

Alumínium ötvözet olvadékokban jelenlévő kettős oxidhártyák és szemcsefinomító fázisok kölcsönhatásainak vizsgálata

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

BOGOLY Levente¹, GYARMATI Gábor², Dr. MENDE Tamás³, Dr. FEGYVERNEKI György⁴

^{1,2}Miskolci Egyetem, Öntészeti Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros

³Miskolci Egyetem, Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros

⁴Nemak Győr Alumíniumöntöde Kft., 9027 Győr Ipari park, Nyírfa sor

e-mail: ¹bogoly.levente@gmail.com, ²gygabor007@gmail.com, ³tamas.mende@uni-miskolc.hu

Abstract

Entrained double oxide films, or bifilms, can seriously alter the structural integrity, the microstructure, and the mechanical properties of aluminum alloys. Bifilms, are known to be potential heterogeneous nucleation sites for (Al,Si)₃Ti particles, and it is also known that TiB₂ particles can adhere to oxide films. In this study, a new melt treatment technique is proposed, which based on the precipitation of (Al,Si)₃Ti and the adherence of TiB₂ particles. The relationship between double oxide films and titanium-containing intermetallic phases was examined by X-ray computed tomography (CT) of reduced pressure test (RPT) samples and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS).

Kulcsszavak: alumínium, oxidhártya, bifilm, porozitás, olvadékminőség, olvadéktisztítás

1. Bevezetés

Az alumínium olvadékok felületét milliszekundumok alatt oxidálja a levegő oxigén-, illetve páratartalma, melynek eredménye egy kezdetben nagyon vékony, amorf szerkezetű oxidhártya. Ezen hártya folyékony fémrel érintkező oldalát az olvadék jól nedvesíti és azzal tökéletes atomi kapcsolatban van, mert a felületen kialakuló oxidhártya atomról-atomra vastagodva jön létre. Ez a kapcsolat az oxidhártyák olvadékba keveredése és a bifilmek kialakulása után is megmarad [6].

Ipari körülmények között a folyékony fém számos olyan folyamaton megy keresztül, mely során a felületi oxidréteg felszakad, és bekerül az olvadék belső térfogatába, ahol kettős oxidrétegből álló inhomogenitások alakulnak ki, melyek levegőt is képesek magukba zárni. Ezeket a bifilmeket kis méretük és rétegeik vékonysága miatt sok esetben nagyon nehéz detektálni, ezért egyes kutatók „láthatatlan hibajelenségek” -ként is hivatkoznak rájuk [6]. A gyakorlatban rendkívül nehéz bifilm mentes olvadékot előállítani, hiszen egy csapolási folyamat során akár több millió ilyen apró méretű hiba is képződhet [7].

Az olvadék kristályosodása során a kettős oxidhártyákból dendritközi pórusok alakulhatnak ki belőlük. Ez a jelenség a dermedés okozta lokális nyomásesés és a kristályosodás során bekövetkező ugrásszerű hidrogénoldó képesség-csökkenés együttes eredménye. Az olvadékban oldott hidrogén atomok az a bifilmek belsejébe diffundálnak, ahol H₂ gáz formájában kiválnak. Ez egy növekedési folyamat, így nem igényel póruscsíra képződést [2, 3] Egyes kutatók szerint alumínium ötvözetek esetén pórusképződés csakis bifilmek jelenlétében mehet végbe, ez az ún. „Bifilm-elmélet” [2, 7, 10].

A kettős oxidhártyák olvadék által nedvesített felülete több intermetallikus vegyületfázis potenciális csíráképző szubsztrátja lehet [11]. Ilyen intermetallikus vegyületek többek között a Al₃Ti és a (Al,Si)₃Ti. Egyes kutatók vizsgálták az alumínium olvadékokban található oxidhártyák és a TiB₂ fázisok kölcsönhatásait is, mely során arra jutottak, hogy egy viszonylag erős adhéziós kapcsolat képes kialakulni köztük [8, 9].

A korábban említett Al₃Ti, (Al,Si)₃Ti és TiB₂ intermetallikus fázisok sűrűsége nagyobb az alumínium olvadék sűrűségénél, így ezen vegyületek oxidhártyákon történő heterogén csíráképződése által elérhető a bifilmek leülepedése az olvadékban. Ez a fajta új olvadékkezelési eljárás a fémfűrdő felsőbb rétegeinek tisztulását eredményezi, mely jobb olvadékminőséget biztosít az öntéshez [4].

2. Vizsgálati körülmények

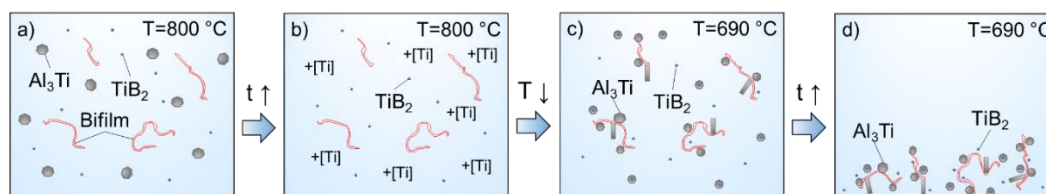
Kutatómunkám során három kísérletet hajtottam végre, melyeket (A), (B) és (C) jelölésekkel láttam el. Minden kísérlet alkalmával 3 kg tömegű EN AC-45500 (Al-7%Si-0,5%Cu-0,4%Mg) szekunder öntészeti alumínium ötvözetet alkalmaztam betétanyagként. Az olvasztás egy ellenállás fűtésű kemencében, 690 ± 10 °C hőmérsékleten történt.

A szakirodalom szerint [1] a 0,7 m/m % magnéziumot tartalmazó ötvözetek esetén az oxidációs és nitrídációs folyamatok gyorsabban végbemennek, mely megkönnyíti a bifilmek későbbi detektálhatóságát. Ennek céljából az olvadék magnézium tartalmát kereskedelmi tisztaságú (99,9 m/m%) magnézium előötvözet adagolásával 0,7 m/m%-ra növeltem (0,4 m/m%-ról).

Az olvadék titántartalmát, mely az alapötvözetben 0,12 m/m% volt, 0,30 m/m%-ra növeltem. Ehhez kétféle előötvözetet alkalmaztam, melyek az α -Al heterogén csíráképző szubsztrátjaként működő szemcsefínomító fázisokat tartalmaznak. Egyik ilyen az Al-10%Ti előötvözet, mely oldott titánt, illetve néhány 10 μ m nagyságú poliédres blokk alakú Al_3Ti szemcséket tartalmaz hatóanyagként. Másik az Al-5%Ti-1%B előötvözet, mely a TiB_2 -hoz szükséges titánt közel kétszeres mennyiségben tartalmazza, ez a felesleg pedig az α -Al szilárdoldatban oldott titánként és Al_3Ti fázisokként jelenik meg [14]. Az (A) kísérletnél kizárólag Al-10%Ti, a (C) kísérletnél kizárólag Al-5%Ti-1%B, míg a (B) kísérletnél mindkét előötvözetet alkalmaztam. Az adagolt előötvözetek mennyiségét a hozzáadni kívánt titántartalom alapján határoztam meg, így a (B) kísérlet esetében ez fele-fele arányban oszlott meg.

A titán ötvözéssel a 690 °C-on is stabilis titántartalmú intermetallikus vegyületfázisok mennyiségének növelése volt a cél. A kísérletek során oldó túlhevítést is alkalmaztam, mely hatására az olvadék össz titántartalma (kivéve a TiB_2 szemcséket alkotó titán) oldott állapotba került. Az Al-Ti kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [5] alapján 0,3 m/m% titántartalom esetén a Al_3Ti fázis likvidusz hőmérséklete 737 °C, azonban a garantált beoldódás érdekében a túlhevítést 800 °C-on végeztem.

Ezt követően az olvadék hőmérsékletét a 690 °C-os öntési hőmérsékletre csökkentettem vissza, mely során megindult a titántartalmú fázisok kristályosodása, azaz heterogén csíráképződése a kettős oxidhártyák felületén (1. ábra). A Al_3Ti -del szemben a TiB_2 fázisok nem oldódnak be az olvadékba, így ebben az esetben heterogén csíráképződésről sem beszélhetünk. Várakozásaink szerint azonban a TiB_2 szemcsék ülepedése szintén segíti az oxidhártyáktól való tisztulást (1. ábra).



1. ábra: Kettős oxidhártyák és intermetallikus vegyületek kölcsönhatása

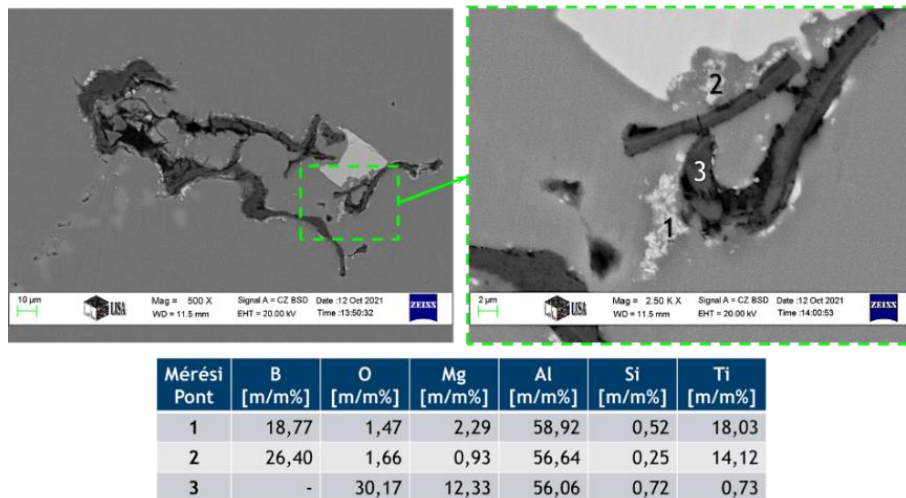
Minden kísérlet során összesen 7 darab alacsony nyomáson (80 mbar) dermedő mintát (RPT = Reduced Pressure Test) öntöttem, a darabok öntőformájaként szolgáló acéltégely olvadékba merítésével. Ezeket a próbadarabokon sűrűségmérést alkalmaztam, majd pedig computer tomográfias (CT) vizsgálatnak vettem alá őket [3]. A radiográfias felvételek egy GE Seifert X-Cube Compact 225kV berendezéssel készültek, majd a mintageometria háromdimenziós rekonstrukciójához és a porozitás-elemzés elvégzéséhez a VGSTUDIO MAX 3.5 szoftvert alkalmaztam.

A kísérletek végén olvasztótégelyben maradt olvadékot megközelítőleg 1 °C/perc lehülési sebesség mellett dermedni hagytam a kikapcsolt kemencében. Az így kapott tömbökön több ponton kémiai összetétel mérést végeztem az olvadék homogenitásának vizsgálata érdekében. Az ehhez használt berendezés egy Horiba Jobin GD-Profilér 2TM típusú plazmagerjesztésű optikai emissziós spektrométer (GDOES) volt. Ugyanezen tömbökből metallográfiai csiszolatokat készítettem, melyeket először fénymikroszkóppal, majd EDAX energiadiszperzív mikroszondával (EDS) felszerelt Zeiss EVO MA10 típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével is vizsgáltam.

3. Vizsgálati eredmények kiértékelése

A szakirodalom szerint a kettős oxidhártyák általában repedésszerű inhomogenitások formájában figyelhetők meg a szövetszerkezetben [12]. Ilyen jelenségeket kerestem a csiszolatok fénymikroszkópos vizsgálata során, a bifilmek és vegyületfázisok közötti kapcsolat kísérleti úton történő igazolása érdekében.

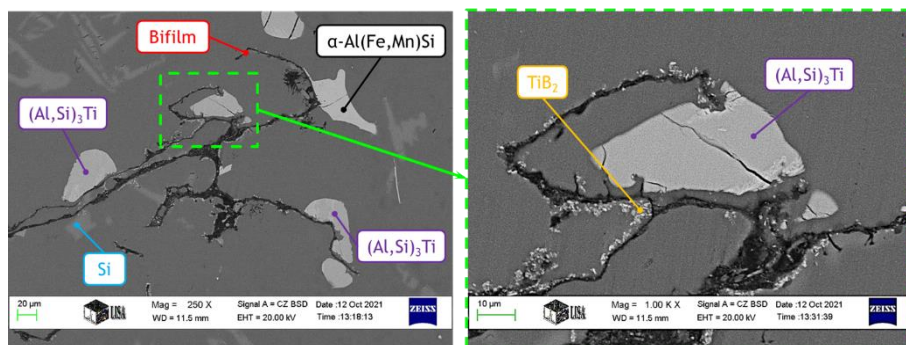
Várározásaimnak megfelelően az olvadék alsó térfogatából származó minták vizsgálata során nagymennyiségben találtam bifilmekre utaló inhomogenitásokat, melyek közül párat pásztázó elektronmikroszkóp segítségével is megvizsgáltam.



2. ábra: (C) kísérlet mintájának SEM felvétele és EDS elemelzése

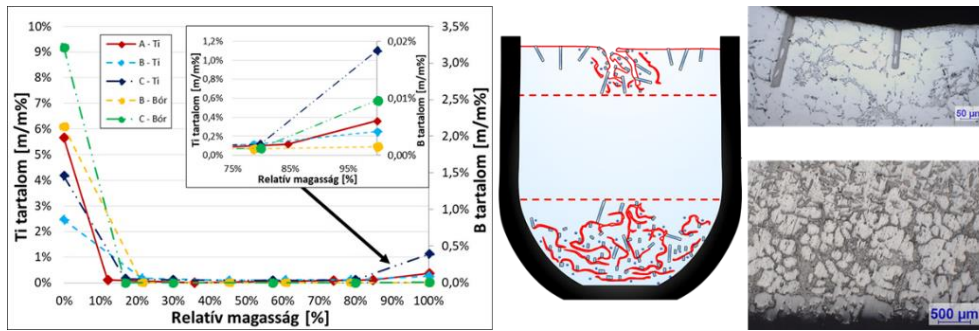
A 2. ábrán bemutatott repedésszerű inhomogenitásra irányított EDS elemzés alapján a 3-as pontban egyértelműen magnézium tartalmú oxidfázis van jelen, mely összetétele és a szakirodalom alapján egy $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinell bifilm [7, 13]. Az oxidhártya felületéhez kapcsolódó fázisok az 1-es és 2-es pontban mért összetételek alapján, a várározásoknak megfelelően TiB_2 fázisok. A bifilm és a TiB_2 szemcsék közötti adhéziós kapcsolat következtében a TiB_2 szemcsék dúsulni képesek az oxidhártya mentén.

A 3. ábra szövatképén jól megfigyelhetők az oxidhártyára feltapadt TiB_2 fázisok, illetve számos heterogénen csíráképződött intermetallikus fázis is, mint a $(\text{Al},\text{Si})_3\text{Ti}$, az $\alpha\text{-Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}$ és az eutektikus szilícium.



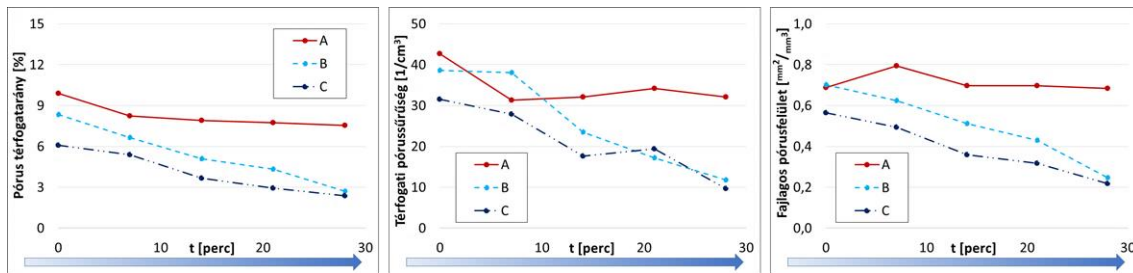
3. ábra: (C) kísérlethez tartozó szövatkép, az intermetallikus fázisok jelölésével

A tégelyben kristályosodott ötvözetmintákon végrehajtott GDOES mérések eredményei alapján a minták aljától mért távolság függvényében jelentős mértékű különbségek mutathatók ki a próbadarabok titántartalmában, (B) és (C) kísérletek esetén pedig a bórtartalmában is (4. ábra). A minták alján kialakult makrodúsulások a szövetszerkezeti felvételek alapján (4. ábra), a sűrűségkülönbség következtében leülepedett titán-aluminid és titán-diborid vegyületek miatt jöttek létre. Makrodúsulások azonban a minták felületi oxidhártyája mentén is kialakultak, mely egyrészt a Al_3Ti vegyületek felületi oxidhártyán és felületközeli bifilmeken történő heterogén csíráképződésének, másrészt a TiB_2 szemcsék felületi oxidhártyára és felületközeli bifilmekre való feltapadásának együttes eredménye.



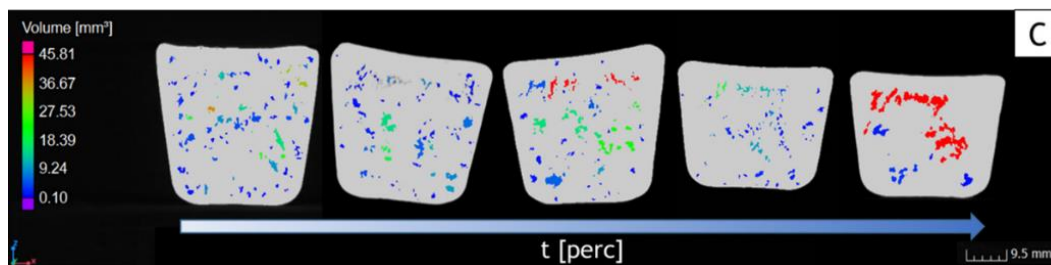
4. ábra: Titán és bór tartalom változása a relatív magasság függvényében

A kísérleteim során öntött RPT minták CT vizsgálatainak kiértékelését az 5. ábra tartalmazza, ahol a $t=0$ perc a referencia mintát követő első RPT minta öntésének időpontja. A mérések alapján a pórus térfogatarány [%] fokozatosan csökken. A térfogati pórusossűrűség [$1/\text{cm}^3$] értékek többnyire csökkenő tendenciát mutatnak, azonban több helyen növekedés is megfigyelhető, mely a mintavételek során olvadékba bekevert új bifilmek megjelenésével magyarázható. A fajlagos pórusfelület [mm^2/mm^3] értékeken a (B) és (C) kísérletek során egyértelműen csökkenő tendencia látható, míg az (A) kísérlet esetén a második mintánál való növekedést követően csak kis mértékű csökkenés figyelhető meg.



5. ábra: RPT minták sűrűség értékei és CT felvételeinek kiértékelése

A fenti diagramokon látható, hogy a pórus paraméterek a (B) és (C) kísérletek során csökkentek a legnagyobb mértékben, így elmondható, hogy ezen kísérletek során értük el a legjobb olvadéktisztaságot. Ez főként két jelenségnek köszönhető, egyrészt a Al_3Ti és TiB_2 vegyületszemcsék ülepedésük közben jelentős mennyiségű bifilmot vittek magukkal az olvadék felső térfogatából a fémfürdő aljára. Másrészt a pórus térfogatarány időbeli csökkenése magyarázható azzal is, hogy a bifilmek belsejében található bezárt levegő O_2 és N_2 tartalma idővel az oxidhártyák oxidációját, majd nitridációját eredményezte. Ez a folyamat a bifilmek falainak vastagodását és a bezárt levegő mennyiségének csökkenését is okozta.



6. ábra: (C) kísérlet során öntött RPT minták metszeti CT felvétele

A 6. ábra felvételein azt láthatjuk, hogy a mintákban található pórusok darabszáma egyre csökken, ami a kisebb bifilm tartalommal hozható kapcsolatba. Ezzel párhuzamosan pedig a pórusok egyre nagyobbak lesznek. Valószínűsíthető, hogy a kristályosodás során a kisebb bifilm tartalom miatt a pórusképződés kevesebb helyen indult meg, illetve a pórusnövekedés közben nem keletkeztek újabb pórusok, hanem csak a már meglévő pórusok (bifilmek) növekedtek, így a rájuk ható növekedési hajtóerő (dermedési zsugorodás

okozta nyomásesés a dendritközi olvadékban, valamint a H₂ gáz kiválás) is nagyobb volt. Ez a jelenség teljes mértékben megfelel a más kutatók által vizsgált Bifilm-elméletnek [7, 10].

4. Összefoglalás

Kutatómunkám során vizsgáltam a titántartalmú intermetallikus fázisok és kettős oxidhártyák közötti-, valamint a bifilmek és pórusok közötti kapcsolatokat. A szakirodalmi források és a kísérleti eredményeim alapján a következő megállapításokat tettem.

A (Al,Si)₃Ti intermetallikus fázisok az olvadék felületi oxidhártyájának folyékony fémmel érintkező felületén, valamint a fémfürdőben szuszpendált kettős oxidhártyák olvadék által nedvesített felületein, heterogén csíráképződés útján kezdték meg kristályosodásukat.

A (Al,Si)₃Ti és TiB₂ fázisok ülepedése és bifilmekkel való kapcsolata a fémekben lévő bifilmek jelentős részének ülepedését és az olvadék alsó térfogatában a titán és bór makrodúsulását idézték elő.

A (Al,Si)₃Ti fázisok felületi oxidhártyán bekövetkező kristályosodása és a TiB₂ fázisok felületi oxidhártyára való feltapadásának következtében a felületközeli olvadékrétegben titán és bór makrodúsulást idéztek elő.

A kísérleteim során a leghatékonyabb olvadéktisztítást a kizárólag Al-5%Ti-1%B előtvözet adagolásával kivitelezett (C) kísérlet során értem el.

5. Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretném megköszönni a közös munkát és a sok segítséget tudományos vezetőimnek Gyarmati Gábornak, Dr. Mende Tamásnak és Dr. Fegyverneki Györgynek. Köszönet a Nemak Győr Alumíniumöntöde Kft. dolgozóinak a CT-vizsgálatokban nyújtott segítségért. Külön köszönet Dr. Kulcsár Tibornak a GDOES mérésekben nyújtott segítségért és Kovács Árpádnak a SEM felvételek, illetve EDS elemvizelések készítésében nyújtott segítségért.

6. Felhasznált irodalom

1. A. SHAFAEI, R. RAISZADEH, 2014: Reduced Pressure Test Verification of Healing of Double Oxide Film Defects in Al-Mg Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **2014/45B**, pp. 2486–2494.
2. D. DISPINAR, J. CAMPBELL, 2004: Critical assessment of reduced pressure test. Part 1: Porosity phenomena, *International Journal of Cast Metals Research*, **2004/5**, pp. 280–286.
3. G. GYARMATI ET AL., 2019: Characterization of the double oxide film content of liquid aluminum alloys by computed tomography, *Materials Characterization*, **2019/157**, 109925
4. G. GYARMATI ET AL., 2021: Controlled precipitation of intermetallic (Al,Si)₃Ti compound particles on double oxide films in liquid aluminum alloys, *Materials Characterization*, **2021/181**, 111467
5. G. K. SIGWORTH, 1984: The Grain Refining of Aluminum and Phase Relationships in the Al-Ti-B System, *Metallurgical Transactions A*, **1984/15A**, pp. 277–282.
6. J. CAMPBELL, 1993: Invisible macrodefects in castings, *Journal de Physique IV Colloque*, **1993/3 (C7)**, pp. 861–872.
7. J. CAMPBELL, 2015: *Complete Casting Handbook 2nd Edition - Metal Casting Processes*, Metallurgy, Techniques and Design, Butterworth-Heinemann, Boston
8. J. YANG, S. BAO, S. AKHTAR, Y. LI, 2021: The Interactions Between Oxide Film Inclusions and Inoculation Particles TiB₂ in Aluminum Melt, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **2021/52B**, pp. 2497–2508.
9. J. YANG ET AL., 2021: Influence of Grain Refiners on the Wettability of Al₂O₃ Substrate by Aluminum Melt, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **2021/52B**, pp. 382–392.
10. P. YOUSEFIAN, M. TIRYAKIOG, 2017: Pore Formation During Solidification of Aluminum: Reconciliation of Experimental Observations, Modeling Assumptions, and Classical Nucleation Theory, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **2018/49**, pp. 563–575.
11. X. CAO, J. CAMPBELL, 2000: Precipitation of primary intermetallic compounds in liquid Al-11.5Si-0.4Mg alloy, *International Journal of Cast Metals Research*, **2000/13**, pp. 175–184.
12. X. CAO, J. CAMPBELL, 2003: The Nucleation of Fe-Rich Phases on Oxide Films in Al-11.5Si-0.4Mg Cast Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **2003/34A**, pp. 1409–1420.
13. X. CAO, J. CAMPBELL, 2005: Oxide inclusion defects in Al-Si-Mg cast alloys, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **2005/44**, pp. 435–448.
14. Y. BIROL, 2012: Performance of AlTi₅B₁, AlTi₃B₃ and AlB₃ master alloys in refining grain structure of aluminium foundry alloys, *Materials Science and Technology*, **2012/28**, pp. 481–486.