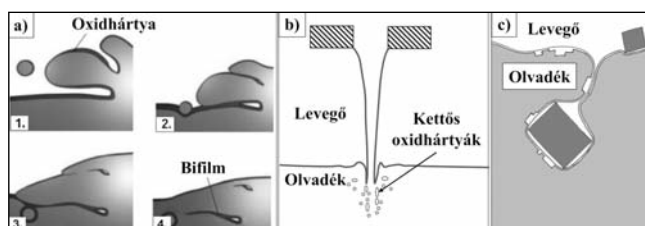


Alumíniumolvadékok kettős oxidhártya-tartalmának minősítése komputertomográfia segítségével

Az öntészetben alkalmazott olvadékkezelési és szállítási folyamatok során legtöbbször elkerülhetetlen a fémfűrdőn lévő felületi oxidréteg nyugalmi állapotának megzavarása, amely gyakorlatilag minden esetben oxidhártya folyékony fémbe keveredését eredményezi. Ennek következményeként a felhasznált olvadékokban általában nagy mennyiségű kettős oxidhártya (bifilm) van jelen, ezek a fém dermedése során a pórusképződés kiindulási helyei lehetnek. Kutatómunkánk során a pórusok és kettős oxidhártya közötti kapcsolatot, illetve annak olvadékminősítésben történő felhasználási lehetőségét vizsgáltuk meg AISi7MgCu ötvözet esetén. Eredményeink alapján a folyékony fémekben lévő bifilmek mennyisége jellemezhető az alacsony nyomáson dermedő minták komputertomográfias vizsgálata segítségével.

1. Bevezetés

Normál üzemi körülmények között az alumíniumötvözetek olvadékának felszínén, az alumínium direkt oxidációja és a levegő páratartalmával történő reakciója következtében, rendkívül rövid idő alatt egy összefüggő oxidréteg alakul ki [1]. A felületi oxidhártya fémfűrdő belsejébe keveredése során minden esetben kettős oxidhártya, ún. bifilmek jönnek létre. Bifilmképződés során a felületi oxidhártya eredetileg levegővel érintkező „száraz” oldala átlapolódik, ezért a kettős oxidhártya belsejében egymással kötést kialakítani nem tudó határfelületek között bezárt levegő van (1. ábra a) része). A fémfűrdőn lévő felületi oxidréteg nyugalmi állapotának megzavarása, amely az olvadékkezelési és szállítási folyamatok során gyakran előfordul, legtöbb esetben bifilmek képződését eredményezi. Az olvadék áttöltése (1. ábra b) része), a betétanyag vagy az előtvözetek adagolása (1. ábra c) része) gyakorlatilag minden esetben nagy mennyiségű kettős hártya olvadékba jutását eredményezi [2], [3]. Egy-egy olvadékáttöltés vagy olvasztókemencéből történő csapolás esetén akár több millió apróméretű bifilm képződhet és keveredhet el a folyékony fémekben, ezáltal a gyakorlatban bifilmmentes olvadékokról csak rendkívül ritkán beszélhetünk [2], [4]. Emellett fontos kiemelni, hogy sok esetben a fémekben lévő kettős hártya kis méretük és rétegeik vékonysága (sokszor csak néhány nanométer) miatt



1. ábra. Bifilmképződés a) felületi turbulencia [7], b) olvadékáttöltés [2] és c) betétanyag adagolás hatására [8]

nehezen detektálhatók, emiatt egyes kutatók a bifilmeket „láthatatlan hibajelenségek”-nek is nevezik [5], [6].

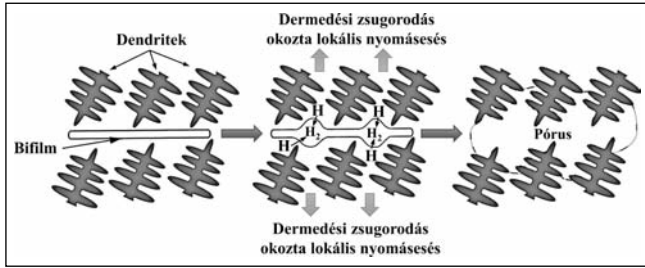
Campbell és más kutatók [2], [3], [9–12] szerint a pórusképződés csak akkor mehet végbe, ha az olvadékban kettős oxidhártya, bifilmek vannak jelen, ez az ún. „Bifilm-elmélet”. Az olvadékban jelenlévő bifilmek szétnyílnak, és térfogatuk növekedése közben könnyen pórusokká alakulhatnak a fém kristályosodása során, mivel a fémekben oldott hidrogénatomok a kettős oxidhártya belsejébe diffundálnak a fém hidrogénoldó képességének csökkenése következtében, ahol H_2 -gáz formájában kiválnak. Emellett a kettős hártya közötti üreg tágulását és pórusok képződését eredményezheti a dermedési zsugorodás okozta lokális nyomásesés is (2. ábra). Általában a H_2 -precipitáció és a térfogatváltozás miatti nyomáscsökkenés együttesen okozzák a bifilmek pórusokká alakulását. A leírt mechaniz-

Gyarmati Gábor 2019-ben szerzett MSc kohómérnöki diplomát a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán öntészet szakirányon. Jelenleg a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola PhD-hallgatója. Kutatási területe: Kettős oxidhártya hatása az öntészeti alumíniumötvözetek szerkezetére.

Dr. Fegyverneki György 2001-ben szerzett kohómérnöki diplomát a Miskolci Egyetemen, 2007-ben védte meg PhD-értekezését. 2010 óta a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karának címzetes egyetemi docense, a Fémöntészet tantárgy oktatója, 2015-től a Könnyűfémöntészeti NEMAK Kihelyezett Tanszék vezetője. Kutatási területe: könnyűfémöntés technológiája, alumíniummetallurgia, hőkezelés, szerkezetvizsgálat, repedésanalitika.

Tokár Monika 2011-ben végzett MSc kohómérnökként a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán öntészet-anyagvizsgálat szakirányon. Jelenleg a Miskolci Egyetem Öntészeti Intézet tanársegédje. Apáczai Csere János Doktoranduszi Ösztöndíjas (2013–2014). Kutatási területe az Al–Si öntészeti ötvözetek esetében alkalmazott módosító elemek hatásának vizsgálata.

Dr. Mende Tamás 2005-ben végzett okleveles kohómérnökként a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán, a PhD-oklevelét 2010-ben szerezte ugyanott. Jelenleg a Kar Fémtechnológiai, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében egyetemi docens, valamint a Műszaki Anyagtudományi Kar tanulmányi és beiskolázási dékánhelyettese. Kutatási területei: fémten, egyensúlyi fázisdiagramok, kristályosodás, öntészet.



■ 2. ábra. Kettős oxidhártya által előidézett pórusképződés

mus alapján a pórusképződéshez nem szükséges csíra-képződés, ugyanis az önmagában csak egy növekedési folyamat.

Mindezek alapján az olvadékban szuszpendált bifilmek mennyisége arányos a megszilárdult fémbe lévő pórusok mennyiségével, ezáltal megfelelő vizsgálati módszert alkalmazva a pórusok mennyiségéből kiindulva minősíthető a folyékony fém megfelelősége, annak bifilmtartalma alapján [6], [9]. Vizsgálataink során arra kerestük a választ, hogy a fémbe zárványként jelenlévő oxidhártya valóban elősegít-e a pórusképződést, valamint a bifilmek és a pórusok közötti kapcsolat ismerete felhasználható-e egy új olvadék-minősítő technika kidolgozásához.

2. Kísérleti körülmények

Üzemi körülmények között egy AlSi7MgCu ötvözet rotoros gáztalanító olvadékkezelésénél különböző kezelőső (A és B) adagolásának a hatását vizsgáltuk. A vizsgált ötvözet-olvadékok optikai emissziós spektrométerrel meghatározott átlagos kémiai összetételértékeit az 1. táblázat ismerteti [13].

Kísérletenként három adag, adagonként megközelítőleg 1000 kg tömegű folyékony fém kezelésére került sor. Az olvadék előkészítésének lépéseit a 3. ábra mutatja be. A fém olvasztása teknős-aknás kemencében történt. Az olvasztást követően a folyékony fémet a megfelelő öntőhelyre szállították, és ellenállásfűtésű téglyes hőntartó kemencébe töltötték, ahol elvégezték a fém sóadagolásos tisztítását és gáztalanítását. Az olvadékkezelési paraméterek a kísérletek során azonosak voltak: a nitrogén öblítőgáz

1. táblázat. A vizsgált ötvözet kémiai összetétele

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Sr
[%]						
7,178 ± 0,093	0,120 ± 0,07	0,530 ± 0,010	0,071 ± 0,003	0,385 ± 0,007	0,117 ± 0,003	0,025 ± 0,002



■ 3. ábra. A folyékony fém előkészítésének folyamata: a) olvasztás és csapolás, b) hőntartó kemencébe töltés, c) olvadékkezelés kezelőső adagolásával

térfogatára 20 l/perc, a kezelési idő 10 perc, az egyes kezelősők adagolt mennyisége 400 g.

3. Olvadékminősítés

A folyékony fém zárványtartalmának ellenőrzése céljából K-mold próbákat öntöttünk. A mintavételezés az alábbi helyekről történt:

transzportüstbe csapolt olvadékból,
felzék eltávolítása után a hőntartó kemencéből,
olvadékkezelés után a hőntartó kemencéből.

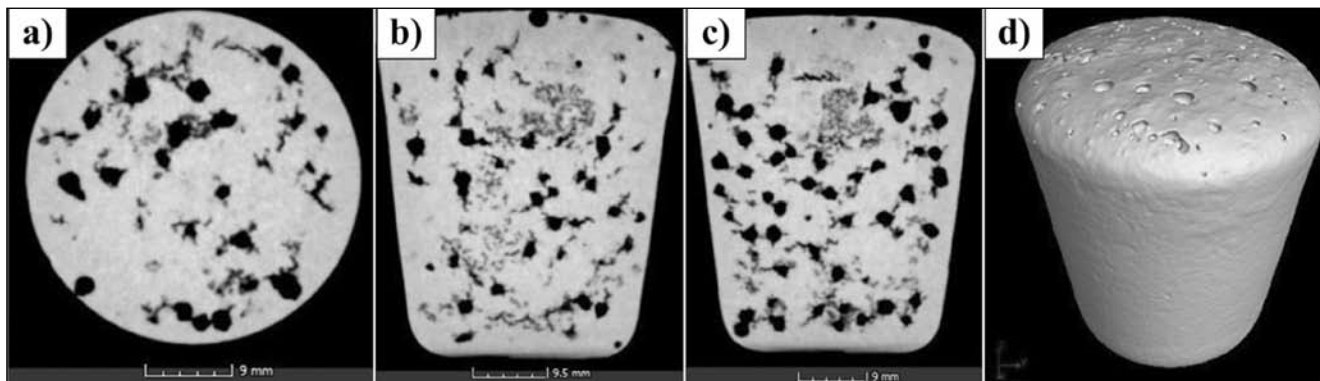
Egy mintavételi lépés során öt K-mold próbát öntöttünk. Az olvadék zárványtartalmát a K-mold próbák töretfelületén talált zárványok darabszáma alapján megállapított K-értékekkel minősítettük. A K-érték számításához szükséges összefüggés:

$$K = \frac{S}{n} \quad (1)$$

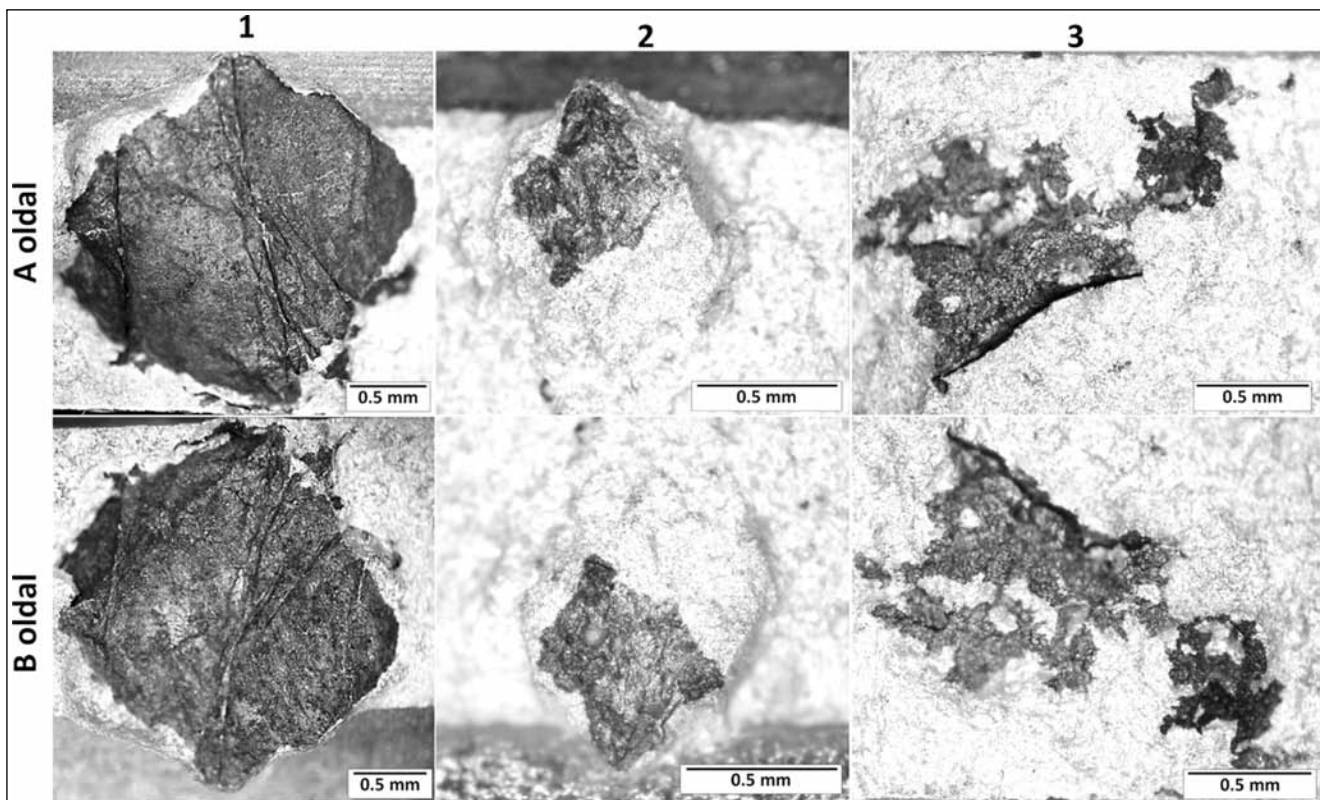
ahol S a talált zárványok száma, n a töretfelületek száma [14]. A mintákat Zeiss Stemi 2000-C sztereomikroszkóp segítségével, 25-szörös nagyításban minősítettük.

Az olvadékkezelések előtt és azokat követően alacsony nyomáson dermedő mintákat öntöttünk, amelyek segítségével jellemezhető a fém pórusképződésre való hajlama. A próbadarabok vákuumkamrában, 80 mbar nyomáson dermedtek meg. Ezen a nyomáson az olvadékban a Sievert-törvény értelmében a hidrogén oldhatósága kisebb, ezért a pórusok növekedése a fokozott hidrogénkiválás miatt könnyebben végbemegy. Emellett a fémbe lévő bifilmek által bezárt levegő az általános gáztörvénynek megfelelően alacsonyabb nyomáson kitágul, ami szintén megkönnyíti a pórusok növekedését [9].

A komputertomográfias (CT) vizsgálatot egyre elterjedtebben alkalmazzák az ipari gyakorlatban az alkatrészek belső hibáinak feltárására, valamint méretpontosságának ellenőrzésére. A módszert azonban ipari olvadék zárványosságának minősítésre korábban még nem alkalmazták [15]. A fentebb ismertetett Bifilm-elmélet alapján elviekben jellemezhető az adott olvadék bifilmtartalma, mivel a pórusok képződéséhez kettős hártya jelenlétére van szükség az alacsony nyomáson dermedt mintákban. A bifilmek kimutatására alacsony nyomáson megszilárdult minták pórusait CT-vizsgálattal detektáltuk. A radiográfias felvételeket GE Seifert X-Cube Compact 225kV berendezéssel készítettük, az alkalmazott gyorsítófeszültség



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



■ 5. ábra. K-kokillás próbák töretfelületein talált bifilmek egymással szomszédos oldalai

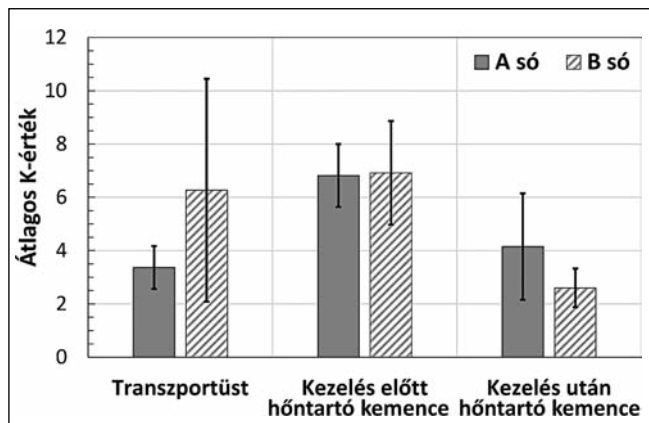
135 kV, az áramerősség 0,8 mA volt. A minták 360°-os forgatása közben 900 felvétel készült. A kétdimenziós röntgenfelvételek alapján a mintageometria háromdimenziós rekonstrukciója, valamint a porozitáselemzés a VGSTUDIO MAX 3.2 szoftverrel történt. A 4. ábra az egyik vizsgált minta metszeti felvételeit, valamint a próbadarab-rekonstrukcióval előállított 3D-s geometriáját mutatja be.

A pórusok detektálását és elemzését a szoftver pórus-elemző moduljának VGDefX algoritmusával végeztük. A detektálás közben a program minden egyes voxel (térfogati képpont) esetén eldönti, hogy az egy anyagihiányos hibahely része vagy sem, majd az egyes hibahelyeket reprezentáló voxeleket összekapcsolja. A megkülönböztetés a voxel szűrkeségi szintje alapján történt. A pórus-elemzés algoritmus a helyi kontraszt mértéke (szűrkeségi szint eltérés) alapján minden egyes pórushoz hozzárendel egy valószínűség értéket, amely kifejezi, hogy a detektált objektum mekkora valószínűséggel valós hibahely, és mekkora eséllyel a képpalkotásból eredő, hibásan detektált mintatér-

fogat. Az elemzésnél a $0,05 \text{ mm}^3$ -nél kisebb vagy 0,9-nél (azaz 90%-nál) kisebb előfordulási valószínűséggel rendelkező objektumokat nem vettük figyelembe. A CT-vizsgálatokat követően az alacsony nyomáson dermedt mintákat félbevágtuk, majd a vágott mintafelületeket 80-as, 120-as és 180-as finomságú SiC csiszolópapírral megcsiszoltuk. A mintákban lévő pórusok belső felületét ezután energiadiszperzív mikroszondával (EDS) felszerelt pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk meg.

3. Vizsgálati eredmények

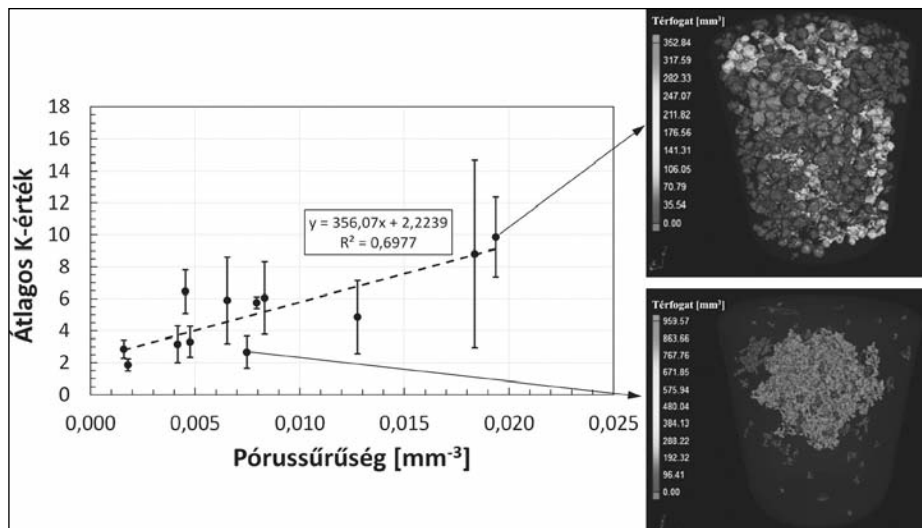
A K-próbák töretfelületein gyakorlatilag minden esetben gyűrődött, hátyaszerű inhomogenitások voltak, amelyek legtöbbször igazolhatóan kettős hátyák, azaz bifilmek voltak, ugyanis a minták törése során a kettős hátyák rétegeik mentén váltak szét, és az egy törőélhez tartozó, egymással szomszédos töretfelületeken egyaránt észlelhetők voltak (5. ábra). A K-mold próbák törési felületeinek vizsgá-



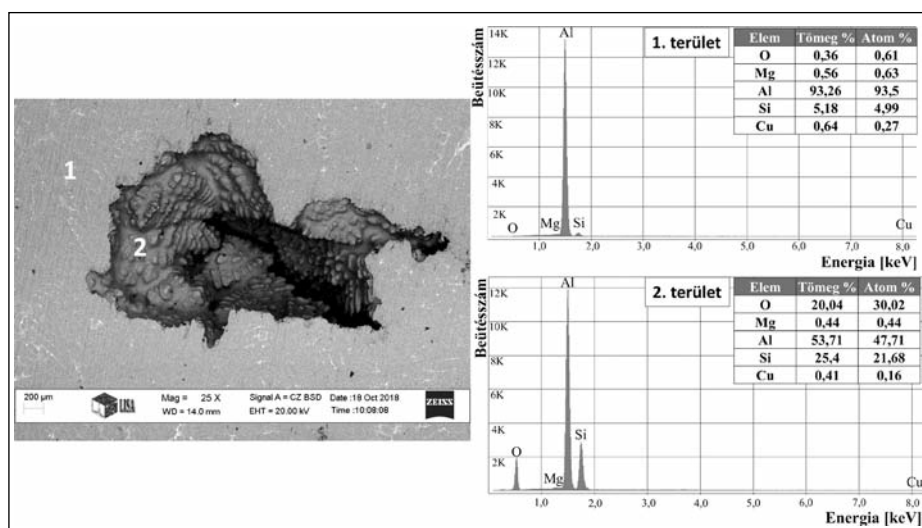
6. ábra. Átlagos K-értékek az olvadékelőkészítés során

latával megállapított, az egyes olvadékelőkészítési lépésekhez tartozó átlagos K-értékeket a 6. ábra mutatja be.

A kezelés előtti és a transzportüstben lévő olvadék átlagos K-értékei alapján megállapítható, hogy transzportüstből a hőntartó kemencébe átöntött olvadékok zárványtartalma a kezelés előtt az átöntési folyamat következtében jelentősen megnő, ami az olvadék meglehetősen nagy esési magasságának a következménye. Az olvadékezelések hatására



7. ábra. A pórusűrűség és az átlagos K-értékek kapcsolatának vizsgálata



8. ábra. Egy pórus SEM-felvétele és az EDS-elemanalízis eredményei

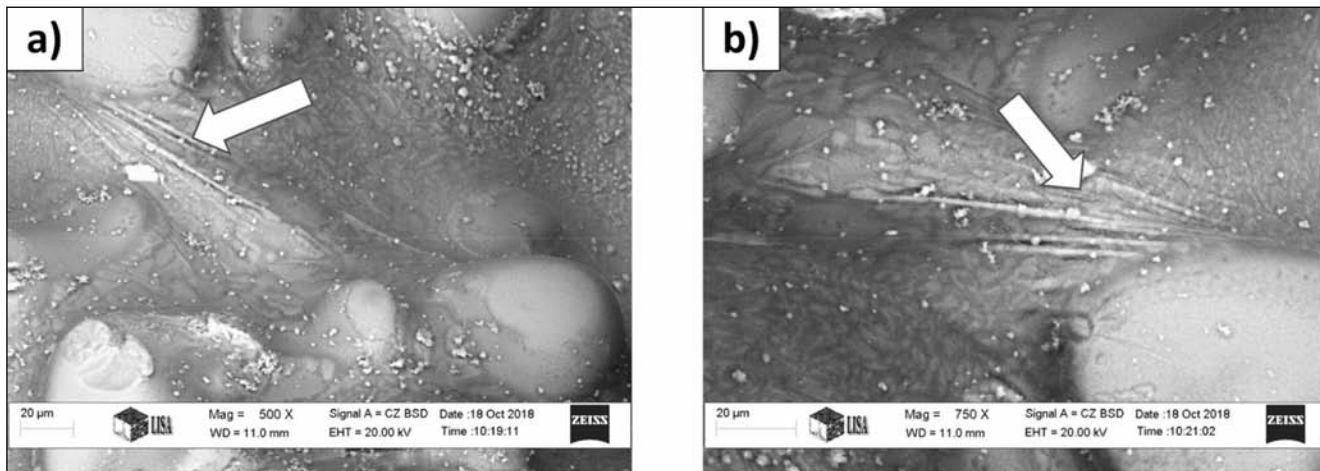
az átlagos K-értékek jelentősen csökkentek, különösen a B kezelőso használatakor (61,3%-os K-érték csökkenés).

CT-vizsgálattal minden minta esetén meghatároztuk a pórusok darabszámát annak eldöntése érdekében, hogy az alacsony nyomáson dermedt mintákban talált pórusok mennyisége alapján minősíthető-e az olvadék kettős oxidhártartalma. A kapott eredményekből kiszámítottuk a térfogatra vonatkoztatott pórusűrűség értékeket, és azokat összevetettük a K-mold próbák minősítése alapján meghatározott K-értékekkel. A vizsgálati eredményeket a 7. ábrán mutatjuk be. A Bifilm-elmélet alapján minden pórus képződéséhez szükség van egy kettős hártja jelenlétére, azaz a detektált pórusok darabszáma és ez alapján meghatározott pórusűrűséggel minősíthető az olvadékban lévő bifilmek mennyisége.

Megállapítottuk, hogy a 7. ábrán látható nagyobb pórusűrűség-eredményekhez általában nagyobb átlagos K-értékek tartoznak. Tehát az esetek többségében nemcsak az egyik minősítő módszer jelez rosszabb olvadékminőséget (nagyobb bifilm-tartalmat), hanem a másik (K-mold próba) is. Az eredmények azonban viszonylag nagy pontatlansággal követik a lineáris tendenciát ($R^2 = 0,6977$), ami feltehetőleg a K-értékek jelentősen nagy szórásának eredménye. Az értékek szórása minden esetben magyarázható

azzal, hogy a vizsgált nagy mennyiségű olvadékban közel sem tekinthető egyenletesnek a zárványok térbeli eloszlása, ezáltal egyes mintákban kevesebb, míg másokban több bifilm volt fellelhető. A jelentős mértékű szórás ellenére kijelenthető, hogy egyértelmű kapcsolat áll fenn az olvadék zárványtartalma és az alacsony nyomáson dermedt mintákban található pórusok mennyisége között, így az utóbbi paraméter CT-vizsgálattal történő meghatározása alapján minősíthető az adott olvadék bifilm-tartalma.

Az alacsony nyomáson dermedt minták metszeti felületének SEM-vizsgálata során az EDS-elemanalízissel minden egyes pórusban jelentősen nagy oxigénkoncentrációt mértünk (20-40 atom%), ami arra utal, hogy a pórusok belsejét viszonylag vastag oxidhártják fedik. A 8. ábra egy alacsony nyomáson dermedt minta metszeti felületén lévő pórus SEM-felvételét mutatja be. Az ábrán látható esetben EDS-elemanalízist végeztünk az alapfém (1 pont) és a pórus (2 pont) felületén. Az összetételi elemzés eredményeit szintén a 8. ábra ismerteti. A két elemzett területen mért oxigénkoncentráció jelentősen eltért egymástól. Az 1. elemzett területen nagy valószínűséggel egy legfeljebb néhány nm vastag,



■ 9. ábra. A pórusok belső felületén talált, oxidhárttyák jelenlétére utaló gyűrődések

a szilárd fém oxidációjából eredő oxidréteg van jelen, amelyet az EDS-elemzéssel egyáltalán nem, vagy csak rendkívül kis pontossággal lehet kimutatni. A 2. területen, azaz a pórusban mért nagy oxigén-koncentráció (30 atom%) arra utal, hogy ott egy viszonylag vastag oxidhárttya fedi az alapötvezet dendritjeit és eutektikus fázisát, amely már az olvadéokban is jelen volt a minta öntését követően.

Az alumíniumötvözetekben található oxidhárttyák általában gyűrődtek, ezáltal a róluk készült SEM-felvételeken jól láthatók a hárttyák ráncai, gyűrődései. Nagyobb nagyításon az általunk vizsgált pórusok mindegyikében találtunk hasonló morfológiai jellemzőket, amelyek egyértelműen oxidhárttyák jelenlétére utalnak (9. ábra). Mindezek alapján lehetséges, hogy minden egyes megvizsgált pórus kettős hárttyából alakult ki, azaz a vizsgálati eredmények a Bifilm-elmélet által leírt pórusképződési mechanizmust támasztják alá.

4. Összefoglalás

Egyértelmű összefüggést találtunk az alumíniumötvözet-olvadékok két leggyakrabban előforduló hibajelensége: a zárványként jelenlévő kettős oxidhárttyák és a pórusok között. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a fémolvadékok hidrogéntartalmának szabályozása mellett a bifilmtartalom minimalizálása is elengedhetetlen az öntvényporozítás kialakulásának elkerülése érdekében. Az alacsony nyomáson dermedő minták CT-vizsgálata akár az olvadéminőség megállapításának egyszerű, hatékony és könnyen automatizálható módszerévé is válhat a közeljövőben.

Köszönetnyilvánítás

Az ismertett kutatómunka az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült. A szerzők köszönetüket fejezik ki Kovács Árpádnak a SEM-felvételek és az EDS-elemanalízis elvégzésében nyújtott segítségével.

Irodalom

[1] X. Cao, J. Campbell: Oxide Inclusion Defects in Al-Si-Mg Cast Alloys. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 44. No. 4., 2005. pp. 435–448.

- [2] J. Campbell: *Complete Casting Handbook 2nd Edition – Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design*. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015. pp. 3–90.
- [3] J. Campbell: Entrainment Defects. *Materials Science and Technology*, Vol. 22. No. 2., 2006. pp. 127–145.
- [4] J. Campbell: Stop Pouring, Start Casting.. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 6. No. 3., 2012. pp. 7–18.
- [5] J. Campbell: Invisible Macrodefects in Castings. *Journal de Physique IV Colloque*, Vol. 3. No. C7., 1993. pp. C7-861-C7-872.
- [6] S. Fox, J. Campbell: Visualisation of Oxide Film Defects During Solidification of Aluminium Alloys. *Scripta Materialia*, Vol. 43. 2000. pp. 881–886.
- [7] M. Brůna, D. Bolibruchová, R. Pastířčák: Reoxidation Processes Prediction in Gating System by Numerical Simulation for Aluminium Alloys. *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 17. No. 3., 2017. pp. 23–26.
- [8] J. Campbell: The Origin of Griffith Cracks. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 42. No. 6., 2011. pp. 1091–1097.
- [9] D. Dispinar, J. Campbell: Critical Assessment of Reduced Pressure Test. Part 1: Porosity Phenomena. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 17. No. 5., 2004. pp. 280–286.
- [10] P. Yousefian, M. Tiryakioglu: Pore Formation During Solidification of Aluminum: Reconciliation of Experimental Observations, Modeling Assumptions, and Classical Nucleation Theory. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 49. No. 2., 2018. pp. 563–575.
- [11] M. Tiryakioglu: 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.
- [12] M. Tiryakioglu: The Myth of Hydrogen Pores in Aluminum Castings. In: *Shape Casting*, edited by M. Tiryakioglu, W. Griffiths, M. Jolly, The Minerals, Metals & Materials Society, 2019. pp. 143–150.
- [13] Gábor Gyarmati, György Fegyverneki, Tamás Mende, Monika Tokár: The Effect of Fluxes on the Melt Quality of AlSi7MgCu Alloy. *International Journal of Engineering and Management Sciences (JEMS)* Vol. 4. No. 1., 2019. pp. 372–380.
- [14] S. Kitaoka: Evaluation of the Melt Cleanliness by K Mold Test, *Light Metals 2001, 40th Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM 2001)*, August 26–29, 2001, Toronto, Ontario, pp. 13–24.
- [15] S. Carmignato, W. Dewulf, R. Leach: *Industrial X-ray Computed Tomography*. Springer International Publishing AG, 2018.