

Miskolci Egyetem

Kerpely Antal Anyagtudományok és

Technológiák Doktori Iskola

Anyag- és Vegyészmérnöki Kar



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

PhD értekezés tézisei

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

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 hártyák a szakirodalomban rendelkezésre álló elméletek és kísérleti eredmények alapján 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, porozítástól 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. 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.

2. A kitűzött kutatási feladat

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

- *Cao és Campbell* [1] 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 pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készült 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 [2] 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* [3, 4] 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.

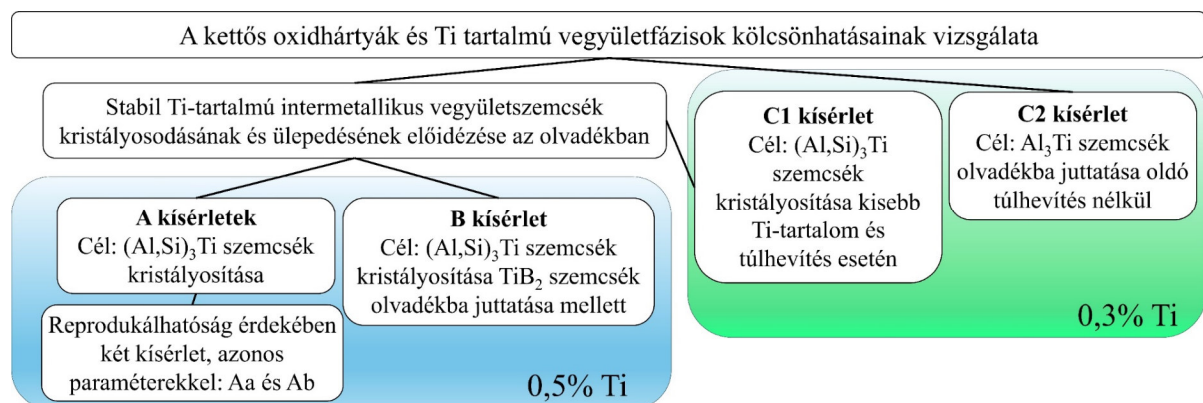
Mindezek alapján olyan **kísérletek és elméleti számítások** elvégzését tűztem ki célul, amelyek segíthetnek megválaszolni a következő **nyitott kérdéseket**:

- 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 $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ kristályszerkezete kedvez az oxidokon bekövetkező heterogén csíráképződésnek?
- IV. A Ti-tartalmú vegyületek ülepedése valóban elősegíti a bifilmek ülepedését?

3. Kísérleti megközelítés és vizsgálati módszerek

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 olvadékinőség időbeli változását együttesen vizsgáltam, valamint kiegészítő kísérletek (**H és O jelű kísérletek**). 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. A fő kísérletek célkitűzéseit az **1. ábra** összegzi.



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

Alapanyagként EN AC-45500 (Al-7%Si-0,7%Mg-0,5%Cu) ötvözetet alkalmaztam, amely Ti tartalmát a főkéísérletek 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 olvadékhőmérsékletek alkalmazása mellett (**2. ábra**). Az **A, B és C1** jelű kísérletek esetén az ötvözési hőmérsékleten előötvözetekkel bejuttatott Al_3Ti szemcsék oldódnak az olvadékban. Az oldást követően az olvadékhőmérséklet csökkentésével stabilis $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ vegyületszemcsék kristályosodnak az olvadékban, amelyek jelentős része feltételezésem szerint a kettős oxidhártyák felületén heterogén csíráképződéssel kezdi meg kristályosodását (**2. (b-d) ábra**). Az oldási és a vegyület-kristályosítás során alkalmazott hőmérsékletek meghatározásához az Al-Ti kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramot (**2. (a) ábra**) vettem alapul. A **C2 kísérlet** során az Al-10%Ti előötvözetet konstans 690 °C-on adagoltam. Mivel a 690 °C hőmérsékletet tartva nem számíthatunk jelentősebb mértékben új $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ szemcsék csíráképződésére és

spektroszkópiát (GDOES) alkalmaztunk. Az RPT minták porozitás-vizsgálatát **sűrűség-méréssel és komputertomográfiával (CT)** végeztem el.

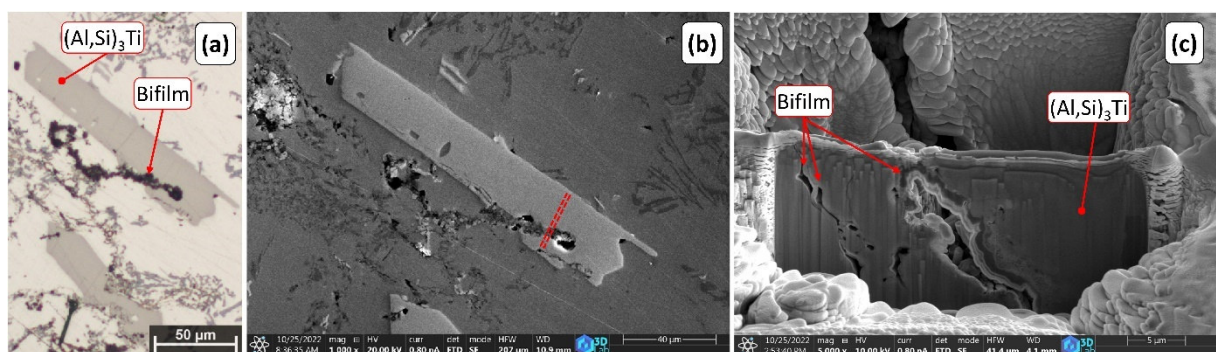
- A kettős oxidhártyákat alkotó $MgAl_2O_4$ és MgO fázisok valamint az $(Al,Si)_3Ti$ (és Al_3Ti) intermetallikus fázis közötti **kristálytani illeszkedést az élillesztési modell (edge-to-edge matching model, E2EM)** segítségével elemeztem.

A mintavételt követően a fő kísérletek esetén tégelyekben maradt olvadék a kemencében, viszonylag lassú lehűlés mellett dermedt meg ($-1,2\text{ °C/perc}$).

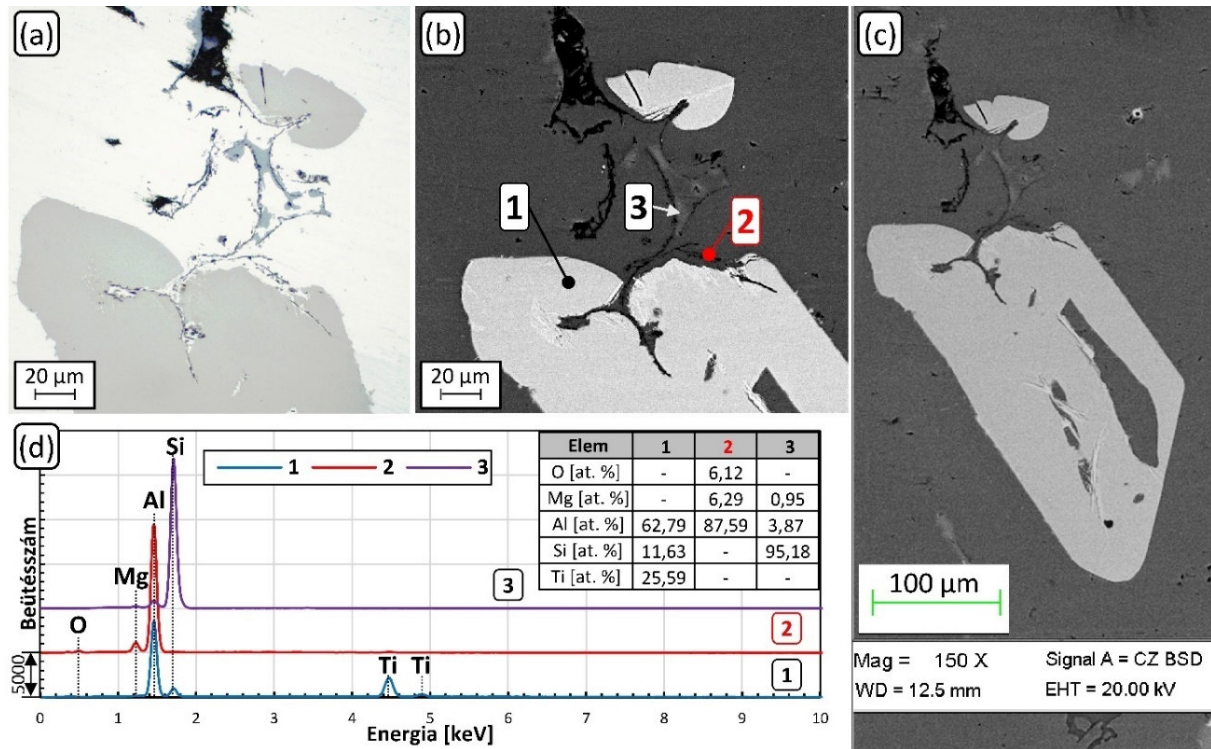
4. Új tudományos eredmények - tézisek

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

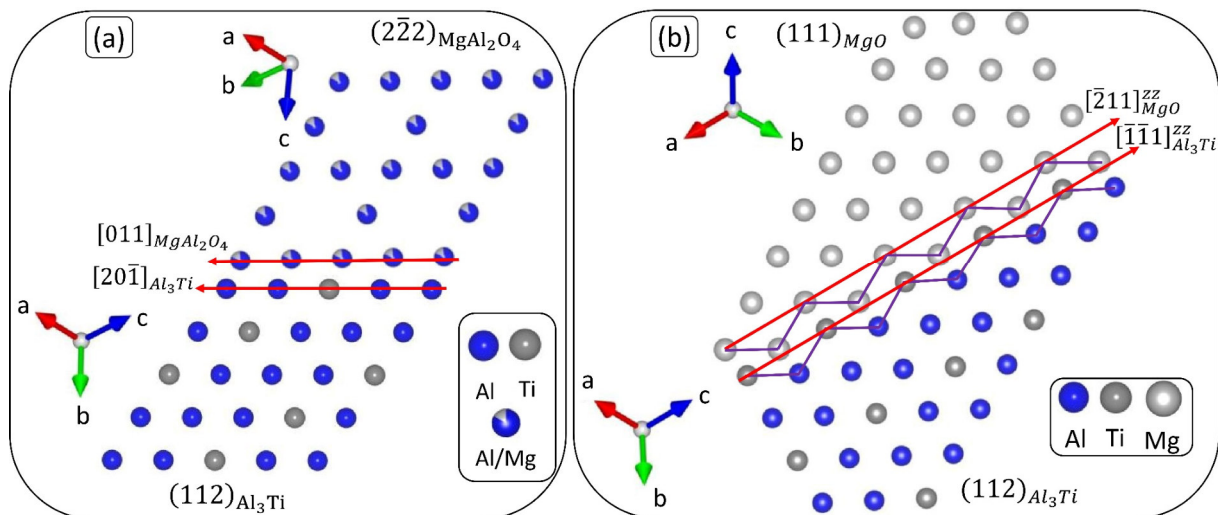
- 1. tézis:** Az $Al-7\%Si-0,7\%Mg-0,5\%Cu-X\%Ti$ (ahol $0,3 \leq X \leq 0,5$) ötvözet olvadékokban a $(Al,Si)_3Ti$ primér fázis kristályosodása során **a fémekben lévő kettős oxidhártyákhoz és a felületi oxidhártya olvadékkal érintkező oldalához $(Al,Si)_3Ti$ szemcsék kapcsolódnak.** Ennek oka, a $(Al,Si)_3Ti$ 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 élillesztési 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.**



1T.1. ábra Kettős oxidhártya és ahhoz kapcsolódó $(Al,Si)_3Ti$ szemcse **(a)** fénymikroszkópos és **(b)** szekunder elektron (SE) üzemmódban készült SEM felvételei, valamint **(c)** fókuszált ionsugaras megmunkálás (FIB) által feltárt $(Al,Si)_3Ti$ szemcse keresztmetszet, amelyen jól láthatók a vegyületszemcse által elnyelt bifilm-szegmensek

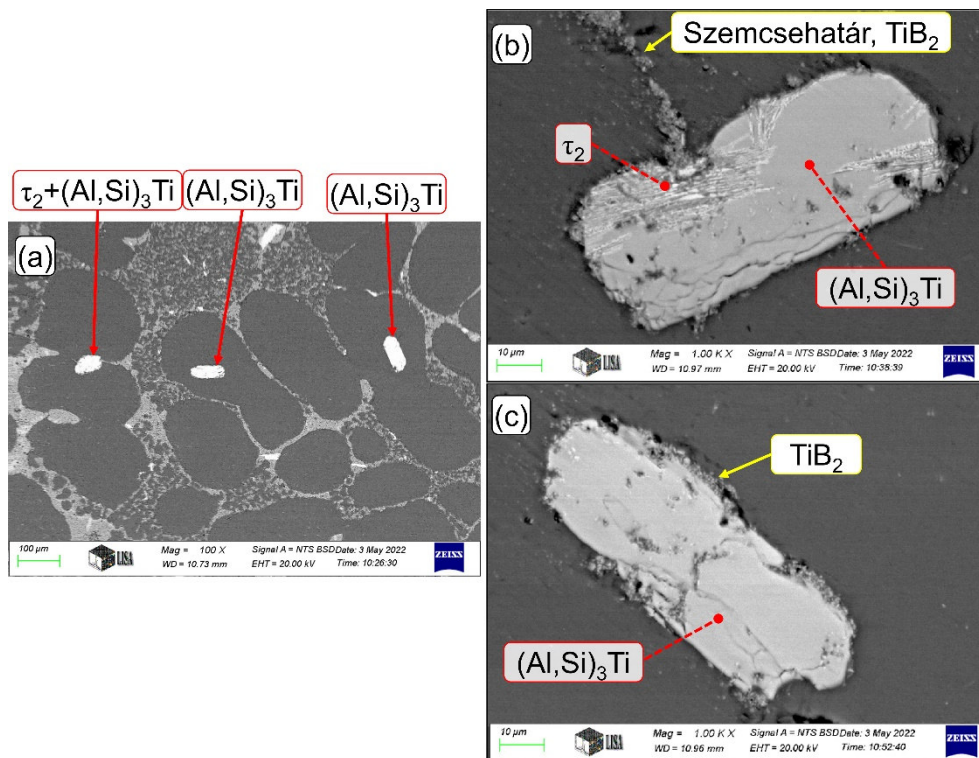


1T. 2. ábra $(Al,Si)_3Ti$ szemcsék és az azokhoz kapcsolódó részlegesen elnyelt kettős oxidhártya **(a)** fénymikroszkópos és **(b, c)** visszaszórt elektron üzemmódban (BSD) készült SEM felvételei, valamint **(d)** a jelölt pontokban végzett energiadiszperzív spektroszkópiás (EDS) elemzés eredményei



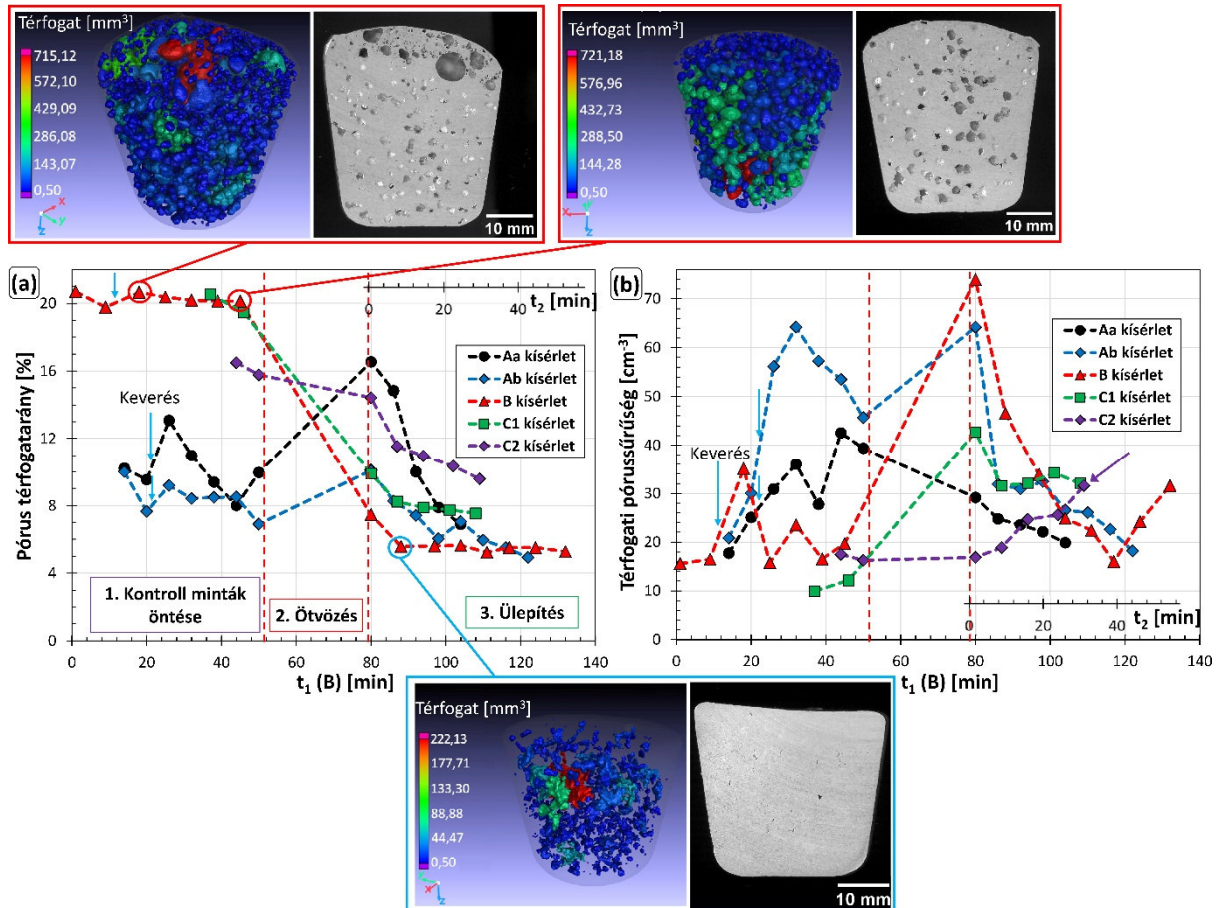
1T.3. ábra Példák az atomok elrendződésére az élllesztési modell alkalmazásakor vizsgált fázisok határfelületén az illeszkedő síkokban az **(a)** $\{112\}_{Al_3Ti} || \{222\}_{MgAl_2O_4}$ $\langle 201 \rangle_{Al_3Ti} || \langle 110 \rangle_{MgAl_2O_4}$, valamint az **(b)** $\{112\}_{Al_3Ti} || \{222\}_{MgO}$ $\langle 111 \rangle_{Al_3Ti} || \langle 112 \rangle_{MgO}$ (zz) orientációs kapcsolatok esetén. Az élllesztési modellel végzett számítások 10-10 lehetséges orientációs kapcsolatot tártak fel a $MgAl_2O_4/Al_3Ti$ és MgO/Al_3Ti fáziskombinációk esetén

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 τ_2 -fázis ($\text{Ti}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$, ahol $0,15 \leq x \leq 0,30$) képződik a priméren kristályosodó $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ 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 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, $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ 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 [6] termodinamikai számításokon alapuló feltételezését, miszerint egyensúlyi lehűlési viszonyok mellett τ_2 fázis képződhet a $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ átalakulása révén 1,5-10,3% Si-t tartalmazó Al-Si-Ti bázisú ötvözetek esetén.

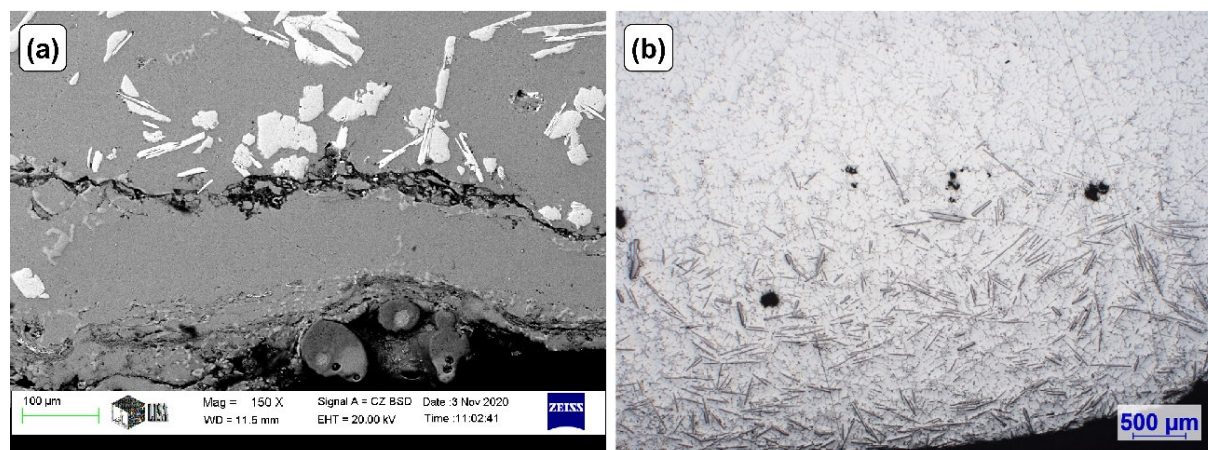


2T.1. ábra (a-c) A B minta leülepedett TiAlSi és TiB_2 szemcsékben gazdag részében talált, az α -Al fázis belsejében jelen lévő TiAlSi szemcsék SEM felvételei. **(b)** Az α -Al szemcsehatárral érintkező szemcsékben, amelyek az $\text{Olv} + (\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti} \rightarrow \tau_2 + \alpha - \text{Al}$ reakcióra jellemző 595 °C hőmérsékleten olvadékkal is határosak, τ_2 fázis is jelen van. **(c)** Az α -Al szemcsehatárral nem érintkező TiAlSi szemcsék $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$ fázisból állnak, TiB_2 szemcsékkel a határfelületükön és belsejükben. Ezen szemcsékben nem képződött τ_2 fázis.

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* [1] 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.



3T.1. ábra Az RPT minták CT vizsgálatával meghatározott porozitás paramétereinek változása a fő kísérletek során: **(a)** porus térfogatarány, **(b)** térfogati porussűrűség. Az ábra három próbatest reprezentatív keresztmetszeti felvételeit, valamint a CT segítségével detektált porusok 3 dimenziós rekonstrukcióját is bemutatja. A $t_1(B)$ jelzés a leghosszabb ideig tartó **B kísérlet** teljes időtartamát jelzi. A t_2 tengely a Ti/Ti+B ötvözés utáni időt mutatja attól az időpillanattól kezdve, hogy az olvadékhőmérséklet elérte az öntési hőmérsékletet. Abban az esetben, amikor $(Al, Si)_3Ti$ szemcséket kristályosítottam az olvadékban (tehát az **Aa**, **Ab**, **B** és **C1 kísérletek**) az ülepitési szakasz első 30 percében csökkenő tendencia volt jellemző a vizsgált porozitás-paraméterekre, ami részben az időben csökkenő bifilm-tartalomra vezethető vissza. A **C2 kísérlet** esetén ezzel szemben, a térfogati porussűrűség folyamatosan növekszik.



3T.2. ábra (a) Az **Aa minta** alsó részében talált bifilm és TiAlSi szemcsék SEM felvétele, **(b)** az **O minta** leülepedett szemcsékben és bifilmekben gazdag részének fénymikroszkópos képe

5. Összefoglalás

A doktori kutatómunkám során a kettős oxidhártákkal kapcsolatos nyitott kérdések közül az Al ötvözetekben jelenlévő bifilmek és Ti tartalmú vegyületfázisok kölcsönhatásaihoz köthető tudáshiányra fókuszáltam. Megvizsgáltam azon feltevést [1, 2], miszerint a kettős oxidhárták 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 [3, 4], amely szerint a Ti- és B-tartalmú előötvözetek alkalmazása esetén a TiB_2 szemcsék ülepedése elősegíti az olvadékban lévő kettős oxidhárták ülepedését.

A kísérleti eredmények alapján a kettős oxidhárták 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 oxidhártájának 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 fémbe lévő kettős oxidhárták jelentős részét magukkal vitték az olvadék alsó térfogatába. A **B kísérlet** esetén emellett az előötvözetel bejuttatott TiB_2 szemcsék a kettős oxidhártákhoz kapcsolódtak, azok mentén agglomerálódtak, ami szintén hozzájárult a bifilmek ülepedéséhez.

Az **Aa, Ab, B** és **C1 minták** GDOES és fénymikroszkópos vizsgálatai alapján az oxidhárták felületén, heterogén csíráképződés útján megvalósuló Ti-tartalmú vegyület kristályosodás, valamint a növekedő $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ szemcsék általi oxidhártá-szegmens-elnyelés az olvadék felületi oxidhártájának 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 μm nagyságú spinell szemcsék kapcsolódhatnak és amelyekben együttesen lehetnek jelen MgO és MgAl_2O_4 nanoszemcsék. A kettős oxidhártákban lévő kristályos spinell szemcsék $\{111\}$ határoló síkjaival a $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ növekedése közben képes köztes fázisoktól mentes határfelületet kialakítani. Az éllillesztési modell segítségével elvégzett számítások alapján több olyan lehetséges orientációs kapcsolat állapítható meg az MgAl_2O_4 és MgO , valamint az $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ (vagy Al_3Ti) 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 Al_3Ti) 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 pórus-sűrűség, 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 oxidhártáknak. 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-ötvözt és az öntési hőmérséklet beállítást 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 τ_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.

6. 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 [1, 2] 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 [3, 4] that during the application of Ti- and B-containing master alloys, the sedimentation of TiB_2 particles can initiate the simultaneous settling of bifilms present in the liquid metal.

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 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 MgAl_2O_4 and MgO grains, and 1-3 μm sized MgAl_2O_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 MgAl_2O_4 . The calculations made with the edge-to-edge matching model indicate multiple preferable orientation relationships between the investigated

oxides (MgAl_2O_4 , 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 ± 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 τ_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 content varies between 7.2% and 8.5%.

7. 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 $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ 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)
- 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)
 - Gábor Gyarmati**, Tamás Mende: Evolution of Hydrogen Concentration in a Liquid Aluminum Alloy during the Aided Sedimentation of Double Oxide Films by $(Al,Si)_3Ti$ Intermetallic Particles; **PhD Students Almanach** - Faculty of Materials and Chemical Engineering, University of Miskolc, Vol. 1. pp. 179-189. ISSN 2939-7294
 - 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

- 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. **62th International Scientific Conference Solidification and Crystallization of Metals 2022**. 28-30 September 2022. Gliwice, Poland (online)
- Gábor Gyarmati**, Tamás Mende: The Interactions of Grain Refiner Particles and Double Oxide Films in Liquid Aluminum Alloys. **63rd International Foundry Conference Portoroz 2023**, 13-15. September, 2023. Portoroz, Slovenia
- Gyarmati Gábor**: Az alumínium ötvözet olvadékok oxidzárványainak és Ti-tartalmú vegyületfázisainak kölcsönhatásai, **27. Magyar Öntőnapok**, 2023. október 13-15. Herceghalom

8. Egyéb, a témában megjelent nemzetközi tudományos közlemények

- 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)
- 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)
- 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

9. Felhasznált irodalom

- [1] 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>
- [2] 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>
- [3] J. Campbell: *Complete Casting Handbook 2nd 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>
- [4] J. Campbell: A Personal View of Microstructure and Properties of Al Alloys. *Materials*, Vol. 14., **2021**. 1297. <https://doi.org/10.3390/ma14051297>
- [5] 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>.
- [6] 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>