.: Multiscale Characterization of the Nucleation and 3D Structure of Al<sub>3</sub>Sc Phases Using Electron Microscopy and Synchrotron X-ray Tomography. *Materials Characterization*, Vol. 164., **2020**. Art. No. 110353. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110353>.
- [136] F. Wang et al.: Influence of Ultrasonic Treatment on Formation of Primary Al<sub>3</sub>Zr in Al-0.4Zr Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 27. No. 5., **2017**. pp. 977-985. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60115-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60115-8)
- [137] K. Yan et al.: Morphological Characteristics of Al<sub>3</sub>Sc Particles and Crystallographic Orientation Relationships of Al<sub>3</sub>Sc/Al Interface in Cast Al-Sc Alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 861. **2021**. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158491>.
- [138] J. G. Jung et al.: Mechanism of Ultrasound-Induced Microstructure Modification in Al–Zr Alloys, *Acta Materialia*, Vol. 199, **2020**. pp. 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.025>.
- [139] O. Trudonoshyn, O. Prach: Multistep Nucleation and Multi-Modification Effect of Sc in Hypoeutectic Al-Mg-Si Alloys. *Heliyon*, Vol. 5. No. 2., **2019**. Art. No. e01202 <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01202>.
- [140] A. B. Spierings, K. Dawson, T. Heeling et al.: Microstructural Features of Sc- and Zr-Modified Al-Mg Alloys Processed by Selective Laser Melting. *Materials and Design*, Vol. 115., **2017**. pp. 52–63. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.040>
- [141] O. Trudonoshyn et al.: Structure Formation and Multistep Nucleation in Casting Al-Mg-Si Alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 33. No. 4–5, **2020**. pp. 184–193. <https://doi.org/10.1080/13640461.2020.1822632>.
- [142] L. Zhang et al.: On the Mechanism of the Formation of Primary Intermetallics Under Ultrasonic Melt Treatment in an Al-Zr-Ti Alloy. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, Vol. 27., **2011**. Art. No. 012002. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/27/1/012002>

- [143] S. Srimanosaowapak, K. O'Reilly: The Relation Between Al<sub>3</sub>Ti Particle Formation and Impurity Removal During In-Situ Precipitation Treatment of Al-Ti-X Alloys. In: M. Tiryakioglu, P. N. Crepeau (eds) Shape Casting: The John Campbell Symposium. TMS, **2005**. pp. 41–50.
- [144] L. Peng et al.: Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub> Particle Settling and Interactions with Oxide Films in Liquid AZ91 Magnesium Alloys. JOM, Vol. 71., **2019**. pp. 2235–2244. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03471-2>.
- [145] D. Mackie.: Characterization and Modelling of Defect Formation in Direct-Chill Cast AZ80 Alloy. Materials Characterization, Vol. 104., **2015**. pp. 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.03.033>
- [146] S. M. Miresmaeili et al.: Precipitation of Sr-rich Intermetallic Particles and Their Influence on Pore Formation in Sr-modified A356 Alloy. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 36. No. 9., **2005**. pp. 2341–2349. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0106-3>
- [147] M. De Giovanni et al.: 3D Imaging and Quantification of Porosity and Intermetallic Particles in Strontium Modified Al-Si Alloys. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 727., **2017**. pp. 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.146>
- [148] K. Al-Helal et al.: Effect of Ca Level on the Formation of Silicon Phases During Solidification of Hypereutectic Al-Si Alloys. Materials Science Forum, Vol. 765., **2013**. pp. 117–122. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.765.117>
- [149] Q. Chen, W. D. Griffiths: Modification of Double Oxide Film Defects with the Addition of Mo to An Al-Si-Mg Alloy. Metallurgical and Materials Transactions B Vol. 52. **2021**. pp. 502–516. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-02038-w>
- [150] J. G. Jung et al.: Correlation Between Primary Si and Silicide Refinement Induced by Ultrasonic Treatment of Multicomponent Al–Si Alloy Containing Ti, Zr, V, and P, Metals and Materials International, Vol. 25. No. 5., **2019**. pp. 1235–1245. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00297-0>.
- [151] K. Wang, et al.: In-Situ Synthesis of Novel Al-P-O Master Alloy and Its Refinement and Modification Effects on Si phases in Hypereutectic Al-30Si Alloys, Materials Characterization, Vol. 157, **2019**. Art. No. 109900. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109900>.
- [152] X. Zhu et al.: The Dispersive Orientated-Precipitation of AlP on Alumina Film and Its Effect on the Primary Si Gathering Behavior in the Al-Si Alloy Surface Layer. CrystEngComm, Vol. 16. **2014**. pp. 5583–5590. <https://doi.org/10.1039/c4ce00106k>
- [153] J. Santos, A.E.W. Jarfors, A.K. Dahle: Formation of Coarse Silicon Near the Surface of Al–7Si–Mg Semi-Solid Castings. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 52., **2021**. pp. 5140–5145. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06462-8>.
- [154] J. Yang et al.: Influence of Grain Refiners on the Wettability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrate by Aluminum Melt. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 52(1). **2020**. pp. 382–392. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01989-4>.

- [155] J. Yang et al.: The Interactions Between Oxide Film Inclusions and Inoculation Particles TiB<sub>2</sub> in Aluminum Melt. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 52. **2021**. pp. 2497–2508. <https://doi.org/10.1007/s11663-021-02160-3>.
- [156] Y. Zhao et al.: Revealing the Nucleation and Growth Mechanisms of Fe-rich Phases in Al-Cu-Fe(-Si) Alloys Under the Influence of Al-Ti-B. *Intermetallics*, Vol. 146(April). **2022**. Art. No. 107584. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107584>.
- [157] M. Li, T. Gao, C. Li et al.: On the Nano-Treating Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Eutectic Si in Al–Si Alloy. *Micron*, Vol. 168. **2023**. Art. No. 103443. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2023.103443>
- [158] M. Tiryakioğlu, J. Campbell: *Metal Casting Research: Application to Aluminum Alloy Casting*. In: *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*. Edited by G. E. Totten, M. Tiryakioğlu, O. Kessler, Taylor & Francis, **2018**. pp 1456–1460. <https://doi.org/10.1201/9781351045636-140000417>
- [159] D. M. Stefanescu: *Nucleation and Growth Kinetics — Nanoscale Solidification*. In: *Science and Engineering of Casting Solidification*, Springer International Publishing, **2015**. pp. 29–59. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-15693-4\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15693-4_3)
- [160] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright: *Principles of Solidification*. In: *The Science and Engineering of Materials*, Cengage Learning, **2011**. pp. 329-373.
- [161] H. Fredriksson and U. Akerlind: *Nucleation*. In: *Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys*, John Wiley & Sons Ltd., **2012**. pp. 166–200.
- [162] K. F. Kelton, A. L. Greer: *Nucleation in Condensed Matter: Application in Materials and Biology*. Elsevier Ltd, **2010**. pp. 165-226.
- [163] M. X. Zhang et al.: Crystallographic Study of Grain Refinement in Aluminum Alloys using the Edge-to-Edge Matching Model, *Acta Materialia*, Vol. 53, No. 5, **2005**. pp. 1427–1438. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.11.037>.
- [164] D. Turnbull, B. Vonnegut: *Nucleation Catalysis*. *Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 44. No. 6, **1952**. pp. 1292-1298. <https://doi.org/10.1021/ie50510a031>
- [165] B. L. Bramfitt: The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 1. No. 7. **1970**. pp. 1987-1995. <https://doi.org/10.1007/BF02642799>
- [166] M. Luqman et al.: Grain Refinement Mechanism and Its Effect on Mechanical Properties and Biodegradation Behaviors of Zn Alloys – A Review. *Journal of Materials Research and Technology*. **2023**.online first, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.219>
- [167] P. M. Kelly, M. X. Zhang: Edge-To-Edge Matching - A New Approach to the Morphology and Crystallography of Precipitates. *Materials Forum*, Vol. 23. **1999**. pp. 41-62.
- [168] M. X. Zhang, P. M. Kelly: Crystallography and Morphology of Widmanstätten Cementite in Austenite. *Acta Materialia*, Vol. 46. No. 13. **1998**. pp. 4617-4628. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00139-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00139-6)

- [169] P. M. Kelly, M. Zhang: Edge-to-Edge Matching — The Fundamentals. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 37. **2006**. pp. 833–839. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0056-4>
- [170] M. X. Zhang et al.: Crystallography of Grain Refinement in Mg-Al Based Alloys. Acta Materialia, Vol. 53. **2005**. pp. 3261-3270. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.03.030>
- [171] D. Qiu et al.: Crystallography of Recently Developed Grain Refiners for Mg-Al Alloys. Philosophical Magazine Letters, Vol. 87. No. 7. **2007**. pp. 505-514. <https://doi.org/10.1080/09500830701253151>
- [172] F. Wang et al.: Crystallographic Study of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>3</sub>Nb as Grain Refiners for Al Alloys. Transactions of the Nonferrous Metals Society of China, Vol. 24. **2014**. pp. 2034–2040. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63309-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63309-4)
- [173] Z. Lei et al.: Grain Refinement of Aluminum and Aluminum Alloys by Sc and Zr. Metals, Vol. 13. No. 4. **2023**. Art. No. 751. <https://doi.org/10.3390/met13040751>
- [174] F. Wang et al.: The Grain Refinement Mechanism of Cast Aluminium by Zirconium. Acta Materialia, Vol. 61. No. 15. **2013**. pp. 5636-5645. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.044>
- [175] C. Zhao et al.: Enhanced Grain Refinement of Al-Si Alloys by Novel Al-V-B Refiners. Journal of Materials Science & Technology, Vol. 94. **2021**. pp. 104-112. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.065>
- [176] F. Xiao et al.: Design of Newly Effective Grain Refiner for Aluminum Based on Medium-Entropy Metal Diboride. Vacuum, Vol. 205. **2022**. 111462 <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111462>
- [177] D. Qiu et al.: A New Approach to Designing a Grain Refiner for Mg Casting Alloys and Its Use in Mg-Y-Based Alloys. Acta Materialia, Vol. 57. No. 10. **2009**. pp. 3052-3059. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.03.011>
- [178] H. M. Fu et al.: Grain Refinement by AlN Particles in Mg–Al Based Alloys. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 478. No. 1-2. **2009**. pp. 809-812. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.029>
- [179] A. L. Greer et al.: Modelling of Inoculation of Metallic Melts: Application to Grain Refinement of Aluminium by Al-Ti-B. Acta Materialia, Vol. 48. **2000**. pp. 2823–2835. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00094-X)
- [180] P.L. Schaffer, D.N. Miller, A.K. Dahle: Crystallography of Engulfed and Pushed TiB<sub>2</sub> Particles in Aluminium. Scripta Materialia, Vol. 57. **2007**. pp. 1129–1132. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.08.009>.
- [181] G. Kaptay: Interfacial Criterion of Spontaneous and Forced Engulfment of Reinforcing Particles by an Advancing Solid/Liquid Interface. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 32. No. 4., **2001**. pp. 993-1005. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0357-6>

- [182] G. Kaptay: Interfacial Criteria to Avoid Pushing of Particles during Solidification of Metal Matrix Composites. *Materials Science Forum*, Vol. 329-330., **2000**. pp. 121-126. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.329-330.121>
- [183] G. Kaptay: Interfacial Aspects to Produce Particulate Reinforced Metal Matrix Composites. In: *Affordable Metal-Matrix Composites for High Performance Applications*. Ed. by A. B. Pabdey, K. L. Kendig, T. J. Watson, TMS, **2001**. pp. 72-99.
- [184] Y. Zhao, et al (2023) In-situ Synchrotron X-ray Radiography Study of Primary Fe-rich Phases Growth in Al-Fe(-Cu) Alloys. *Materials Characterization* Vol. 195., **2023**. Art. No.112539. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112539>
- [185] T. Magnusson, L. Arnberg: Density and Solidification Shrinkage of Hypoeutectic Aluminum-Silicon Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32. No. 10., **2001**. pp. 2605–2613. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0050-9>
- [186] N. D. G. Mountford, R. Calvert: Precipitation Effects in Liquid Aluminum Alloys Experiments with A Pulsed Ultrasonic Technique. *Journal of the Institute of Metals*, Vol. 88. **1959**. pp. 121–127.
- [187] G. S. V. Kumar, B. S. Murty, M. Chakraborty: Settling Behaviour of TiAl<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>, TiC and AlB<sub>2</sub> Particles in Liquid Al During Grain Refinement. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 23(4). **2010**. pp. 193–204. <https://doi.org/10.1179/136404610X12665088537491>.
- [188] P. L. Schaffer, A. K. Dahle: Settling Behaviour of Different Grain Refiners in Aluminium. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 413–414. **2005**. pp. 373–378. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.202>.
- [189] J. H. Sokolowski et al.: Formation of Insoluble Ti(Al,Si)<sub>3</sub> Crystals in 356 Alloy Castings and Their Sedimentation in Foundry Equipment: Causes, Effects and Solutions. *AFS Transactions*, Vol. 108. **2000**. pp. 491–495.
- [190] J. Sun et al.: Effect of Alloy Elements on the Morphology Transformation of TiB<sub>2</sub> particles in Al Matrix. *Micron*, Vol. 70. **2015**. pp. 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2014.12.002>.
- [191] L. Zhang et al.: Kinetic Behaviour of TiB<sub>2</sub> Particles in Al Melt and Their Effect on Grain Refinement of Aluminium Alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 30(8). **2020**. pp. 2035–2044. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65358-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65358-4).
- [192] F. Xia et al.: Instability of In Situ TiC Particles in an Al-12Si Alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9. No. 5. **2020**. pp. 11361-11369. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.063>.
- [193] K. Svyntarenko et al.: Microstructure and Refinement Performance of Al-Ti-C Master Alloy: Effect of Excess Ti on the Growth and Nucleating Ability of TiC Particles. *Metals and Materials International*, Vol. 23. No. 5. **2017**. pp. 994-1001. <https://doi.org/10.1007/s12540-017-6716-7>
- [194] A. Shafaei, R. Raiszadeh: Reduced Pressure Test Verification of Healing of Double Oxide Film Defects in Al-Mg Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B* Vol. 45. No. 6. **2014**. pp. 2486-2494. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0135-7>

- [195] J. Santos, A. Jarfor, A. K. Dahle: Formation of Iron-Rich Intermetallic Phases in Al-7Si-Mg: Influence of Cooling Rate and Strontium Modification. *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 50. **2019**. pp. 4148–4165. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05343-5>
- [196] R. Wang et al.: Influence of the Heat Treatment Path on the Precipitation Sequence in an AlSi7Cu0.5Mg-Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 990. **2024**. Art. No. 174450. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174450>
- [197] S. L. Backerud, G. K. Sigworth: Recent Developments in Thermal Analysis of Aluminum Casting Alloys. *AFS Transactions* Vol. 97. **1989**. pp. 459-464.
- [198] G. Gyarmati, Gy. Fegyverneki, M. Tokár, T. Mende: Effect of the Sampling Method on the Results of Melt Quality Assessment of Aluminum Alloys with Computed Tomography. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* Vol. 903. **2020**. Art. No. 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/903/1/012003>
- [199] BDG – Richtlinie P230: Unterdruck-Dichteprüfung - Bestimmung des Dichte-Index für Aluminiumgusslegierungen. Bundesverband der Deutschen Giesserei-Industrie (BDG), **2016**. Februar
- [200] Volume Graphics myVGL Reference Manual, Germany **2018**. pp. 221-306.
- [201] D. Dispinar, J. Campbell: Use of Bifilm Index as an Assessment of Liquid Metal Quality. *International Journal of Cast Metals Research* Vol 19. **2006**. pp. 5–17. <https://doi.org/10.1179/136404606225023300>
- [202] D. Dispinar, J. Campbell: Critical Assessment of Reduced Pressure Test. Part 2: Quantification. *International Journal of Cast Metals Research* Vol. 17. **2004**. pp. 287–294. <https://doi.org/10.1179/136404604225020704>
- [203] <https://leco.co.th/product/rhen602-inert-gas-fusion/>
- [204] P. N. Anyalebechi: Techniques for Determination of the Hydrogen Content in Aluminium and its Alloys - a Review. *International Journal of Cast Metals Research* Vol. 3. No. 4. **1991**. pp. 182–201. <https://doi.org/10.1080/09534962.1990.11819039>.
- [205] F. Degreve, C. Jardin: New Methods for the Determination of Hydrogen Content of Aluminum and its Alloys: Part II. Rapid Determination by the Nitrogen Carrier Fusion Method. *Metallurgical Transactions B* Vol. 6. **1975**. pp. 545–550. <https://doi.org/10.1007/BF02913846>
- [206] [https://eu.leco.com/images/Products/elemental/rhen602/RHEN602\\_209-178.pdf](https://eu.leco.com/images/Products/elemental/rhen602/RHEN602_209-178.pdf)
- [207] S. Grazulis et al.: Crystallography Open Database – an Open-Access Collection of Crystal Structures. *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 42. **2009**. pp. 726-729. <https://doi.org/10.1107/S0021889809016690>
- [208] A. Jain et al.: Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Materials* Vol. 1. No. 1. **2013**. Art. No. 011002 <https://doi.org/10.1063/1.4812323>



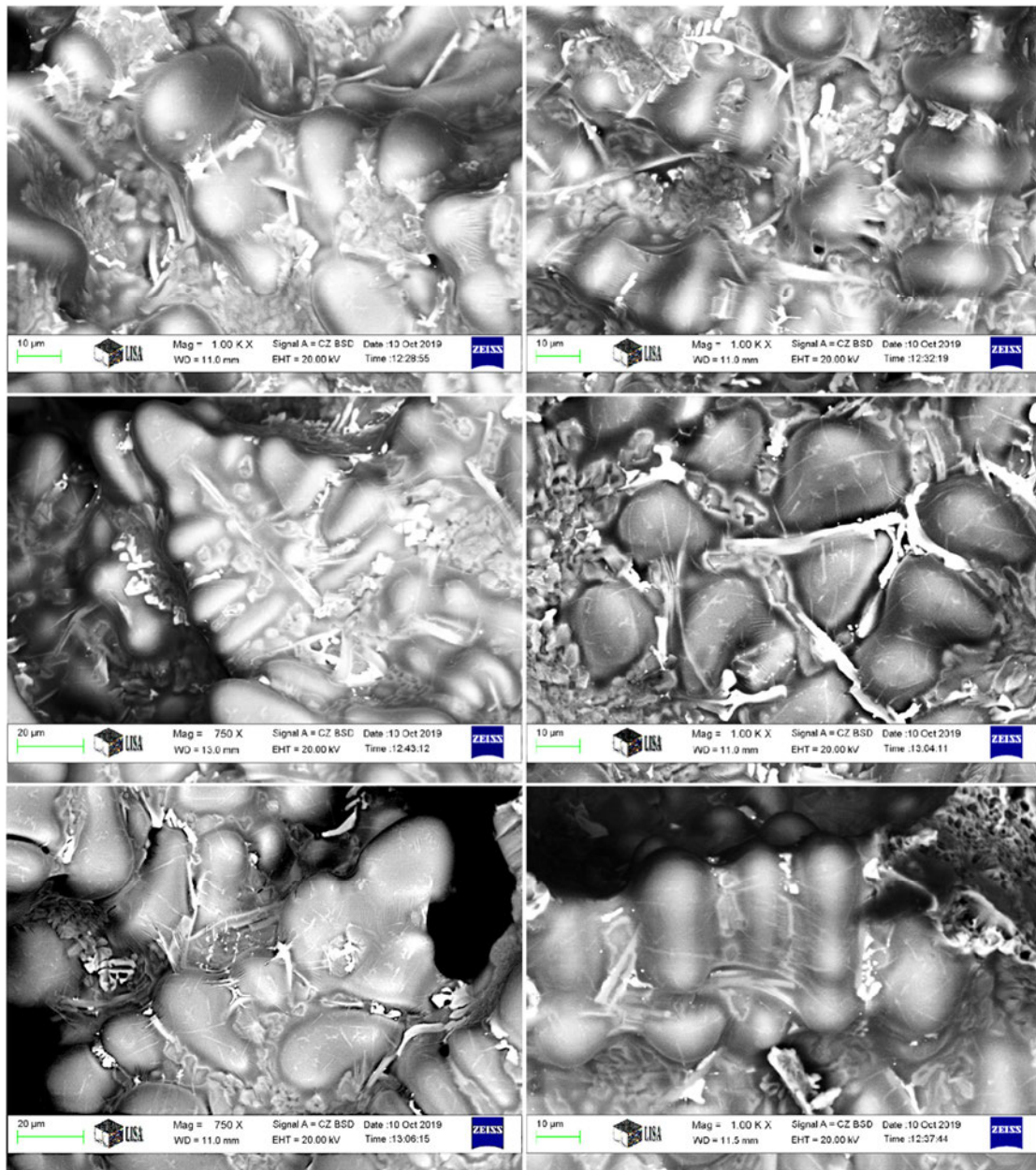
- [209] N. Doebelin, R. Kleeberg: Profex: a Graphical User Interface for the Rietveld Refinement Program BGMN. *Journal of Applied Crystallography* Vol. 48. **2015**. pp. 1573-1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
- [210] T. L. Burnett et al.: Large Volume Serial Section Tomography by Xe Plasma FIB Dual Beam Microscopy. *Ultramicroscopy*, Vol. 161. **2016**. pp. 119-129. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.11.001>
- [211] Gácsi Zoltán, Barkóczy Péter: Számítógépi képelemzés, Előadás vázlat, Nemzeti Tankönyvkiadó [e-book]
- [212] S. Carmignato, W. Dewulf, R. Leach: *Industrial X-ray Computed Tomography*. Springer International Publishing AG, **2018**. pp. 25-67. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-59573-3>
- [213] M. A. Easton, D. H. StJohn: The Effect of Grain Refinement on the Formation of Casting Defects in Alloy 356 Castings. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 12(6), **2000**. pp. 393–408. <https://doi.org/10.1080/13640461.2000.11819377>.
- [214] M. Warmuzek: Metallographic Techniques for Aluminum and Its Alloys. In: *Metallography and Microstructures*, ASM Handbook Vol. 9, ASM International, **2004**. pp. 711–751.
- [215] ASTM E112 - 12: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM International **2013**.
- [216] T. Grab, L. Arnberg: Influence of TiB<sub>2</sub> Particles on Growth of Eutectic Silicon in Aluminium-Silicon Alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 19. **2006**. pp. 201–209. <https://doi.org/10.1179/136404606225023426>.
- [217] L. Zhang et al.: Iron: Removal from Aluminum. In: *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*. Edited by G. E. Totten, M. Tiryakioğlu, O. Kessler, Taylor & Francis, **2018**. pp. 1356–1389. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781351045636-140000434>
- [218] X. Pan, J. E. Morral, H. D. Brody: Predicting the Q-phase in Al-Cu-Mg-Si Alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 31. **2010**. pp. 144-148. <https://doi.org/10.1007/s11669-009-9640-9>
- [219] Y. Liu. et al.: Microstructures and Mechanical Properties of In-Situ TiB<sub>2</sub>/Al-xSi-0.3Mg Composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 31(2). **2021**. pp. 331–344. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65499-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65499-7).
- [220] P. L. Schaffer, L. Arnberg, A.K. Dahle: Segregation of Particles and Its Influence on the Morphology of the Eutectic Silicon Phase in Al-7 wt.% Si Alloys. *Scripta Materialia*, Vol. 54. **2006**. pp. 677–682. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.10.016>.
- [221] Y. M. Youssef, R. J. Dashwood, P. D. Lee: Effect of Clustering on Particle Pushing and Solidification Behaviour in TiB<sub>2</sub> Reinforced Aluminium PMMCs. *Composites Part A* Vol. 36., **2005**. pp. 747–763. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.10.027>.

- [222] S. Zhang et al.: Computer Alloy Design of Ti Modified Al-Si-Mg-Sr Casting Alloys for Achieving Simultaneous Enhancement in Strength and Ductility. *Materials* Vol. 16., **2023**. 306. <https://doi.org/10.3390/ma16010306>
- [223] H. Song et al.: Oxide Bifilm Defects in Aluminum Alloy Castings. *Materials Letters*, **2020**. Art. No. 129089 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129089>
- [224] H. Song et al.: Morphology and Fracture of Oxide Bifilm Defects in Nickel-Aluminium Bronze. *Journal of Materials Research and Technology* Vol. 10., **2020**. pp. 926–934. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.104>
- [225] M. Hu et al.: Bifilm Defects in AlSi10MgMn Alloy Castings. *International Journal of Metalcasting*, **2023**. Online First, <https://doi.org/10.1007/s40962-023-01207-2>
- [226] F. N. Bakhtiarani, R. Raiszadeh: The Behaviour of Double Oxide Film Defects in Al-4.5 wt%Mg Melt. *Journal of Materials Science*, Vol. 46. No. 5, **2011**. pp. 1305–1315. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4916-3>.
- [227] X. L. Zhong et al.: An In-situ Method for Protecting Internal Cracks/Pores from Ion Beam Damage and Reducing Curtaining for TEM Sample Preparation using FIB. *Ultramicroscopy*, Vol. 219. **2020**. Art. No. 113135, <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2020.113135>
- [228] Hegman N., Pekker P., Kristály F., Váczi T.: *Nanometrológia*. Miskolc, **2011**. pp. 87-146.
- [229] P. Norby, A. N. Christensen: Preparation and Structure of Al<sub>3</sub>Ti. *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 40a., **1986**. pp. 157-159. <http://actachemscand.org/doi/10.3891/acta.chem.scand.40a-0157>
- [230] G. Frommeyer, S. Knippscheer: Aluminum Intermetallics. In: *Handbook of Aluminum* Vol. 2. Ed. by G. E. Totten, D. S. MacKenzie, CRC Press, **2003**. pp. 603-630.
- [231] X. Gao et al.: Characterization and Formation of Rod-Shaped (Al,Si)<sub>3</sub>Ti Particles in an Al-7Si-0.35Mg-0.12Ti (Wt Pct) Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 46., **2015**. pp. 3723–3731. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-2950-0>
- [232] R. C. Peterson, G. A. Lager, R. L. Hitterman: A Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Study of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at Temperatures up to 1273 K. *American Mineralogist*, Vol. 76. No. 9-10. **1991**. pp. 1455-1458. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/76/9-10/1455/105141/A-time-of-flight-neutron-powder-diffraction-study>
- [233] R. M. Hazen: Effects of Temperature and Pressure on the Cell Dimension and X-ray Temperature Factors of Periclase. *American Mineralogist* Vol. 61. **1976**. pp. 266-271. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/61/3-4/266/104551/Effects-of-temperature-and-pressure-on-the-cell>
- [234] S. Feng et al.: The Mechanism of Fe-rich Intermetallic Compound Formation and Growth on Inoculants Revealed by Electron Backscattered Diffraction and X-ray Imaging. *Materials & Design*, Vol. 232. **2023**. Art. No. 112110. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112110>

- [235] Y. Liu, Y. Huang, Z. Xiao: Study of Orientation Relationship between Al Matrix and Several Typical Inclusions in Al Alloy by Edge-to-Edge Matching Model. *Journal of Materials Research*, Vol. 32., No. 11., **2017**. pp. 2092-2099. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.109>
- [236] Z. Que, Y. Wang, C. L. Mendis: Heterogeneous Nucleation of  $\alpha$ -Al on Naturally Formed  $MgAl_2O_4$  Particles during Solidification of Al-Mg-Si-Fe-Mn Alloys. *Materialia*, Vol. 14., **2020**. Art. No. 100900. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100900>
- [237] Z. Fan, H. Men: An Overview on Atomistic Mechanisms of Heterogeneous Nucleation. *Metals*, Vol. 12. **2022**. Art. No. 1547. <https://doi.org/10.3390/met12091547>
- [238] Z. Fan et al.: Grain Refinement of Mg-alloys by native MgO particles: an Overview. *Journal of Magnesium and Alloys*, Vol. 10., No. 11., **2022**. pp. 2919-2945. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.10.006>
- [239] A. Ul-Hamid: A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy. Springer Nature Switzerland AG, **2018**. pp. 265-307. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7>
- [240] A. Lui et al.: The Role of Grain Refiner in the Nucleation of AlFeSi Intermetallic Phases During Solidification of a 6xxx Aluminum Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 50(11), **2019**. pp. 5242–5252. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05447-y>.
- [241] J. Rakhmonov et al.: Influence of Grain Refiner Addition on the Precipitation of Fe-Rich Phases in Secondary AlSi7Cu3Mg Alloys. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 11(2), **2017**. pp. 294–304. <https://doi.org/10.1007/s40962-016-0076-9>.
- [242] M. Mahta et al.: Overview of  $\beta$ -Al<sub>3</sub>FeSi Phase in Al-Si Alloys. In: *Materials Science Research Trends*. Edited by L. V. Olivante, Nova Science Publishers Inc., **2007**. pp. 1-16.
- [243] P. D. Lee, S. Sridhar: Direct Observation of the Effect of Strontium on Porosity Formation during the Solidification of Aluminium-Silicon Alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 13(4), **2000**. pp. 185–198. <https://doi.org/10.1080/13640461.2000.11819401>.
- [244] M. Malekan, S. G. Shabestari: Effect of Grain Refinement on the Dendrite Coherency Point During Solidification of the A319 Aluminum Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 40(13), **2009**. pp. 3196–3203. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9978-y>.
- [245] A. M. Samuel et al.: Porosity Formation in Al-Si Sand Mold Castings. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 11(4), **2017**. pp. 812–822. <https://doi.org/10.1007/s40962-016-0129-0>.
- [246] M. Dash, M. Makhlof: Effect of Key Alloying Elements on the Feeding Characteristics of Aluminum-Silicon Casting Alloys. *Journal of Light Metals*, Vol. 1(4), **2001**. pp. 251–265. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(02\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(02)00002-0).
- [247] G. Gyarmati, et al: The Effect of Rotary Degassing Treatments with Different Purging Gases on the Double Oxide- and Nitride Film Content of Liquid Aluminum Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 53. No. 2., **2022**. pp. 1244-1257. <https://doi.org/10.1007/s11663-021-02414-0>

- [248] S. Poola et al.: A Re-Examination of Factors Affecting Porosity Gradients in Unidirectionally Solidified Samples. *AFS Transactions*, Vol. 116, **2008**. pp. 157–168.
- [249] N. Roy, P. R. Louchez, F. H. Samuel: Statistical Analysis of Porosity in Al-9wt%Si-3wt%Cu-X Alloy Systems. *Journal of Materials Science*, Vol. 31(18). **1996**. pp. 4725–4740. <https://doi.org/10.1007/BF00355855>
- [250] K. Tynelius, J. F. Major and D. Apelian: A Parametric Study of Microporosity in the A356 Casting Alloy System. *AFS Transactions*, Vol. 101. **1993**. pp. 401–413.
- [251] M. Uludag, D. Dispinar: Assessment of Mechanism of Pore Formation in Directionally Solidified A356 Alloy. *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 17(1). **2017**. pp. 157–162 <https://doi.org/10.1515/afe-2017-0029>.
- [252] P. N. Anyalebechi: Hydrogen-Induced Gas Porosity Formation in Al-4.5 wt% Cu-1.4 wt% Mg Alloy. *Journal of Materials Science*, Vol. 48(15). **2013**. pp. 5342–5353. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7329-2>.
- [253] R. Gallo: Cleaner Aluminum Melts in Foundries: A Critical Review and Update. *AFS Transactions*, Vol. 116. **2008**. pp. 195–220.
- [254] A. Szombatfalvy, J. Dúl: Optimizing the Features of Al-Melts of Automotive Industry Casting. *Materials Science and Engineering Miskolc*, Vol. 35/2. **2010**. pp. 75-84.
- [255] S. M. Arya, W. D. Griffiths: Aluminum Nitride in Al–Si–Mg Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 54., **2023**. pp. 1965–1984. <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02810-8>
- [256] [https://www.engineeringtoolbox.com/air-diffusion-coefficient-gas-mixture-temperature-d\\_2010.html](https://www.engineeringtoolbox.com/air-diffusion-coefficient-gas-mixture-temperature-d_2010.html)
- [257] A. Ardekhani, R. Raiszadeh: Removal of Double Oxide Film Defects by Ceramic Foam Filters. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 21. No. 7, **2012**. pp. 1352–1362. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9991-3>
- [258] V. Sklyarchuk et al.: Structure Sensitive Properties of Liquid Al–Si Alloys. *International Journal of Thermophysics*, Vol. 30. No. 4, **2009**. pp. 1400–1410. <https://doi.org/10.1007/s10765-009-0585-3>
- [259] T. Li et al.: Modeling the Elastic Properties and Damage Evolution in Ti-Al<sub>3</sub>Ti Metal-Intermetallic Laminate Composites. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 374. **2004**. pp. 10-26. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.074>
- [260] W.M. Haynes: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97<sup>th</sup> ed. Taylor & Francis Group, LLC, **2017**.
- [261] I. Kaprálik: Thermal Expansion of Spinel MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Chemical Papers*, Vol. 23., **1969**. pp. 665-670.

## 1. Melléklet Pórusokban talált oxidhártyák SEM felvételei



1M.1. ábra Vékony oxidhártyák pórusok belsejében, amelyek fátyolszerűen fedik az  $\alpha$ -Al dendriteket és az eutektikus fázist [43]

## 2. Melléklet Vegyületfázisok, primér, valamint eutektikus Si és különböző oxidzárványok kölcsönhatásaival foglalkozó szakirodalmi források

Vegyületfázis (vagy Si)	Oxidzárvány	Ötvözet	Vizsgálati módszer	Hiányosság	Forrás
$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Kettős oxidhárták	Al-11,5Si-0,4Mg	SEM felvételek és EDS elemanalízis	A fázisok rácsszerkezetét nem vizsgálták.	[112-114]
$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , (Al,Si) <sub>3</sub> Ti, Ti(Al,Si) <sub>2</sub>	Kettős oxidhárták	Al-11,5Si-0,4Mg-0,17Ti	SEM felvételek és EDS elemanalízis	Az oxidhárták jelenlétét nem igazolják semmilyen módszerrel, a fázisok rácsszerkezetét nem azonosítják.	[115]
$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hárták	Al-13Si-1,2Mn-Fe	SEM felvételek, EDS és XRD vizsgálatok	A fázisok rácssíkjai közti orientációs kapcsolatot nem vizsgálták.	[116, 117]
$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>3</sub> (SiCu) <sub>2</sub> , $\beta$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Oxidhárták	Al-4,5Cu-0,3Fe	SEM felvételek és EDS elemanalízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[118]
$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi	Oxidhárták, hozzáadott $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> és MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> szemcsék	Al-11,6Si-0,37Mg	SEM és EDS elemanalízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[119]
$\alpha$ -Al <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Si, $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxidhárták és hozzáadott $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> és $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> szemcsék	Al-6Si-3,5Cu	SEM, EDS elemanalízis, XRD, termogravimetria, termikus analízis	A fázisok rácssíkjai közti orientációs kapcsolatot nem vizsgálták.	[120]
$\alpha$ -Al <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Si, $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi, $\delta$ -Al <sub>4</sub> FeSi <sub>2</sub>	Hozzáadott $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> szemcsék, MgO és CaO	Al, Al-1Si-0,5Fe, Al-0,5Si, Al-0,5Si-0,5Fe, Al-0,5Si-1Fe, Al-6Si-0,5Fe	SEM, EDS és WDS elemanalízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[121]
$\alpha$ -Al <sub>5</sub> (FeCr)Si, $\alpha$ -Al <sub>5</sub> (FeCo)Si, $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi	Kettős oxidhárták	Al-11,7Si-0,6Cu	SEM és EDS elemanalízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[122]
$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMnCr) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Minta felületi oxidhártája	Al-8,6Si-2Cu-1,2Fe-0,7Zn-0,6Mn	In-situ röntgenvizsgálat kristályosodás közben, SEM és EDS elemanalízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[123]
$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMnCr) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Minta felületi oxidhártája	Al-9Si-3Cu-2,5Fe-0,8Mn-0,4Cr, Al-7,1Si-0,9Fe-0,6Mn	SEM, EBSD és EDS analízis	A felületi oxidhártája nem képezte a vizsgálat tárgyát.	[124]
$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MgO szemcsék	Al-7,8Si-3,2Cu-2,3Zn-1,1Fe	SEM és EDS elemanalízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[125]
$\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi	Minta felületi oxidhártája	Al-8Si-4Cu-0,8Fe	In-situ szinkrotron CT kristályosodás közben	A megdermedt minták szövetszerkezetét és a benne lévő fázisokat nem vizsgálták.	[126]
$\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi	Oxid szemcsék és hárták	Al-5,8Si-3,3Cu	SEM, EDS és WDS elemanalízis, termikus analízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[127]

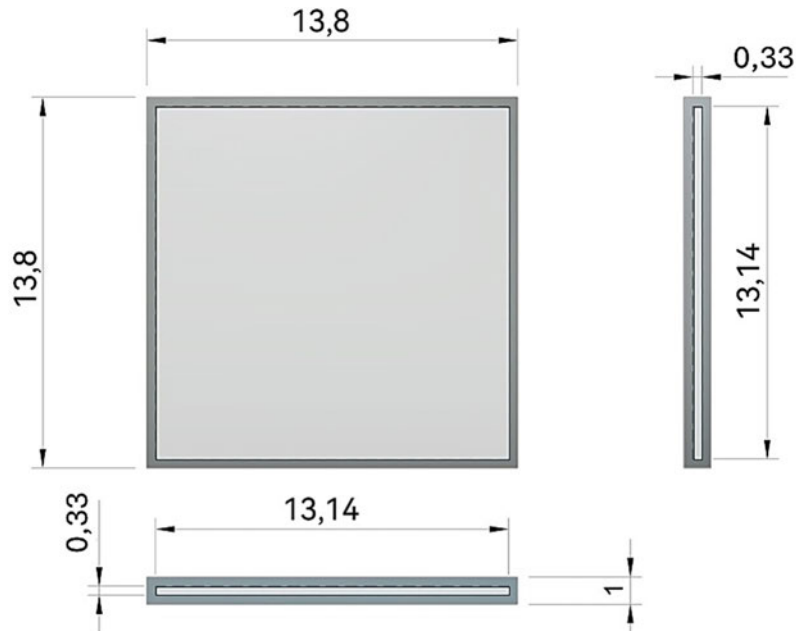
Vegyületfázis (vagy Si)	Oxidzárvány	Ötvözet	Vizsgálati módszer	Hiányosság	Forrás
$\beta$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> (FeMn), $\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>3</sub> (SiCu) <sub>2</sub>	Spinell és nem azonosított rácsszerkezetű Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hártya	Al-5Cu-0,3Mg-0,15Fe, Al-5Cu-0,3Mg-0,3Fe, Al-5Cu-0,5Fe-0,3Mg	SEM, EDS	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[128]
$\delta$ -Al <sub>4</sub> FeSi <sub>2</sub>	Minta felületi oxidhártya, pórusok felületi oxidhártya	Al-10Si-0,3Fe	In-situ 4D szinkrotron CT-vizsgálat kristályosodás közben	A megdermedt minták szövetszerkezetét és a benne lévő fázisokat nem vizsgálták.	[129]
$\theta$ -Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> szemcsék	Al-5Mg-2Si-1,3Fe-0,6Mn	SEM felvételek és EDS vizsgálat, HRTEM segítségével igazolt orientációs kapcsolat	-	[130]
Al <sub>2</sub> Cu	Oxidhártya, vélhetően $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al-35Cu	In-situ szinkrotron radiográfia kristályosodás közben	A megdermedt minták szövetszerkezetét és a benne lévő fázisokat nem vizsgálták.	[131]
Al <sub>3</sub> Ti	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> szemcsék	Al-0,4Ti	SEM, EDS elemanalízis, TEM, FIB tomográfia	-	[132]
Al <sub>3</sub> Ti	Oxid szemcsék és hártya	Al-10,5Zn-2Mg-1,6Cu-0,35Fe-0,2Ti-0,15Si	SEM felvételek és EDS elemanalízis	A fázisok rácsszerkezetét nem vizsgálták. Az Al <sub>3</sub> Ti fázisokban talált oxid szemcsék összetételi elemzését nem mutatják be.	[133, 134]
Al <sub>3</sub> Sc	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> szemcsék	Al-2Sc	SEM, EBSD és EDS analízis, TEM,	-	[135]
Al <sub>3</sub> Zr	Oxid szemcsék	Al-0,4Zr	SEM felvételek és EDS elemanalízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[136]
Al <sub>3</sub> Sc	Oxid szemcse	Al-0,6Sc	SEM, EDS és EBSD elemzés, TEM, HRTEM	Az oxid rácsszerkezetét nem vizsgálták	[137]
Al <sub>3</sub> Zr, Al <sub>3</sub> (Zr,Ti)	Amorf, $\gamma$ - és $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> szemcsék	Al-0,3Zr-0,1Ti, Al-0,5Zr, Al-0,5Zr-0,5Mg-0,9Si	SEM, EDS analízis, WDS, CT, TEM, TEM-EBSD,	-	[138]
Al <sub>3</sub> Sc	Oxid szemcse	Al-5Mg-2Si-0,65Sc	SEM, EDS analízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[139]
Al <sub>3</sub> Sc, Al <sub>3</sub> (Sc,Zr)	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> szemcsék	Al-4,6Mg-0,66Sc-0,49Mn-0,42Zr	SEM, EDS, EBSD, TEM,	-	[140]
Mg <sub>2</sub> Si, Al <sub>3</sub> Ti	Oxid szemcse	Al-5,5Mg-2,5Si-0,2Ti	SEM, EDS analízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[141]
Al <sub>3</sub> Zr, Al <sub>3</sub> (Zr,Ti)	Oxid szemcsék és hártya	Al-0,4Zr-0,12Ti	SEM, EDS	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[142]
Al <sub>3</sub> Ti	Szilárd szemcsék	Al-0,4Ti-0,1X, Al-0,4Ti-0,3X, ahol (X= V, Zr, Si és Fe)	SEM, WDS	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították, zárványok összetételét nem vizsgálták	[143]

Vegyületfázis (vagy Si)	Oxidzárvány	Ötvözet	Vizsgálati módszer	Hiányosság	Forrás
$Al_8Mn_5$	Kettős oxidhártvány	Mg-9Al-0,7Zn	SEM, EBSD és EDS analízis, szinkrotron radiográfia	Az oxidhártvány rácsszerkezetét nem vizsgálják. A fázisok rácssíkjai közti orientációs kapcsolatot nem vizsgálták.	[144]
$Al_8Mn_5$	Kettős oxidhártvány	Mg-8,5Al-0,5Zn	SEM, EDS elemanalízis, CT,	Az oxidhártvány rácsszerkezetét nem vizsgálják. A fázisok rácssíkjai közti orientációs kapcsolatot nem vizsgálták.	[145]
$Al_2Si_2Sr$	Kettős oxidhártvány	Al-7Si-0,4Mg	SEM és EDS elemanalízis	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[146]
$Al_2Si_2Sr$	SrO szemcsék	Al-7Si-0,4Sr	SEM, EDS elemanalízis, CT	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[147]
$Al_2CaSi_2$	Kettős oxidhártvány	Al-15Si-0,5Ca	SEM, EDS	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[148]
$Mo(Si,Al)_2$	$MgAl_2O_4$ hártva	Al-7Si-0,4Mo-0,3Mg	SEM, EDS	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[149]
$TiSi_2$ , primér Si	$MgAl_2O_4$ szemcsék	Al-17,8Si-3,8Cu-2,7Ni-0,8Mg-0,5Fe-0,2Mn-0,1Ti-0,1Zr-0,1V	SEM, EDS elemanalízis, HRTEM,	Nem vizsgálták az orientációs kapcsolatot a $TiSi_2$ és az oxid, valamint a Si és az oxid rácssíkjai között.	[150]
AIP, primér Si	$\gamma-Al_2O_3$ szemcsék	Al-30Si	SEM, EDS elemanalízis, TEM, HRTEM, XRD	Számítások alapján orientációs kapcsolatot találtak az oxid és a Si fázis rácssíkjai között, de nem igazolták kísérleti megfigyeléssel. AIP és az oxidfázis közötti orientációs kapcsolatot nem igazolták.	[151]
AIP	$\gamma-Al_2O_3$ hártva	Al-13,5Si + % Al-3P	XRD, SEM, EDS	-	[152]
AIP	Felületi oxidhártva	Al-7Si-0,3Mg	SEM, EDS, WDS	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[153]
$TiB_2$ , TiC	Felületi oxidhártva	Al-3Ti-1B, Al-5Ti-1B, Al-3Ti-0,15C	SEM	Az oxidfázisok összetételét és rácsszerkezetét nem vizsgálták	[154]
$TiB_2$	Spinell kettős oxidhártvány és $\alpha-Al_2O_3$ szemcsék	Al + 20% Al-0,7Fe-0,6Si-0,25Cu-0,15Mn-0,1Mg + 1% Al-3Ti-1B	SEM, EDS	A fázisok rácsszerkezetét nem azonosították.	[155]
$\alpha-Al_{15}Fe_3(SiCu)_2$ , $Al_6(CuFe)$ , $Al_4C_3$ , $TiB_2$ ,	Amorf hártva $\alpha-Al_2O_3$ kristályokkal	Al-6Cu-2Fe + 0,2% Al-5Ti-1B, Al-6Cu-2Fe-1Si + 0,2% Al-5Ti-1B	In-situ szinkrotron radiográfia kristályosodás közben, SEM, EDS, XRD, TEM, HRTEM, DSC,	-	[156]
Eutektikus Si	$\gamma-Al_2O_3$ nanoszemcsék	Al-12Si + 3% Al-15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SEM, TEM, HRTEM, EDS,	-	[157]



### 3. Melléklet A kettős oxidhártyákra jellemző átlagos sűrűség

Ardekhani és Raiszadeh [257] modellszámításai szerint, a folyékony Al-ban jelenlévő bifilmek átlagos méretei, a **3M.1. ábra** szerinti geometria (üreges négyzet alapú hasáb) esetén  $13,8 \times 13,8 \times 1 \mu\text{m}$ . A számítás során egyenletes hártavastagságot és gyűrődésmentes oxidhártyák jelenlétét feltételezzük, amelyek sűrűsége azonos az őket alkotó oxidfázis sűrűségével.



**3M.1. ábra** Egyszerűsített bifilm geometria

A **3M.1. ábrán** bemutatott esetben a bifilm  $1 \mu\text{m}$  vastagságát  $1/3$  arányban a bezárt gázréteg, míg  $2/3$  arányban az oxidhártyák együttes vastagsága adja. A bifilm átlagos sűrűségének számításához ismernünk kell az azt alkotó fázisok sűrűségét a vizsgált hőmérsékleten. A számításhoz az AlSi7Mg ötvözetet,  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékletet, oxidfázisként pedig a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -t választottam, mivel az öntészeti ötvözetek Mg-tartalma legtöbbször a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  képződésnek kedvező tartományban van [2]. A vizsgált fázisok sűrűségeit a **3M.1. táblázat** foglalja össze. A táblázatban a kísérleteim során, a bifilmek ülepítése céljából az olvadékba juttatott  $\text{TiB}_2$ , illetve a folyékony ötvözetben kristályosított  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  fázisok sűrűségeit is feltüntettem.

**3M.1. táblázat** Az átlagos sűrűség számításánál figyelembe vett fázisok sűrűségei [187, 258-261]

Fázis	Sűrűség [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] ( $T=750 \text{ }^\circ\text{C}$ )
Olvadék [258]	2,36
$(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ [259, 260]	3,10
$\text{TiB}_2$ [187]	4,50
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [261]	3,52
Levegő [260]	$0,35 \cdot 10^{-3}$

A bifilm térfogata ( $V_{\text{bifilm}}$ ):

$$V_{\text{bifilm}} = 1 \cdot 13,8^2 = 190,44 \mu\text{m}^3$$

A bezárt levegő térfogata ( $V_{\text{levegő}}$ ):

$$V_{\text{levegő}} = 13,8^2 \cdot 0,33 = 62,85 \mu\text{m}^3$$

Az oxidhártya térfogatát ( $V_{\text{oxid}}$ ) megkapjuk, ha a bifilm térfogatából kivonjuk a levegő térfogatát:

$$V_{\text{oxid}} = 127,60 \mu\text{m}^3$$

A bifilm tömege ( $m_{\text{bifilm}}$ ) és sűrűsége ( $\rho_{\text{bifilm}}$ ) ekkor:

$$m_{\text{bifilm}} = 62,85 \cdot 10^{-12} \cdot 0,35 \cdot 10^{-3} + 127,60 \cdot 10^{-12} \cdot 3,52 = 4,49 \cdot 10^{-10} \text{ g}$$

$$\rho_{\text{bifilm}} = \frac{4,49 \cdot 10^{-10}}{190,44 \cdot 10^{-12}} = 2,36 \text{ g/cm}^3$$

A vizsgált bifilm sűrűsége ebben az esetben azonos, mint az olvadéké, tehát a sűrűségkülönbség nem teszi lehetővé a sűrűség alapján történő szeparációt. Jól látható, hogy mivel a bifilm 1  $\mu\text{m}$  vastagságát 1/3 arányban a bezárt gázréteg, míg 2/3 arányban az oxidhártyák együttes vastagsága adja, ezért a bezárt levegő térfogat is megközelítőleg a bifilm térfogat 1/3-a. Ez alapján a **3M.1. ábrán** bemutatott bifilm morfológia esetén a hártya kiterjedése jelentősen nem befolyásolja az átlagos sűrűséget, azt a hártyák és a bezárt „levegőréteg” vastagságainak viszonya határozza meg. Ezt a **3M.2. táblázatban** összefoglalt eredmények is alátámasztják, amely eltérő hártyafelületek és azonos hártya, illetve „levegőréteg” vastagságok esetén ismerteti a bifilmek átlagos sűrűségét (az oxidhártyák ezekben az esetekben is a **3M.2. ábra** szerinti morfológiával rendelkeznek).

**3M.2. táblázat** Eltérő hártyafelületek hatása az átlagos sűrűsége

Hártya oldalhossza [ $\mu\text{m}$ ]	Hártya felülete [ $\mu\text{m}$ ]	Hártya vastagság [ $\mu\text{m}$ ]	Levegőréteg vastagság [ $\mu\text{m}$ ]	$\rho_{\text{bifilm}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]
1	1	1	1	2,347
10	100	1	1	2,347
100	$10^4$	1	1	2,347
500	$2,50 \cdot 10^5$	1	1	2,347
1000	$10^6$	1	1	2,347
5000	$2,50 \cdot 10^7$	1	1	2,347

Megtartva a 2/3:1/3 oxidhártya:levegőréteg vastagság arányt, a bifilmek sűrűsége közel azonos marad az olvadékéhoz, így a sűrűségkülönbség alapján történő szeparáció feltételei ebben az esetben nem adóttak. Abban az esetben, ha a bezárt levegőréteg vastagságának és ezzel térfogatának aránya csökken, akkor az átlagos bifilm sűrűség nagyobb lesz, mint az olvadék sűrűsége. Ellenkező esetben csökken a bifilm átlagos sűrűsége, ami kedvez a bifilm felúszásának az olvadék felszínére (**3M.3. táblázat**).

**3M.3. táblázat** Eltérő hártya- és „levegőréteg” vastagságok hatása az átlagos sűrűsége

Hártya oldalhossza [ $\mu\text{m}$ ]	Hártya felülete [ $\mu\text{m}$ ]	Hártya vastagság [ $\mu\text{m}$ ]	Levegőréteg vastagság [ $\mu\text{m}$ ]	$\rho_{\text{bifilm}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]
100	$10^4$	1	1	2,347
100	$10^4$	2	1	2,816
100	$10^4$	3	1	3,017
100	$10^4$	1	2	1,760
100	$10^4$	1	3	1,408

Annak vizsgálata érdekében, hogy a Ti-tartalmú vegyületfázisok bifilmekhez kapcsolódása hogyan változtathatja meg az átlagos sűrűséget, vegyük alapul a **3M.3. táblázat** első sorában lévő bifilm méreteket. Tegyük fel, hogy a bifilmhez egy  $80 \times 80 \times 20 \mu\text{m}$  nagyságú, lemez alakú  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcse kapcsolódik (a **C1 kísérlet** esetén detektált  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcsék átlagos szélessége  $83,19 \mu\text{m}$ , míg vastagsága  $25,89 \mu\text{m}$ , ami viszonylag közel esik a kiválasztott értékekhez). Ezen szemcse tömege ( $m_{\text{IMV}}$ ):

$$m_{\text{IMV}} = 80 \cdot 80 \cdot 20 \cdot 10^{-12} \cdot 3,10 = 3,97 \cdot 10^{-7} \text{g}$$

Így a bifilm és az ahhoz kapcsolódó vegyületszemcse átlagos sűrűsége ( $\rho_{\text{bifilm+IMV}}$ ):

$$\rho_{\text{bifilm+IMV}} = \frac{m_{\text{IMV}} + m_{\text{bifilm}}}{V_{\text{IMV}} + V_{\text{bifilm}}} = \frac{3,97 \cdot 10^{-7} + 7,04 \cdot 10^{-8}}{1,28 \cdot 10^{-7} + 3 \cdot 10^{-8}} = 2,958 \text{ g/cm}^3$$

Ez alapján a bifilmhez kapcsolódó vegyületszemcse a megadott méretek esetén elősegítheti a bifilm ülepedését. Tegyük fel, hogy ugyanilyen vegyületszemcse kapcsolódik a **3M.3. táblázat** többi sorában bemutatott méretekkel rendelkező bifilmekhez. Az eredményeket a **3M.4. táblázat** foglalja össze.

**3M.4. táblázat** Eltérő hártya- és „levegőréteg” vastagságok hatása az átlagos sűrűsége abban az esetben, ha a bifilmhez egy  $80 \times 80 \times 20 \mu\text{m}$  nagyságú, lemez alakú  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  szemcse kapcsolódik

Hártya oldalhossza [ $\mu\text{m}$ ]	Hártya felülete [ $\mu\text{m}^2$ ]	Hártya vastagság [ $\mu\text{m}$ ]	Levegőréteg vastagság [ $\mu\text{m}$ ]	$\rho_{\text{bifilm+IMV}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]
100	$10^4$	1	1	2,957
100	$10^4$	2	1	3,020
100	$10^4$	3	1	3,071
100	$10^4$	1	2	2,781
100	$10^4$	1	3	2,625

A **3M.4. táblázat** adatai alapján egyedül abban az esetben nem eredményez az olvadékától jelentősen nagyobb sűrűséget a megadott méretekkel rendelkező vegyületszemcse, ha az  $1 \mu\text{m}$ -es hártya vastagsághoz  $3 \mu\text{m}$ -os „levegőréteg” vastagság társul. Ez alapján még olyan bifilmek is leülepedhetnek a megadott méretekkel rendelkező vegyületszemcsével, amelyek eredetileg az olvadék felszínére úszhattak volna a sűrűségük alapján. Fontos megjegyezni, hogy ebben az esetben nem elhanyagolható tényező a hártya oldalhossza sem, ugyanis minél nagyobb kiterjedésű a hártya, annál kisebb mértékben képes befolyásolni a vegyületszemcse az átlagos sűrűségét. Ezt ellensúlyozhatja, hogy a nagyobb felületű hártyaokhoz jóval több vegyületszemcse kapcsolódhat, mint az 1 db, amit a számolás során feltételeztünk. Belátható, hogy az átlagos sűrűség a jelenlévő fázisok térfogatainak arányától fog függeni:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{bifilm+IMV}} &= v_{\text{oxid}} \cdot \rho_{\text{oxid}} + v_{\text{levegő}} \cdot \rho_{\text{levegő}} + v_{\text{IMV}} \cdot \rho_{\text{IMV}} \\ &= v_{\text{oxid}} \cdot 3,52 + v_{\text{levegő}} \cdot 0,35 \cdot 10^{-3} + v_{\text{IMV}} \cdot 3,10 \end{aligned}$$

ahol  $v_{\text{oxid}}$ ,  $v_{\text{levegő}}$  és  $v_{\text{IMV}}$  az oxidfázis, a levegő és a Ti-tartalmú vegyületfázis térfogataránya, míg  $\rho_{\text{oxid}}$ ,  $\rho_{\text{levegő}}$  és  $\rho_{\text{IMV}}$  a fázisok sűrűségei. Mivel a levegő sűrűsége nagyságrendekkel kisebb, mint az oxidé és a vegyületfázisé, ezért az összefüggés egyszerűsíthető:

$$\rho_{\text{bifilm+IMV}} = v_{\text{oxid}} \cdot 3,52 + v_{\text{IMV}} \cdot 3,10$$

Ülepítés szempontjából az az előnyös, ha  $\rho_{\text{bifilm+IMV}} \geq 2,8 \text{ g/cm}^3$ . Ezért:

$$2,8 \leq v_{\text{oxid}} \cdot 3,52 + v_{\text{IMV}} \cdot 3,10$$

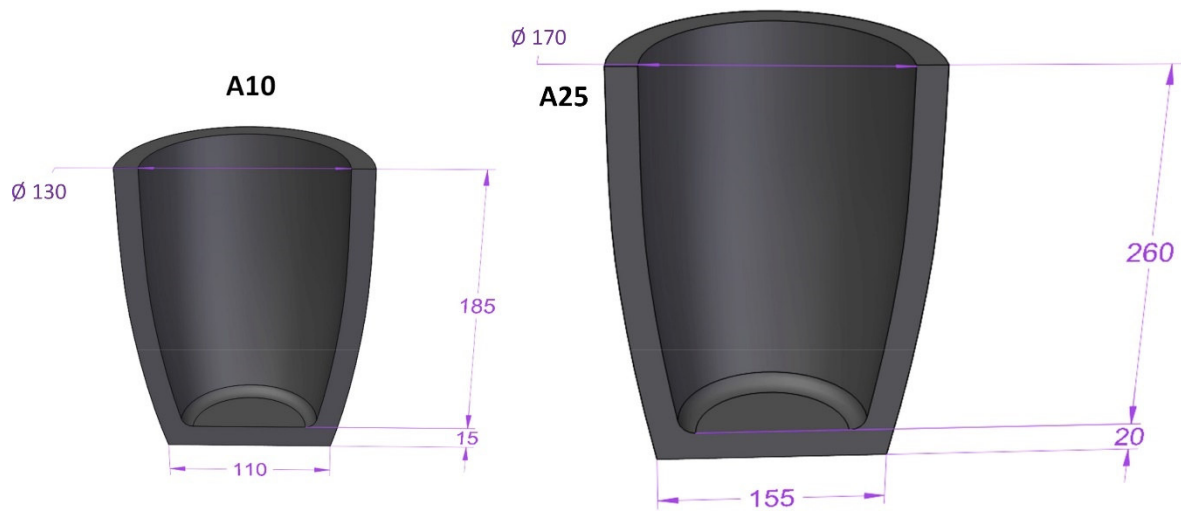
$$0,8 \leq v_{\text{oxid}} + v_{\text{IMV}} \cdot 0,88$$

A valóságban sok esetben a bifilmeket alkotó hártárészek nem azonos vastagságúak, valamint a bezárt gáztér fogat sem egyenletesen oszlik el az oxidrétegek között (**5. (b, c) ábra**). Ki kell emelni, hogy a sűrűségkülönbség miatti ülepedés folyamata emellett függ az oxidhártya alakjától, az olvadék viszkozitásától, a folyékony fémbe kialakuló áramlási viszonyoktól és más szilárd fázisokkal való kölcsönhatásoktól.

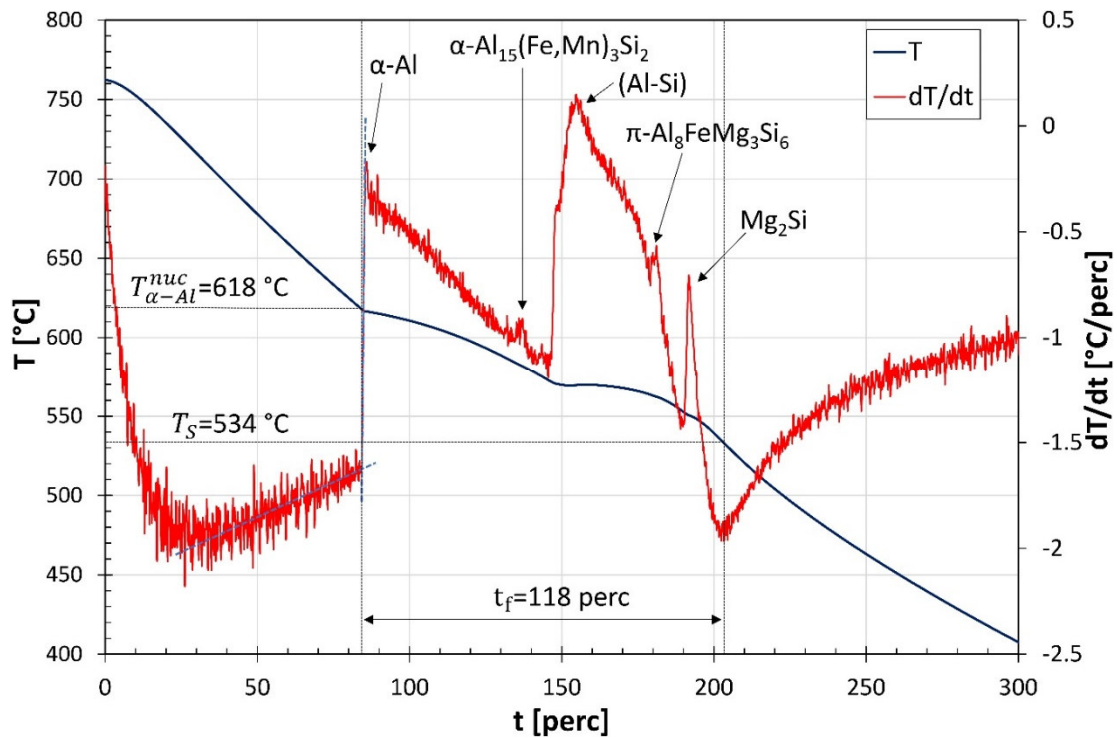
## 4. Melléklet Ti-tartalmú szemcsefinomító fázisok tulajdonságai

4M.1. táblázat Ti-artalmú vegyületszemcsék tulajdonságai [89, 187-193]

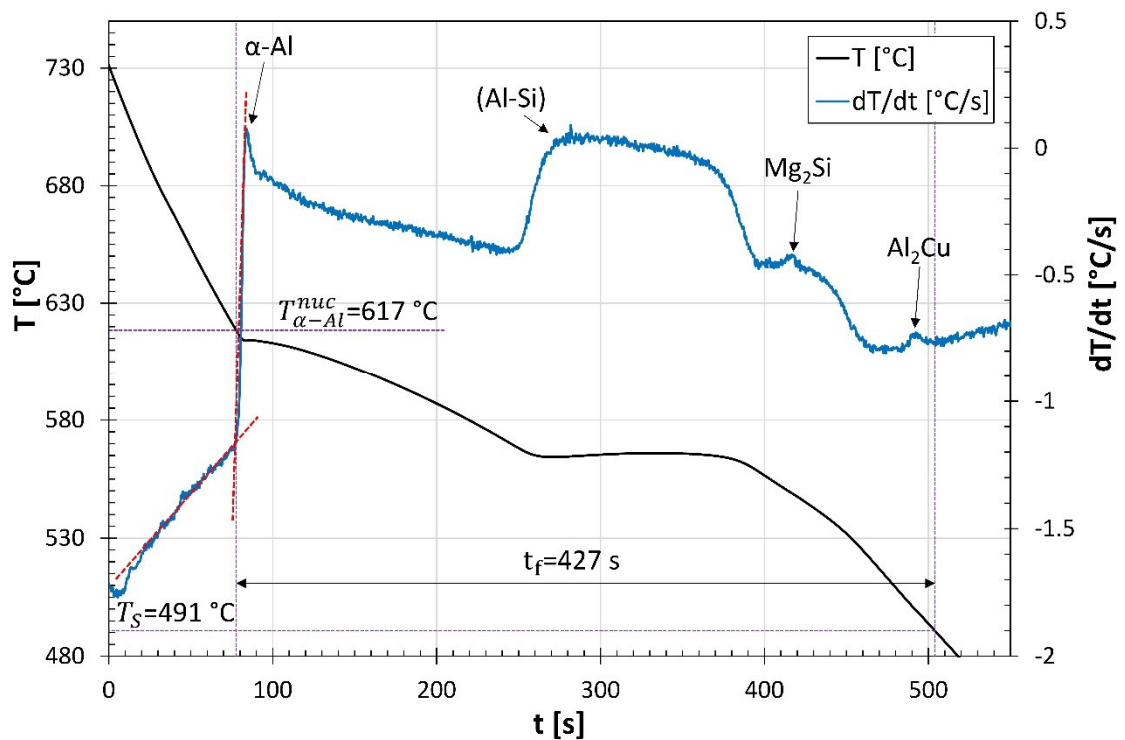
Szemcsefinomító fázis	Al <sub>3</sub> Ti	(Al,Si) <sub>3</sub> Ti	TiB <sub>2</sub>	TiC
<b>Jellemző morfológia</b>	poliéderes blokk, lemezes, dendrites	poliéderes blokk, lemezes, dendrites	hatszög alapú vékony, lemezes hasáb	poliéderes blokk
<b>Jellemző legnagyobb méret [µm]</b>	poliéderes blokk: 10-200, lemezes: 100-1500	poliéderes blokk: 10-200, lemezes: 100-1500	0,05-2	0,2-1,5
<b>Sűrűség (szobahőmérsékleten) [g/cm<sup>3</sup>]</b>	3,13	3,13	4,5	4,93
<b>Oldható-e alumínium olvadékban (690-860 °C között)?</b>	Igen	Igen	Elhanyagolható mértékben	Kis mértékben igen
<b>Agglomerációra való hajlam</b>	Mérsékelt	Mérsékelt	Nagy	Nagy
<b>Kölcsönhatás oxidzárványokkal</b>	Heterogén csíráképződés, fáziselnyelés	Heterogén csíráképződés, fáziselnyelés	Adhézió, agglomeráció az oxidzárványok felületén	Adhézió, agglomeráció az oxidzárványok felületén

**5. Melléklet** Kísérletek során használt tégelyek**5M.1. ábra** A10 és A25 jelölésű tégelyek méretei**5M.2. ábra** (a) O-kísérlet során használt grafittegely és betétanyag, valamint (b) a kísérlet során előállított minta

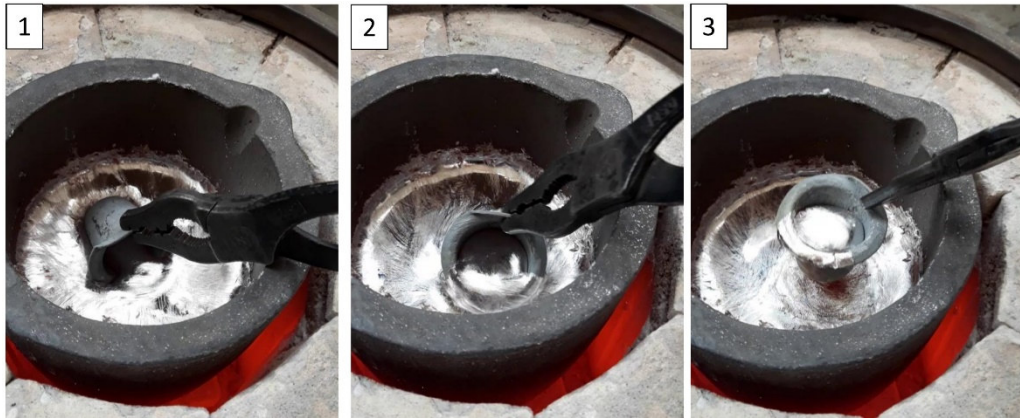
6. Melléklet Tégelyben dermedő olvadékok lehülési görbéi



6M.1. ábra A B-kísérlet során, leállított kemencében lévő tégelyben kristályosodó minta lehülési görbéje.  $T_{\alpha-Al}^{nuc}$  az  $\alpha$ -Al nukleációs hőmérséklete,  $T_S$  a kristályosodás befejező hőmérséklete,  $t_f$  a helyi dermedési idő



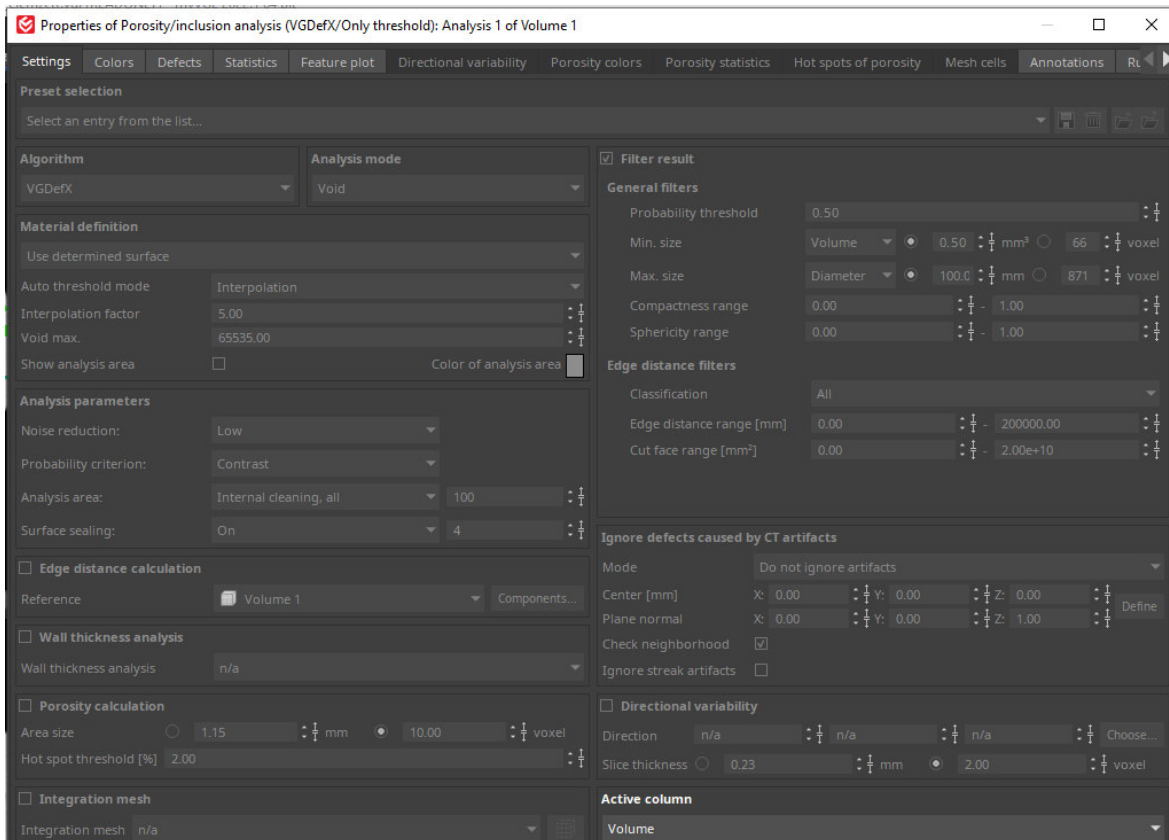
6M.2. ábra Az O-kísérlet során a tégelyben kristályosodó minta lehülési görbéje.  $T_{\alpha-Al}^{nuc}$  az  $\alpha$ -Al nukleációs hőmérséklete,  $T_S$  a kristályosodás befejező hőmérséklete,  $t_f$  a helyi dermedési idő

**7. Melléklet** RPT mintavétel

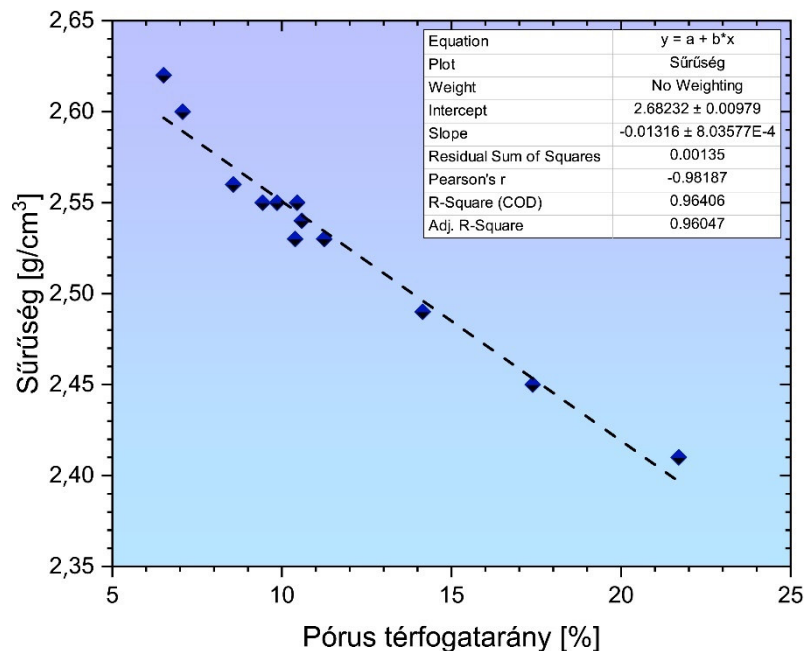
**7M.1. ábra** A mintatégely olvadékba merítésével megvalósított mintavétel



## 8. Melléklet RPT minták komputertomográfias porozitás-elemzésének beállításai

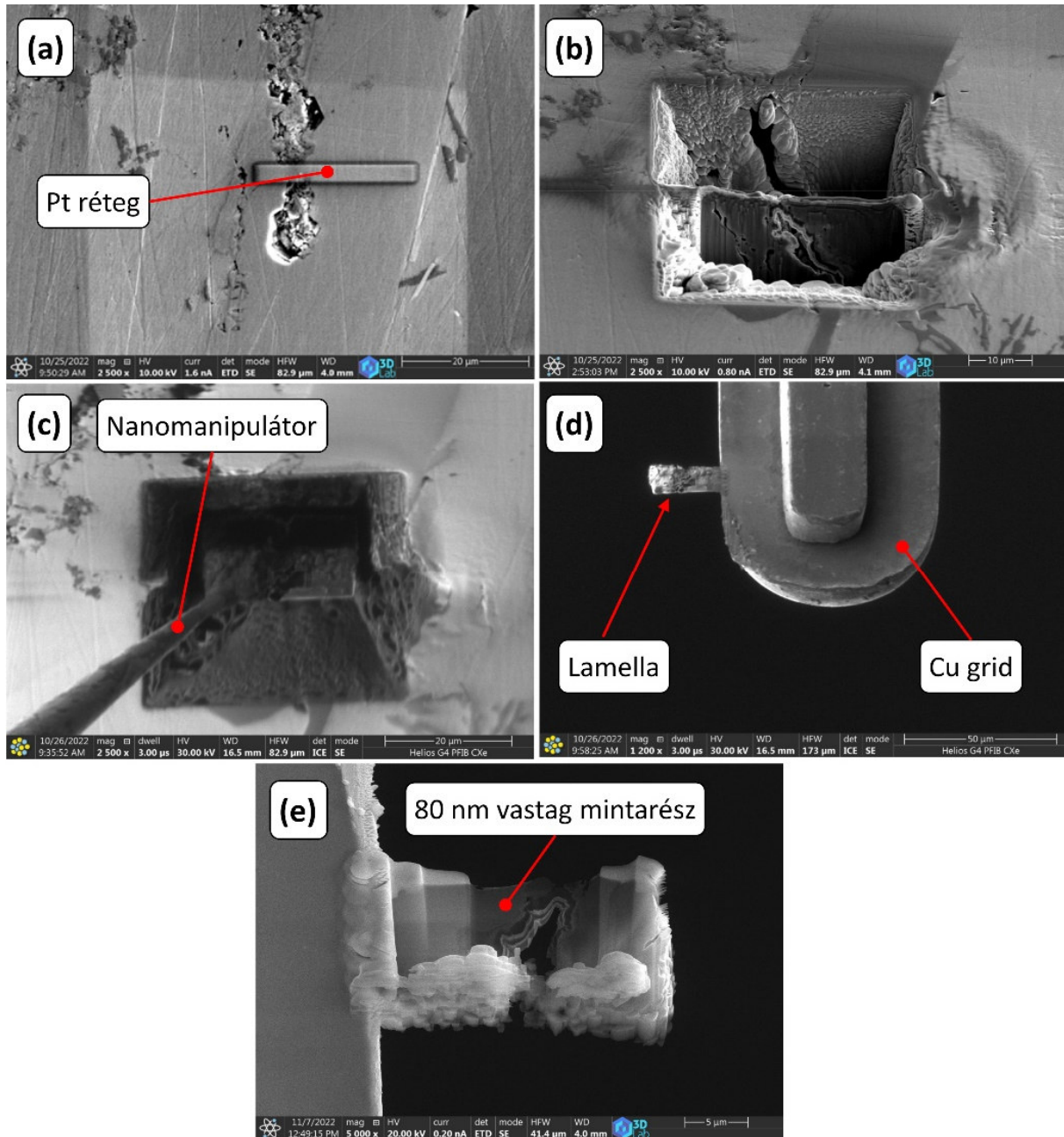


8M.1. ábra Porozitás-elemzés beállításai a VGStudio szoftverben



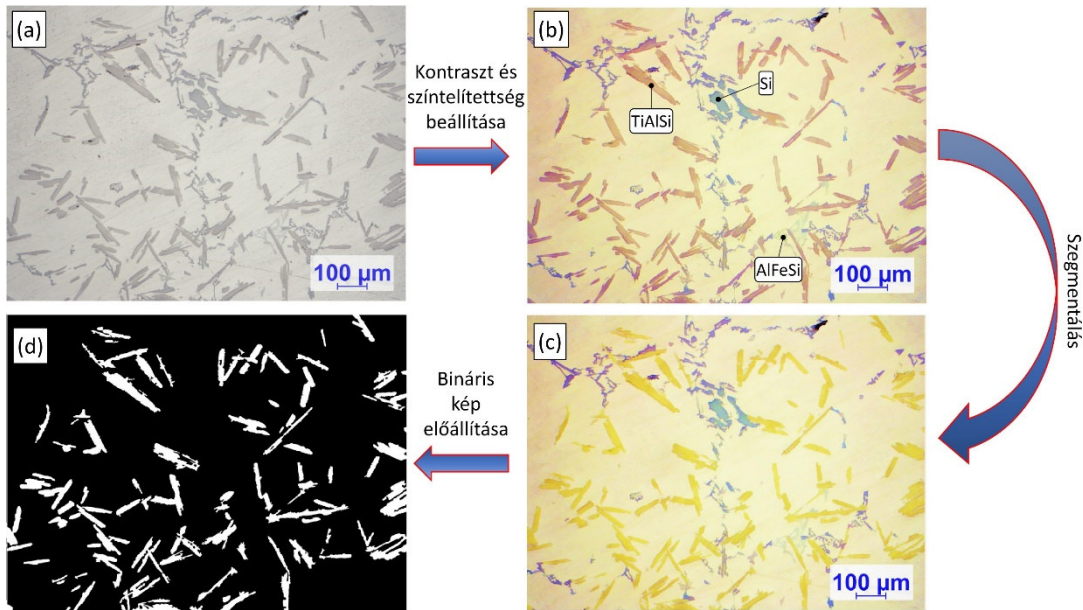
8M.2. ábra A komputertomográfias porozításelemzés kalibrációjához használt összefüggés a sűrűség és a CT-vizsgálat során meghatározott pórus térfogatarány között az **Aa-kísérlet** RPT mintái esetén (8M.1. ábra szerinti beállítások alkalmazásával)

## 9. Melléklet TEM vizsgálatra alkalmas lamella előállítási folyamata

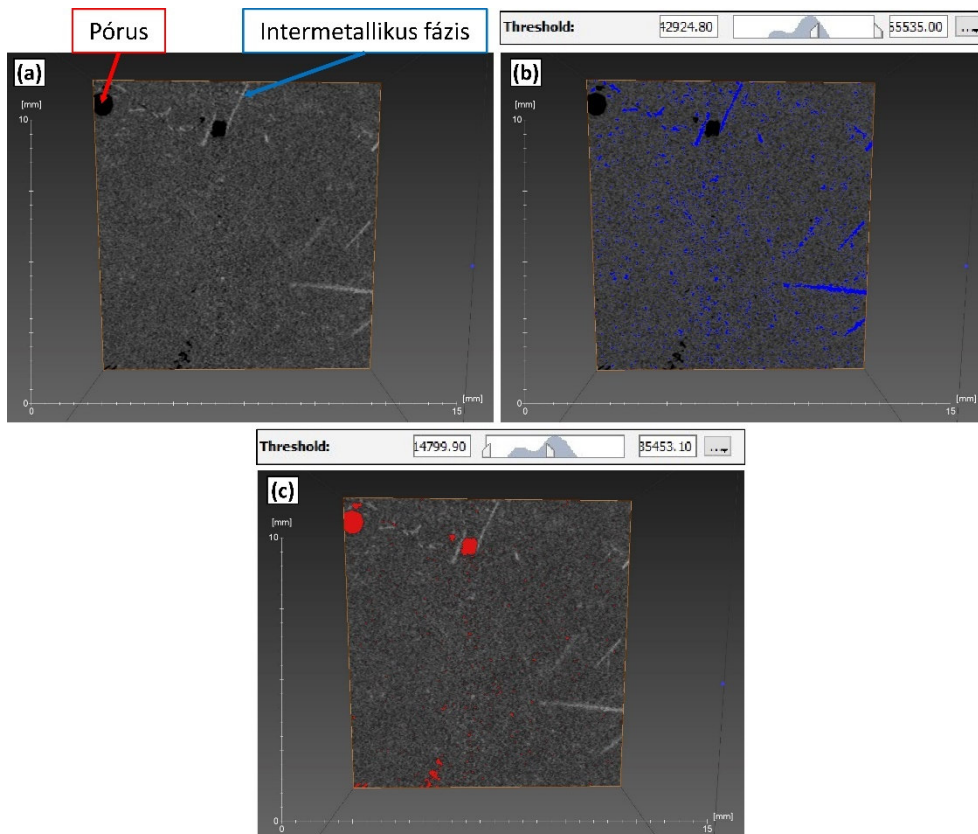


**9M.1. ábra** TEM lamella készítése (a) lamella helyének megjelölése Pt réteggel, (b) 2  $\mu\text{m}$  vastagságú lamella kimunkálást követően, (c) lamella kiemelése, (d) réz mintatartóra (grid) felhelyezett lamella és (e) lamella a végső vékonyítás után

10. Melléklet Fázisméret és -eloszlás vizsgálata képelemzéssel és komputertomográfiával



10M.1. ábra Bináris kép előállítás folyamata (a) kiindulási felvétel, (b) növelt telítettségű és kontrasztú felvétel, (c) szegeztált objektumok kiemelése (sárga szín) és (d) bináris kép



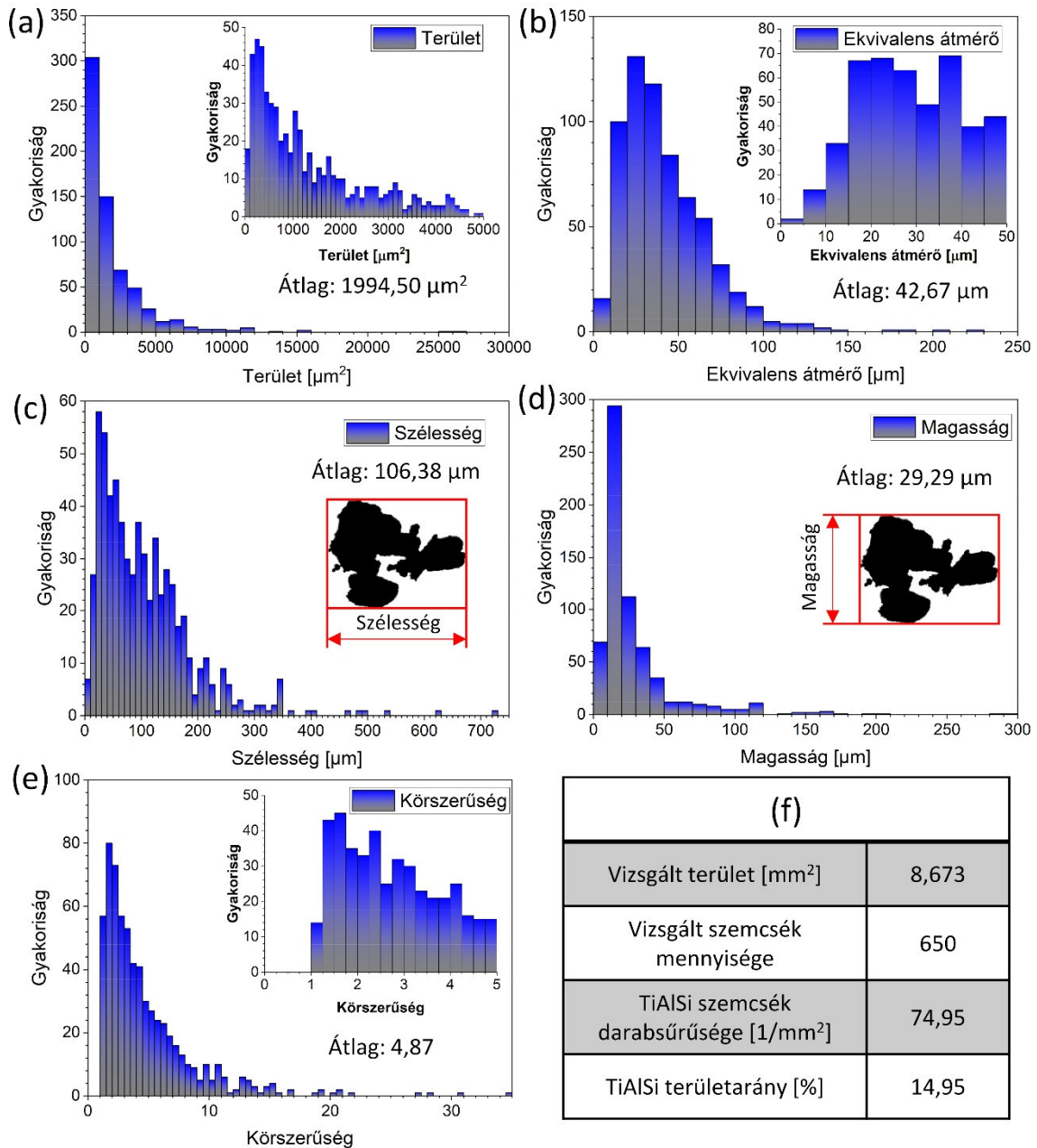
10M.2. ábra Különböző fázisok kijelölése szürkességi szintjük alapján metszeti CT-felvételeken: (a) xy-síkban készült metszeti CT felvétel, (b) világosabb árnyalattal rendelkező intermetallikus vegyületfázisok kijelölése (kék szín) és (c) sötétebb árnyalattal rendelkező anyaghiány (pórusok) kijelölése (piros szín)

## 11. Melléklet Az egyes kísérleti lépésekre vonatkozó elemösszetétel

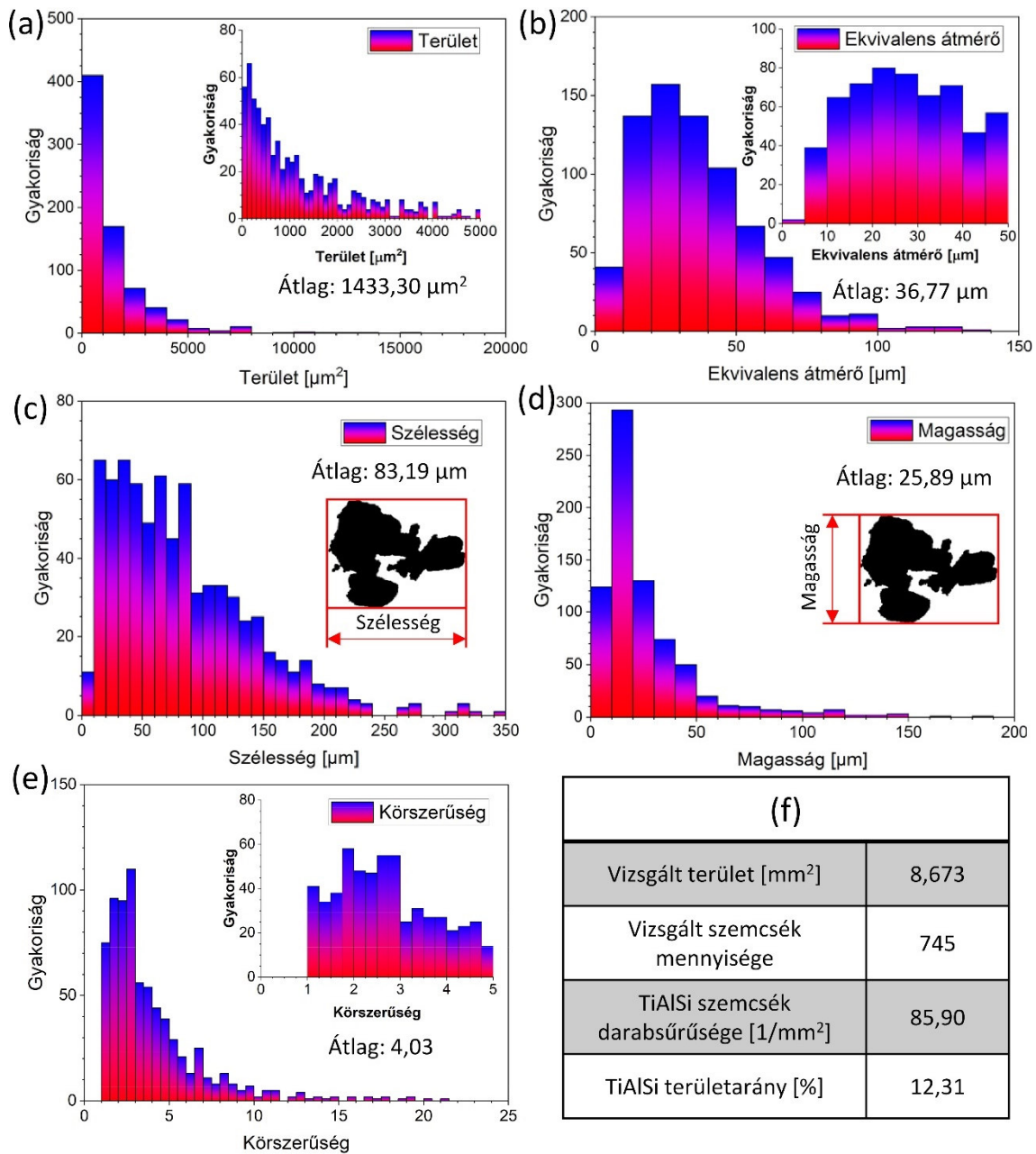
**11M.1. táblázat** Az elvégzett kísérletek során mért kémiai összetétel értékek (%). Kísérleti lépések: 1: kiinduló összetétel, 2: Mg-ötvöztetést követően mért összetétel, 3: Ti-ötvöztetés utáni elemösszetétel. A **H-kísérletek** esetén a kiindulási állapotban eleve nagyobb a Mg-tartalom, A **H4-6** esetén nem történt Ti-ötvöztetés.

Kísérlet	Kísérleti lépés	Si [%]	Fe [%]	Cu [%]	Mn [%]	Mg [%]	Ti [%]	Sr [%]
<b>Aa</b>	1	7,10	0,11	0,54	0,072	0,37	0,127	0,015
	2	7,13	0,11	0,54	0,072	0,75	0,127	0,015
	3	7,31	0,13	0,53	0,072	0,68	0,498	0,011
<b>Ab</b>	1	7,50	0,15	0,40	0,048	0,38	0,125	0,006
	2	7,34	0,15	0,39	0,048	0,72	0,125	0,006
	3	7,39	0,16	0,40	0,048	0,68	0,442	0,005
<b>B</b>	1	7,06	0,14	0,37	0,045	0,26	0,128	0,002
	2	7,11	0,14	0,38	0,045	0,68	0,128	0,002
	3	6,70	0,14	0,36	0,043	0,56	0,460	0,001
<b>C1</b>	1	7,14	0,13	0,49	0,061	0,38	0,121	0,018
	2	7,12	0,13	0,49	0,062	0,72	0,118	0,016
	3	7,10	0,14	0,47	0,061	0,69	0,309	0,013
<b>C2</b>	1	7,13	0,13	0,47	0,059	0,38	0,130	0,017
	2	7,06	0,13	0,47	0,060	0,69	0,128	0,014
	3	7,04	0,13	0,46	0,059	0,67	0,147	0,012
<b>H1</b>	2	7,12	0,11	0,54	0,068	0,75	0,135	0,015
	3	7,08	0,13	0,54	0,068	0,72	0,502	0,015
<b>H2</b>	2	7,23	0,13	0,48	0,071	0,74	0,112	0,014
	3	6,99	0,15	0,46	0,070	0,71	0,482	0,013
<b>H3</b>	2	7,20	0,15	0,48	0,069	0,73	0,128	0,015
	3	6,83	0,16	0,45	0,068	0,69	0,517	0,015
<b>H4</b>	2	7,14	0,12	0,48	0,064	0,71	0,123	0,018
<b>H5</b>	2	7,06	0,13	0,52	0,059	0,73	0,134	0,021
<b>H6</b>	2	7,22	0,15	0,55	0,068	0,69	0,128	0,016

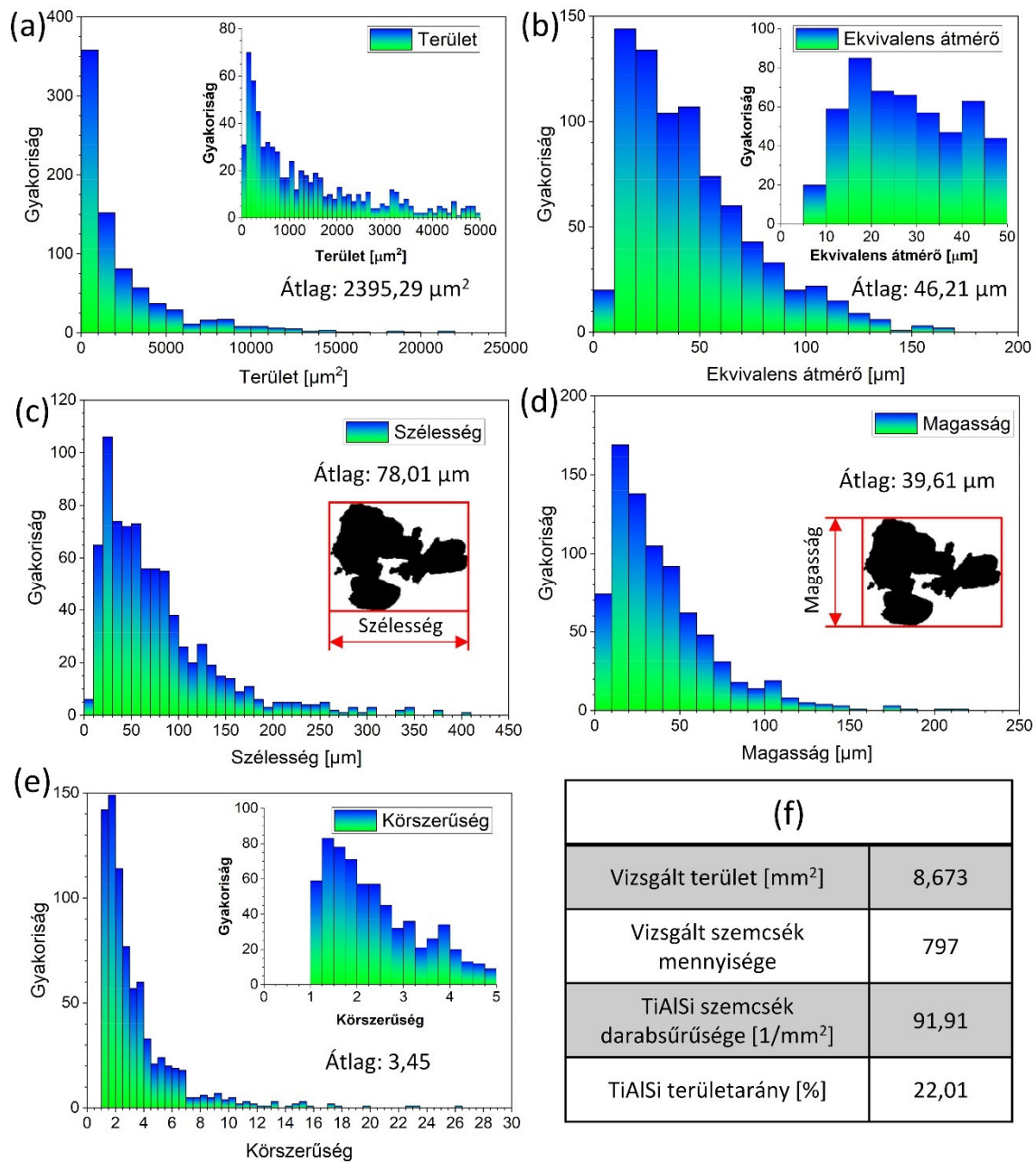
12. Melléklet Leülepedett TiAlSi vegyületszemcsék képelemzésének eredményei



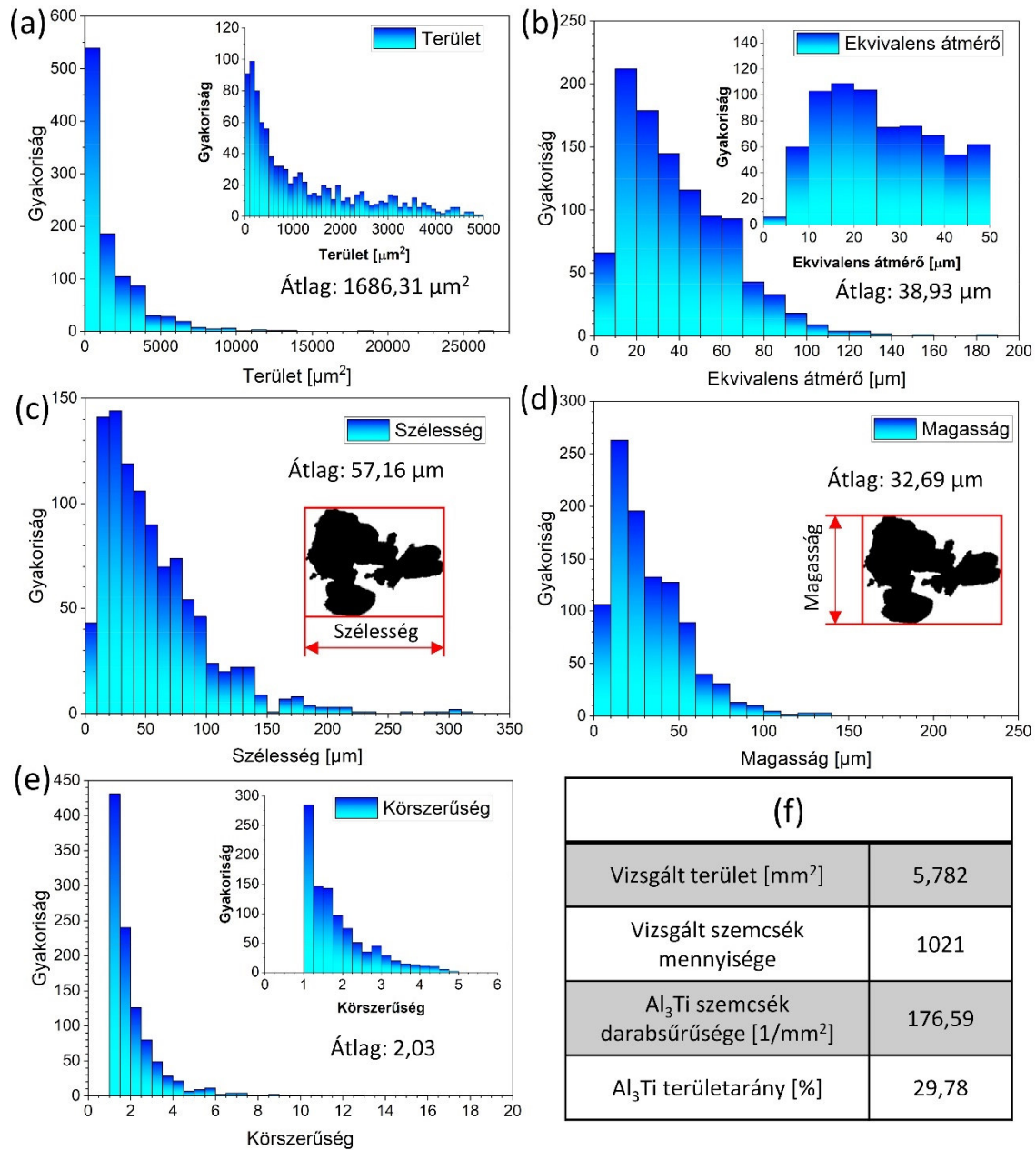
12M.1. ábra Ab-minta vegyületekben gazdag rétegének számítógépes képelemzése során kapott eredmények



12M.2. ábra C1-minta vegyületekben gazdag rétegének számítógépes képelemzése során kapott eredmények



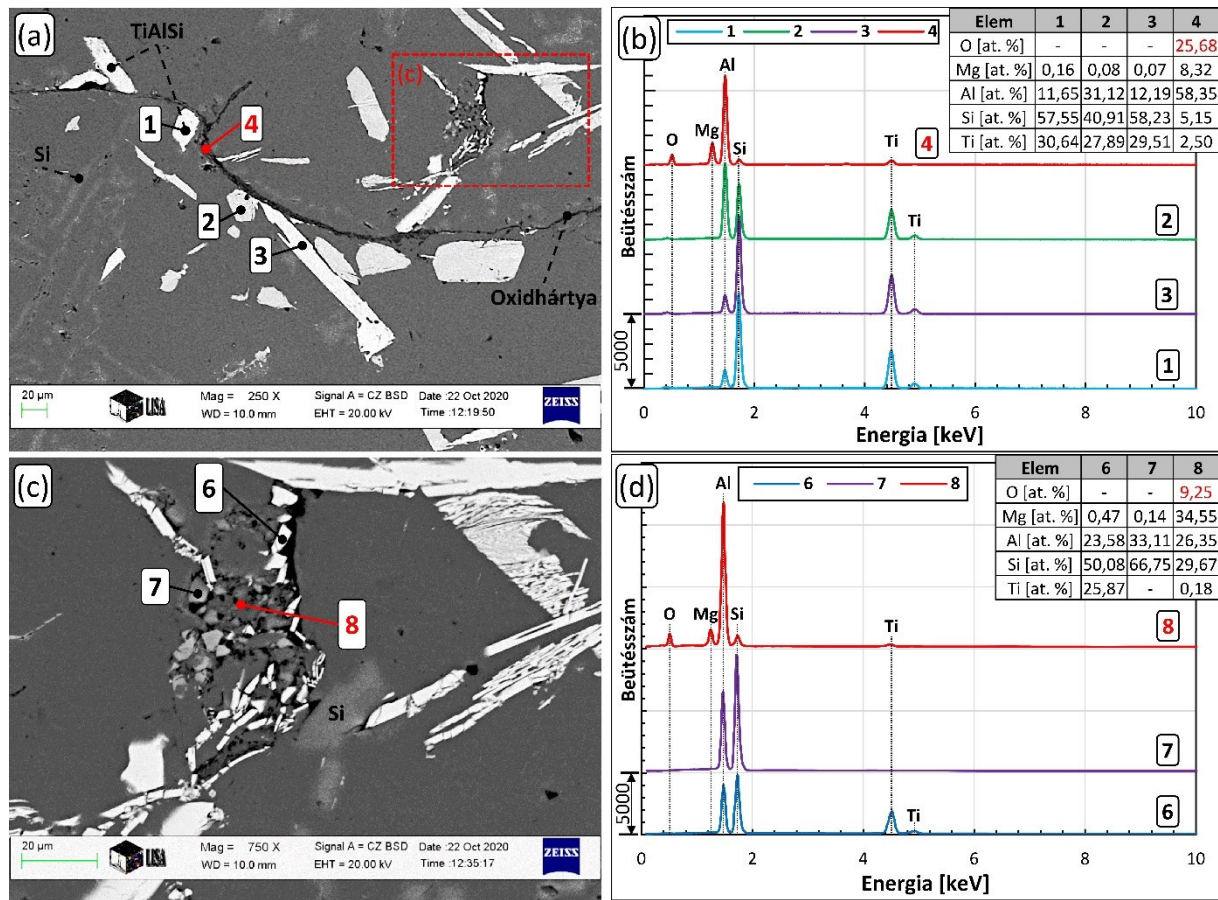
12M.3. ábra C2-minta vegyületekben gazdag rétegének számítógépes képelemzése során kapott eredmények



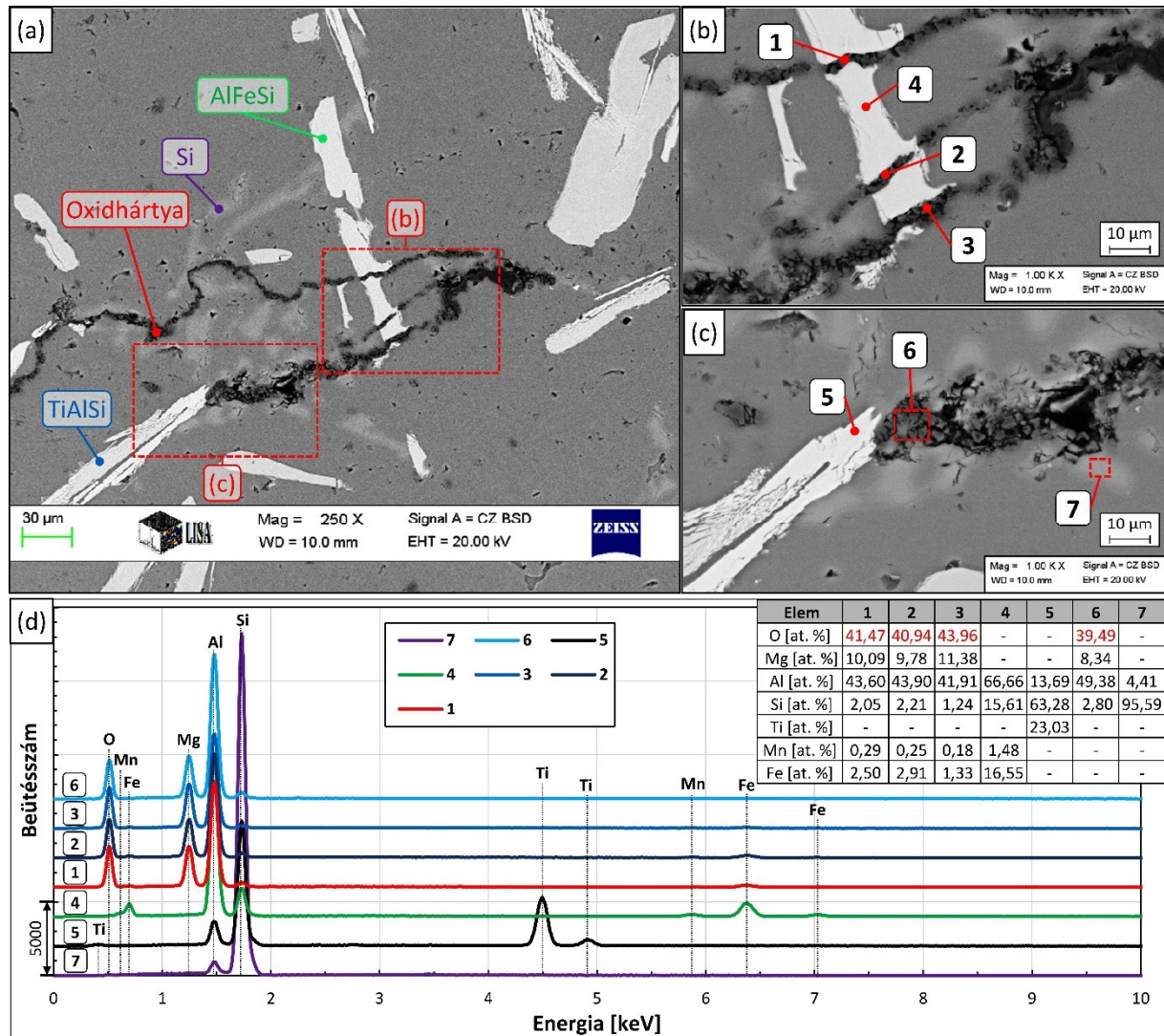
12M.4. ábra Al-10%Ti segédötvet szövetstruktúrájának számítógépes képelemzése során kapott eredmények



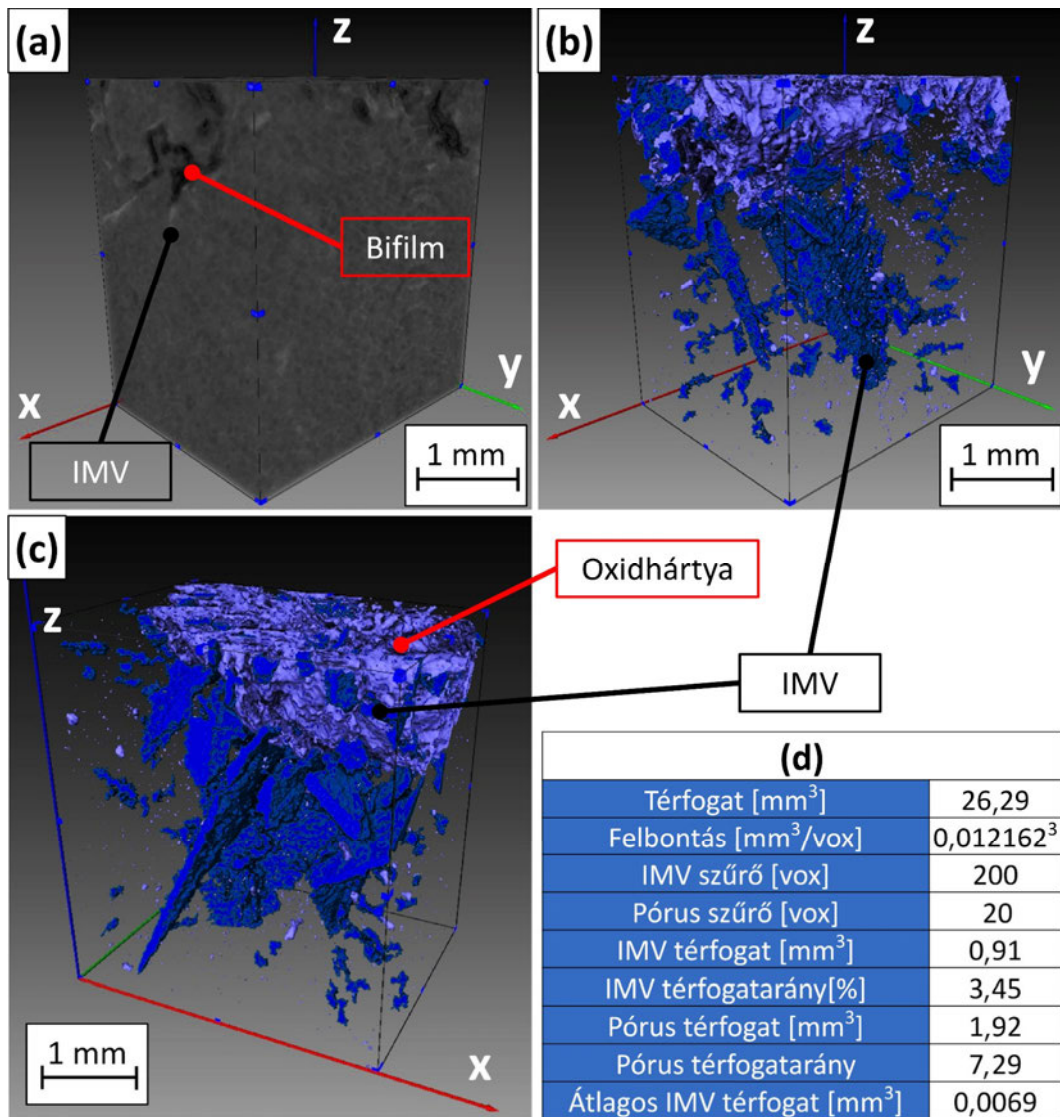
**13. Melléklet Az Aa és Ab mintákban talált oxidhártyák és az azokhoz kapcsolódó vegyületszemcsék SEM és  $\mu$ -CT vizsgálatának további eredményei**



**13M.1. ábra** Az Aa minta alsó térfogatában talált oxidhártya (a, c) SEM felvételei és (b, d) a jelölt pontokban végrehajtott EDS elemzések eredményei

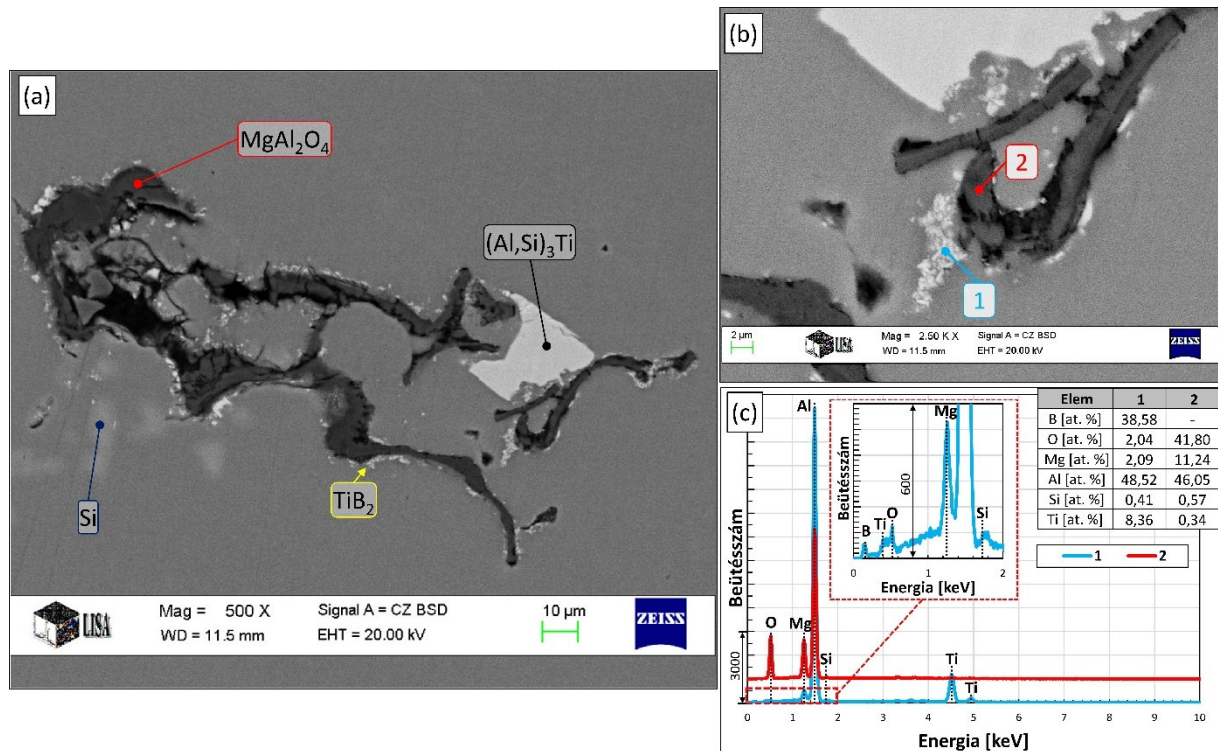


13M.2. ábra Az Ab kísérlet során a tégelyben kristályosodott ötvözetminta alsó táfogatában talált oxidhártya (a-c) SEM felvételei és (d) a jelölt pontokban végrehajtott EDS elemzések eredményei

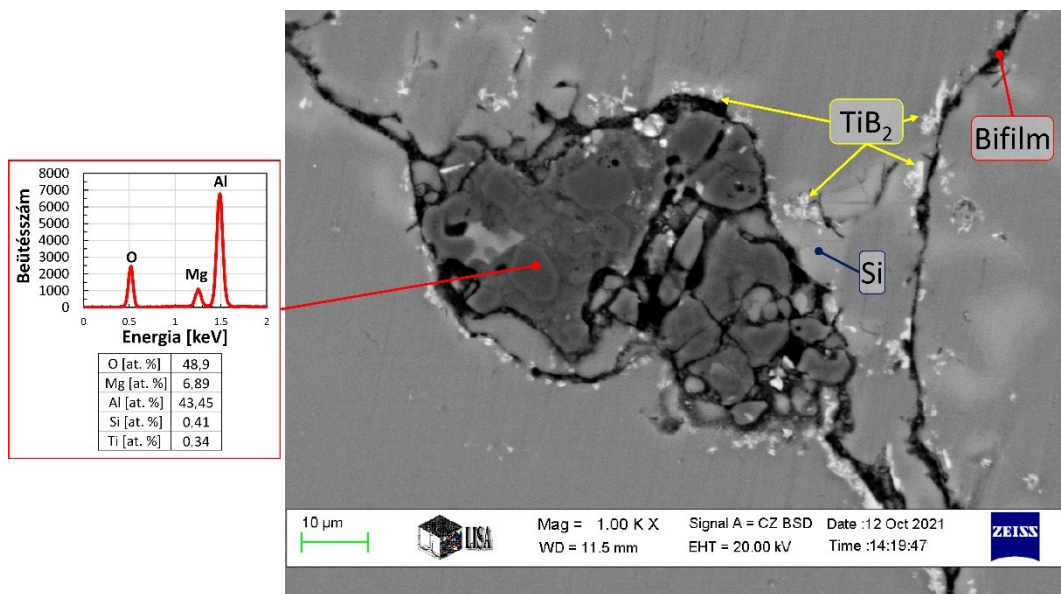


**13M.3. ábra** (a) Az **Ab** minta felső térfogatrészének rekonstruált 3 dimenziós geometriája, (b-c) szegmentálás során detektált belső felületek és intermetallikus vegyületek rekonstruált geometriája és (d) a vizsgálati paraméterek és az elemzés során kapott eredmények

**14. Melléklet A B mintában talált oxidhárvány és az azokhoz kapcsolódó vegyületszemcsék SEM felvételei**

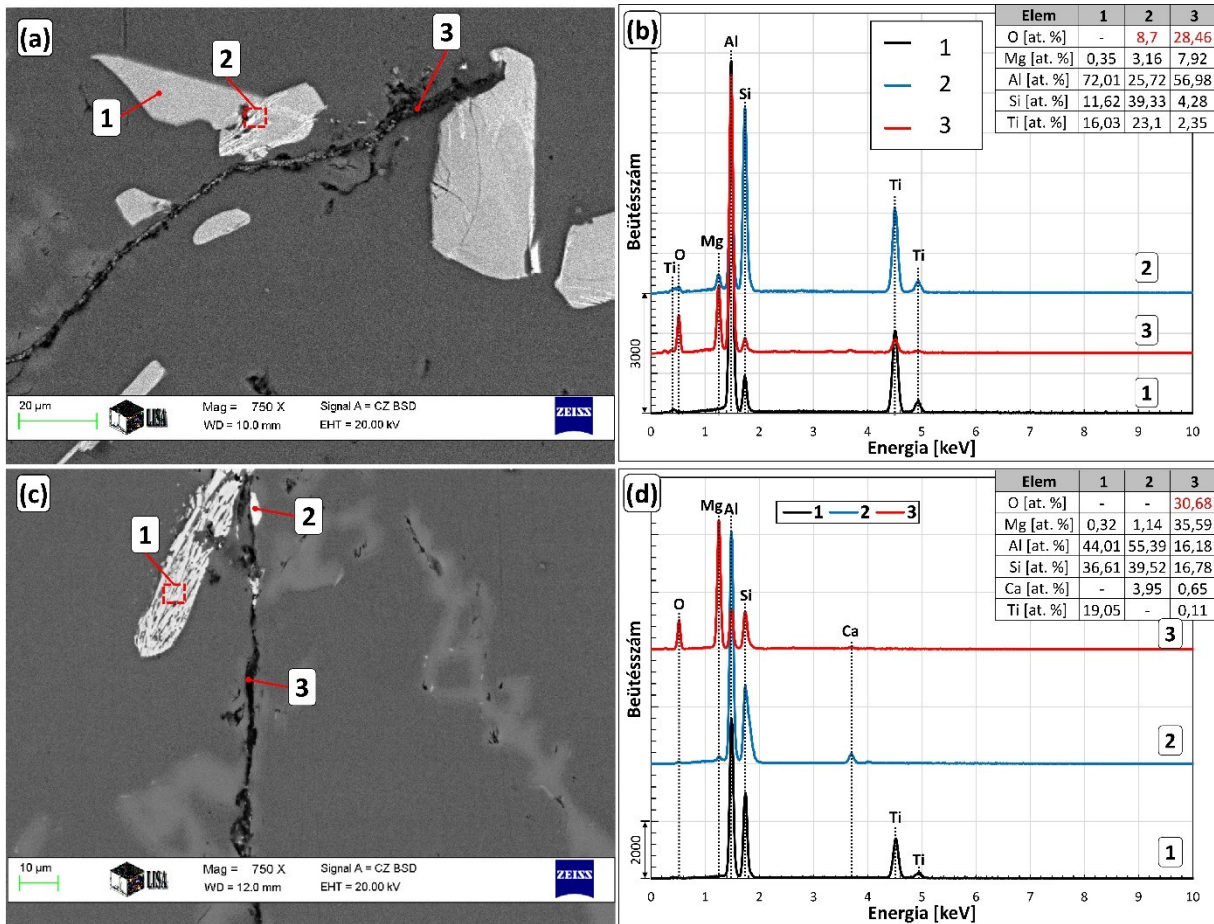


**14M.1. ábra** (a) és (b) Leülepedett oxidzárvány, amely felületén nagyobb mennyiségű  $TiB_2$  szemcsé található (c) a jelölt pontokban végzett EDS elemanalízis eredményei



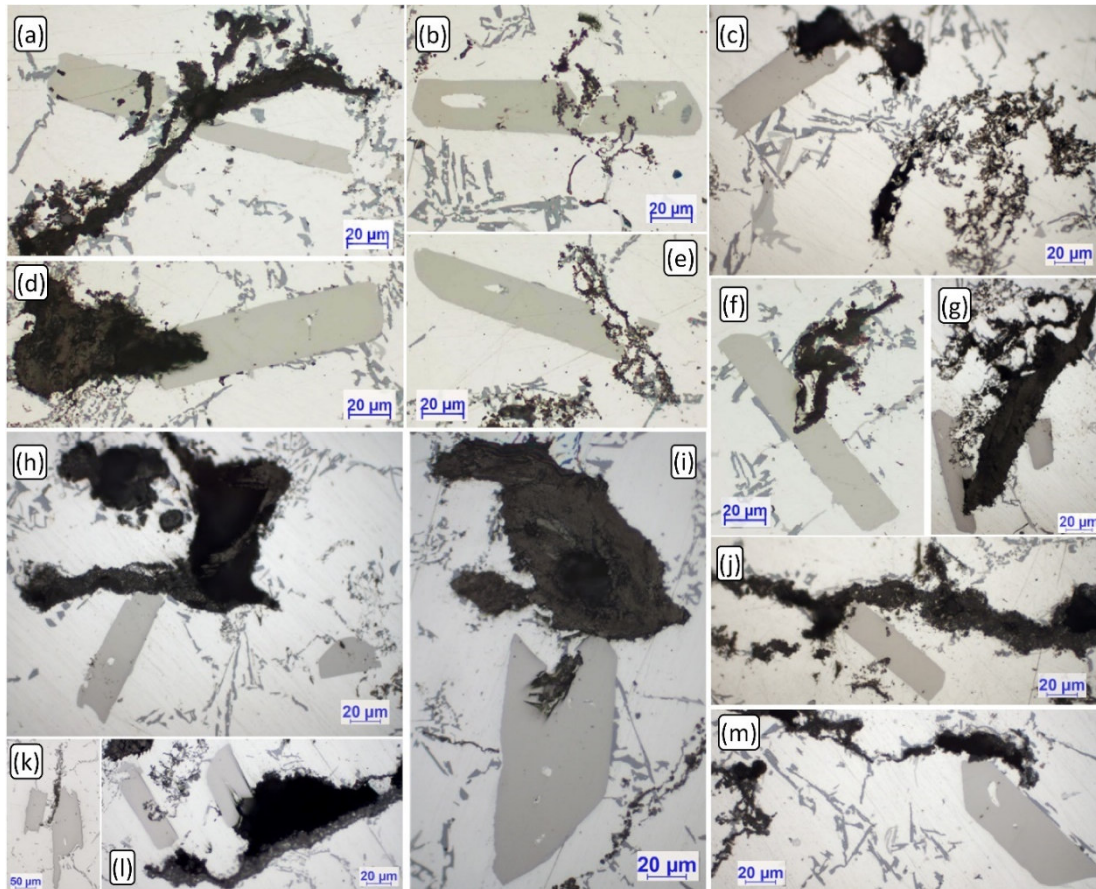
**14M.2. ábra** Nagyméretű, leülepedett oxidzárvány és a környezetében lévő  $TiB_2$  szemcsék SEM felvétele

15. Melléklet A C1 mintában talált kettős oxidhátrtyák és az azokhoz kapcsolódó vegyületszemcsék SEM felvételei

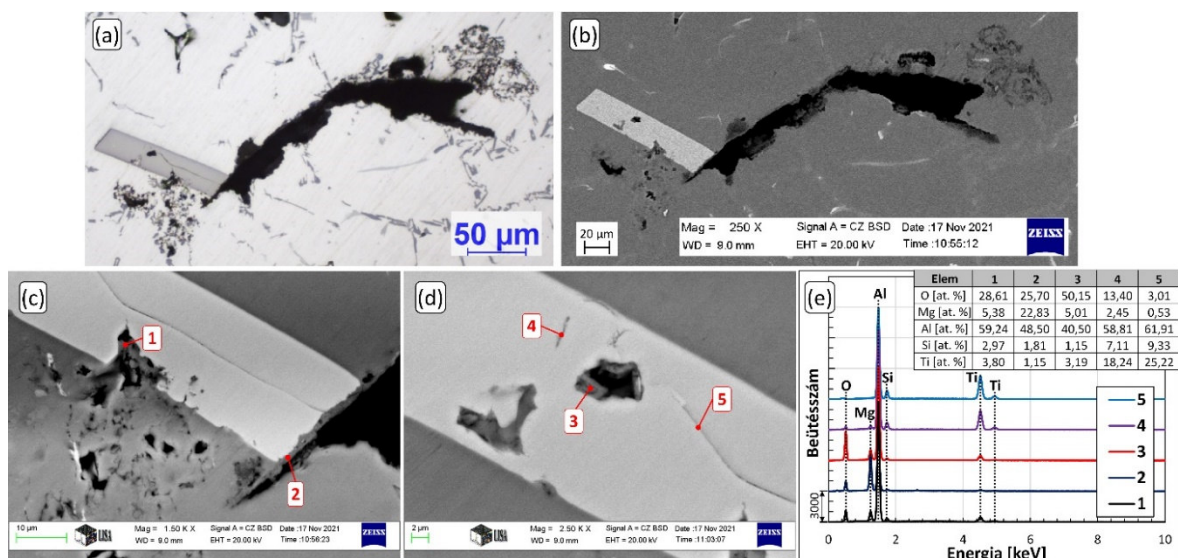


15M.1. ábra (a,c) Bifilmek és az azokhoz kapcsolódó intermetallikus vegyületfázisok SEM felvételei (b,d) a jelölt pontokban végzett EDS elemzés eredményei

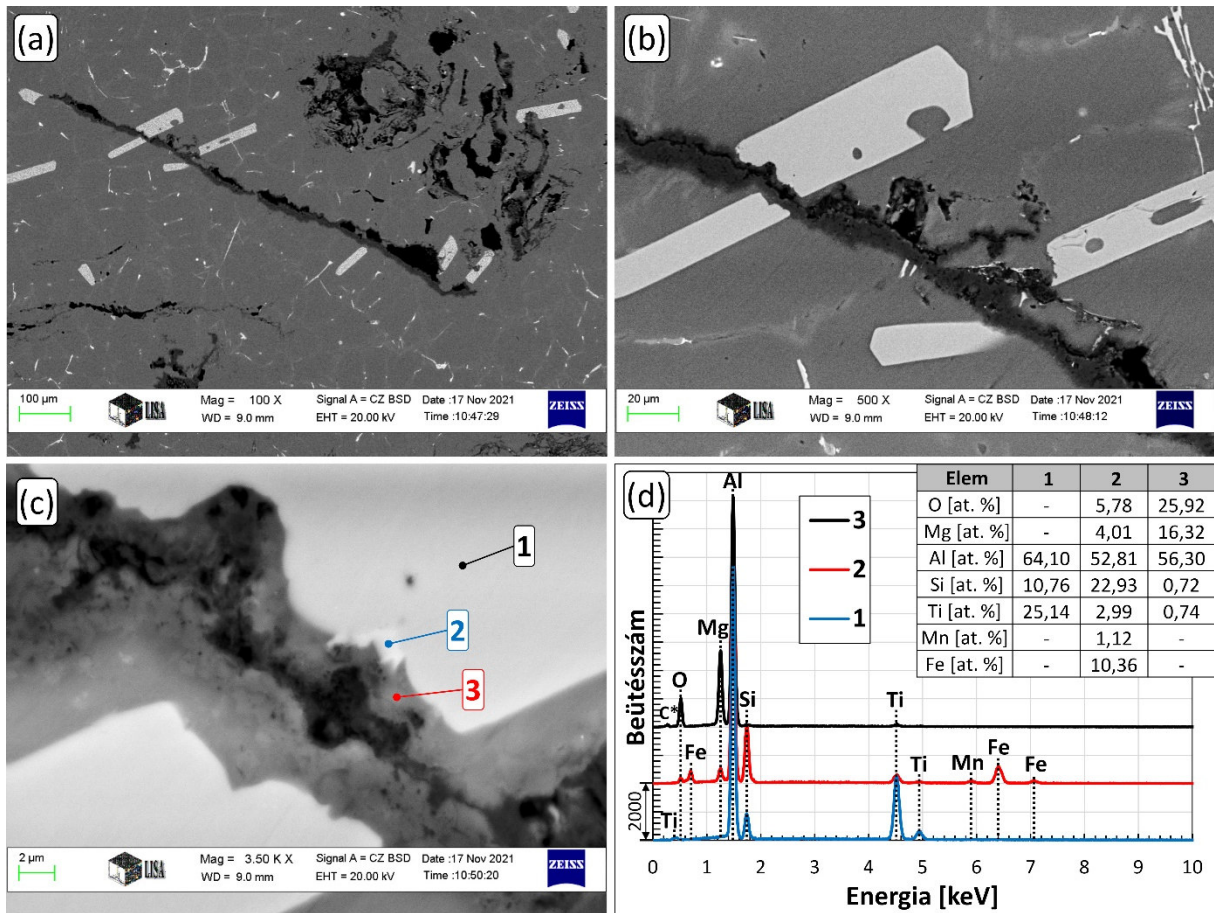
**16. Melléklet Az O mintában talált kettős oxidhárták és az azokhoz kapcsolódó vegyületszemcsék fénymikroszkópos és SEM felvételei**



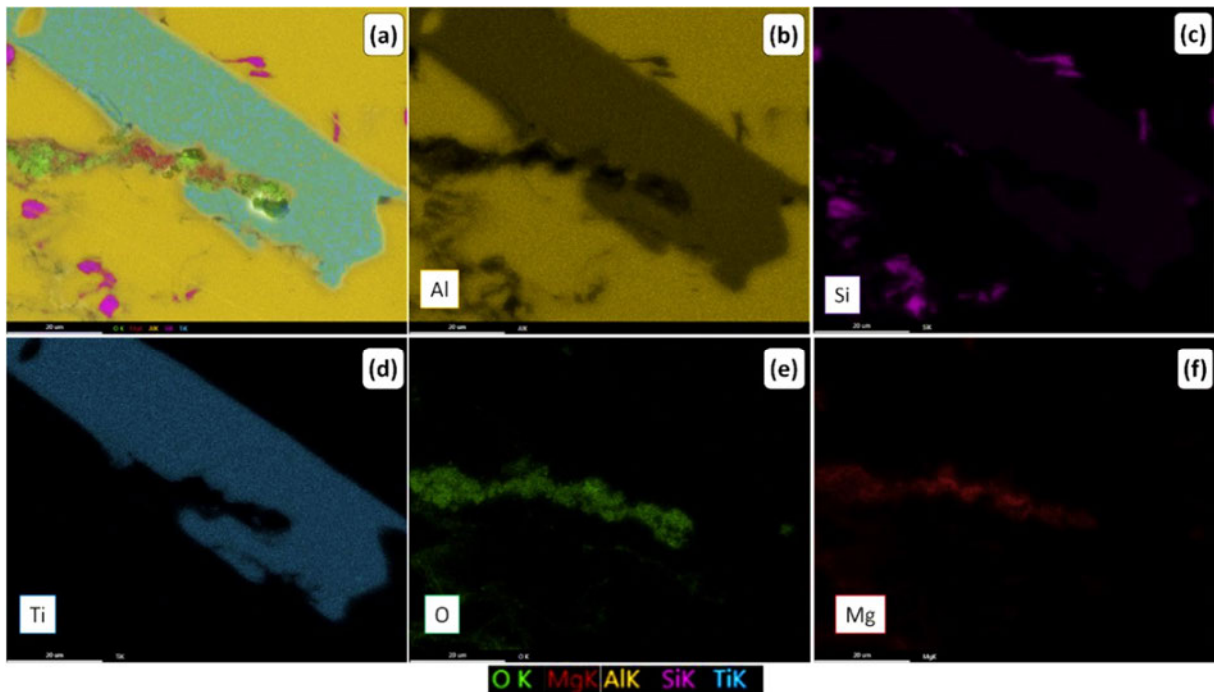
**16M.1. ábra (a-m) O mintában lévő bifilmek, amelyekhez  $(Al,Si)_3Ti$  szemcsék kapcsolódnak**



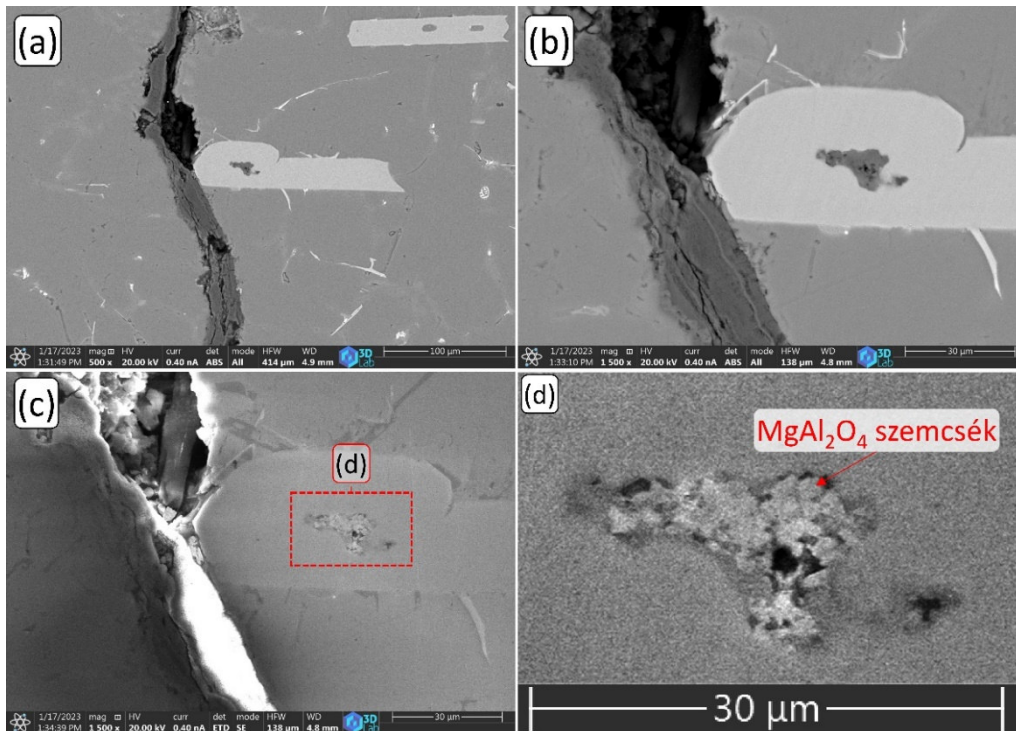
**16M.2. ábra Gyűrődött kettős oxidhártya és az ahhoz kapcsolódó vegyületszemcsé (a) fénymikroszkópos, (b-d) BSE-SEM felvételei, valamint (e) a jelölt helyeken elvégzett EDS elemanalízis eredményei. A felvételeken jól látható, hogy az oxidhártya egyes szegmenseit a vegyületszemcsé növekedése közben elnyelte**



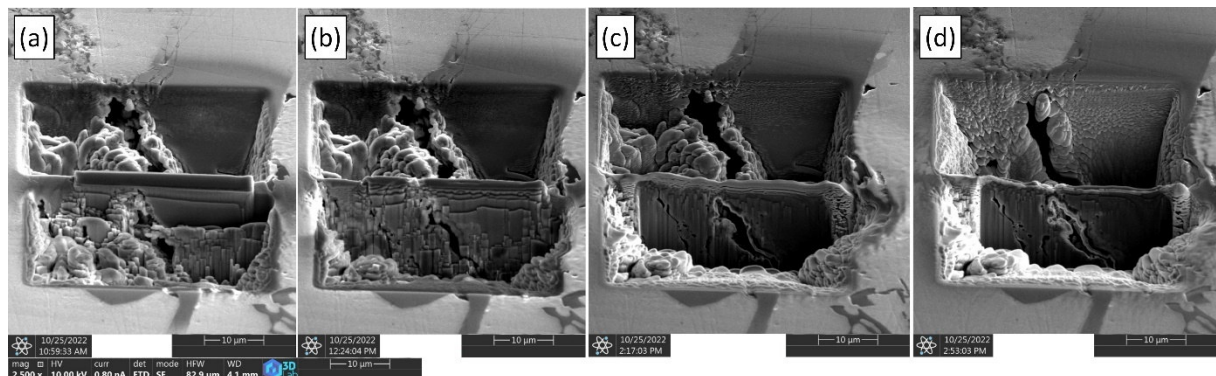
16M.3. ábra (a-c) Kettős oxidhártya és az ahhoz kapcsolódó vegyületszemcsék BSE-SEM felvétele, valamint (d) a jelölt helyeken elvégzett EDS elemanalízis eredményei



16M.4. (a) A 47. (d) ábrán bemutatott mintarész összesített, (b) Al-ra, (c) Si-ra, (d) Ti-ra, (e) O-re, és (f) Mg-ra vonatkozó elem térképe



**16M.5. ábra** (a,b) Kettős oxidhártya és ahhoz kapcsolódó  $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$  vegyületszemcse BSE-SEM felvételei, (c) SE-SEM felvétel, amelyen jól látható, hogy a vegyület belsejében oxidszemcsék találhatók (d) az oxidszemcséket tartalmazó ábrarész digitálisan felnagyított felvétele



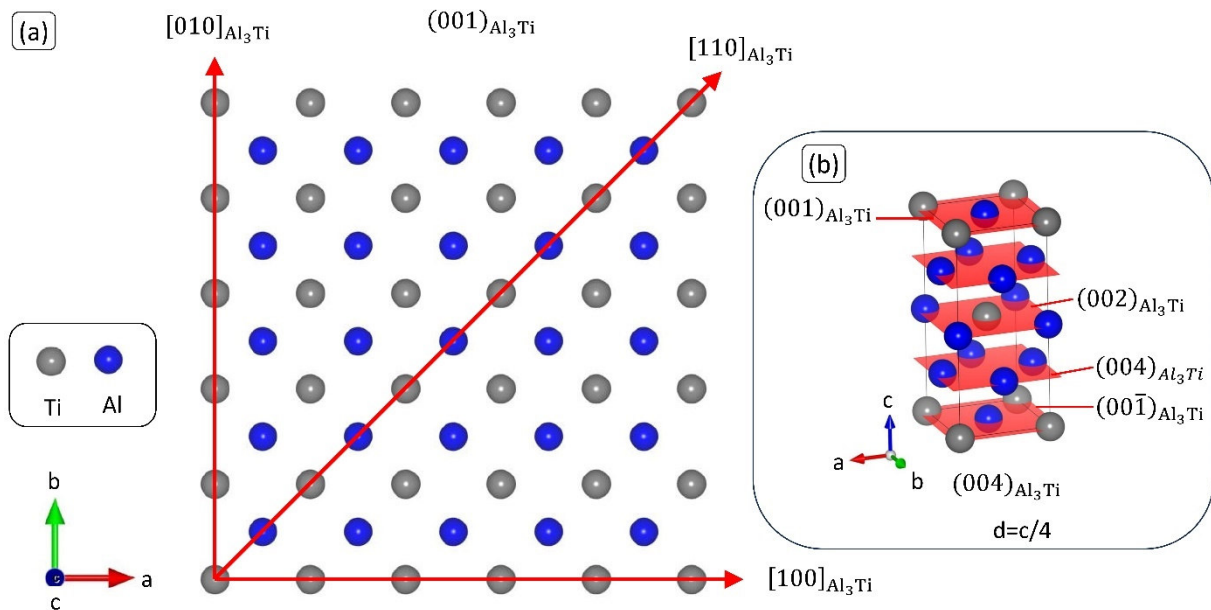
**16M.6. ábra** (a-d) Lamellakimunkálás különböző fázisai



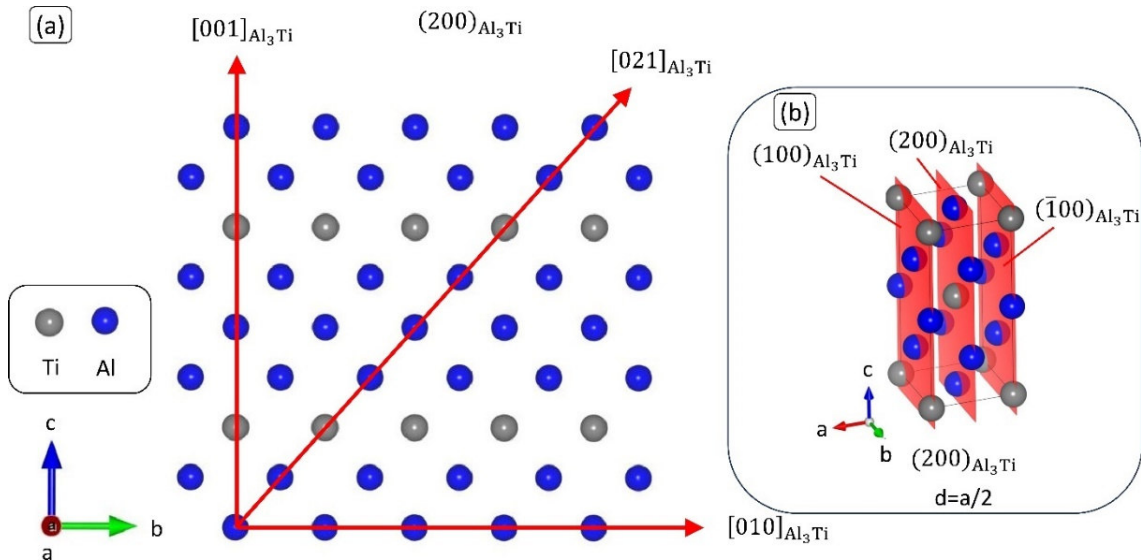
17. Melléklet Az E2EM kristálytani számításokhoz használt további adatok

17M.1. táblázat A vizsgált fázisok legszorosabban illeszkedő kristálysíkjai és atomsorai

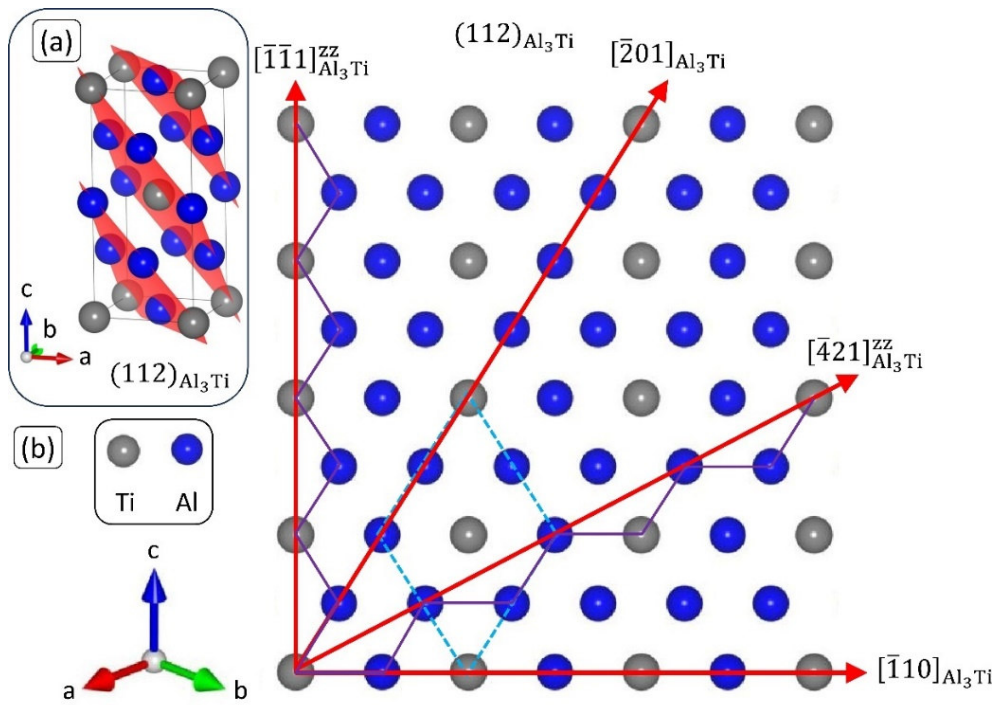
Fázis	Legszorosabb illeszkedésű síkok	Legszorosabb illeszkedésű irányok	Síkbeli atomsűrűség [nm <sup>-2</sup> ]
Al <sub>3</sub> Ti /(Al,Si) <sub>3</sub> Ti	{112}	<110>, <201>, <421> <sub>zz</sub> , <111> <sub>zz</sub>	9/0,2652=33,9
	{004}	<100>, <110>	5/0,1406=35,6 4/0,1406=28,4
	{024}	<100>, <201>, <421>	6/0,2123=28,3
	{200}	<100>, <201>	8/0,3180=25,2 7/0,3180=22,0
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	{200}	<100>, <110>	19/0,6535=29,1
	{222}	<110>, <112>	15/0,7070=21,2 13/0,7070=18,4
	{220}	<100>, <110>, <112>	17/0,9243=18,4 11/0,4621=23,8
MgO	{200}	<100>, <110>	9/0,1773=50,8
	{222}	<110>, <112>	6/0,1536=39,1 7/0,1918=36,5
	{220}	<100>, <110>, <112>	6/0,1254=47,9 9/0,2508=35,9



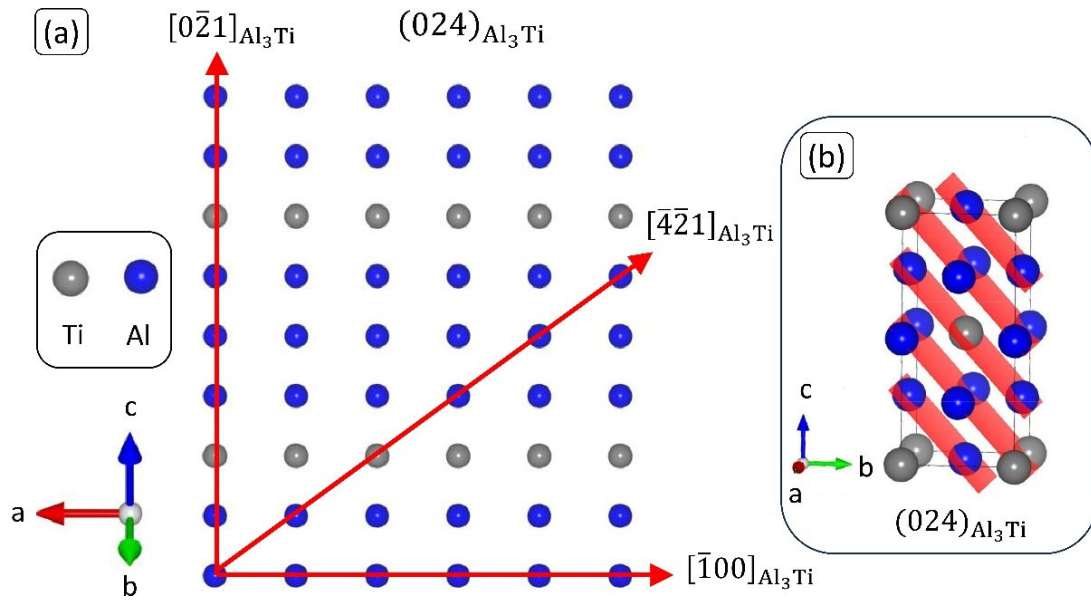
17M.1. ábra (a) Az atomok elhelyezkedése a Al<sub>3</sub>Ti szupercellájának (001) síkjában (b) a (004) síksorozat síkjai a Al<sub>3</sub>Ti elemi cellájában



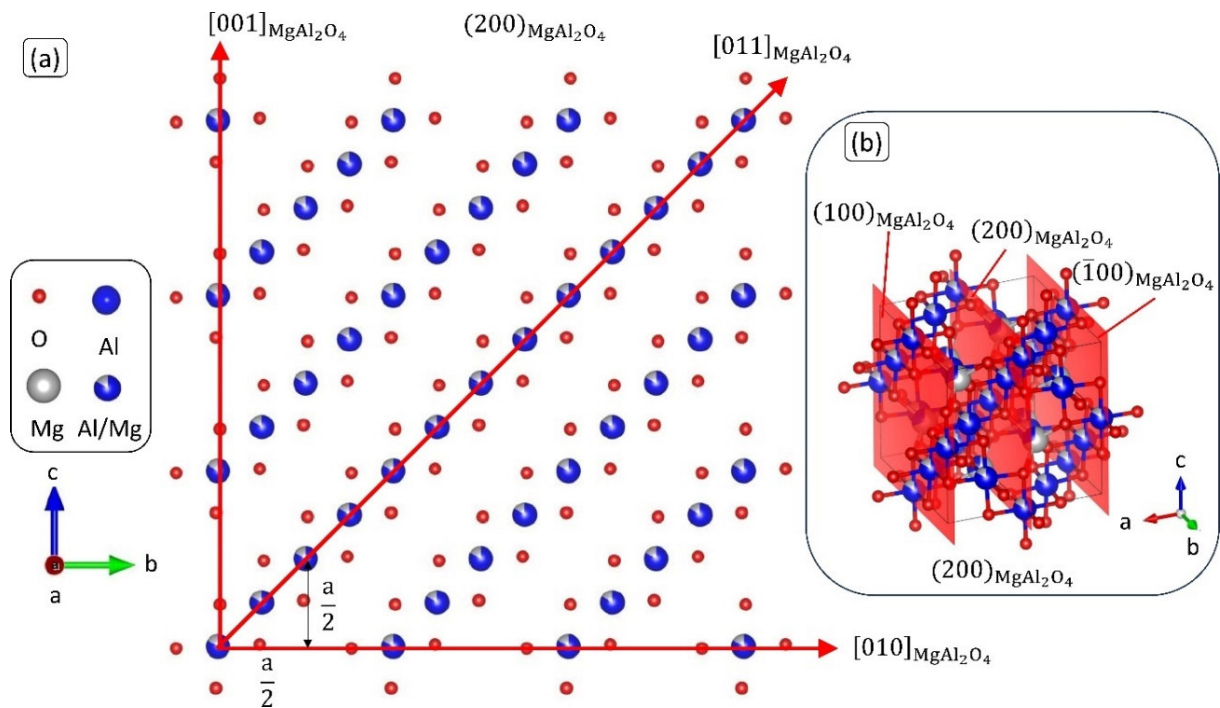
17M.2. ábra (a) Az atomok elhelyezkedése a  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szupercellájának (200) síkjában (b) a (200) síksorozat tagjai a  $\text{Al}_3\text{Ti}$  elemi cellájában



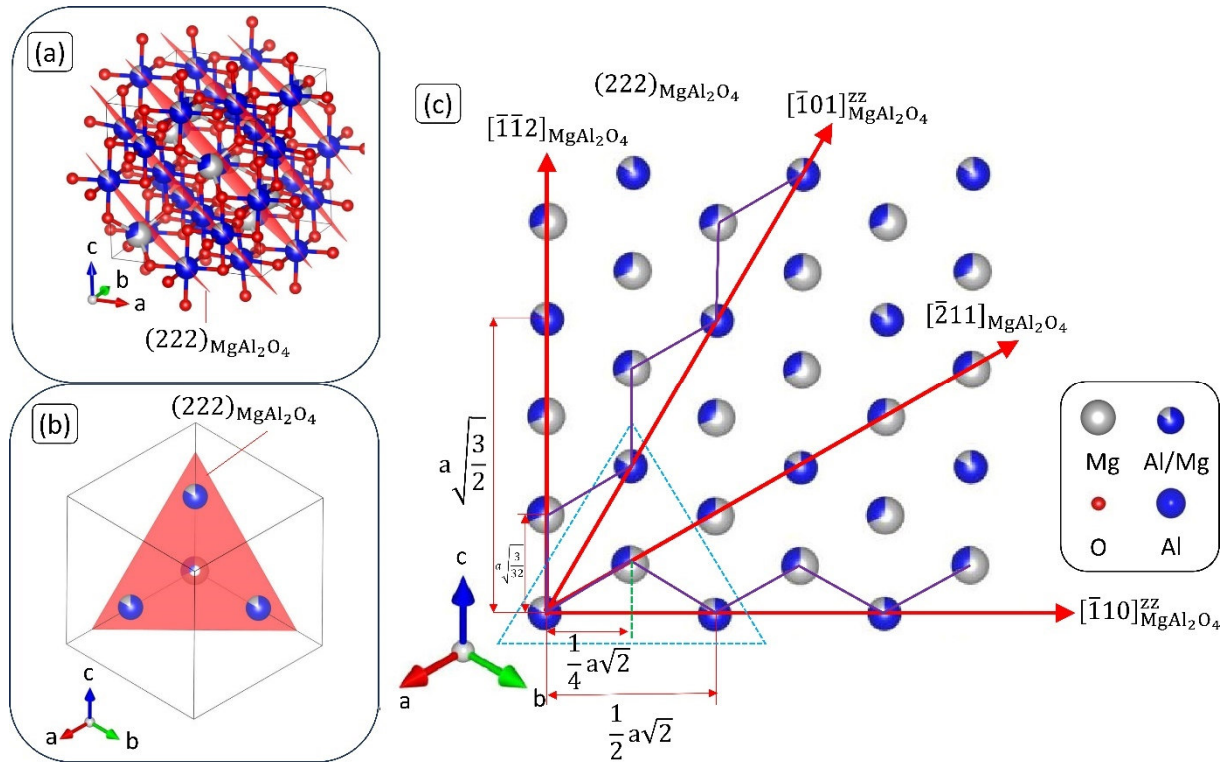
17M.3. ábra (a) Az (112) síksorozat tagjai a  $\text{Al}_3\text{Ti}$  elemi cellájában (b) Az atomok elhelyezkedése a  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szupercellájának (112) síkjában



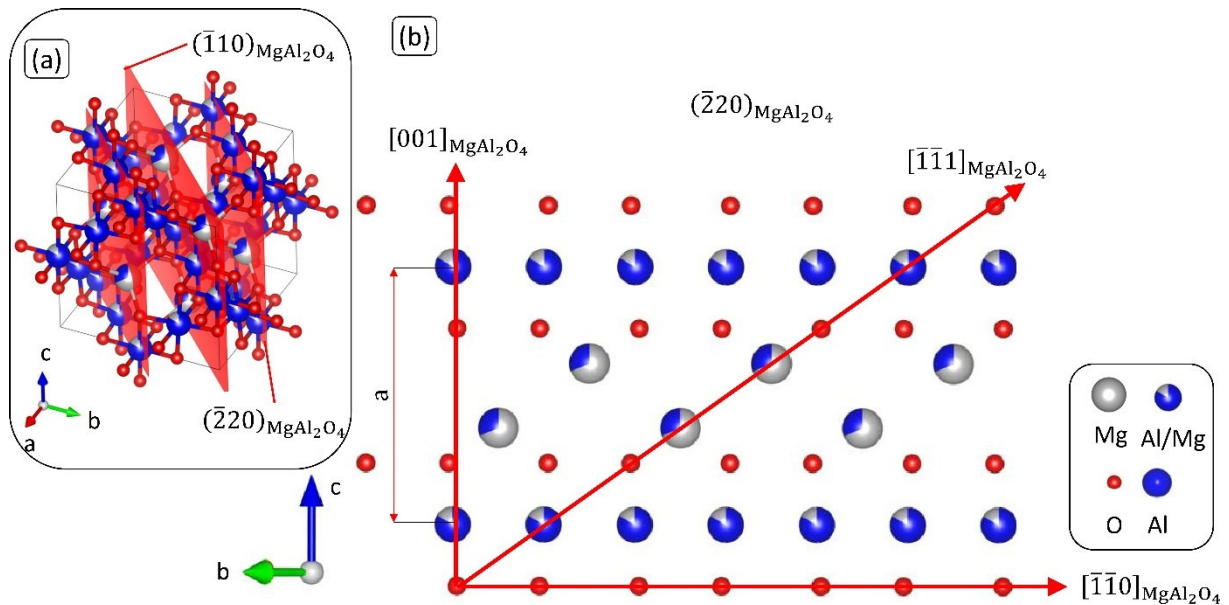
17M.4. ábra (a) Az atomok elhelyezkedése a  $\text{Al}_3\text{Ti}$  szupercellájának  $(024)$  síkjában (b) a  $(024)$  síksorozat tagjai a  $\text{Al}_3\text{Ti}$  elemi cellájában



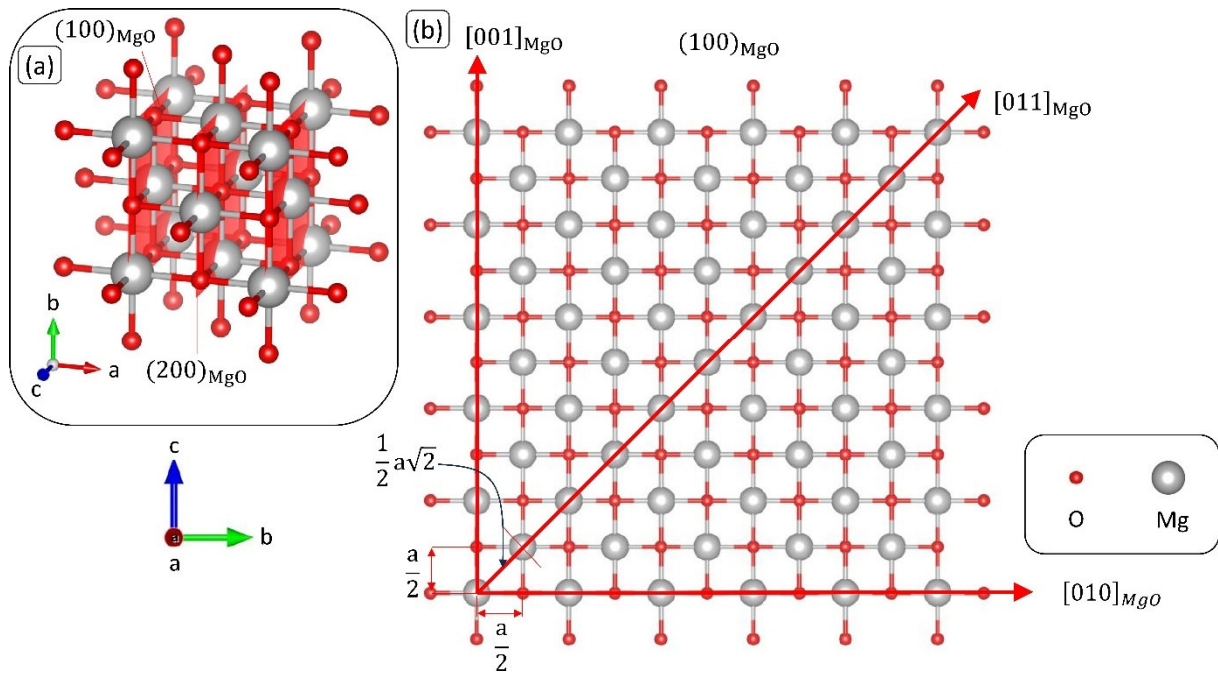
17M.5. ábra (a) Az atomok elhelyezkedése a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  szupercellájának  $(200)$  síkjában (b) a  $(200)$  síksorozat tagjai a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  elemi cellájában



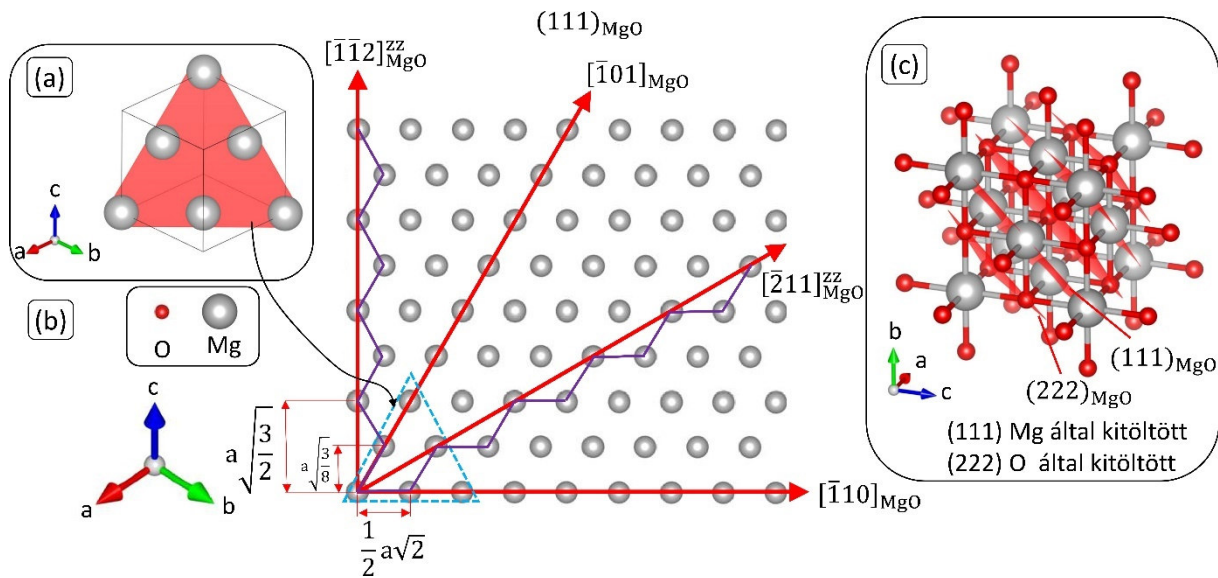
17M.6. ábra (a) A  $(222)$  síksorozat tagjai a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  elemi cellájában (b) a  $(222)$  síkban fekvő atomok a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  elemi cellájában (c) az atomok elhelyezkedése a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  szupercellájának  $(222)$  síkjában



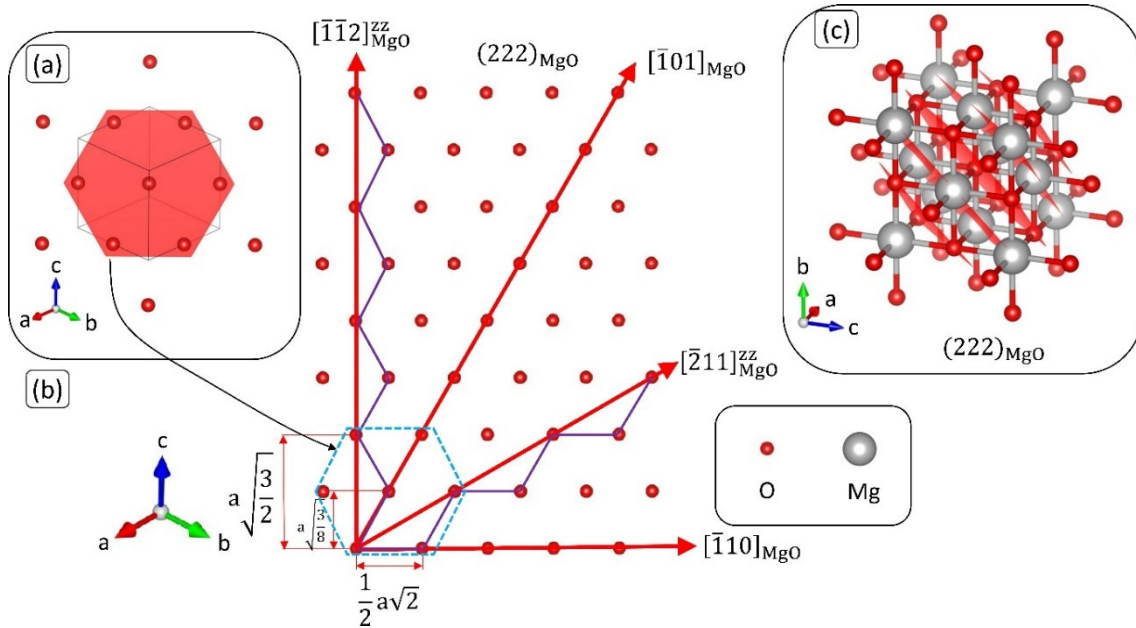
17M.7. ábra (a) A  $(\bar{2}20)$  síksorozat tagjai a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  elemi cellájában (b) az atomok elhelyezkedése a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  szupercellájának  $(\bar{2}20)$  síkjában



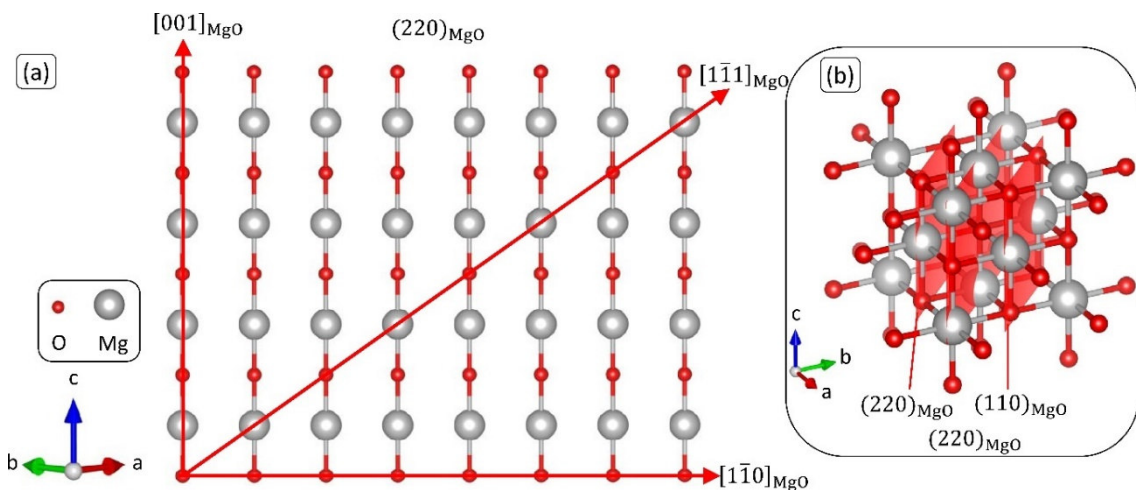
17M.8. ábra (a) A (200) síksorozat tagjai a MgO elemi cellájában (b) az atomok elhelyezkedése a MgO szupercellájának (100) síkjában



17M.9. ábra (a) Az (111) síkban fekvő atomok a MgO elemi cellájában (b) az atomok elhelyezkedése a MgO szupercellájának (111) síkjában (c) a (222) síksorozat tagjai a MgO elemi cellájában



17M.10. ábra (a) A (222) síkban fekvő atomok a MgO elemi cellájában (b) az atomok elhelyezkedése a MgO supercellájának (222) síkjában (c) a (222) síksorozat tagjai a MgO elemi cellájában



17M.11. ábra (a) Az atomok elhelyezkedése a MgO supercellájának (220) síkjában (b) a (220) síksorozat tagjai a MgO elemi cellájában

17M.2. táblázat A MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> és a vizsgált aluminid fázisok legsűrűbben kitöltött atomsorainak atomtávolság-eltérés értékei

Intermetallikus fázis	$\langle 110 \rangle_{Al_3Ti}^* / \langle 100 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 110 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 110 \rangle_{Al_3Ti}^* / \langle 112 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 201 \rangle_{Al_3Ti}^* / \langle 100 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 201 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 201 \rangle_{Al_3Ti}^* / \langle 112 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 100 \rangle_{Al_3Ti}^* / \langle 100 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 100 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$
Al <sub>3</sub> Ti	32,50 %	4,54 %	10,23 %	28,56 %	1,03 %	16,66 %	4,54 %	35,00 %
(Al,Si) <sub>3</sub> Ti	34,32 %	7,12 %	7,25 %	29,90 %	0,86 %	14,47 %	7,12 %	31,35 %
Intermetallikus fázis	$\langle 100 \rangle_{Al_3Ti}^* / \langle 112 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 421 \rangle_{Al_3Ti}^* / \langle 100 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 421 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}^*$	$\langle 421 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 112 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 111 \rangle_{Al_3Ti}^* / \langle 100 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 111 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$	$\langle 111 \rangle_{Al_3Ti}^* / \langle 112 \rangle_{MgAl_2O_4}$	
Al <sub>3</sub> Ti	22,06 %	19,23	15,69	2,65	37,04	10,96	2,82	
(Al,Si) <sub>3</sub> Ti	24,16 %	16,36	17,72	4,99	38,07	12,42	1,13	

17M.3. táblázat A  $MgAl_2O_4$  és a vizsgált aluminid fázisok legsűrűbben kitöltött rácssíkainak rácssík-távolság-eltérés értékei

Intermetallikus fázis	$\{004\}_{Al_3Ti}^* / \{200\}_{MgAl_2O_4}$	$\{004\}_{Al_3Ti} / \{220\}_{MgAl_2O_4}$	$\{004\}_{Al_3Ti} / \{222\}_{MgAl_2O_4}$	$\{200\}_{Al_3Ti}^* / \{200\}_{MgAl_2O_4}$	$\{200\}_{Al_3Ti} / \{220\}_{MgAl_2O_4}$	$\{200\}_{Al_3Ti} / \{222\}_{MgAl_2O_4}$
$Al_3Ti$	6,31 %	24,83 %	7,94 %	<b>4,54 %</b>	35,00 %	17,33 %
$(Al,Si)_3Ti$	<b>5,02 %</b>	25,74 %	9,05 %	7,12 %	31,35 %	19,56 %
Intermetallikus fázis	$\{112\}_{Al_3Ti}^* / \{200\}_{MgAl_2O_4}$	$\{112\}_{Al_3Ti} / \{220\}_{MgAl_2O_4}$	$\{112\}_{Al_3Ti} / \{222\}_{MgAl_2O_4}$	$\{024\}_{Al_3Ti}^* / \{200\}_{MgAl_2O_4}$	$\{024\}_{Al_3Ti} / \{220\}_{MgAl_2O_4}$	$\{024\}_{Al_3Ti} / \{222\}_{MgAl_2O_4}$
$Al_3Ti$	13,97 %	19,41 %	<b>1,30 %</b>	28,97	<b>0,45</b>	38,49
$(Al,Si)_3Ti$	11,37 %	21,25 %	<b>3,55 %</b>	30,43	<b>1,61</b>	39,75

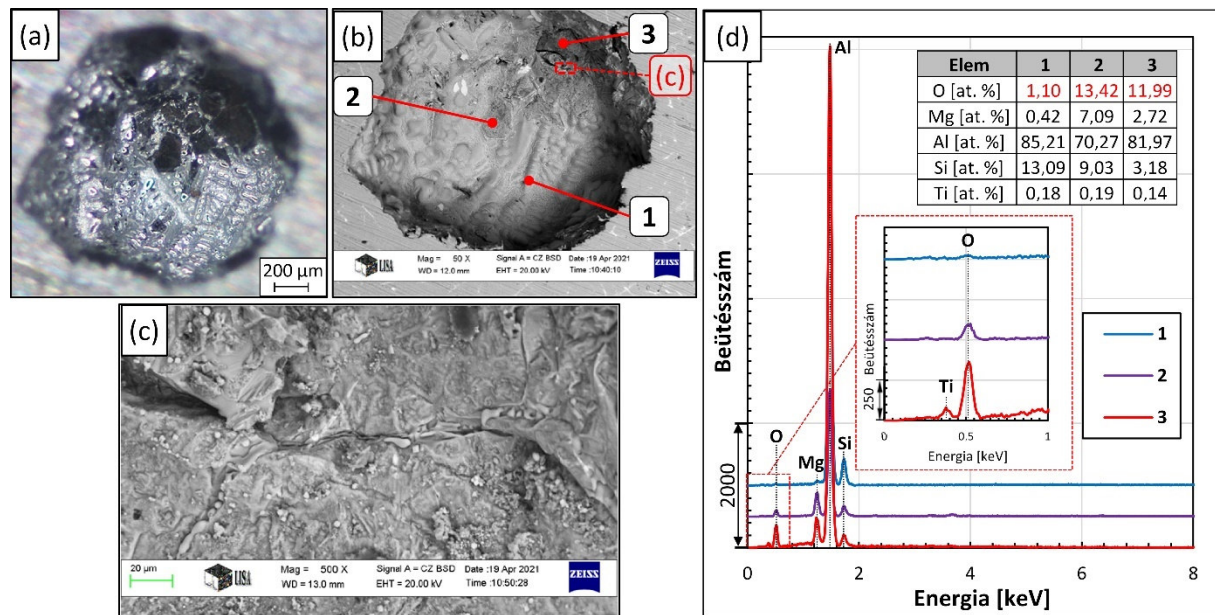
17M.4. táblázat A  $MgO$  és a vizsgált aluminid fázisok legsűrűbben kitöltött atomsorainak atomtávolság-eltérés értékei

Intermetallikus fázis	$\langle 110 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 100 \rangle_{MgO}$	$\langle 110 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 110 \rangle_{MgO}$	$\langle 110 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 112 \rangle_{MgO}$	$\langle 201 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 100 \rangle_{MgO}$	$\langle 201 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 110 \rangle_{MgO}$	$\langle 201 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 112 \rangle_{MgO}$	$\langle 100 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 100 \rangle_{MgO}^*$	$\langle 100 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 110 \rangle_{MgO}$
$Al_3Ti$	29,19	<b>8,65</b>	<b>5,48</b>	36,73	<b>3,32</b>	11,64	<b>8,65</b>	29,19
$(Al,Si)_3Ti$	25,70	11,12	<b>2,64</b>	34,17	<b>5,13</b>	<b>9,55</b>	11,12	25,70
Intermetallikus fázis	$\langle 100 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 112 \rangle_{MgO}$	$\langle 421 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 100 \rangle_{MgO}^*$	$\langle 421 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 110 \rangle_{MgO}^*$	$\langle 421 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 112 \rangle_{MgO}^*$	$\langle 111 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 100 \rangle_{MgO}$	$\langle 111 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 110 \rangle_{MgO}$	$\langle 111 \rangle_{Al_3Ti} / \langle 112 \rangle_{MgO}$	
$Al_3Ti$	49,18	14,10	19,32	<b>6,84</b>	20,51	14,79	<b>1,61</b>	
$(Al,Si)_3Ti$	45,15	11,36	21,26	<b>9,08</b>	18,53	16,18	<b>3,22</b>	

17M.5. táblázat A  $MgO$  és a vizsgált aluminid fázisok legsűrűbben kitöltött rácssíkainak rácssík-távolság-eltérés értékei

Intermetallikus fázis	$\{004\}_{Al_3Ti} / \{200\}_{MgO}$	$\{004\}_{Al_3Ti} / \{220\}_{MgO}^*$	$\{004\}_{Al_3Ti} / \{222\}_{MgO}^*$	$\{200\}_{Al_3Ti} / \{200\}_{MgO}$	$\{200\}_{Al_3Ti} / \{220\}_{MgO}$	$\{200\}_{Al_3Ti} / \{222\}_{MgO}$
$Al_3Ti$	<b>1,73</b>	28,06	11,90	8,65	29,19	58,23
$(Al,Si)_3Ti$	<b>0,50</b>	28,94	12,97	11,12	25,70	53,95
Intermetallikus fázis	$\{112\}_{Al_3Ti} / \{200\}_{MgO}^*$	$\{112\}_{Al_3Ti} / \{220\}_{MgO}^*$	$\{112\}_{Al_3Ti} / \{222\}_{MgO}^*$	$\{024\}_{Al_3Ti}^* / \{200\}_{MgO}$	$\{024\}_{Al_3Ti} / \{220\}_{MgO}$	$\{024\}_{Al_3Ti} / \{222\}_{MgO}$
$Al_3Ti$	9,06	22,88	<b>5,55</b>	35,94	<b>3,88</b>	17,73
$(Al,Si)_3Ti$	6,58	24,64	7,70	33,16	<b>5,84</b>	15,32

## 18. Melléklet RPT mintában talált pórus belső felületének SEM felvételei



**18M.1. ábra** RPT mintában talált pórus (a) sztereo mikroszkópos és (b) SEM felvétele, (c) a jelölt helyről készült 500x nagyítású SEM felvétel, illetve (d) a feltüntetett pontokban végzett EDS elemanalízis eredményei