



MISKOLCI EGYETEM
ANYAG- ÉS VEGYÉSZMÉRNÖKI KAR
KERPÉLY ANTAL
ANYAGTUDOMÁNYOK ÉS
-TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA

Kerpely Antal



Doktori Iskola

A stroncium és antimon keresztthatása Al-Si-Cu öntészeti ötvözetben

Doktori (PhD) értekezés

Mende Tokárová Monika

okleveles kohómérnök

Tudományos témavezető

Prof. Dr. Mertinger Valéria

egyetemi tanár, MTA doktora

Tudományos társtémavezető

Dr. Fegyverneki György

egyetemi docens, QAS & termék- és folyamatmérnökség vezető

Doktori Iskola vezetője:
Prof. Dr. Mertinger Valéria
egyetemi tanár, MTA doktora

Miskolc
2026.

TÉMAVEZETŐI AJÁNLÁS

Témavezetői ajánlás Mende Tokárová Monika PhD disszertációjához

Mende Tokárová Monika doktori értekezésében az egyre fokozottabban előtérbe kerülő alumínium hulladék újrahasznosításából eredő gyakorlati problémával a stroncium és antimon az eutektikum szilícium fázisát módosító adalékok kereszthatásával foglalkozott.

Értekezésében kiválóan ötvözi az üzemi gyakorlati tapasztalatait és az anyag- és finomszerkezetvizsgálat terén szerzett jártasságát. Öntési kísérleteihez megtervezte és legyártatta a kokillát, majd nagy körültekintéssel megtervezte kísérleteit, amelyeket üzemi és laboratóriumi körülmények között végzett el. A saját készítésű próbatesteken széleskörű vizsgálatokat végzett a mikroszerkezet jellemzése és a szilárdsági anyagjellemzők érdekében. Az egyes vizsgálati módszereket nagy precizitással és kritikai hozzáállással alkalmazta, mely az eredményeinek a megbízhatóságát biztosította. Vizsgálatai nem csak az ipari gyakorlatban fontos eredményeket adtak, hanem a vizsgálati eljárásokkal kapcsolatosan is fogalmazott meg újdonságokat.

Összefoglalva: Mende Tokárová Monika a stroncium és antimon eutektikus szilícium fázis módosítására kifejtett kereszthatásait tudományos igényességgel feltárta, a kémiai analitika és a módosítottság meghatározási módszertanához kapcsolódóan új eljárásokat is javasolt minek kapcsán új tudományos eredményekre jutott.

Miskolc, 2026. 03. 23.

Prof. Dr. Mertinger Valéria
tudományos vezető

Tartalomjegyzék

TÉMAVEZETŐI AJÁNLÁS	1
1. BEVEZETÉS	4
2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS	5
2.1. Az eutektikum kristályosodása	6
2.2. Az eutektikus szilícium fázis kristályosodása	8
2.3. Az eutektikum szilíciumának módosítása	11
2.4. ICP-OES és GD-OES elemanalitikai módszerek alkalmazása szilárd próbákra	15
2.4.1. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-OES)	15
2.4.2. Plazmagerjesztésű (ködfény-kisüléses) optikai emissziós spektrometria (GD-OES)	18
2.5. A stroncium és antimon kölcsönhatás	20
2.5.1. Szövetszerkezetre gyakorolt hatás	20
2.5.2. A módosítottság jellemzésének módszerei	24
3. TUDÁSHIÁNY, CÉLKITŰZÉS	28
4. A KÍSÉRLETI MUNKA SORÁN ALKALMAZOTT MÓDSZEREK	29
4.1. Tervezés és szimuláció	29
4.2. Kémiai összetétel vizsgálatok	29
4.3. Termikus analízis és sűrűség-index mérés	30
4.4. Finomszerkezet vizsgálatok	30
4.5. Szilárdsági vizsgálatok	31
5. STRONCIUM ÉS ANTIMON KERESZTHATÁSAINAK VIZSGÁLATA	32
5.1. Öntési kísérletek	32
5.1.1. Kísérleti próbatest tervezése, szimulációja és tesztelése	32
5.1.2. Változó stroncium és antimon koncentrációjú ötvözetek tervezése, előállítása	40
5.2. ICP-OES és GD-OES spektrometriai eljárásokkal mért koncentrációk összehasonlítása	45
5.3. Első tézis	52
5.4. Stroncium és antimon hatása a módosítottságra	53
5.5. Második tézis	59
5.6. A stroncium és antimon hatása a szilárdsági tulajdonságokra és a porozitásra	60
5.7. Harmadik tézis	66
5.8. A stroncium és antimon hatása a szövetszerkezetre	67
5.8.1. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat eredményei	67
5.8.2. Elem térképes vizsgálat eredményei	75
5.8.3. Röntgendiffrakciós és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményei	82
5.9. Negyedik tézis	86

6. ÖSSZEFOGLALÁS	87
7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK (TÉZISEK) ÖSSZESÍTÉSE	89
8. ANGOL NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÓ	91
9. TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK HASZNOSULÁSA	93
10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	94
11. FELHASZNÁLT SZAKIRODALOM	95
12. MELLÉKLETEK	99
13. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT PUBLIKÁCIÓK	117

1. BEVEZETÉS

Az öntvények gyártása során az ötvözet olvadékának előkészítésével jelentős befolyással lehetünk a végső termék megfelelőségére, ezért kiemelkedően fontos az ötvöző és szennyező elemek egymásra, illetve a kialakuló szövetszerkezetre gyakorolt kereszthatásainak kutatása.

A speciális célokat kielégítő ötvözetek általában a főötvözők mellett tartalmaznak kis mennyiségben olyan ötvöző elemeket, melyek a kívánt szilárdsági tulajdonságok létrehozásában meghatározók. Az Al-Si alapú ötvözetek esetében a megfelelő szilárdsági tulajdonságok biztosítása érdekében -a közbenső technológiai lépések mellett- ún. módosító ötvözőket adnak az olvadékhoz, melyek egyike a stroncium. Ennek célja, hogy elkerüljék az eutektikum kristályosodása során a nagyméretű, lemezes morfológiájú szilícium kialakulását, és helyettük kisméretű finomszemcsések jöjjenek létre. A stroncium módosító hatására jelentős befolyással lehet az antimon, amely a stronciumhoz hasonlóan, annak alternatívájaként alkalmazható önálló módosító ötvözőként is. Fontos megjegyezni azonban, hogy abban az esetben, amikor módosító ötvözőként a stronciumot alkalmazzák, akkor az antimon szennyező elemnek tekintendő. Az antimon szekunder ötvözetben -ha korábban az adott fémhulladék gyártásakor antimonnal volt módosítva- kerülhet az ötvözetgyártótól egy öntődei üzembe. A fémhulladékok újrahasznosítása során általános probléma az antimon, a stroncium és a nátrium, mint módosító elemek keveredése. Az antimon az egyetlen olyan módosító, amit viszonylag nagy mennyiségben használnak önálló ötvözőként, hogy a kívánt szövetszerkezetet elérjék, ezért nagy mennyiségben lehet jelen a fémhulladékban is. Az antimon a legstabilabb módosító elem a folyékony alumíniummal keverve (alacsony a gáznyomása és kevésbé oxidálódik az olvadékban), így amikor az antimon a fémhulladék újrafelhasználásakor a körfolyamatba bekerül, azt nagyon nehéz eltávolítani, és ezáltal problémákat okozhat, ha stronciummal, vagy nátriummal akarják az ötvözetet módosítani. Az antimon a stronciummal és egyéb szennyező elemekkel intermetallikus vegyületeket képezhet, amely folyamat a szilárdsági tulajdonságok romlásához is vezethet.

A stroncium és antimon együttes kereszthatásai nem kellően ismertek a szakirodalomban és ipari viszonylatban sem hipoeutektikus Al-Si-Cu alapú ötvözetek esetén, ezért doktori kutatómunkám során a Nemak Győr Alumíniumöntőde Kft. támogatásával Al-8%Si-3%Cu szekunder öntészeti ötvözet esetén végeztem el a vizsgálataimat. A stroncium és az antimon módosítottságra gyakorolt együttes hatását abban a tartományban vizsgáltam, amelyben a vegyes visszajáratott fémhulladékból gyártott alapanyag antimon koncentrációja (0 - 400 ppm) és a módosítóként felhasznált stroncium koncentrációja (0 - 400 ppm) található.

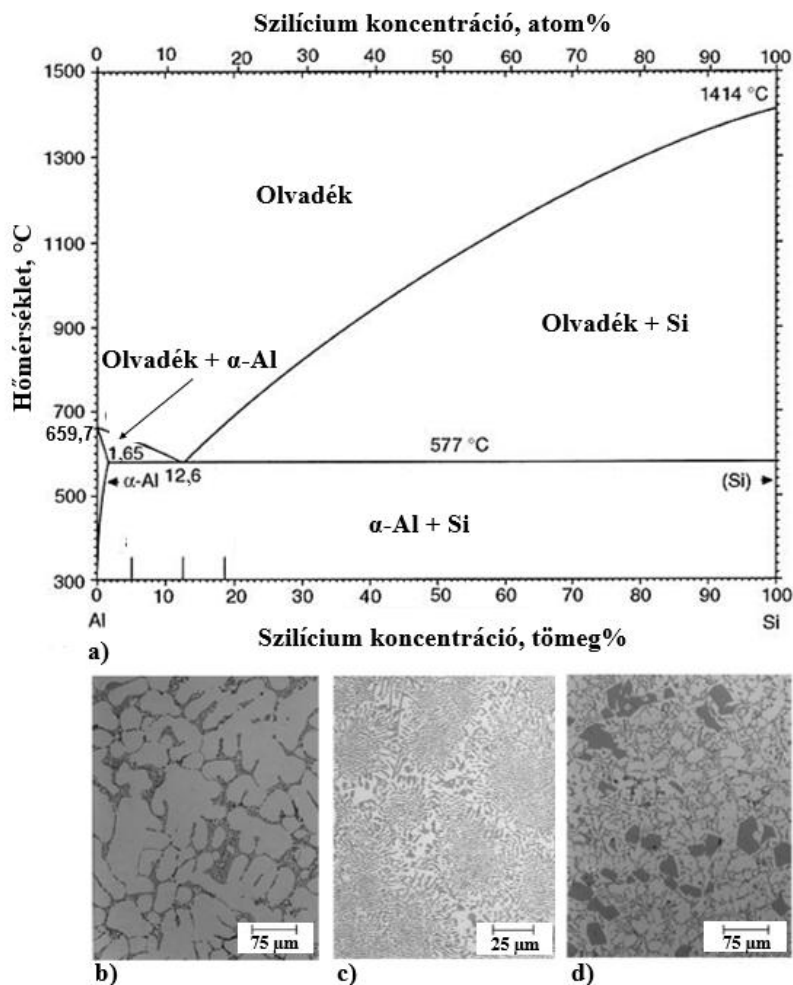
Összesen 16 különböző stroncium és antimon koncentrációjú ötvözetet végeztem el. Megvizsgáltam hogyan változik a stroncium és antimon koncentráció visszaigazolhatósága az ipari gyakorlatban is használatos induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-OES) és a plazmagerjesztésű optikai emissziós spektrometria (GD-OES) esetén. A módosítottság mértékét három eltérő módszer (etalonképes összehasonlítás, termikus analízis, kvantitatív számítógépes képelemzés) segítségével határoztam meg, ezzel feltérképezve, hogy az antimon jelenléte milyen hatással van a stroncium módosító hatására. Az eltérő stroncium és antimon koncentrációjú ötvözetek szilárdsági tulajdonságokra gyakorolt hatását is megvizsgáltam. Erre egy, az ipari gravitációs öntési technológiával öntött öntvényekre jellemző falvastagú (~6 mm, ~8 mm, ~12 mm és ~25 mm) próbatestet terveztem és használtam. Továbbá elvégeztem a stroncium és antimon kereszthatás során kialakult vegyületfázisok finomszerkezet vizsgálatát.

A kutatómunkám témája időszerű, elsődlegesen olyan szempontból, hogy a napjainkban is használnak módosítás céljából stronciumot és alkalmazzák a ötvözőelemek koncentrációjának meghatározása céljából az ICP-OES és GD-OES módszereket, amelyek esetében fontos kérdés az elemekre vonatkozóan a módszerek pontossága, az elemek visszaigazolhatósága. Az antimon lehetséges szennyező az Európai Unió alumínium újrahasznosítási láncában, a régi autóipari, vagy öntészeti fémhulladék tartalmazhat antimont, amely visszakerülhet a kevert alumíniumhulladék áramba.

2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS

Az alumínium-szilícium (Al-Si) öntészeti ötvözeteket 1856 óta vizsgálják és széles körben alkalmazzák elsősorban ott, ahol az ötvényeket tekintve jó formakitöltő képességre, jó szilárdsági tulajdonságokra, tömeg csökkentésre, illetve jó korrózióállóságra van szükség. [1] Ezek az ötvözetek homok- és fémformába (kokillába) kiválóan önthetőek, felhasználásuk széleskörű, jelentős mértékben alkalmazzák többek között a járműipari ötvények gyártása során. A legjobb önthetőséget a tiszta fémek, vagy a közel eutektikus összetételű ötvözetek adják. [2]

Az Al-Si kétalkotós (binér) ötvözet eutektikus rendszer szerint kristályosodik. Az **1. ábrán** látható az Al-Si kétalkotós ötvözet egyensúlyi fázisdiagramja, illetve a hipoeutektikus, az eutektikus és a hipereutektikus ötvözetekre vonatkozóan egy-egy szövetszerkezeti ábra. [3]



1. ábra (a) Al-Si kétalkotós ötvözet egyensúlyi fázisdiagramja, (b) hipoeutektikus ötvözet szövetszerkezete (1,65 - 12,6 tömeg% Si), N:150X (c) eutektikus ötvözet szövetszerkezete (12,6 tömeg% Si), N: 400X, (d) hipereutektikus ötvözet szövetszerkezete (12,6 tömeg% Si), N:150X [3]

Az alumínium 577 ± 1 °C-os eutektikus hőmérsékleten 1,65 tömeg% szilíciumot old, ami a hőmérséklet csökkenésével fokozatosan csökken. Az alumínium oldhatósága a szilíciumban rendkívül alacsony, körülbelül $0,04 \pm 0,02$ tömeg%. [4];[5] Az Al-Si ötvözetek annak függvényében, hogy mennyi szilíciumot tartalmaznak az **1. táblázatban** látható kategóriákba sorolhatóak. [6]

A hipoeutektikus Al-Si ötvözetek esetén a megszilárdulás útja az olvadékból primer α-Al kristályosodásával kezdődik, majd a szilícium az olvadékban dúsul, mivel az α-Al kevés szilíciumot old be. Az alumíniumban gazdag α-szilárd oldat dendrites formában kristályosodik. Miután a szilíciumban

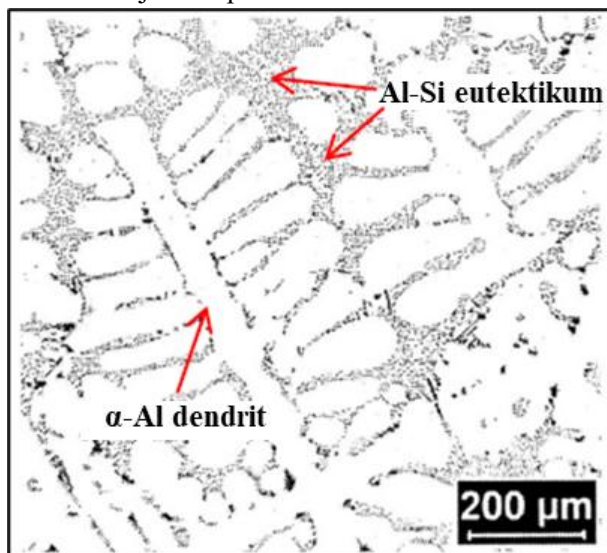
feldúsult olvadék eléri az eutektikus hőmérsékletet, akkor a maradék olvadék (α -Al+Si) eutektikumként szilárdul meg. Az eutektikum szövetszerkezete α -Al mátrixot és Si kristályokat (tűk, lemezek) tartalmaz. A teljes megszilárdulás után a szövetszerkezetet α -Al dendritok és (α -Al+Si) eutektikum fogják alkotni. Az eutektikus Al-Si ötvözeteknél nincs primer fázis, a megszilárdulás egyetlen folyamatban megy végbe. Az eutektikus hőmérsékleten az olvadék (α -Al + Si) eutektikummá kristályosodik, melynek szövetszerkezete ebben az esetben is α -Al mátrixból és Si kristályokból (tűk, lemezek) fog állni. A hipereutektikus Al-Si ötvözetek megszilárdulása a likvidusz hőmérsékleten primer szilícium kristályok megjelenésével indul. Amikor eléri az olvadék összetétele az eutektikus pontot, akkor a maradék olvadék (α -Al+Si) eutektikummá alakul át. A végső szövetszerkezetet primer Si kristályok és (α -Al+Si) eutektikum fogják képezni.

1. táblázat A hipoeutektikus, az eutektikus és a hipereutektikus Al-Si ötvözetek összehasonlítása

Tulajdonság	1. Hipoeutektikus Al-Si ötvözetek	2. Eutektikus Al-Si ötvözetek	3. Hipereutektikus Al-Si ötvözetek
Összetétel tartomány	1,65 - 12,6 tömeg%	12,6 tömeg%	12,6 tömeg% <
Primer fázis	α -Al	Nincs primer α -Al és Si kristályosodás.	Si
Folyamatok megszilárdulás közben	$T_L^\alpha - T_E$: olvadék $\rightarrow \alpha$ -Al T_E : olvadék $\rightarrow (\alpha$ -Al+Si)	T_E : olvadék $\rightarrow (\alpha$ -Al+Si)	$T_L^{Si} - T_E$: olvadék $\rightarrow$ Si T_E : olvadék $\rightarrow (\alpha$ -Al+Si)
Egyensúlyi szövetelemek	α -Al dendritok, (α -Al + Si) eutektikum	(α -Al + Si) eutektikum	primer szilícium szemcsék, (α -Al + Si) eutektikum

2.1. Az eutektikum kristályosodása

Kutatómunkám során a hipoeutektikus rendszer szerint kristályosodó Al-Si ötvözzel foglalkoztam. Ezen ötvözetek szövetszerkezetét is a megszilárdulási körülmények és az összetétel befolyásolják. [2] A hipoeutektikus Al-Si ötvözetben az eutektikumba ágyazott alumínium dendritok (α -Al) szerkezetét a 2. ábra mutatja. A hipoeutektikus Al-Si ötvözetekben a primer alumínium dendritesen szilárdul meg és



2. ábra A hipoeutektikus Al-Si ötvözet szövetszerkezete [5]

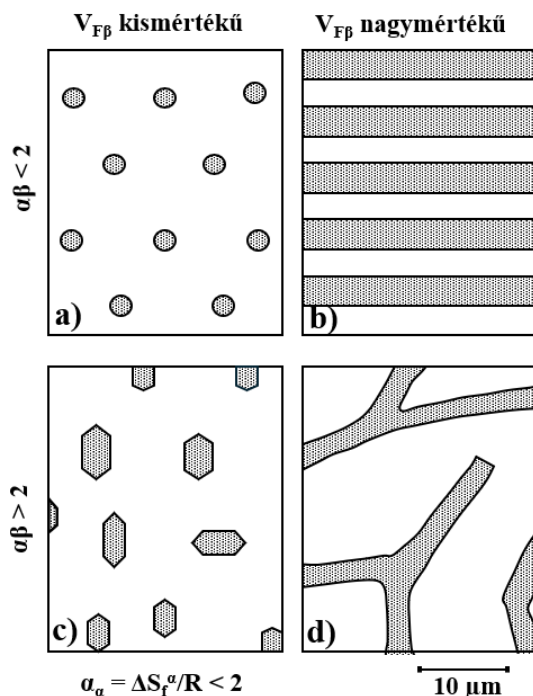
<100> irányban növekszik. A hűlési sebesség szabályozza a szekunder dendritág távolságát (SDAS), a másodlagos fázisok méretét és eloszlását. Ahogy az SDAS kisebb lesz, a porozitás és a másodlagos fázis finomabban és egyenletesebben oszlanak el. A szövetszerkezet ezen finomítása a szilárdsági tulajdonságok lényeges növekedését eredményezi. [5] Az eutektikum kristályosodása is csíráképződéssel és növekedéssel megy végbe. A csíráképződés az eutektikus hőmérséklet (577 °C) alatt kezdődik el. Az eutektikum két fázisa az α -Al és a Si. A két fázis közül az egyik túlhűlésre kevésbé hajlamos, korábban jelenik meg az olvadékban. A vezető fázis megjelenését követi a második fázis megjelenése az első fázison. A kristályosodás során létrejövő eutektikum szerkezetét a fázisok csíráképződése és a határfelületi energiák viszonya határozza meg. [7]

Az eutektikus struktúrák legszélesebb körben elfogadott osztályozását először Scheil javasolta [8], majd később Jackson és munkatársai módosították. Az eutektikus szerkezetek osztályozhatók a komponensek képződési entrópiája szerint, ami az olvadásponton a folyékony és a szilárd fázis entrópia különbsége. Jackson és munkatársai bevezettek egy paramétert az olvadás entrópiájának magyarázatára, amelyet az (1)-es egyenlettel írtak le: [4], [8]

$$\alpha = \xi \left(\frac{\Delta S_F}{R} \right) \quad (1) [8]$$

Ahol: α - olvadási entrópia (Jackson-tényező), $(\Delta S_F/R)$ - a fúzió dimenzió nélküli entrópiája, ξ - egy orientációs tényező, amelyet a kristály szilárd/folyékony határfelületén lévő növekedési egységhez tartozó legközelebbi szomszédok számának arányaként határoznak meg

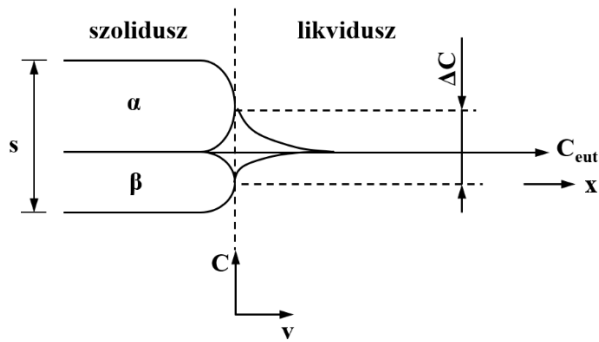
E faktor szerint a kristályfelület érdesedő átmenetéhez kapcsolódóan, ha az $\alpha > 2$ (nagymértékű képződési entrópia), akkor a fázisok fazettáltan nőnek atomosan sík határfelülettel (*A határfelületi atomok elrendezése nagyon szabályos és alacsony határfelületi energia jellemzi.*), míg az $\alpha < 2$ (kismértékű fúziós entrópia), akkor a fázisok izotróp módon nőnek, fazetták nélkül és atomosan durva határfelülettel (*Az atomok elrendezése egyenetlen és a határfelület magas energiaszintű.*) Ez alapján az eutektikus szerkezetek morfológiailag reguláris (szabályos) és irreguláris (szabálytalan) csoportokra oszthatók. A reguláris eutektikum két nem fazettált fázisból alakul ki, alacsony entrópia változással. Az eutektikum morfológiája ebben az esetben lamellás vagy rostos. Az irreguláris eutektikum esetén a fázisok közül legalább egy fazettált fázisból áll, magas fúziós entrópiával és a másik fázis lehet fazettált, vagy nem fazettált. Az eutektikumra jellemző a szálaz vagy a szabálytalan elágazó morfológia. Továbbá megkülönböztetnek még elfajult eutektikumot, amikor a szilícium elágazó, durva, töredezett, szögletes kristályokként jelenik meg. [9] Számos ötvözet, például az Al-Si ötvözetek is irreguláris eutektikummal kristályosodnak. A kialakuló irreguláris szerkezetek skálája széles, amit nagymértékben az atomosan sík fázis térfogat hányada (V_F) befolyásol. [4];[8];[10] További, finomabb osztályozás végezhető, ha az



3. ábra Az eutektikus struktúrák sematikus ábrái a Jackson-tényező (α) és a térfogat százalék (V_F) alapján: (a) rúdszerű, (b) lemezes, (c) szálaz, (d) elágazó lemezes [2]

oldott fázis térfogat hányadát (V_F) vesszük figyelembe. Ha egy reguláris eutektikumban a második fázis térfogat hányada kisebb, mint 30%, a szerkezet rúdszerű lesz, amikor a térfogat hányada ennél magasabb, akkor lemezes szerkezet alakul ki. Irreguláris eutektikumok esetén, ha a $V_F < 30\%$, a fazettált fázis szálaz, vagy rostos morfológiával nő, míg $V_F > 30\%$ esetén általában elágazó, lemezes szerkezet van jelen. A **3. ábrán** a Jackson-tényezőt (α) és a térfogat hányadot figyelembe vevő osztályozás látható. [4];[8]

A gyakorlatban a kristályosodás túlhűléssel megy végbe, a lemezek vastagsága nem lehet végtelen nagy. A túlhűlés a hűtési sebességtől, az olvadáskan lévő ötvözőelemtől és koncentrációjától függ.



4. ábra A koncentrációeloszlás az eutektikum kristályosodásakor [11]

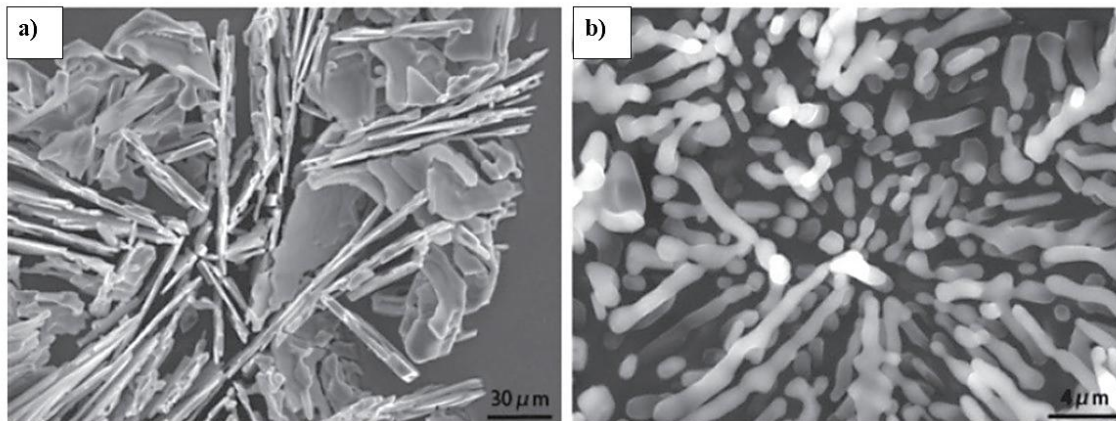
Jól ismert, hogy a túlhűlés növekszik a hűtési sebesség és az ötvözőelem koncentrációjának növekedésével. [12] A kristályosodási front közvetlen környezetében, az olvadékfázisban koncentrációkülönbség alakul ki. A 4. ábra a B atomok koncentrációjának változását mutatja az olvadékban a kristályosodási front előtt. Az α fázis előtt B-ben dúsabb, a β fázis előtt B-ben szegényebb az olvadék az eutektikus koncentrációnál. Az eutektikum lamelláinak növekedését akadályozza az eutektikus koncentrációtól az olvadékban jelentkező eltérés. Amilyen mértékben ez a

koncentrációkülönbség kiegyenlítődik, olyan mértékben tud az eutektikum növekedni. [11]

2.2. Az eutektikus szilícium fázis kristályosodása

Mivel a szilícium kovalens kötésű, ezért az Al-Si rendszerben hajlamos lapos, anizotróp morfológiájú kristályokká növekedni. A kovalens kötésű szilícium fázis kialakulását jelentősen nagyobb kristályosodási energiagát korlátozza, ezért a szilícium kristályosodásához nagyobb túlhűlés szükséges, mint az izotróp fémek szerkezetű alumínium esetében.

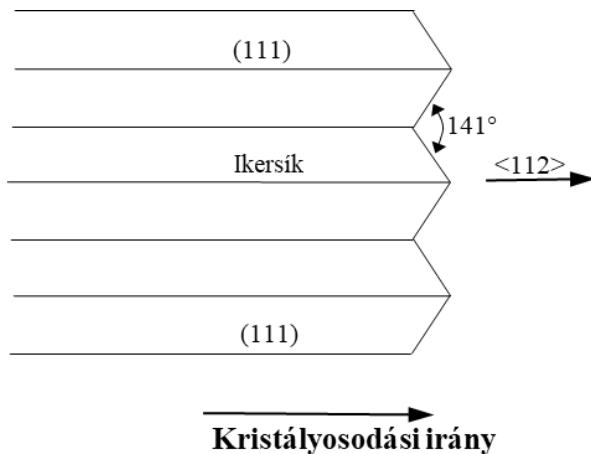
Az 5. ábra pásztázó elektronmikroszkopos felvételein látható Al-7%Si ötvözet esetén az eutektikum szilíciumának morfológiája módosítatlan (lemezes) és módosított (rostos) esetben. [13] A lemezes szilícium szerkezet vékony, tűszerű lapokból áll. A rostos szilícium morfológia a finom, rövid, szerteágazó „rostok” formájában jelenik meg. A szakirodalomban ismert még a lamellás szilícium morfológia, amelyre a táblás, több irányba kiterjedő, nagyobb méretű lamellák a jellemzőek. [14]



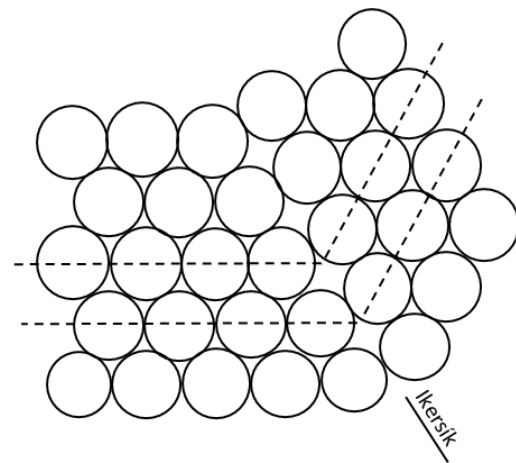
5. ábra Eutektikum szilíciumának morfológiája Al-7%Si ötvözet esetén: (a) módosítatlan (lemezes morfológia) és (b) módosított (rostos morfológia) [13]

A szilícium olyan kristályokat képez a megszilárdulás során, melyek meghatározott kristálytani felülethez kötődtek, és általában csak egy adott kristálytani irányba tudnak nőni. A módosítatlan szilícium kristály növekedésének sematikus ábrája a 6. ábrán tekinthető meg. Ez a kristály csak $\langle 112 \rangle$ irányba képes könnyedén nőni, és a szilícium kristályszerkezetét is figyelembe véve megállapítható, hogy a nagy lapos kristály felületek az (111) síkhoz tartoznak. A szilíciumban az ikreksíkok az (111) síkon könnyedén kialakulnak, és ennek hatására 141° -os öngerjesztő üregek/bemetszések keletkeznek a szilárd-olvadék határfelületen. Ezek a kristálytani hibák akkor keletkeznek, amikor atomcsoportok

egyszerre változtatnak pozíciót a kristályszerkezet valamely felületén, az ún. ikersíkon. A **7. ábra** mutatja az ikerkristályok sematikus ábráját.

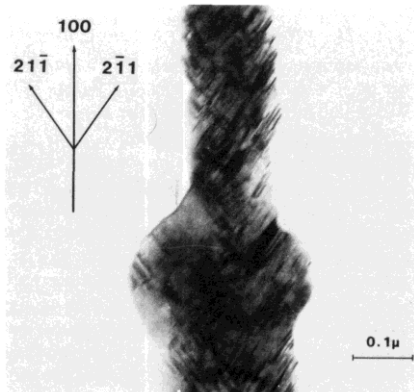


6. ábra A módosítatlan szilícium kristály növekedésének sematikus ábrája [15]

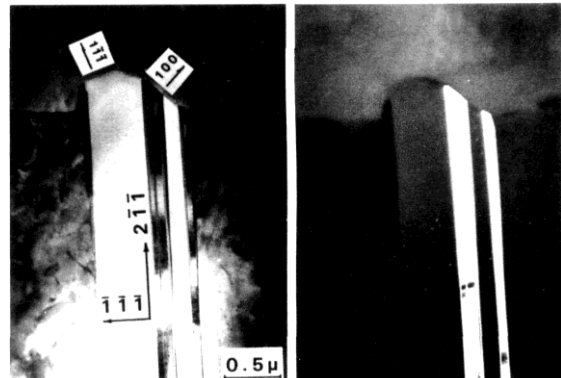


7. ábra Szilícium kristály egyetlen ikersíkkal [15]

A módosítatlan állapot nem segíti elő a szilícium kristályok elágazását, ezért lemezes morfológiájú szilícium található a szövetszerkezetben. Szintén nyilvánvaló, hogy a módosított, rostos szilícium morfológiának valamilyen más módon kell kialakulnia, mely során szabadon és könnyedén elágazhatnak a kristályok. A különbség a módosítatlan és a módosított szilícium kristályokban található ikersíkok számában rejlik. [15] A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok kimutatták, hogy a módosított szilícium szálakban található ikersíkok száma nagyságrendekkel nagyobb (**8. ábra**), mint a módosítatlan szilícium lemezekben, és hogy a szálak felülete mikrofazettált és érdes a számtalan ikersík metszéspontja következtében. A szilícium szálak kristálytanilag nem tökéletesek, és minden felületi tökéletlenség újabb elágazási felületet képez. A **9. ábra** TEM felvételén tús szilícium látható, nagyon alacsony ikersík sűrűséggel.

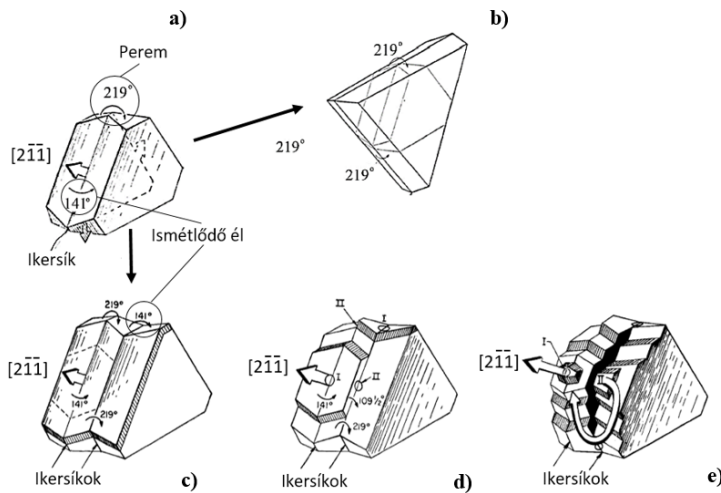


8. ábra TEM felvétel a nátriummal módosított szilícium kristályról nagyon magas ikersűrűséggel, és a szennyeződések hatására kialakult nagyon durva felülettel [16]



9. ábra TEM felvétel tús szilíciumról, nagyon alacsony ikersűrűséggel [16]

Az ikersíkok sűrűsége közötti jelentős különbséget a módosító elem hozzáadása okozza. Ez a jelenség a szennyeződés hatására bekövetkező ikersík képződés, mely alátámasztható a megfigyelésekkel, miszerint a módosítók a szilíciumhoz kapcsolódva és nem az alumínium fázisban koncentrálnak. A szilícium kristályok növekedési mechanizmusaként a két legelfogadottabb elmélet a következő:

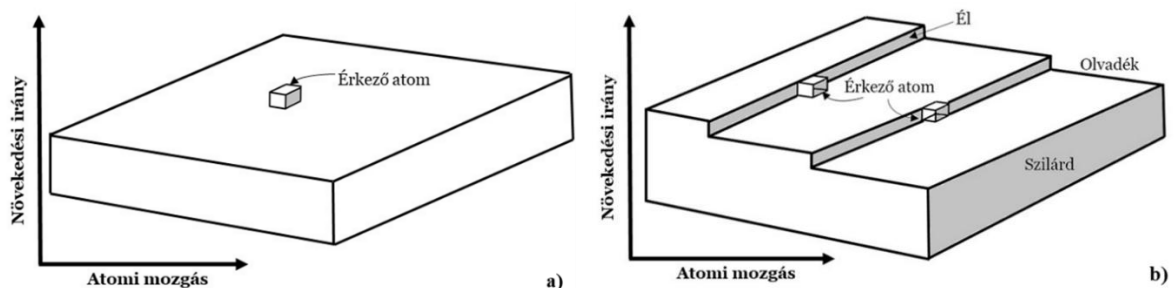


10. ábra Ikersíkú növekedés ismétlődő éllel: (a) kristály egyetlen ikersíkkal, (b) ikersík bezáródása a peremképződés következtében, (c) kristály két ikersíkkal, (d) további ismétlődő élek képződése (I és II), (e) kristály növekedése az ismétlődő éleknek köszönhetően [5]

síklapok határolnak a növekedési határfelületeken. A határoló síkok közötti külső szögek 141° és 219° . Egy ismétlődő élt alkotnak a 141° -os külső szöget bezáró határoló síkok, míg a 219° -os külső szöget bezáró síkok egy peremet hoznak létre. Az ismétlődő élek kedvezőbb helyek a csíranövekedés szempontjából, mint a peremek, mert az ismétlődő élhez kapcsolódó atom kedvezőbb kötással rendelkezik. Az ismétlődő él jelenléte gyors növekedéshez vezet $[211]$ irányban, viszont ez a gyors növekedés megáll, amikor egy háromszög alapú szilárd test keletkezik, amit kizárólag peremek vesznek körbe (10. ábra (b)). Abban az esetben, amikor a szilícium kristály egy helyett két ikersíkkal rendelkezik (10. ábra (c)), akkor annak hat ismétlődő éle lesz a $[211]$ irányban. További ismétlődő élek kialakulását eredményezi az éleken bekövetkező növekedés (10. ábra (d)), ezáltal az újonnan képződött ismétlődő élek feloldják a csíranövekedési blokádot. A 10. ábra (e) része egy egyidejűleg növekvő, több fokozattal rendelkező szilícium kristályt mutat be, amit az ismétlődő éllel történő növekedés vált ki. [5];[18];[19]

II. Réteges növekedési mechanizmus (Layer Growth Mechanism)

A szilícium kristályosodása olyan atomok hozzáadásával valósul meg, melyek lépcsőket formálnak a szilárd-olvadék határfelületen (11. ábra). Ezek a lépcsők az ikersíkoktól kezdődnek és mivel az ikersíkok mindig keresztezik a szilárduló határfelületet, ez folyamatosan biztosítja a növekedéshez szükséges felületet, ahol a szilícium szilárdulása megtörténhet. [5];[15];[19]



11. ábra Réteges növekedési mechanizmus: (a) egyetlen atom hozzáadása egy lapos határfelülethez négyeszeresére növeli a „megszakadt kötéseket” számát, (b) egy lépcsőhöz hozzáadva csak kétszeresére nő a megszakadt kötések száma, míg az élhez való hozzáadásnál nincs növekedés [20]

I. Ikersíkú növekedés ismétlődő éllel (TPRE - Twin Plane Re-entrant Edge) mechanizmus

A TPRE elméletet 1960-ban Wagner [4];[17], Hamilton és Seindensticker [5];[18] vezette be a túlűtött olvadékkal érintkező atomosan sík germánium kristályok növekedése esetén, majd ezt terjesztették ki a szilíciumra vonatkozóan is.

A nyolc síklap által határolt oktaéderre alapszik a szilícium egyensúlyi viselkedése. Egy kettős szilícium kristályt mutat a 10. ábra, amelyet $\{111\}$

A nagy olvadási entrópiájú anyagok előszeretettel alkotnak atomosan sima, szorosan egymásra épülő felületeket. Ennél a típusnál a minimális szabad energia a minimális belső energiának is megfelel. Ha egyetlen atom elhagyja az olvadékot és hozzátapad a sík szilárd felülethez (**11. ábra (a)**), akkor látható, hogy a határfelülethez tartozó megszakadt kötések száma, azaz a határfelületi energia megnő. Ezért kicsi a valószínűsége annak, hogy az atom a szilárd anyaghoz kötődik, így feltehetően visszaugrik az olvadékba. Ha azonban a határfelület ún. lépcsőket tartalmaz (**11. ábra (b)**), akkor az atomok sokkal alacsonyabb határfelületi energianövekedéssel tudnak csatlakozni a peremekhez. Ha a határfelület réteges, akkor az olvadék atomjai csatlakozhatnak a szilárd anyaghoz anélkül, hogy a megszakadt kötések száma növekedne, és a határfelületi energia változatlan marad. Következésképpen annak a valószínűsége, hogy egy atom kötődik a szilárd anyaghoz ezekben a pozíciókban, sokkal nagyobb, mint annak, ha egy atom csatlakozik egy sima határfelülethez.

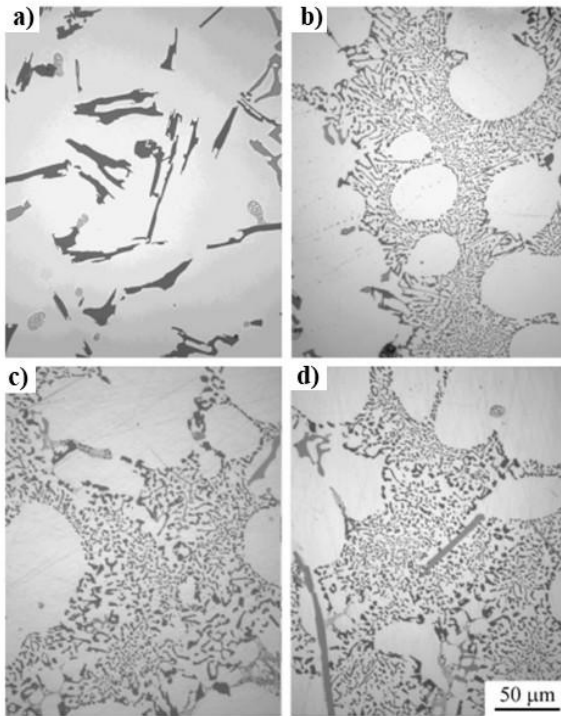
A sima szilárd/folyékony felületek ezért várhatóan előrehaladnak a lépcsők oldalirányú növekedésével. Mivel az élek és a lépcsők a felület nem egyensúlyi jellemzői, a növekedés nagymértékben függ attól, hogy az éleket és a lépcsőket hogyan lehet kialakítani. Úgy gondolják, hogy ezt alapvetően három különböző módon lehet elérni: ismételt felületi csíráképződéssel, spirális növekedéssel és ikerhatárokkal. [20]

2.3. Az eutektikum szilíciumának módosítása

Abban az esetben, ha az Al-Si ötvözetek eutektikumának kristályosodásakor lemezes szilícium válik ki, akkor véletlenszerűen kisebb-nagyobb kolóniákba összeállva megnehezíthetik az olvadéknak az öntvény anyaghiányos helyeire jutását, azaz mikro fogyási üregek képződhetnek. Az alakos öntvények gyártásakor a legnagyobb mennyiségben feldolgozott hipoeutektikus és eutektikus összetételű alumínium-szilícium ötvözetek olvadék állapotban történő kémiai módosításának az a célja, hogy a kristályosodás kezdeti szakaszában visszaszorítsa a nagyméretű szilícium lemezek kristályosodását. Az Al-Si ötvözetek esetén Pacz Aladár [21] volt az, aki 1921-ben bemutatta az Al-Si ötvözetek olvadék állapotban történő kezelését nátrium-fluorid (NaF) használatával, ami később az Al-Si ötvözetek eutektikus szerkezetének szabványos módosító módszere lett. A szabadalmi bejelentését követően kezdődtek meg azok a vizsgálatok, amelyek során meghatározták, hogy a különféle elemek miként hatnak az alumínium-szilícium ötvözetek eutektikum kristályosodásakor kiváló szilícium morfológiájára. Több elemről is kiderült, hogy képesek poligonális finomszemcsés, módosított eutektikus szilíciumot létrehozni. Ilyenek a nátrium, a stroncium, a kalcium, a kálium, a cérium, a rubídium, a bárium, a lantán és az itterbium. Finomabb lemezes szilícium jön létre az antimon, az arzén, a szelén vagy a kadmium hatására. Az egyes elemek mennyisége némileg függ az ötvözet összetételétől, a magasabb szilícium tartalmú ötvözet nagyobb mennyiségű módosító anyagot igényel. Napjainkban a hipoeutektikus és eutektikus szilícium fázis morfológiájának módosítása érdekében nátriumot, stronciumot, vagy antimont adagolnak az olvadékba. A hipereutektikus ötvözetek esetében a módosításra foszfort alkalmaznak. [22];[23] A kémiai módosító elemek hatékonysága függ a megszilárdulás sebességétől, mindkét jellemző elősegíti a módosítást és finomabb szerkezetet eredményez. [15]

A **12. ábrán** látható, hogy módosítatlan, 70 ppm, 110 ppm, 500 ppm stronciummal módosított A319-es (Al-7%Si-3%Cu-0,2%Mg) ötvözet esetén az eutektikum szilíciuma milyen morfológiával kristályosodott.

A szakirodalom alapján a legelfogadottabb elméletek a módosítási folyamatot a szilícium korlátozott növekedésének eredményeként magyarázzák az olvadékban jelenlévő módosító (szennyező) atomok miatt. Az ilyen típusú elméleteken belül azonban különböző elképzelések vannak arról, hogy a módosító atomok hogyan befolyásolják a szilícium növekedését. Az 1940-es évektől több elmélet is napvilágot látott, melyek a módosítást azzal magyarázták, hogy a módosító atomok az olvadékban gátolják a szilícium növekedését. [24]



12. ábra A319-es (Al-7%Si-3%Cu-0,2%Mg) ötvözet eutektikumának kristályosodásakor kiváló szilícium morfológiák (a) módosítatlan, (b) 70 ppm Sr, (c) 110 ppm Sr, (d) 500 ppm Sr esetén [25]

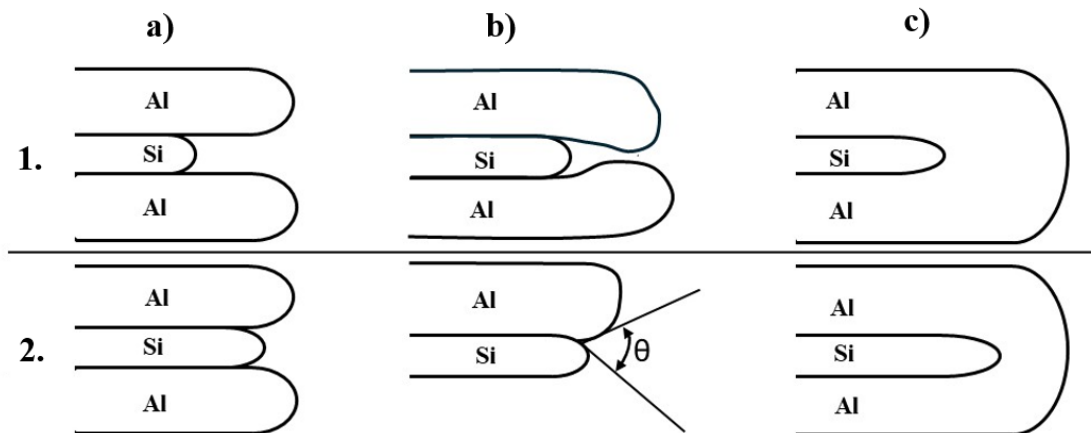
Azonban különbözőképp gondolkodtak arról, hogy a módosítók pontosan milyen hatással vannak a szilícium növekedésére. A felületi energia változása, a szilícium diffúziós sebességének csökkenése, a TPPE mechanizmussal létrejövő ismétlődő élek növekedésének korlátozása vagy a lépcsőzetes növekedés is a lehetséges megoldások között volt.

I. Felületi energia elmélet

Ez az egyik legelfogadottabb elmélet, amely szerint a kristályosodási felület növekedésének sebessége függ a hővezetőképesség (az olvadék-szilárd határfelületen) és a kristályosodás során keletkező látens hő kapcsolatától. A tiszta alumínium és a szilícium hővezetőképessége 205 W/(mK) és 83 W/(mK), valamint a látens hőjük 396 J/g és 1411 J/g. Mivel a tiszta alumínium és a szilícium hővezetőképességének nagysága és a látens hőjük nagysága közötti

különbség nagy, az alumínium hamarabb fog megszilárdulni, mint a szilícium, mint ahogy azt a 13. ábra (1.a) és (2.a) része is mutatja. Ahogy nő a hűtés sebessége, az alumínium növekedése felül múlja a szilíciumét, és magába zárja azt, ahogy az a 13. ábra (1.b) és (1.c) részén látható. E szerint az elmélet szerint a nagy hűtési sebességeknél ez lehet a magyarázata a módosított eutektikum kialakulásának. [5]

A módosító elemekkel történő kezeléskor lecsökken a felületi energia az Al-Si szilárd határfelületen, minek hatására a kémiai módosító anyag megnöveli a felületi θ szöget (13. ábra (2.b)). Ezáltal elfojtja a Si kristály növekedését, így az eutektikus szerkezet módosítását és túlhűlését okozza. [6]



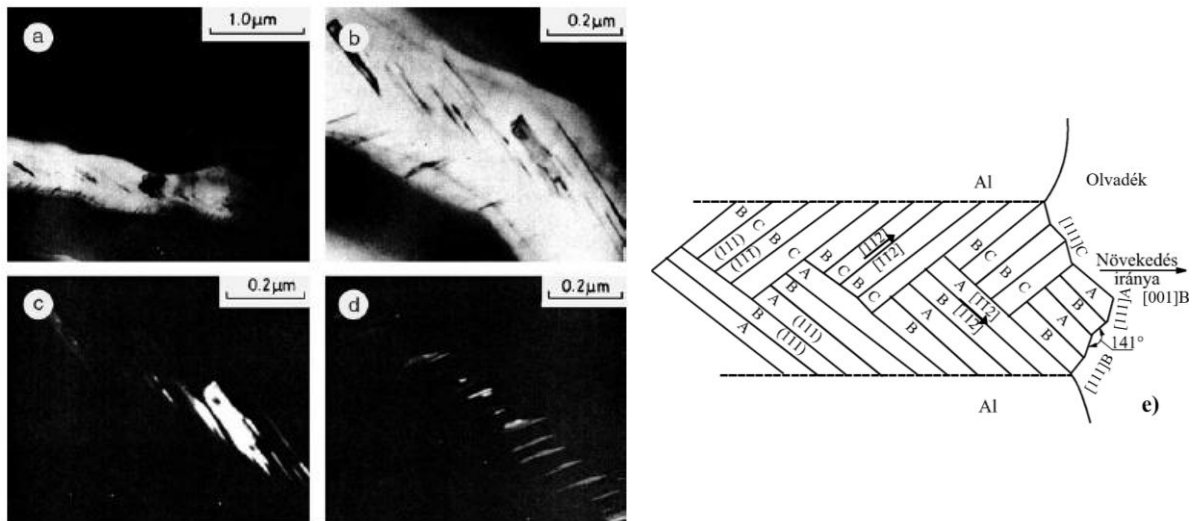
13. ábra Eutektikum kristályosodása módosítatlan, (1.sor a-c) kokillában hűtött és (2. sor a-c) nátriummal módosított Al-Si ötvözet esetén [5];[6]

II. Határfelület növekedésének korlátozásáról szóló elméletek

Ezek az elméletek úgy magyarázzák a kémiai módosítást, hogy a szennyező atomok (Na, Sr, Sb, stb.) korlátozzák a szilícium növekedési helyeit, ahogy a határfelület előrehalad. Az elméletek, melyek szerint a szilícium határfelületi növekedésének korlátozása miatt csökken a szilícium növekedési sebessége két gondolatmenetre oszthatóak fel. A kutatók egy része azt feltételezi, hogy az ismétlődő éleket korlátozó módosító atomok a TPPE mechanizmus által leállítják a növekedést, a másik része szerint a határfelület növekedésének gátlása a növekvő szilícium rétegek korlátozásával alakul ki. [26]

II. a. TPPE mechanizmussal létrejövő ismétlődő élek növekedésének korlátozása

A részletes, szennyezők által módosított szilícium morfológiai tanulmányok rávilágítottak a szálak növekedési mechanizmusára. [27] A **14. ábrán** látható a módosított szálakon lévő ikersíkok nyoma. A **14. ábra (a,b)** része a világos, míg a **(c, d)** része ugyanazon szálak sötét látóterű képeit mutatja.



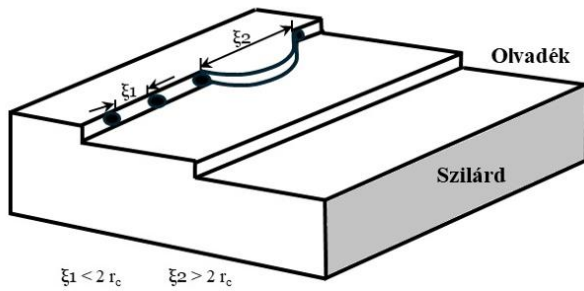
14. ábra Módosított szilícium szál növesztése Al–14%Si–0,18%Sr ötvözetben ($v = 330 \text{ m/s}$ és $G = 50 \text{ °C/cm}$).

TEM felvételek: (a,b) világos látóterű képek, (c-d) sötét látóterű képek. (e) Sematikus ábra az ikersíkok növekedési irányairól módosított szilícium szálban. [6];[26]

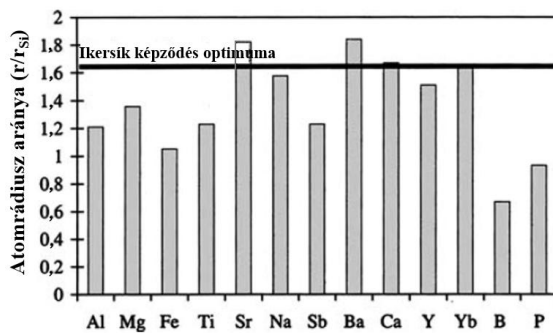
A szilícium cikk-cakk alakban nő. A szálakból nyert elektrondiffrakciós mintázatok megmutatják a növekedési mechanizmust, amelyet sematikusan a **14. ábra (e)** része mutat. Az AB ikersíkok az ábra bal alsó sarkában lehetőséget biztosítanak az oldalágak kialakulására, BC ikersíkok formájában. További növekedés lehetséges újabb AB ikersíkok létrejöttével a C-vel jelölt felületen. Ez a többszörös ikersík képződési folyamat megismétli önmagát, és létrehozza a teljes szálakat. A megfigyelésből, hogy minden szál $[112]$ irányban nő a szennyezőkkel módosított szilícium szálakban, azt feltételezték, hogy a növekedés a módosított szálakban is TPPE mechanizmussal megy végbe. A módosító anyagok viszont gátolják az ismétlődő élek növekedését, azaz feltételezhetően a TPPE növekedési mechanizmust akadályozzák. A szennyező atomok általi akadályozás miatt a szál más irányba kezd nőni, aminek következtében kialakul a szilícium korall típusú morfológiája. A TPPE korlátozásának elmélete nem tudja pontosan megjósolni, hogy hol alakulnak ki az ismétlődő élek és milyen tulajdonságok határozzák meg, hogy egy elem módosítja-e a szövetet. [27];[28]

II. b. Szennyezők által gerjesztett ikersík képződés (IIT- Impurity Induced Twinning)

A szennyezők módosító hatását Shu-zu-lu és Hellawell [16] azzal magyarázták, hogy a módosítók, mint a nátrium vagy a stroncium, korlátozó szerepet játszanak az atomi rétegek növekedése során. A szennyezők feltételezhetően a lépcsős, vagy csomóponti felületre adszorbeálódnak, így akadályozva meg újabb atomok, vagy molekulák kristályhoz való csatlakozását, ahogy az a **15. ábrán** is látható.



15. ábra A szilárd/folyadék határfelületen a rétegnövekedési mechanizmus által növekvő Si kristály lépéseit rögzítő szennyező atomok sematikus képe [27]



16. ábra Relatív atomrádiuszok a szilícium atomrádiusának függvényében különböző ötvözőelemek esetén [30];[31]

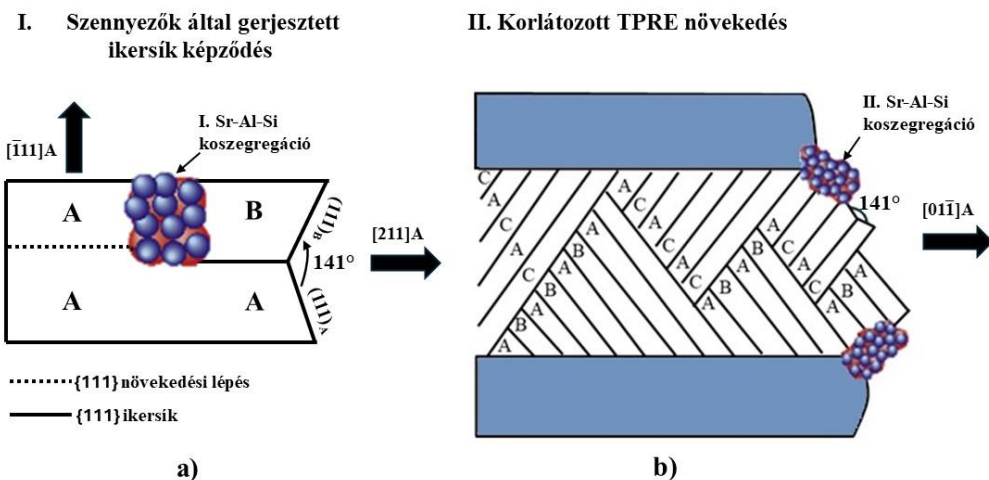
Ezen túlmenően ezek a szennyező atomok ikersík képződést válthatnak ki azáltal, hogy megváltoztatják az atomi rétegek egymásra épülő sorrendjét, hogy a szennyezők körül növekedjenek. Ez alapján a szerzők kiszámolták a szennyező (r_i) és a szilícium (r_{Si}) atom sugarának arányát, ami hatására a határfelületen kialakulnak az ikersíkok, ami $r_i/r_{Si} = 1,6457$, lapközepes köbös térrácsot feltételezve. [27];[29]

A 16. ábra a relatív atomrádiuszokat tünteti fel a szilícium atomrádiusának függvényében több ötvözőelem esetén. [31] A szakirodalom szerint a kristálytani tényezőkkel együtt továbbiak is meghatározóak, mint például az oldódás mértéke, az olvadék gőznyomása és stabilitása. Ezek a tényezők közösen határozzák meg, melyik módosító anyagot érdemes választani. [15];[31]

Az IIT mechanizmus azonban némileg ellentmondásos, mivel vannak publikált példák, amelyek jól módosított szilícium szálat illusztrálnak nagy ikersűrűség nélkül [32];[33], ami arra utal, hogy más mechanizmusok is fontosak, például az

eutektikus szemcsék megváltozott csíráképződési gyakorisága, vagy a felületi feszültség [34].

Ennek az iparilag fontos, de eddig nem kellően megértett hatásnak a megértése érdekében Timpel és társai [35] a stroncium eloszlását transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgálták Al–10%Si–0,1%Fe ötvözet esetén 200 ppm stronciummal történő ötvöztetést követően. A kombinált vizsgálatok azt mutatták, hogy a stroncium együtt dúsul az alumíniummal és a szilíciummal az eutektikus szilícium fázisban. Kétféle típusú dúsulást találtak, amelyek a 17. ábrán láthatóak.



17. ábra Az eutektikus Si fázis {011} síkbeli vetületének ábrázolásai: (a) I. típusú és (b) II-es típusú Sr-Al-Si együttes dúsulás [35]

Az I. típusú nanométer vékonyságú rúdszerű dúsulások felelősek több ikersík kialakulásáért egy Si-kristályban, és lehetővé teszik annak növekedését különböző krisztallográfiai irányokban. A II-es típusú dúsulások kiterjedtebb struktúrákként jönnek létre, korlátozzák a Si-kristály növekedését és szabályozzák annak elágazását. Az eredményeik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy nem a geometriai mérettényező, hanem sokkal inkább a dúsulások kémiai összetétele játszik szerepet. Az a tény, hogy a stronciumról kiderült, hogy az alumíniummal és a szilícium főkomponenssel együtt dúsul a nm-es skálán, azt jelzi, hogy mindezen elemek kombinációja új ikersíkok keletkezését segíti elő, nem pedig egyedi módosító atomok létrejöttét, amint azt korábban feltételezték. [16];[35]

2.4. ICP-OES és GD-OES elemanalitikai módszerek alkalmazása szilárd próbákon

A stroncium és az antimon ppm mennyiségben történő meghatározása az alumínium ötvözetekben a hagyományosnak mondható emissziós spektrometriás módszerekkel (OES - Optikai emissziós spektrometria, vagy XRF - Röntgen fluoreszcencia spektrometria) némi nehézséget okozhat, mivel a kalibráláshoz, mind a korrekciókhoz tanúsított referenciaanyagokat (CRM - Certified Reference Materials [36]) kell alkalmazni, azonban sok esetben nem állnak rendelkezésre a laboratóriumok számára megfelelő etalonok. Ilyen esetekben hasznosnak bizonyulhatnak azon műszeres módszerek, amelyek a minta feloldásával történő nedves kémiai mintaelőkészítési módszereket alkalmaznak, gyakran alkalmazzák őket. Ilyen elemanalitikai módszer az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriai eljárás (ICP-OES). Megfelelő módszerrel bármilyen szilárd minta oldatba vihető. Folyékony minták esetén a kalibrálás és a mátrix hatások korrekciója könnyebben elvégezhető, mivel számos többelemű oldat áll rendelkezésre, így sem a kalibrálás, sem a korrekció nem jelent problémát folyékony fázisban. [37];[38]

A 90-es években az ív-, illetve szikragerjesztéssel üzemelő készülékeknek egy új alternatíváját kezdték el kutatni és a plazmagerjesztésű (ködfénykisüléses) optikai emissziós spektrometria (GD-OES) hatékony eszköznél bizonyult a szilárd anyagok felületén lévő elemek gyors elemzéséhez [39]. Az említett módszerekkel összehasonlítva előnyösnek tekinthető az egyszerűbb színekép (kevesebb színeképvonal), valamint a kisebb mértékű alapanyag-, illetve mátrix hatás. Ennél a módszernél az atomok egy külön folyamat, a katódporlasztás segítségével kerülnek a gerjesztési térbe, és elválják egymástól a „mintabevitel” és a gerjesztés. Az ív-, illetve szikragerjesztés esetén azonban mind a párolgási folyamat, mind pedig a gerjesztett állapotok kialakulása a termikus energia segítségével történik, ezért a két folyamat nagymértékben függ a rendelkezésre álló termikus energia eloszlásától. Az ICP-OES módszertől pedig abban különbözik, hogy a plazma nem gáz melegítésével jön létre, hanem az elektromos mező indukálja. [40]

Összefoglalva három elterjedt módszer létezik a minta gerjesztésére az optikai emisszió előállításához. Az első a nagy elektromos feszültség alkalmazása a mintán keresztül, amely szikrakisülésben (ív/szikra) melegíti a mintát. A második a szilárd minta oldása, és az oldat „elégetése” argonplazmában (ICP). A harmadik, amikor a ködfénykisülés (GD) ionizált argon atomokkal porlasztja a minta felületét, és gerjeszti a porlasztott felületi atomokat az argon plazmában. [39] Munkám során az ICP-OES és GD-OES elemanalitikai módszereket alkalmaztam a vizsgált ötvözetem összetételének vizsgálata céljából.

2.4.1. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-OES)

Az ICP-OES széles körben elterjedt módszer különböző anyagtipusok elemi analízisére előnyös tulajdonságai miatt. Ez a módszer elsősorban folyékony halmazállapotú minták elemzésére szolgál, azonban léteznek kiegészítő berendezések, melyek segítségével fémekből/ötvözetekből szikrakisülés segítségével aeroszoloikat hozunk létre és a plazmába bevezetve történik az elemzés. Az induktív

csatolású plazma gerjesztés során a plazma egy plazmagömbben alakul ki, plazmagázként leggyakrabban argont alkalmaznak. A plazma hőmérséklete az ívgerjesztésre és a szikragerjesztésre jellemző érték közé esik. Ezt tükrözi a nyerhető színek is, vonalban gazdag, az ívgerjesztéshez viszonyítva több, a szikrához képest kevesebb az ionvonalak száma. Fontos sajátosság, hogy a nagyenergiájú, rövidhullámhosszú (vákuum UV) vonalak már kielégítő intenzitással jellemezhetők. [40] A porlasztás során az elemezendő oldatokat apró cseppekké diszpergálják. A különböző porlasztók közötti különbség részben a kis folyadékcspepeket eredményező eltérő folyamatokban és a porlasztási hatékonyságban rejlik. Ezek a hatások eltérőek lehetnek a különböző porlasztók alkalmazásakor, miközben mind radiálisan, mind axiálisan nézett plazma esetén jelentkeznek. A spektrális interferenciák erősebbek és gyakoribbak, ha axiálisan nézett ICP forrást használnak. [38]

Az elemközi- és mátrix hatásokat illetően az ICP-OES azzal a sajátossággal rendelkezik, hogy a magas plazmahőmérséklet miatt minden vegyület atomjaira bomlik, az atomizálás az ICP-OES plazmában gyakorlatilag teljes, ez minimalizálja az elemközi és mátrix hatásokat. A tiszta kémiai zavaró hatás az ICP-OES-ben rendkívül ritka, általában inkább csak a mintabevitelhez kapcsolódó fizikai zavaróhatásokkal kell számolni. [40]

A készülék kialakításától függően akár 75 - 80 elem is meghatározható. Az ún. fix csatornás szimultán rendszerek kivételével a minőségi elemzés elvégezhető megfelelően kiválasztott színeképvonalakon történő méréssel. A kalibráció során alkalmazandó általános megfontolások között itt is a minták és a kalibráló etalon oldatok közötti minél kisebb eltérés (alkalmazott vegyszerek, mátrix, főkomponensek) a legfontosabb. Megfelelő anyagú és tisztaságú edényzet alkalmazásával elkerülhetjük az oldatok elszennyeződését, hiteles értékének ismeretlen mértékű megváltozását.

Általános tapasztalat, hogy töményebb oldatok és nagyobb koncentrációban jelenlévő komponensek (például különféle fémötvözetek főalkotói) meghatározásánál növelhetjük a meghatározás pontosságát, ha szintetikus oldatok helyett a vizsgálandó ötvözet etalonjaiból, -a mintával egyező módon készített-oldatokkal kalibrálunk. Olyan esetben, amikor a pontosságot illetően különösen szigorú követelményeknek kell eleget tenni, akkor jól használható az ún. típus-standard kalibráció. A típus-standard kalibrációnál a vizsgálandó mintával azonos módon előkészítünk 2 db, a mérendő alkotó várható koncentrációjától egy kicsit nagyobb, illetve kisebb koncentrációban tartalmazó etalont. Mivel a koncentrációkülönbség kicsi, lineáris kapcsolatot tételezhetünk fel közöttük és a mért jel között. [40] A magasabb szilíciumtartalmú ötvözetek sem sósavban (HCl), sem sósav és salétromsav (HNO₃) keverékében nem oldódnak. Ilyen esetekben az egyik módszer szerint a minta feloldása hidrogén-fluorid (HF) és salétromsav (HNO₃) keverékében egy zárt teflon pohárban, a másik pedig a minta nátrium-hidroxidban (NaOH) történő oldatba vitele, majd az oldat sósav (HCl) és salétromsav (HNO₃) hozzáadásával történő megsavanyítása. Az alumínium és a szilícium feloldódhat az alkálikus közegben, míg a savak oldatba viszik a NaOH-ban oldhatatlan komponenseket. Annak érdekében, hogy az elemezni kívánt oldatok sókoncentrációját viszonylag alacsonyan tartsák, az elkészítéshez felhasznált minta tömege jellemzően 0,1 – 0,2 g szokott lenni. [37];[41]

Az oldatba vitellel kapcsolatos előnyök és hátrányok

Az előnyök közül a legfontosabb talán az inhomogenitásokra való érzéketlenség. A legtöbb esetben mód van arra, hogy a vizsgálandó tétel több pontjáról vegyünk ki mintát, illetve az egy helyről kivett minta mennyisége is elég nagy lehet ahhoz, hogy megfelelő mintavételi eljárással jó átlagmintát készíthessünk. Ezen túlmenően az oldatba vitel során gramm nagyságrendnyi tömegű anyag feloldása történik meg, az eredményül kapott oldat homogén lesz. Ezek együttesen azt eredményezik, hogy az analitikai információ az anyag nagyobb mennyiségéhez köthető, ennek pedig egyenes következménye a viszonylagos érzéketlenség az inhomogenitásokkal kapcsolatosan.

A tanúsítvánnyal ellátott hiteles anyagminta-oldatokból megfelelő összeméréssel az elemezendő anyag típusától függetlenül mindig készíthető megfelelő kalibráló oldatsorozat. Ez a legtöbb esetben

kielégítő pontosságú mérést tesz lehetővé. A kalibrációhoz használandó etalonok elérhetősége ezért egyáltalán nem okoz nehézséget. Meg kell azonban jegyezni, hogy előfordulhat olyan eset, amikor annak is van jelentősége, hogy a kalibrálandó elemek milyen formában vannak jelen a mintában és a kalibráló oldatokban. Ilyenkor megfelelő pontosságú kalibráció általában csak szilárd halmazállapotú tanúsítvánnyal ellátott hiteles anyagmintának a mintával egyező módon történő feloldásával biztosítható.

A hátrányok közül első helyen az oldatba vitelt kell megemlíteni. A feloldás gyakran hosszú időbe telhet, és fennáll a minta elszennyeződésének a veszélye, illetve az, hogy veszteség lép fel a folyamat során. Az első veszélyforrás megfelelő edényzet és megfelelő tisztaságú vegyszerek, reagensek alkalmazásával küszöbölhető ki, a második pedig megfelelő oldatba viteli módszert (zárt edényben történő oldás, stb.) igényel, és mindenképpen gondos munkát. További hátránnyként jelentkezik, hogy az oldatba vitellel járó elkerülhetetlen hígulás következtében a kimutatási képesség jelentősen romlik a megfelelő szilárd próbás módszerhez képest. [40];[42]

Az induktív-csatolt plazma spektrometriában fellépő zavaró hatások

Az ICP spektrometria egy nagyteljesítményű analitikai módszer, de ez sem mentes zavaró hatásoktól. A fellépő zavaró hatások 3 csoportja: spektrális, fizikai és kémiai zavaró hatások.

Többféle spektrális zavaró hatás létezik. Ezek közül a legismertebb és a leggyakrabban előforduló hatás a vonalátlapolás. Ennek oka, hogy a spektrométer optikai rendszerének felbontóképessége nem elégséges az elemző- és a zavaró vonal megkülönböztetéséhez, és ezért a rendszer a két vonal intenzitását részben egynek méri, és így a mérendő vonalra nagyobb intenzitásértéket kapunk a valóságosnál. Vonaltólalolás esetén lehetőség van korrekció alkalmazására.

Egy másik, gyakran előforduló jelenség az ún. sávós zavaró hatás. Ez a plazmában jelenlévő molekulák, atomcsoportok emissziójából származik. Ezek emissziója sávós jellegű. Ilyen sávós emissziót okoznak például a hidroxid gyökök, melyek vizes oldatok elemzésekor természetesen megtalálhatók a plazmában. A sávós zavaró hatás nehezen küszöbölhető ki, megfelelő vonalkiválasztással célszerű elkerülni a zavaró sávokat.

A fizikai zavaró hatások zömével a mintabevitelhez kapcsolódnak. A folyékony halmazállapotú minták bejuttatása valamilyen porlasztási eljárással történik. A cseppképződés határfoka, a képződött cseppek szemcseméret eloszlása jelentős hatást gyakorol a mérendő jelre, maguk pedig jelentős mértékben függnek a folyadék jellemzőitől, például felületi feszültségétől, viszkozitásától. Ez utóbbiak szoros összefüggésben állnak az oldatban előforduló savak és sók koncentrációjával. Általában a fizikai zavaró hatások viszonylag kismértékű eltérést okoznak.

A plazmában uralkodó magas hőmérséklet miatt a vegyületek gyakorlatilag teljesen atomjaikra bomlanak, ezért valódi kémiai zavaró hatással csak ritkán kell számolni az induktív csatolású plazma spektrometria esetében. Ilyen zavaró hatás tapasztalható, ha például vizes oldatok helyett szerves folyadékokat kell elemezni. Az észlelt hatások jelentős része ekkor is visszavezethető valamilyen fizikai, esetleg színeképi hatásra, pl. gyökök jelenlétére a plazma hidegebb zónáiban, vagy a minták sokszor a vizes oldatokhoz képest sokkal kisebb felületi feszültséggel, de nagyobb viszkozitással rendelkeznek. [40];[43]

A szakirodalomban Bánhidi O. [37] Al-Si-Cu ötvözetben a stroncium és antimon koncentrációk meghatározására mutatta be az ICP-OES elemanalitikai módszert és annak teljesítmény jellemzőit. A munka során kísérleti ötvözetből öt párhuzamos minta volt vizsgálva és lúgos oldási módszerrel (nátrium-hidroxidban (NaOH) történő oldatba vitel, majd az oldat salétromsav (HNO₃) és sósav (HCl) hozzáadásával történő megsavanyítása) lett feloldva. Az egyik minta ki lett választva és ötször lett megmérve, hogy a módszer megismételhetősége kiszámítható legyen. Az analitikai programokat korábban többelemű CRM törzsoldatból (Merck Ltd. Certipur IV.) készített mátrixillesztéses kalibrációs oldatokkal kalibrálta. Mivel a kalibrációs eljárás mindkét elem esetében lineáris kalibrációs függvényt

eredményezett, a nettó intenzitásértékek is felhasználhatóak voltak a teljesítményjellemzők kiszámításához.

A mért kimutatási határok, az ismételhetőségi és reprodukálhatósági értékek adatai egyértelműen azt mutatták, hogy nedves mintaelőkészítés esetén a mintaelőkészítési módszer tulajdonságai jelentős hatással vannak a vizsgált módszer teljesítmény jellemzőire. Az alapötvözet kémiai összetétele szükségessé tette a lúgos eljárás alkalmazását a minták oldásához. Ez meglehetősen magas sótartalmú mintaoldatokat eredményezett, aminek számos hatása volt a mérések teljesítmény jellemzőire. A kiválasztott mintaelőkészítési módszerrel kapott mintaoldatokban meghatározott detektálási határok körülbelül 5–10-szer magasabbak voltak, mint az alacsony sótartalmú vizes oldatokban mért értékek. A kimutatási teljesítmény vesztesége sokkal nagyobb volt az antimon vonalaknál, mint a stroncium vonalaknál. Másrészt a magas sókoncentráció magas háttér-emissziót is eredményezett, különösen az antimon vonalaknál, ami megnehezítette és kevésbé pontossá tette a háttérkorrekciót, és rossz jel/háttér arányt eredményezett. Az antimon vonalakat illetően megállapítható volt, hogy a 231,146 nm-es vonal részben átfedésben van egy nagy intenzitású interferáló vonallal. Ez különösen megnehezítette a háttérkorrekciót. Hasonlóképpen a 338,071 nm-es stronciumvonal spektrális interferenciától szenved. A teljesítmény jellemzők azt mutatták, hogy az antimon esetében a 206,834 nm-es vonal a legoptimálisabb. Ennek a legalacsonyabb a kimutatási határa, és az antimon vonalak közül a legjobb ismételhetőségi és reprodukálhatósági értékeket biztosítja. A stroncium esetében a két legérzékenyebb ionvonal, a 407,771 nm és a 421,552 nm a legmegfelelőbb. Az adatokból az is nyilvánvaló, hogy a mérések pontosságát befolyásolja a minta inhomogenitása. Az elemek tekintetében a mérések reprodukálhatósága az antimon vonalakon gyengébb, mint a stroncium vonalakon. Ez a tény azt is jelenti, hogy a stroncium nagyobb pontossággal határozható meg.

2.4.2. Plazmagerjesztésű (ködfény-kisüléssel) optikai emissziós spektrometria (GD-OES)

A plazmagerjesztésű (ködfény-kisüléssel) optikai emissziós spektrometria (GD-OES) segítségével, megfelelő kalibrálás mellett gyorsan és kvantitatívan meghatározható a szilárd mintában lévő elemek koncentrációja. A porlasztási sebesség kalibrálásának eredményeként nemcsak a tömbi elemi koncentrációk határozhatók meg, hanem vékonyrétegek mélységi analízise is megoldható a katódporlódás sebességének kalibrációja után (fémeknél, fémötvözeteknél ez kb. 1-5 $\mu\text{m}/\text{perc}$). [39]

A ködfény-kisülés spektroanalitikai módszerré való fejlődésében a Grimm-féle ködkisülési plazma forrás megjelenése meghatározó volt, ma is ezt alkalmazzák a legelterjedtebben. [44] A sík felületű, kör vagy négyszögletes alakú mintát egy vákuumkamra egyik oldalához rögzítik. A kamrát alacsony nyomású inert gázzal, az esetek többségében argonnal töltik fel. A minta felületétől 0,1 - 0,3 mm távolságra kör alakú, 2,0 - 8,0 mm átmérőjű anódot helyeznek el. Az anód és a minta közé kapcsolt 400 V - 1000 V elektromos feszültség (egyenáramú (DC) üzemmód), vagy pedig 13,56 MHz, 27,12 MHz, ill. 40,68 MHz frekvenciájú rádiófrekvenciás tér ködfény-kisülést indít az anód és a minta felülete közötti térben. Ennek következtében „hideg” plazma alakul ki, és a katódból kiszakadó atomok a plazmába porlódva gerjesztődnek, a gerjesztés hatására fényt emittálnak. A gerjesztéskor, a gyorsító feszültség hatására, a katódként kapcsolt mintatest anóddal szembeni felületére beeső ionizált részecskék kétféle hatást gyakorolnak a mintára: elektronkiváltási folyamatot indítanak el és a katódtest rácsaiban lévő rácsatomoknak átadják az energiájukat.

Ez utóbbi rugalmas és rugalmatlan ütközések által kiváltott jelenség. A felületen lévő atomoknak, ha az ionnal való ütközés után a felvett energiája nagyobb, mint a kötési energia nagysága, és sebességvektora a felület irányába mutat, akkor az atom leválik a felületről. Mivel a porlasztás folyamatosan történik, ezért egy kráter alakul ki a katód felületén, valamint a mérés közben az idő előrehaladtával mélyül, így a katód mind nagyobb mélységeiből porlasztunk atomokat a plazmába. A kvantifikáló algoritmussal meghatározható, hogy az atomok a mérési idő függvényében milyen

mélységből porlasztódtak be. A kibocsátott fénynyaláb útja az anódként kapcsolt rézcső belsejében halad a spektrométer optikai rácsa felé, és azt elérve pedig felbomlik hullámhosszuk szerint. A porlasztási paraméterek helyes megválasztása a kráteralakra gyakorolt hatásukat tekintve döntő fontosságúak. [44];[45];[46] A katódporlódás mértéke függ a bombázó részecske tömegétől, energiájától, beesési szögétől, a katód kémiai minőségétől, hőmérsékletétől, felületi simaságától és az adszorbeált gázokkal való borítottságától. [42]

A spektrométer kalibrálása nemzetközi, hiteles anyagminták meghatározott ideig tartó porlasztásával végezhető, és kétféle kalibrációt kell elvégezni:

1. Összefüggést kell keresni az adott hullámhosszúságú fény intenzitása és a fényt kibocsátó elem koncentrációja között [46]
2. A minta mélységének meghatározása, ahonnan az atom a plazmába porlasztódott. Ez a fajta hitelesítés a kvantifikáló algoritmus. [45]

Csak olyan elemek meghatározására nyílik lehetőség, amelyek elemzővonalára detektor van beépítve, így maximum 64 elem egyidejű vizsgálatát lehet megvalósítani. A fotoelektron-sokszorozókra adott feszültséggel állítani lehet az egyes elemekre vonatkozó érzékenységet. A koncentrációsámítás csak úgy kivitelezhető, ha a mérés előtt elvégeztük a nemzetközi, hiteles anyagmintákkal történő kétféle kalibrációt, melyet minden, a későbbiekben vizsgálni kívánt elemre el kell végezni. A vizsgált elemek kalibrációjakor kapott egyenes meredeksége jelenti a mérés érzékenységét, az egyenes illesztését a program a legkisebb négyzetek módszerének alkalmazásával végzi.

Az ilyen kialakítású rendszerek nagy előnye a gyorsaság, egy minta mérése rövid ideig tart, így a szekvens rendszerekhez képest sokkal nagyobb számú minta elemezhető meg ugyanannyi idő alatt. A detektorok elhelyezése fix, nem változtatható, ezért az ilyen rendszer csak az előre kiválasztott - általában már a tervezés során meghatározott- színekvonalak mérésére képes, azaz a rendszerrel jellemzően egy adott anyagcsoportba tartozó minták mérhetők. Ha valamelyik mérendő vonalhoz egy, a minta atomjai, ionjai által kisugárzott, nem mérendő színekvonal túl közel esik, átlapol vele, nincs lehetőség alternatív vonal választásával a zavaró hatás kiküszöbölésére. Ezek a rendszerek általános elemzések céljára csak korlátozottan alkalmasak, ehelyett a vonalakat úgy válogatják össze, hogy egy-egy anyagfajta (pl. alumíniumötvözetek) elemzésére legyen alkalmas, ilyen módon minimalizálhatóak a színekpi zavaró hatások. [40]

A szilárd próbás módszerek előnyei és hátrányai

Ha a minta elemzése szilárd halmazállapotban történik, akkor általában sokkal egyszerűbb a próba előkészítése. Ezzel általában időt és energiát takaríthatunk meg. Az oldatba vitelen alapuló eljárásokhoz képest a kimutatási képesség általában jobb, mert az oldatba vitellel a minta kb. másfél - két nagyságrenddel hígul.

Mindezen előnyök mellett sok hátrányos sajátosságuk is van ezeknek a módszereknek. Az egyik legfontosabb, az inhomogenitásokra való érzékenység. A szilárd próbás módszerek sajátossága, hogy az analitikai információ egy viszonylag kis felületű ($1 - 10 \text{ cm}^2$), tipikusan 0,1 mm vastagságú rétegből származik. Az elemzési eredményt ezért nagymértékben meghatározza egyrészt ennek a rétegnek a szövetszerkezete, zárványossága (mikro-inhomogenitása), másrészt ennek a rétegnek az azonossága a minta többi részével, illetve eltérése attól (makro-inhomogenitás). Minél kisebbek az inhomogenitások, az eredmény annál inkább jellemző a próba egészére.

Késztermékek vizsgálata során sokszor nem lehet olyan próbát kivenni a vizsgálandó tételből, amely teljesíti a próba fizikai méreteire vonatkozó követelményeket. Gyakran nehéz hozzájutni, vagy akár egyáltalán nem is lehet beszerezni olyan tanúsítvánnyal ellátott anyagmintákat, amelyek kielégítik az etalonok és a minták azonos jellegére vonatkozó követelményeket. [40]

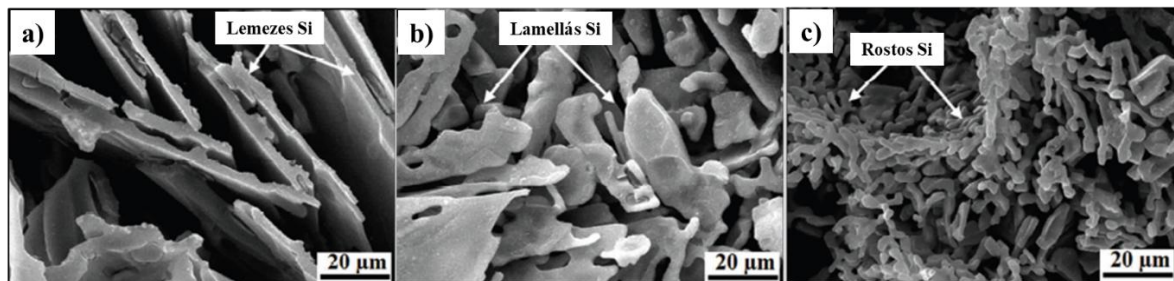
2.5. A stroncium és antimon kölcsönhatás

Az ipari gyakorlatban a stronciummal és az antimonnal végzett kémiai módosítás terjedt el, ennek az oka az volt, hogy miután módosító előötvözetként az olvadékba adagolták az ún. „lecsengési” idejük (kiégésük) hosszabb volt, mint a nátriummal történő módosításkor, ezáltal lényegesen hosszabb időintervallumban tudják biztosítani a szilícium kedvező morfológiájú kiválását az eutektikum kristályosodásakor. [15];[47];[48];[49]

2.5.1. Szövetszerkezetre gyakorolt hatás

Összehasonlítva a stroncium és az antimon hatását, a stronciummal történő módosítás esetén finom rostos szilícium morfológia jelenik meg az eutektikumon belül, míg az antimon finom lamellás szilícium szerkezetet hoz létre.

A **18. ábrán** látható az eutektikum szilíciumának morfológiája módosítatlan (lemezes), antimonnal (lamellás) és stronciummal (rostos) módosított Al-11%Si-2%Cu-0,8%Zn hipoeutektikus ötvözet esetén. [50]



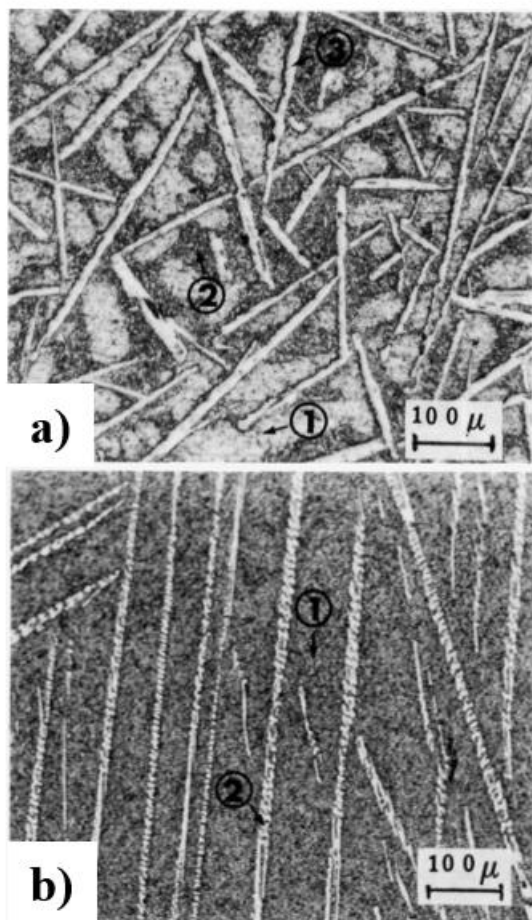
18. ábra SEM felvételek az eutektikum szilíciumának szerkezetéről (a) módosítatlan (lemezes), (b) antimonnal módosított (lamellás) és (c) stronciummal módosított (rostos) Al-11%Si-2%Cu-0,8%Zn hipoeutektikus ötvözet esetén [50]

A stroncium és az antimon alumíniumbázisú előötvözetek formájában adagolható az olvadékba módosítás céljából. A leggyakrabban alkalmazott előötvözetek közé tartozik az Al-10%Sr és az Al-10%Sb. Az Al-10%Sr előötvözet Al-Al₄Sr eutektikumot tartalmaz és nagy lemezes Al₄Sr intermetallikus vegyületfázisokat, míg az Al-10%Sb az Al-AlSb eutektikum mellett AlSb intermetallikus vegyületfázisokat. Ezen vegyületfázisok csíráképzőként vannak jelen, lassítják a szilícium diffúziós sebességét ami a túlhűlés mértékének növekedését eredményezi és a szilícium finomabb morfológiával fog kristályosodni. [51];[52]

Az Al-Sr kétalkotós fázisdiagram [53] (**1. Melléklet**) alapján megállapítható, hogy a magas stroncium koncentrációjú előötvözetek, mint pl. a 90%Sr-10%Al elemi Sr-t és AlSr intermetallikus vegyületfázist tartalmaznak. Az alacsony stroncium és magas alumínium koncentrációjú előötvözetek, mint az Al-10%Sr tiszta alumíniumot és Al₄Sr intermetallikus vegyületfázist tartalmaznak. Ezek a különböző szerkezetű előötvözetek különböző oldódási tulajdonságokat eredményeznek.

Az exoterm reakciókra jellemző, hogy a hőmérséklet növekedésével csökken az intenzitásuk, ugyanez igaz a nagy stroncium koncentrációjú előötvözetek esetén is. Pekguleryuz M.O. és társa megfigyelték [15];[54] AlSi7Mg (A356) ötvözet olvadékban oldott 90%Sr-10%Al esetén, hogy kevésbé érzékelhető az exoterm hatás 710 °C-nál mint 650 °C-on, és 740 °C-on teljesen meg is szűnik. Az exoterm reakció hiányában a stroncium sokkal lassabban oldódik az olvadékban, ami megfigyelhető volt 775 °C esetén. A magas stroncium koncentrációjú előötvözetek ezért alacsony, nem pedig magas hőmérsékleten oldódnak a legjobban, és a lehető legalacsonyabb hőmérsékleten kell az olvadékhoz adni. Az alacsony stroncium tartalmú előötvözetek (Al-10%Sr, Al-14%Si-10%Sr) másként viselkednek,

esetükben a hagyományos oldódás figyelhető meg, a hőmérséklet növelésével javul az oldhatóságuk. A 19. ábrán megfigyelhető az Al-10%Sr és a 90%Al-14%Si-10%Sr előötvözet szövetszerkezete.



19. ábra Az (a) Al-14%Si-10%Sr (1.pont - Al, 2. pont - Si, 3. pont – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$) és (b) Al-10%Sr (1. pont - Al- Al_4Sr eutektikum, 2. pont- Al_4Sr) előötvözetek szövetszerkezete [15]

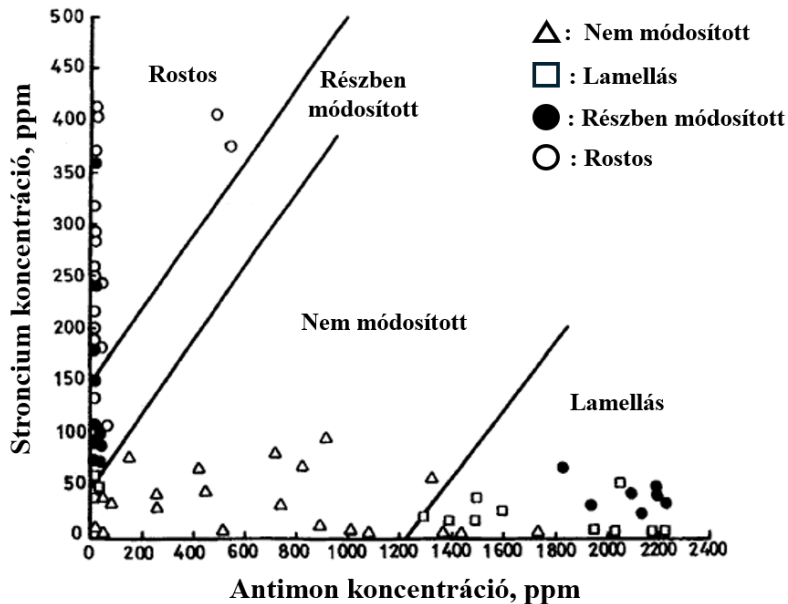
A stronciumot tartalmazó előötvözet adagolását az olvadék inert gázokkal (argon vagy nitrogén) történő tisztítása után célszerű elvégezni, mert kisebb mértékű stroncium veszteséget eredményez, mint ha egyidejűleg végeznénk a két műveletet. [55] Az olvadék tisztítását követően a stroncium tartalmú előötvözetet az olvadékban el kell keverni, hogy megfelelően beoldódjon. Az antimon az eutektikus szilícium módosításakor nem „ég le” hőtartáskor, vagy újraolvasztáskor, mint a stroncium, azonban a gyakorlatban ezt is az olvadék tisztítását követően javasolt az olvadék átkeverésével egyidejűleg adagolni, mert ha kismértékben is, de oxidálódik. A stroncium és antimon tartalmú előötvözetek hozzáadásával legfeljebb 15 perc szükséges a teljes módosítás eléréséhez. [56];[57] Az antimon a folyékony alumíniumba adagolva az oldott hidrogénnel mérgező hidrideket (SbH_3) képez, az antimont az ötvözetgyártó adja hozzá az előötvözethez, vagy az ötvözethez. [58]

A 2. táblázat összehasonlítja a stroncium és antimon hozzáadásával járó jótékony és negatív hatásokat. [58];[59];[60]

2. táblázat A stroncium és antimon általános jellemzői

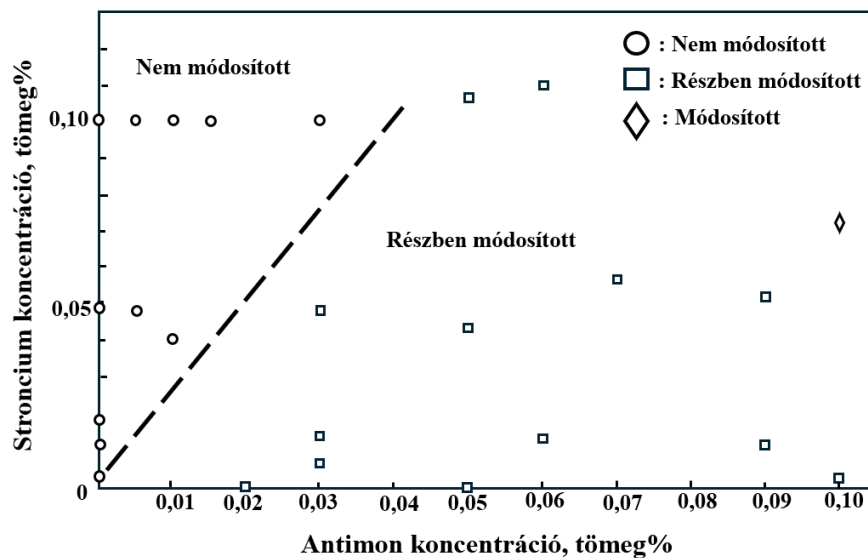
Módosító elem	Stroncium	Antimon
Elérhető Si morfológia	finom rostos	finom lamellás
Adagolási koncentráció	80 - 300 ppm	1000 - 10000 ppm
Előnyök	- Könnyű az előötvözet formában történő adagolása és tartós a hatása.	- A módosító hatás egyenletes marad az átolvasztás után is.
Hátrányok	- Lecsengési idő jellemzi. - A mikroporozitás mértékének növelésével járhat. - Nagy az affinitása az oxigénhez. Az olvadékban jelen lévő SrO -kat nehéz gáztalanítással eltávolítani.	- Csak finomított lamellás szerkezet érhető el. - Reagál Sr-rel és Na-val, csökkentve ezen módosítók hatékonyságát. - A hidrogénnel káros SbH_3 hidrideket képez. - Csökkentheti a mechanikai tulajdonságokat, különösen az öntvény lassabban szilárduló tartományában.

A 20. ábrán látható, hogy az Al7%SiMg (A356) ötvözet esetén a stroncium és antimon kölcsönhatás vizsgálata során az Amerikai Öntészeti Szövetség etalonképes kiértékelő módszerével milyen módosítottsági fokokat határoztak meg. A minták 1,5-2,0 °C/perc lehülési sebesség mellett szilárdultak meg. Megfigyelhető, hogy a stroncium koncentráció növelése, alacsony antimon koncentráció mellett a szálás szilícium morfológiának kedvez, míg egyre több antimon hatására inkább a lamellás és a részben módosított szilícium morfológia kerül előtérbe. Viszonylag kevés stroncium és antimon koncentráció mellett pedig leginkább nem módosított morfológiájú szilícium jön létre.



20. ábra A stroncium és az antimon együttes hatása a Si morfológiájára A356-os (Al7%SiMg) ötvözetben [1];[26]

A 21. ábrán megfigyelhető, hogy Handiak és társai [61] Al7%SiMg (A356) ötvözet esetén milyen módosítottságot értek el 10°C/perc lehülési sebesség mellett. Részben módosított szilícium morfológiát mutattak ki több stroncium és antimon koncentráció kombinációja esetén, a módosított eutektikus szilíciumot csak egy esetben kaptak.



21. ábra Összefüggés az Al-Si ötvözet Sb- és Sr-koncentrációja, valamint az eutektikum kristályosodásakor kiváló Si morfológia között, A356 ötvözet (Al7%SiMg), 10°C/perc lehülési sebesség esetén [61]

Az öntött alumíniumötvözetek szilárdsági tulajdonságaival kapcsolatosan felvetődő kérdések nagy része abból adódik, hogy ezek több, gyakran egymással összefüggő változótól függenek, mint például: az olvadáktisztaság, a magnéziumtartalom, az ötvény geometria, a megszilárdulási sebesség, a módosítottság és hőkezelés típusa. [15]

Amennyiben az olvadékban hosszabb dendritok alakulnak ki, a szilárd/olvadék keverék (mushy) zóna hossza meghosszabbodik, így a dendritközi utántáplálást szolgáló kapillárisok is meghosszabbodnak, a táplálás hatékonysága ezáltal csökken, ami a dendritközi mikroporozitás mértékének növeléséhez vezet. A dendritközi mikroporozitás növekedése pedig a koncentrált fogyási üreg csökkenését eredményezi. Ez a sűrűség-index minták esetében a 80 mbar vákuumban dermedt minták (RPT) sűrűségének csökkenését és a sűrűség-index növekedését eredményezi. [62];[63];[64]

Argo és Gruzleski [65] vizsgálatot végzett módosított és módosítatlan A356-os ötvözet esetén Tatur próba teszt segítségével a dendritközi mikroporozitás és a koncentrált fogyási üreg eloszlásában mutatkozó különbségek azonosítására. Eredményeik azt mutatták, hogy a módosítás csökkentette a fogyási üreg méretét és növelte a dendritközi mikroporozitás mértékét. Egyes felhasználók még arról is beszámoltak, hogy a stroncium miatt megnövekedett porozitás semmissé teszi a módosítás jótékony hatását, ezért felhagytak a stroncium használatával. [66]

A stroncium jelentősen megnöveli az alumínium ötvözet olvadékok oxidációra való hajlamát, a SrO spinellt ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) képez az Al_2O_3 -dal reagálva. [67] Kutatók megfigyelték, hogy a stronciummal kezelt olvadékok esetében megnő a porozitás és azon belül is a nagyobb pórusoknak a mennyisége, ezt a jelenséget a stroncium oxigénnel való reakcióba lépésével magyarázzák. [64];[68] Liao és társai ugyanazt az eredményt kapták, és azt is megállapították, hogy a stronciummal módosított ötvözetben több a nagyméretű pórusok száma, mint a módosítatlan ötvözetben. [69]

A szakirodalom szerint a Sr-bázisú oxidok az ötvény szerkezetében visszamaradnak és dermedés közben aktív szerepük van az ötvényporozitás kialakulásában. Irodalmi adatok alapján a stroncium hozzáadása növeli a bifilmek számát az olvadékban. Ezek a bifilmek valószínűleg sokkal finomabbak, mint a „rég” oxidok, amelyek korábban tömb öntésekor, vagy egy újraolvasztás során képződtek, ezért hatékonyak a porozitás szétoszlásában és a pórusok finomításában. [66];[70];[71]

Mario De Giovanni és társai [63] a stroncium módosításának az Al-Si ötvözetek porozitás és intermetallikus vegyületképződésére gyakorolt hatását röntgen-tomográfiával számszerűsítették. A mennyiségi információkat, például az átlagos pórusméretet, alakot, póruseloszlást és intermetallikus részecskeméret-eloszlást értékelték stronciummal módosított és módosítatlan Al-Si ötvözetek esetében. Az eredmények azt mutatták, hogy a 400 ppm stroncium hozzáadása 10%-kal növelte a mikroporozitást a módosítatlan Al-Si ötvözetéhez képest. Ezenkívül a stroncium hozzáadása a pórusok átlagos ekvivalens átmérőjét 2 mm-ről 18 mm-re növeli a módosítatlan ötvözetekhez képest. A stronciummal módosított ötvözetben több nagyobb pórust találtak, míg a módosítatlan ötvözetben a kisméretű pórusok száma szignifikánsan magasabb volt. A 400 ppm Sr hozzáadásával 4,5 mm átlagos ekvivalens átmérőjű Al-Si-Sr intermetallikus fázisok képződtek. Feltételezésük szerint ezek az intermetallikus részecskék heterogén csíráképzőhelyként szolgálnak a pórusok képződéséhez és a mikroporozitás jelentős további növekedéséhez stronciummal módosított ötvözetek esetében.

Az Sb módosítás kevésbé hajlamos a gázfelvételre és kevésbé képződik porozitás az ötvényekben. [72];[73] Medlen és társai [49] kísérletet végeztek arra vonatkozóan, hogy 2000 ppm antimonnal módosították AlSi6Cu4 ötvözetet és öt körben újraolvasztották az ötvözetet. Azt az eredményt kapták, hogy az első olvasztási körhöz képest a sűrűség-index értéke 41%-al csökkent.

Több kutató is megállapította már, hogy az antimon gátolja a stroncium és a nátrium módosító hatását, mert intermetallikus vegyületek képződnek, amely vegyületek kioldják ezeket az elemeket, így megszűnik az eutektikus szilícium fázisra gyakorolt módosító hatása. [74] Az antimon a stronciummal Sb_3Sr , SbSr , Sb_2Sr_3 , SbSr_2 [75] és $\text{Sr}_{11}\text{Sb}_{10}$ [15] vegyületeket alkot.

Az alapvető probléma az antimon nátriummal, vagy stronciummal történő keveredésében a magas olvadáspontú vegyületek képződése, amelyeket később nehéz eltávolítani. Ráadásul ez lehetővé teszi az ártalmas morfológiával rendelkező fázisok létrejöttét, ami befolyásolja az ilyen típusú ötvözetek mechanikai tulajdonságait. Másrésről az antimonnak nagy az affinitása a Ca-hoz, ezáltal stabil vegyületeket alkot, amelyeket a salakon keresztül lehet eltávolítani. Keletkezhet Ca_3Sb_2 , vagy AlSb , ha ezen elemek együtt vannak oldva az alumíniumban. [76];[77]

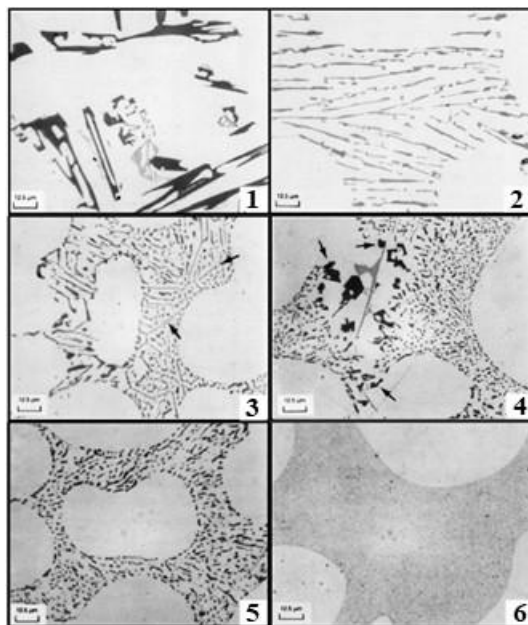
Több típusú vegyületfázis is kialakulhat a körülményektől függően, $\text{Al7\%SiMg}$ (A356) ötvözet esetén $\text{Mg}_2\text{Sb}_2\text{Sr}$ vegyületfázist azonosítottak antimont és stronciumot egyaránt tartalmazó A356 ötvözetben. Egy ilyen vegyület képződése kémiaiilag megköti a stroncium atomokat, így megakadályozza, hogy módosító hatást fejtsenek ki. [15] Megállapították továbbá, hogy a magas magnézium tartalom elfedi a stroncium módosító hatását az Mg-Sr tartalmú intermetallikus vegyületek képződése miatt. [26]

2.5.2. A módosítottság jellemzésének módszerei

A szakirodalomban három egymástól eltérő kiértékelő módszer ismert, amellyel az eutektikum szilíciumának a módosítottsága jellemezhető. Ezen módszerek közé tartozik az Amerikai Öntészeti Szövetség (American Foundry Society - AFS) etalonképeivel történő összehasonlítás, a kvantitatív számítógépes képelemzéssel való kiértékelés és a termikus analízis során öntött próbadarabok lehülési görbéinek az eutektikum kristályosodási hőmérsékleténél számolható ΔT (túlhűlés) hőmérséklet különbségei alapján történő meghatározás. A saját kísérleti próbatestek esetén ezt a három kiértékelő módszert alkalmaztam a módosítottság fokának a meghatározása céljából.

1. Amerikai Öntészeti Szövetség (AFS-American Foundry Society) etalonképei alapján

A kiértékelő módszer során első lépésként az olvadékból öntött próbatest meghatározott metszetéből kell polírozott és maratlan felületű mintát készíteni. A mintáról 15 db szövetszerkezeti felvételt kell készíteni 500x-os nagyításban, ahol jól látható az eutektikum szilíciuma. Majd a szövetszerkezetről a felvételeket az Amerikai Öntészeti Szövetség etalonképeivel kell összehasonlítani. A 22. ábrán láthatóak az 1984-ben kiadott etalonképek. [47]



22. ábra Az Amerikai Öntészeti Szövetség etalonképei: (1) nem módosított, (2) lemezes, (3) részlegesen módosított, (4) nem lemezes, (5) módosított, (6) túlmódosított [47]

A 6 fokozatú etalonsorozat alapján kell meghatározni, hogy az etalonon bemutatott egyes fokozatokból hány százalékot tartalmaz a minta, és ennek alapján lehet kiszámítani a módosítottság fokát (MF) a (2)-es egyenlet alapján:

$$MF = 1a + 2b + 3c + 4d + 5e + 6f \quad (2) \text{ [78];[79]}$$

Ahol: **MF** - módosítottsági fok, **a-f** 1-6 osztályok százalékos értékei

A módosítottsági fok értékének növekedése a módosítás sikerességével arányosan növekszik. A vizuális összehasonlítás alapján a mintához egy olyan módosítási szintet rendelnek, ahol a minta és az Amerikai Öntészeti Szövetség etalonsorozat szerkezete a legközelebb áll egymáshoz. Ez a módszer azonban drága, időigényes és szubjektív.

2. Kvantitatív számítógépes képelemzéssel

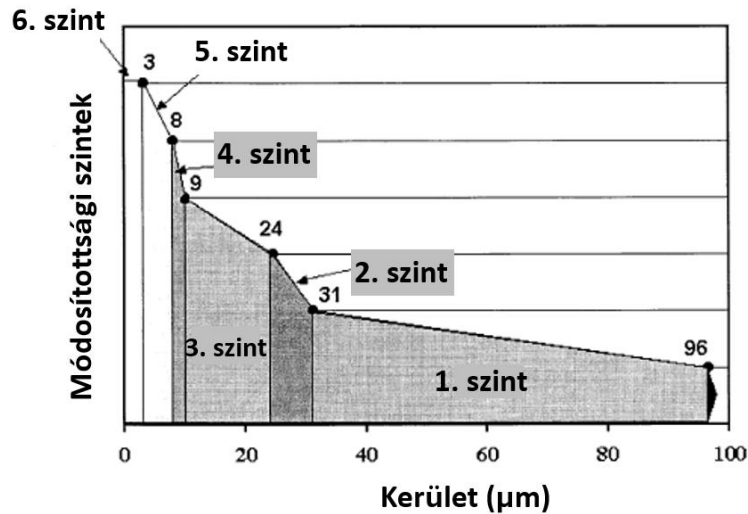
A kvantitatív számítógépes képelemzés módszerénél a szubjektivitásnak nincs akkora szerepe, mint az Amerikai Öntészeti Szövetség etalonképeivel végzett összehasonlítás esetében és számszerű értékekkel jellemezhető a módosítottság mértéke. Ennél a módszernél is szükséges mintaelőkészítést végezni.

A szakirodalomban erre a módszerre vonatkozóan azt a példát találtam, amelyben Djurdjevic és társai [79] az Amerikai Öntészeti Szövetség 6 db etalonképén az eutektikus szilícium részecskék különböző morfológiai paramétereit (terület, hosszúság, szélesség, kerület, körszerűség, ekvivalens körátmérő) határozták meg kvantitatív számítógépes képelemzéssel, és összefüggést kerestek a módosítottsági fok, valamint az eutektikus szilícium részecskék morfológiai paramétereinek között. A mért értékek medián értékeihez hozzárendelték az adott kép módosítottsági fokát (**3. táblázat**). [79]

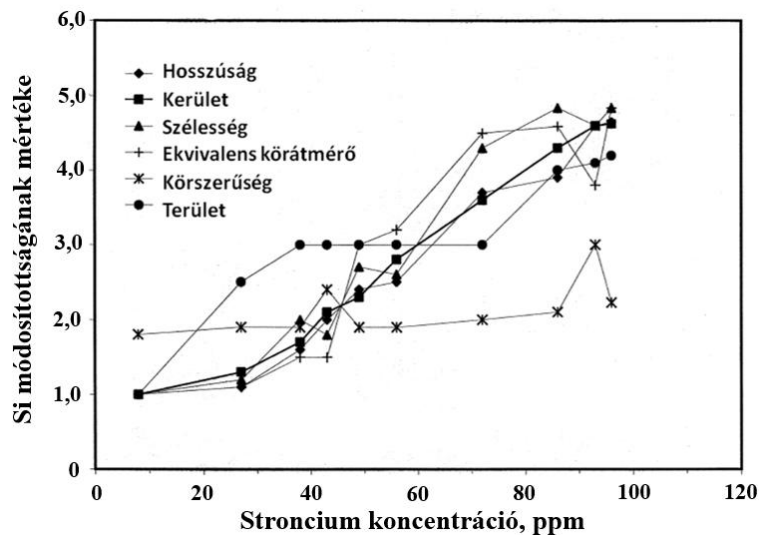
3. táblázat Az Amerikai Öntészeti Szövetség etalonképei alapján a módosítottsági szintekhez Djurdjevic és társai által megállapított eutektikus szilícium morfológiai paraméterek medián értékei [79]

Módosítottsági fok	Terület (μm ²)	Hosszúság (μm)	Szélesség (μm)	Kerület (μm)	Körszerűség (μm)	Ekvivalens körátmérő (μm)
(medián értékek)						
1 - Nem módosított	< (94,5)	< (31,7)	< (11,9)	< (96,5)	< (2,3)	< (11,0)
2 - Lemezes	< 21,7	< 12,4	< 4,0	< 31,2	< 3,3	< 5,3
3 - Részben módosított	< 15,0	< 9,2	< 3,5	< 24,6	< 2,6	< 4,4
4 - Nem lemezes	< 3,4	< 3,5	< 1,6	< 9,3	< 2,2	< 2,1
5 - Módosított	< 2,8	< 2,9	< 1,5	< 8,1	< 2,3	< 1,9
6 - Túlmódosított	< 0,5	< 1,2	< 0,6	< 3,2	< 2,0	< 0,8

A **23. ábrán** a különböző módosítottsági szinteket jellemző eutektikus szilícium szemcsék kerület (medián) értékei láthatóak. Ezt követően Djurdjevicék 10 különböző stroncium koncentrációjú mintát készítettek (8-96 ppm Sr), melyeken a felsorolt morfológiai paraméterek mérését szintén elvégezték. A mért értékek mediánjai alapján a **3. táblázat** szerinti módosítottsági szinteket rendelték a különböző stroncium koncentrációkhoz, és ezen módosítottsági szint értékeit a stroncium koncentráció függvényében ábrázolták (**24. ábra**). [79] Megállapították, hogy az eutektikus szilícium szemcsék kerülete az a morfológiai paraméter, amelyet a módosítottsági szintekkel összefüggésbe hozva a módosítottsági fok egyenletes meredekséggel, közel lineárisan leírható a stroncium koncentráció függvényében. Ez a módszer is időigényes és drága.



23. ábra Az Amerikai Öntészeti Szövetség etalonképei alapján meghatározott, különböző módosítottsági szinteket jellemző eutektikus szilícium részecskék kerület értékei [79]



24. ábra Az Amerikai Öntészeti Szövetség etalonképein mért paraméterek a különböző módosítottságnak megfelelően a stroncium koncentráció függvényében [79]

3. Lehülési görbék alapján

Az ipari gyakorlatban fontos az Al-Si bázisú ötvözetek minőségellenőrzése szempontjából, hogy előre becsülhető legyen az eutektikum szilíciumának módosítottsága. Ebből a célból alkalmazzák a termikus analízist, amely során az öntött próbadarabok lehülési görbéiből meghatározható a módosított ($T_{E,G}^{Al-Si}_{Módosított}$) és nem módosított ($T_{E,G}^{Al-Si}_{Nem\ módosított}$) esetben is az eutektikum tényleges megszilárdulási hőmérséklete.

A két hőmérsékletből a túlhűlés mértéke (eutektikus maximum hőmérséklet változás, $\Delta T_{E,G}^{Al-Si}$) a (3)-as egyenlet alapján számítható ki [79]:

$$\Delta T_{E,G}^{Al-Si} = T_{E,G,NEM\ MÓDOSÍTOTT}^{Al-Si} - \Delta T_{E,G,MÓDOSÍTOTT}^{Al-Si} \quad (3) [79];[80];[81]$$

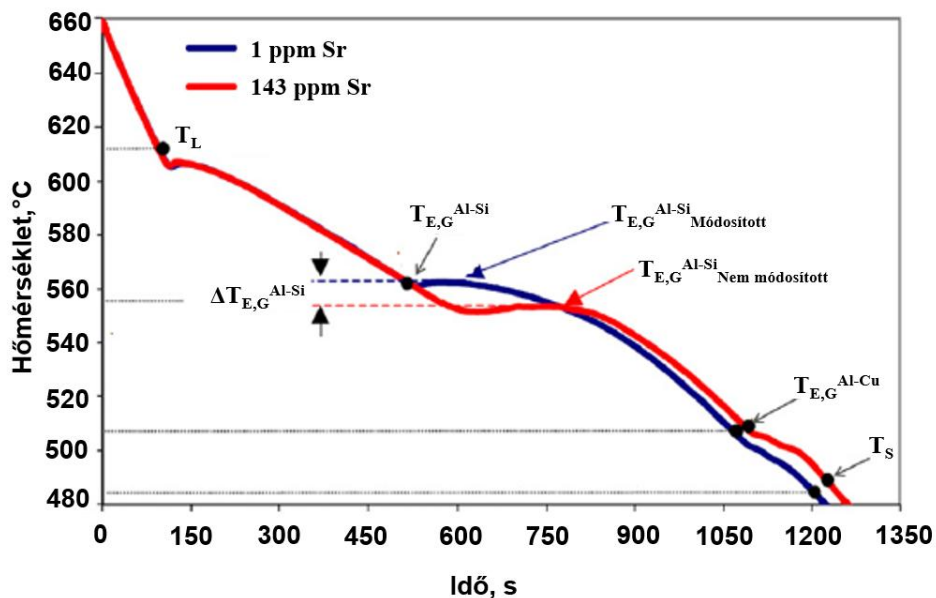
Ahol: $T_{E,G,MÓDOSÍTOTT}^{Al-Si}$ - a lehülési görbéről leolvasott eutektikus maximum hőmérséklet [$^{\circ}C$]

$T_{E,G,NEM\ MÓDOSÍTOTT}^{Al-Si}$ - a nem módosított ötvözethez tartozó eutektikus maximum hőmérséklet [$^{\circ}C$]

A szakirodalomban Djurdjevic és társai [79] a ΔT túlhűlés értéke alapján kétféle csoportot különböztetnek meg, amennyiben 9°C -nál kisebb a különbség, akkor nem módosítottak, amennyiben nagyobb, akkor módosítottak állapíthatjuk meg az eutektikus szilícium szerkezetét.

A saját próbadarabjaimhoz tartozó lehűlési görbék esetében a szakirodalom [79] szerint jártam el és állapítottam meg a ΔT túlhűlés mértékét. A kiinduló ötvözet (5 ppm stroncium és 41 ppm antimon) esetében megállapítottam az eutektikum megszilárdulási hőmérséklet maximumát. Minden próbadarabhoz tartozott egy lehűlési görbe, amelyek esetében szintén meghatároztam az eutektikum megszilárdulási hőmérsékletének maximumát. A kiinduló nem módosított ötvözet $T_{E,G}^{\text{Al-Si}}$ Nem módosított hőmérséklete és a módosított ötvözetek $T_{E,G}^{\text{Al-Si}}$ Módosított hőmérsékleteinek különbségeként határoztam meg a ΔT túlhűlést, amelyek alapján következtettem a módosítottság mértékére. A termikus analízis mérőrendszer, és a kísérleteimre vonatkozó analízisnek a menete a **2. Mellékletben** látható.

A **25. ábrán** látható AlSi7Cu3 ötvözet stronciummal végzett módosítása esetén a módosított és nem módosított eutektikum tényleges megszilárdulási hőmérsékletének különbsége. Minél nagyobb a ΔT túlhűlés mértéke, annál nagyobb a módosítottság mértéke is. Azaz minél nagyobb a stroncium módosító hatása, annál alacsonyabb lesz az eutektikum tényleges megszilárdulási hőmérséklete. [82]



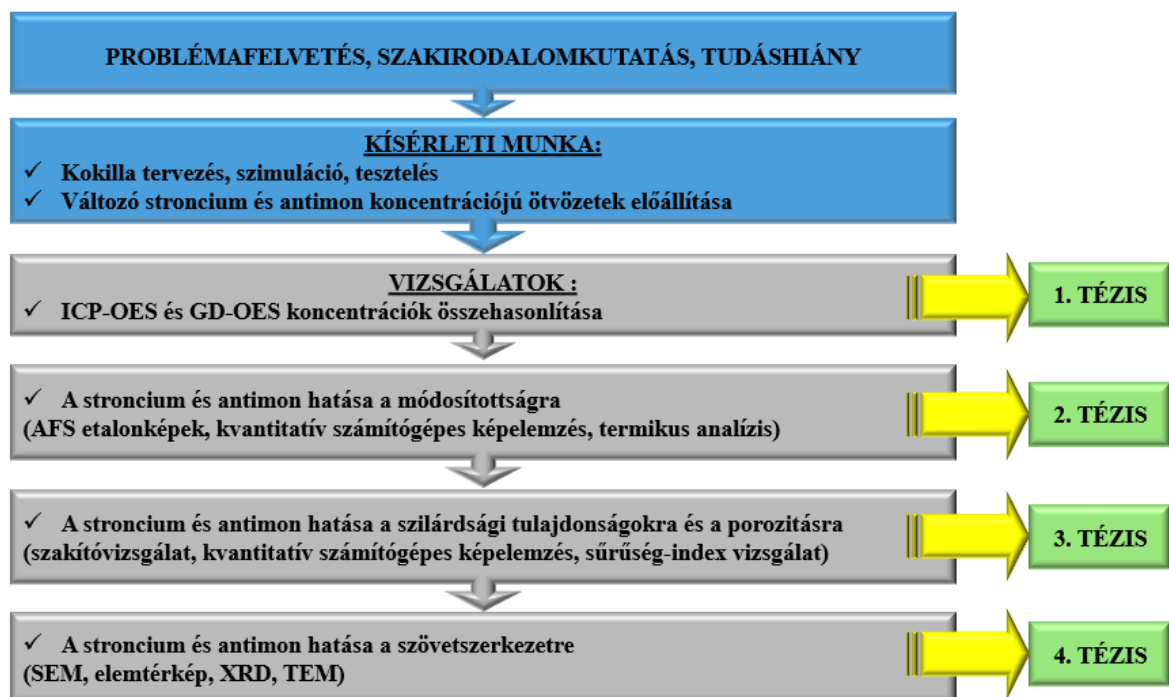
25. ábra A lehűlési görbék eutektikus hőmérséklete közötti különbség (ΔT) nem módosított (5 ppm Sr) és módosított (250 ppm Sr) AlSi8Cu3 ötvözet esetén [82]

3. TUDÁSHIÁNY, CÉLKITŰZÉS

A szakirodalmi áttekintés alapján már régóta ismert az a tény, hogy Al-Si ötvözetekben az eutektikum Si fázisának a módosítására sikeresen alkalmazhatók különböző elemek ppm koncentrációban. Az egyes elemeket alkalmazó technológiai eljárások, receptúrák tapasztalati úton ismertek és hatásosan működnek. A módosítás folyamatának értelmezésére többféle elmélet létezik. A jelen kutatásnak nem célja az egyes módosító mechanizmusok tisztázása. A két legelterjedtebben alkalmazott módosító elem az antimon és a stroncium. A stroncium alkalmazása inkább európai gyártókra, míg az antimon a távolkeleti gyártókra jellemző. A szekunder ötvözetekből történő gyártás a körkörös gazdasági elvárások miatt egyre inkább erősödik, aminek köszönhetően életszerű az a helyzet amikor stronciumot alkalmazó gyártó ötvözetében van különböző mennyiségű antimon vagy fordítva. Az eddigi kutatások mélyrehatóan nem foglalkoztak azzal a kérdéssel, hogy a kétféle módosító elem együttes jelenléte az ötvözetben hogyan befolyásolja a módosítási folyamatokat. A kutatómunkám során a következő tisztázatlan kérdésekre kerestem a választ:

1. Melyik az az ipari gyakorlatban is használatos elemanalitikai vizsgálati eljárás, amellyel nagy biztonsággal meghatározható a ppm koncentrációban jelen lévő stroncium és antimon mennyisége?
2. Hogyan hat az antimon jelenléte a stroncium módosító hatására, és ezt milyen módon lehet kezelni a kellő szintű módosítottság eléréséhez?
3. Az egyes módosítottsági mértéket megadó vizsgálati eljárások mennyiben adnak konzekvens eredményeket, és milyen az egyes módszerek közötti átjárás?
4. A stroncium és antimon együttes hatása a módosítottságon túl milyen módon befolyásolja a porozitást és a szilárdsági tulajdonságokat?
5. A stroncium és az antimon együttes jelenléte során milyen folyamatok mennek végbe, amelyek a fenti kérdésekre adott válaszok magyarázatául szolgálnak?

A 26. ábra szemlélteti a kutatómunkám folyamatábráját.



26. ábra A kutatómunka felépítésének folyamatábrája

4. A KÍSÉRLETI MUNKA SORÁN ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

Az alábbi fejezetben a kutatómunka során alkalmazott eljárásokat mutatom be.

4.1. Tervezés és szimuláció

A szakító próbatest 3D-s geometria megtervezéséhez az UGS Solid Edge tervező programot alkalmaztam. Az öntési folyamat szimulációját a Fémelőállítási és Öntészeti Intézet Nova Cast Foundry Solutions AB szoftver cég NovaFlow&Solid programjával végeztem el Budavári Imre és Dr. Molnár Dániel segítségével. A szimuláció segítségével célom volt megbecsülni a hőcentrumok kialakulását és az öntvények egyes részeinek dermedési idejét.

A szimuláció során a végeelem módszert alkalmaztam, melynek előnye, hogy bonyolult testeket kevesebb elemmel lehet leírni, így a számítás teljes ideje rövidebb. Ebben az esetben háromszögekkel történik a hálózás. A formatöltés és a dermedés modellezésének célja, hogy előre jelezhető legyen a beömlő, a tápfej és az öntvény technológiai tervezésének hatása a kialakuló áramlásra, előre jelezni lehessen az oxid-besodródást és az egyéb áramlás okozta hibákat, a hőmérséklet eloszlást az öntés közben és után, egyéb dermedési hibákat, a dermedési időt, és a különböző falvastagságú részek között fellépő erő/feszültség viszonyokat. A számítási folyamatok kiterjesztésével pedig meghatározható a zsugorodási üregek, pórusok nagysága és azok térbeli elhelyezkedése. [83] A szimulációval az eutektikum szilícium fázisának a módosítottasága nem jelezhető előre.

4.2. Kémiai összetétel vizsgálatok

Az alapötvözet, az előötvözetek és a kísérleti ötvözetek öntött próbatestjeinek kémiai összetétel meghatározásait induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriai (ICP-OES - Inductive Coupled Plasma Spectrometry) eljárással a Kémiai Intézetben Dr. Bánhidi Olivér segítségével végeztem el. A betanulás után a minták oldatba vitelét önállóan végeztem el.

A minták oldatba vitele során lúgos oldási módszert alkalmaztam, melynek első lépéseként teflon pohárba helyeztem (analitikai mérlegen 0,1 mg pontossággal lemerít) 0,2 g-nyi forgács mintát és hozzáadtam 2 cm³ 10 mol/liter NaOH-ot. Óraüveggel lefedtem a teflon poharat és a heves reakció lejátszódását követően elektromos főzőlapra tettem és forráspontig hevítettem (kb. 5 percen keresztül). Ezt követően levettem a fűtőlapról és hozzáadtam 20 cm³ desztillált vizet, majd újra óvatosan forráspont közelébe melegítettem az oldatot, hogy a NaAlO₂ ne váljon ki. Levettem a főzőlapról és állandó keverés közben 7,5 cm³ tömény HNO₃-at és 1 cm³ tömény HCl-at adtam hozzá. Eredményül látszatra víztiszta oldatot kaptam, amelyet 200 cm³ mérőlombikba mostam át. A lombikot desztillált vízzel jelig töltöttem és alaposan homogenizáltam. Az oldatot közepes sűrűségű szűrőpapíron (Nr.589², Ø9cm) szűrtem le. Az elemzéseket Varian Inc. 720-ES típusú szimultán, multielemes, axiális plazmafigyelésű ICP-OES spektrométerrel végeztük el. Kalibrációra a Merck Kft. által forgalmazott Certipur® IV. multielemes oldat-, illetve az MBH Analyticals Ltd. C511X, C55X, C279X tanúsítással ellátott forgács-anyagmintáit használtuk. A kísérletsorozat során különböző mennyiségben ötvözött stroncium koncentrációk a 407,771 nm-es hullámhosszúságú színképvonalon voltak meghatározva, míg az antimon koncentrációk a 206,834 nm-esen. A stroncium esetében az alkalmazott kalibrációs görbe a (4)-es egyenlettel míg az antimon esetében az (5) egyenlettel írható le:

$$c_{Sr} [\text{mg/liter}] = 2,1559 \cdot 10^{-7} \cdot \text{netto jel} [\text{ö.e.}] - 5,717 \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

$$R^2 = 0,998$$

$$c_{Sb} [\text{mg/liter}] = 4,88146 \cdot 10^{-4} \cdot \text{netto jel} [\text{ö.e.}] - 4,2949 \cdot 10^{-3} \quad (5)$$

$$R^2 = 0,998$$

Ahol: **netto jel** - a mért jelből levonjuk a háttér intenzitását, ez már csak a mérendő elemtől származik, [ö.e.] - önkényesegység (Az intenzitás egysége helyett használatos, mert a készülék ugyan intenzitás jelet mér, de a mérés nem felel meg az intenzitás (időegység alatt, felületegységre eső energia) fogalmának.)

A kísérleti ötvözetek öntései során a stroncium koncentrációt a Fémelőállítási és Öntészeti Intézet Horiba Jobin GD-Profilér 2TM típusú plazmagerjesztésű optikai emissziós spektrométerével (GD-OES - Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) határoztam meg az öntési fázisokban. A spektrométer kezelésére Dr. Kulcsár Tibor tanított be és önállóan végeztem el az elemzéseket. A hiteles etalonokkal történő kalibráció során a spektrométer kalibrációs görbéjének felvétele (a króm vonalának zavaró hatása miatt [43]) az antimon esetében (a stronciummal ellentétben) nem volt megoldható, így az öntési folyamat közben a spektrométerrel nem volt lehetőségem az antimon koncentrációt meghatározni. Az érempróbákban 6 db porlasztást végeztem, porlasztásonként 4 mm átmérőjű és 60 µm mély térfogatot vizsgálva. A stroncium koncentrációk a 460,733 nm-es hullámhosszúságú színképvonalon voltak meghatározva. A stroncium esetében alkalmazott kalibrációs görbe a (6)-os egyenlettel írható le:

$$c_{Sr} [ppm] = 1116379,6x - 167,5 \quad (6)$$

$$R^2 = 0,965$$

Ahol: x – intenzitás $[V]$

4.3. Termikus analízis és sűrűség-index mérés

A termikus analízis során a hőmérséklet méréséhez egy MK Industrievertretungen típusú hőelem tartóba rögzített K típusú hőelemet használtam. A méréseim során a K típusú hőelemet védőcsővel láttam el és az acél tégelyt fekeccsel bevonva 200 °C-ra előmelegítve használtam. Az adatok gyűjtéséhez National Instruments típusú adatgyűjtőt alkalmaztam. A lehülési görbéket 0,25 másodperces léptékkel rögzítettem.

A sűrűség-index meghatározásához MK Industrievertretungen típusú mérőrendszert használtam, amely két részből állt. Az egyik részével 200 °C-ra előmelegített acéltégelyekbe párhuzamosan 80 mbar nyomáson és atmoszférikus nyomáson megszilárduló próbatesteket öntöttem. A másik része egy mérleg, amellyel a próbatestek sűrűség-indexét határoztam meg. A Fémelőállítási és Öntészeti Intézet mérőrendszereinek az elrendezései és a mérések menete a **2. Mellékletben** látható.

4.4. Finomszerkezet vizsgálatok

A mikroszkópos vizsgálatokat a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet vizsgálati eszközein végeztem el. ZEISS Axioimager M1m típusú fénymikroszkópot és a mikroszkóphoz tartozó AxioVision Mosaix programot használtam. Az eutektikus Si fázisok paramétereinek mérését és a póruseloszlás elemzést a „Cprob” kvantitatív képelemző programmal önállóan végeztem el, melyet Prof. Dr. Barkóczy Péter biztosított számomra. A **3. Mellékletben** olvasható a kvantitatív számítógépes képelemzés folyamata.

A fázisok azonosításához és az elemanalízishez EDS (Energy-dispersive X-ray spektroszkópia - Energiadisziperziós röntgenspektrométer) energiadisziperzív mikroszondával felszerelt Zeiss EVO MA10 pásztázó elektronmikroszkópot alkalmaztunk. A pásztázó elektronmikroszkópos elemzéseket Kovács Árpád Győző (†2025) lelkiismeretes segítségével végeztem el, aki a pásztázó elektronmikroszkópia és a finomszerkezetvizsgálat hazai és nemzetközi tudományos közösségének elismert tagja volt.

Az elemtérképes analízishez a Nyersanyagkutató Földtani Intézet JEOL JXA-8600 Superprobe EMPA típusú pásztázó elektronmikroszkópját alkalmaztunk, mely hullámhosszdisziperzív (WDX - Wavelength-Dispersive X-ray spectroscopy - Hullámhossz-disziperz röntgen spektroszkópia) és energiadisziperzív szondákkal (EDS - Energy-dispersive X-ray spektroszkópia - Energiadisziperziós röntgenspektrométer) volt felszerelve. Az elemtérképes kiértékelés során EDS rendszerrel azonosítottuk az Al, Si, Cu, Mg, Mn, Fe, Pb, O, Sb, Bi elemek eloszlását és a WDX rendszert alkalmaztunk az Sr szilárdoldatban történő kimutatására. A vizsgálatokat Dr. Zajzon Norbert, Papp Richárd és Dr. Leskó Máté segítségével végeztem el. A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat FEI Tecnai G2 T20

X-Twin típusú elektronmikroszkóppal történt (katód: LaB6, gyorsítófeszültség: 200 kV) Dr. Cora Ildikó segítségével. A röntgendiffrakciós vizsgálatokat Bruker D8 Advance diffraktométerrel végeztem el Dr. Nagy Erzsébet és Prof. Dr. Benke Márton segítségével.

4.5. Szilárdsági vizsgálatok

A kísérleti próbatesteken 3 pontban mértem a falvastagság függvényében a Brinell keménységet. A 8 mm, a 12 mm és a 25 mm-es falvastagságok esetében 2,5 mm átmérőjű Brinell golyóval, 187,5 Kp terheléssel és 15 másodperc terhelési idővel. A 6 mm-es falvastagságú darabok esetében a 2,5 mm átmérőjű golyóval és 62,5 Kp-t terhelő erővel nem sikerült keménységet mérnem, mert ennél a falvastagságnál kisebb átmérőjű golyót lett volna célszerű használni, amire a vizsgálat idején nem volt lehetőségem. A keménységmérést a Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet Wolpert UH 930-as típusú keménységmérő berendezésén végeztem el.

A kimunkált szakítópálcákon a szakítóvizsgálatokat 0,00400 mm/mm/s alakítási sebességgel végeztük el Instron 5982-es szakítógéppel. A vizsgálatokban Dr. Mikó Tamás volt a segítségemre.

5. STRONCIUM ÉS ANTIMON KERESZTHATÁSAINAK VIZSGÁLATA

Egy öntvény szilárdsági tulajdonságait számos paraméter befolyásolhatja. Annak érdekében, hogy a stroncium és az antimon kereszthatásait nagy pontossággal vizsgálni tudjam, az egyéb változókat szerettem volna kiküszöbölni, ezért nagy hangsúlyt fektettem arra, hogy a kísérleti körülmények állandóak és az egyéb hatásoktól mentesek legyenek. Mindamellett, hogy a kísérleti munkámat elsősorban az alapfolyamatok megismerésére szerettem volna kiterjeszteni, a technológiai lehetőségeket is szem előtt tartottam, illetve az iparban alkalmazott technológiai paraméterek adaptálásával biztosítottam azt, hogy a kísérleteimmel megfelelően tudjam modellezni a valós gyártás során előforduló problémákat, jelenségeket.

5.1. Öntési kísérletek

Ebben a fejezetben mutatom be az kísérleteimnél alkalmazott próbatest tervezését, szimulációját és tesztelését, továbbá az öntési kísérleteim tervét és kivitelezését.

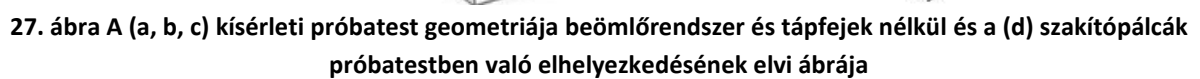
5.1.1. Kísérleti próbatest tervezése, szimulációja és tesztelése

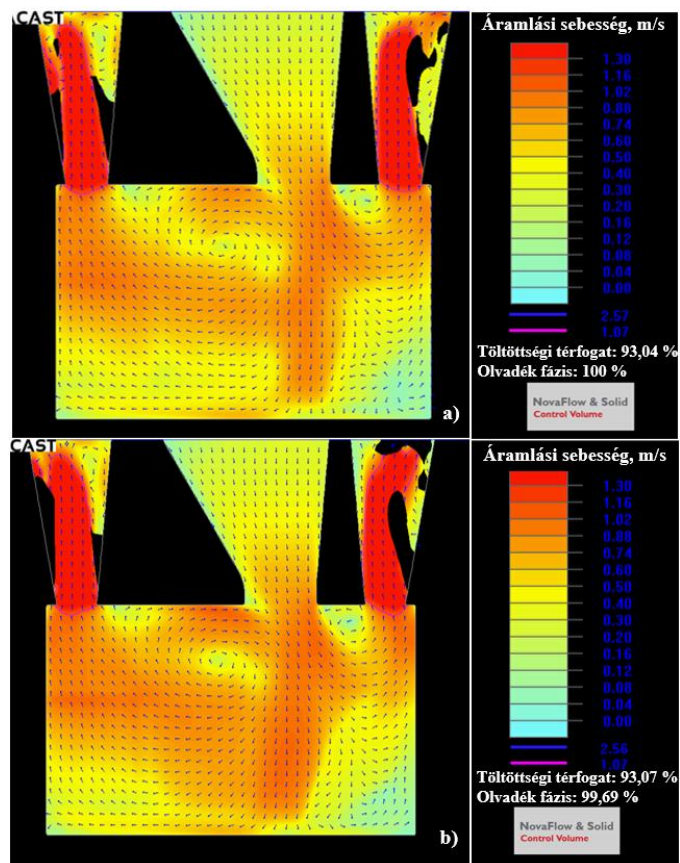
A kísérleti próbatest geometria tervezésnél az alap koncepcióm az volt, hogy az ipari öntvényekre jellemző falvastagság különbségeket tudjam modellezni. Ennek figyelembevételével kísérleti tervem elkészítésekor felmértem az intézeti lehetőségeket, és szükségesnek láttam egy olyan öntvény geometria megtervezését, amelynek segítségével változó falvastagságú próbatestek (~6 mm, ~8 mm, ~12 mm és ~25 mm) megfelelő minőségű öntését valósíthatom meg, illetve szakítóvizsgálathoz szakító próbatestek kimunkálást végezhetem el (falvastagságokként min. 2 db).

A kísérleti próbatest geometria tervezését követően a gravitációs öntési folyamat szimulációját is elvégeztem homokforma és lemezgrafitos öntöttvas kokilla (továbbiakban kokilla) esetére is, azzal a céllal, hogy az összehasonlításból kiderüljön a formák típusától függően hogyan alakul a formatöltési sebesség, hogyan zajlik a dermedés és a hőmérséklet eloszlása a próbatestben, valamint hogyan alakul a porozitás mértéke. A szimulációt elvégeztem több próbatest geometria változat esetében, de azon kísérleti szakító próbatest szimulációs eredményeit mutatom be részletesen (IV. változat), amelyhez végül legyártásra került a kokilla is. A kísérleti próbatest geometriáját és a szakítópálcák próbatesten belüli elhelyezkedését mutatja a **27. ábra**.

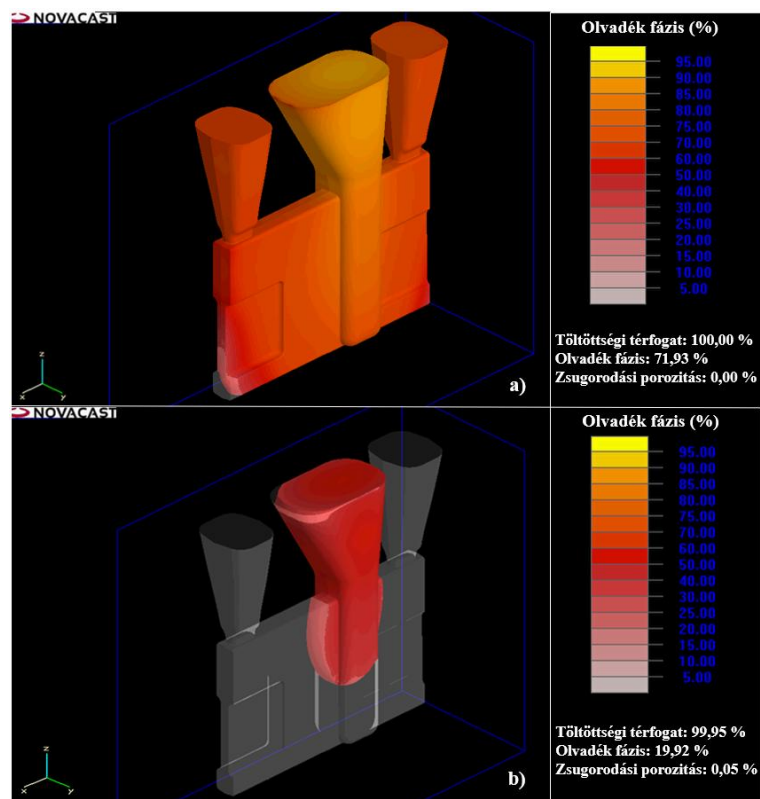
A szimuláció során a forma hőmérsékletét 25°C-ra állítottam be héjhomok esetében és 350°C-ra kokilla esetében, míg az öntési hőmérséklet minden esetben 750°C volt. Az ötvözet típusaként az EN AC-46000-es (Al-8%Si-3%Cu) volt megadva. A szimuláció során meghatároztam a formatöltési sebesség alakulását metszeti képen, az olvadék fázis fogyását, és a zsugorodási porozitás eloszlását. Az eredményeket a homokforma és a kokilla közel azonos töltöttségi értékei (%) és egységes skálák beállításával mutatom be. A **28. ábra** mutatja az áramlási sebesség eloszlásait. A folyékony fém áramlási sebessége $v = 0,04 - 1,38$ m/s között változott. A formatöltés során megfigyelhető volt, hogy a folyékony fém közel lamináris áramlással tölti fel mind a homokformát, mind a kokillát.

A homokforma esetében a **29. ábra**, míg a kokillára vonatkozóan a **30. ábra** mutatja a dermedési viszonyokat. Megfigyelhető, hogy a homokforma esetében a legkisebb falvastagságú (6 mm) területhez közel indul meg a dermedési folyamat, a legutoljára megdermedő rész pedig a tápfej lesz. A kokilla esetében egyenletesebb eloszlású hűlési viszonyok láthatóak. A kokillában a dermedési folyamat a 6 mm-es és a 8 mm-es falvastagságokhoz közeli területeken indul meg és a nagyobb falvastagságú területek irányában halad tovább. A legutoljára megdermedő öntvényrész a tápfej lesz, ezáltal biztosítottá válik az utántáplálás, amellyel csökkenthető a porozitás kialakulásának a mértéke.

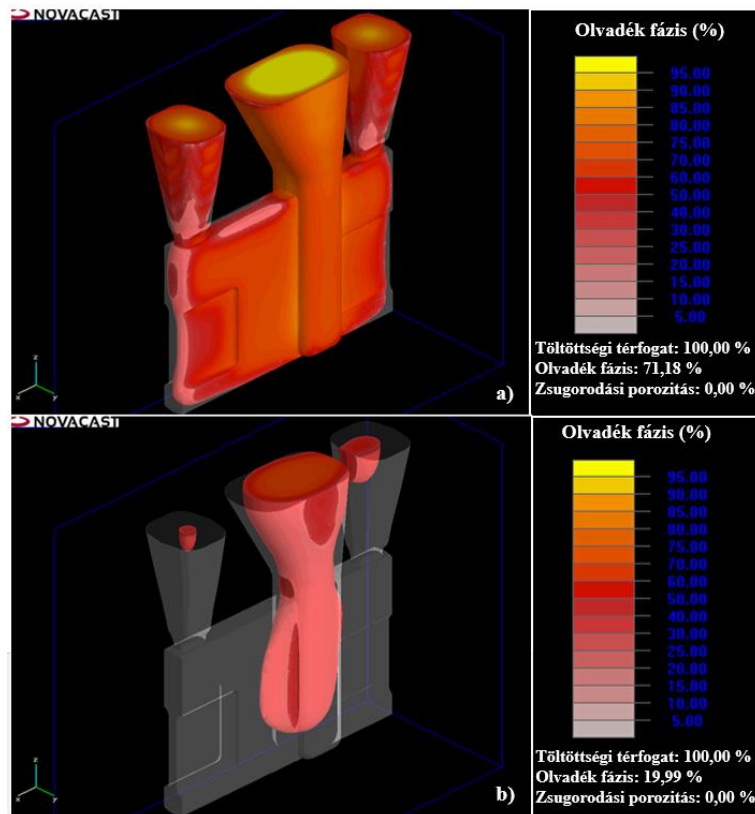




28. ábra A kísérleti próbatest olvadék áramlási sebesség eloszlása (a) homokforma és (b) kokilla esetén



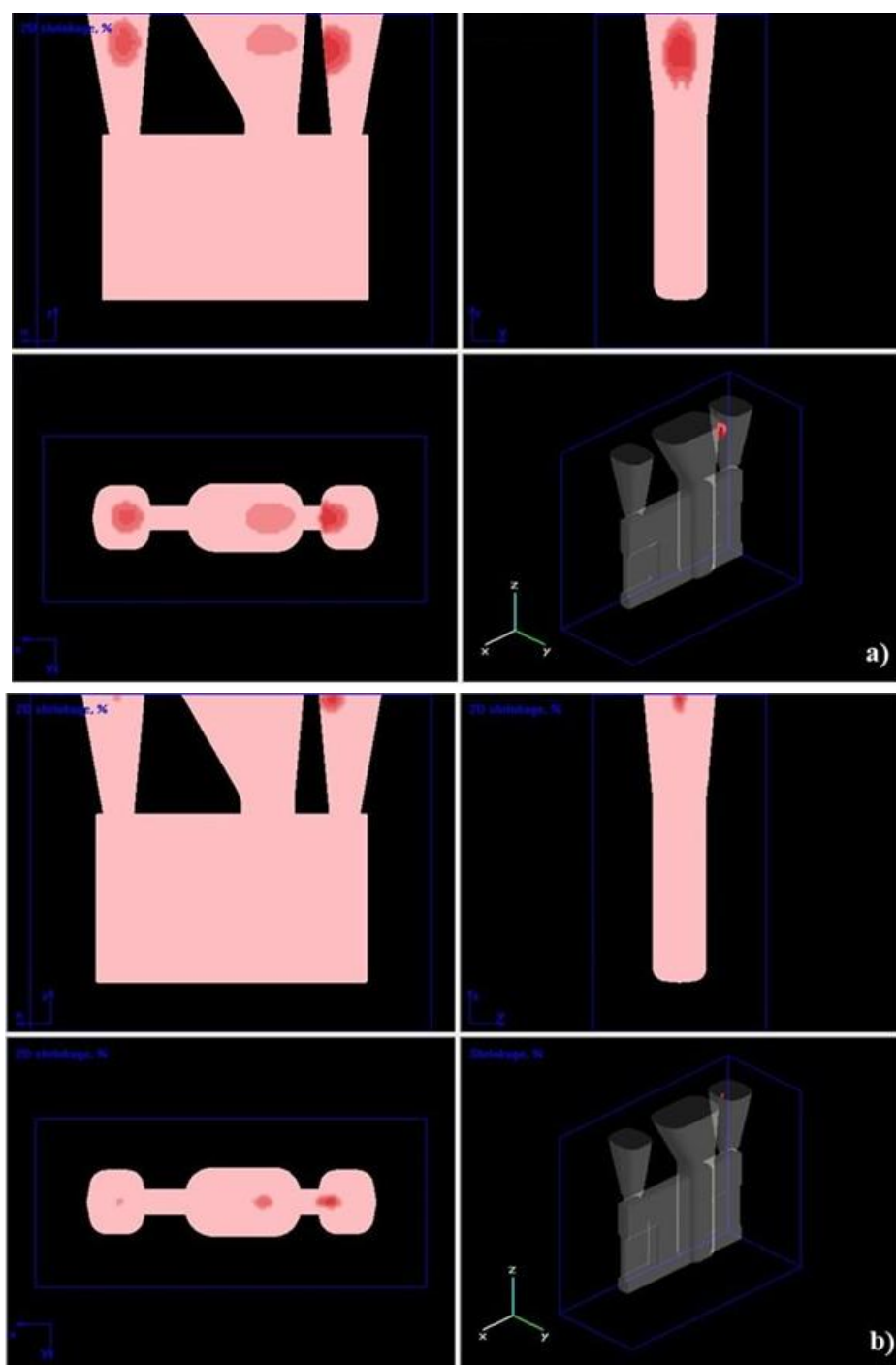
29. ábra A kísérleti próbatest olvadék fázis fogyása homokforma esetén a folyamat (a) kezdete és (b) vége



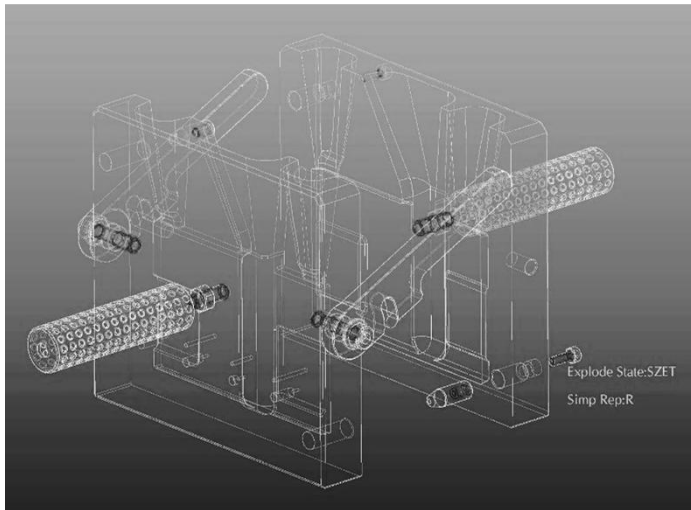
30. ábra A kísérleti próbatest olvadék fázis fogyása kokilla esetén a folyamat (a) kezdete és (b) vége

A **31. ábra** mutatja a porozitás eloszlására vonatkozó eredményeket. Előre jelezhetően a próbatest legutoljára megdermedő részében (a tápfejben), illetve a túlfolyókban fog zsugorodási porozitás megjelenni. A szimulációs eredmények alapján látható, hogy a próbatest azon területén, ahonnan a szakítópálcák kimunkálását tervezem, ott szívódási üreg, vagy nagyobb mértékű zsugorodási porozitás nem fog kialakulni. A számítások alapján a homokforma esetében a zsugorodási porozitás mértéke 0,13 %-os, míg a kokillánál 0,02 %-os. A kokilla falába terveztem a kokilla és az olvadék hőmérséklet mérésére szolgáló furatokat, melyeknek a helyét a **4. Melléklet** mutatja.

A kokilla legyártásához a sátoraljaújhelyi Certa Kft-től kaptam segítséget. A furatokkal kialakított és a tartozékokkal ellátott kokilla rajzát és a kész kokillát öntés közben a **32. ábra** mutatja. A homokformákat a Fémelőállítási és Öntészeti Intézet laboratóriumában készítettem el azonos sütési paraméterekkel ($T=180\text{ °C}$, $t=15\text{ perc}$). A homokformák esetében az öntvény geometriájának kialakításához (formázáskor) a kokilla kifolyási tulajdonságának ellenőrzése során öntött próbatestek szolgáltak mintaként. A **33. ábra** mutat egy héjhomokból készített formát a termoelemek elhelyezésére szolgáló furatokkal.



31. ábra A zsugorodási üreg eloszlása (a) homokforma és (b) kokilla esetén



32. ábra A kézi kokilla tervrajza és a kész kokilla öntés közben



33. ábra A héjhomokból készített homokforma



34. ábra A kísérleti elrendezés a két öntőformával és az adatgyűjtőkkel

Elvégeztem a speciális geometriával kialakított kokilla és a homokforma tesztelését üzemi körülmények között a NEMAK Győr Alumíniumöntöde Kft.-nél, ezzel a saját eszközeim validálása volt a célom. A 34. ábra mutatja a két öntőformát az adatgyűjtőkkel, a 4. táblázat a tesztelés során alkalmazott paramétereket foglalja össze.

A teszteléssel a kokillába és a homokformába öntött próbatestek tulajdonságainak összehasonlítása volt a cél, továbbá annak meghatározása, hogy milyen szilárdsági értékek biztosíthatóak az általam használt eszközökkel.

Fontos szempont volt továbbá, hogy a saját formáimba való öntés „korlátait” megismerjem. Szerettem volna meghatározni az elérhető szilárdsági, Brinell keménység (HB), szekunder dendritág távolság (SDAS) és a pórusokra vonatkozó értékeket és azok eloszlását, hogy a későbbi laboratóriumi kísérleteimnél vizsgált stroncium és antimon együttes hatása egyértelműen kimutatható legyen.

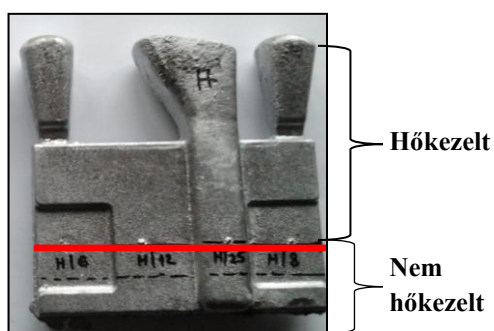
A vizsgálatokhoz azokat a próbatesteket használtam fel, amelyek a kokilla hőegyensúlyának beállta után lettek öntve. A homokforma esetében elvesző formáról beszélünk, öntés után nem használható újra, ezért a kokillánál említett hőegyensúly nem értelmezhető. A próbatestek vizsgálatát elvégeztem hőkezeletlen (öntött) és hőkezelt állapotban is. A kokillába és homokformába öntött próbatestek esetében T5-ös hőkezelést (mesterséges öregítés) alkalmaztam. A hőkezelés során a próbatesteket felfűtéssel együtt 3 óráig 210°C-on tartottam a kemencében, majd szobahőmérsékleten, levegőn hagytam lehűlni. Ennek a típusú hőkezelésnek a szilárdság és a keménység növelése a célja, ami

általában a nyúlás kismértékű csökkenésével jár, ami függ a hőkezelési paraméterektől és az ötvözet típusától.

A kísérleti formákba öntött próbatestek kiértékelését a NemaK Győr Alumíniumöntöde Kft. üzemi gyakorlatában előírt határértékek figyelembe vételével végeztem el.

4. táblázat A kísérleti paraméterek összefoglalása

Olvadék	Al-8%Si-3%Cu; ± 740 °C; 190 ppm stronciummal kezelt; AlSr10 előötvözet adagolása a nitrogénnel végzett 12 perces rotoros gáztalanító kezelés közben történt;
Öntőformák előkészítése	Hőelemek rögzítése: kokilla - fémlap+csavar; homokforma: ragasztó Fekecs felvitele: kokilla - hőszigetelő; homokforma - nem volt Előmelegítés: kokilla - gázlánggal; homokforma - nem volt
Próbatestek	Kokillába: 2 sorozatban 18 db öntvény Homokformába: 1 sorozatban 7 db öntvény
Adatrögzítés	1 másodpercenként, a formák hőegyensúlyának ellenőrzése
Próbatestek kivétele	A legvastagabb öntvényfalú résznél a forma/fém határfelületen elhelyezett hőelem alapján, 300 °C-os hőmérsékleten, majd ezt követően hűtés levegőn.

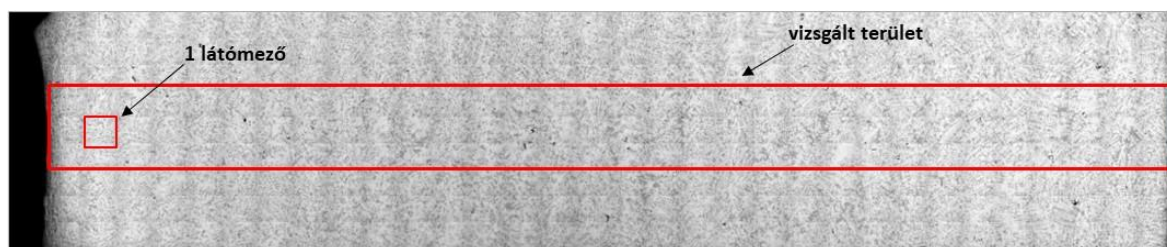


35. ábra A próbatestek kimunkálási helyei

A szövetszerkezeti vizsgálatokra és a keménységmérésre szolgáló minták kimunkálását úgy végeztük el, hogy egy adott próbatestből a tervezett szakítópálca várható szakadási zónájában ketté vágtuk a próbatesteket (35. ábra). A felső részt hőkezelttem, az alsó rész pedig hőkezeletlen maradt. Így lehetővé vált, hogy az egy síkból származó felületeken (piros vonal) hőkezeletlen és hőkezelt esetben is Brinell keménységet mérjek. A hőkezeletlen próbatestek esetében a Brinell keménységen kívül szekunder dendritág távolságot is mértem és pórusméret

eloszlást, valamint a kimunkált szakítópálcákon szakítószilárdságot határoztam meg. A hőkezelt próbatestek esetében a Brinell keménység mérésen kívül szakítóvizsgálatot is végeztem.

A mikroszkópos vizsgálatoknál mozaikfelvételt készítettem 100X-os nagyítással. Az összefűzött képet és a szekunder dendritág távolság mérés helyét (látómezőnként 5db) a 36. ábra mutatja.



36. ábra A csiszolatról készített mozaik mikroszkópos felvétel az SDAS és a póruseloszlás mérési területének kijelölésével

A kokillába és a homokformába öntött próbatestek méretpontosságát digitális tolómérővel határoztam meg. A falvastagság méreteket, a mért szekunder dendritág távolságokat, a póruseloszlást, a Brinell keménység értékeket és a NemaK Győr Alumíniumöntöde Kft. üzemi gyakorlatában előírt határértékeket az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat A falvastagság, az SDAS, a HB és a póruseloszlás átlag értékei az előírásokkal

Névleges falvastagság (mm)	Forma	Falvastagság (mm)	SDAS (μm) Határérték: <33 μm	Pórus területarány (%) Határérték: <1,0 %	HB előírás: min 85 HB	
					Hőkezeletlen	Hőkezelt
6	Homok	7,24	35,42	0,056	-	-
	Kokilla	6,60	21,80	0,014	-	-
8	Homok	9,32	41,30	0,204	93	105
	Kokilla	8,70	25,60	0,010	104	112
12	Homok	13,66	44,51	0,156	97	106
	Kokilla	13,00	29,52	0,014	102	113
25	Homok	27,82	46,57	0,193	92	103
	Kokilla	27,50	31,78	0,014	100	111

A méretpontosság vizsgálat igazolta azt az elvárt eredményt, hogy a falvastagságot tekintve pontosabb öntvényeket tudok készíteni kokillát használva, mint homokforma esetén.

A szekunder denritág távolság átlag értékei alapján látható, hogy értelemszerűen a falvastagság növelésével az SDAS mérete növekszik. Az eredmények azt mutatják, hogy helyi hűtés alkalmazása nélkül a kokilla még a legvastagabb öntvényrészén is jól biztosította a 33 μm alatti SDAS értéket. A homokforma esetében a kokillához képest nagyobb méretű SDAS értékek a jellemzőek, azonban ezek méretét irányított dermedéssel kezelni lehet. Az eredmények azt mutatják, hogy nagyobb méretű szívódási üreg nem alakult ki. Ezen vizsgálati eredmények igazolták a szimulációs eredményeket. A meghatározott porozitás arányok nem haladták meg az üzemi előírt maximum 1,0 %-os határértéket.

A hőkezeletlen öntvények eredményei azt mutatják, hogy a kokilla esetében -ahogyan az várható volt- a kisebb falvastagságnál mérhető a legnagyobb Brinell keménység, majd a falvastagság növelésével ez mérsékelten csökken. Az elvárható 85 fölötti HB-t teljesítik a kokillába öntött öntvények. A homokforma esetében kisebb átlag Brinell keménység értékek állapíthatók meg, de így is a 85 HB fölötti tartományba esnek.

A hőkezelt kokilla öntvények esetében a HB 111 és 113 között van. A homokforma esetében a hőkezeletlen darabokhoz képest jelentős mértékben megnőtt a HB, ugyanis eléri a 105 HB-t a 8 mm-es és a 102 HB-t 12 mm-es falvastagságok esetében. A 25 mm-es falvastagságnál a keménység 92 HB-ről 103 HB-re nőtt.

A szilárdsági vizsgálatokhoz falvastagságonként 2 darab szakítópálca ($\varnothing 6$ mm) került kimunkálásra (37. ábra), így falvastagságonként 6 mérési pont állt a rendelkezésemre.



37. ábra A szakítópálcák kimunkálási helyei és méretei

A szilárdsági eredmények (6. táblázat) értékelése során figyelembe vettem az Al-8%Si-3%Cu típusú ötvözetből öntött öntvények esetében az ún. csavarhelyekre előírt szilárdsági értékeket (R_m – min. 190 MPa; $R_{p0,2}$ - min. 165 MPa és A - min. 0,5%).

6. táblázat Nem hőkezelt és hőkezelt próbatestek átlag szakítószilárdság/ rugalmassági határ/nyúlás értékei

Névleges falvastagság	Szakítószilárdság- R_m (MPa)/ Rugalmassági határ- $R_{p0,2}$ (MPa)/ Nyúlás-A(%)			
	Homokforma		Kokilla	
	Öntött	Hőkezelt	Öntött	Hőkezelt
6 mm	221/165/1,2	225/198/0,8	269/167/2,5	254/211/1,2
8 mm	204/162/1,1	221/198/0,7	261/174/2,2	287/226/1,6
12 mm	181/157/0,8	189/180/0,3	223/167/1,1	263/235/0,8
25 mm	164/149/0,5	191/179/0,4	210/163/0,9	241/229/0,6

Az átlag szakítószilárdság eredmények kokillába öntött, nem hőkezelt állapotú öntvények esetén 190 MPa fölött vannak. A homokforma 12 mm-es és 25 mm-es falvastagsága esetében viszont a szakítószilárdság nem éri el a 190 MPa-t. A szilárdság értékek, ahogyan az várható volt, a falvastagság csökkenésével növekednek mindkét esetben. A kokilla esetében a hőkezelés hatására, a hőkezeletlen öntvényekkel szemben nagyobbak a szakítószilárdság értékek, egyedül a 6 mm-es falvastagságnál tapasztalható kisebb szilárdsági érték.

A homokforma esetében is a szilárdsági értékek növekedése figyelhető meg hőkezelés hatására. A homokformába öntött, nem hőkezelt állapotú öntvények esetében az átlag rugalmassági határ értékek 165 MPa alattiak, kivéve a 6 mm-es falvastagságot, ahol teljesül a minimum előírt határérték. A kokilla esetében a hőkezeletlen 25 mm-es falvastagságú részből kimunkált szakítópálcák esetében az átlag rugalmassági határ értéke 163 MPa. Megfigyelhető, hogy az átlag rugalmassági határ a hőkezelés hatására mindkét forma esetén jelentős mértékben megnőtt a hőkezeletlen darabokhoz képest. A csavarhelyen előírt minimum 0,5 %-os nyúlás értéket a homokformába öntött hőkezelt öntvények esetében nem sikerült elérni. A kokillába öntött öntvények esetében hőkezeletlen és hőkezelt állapotban is sikerült 0,5 % fölötti átlag nyúlás értékeket biztosítani.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a szakítópálcák szilárdsági tulajdonságai elsősorban a kokilla esetében mutattak jó eredményeket, biztosítani lehet az elérni kívánt értékeket, ezért a kokilla alkalmas a szennyező elemekre vonatkozó kereszthatások vizsgálatára. A továbbiakban csak a kokillát használtam a stroncium és antimon kereszthatásának vizsgálata céljából kísérleti próbatestek öntésére és a próbatestek esetében nem végeztem hőkezelést.

5.1.2. Változó stroncium és antimon koncentrációjú ötvözetek tervezése, előállítása

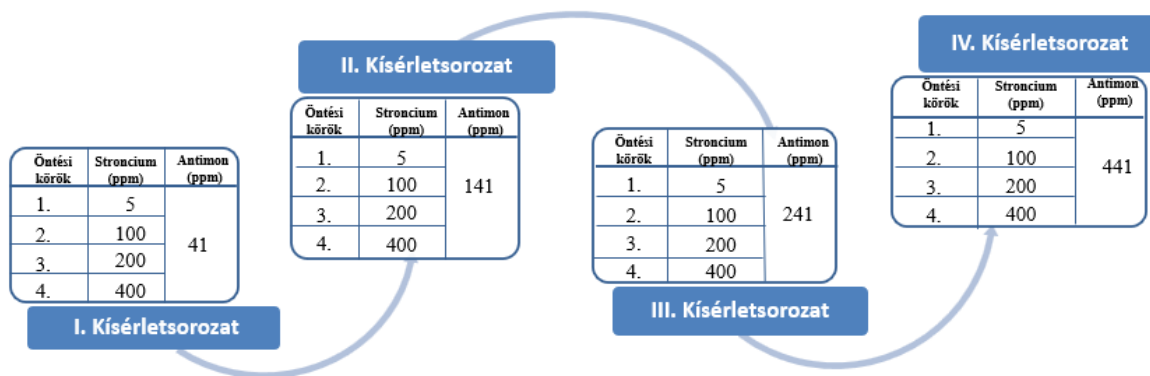
Ebben a fejezetben bemutatom, hogy hogyan terveztem és öntöttem le a változó kombinációjú stroncium és antimon koncentrációjú kísérleti ötvözteimet a Fémelőállítási és Öntészeti Intézet laboratóriumában. A kísérleti öntések során Al-8%Si-3%Cu (tömb formában) alapötvözetet, az antimon és a stroncium koncentrációk változtatásához pedig Al-10%Sb (tömb formában), illetve Al-10%Sr (huzal formában) előötvözeteket alkalmaztam. A 7. táblázatban láthatóak az alapötvözetből és az előötvözetekből a kísérletsorozatokra történő olvasztás előtt mért kémiai összetételek.

A kísérleti ötvözetek tervezése során figyelembe vettem az alapötvözetben lévő 41 ppm antimon, illetve az 5 ppm stroncium koncentrációkat. Az üzemi gyakorlatban ppm-ben (part per million, az egész milliomod része) adják meg az antimon és a stroncium koncentrációkat, ezért a kísérletek során én is ppm-ben számoltam azokat. A disszertációban szereplő ppm mennyiség a tömegarányban kifejezett ppm-et jelenti. A 38. ábra szemlélteti, hogy egy-egy kísérleti sorozatban 25 kg olvadékból kiindulva öntésként mekkora ppm koncentrációban ötvöztem be a stronciumot és az antimont. A kutatómunkám

során a stroncium és antimon koncentrációkra egy olyan tartományt terveztem beállítani a vizsgálataimhoz, amely lefedi az ipari gyakorlatban ilyen esetekben (stronciummal kezelendő, de antimont a hulladék használata miatt öröklődve tartalmazó olvadékok) előforduló koncentráció értékeket. Ennek megfelelően a stroncium közel 0 ppm (kiinduló összetétel) és 400 ppm közötti koncentrációban és az antimon a kiinduló összetétel és 441 ppm koncentráció közötti tartományban volt vizsgálva.

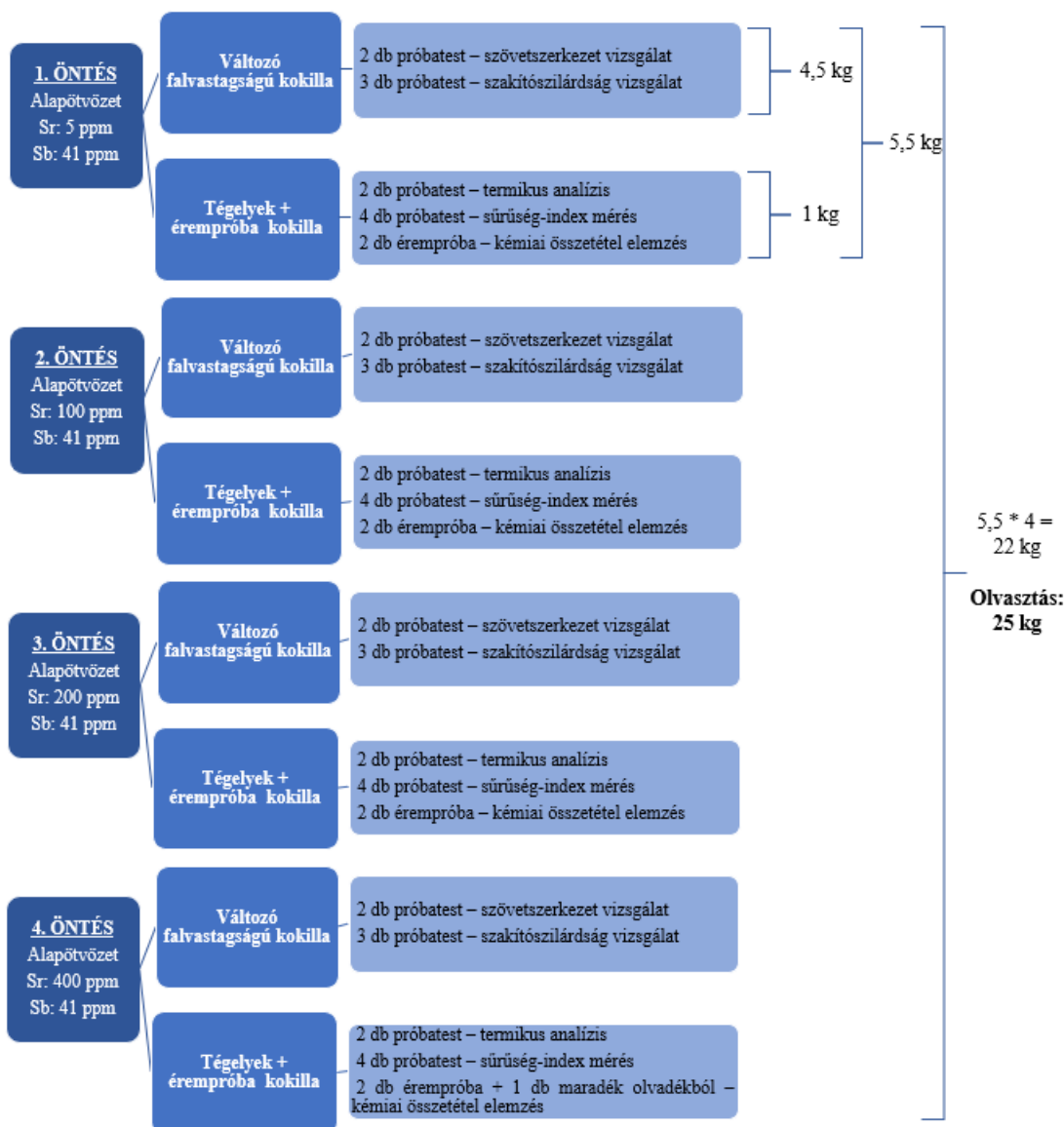
7. táblázat Az alapötvözet és az előötvözetek kémiai összetétele ICP-OES módszerrel meghatározva

Elemek (m/m%)	Alap- és előötvözetek		
	Al-8%Si-3% Cu (tömb)	Al-10%Sb (tömb)	Al-10%Sr (huzal)
Cu	2,53	0,034	0,002
Si	8,85	0,015	0,013
Sr	0,0005 (5 ppm)	0,0055	10,70
Sb	0,0041 (41 ppm)	9,55	0,002
Fe	0,51	0,28	0,12
Cr	0,02	0,012	0,007
Mn	0,35	0,370	0,003
Ca	0,0014	0,0030	0,03
P	0,0017	0,0008	0,002
Pb	0,047	0,011	< 0,001
Sn	0,014	0,002	0,001
Mg	0,30	0,02	0,004
Ni	0,037	-	0,003
Ti	0,097	-	0,004
Zn	0,61	-	0,010
Cd	0,0003	-	-



38. ábra A tervezett stroncium és antimon koncentrációk a négy kísérletsorozat esetében

A változó falvastagságú kokilla tesztelése során leöntött próbatestek tömege alapján, illetve az egyes vizsgálatokra tervezett minták becsülhető tömegei alapján következtettem, hogy adott kísérletsorozaton belül öntésenként milyen olvadék fogyásra számíthatok, így ráhagyással ezt 5,5 kg-ra becsültem. Egy teljes kísérletsorozat leöntéséhez 22 kg ötvözet beolvasztása volt szükséges a számítások alapján, de a salak és a biztonsági ráhagyások érdekében 25 kg olvasztásával terveztem a kísérleteimet. A 39. ábra mutatja példaként a becsült olvadék fogyási tömeget az 1. kísérletsorozat esetében (Sb: 41 ppm), amelyet minden kísérletsorozatra vonatkoztattam. A leöntött próbatesteket és azok vizsgálati célját a 8. táblázat mutatja be.



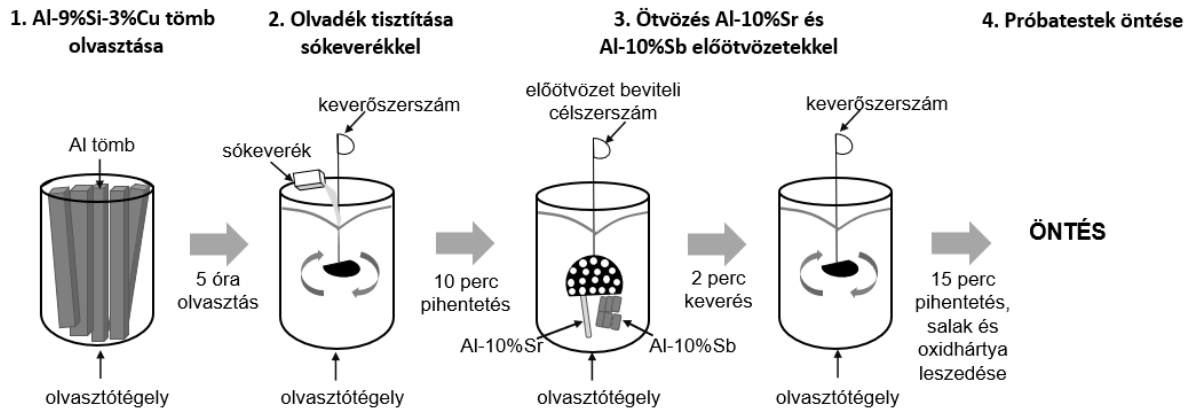
39. ábra Az öntött próbatestek és a becsült olvadék fogyási tömeg

8. táblázat Az alkalmazott vizsgálati módszerek

Vizsgálat típusa	Vizsgálati módszer
Olvadék minőség vizsgálata	Kémiai összetétel elemzés (GD-OES, ICP-OES)
	Termikus elemzéssel a túlhűlés mértékének meghatározása
	Fénymikroszkópos vizsgálat, kvantitatív számítógépes képelemzés
	Sűrűség-index értékének meghatározása
Változó falvastagságú próbatestek vizsgálata	Szakítóvizsgálat
	Szövetszerkezet vizsgálat (optikai mikroszkóp, kvantitatív számítógépes képelemzés, elemterképes analízis, SEM, XRD, TEM)

Az olvasztást és az ötvöztetést $T = 775 \pm 5^\circ\text{C}$ hőmérsékleten végeztem el, a próbatesteket $T = 765 \pm 5^\circ\text{C}$ öntési hőmérsékleten öntöttem. A kísérleti öntések menetét a **40. ábra** foglalja össze. Az olvasztási fázis 5 órán keresztül tartott és a kemence tégely hőmérséklete az olvasztás végére $775 \pm 5^\circ\text{C}$ volt. Az olvadék oxidoktól és az oldott gáztartalmától való megtisztítása érdekében minden kísérleti adag esetében öntés előtt a Hüttenes - Albertus cégcsoport által forgalmazott Coverlux 0021 tisztító sókeveréket adagoltam (30 g/kísérletsorozat) az olvadékba, majd 10 perc eltelté után leszedtem a salakot. A próbatestek öntése előtt minden esetben leszedtem az oxidhártyát az olvadék felületéről. Az üzemi körülmények között

alkalmazott rotoros gáztalanító berendezéssel történő fémtisztításra nem volt módom laboratóriumi körülmények között.



40. ábra A kísérleti öntések menete

Az Al-10%Sr és Al-10%Sb előötvözeteket egy célszerszám segítségével nyomtam le az olvadékba, majd egy keverőszerszám mozgatásával kevertem az olvadékot 2 percen keresztül, arra ügyelve, hogy az olvadék hőmérséklete ne csökkenjen 765 °C alá. A keverést követően 15 perces olvadék pihentetést végeztem, annak érdekében, hogy a bevitt ötvözők megfelelően beoldódjanak. Az előötvözet bevitele előtt és után is végeztem termikus analízist, illetve érempróbát is öntöttem. A kísérlet során használt eszközöket (öntőkanalak, salakoló, ötvözéskor használt célszerszámok) HA Trempaste Al72 fekeccsel vontam be a folyékony fém ráégésének elkerülése végett. A kísérletsorozat alatt végig ellenőriztem az ötvözési és öntési hőmérsékleteket, mindig azonos körülmények biztosítására törekedtem. Az olvasztás ideje alatt 400 °C-os hőkezelő kemencében előmelegítettem az öntési sorozatokhoz használt kokillákat és a tégelyeket. A kísérletek során a stroncium koncentrációt GD-OES módszerrel végig elemeztem.

Az ötvözést követő 15 perces pihentetés után öntött érempróbákon a stroncium és az antimon koncentrációkat ICP-OES elem analitikai módszerrel is meghatároztam. A stroncium és az antimon tartalmú előötvözetek beadagolandó tömegének menet közbeni számítására a (7)-(12) egyenleteket használtam.

Al-10%Sr előötvözzettel való ötvözés esetén:

$$m_{\text{AlSr10}}^{\text{beadagolás}} [\text{g}] = 10 * \left[\frac{m_{\text{Sr}}^1 [\text{g}] * 10^2}{10^2 - X[\%]} - m_{\text{Sr}}^0 [\text{g}] \right] \quad (7)$$

azaz:

$$m_{\text{AlSr10}}^{\text{beadagolás}} [\text{g}] = 10 * \left[\frac{\frac{c_{\text{Sr}}^1 [\text{ppm}] * 10^3 * m_{\text{olv}} [\text{kg}]}{10^6} * 10^2}{10^2 - X[\%]} - \frac{c_{\text{Sr}}^0 [\text{ppm}] * 10^3 * m_{\text{olv}} [\text{kg}]}{10^6} \right] \quad (8)$$

egyszerűsítve:

$$m_{\text{AlSr10}}^{\text{beadagolás}} [\text{g}] = 10 * \left[\frac{\frac{c_{\text{Sr}}^1 [\text{ppm}] * m_{\text{olv}} [\text{kg}]}{10}}{10^2 - X[\%]} - \frac{c_{\text{Sr}}^0 [\text{ppm}] * m_{\text{olv}} [\text{kg}]}{10^3} \right] \quad (9)$$

Ahol:

- $m_{\text{AlSr10}}^{\text{beadagolás}} [\text{g}]$ - az Al-10%Sr előötvözetből beadagolandó mennyiség
- $m_{\text{Sr}}^1 [\text{g}]$ - az adott ötvözési körben elérni kívánt Sr koncentrációhoz szükséges összes Sr mennyiség
- $m_{\text{Sr}}^0 [\text{g}]$ - az olvadékban az ötvözés előtt már jelenlévő Sr mennyiség

$X[\%]$	- a várható Sr leégés mértéke
$c_{Sr}^1[ppm]$	- az adott ötvözési körben elérni kívánt Sr koncentráció
$m_{olv}[kg]$	- az adott ötvözési körben az olvadék tömege
$c_{Sr}^0[ppm]$	- az olvadékban az ötvözés előtt jelenlévő Sr koncentráció

Al-10%Sb előötvözetrel való ötvözés esetén:

$$m_{AlSb10}^{beadagolás}[g] = 10 * \left[\frac{m_{Sb}^1[g] * 10^2}{10^2 - X[\%]} - m_{Sb}^0[g] \right] \quad (10)$$

azaz:

$$m_{AlSb10}^{beadagolás}[g] = 10 * \left[\frac{\frac{c_{Sb}^1[ppm] * 10^3 * m_{olv}[kg]}{10^6} * 10^2}{10^2 - X[\%]} - \frac{c_{Sb}^0[ppm] * 10^3 * m_{olv}[kg]}{10^6} \right] \quad (11)$$

egyszerűsítve:

$$m_{AlSb10}^{beadagolás}[g] = 10 * \left[\frac{\frac{c_{Sb}^1[ppm] * m_{olv}[kg]}{10}}{10^2 - X[\%]} - \frac{c_{Sb}^0[ppm] * m_{olv}[kg]}{10^3} \right] \quad (12)$$

Ahol:

$m_{AlSb10}^{beadagolás}[g]$	- az Al-10%Sb előötvözetből beadagolandó mennyiség
$m_{Sb}^1[g]$	- az adott ötvözési körben elérni kívánt Sb koncentrációhoz szükséges összes Sb mennyiség
$m_{Sb}^0[g]$	- az olvadékban az ötvözés előtt már jelenlévő Sb mennyiség
$X[\%]$	- a várható Sb leégés mértéke
$c_{Sb}^1[ppm]$	- az adott ötvözési körben elérni kívánt Sb koncentráció
$m_{olv}[kg]$	- az adott ötvözési körben az olvadék tömege
$c_{Sb}^0[ppm]$	- az olvadékban az ötvözés előtt jelenlévő Sb koncentráció

Az öntések közben a leszedett salak mennyiségével nem számoltam, mert annak mérése a kísérlet során nem volt megoldható, így azt a stroncium leégését ellensúlyozó biztonsági paraméterként vettem figyelembe a 2%-os leégés (ötvözetgyártótól kapott információ alapján) számolása mellett.

5.2. ICP-OES és GD-OES spektrometriai eljárásokkal mért koncentrációk összehasonlítása

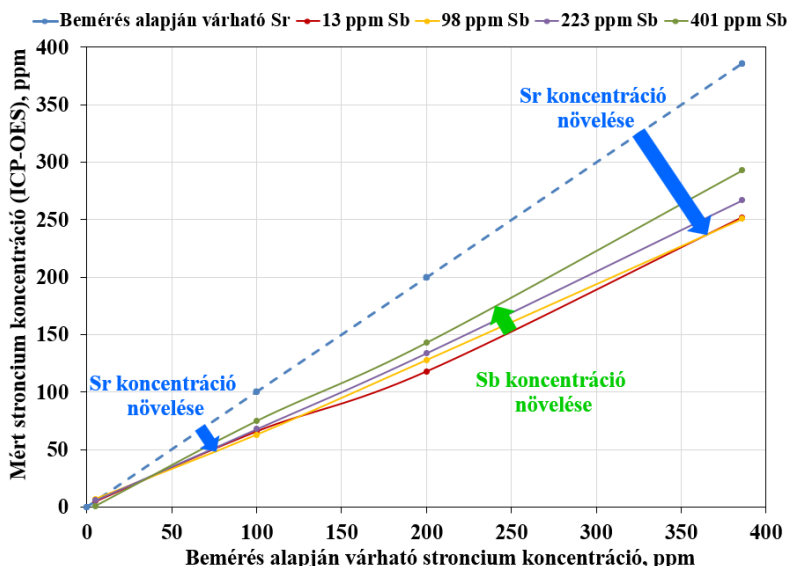
A kutatómunka szempontjából kritikus volt megismerni az ICP-OES és a GD-OES mérési módszerek pontosságát, viselkedését. Az előállított ötvözeteknek a stroncium koncentrációját ICP-OES és GD-OES spektrometriai módszerekkel határoztam meg, az antimon koncentrációt ICP-OES spektrometriai módszerrel mértem (amint azt a **4.2. fejezetben** bemutattam). Az ICP-OES és GD-OES elemzések az Al-10%Sr és az Al-10%Sb előötvözetek adagolását követően az olvadék 15 perces pihentetése után öntött érempróbakon lettek elvégezve.

A **9. táblázat** foglalja össze a kialakult koncentráció viszonyokat. Az ötvözetek elkészítésénél mindig az antimon koncentrációt növeltem először, 15 perces olvadék pihentetés után mintát vettem, majd növeltem a stroncium mennyiségét. A stroncium tartalmú előötvözetek beadagolása után szintén 15 percet pihentettem az olvadékot a mintavételezés előtt. Minden egyes kísérletsorozaton belül 4 különböző stroncium koncentráció értéket állítottam be, így volt 16 különböző összetételű ötvözetem (**5. Melléklet**).

9. táblázat Az egyes kísérletsorozatok érempróbaín mért stroncium és antimon koncentrációk

Sorozat	Sorszám	Sb bemért (ppm)	Sb ICP-OES (ppm)	Sb átlag ICP-OES (ppm)	Sr bemért (ppm)	Sr ICP-OES (ppm)	Sr GD-OES (ppm)
1	1	41	13	13	5	5	10
	2		11		100	66	88
	3		14		200	118	178
	4		12		400	252	363
2	5	141	95	98	5	7	12
	6		97		100	63	103
	7		99		200	128	178
	8		99		400	251	305
3	9	241	232	223	5	6	11
	10		217		100	68	69
	11		224		200	134	136
	12		220		400	267	369
4	13	441	403	401	5	1	10
	14		395		100	75	39
	15		399		200	143	113
	16		408		400	293	291

A bemérés alapján várható stroncium koncentráció függvényében a **41. ábra** mutatja az ICP-OES-sel meghatározott stroncium koncentrációkat (ábrázoltam a bemérés alapján várható stroncium koncentrációt a viszonyítási egyenes előállításának érdekében is). Annak érdekében, hogy az antimon koncentráció változásának esetleges hatását is követni lehessen, a különböző antimon koncentrációjú sorozatokat különböző színű pontokkal/vonalakkal jelöltem.

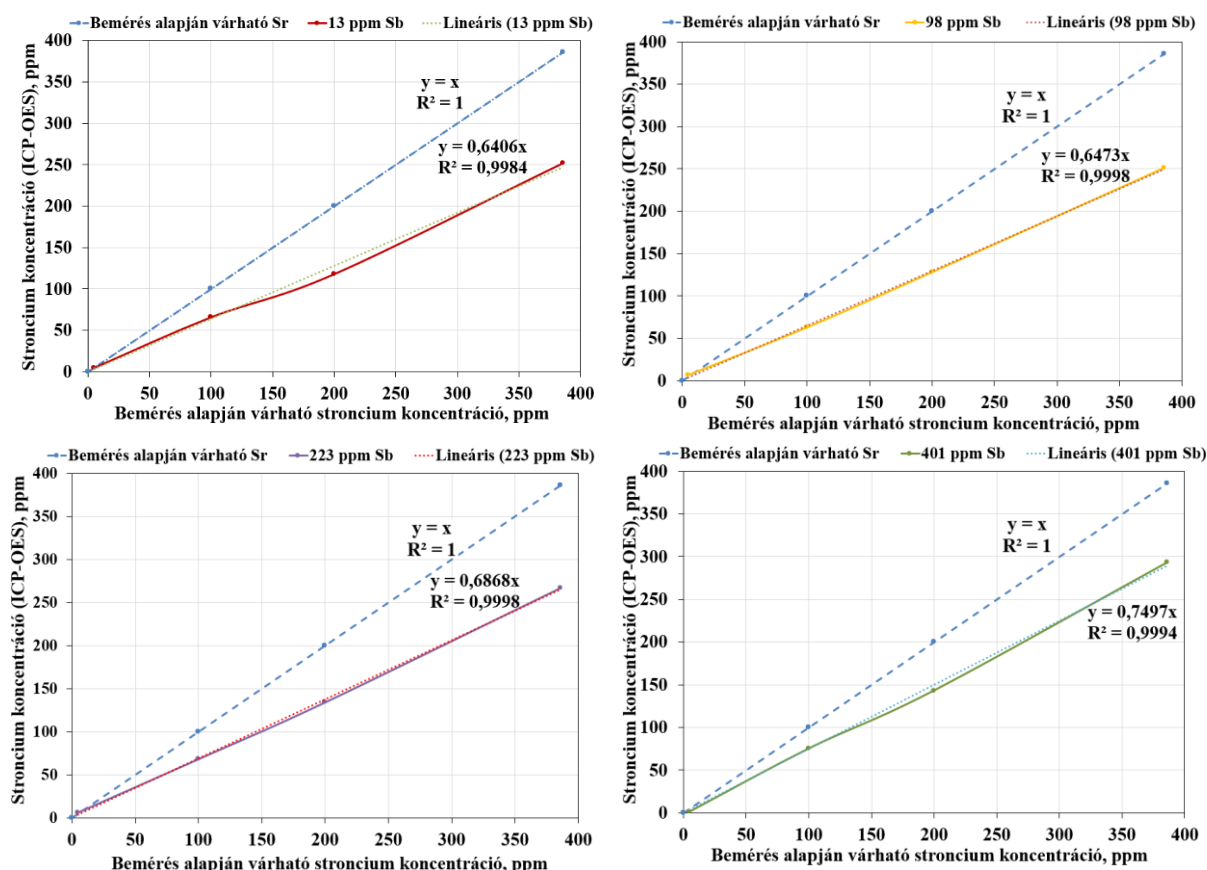


41. ábra ICP-OES módszerrel mért stroncium koncentráció értékek a bemérés alapján várható stroncium koncentráció függvényében az átlag antimon koncentrációk esetén

A 41. ábra alapján megfigyelhető, hogy az ICP-OES-sel meghatározott stroncium koncentráció értékek a bemérés alapján várható stronciumtól való eltérései a stroncium koncentrációtól nagy mértékben függenek, a stroncium koncentráció növekedésével távolodnak a viszonyítási egyenestől (az ábrán kék színű nyilakkal jelölve), azaz a stroncium koncentráció növelésével nominálisan nő a méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció bemérthez képesti eltérése.

Az is megfigyelhető, hogy az antimon koncentráció emelkedésével csökken az eltérés a bemérés alapján várható és az ICP-OES módszerrel mért stroncium koncentráció értékek között (az antimon koncentráció emelkedésével a különböző színű görbék közelednek a viszonyítási görbéhez), tehát az ICP-OES eljárással az antimon koncentráció növelésével egyre magasabb a mért stroncium koncentráció (az ábrán zöld színű nyilakkal jelölve). Az antimon koncentráció növelésével nominálisan csökken a méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció bemérthez képesti eltérése.

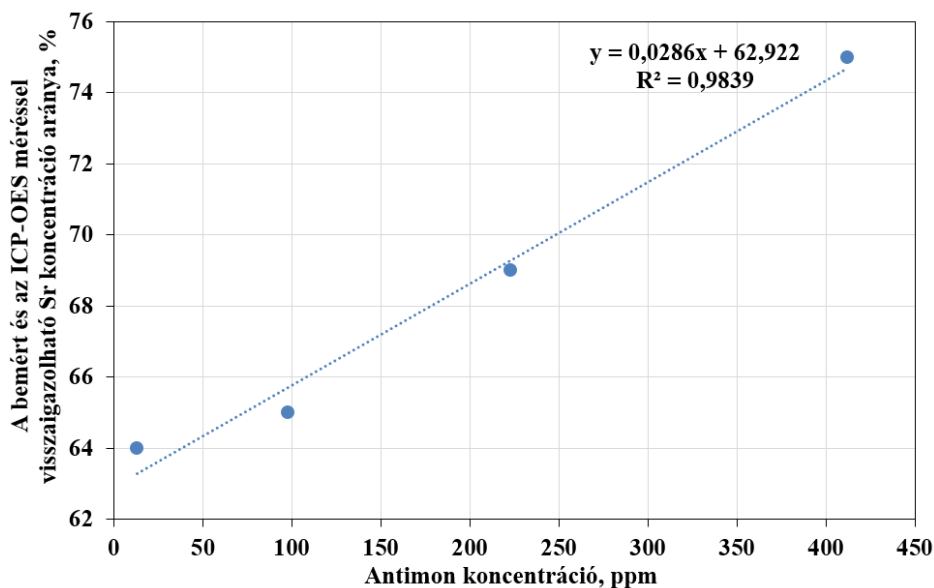
A 42. ábrán látható, hogy az ICP-OES-sel meghatározott stroncium koncentráció értékek a bemérés alapján várható stroncium koncentráció függvényében mind a 4 antimon koncentráció tartományban nagy R^2 pontossággal lineáris függéssel változnak. Az egyes egyenesek meredekségei megadják, hogy az adott antimon koncentrációk esetében várhatóan a bemért stroncium koncentráció hány %-át fogjuk tudni ICP-OES méréssel kimutatni. A linearitás igazolása miatt kijelenthető, hogy a bemért és az ICP-OES méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció aránya a stroncium koncentrációtól függetlenül állandónak tekinthető. A 10. táblázatban foglaltam össze a különböző antimon koncentrációk esetén a bemért és az ICP-OES méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció arányát. A 43. ábrán mutatom be a bemért és az ICP-OES méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció arányát az antimon koncentráció függvényében. A 43. ábra alapján megfigyelhető, hogy a visszaigazolható stroncium koncentráció aránya az antimon koncentráció növelésével folyamatosan nő. Az antimon koncentráció növelése 0-400 ppm antimon koncentráció tartományban a visszaigazolható stroncium koncentráció arányát 64%-ról 75%-ra növeli, a vizsgált antimon koncentráció tartományban átlagosan a bemért stroncium koncentráció 68%-a igazolható vissza ICP-OES méréssel.



42. ábra ICP-OES módszerrel mért stroncium koncentráció értékek a bemérés alapján várható stroncium koncentráció függvényében különböző koncentrációk esetén antimon sorozatonként, a linearitás igazolása

10. táblázat Különböző antimon koncentrációk esetén a bemért és az ICP-OES méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció aránya

Sb koncentráció (ppm)	Merekség	A bemért és az ICP-OES méréssel visszaigazolható Sr koncentráció aránya (%)
13	0,64	64
98	0,65	65
223	0,69	69
412	0,75	75
Átlagos merekség		Átlagos arány
0,68		68



43. ábra A bemért és az ICP-OES méréssel visszaigazolható Sr koncentráció aránya az antimon koncentráció függvényében

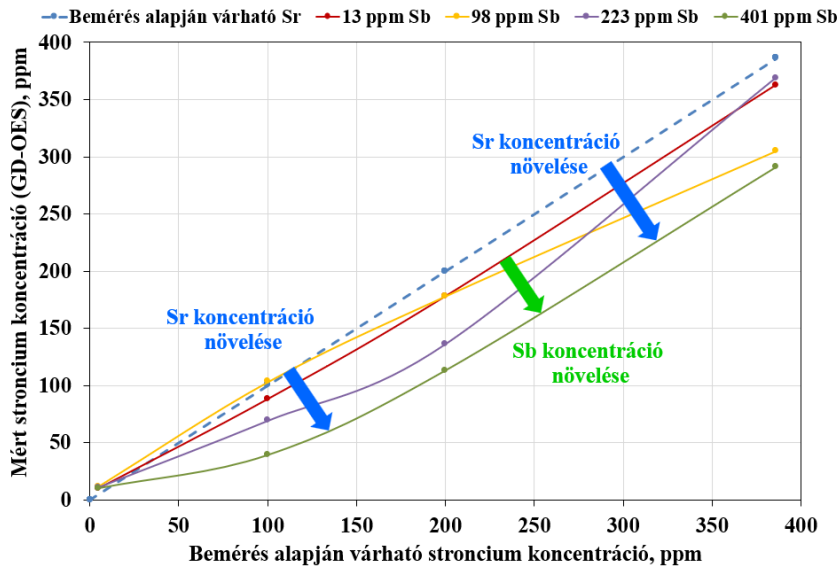
Fontos kérdés, hogy mi lehet a háttere annak az eddigi ismereteinknek ellentmondó tendenciának, hogy az antimon koncentráció növelésével az ICP-OES-sel visszaigazolható stroncium koncentráció aránya nő? Amennyiben az antimon koncentráció növelésén kívül minden egyéb paraméter változatlan, két folyamat lejátszódása valószínűsíthető:

1. A növekvő antimon koncentrációnak köszönhetően az Sr, Sb tartalmú intermetallikus vegyületek mennyiségének növekedése várható. Ezen folyamat eredményeképpen a vegyület formában lekötött, így az ICP-OES által nem „látható” Sr mennyiségének növekedése, így az Sb koncentráció növekedésével együtt a visszaigazolható Sr koncentráció arányának csökkenése várható. Az eredmények ennek ellentmondanak.
2. Fontos tudni, hogy az antimon az általam alkalmazott olvadékezelés hőmérsékletén már az Al-olvadékban is komplexálja a stroncium atomokat, melyeknek ettől lecsökken a reakciókészsége. A csökkent reakciókészségű stroncium ezután kevésbé oxidálódik, így kisebb lesz a leégés (ami salakba távozik, ezáltal nem mérhető). Az így olvadékban maradt, csökkent reakciókészségű stroncium atomok jelentős része pedig az alumínium szilárdoldatának rácsába kerül, amely - mivel minden esetben állandó, Sb koncentrációtól független leégéssel számoltam a bemérésnél- egyértelműen növeli az ICP-OES eljárással visszaigazolható stroncium koncentráció arányát. [84]

Az ICP-OES méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció mennyiségét ezen két folyamat összege határozza meg, amennyiben a második folyamat az erősebb, úgy megállapításom szerint az antimon koncentráció növekedésével nő az ICP-OES eljárással visszaigazolható stroncium koncentráció aránya.

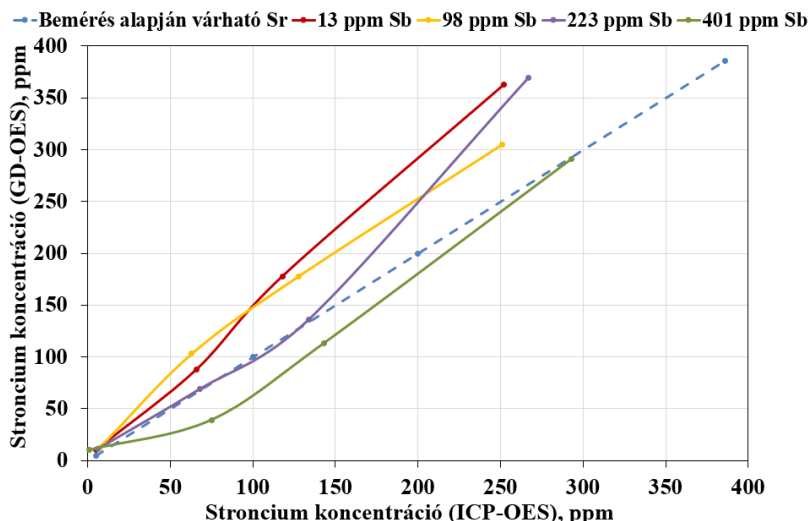
A **44. ábra** a bemérés alapján várható stroncium koncentráció függvényében ábrázolja a GD-OES-sel meghatározott stroncium koncentráció értékeket. Látható, hogy GD-OES módszerrel a stroncium koncentráció függvényében nominálisan közel állandó a bemért stroncium koncentráció és a GD-OES méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció különbsége (az ábrán kék színű nyilakkal jelölve). Az adatok többségében (de nem minden esetben) megfigyelhető, hogy az antimon koncentráció függvényében az ICP-OES eljárásnál leírtaktól ellentétes jelenség játszódhat le: az antimon koncentráció emelkedésével az adatok többsége esetében nő az eltérés a bemérés alapján várható és a GD-OES módszerrel mért stroncium koncentráció értékek között (az antimon koncentráció emelkedésével az adott színű görbék távolodnak a viszonyítási görbétől), tehát több esetben a GD-OES

módszerrel az antimon koncentráció növelésével egyre kisebb stroncium koncentrációt mérünk (az ábrán zöld színű nyíllal jelölve).



44. ábra GD-OES módszerrel mért stroncium koncentráció a bemérés alapján várható stroncium koncentráció függvényében az átlag antimon koncentrációk esetén

Az adatok többsége alapján valószínűsíthető, hogy a bemért és a GD-OES méréssel visszaigazolható Sr koncentrációk közötti nominális különbség az antimon koncentráció függvénye, az antimon koncentráció növelésével valószínűleg nominálisan egyre kisebb stroncium koncentráció igazolható GD-OES méréssel. Az adatok nagy mértékű szórása, és a trendhez nem igazodó néhány mérési adat jelenléte miatt azonban ezen valószínűsíthető trendszerű megállapítások tézisként nem fogalmazhatóak meg. A 45. ábra számos információt mutat meg nekünk a GD-OES és az ICP-OES eljárások egymással



45. ábra ICP-OES és GD-OES módszerrel mért stroncium koncentráció értékek összevetése az átlag antimon koncentrációk esetén

való összevetéséről, és az előző megállapítások közül többet igazol. Az ábrán a tervezett stroncium koncentráció vonal szerepe a diagram két területre való osztása. Ezen vonaltól balra/felfelé eső pontok azon eseteket mutatják amikor a GD-OES eljárás mutat ki nagyobb stroncium koncentrációt, mint az ICP-OES. A vonaltól jobbra/lefelé eső pontok esetében pedig az ICP-OES eljárás mutat ki magasabb stroncium koncentrációt. Megfigyelhető, hogy a 13/98/223 ppm antimon koncentrációjú

mérési sorozatok esetében a GD-OES eljárással kapunk magasabb stroncium koncentráció értékeket, míg a 401 ppm antimon mérési sorozat esetén az ICP-OES eljárás ad magasabb értékeket. Jelenlegi ismereteim szerint a GD-OES módszerrel a mintában lévő, bármilyen formában megjelenő stroncium

atom mérhető, ezáltal az ICP-OES eljárás nem mérhetne annál magasabb koncentráció értékeket. Jelen disszertációnak nem tárgya annak a vizsgálata, hogy a 401 ppm antimon koncentrációjú mérési sorozatnál mi okozta az ettől való eltérést. Egy korábbi előkísérletem során (melyben elsősorban két ICP-OES eljárást hasonlítottam össze, de a GD-OES-t is vizsgáltam) is azt tudtam igazolni, hogy a GD-OES eljárás az ICP-OES-hez képest magasabb stroncium koncentráció értékeket mér (**6. Melléklet**).

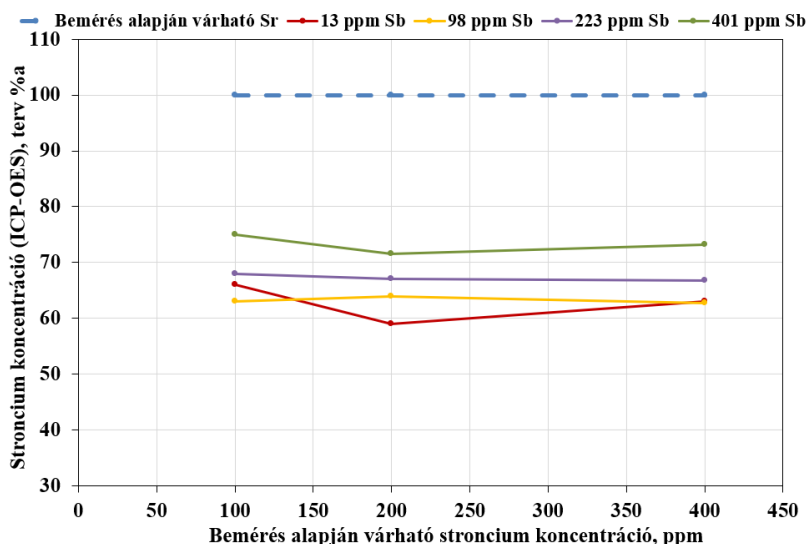
Az is megállapítható, hogy a stroncium koncentráció növekedésével mind a 4, különböző antimon koncentrációjú mérési sorozat esetében egyre magasabb a GD-OES-sel kimutatott stroncium koncentráció aránya az ICP-OES-hez képest.

Az azonos stroncium koncentrációjú, eltérő antimon tartalmú pontok vízszintes elhelyezkedése az ICP-OES eljárással visszaigazolható stroncium koncentráció antimon koncentrációtól való függését mutatja, míg a függőleges elhelyezkedésük a GD-OES eljárással visszaigazolható stroncium koncentráció antimon koncentrációtól való függését mutatja. Látható, hogy míg a GD-OES eljárással visszaigazolható stroncium koncentráció értékek az antimon koncentráció növekedésével tendenciózusan (de nem minden esetben) csökkennek (adott Sr koncentrációnál az Sb koncentráció függő pontok az Sb koncentráció növelésével lefelé mozdulnak el), addig az ICP-OES eljárás ezzel pont ellentétes eredményt mutat, az antimon koncentráció növelésével az ICP-OES méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció rendre növekszik (adott Sr koncentrációnál az Sb koncentráció függő pontok az Sb koncentráció növelésével jobbra mozdulnak el).

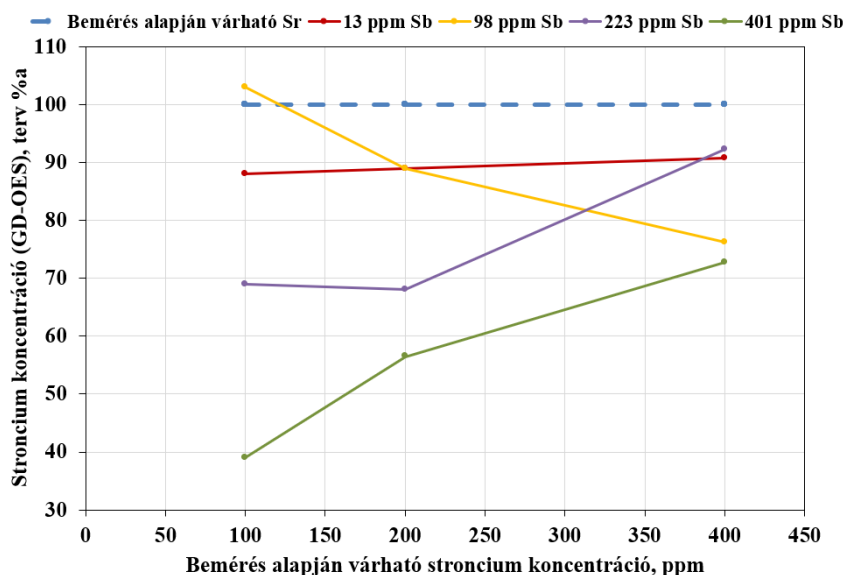
Megállapítható, hogy a GD-OES módszerrel visszaigazolható stroncium koncentráció nagyobb mértékben függ az antimon koncentrációtól, mint az ICP-OES eljárással visszaigazolható stroncium koncentráció (a pontok függőleges irányú szórása jelentősebb, mint a vízszintes irányú szórás).

Mivel a korábbiakban megállapítottam, hogy a bemért stroncium koncentráció és az ICP-OES méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció lineáris függvény kapcsolatot mutat a stroncium koncentráció függvényében, ezért fontosnak tartottam számszerűleg is megvizsgálni, hogy a bemért stroncium koncentráció arányában (tehát nem ppm-ben mérhető mennyiségben, hanem százalékos arányban, ahol a bemért a 100%) miként alakulnak az adatok. A **46. és 47. ábrákon** látható, hogy amennyiben a GD-OES-sel, vagy ICP-OES-sel visszaigazolható stroncium koncentráció értékeket a tervezett érték %-aként ábrázoljuk, akkor a GD-OES-sel mért eredmények egyre nagyobb arányt mutatnak a stroncium koncentráció növekedésével (a 98 ppm antimon koncentrációjú adatsort kivéve), míg az ICP-OES-sel közel állandó a visszaigazolt stroncium koncentráció aránya. Mivel %-os értékeket ábrázolok, ezért a 0 közeli koncentráció értékeket nem ábrázoltam, mert ott 1-2 ppm eltérés is %-ban indokolatlanul nagy eltérést mutat, ami a diagram értelmezését zavarhatja. A **41. ábrán** is látható volt, hogy a folyamatosan egyre nagyobb mennyiségű méréssel vissza nem igazolt (vagy a rendszerben nem lévő) stroncium a bemért mennyiség arányában tekintve közel állandóságot mutat, ami azt jelenti, hogy a stroncium koncentráció növekedésétől közel függetlenül mindig közel azonos hányadát tudjuk kimérni az ICP-OES módszerrel a tervezett stronciumnak. Ez is igazolja a lineáris összefüggést a bemért és az ICP-OES méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció között. A bemért és az GD-OES méréssel visszaigazolható stroncium koncentráció közötti összefüggésként látható, hogy az adatok többségében (de nem minden esetben, a 98ppm antimon koncentrációjú sorozat kivételével) a bemért stroncium koncentráció növekedésével egyre magasabb a visszaigazolható stroncium koncentráció aránya, azonban -elsősorban a 98ppm antimon koncentrációjú sorozat értékei alapján- ez a trendszerű megállapítás tézisszerűen nem jelenthető ki. A **7. Melléklet** a **46. és 47. ábrák** értékeit foglalja össze.

A fentiek alapján az ICP-OES mérés esetén semmi, stroncium tartalomtól függő, a stroncium mennyiségének függvényében változó, „kimutatható stronciumot fogyasztó” folyamatot nem feltételezhetünk a stroncium koncentrációjának növekedésével, míg a GD-OES szerint valószínűsíthetően ahogy nő a stroncium tartalom, egyre csökken a „kimutatható stronciumot fogyasztó” mechanizmus jelentősége (hiszen arányaiban egyre több stroncium marad kimutatható a rendszerben).



46. ábra A kimutatható stroncium koncentráció értékek (ICP-OES) antimon koncentrációtól való függése a tervezett stroncium koncentráció függvényében



47. ábra A kimutatható stroncium koncentráció értékek (GD-OES) antimon koncentrációtól való függése a tervezett stroncium koncentráció függvényében

Feltételezem, hogy a GD-OES minden, a rendszerben bármilyen formában jelenlévő stroncium atomot „lát”, az ICP-OES eljárás viszont bizonyos oldhatatlan vegyület formában lévő stroncium atomokat „nem lát” (a NaOH, a HNO₃ és a HCl oldat nem tudja oldani, így nem tudjuk kimutatni). Ezek alapján feltételezhetően a GD-OES azt a stroncium mennyiséget nem látja, ami (1) nem került be a rendszerbe, (2) salakba távozott, míg értelemszerűen az ICP-OES eljárás ezeket ((1), (2)) szintén nem tudja mérni, de az ICP-OES esetében a (3) vegyületet képzett stroncium atomok egy részét sem tudjuk meghatározni. Ha a két mérés között eltérés van (az ICP-OES mutat kevesebb stronciumot), akkor feltételezni kell, hogy vegyületképződési mechanizmus van a háttérben (olyan vegyületek képződése, amelyek nem mennek salakba, hanem az ötvényben, a próbadarabban maradnak).

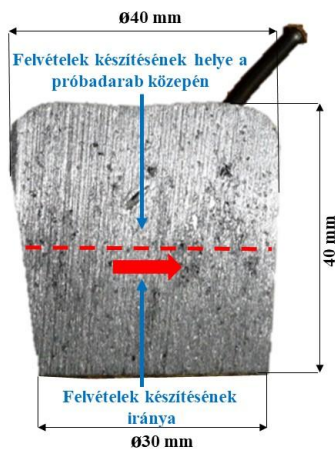
A következő fejezetekben az eredményeimet az ICP-OES módszerrel mért stroncium és antimon koncentrációk függvényében jelenítem meg, egyrészt mert ezzel a spektrometriai módszerrel tudtam mérni mindkét elemet, és másrészt az eddigiekben olvashatóak alapján a GD-OES eljárás kevésbé reprodukálható eredményeket adott.

5.3. Első tézis

Az Al-8%Si-3%Cu öntészeti ötvözetben (öntési hőmérséklet: 765 ± 5 °C), a 0 ppm - 400 ppm stroncium és 0 ppm - 441 ppm antimon névleges koncentráció tartományban, **ICP-OES** induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriai módszerrel (forgács minta feloldása lúgos oldási eljárással - NaOH-ban oldás és HNO₃-val átsavanyítás után) és **GD-OES** plazmagerjesztésű optikai emissziós spektrométerrel történő **stroncium koncentráció visszaigazolhatóságának stroncium és antimon koncentrációktól való függésével** kapcsolatban megállapítom, hogy

- a) a nominálisan kifejezett, **ICP-OES módszerrel** visszaigazolt stroncium koncentráció a teljes vizsgált antimon koncentráció tartományban lineárisan függ a stroncium koncentrációtól, ezen linearitásból az következik, hogy a bemért stroncium koncentráció százalékában kifejezett, ICP-OES méréssel történő visszaigazolhatóság a stroncium koncentrációtól függetlenül állandó.
- b) a **GD-OES és az ICP-OES módszerrel** visszaigazolt stroncium koncentrációk egymáshoz viszonyított aránya függ a stroncium koncentrációtól. A stroncium koncentráció növekedésével a GD-OES módszer az ICP-OES-hez képest nominálisan egyre nagyobb stroncium koncentrációt mutat ki.
- c) a stroncium koncentráció mind nominálisan, mind a bemért stroncium koncentráció százalékában kifejezett, **ICP-OES módszerrel** történő visszaigazolhatósága függ az antimon koncentrációtól. A visszaigazolható stroncium koncentráció értékek az antimon koncentráció növelésével növekednek.
- d) A növelt antimon koncentrációnak kettős hatása van az atomosan oldott stroncium koncentrációjára: 1.) mivel az antimon adagolás csökkenti a stroncium reakciókészségét, ezért az olvadátkézelés hőmérsékletén lecsökken a stroncium oxidációja, azaz leégési vesztesége, ezzel nő az atomos állapotban az alumínium szilárdoldatban oldott stroncium koncentrációja, 2.) mivel az antimon az olvadátkézelés hőmérséklete alatti hőmérsékleten intermetallikus fázist hoz létre a stronciummal, ezért lecsökkenti annak atomos állapotban az alumínium szilárdoldatban oldott koncentrációját. Ha az 1.) hatás erősebb, mint a 2.) hatás, akkor az ICP-OES méréssel magasabb arányban igazolható vissza a bemért stroncium koncentráció, mint alacsonyabb antimon koncentráció esetén.

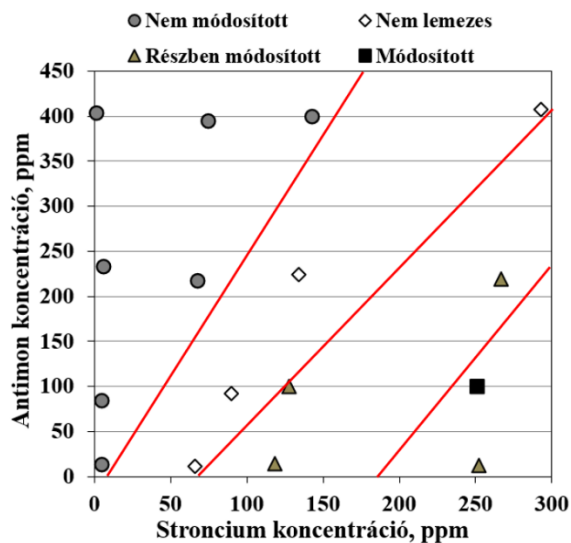
5.4. Stroncium és antimon hatása a módosítottságra



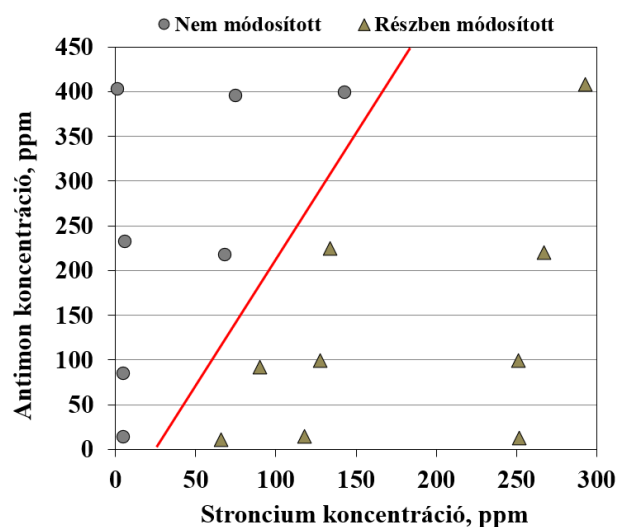
48. ábra A termikus analízis próbadarabjairól készített szövetszerkezeti képek helye és iránya

Az eutektikum szilícium fázisának módosítottsági mértékét a szakirodalomban is ismert, három egymástól független módszerrel határoztam meg, mégpedig az Amerikai Öntészeti Szövetség (AFS - American Foundry Society) etalonképeivel történő összehasonlítással, kvantitatív számítógépes képelemzéssel és a próbadarabok lehülési görbéiből az eutektikum kristályosodási hőmérsékleténél számolható ΔT túlhűlés alapján. A módosítottság mértékét minden módszer esetében az ötvözt követő 15 perces pihentetési idő után végzett termikus analízis lehülési görbéiből, illetve a termikus analízis során öntött próbatestek szövetszerkezete alapján határoztam meg. A **48. ábra** szemlélteti, hogy a próbatesteken hol és milyen irányba haladva készítettem fénymikroszkópos felvételeket. Az elemzések során próbatestenként 15 db, 500x-os nagyítású szövetszerkezeti

felvételen (polírozott, maratlan felület) végeztem el az AFS etalonképeivel az összehasonlítást, valamint „Cprob” kvantitatív számítógépes képelemző program segítségével a képelemzést. Az AFS etalonképekkel történő összehasonlítás eredményét a **49. ábra** és a kvantitatív számítógépes képelemzéssel meghatározott módosítottsági értékeket az **50. ábra** mutatja. A kvantitatív számítógépes képelemzés esetében Djurdjevic és társai [79] által meghatározott határértékeket figyelembe véve (**2.5.2 fejezet, 3. táblázat**) végeztem el a kiértékelést. A cikk szerint, ha a terület medián értéke $< 96,5 \mu\text{m}$, akkor 1-es, nem módosított szintnek felel meg a módosítottság mértéke. Amennyiben ez az érték $< 31,2 \mu\text{m}$, akkor a 2-es, lemezes, ha $< 24,6 \mu\text{m}$, akkor a 3-as, részben módosított, ha $< 9,3 \mu\text{m}$, akkor a 4-es, nem lemezes, ha $< 8,1 \mu\text{m}$, akkor az 5-ös, módosított és ha $< 3,2 \mu\text{m}$, akkor 6-os, túlmódosított a kiértékelés szerint az eutektikum szilíciuma. Ezen tartományoknak megfelelően (az értékeimet átlagolva) kaptam a **11. táblázat** adatait, és jelöltem a módosítottsági szinteket (zöld színű háttérrel, ami valamilyen szinten módosított, jelen esetben itt mindegyik részben módosított szövetszerkezetű).



49. ábra Az etalonképekkel történő összehasonlítás alapján megállapított módosítottsági szintek



50. ábra A kvantitatív számítógépes képelemzéssel meghatározott módosítottsági szintek

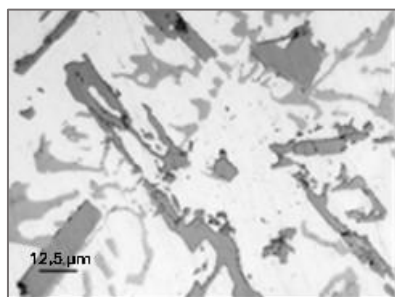
11. táblázat A kvantitatív számítógépes képelemzéssel meghatározott módosítottsági szintek. Zárójelben a valós antimon/stroncium koncentrációk

Módosítottsági szint	Stroncium koncentráció (ppm) →			
Antimon koncentráció (ppm) ↑	1,5 (403/1)	1,1 (395/75)	1,4 (143/399)	3,7 (293/408)
	1,7 (232/6)	1,2 (217/68)	3,2 (224/134)	3,4 (220/267)
	1,0 (84/5)	2,9 (92/90)	3,1 (99/128)	3,3 (99/251)
	1,1 (13/5)	3,3 (11/66)	3,1 (14/118)	3,1 (12/252)

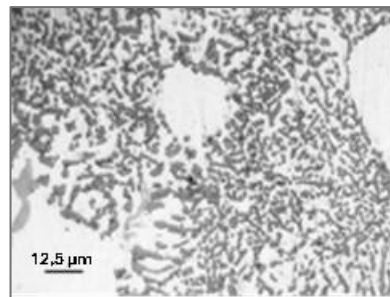
Az AFS etalonképekkel történő összehasonlítás alapján csak egy összetételnél állapítottam meg a módosított szövetszerkezetet, ezen kívül jellemzően részlegesen módosított, illetve nem lemezes szilícium fázisokat találtam a csiszolatok mikroszkópos felvételein. Ugyanakkor az antimonnak „stroncium hatását csökkentő” jelenségét figyeltem meg, ugyanis adott stroncium koncentrációjú sorozatok legmagasabb antimon koncentrációjú tagjai az eggyel kisebb koncentrációjú stroncium sorozatok alacsonyabb antimon koncentrációjú tagjaival megegyező módosítottsági szinteket mutatnak. A jelenséget piros sávokkal ábrázoltam. Megállapítható, hogy az antimon koncentráció növelésével a megfelelő módosítottsági szint eléréséhez a stroncium koncentráció növelésére van szükség.

A kvantitatív számítógépes képelemzéssel történő kiértékeléssel kétféle módosítottsági szintet különböztethetünk meg: nem módosítottat és részben módosítottat. Ezen módszer esetében is látható, hogy az antimon koncentráció növelésével az ugyanolyan módosítottsági szint eléréséhez a stroncium koncentráció növelésére van szükség.

Az **51. ábrán** látható 4 eltérő stroncium és antimon koncentrációjú kombináció esetén, hogy a termikus elemzés során öntött próbatesteken milyen morfológiával jelent meg az eutektikus szilícium, valamint az AFS etalonképekkel (E) és a kvantitatív számítógépes képelemzéssel (K) milyen módosítottsági szinteket határoztam meg.



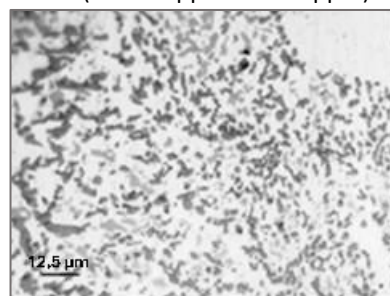
a) E: Nem módosított
K: Nem módosított
(Sb: 217 ppm Sr: 68 ppm)



b) E: Részben módosított
K: Részben módosított
(Sb: 220 ppm Sr: 267 ppm)



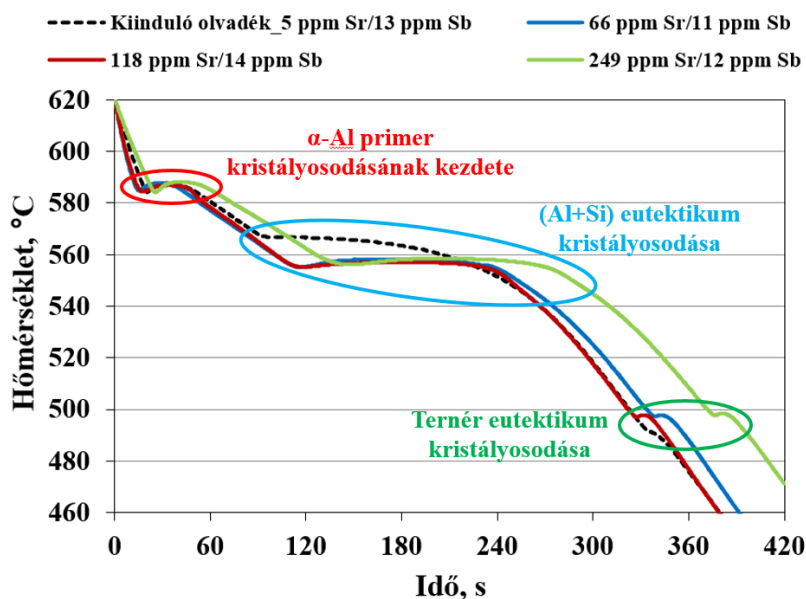
c) E: Nem lemezes
K: Részben módosított
(Sb: 11 ppm Sr: 66 ppm)



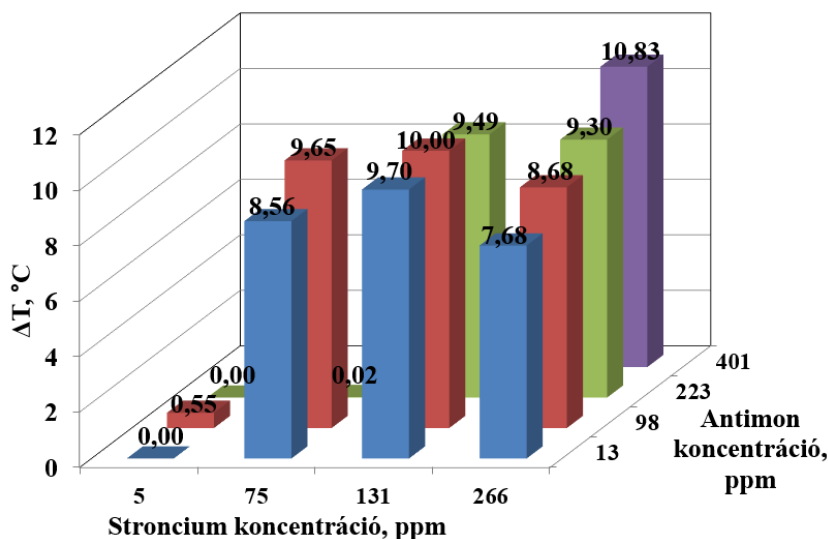
d) E: Módosított
K: Részben módosított
(Sb: 99 ppm Sr: 251 ppm)

51. ábra A termikus elemzés során öntött próbatestek szövetszerkezeti ábrái 4 eltérő stroncium és antimon koncentrációjú kombináció esetén (E-etalonkép K- képelemzés alapján meghatározott módosítottság) (N:500x)

A harmadik módszer bemutatásához példaként az 1. kísérletsorozat lehülési görbéit mutatja az **52. ábra**. A kísérletsorozatok lehülési görbéiből meghatározott ΔT túlhűlési adatokat az **53. ábra** mutatja.



52. ábra Az 1. kísérletsorozatban termikus analízis során öntött próbáinak a lehülési görbéi



53. ábra A ΔT túlhűlés értékei

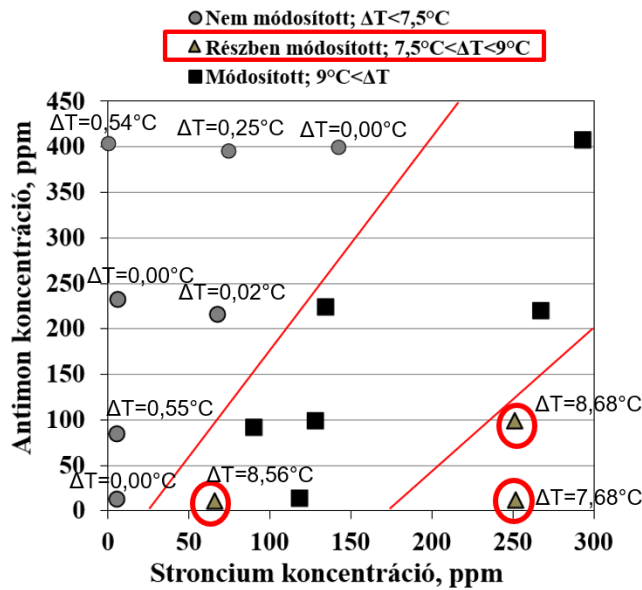
Az **53. ábrán** az 5 ppm stroncium koncentrációjú sorozaton belül mind a négy eltérő antimon koncentrációjú mintához tartozóan 0 °C-hoz közeli túlhűlés figyelhető meg. Szintén nem figyelhető meg érdemi túlhűlés a 75 ppm stroncium koncentrációjú sorozat legmagasabb antimon tartalmú (223 ppm és 401 ppm) mintáinak esetében. Ezek mindegyikéről kijelenthető, hogy a lehülési görbe elemzése alapján nem módosított szövetszerkezetűek.

A szakirodalom alapján határértéknek elfogadható 9 °C-os túlhűlést [79] meghaladja a 75 ppm stroncium koncentrációjú sorozatból a 94 ppm antimon koncentrációjú minta, a teljes 131 ppm stroncium koncentrációjú mintasorozat, valamint a 266 ppm koncentrációban stronciumot, 223 ppm és 401 ppm koncentrációban antimont tartalmazó próbatestek ΔT értéke. Ezen ötvözeteket a lehülési

görbe alapján módosított szövetszerkezetűnek ítélt meg.

A lehülési görbe alapján nem különböztetnek meg részben módosított szerkezetet, én azonban 3 minta esetén szükségesnek tartottam ennek a definíciónak a bevezetését ezen értékelésben. A mért, átlag 75/13 ppm Sr/Sb ($\Delta T = 8,56$ °C), átlag 266/13 ppm Sr/Sb ($\Delta T = 7,68$ °C) és az átlag 266/98 ppm Sr/Sb ($\Delta T = 8,68$ °C) koncentrációjú ötvözetek esetén 7,5 °C és 9 °C közötti túlhűlés értékeket számoltam, amelyek számszerűen nem elegendőek a módosítottság szakirodalom alapján történő megállapításához, de a hőeffektus mértékéből egyértelműen látszik, hogy az alapötvözetből eltérően valamilyen módosítási folyamat lejátszódik kristályosodás közben. Mivel ezeket a mintákat kiértékeltem az Amerikai Öntészeti Szövetség etalonképes összehasonlító és kvantitatív számítógépes képelemzéssel is (**49. és 50. ábrák**), ezek alapján részben módosított szerkezetűnek fogadtam el. A lehülési görbék alapján meghatározott módosítottsági szinteket az **54. ábra** szemlélteti a valós stroncium és antimon

koncentrációk függvényében. A stroncium koncentráció optimális mértéke az alacsony antimon koncentrációjú (Sb: 13 ppm) lehülési görbékből az eutektikus hőmérséklet túlhűlésének számítása alapján



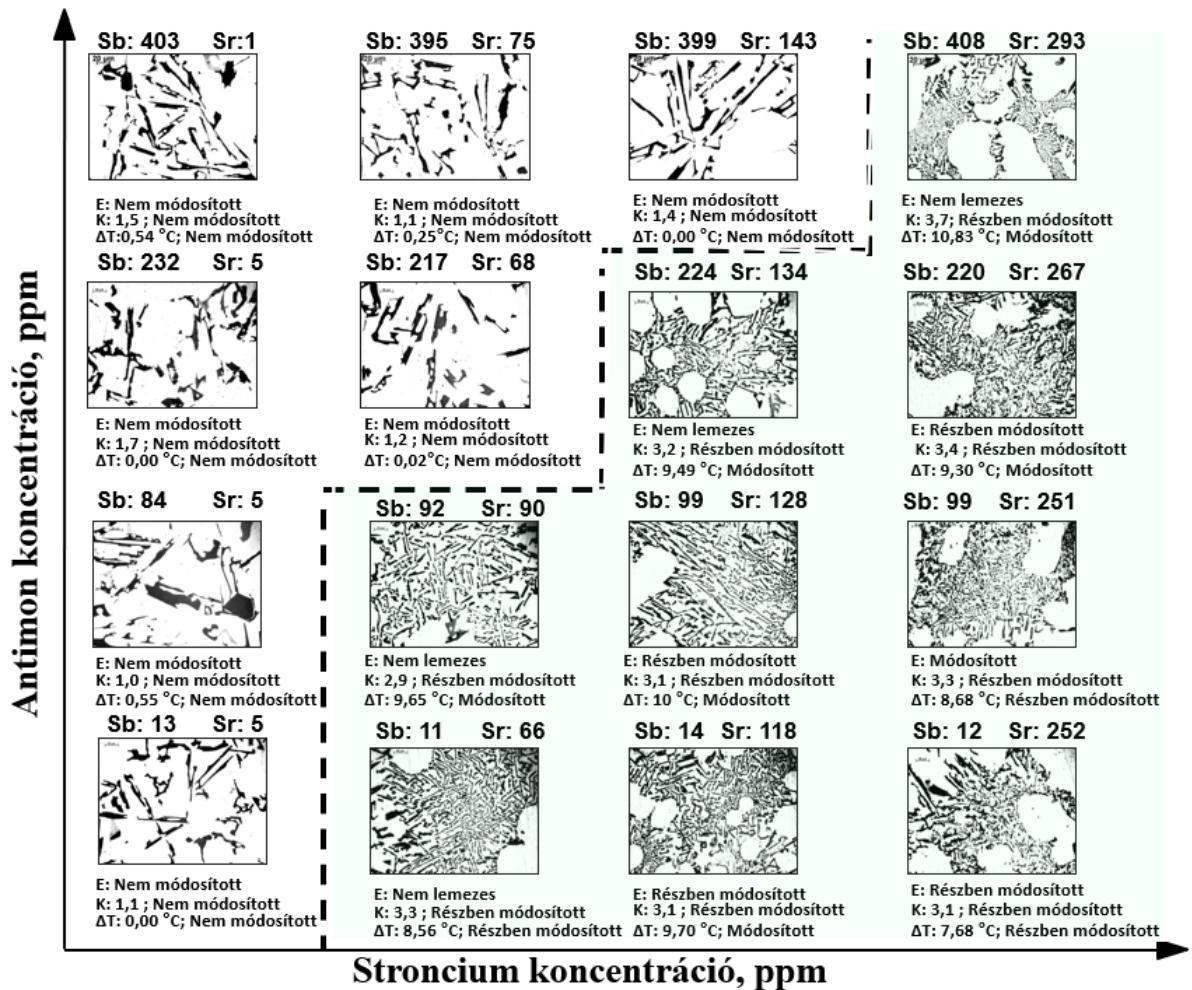
54. ábra A lehülési görbék alapján megállapított módosítottsági szintek (piros színnel jelölve az általam bevezetett részben módosított kategória)

ján megállapított módosítottság szempontjából nagy valószínűséggel 90 ppm - 150 ppm között található. Az antimon koncentráció növekedésével a módosítottsághoz szükséges stroncium koncentráció a magasabb értékek irányába mozdul el. Megfigyelhető, hogy azonos stroncium koncentrációjú sorozatok legmagasabb (250 ppm - 401 ppm Sb) antimon koncentrációjú tagjai az egy stroncium sorozattal kisebb stroncium tartalmú sorozat kisebb antimon tartalmú mintáinak módosítottsági állapotának felel meg, így 250 ppm - 401 ppm antimon koncentráció mellett -jelen mérésorozatom és a ΔT különbségen alapuló meghatározás alapján- az optimális stroncium tartalom 120 ppm - 290 ppm közötti tartományba tolódik el. Az antimon koncentráció emelkedése tehát többlet stroncium

koncentrációt igényel azonos módosítottsági szintek elérése érdekében. A jelenséget piros sávokkal ábrázoltam. A módosítottság termikus analízissel történő minősítésében bevezettem a részben módosított tartományt, amennyiben a ΔT túlhűlés értéke $7,5^\circ\text{C}$ és 9°C közé esik Al-9%Si-3%Cu ötvözet, valamint 0 ppm - 300 ppm stroncium és 0 ppm - 400 ppm névleges antimon koncentráció tartomány esetén.

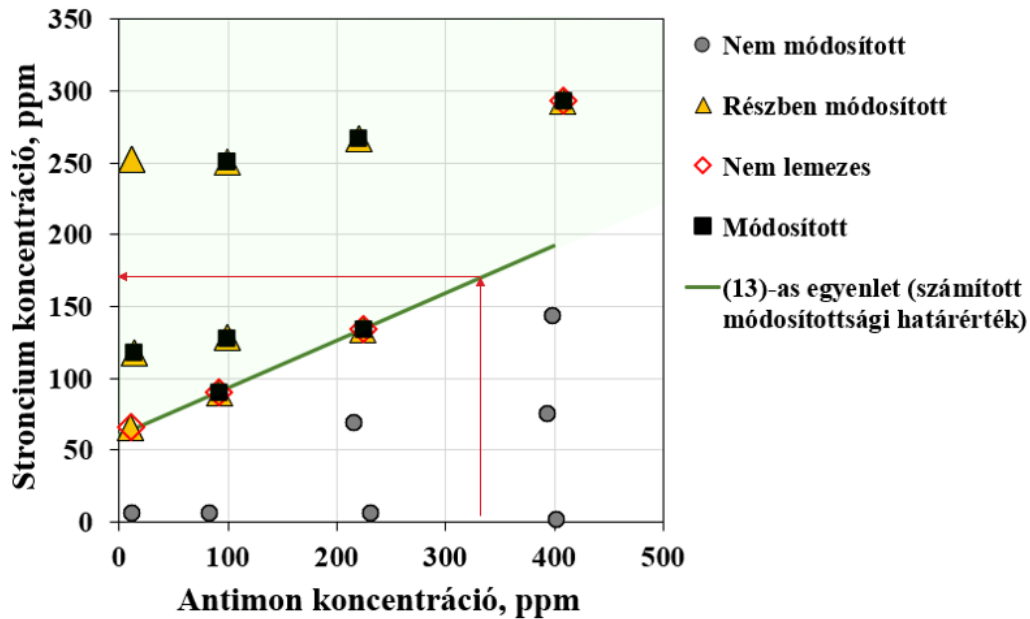
A módosítottsági eredményeket az 55. ábra foglalja össze. A szövetszerkezeti felvételek alatt szerepelnek az etalonképekkel történő szubjektív összehasonlítás, a kvantitatív számítógépes képelemzés, valamint a lehülési görbék alapján meghatározott ΔT túlhűlés kiértékelése alapján megállapított módosítottsági szintek. A felvételek alapján, illetve a három módszer eredményei szerint megállapítható, hogy az antimon koncentráció növelése ellenére az antimontól jelentősen alacsonyabb stroncium tartalom mellett nem módosított szövetszerkezet alakul ki. Mindhárom módszer alapján megfigyelhető tendencia, hogy az antimon koncentráció emelkedése többlet stroncium koncentrációt igényel azonos módosítottsági szintek elérése érdekében.

A vizsgálataimat a stroncium koncentrációk függvényében végeztem el, ezért az eddigi ábrákon az X tengelyen szerepelt a stroncium és az Y tengelyen az antimon, azonban célom egy olyan összefüggés felállítása, amely fennálló ipari problémára adhat segítséget. A szekunder alumínium ötvözetekben előfordulhat antimon a korábbi antimonos módosítási eljárások miatt (hulladékként ilyen öntvények is kerülhetnek vissza az ötvözetgyártókhoz), ami miatt antimon tartalom „öröklődhet” és a tervezetten stronciummal módosított olvadékokban is ezáltal megjelenhet. Célom az antimon tartalmának függvényében a módosítottsághoz szükséges stroncium koncentrációt meghatározó egyenlet felállítása.



55. ábra A mért stroncium és antimon koncentrációk függvényében meghatározott jellemző szövetszerkezetek a hozzájuk tartozó etalonképes kiértékelés, a kvantitatív számítógépes képelemzés és a ΔT túlhűlés alapján meghatározott módosítotttsági szintekkel (N:500x)

Egy közös diagramban ábrázoltam (56. ábra) minden összetételnél mindhárom módszer szerint megállapított módosítotttsági szintet és megállapítottam, hogy bár a módosítotttsági szintek között a különböző módszerek különböző eredményeket adhatnak, de az minden módszer esetében megállapítható, hogy ha bármely módszer alapján nem módosított szövetszerkezetet kapok, akkor az összes többi módszer alapján is nem módosított lesz az eredmény. Megállapítottam a (13)-as számú összefüggést, amely megadja, hogy adott antimon koncentráció mellett mekkora az a stroncium koncentráció, amellyel már biztosan bármely módszer szerint elemezve valamekkora módosítotttsági szintet el lehet érni. A 0 ppm - 232 ppm antimon koncentráció közötti értékek pontjaira illesztettem az egyenest, majd az ábrán 408 ppm antimon koncentrációig extrapoláltam. A tendencia figyelembe vételével a 400 ppm antimon és 200 ppm stroncium ICP-OES módszerrel meghatározott koncentrációknál várhatóan szintén részben módosított/módosított módosítotttsági szinteket állapíthatnák meg, de ezt az összetétel tartományt nem vizsgáltam, ezért a megállapításomat 0 ppm - 224 ppm antimon és 0 ppm - 267 ppm stroncium ICP-OES-sel meghatározott koncentráció tartományra teszem.



56. ábra Az ipari tapasztalat alapján elegendő módosítottsági szint eléréséhez szükséges stroncium koncentráció meghatározása az antimon koncentráció függvényében

Az 56. ábra adatait felhasználva a különböző stroncium koncentrációjú sorozatok antimon koncentráció függvényében első, valamilyen szinten módosított (legalább részben módosított, ami ipari szempontból már megfelelő) adataira lineáris egyenletet írtam fel 0 ppm - 224 ppm antimon és 0 ppm - 267 ppm stroncium koncentráció tartományban:

$$C_{Sr}[\text{ppm}] = 60 + 0,33 \cdot C_{Sb} \quad (13)$$

$$R^2 = 0,9990$$

Ahol: C_{Sr} – stroncium koncentráció (tömegarányban kifejezett ppm), C_{Sb} – antimon koncentráció (tömegarányban kifejezett ppm)

A két állapotot (nem módosított / módosított) elválasztó demarkációs vonalra felírt egyenletben a C_{Sr} és C_{Sb} tömegarányban kifejezett ppm-et jelentenek. Tehát 1 millió gramm ötvényben a (13) egyenlet átírható tömegekre (g-ban):

$$m_{Sr} = m_{Sr}^0 + 0,3302 \cdot m_{Sb} \quad (13a)$$

Ahol: $m_{Sr}^0 = 60 \text{ g}$ a Sr tömege 1 millió g ötvényben, ami a módosításhoz kell Sb-mentes ötvény esetén

A kémiai sztöchiometria megállapításához a (13a) egyenletet át kell váltani tömegről anyagszámra, amihez a tömegeket el kell osztani moláris tömegekkel, avagy ahhoz, hogy megőrizzük a tömegeket, az adódó anyagszámokat meg kell szorozni a moláris tömegekkel, ami 87,62 g/mol a Sr-ra és 121,75 g/mol a Sb-ra:

$$1187,62 \cdot n_{Sr} = 87,62 \cdot n_{Sr}^0 + 121,75 \cdot 0,3302 \cdot n_{Sb} \quad (13b)$$

Miután a (13b) egyenletet átozzuk 87,62-vel a következő egyenletet kapjuk:

$$n_{Sr} = n_{Sr}^0 + 0,459 \cdot n_{Sb} \quad (13c)$$

A (13c) egyenlet azt jelenti, hogy ha beteszek 1 millió g olvadékba 1 mol Sb-t, akkor közelítőleg 0,5 mol Sr-rel többet kell adagolni az olvadékba ahhoz, hogy az abból kristályosodó Si módosított maradjon. Azért van erre szükség, hogy pótoljuk azt a kb. 0,5 mol Sr-t, amit a Sb lekötött. Tehát 1 mol Sb leköt kb. 0,5 mol Sr-t, amit megszorozva kettővel azt kapjuk, hogy 2 mol Sb leköt nagyságrendileg 1 mol Sr-t, azaz annak az intermetallikus vegyületnek, amibe az Sb leköti az Sr-t, a sztöchiometriája Sb_2Sr (ehhez kapcsolódhatnak más, nagy koncentrációban jelen lévő elemek is). [84]

5.5. Második tézis

Az Al-8%Si-3%Cu öntészeti ötvözet esetén (öntési hőmérséklet: 765 ± 5 °C), a 0 ppm - 224 ppm stroncium és 0 ppm - 267 ppm antimon névleges koncentráció tartományban, **etalonképekkel történő szubjektív összehasonlítással, a kvantitatív számítógépes képelemzéssel és a termikus analízissel** elvégzett módosítottsági vizsgálat alapján az eutektikum szilíciumának módosításával kapcsolatosan megállapítom, hogy

- a) az antimon jelenléte a stroncium módosító hatását csökkenti, ezért azonos módosítottsági szint eléréséhez növekvő antimon koncentráció esetén a stroncium koncentráció növelése szükséges. Adott antimon koncentráció mellett a következő összefüggés szerint kell a stroncium koncentrációt megválasztani, hogy bármely módszer szerint legalább részben módosított szintet el lehessen érni:

$$C_{Sr}[\text{ppm}] = 60 + 0,33 \cdot C_{Sb}$$

(Ahol: C_{Sr} - stroncium koncentráció [tömegarányban kifejezett ppm], C_{Sb} - antimon koncentráció [tömegarányban kifejezett ppm]).

Az összefüggésből az következik, hogy minden 2 mol, az olvadékban lévő antimon leköt nagyságrendileg 1 mol stronciumot, így a stroncium módosító hatását csökkentő intermetallid becsült sztöchiometriája Sb_2Sr . Az olvadékban az antimonhoz és a stronciumhoz képest többségben lévő elemek ebbe a fázisba beépülhetnek.

- b) a módosítottság termikus analízissel történő minősítése esetén bevezettem egy „részben módosított” minősítést jelentő tartományt, amennyiben a ΔT túlhűlés értéke:

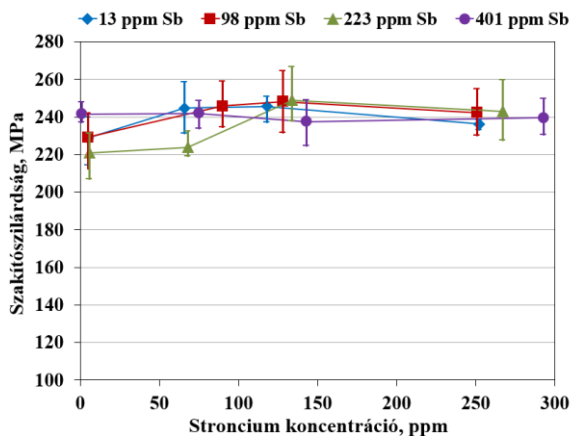
$$7,5\text{ °C} \leq \Delta T \leq 9\text{ °C}$$

5.6. A stroncium és antimon hatása a szilárdsági tulajdonságokra és a porozitásra

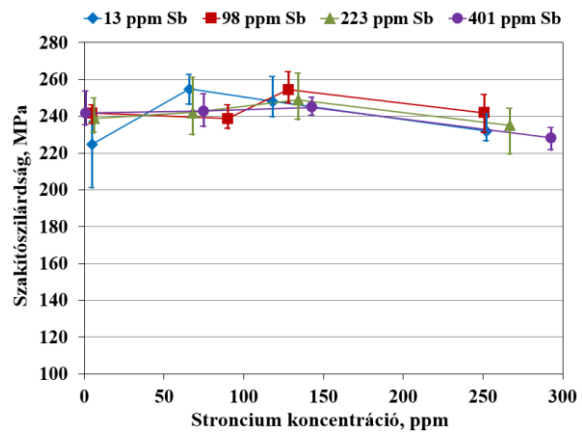
Az ebben a fejezetben szereplő vizsgálati eredmények és megállapítások az általam használt változó falvastagságú próbatest alapján az üzemi gyakorlatban átlagnak tekinthető 6 mm és 25 mm között változó falvastagságú öntvényekre érvényesek.

A változó falvastagságú próbatestekből kimunkált szakítópálcákon elvégeztem a szilárdsági tulajdonságok vizsgálatát. A változó stroncium és antimon koncentrációjú kísérleti ötvözetek esetén 3 darab öntvényből munkáltam ki falvastagságonként 2-2 darab szakítópálcát, azaz egy adott ötvözes esetében falvastagságonként 6 darab szakítópálca elszakítására került sor. Az **5.1.1 fejezetben** bemutattam a változó falvastagságú próbatest tervezését és a szakítópálcák kimunkálási pozícióit és azok jellemző méreteit.

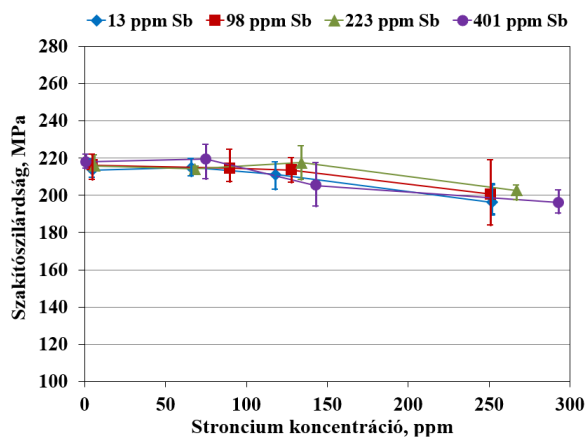
Az **57. - 60. ábrákon** láthatóak az átlag szakítószilárdság eredmények a mért átlag stroncium koncentrációk és a mért átlag antimon koncentrációk függvényében 6 mm, 8 mm, 12 mm és 25 mm falvastagságok esetén. A **8. Melléklet** táblázataiban összefoglaltam a négy különböző falvastagság átlag szakítószilárdság értékeit a minimum és a maximum szakítószilárdság értékek feltüntetésével.



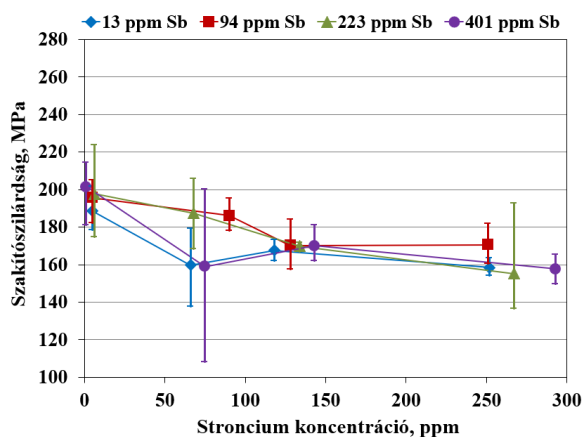
57. ábra Szakítószilárdság a koncentrációk függvényében, 6 mm-es falvastagságnál



58. ábra Szakítószilárdság a koncentrációk függvényében, 8 mm-es falvastagságnál



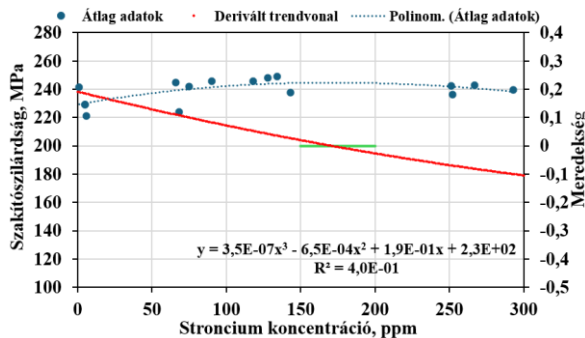
59. ábra Szakítószilárdság a koncentrációk függvényében, 12 mm-es falvastagságnál



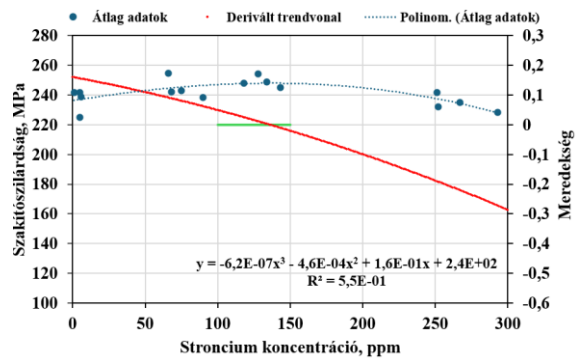
60. ábra Szakítószilárdság a koncentrációk függvényében, 25 mm-es falvastagságnál

A **57. - 60. ábrák** alapján megállapítható, hogy a szakítószilárdság a falvastagság növekedésével (és így a megszilárdulási idő növekedésével) csökken. A szakítópálcák átlag szakítószilárdság eredményei

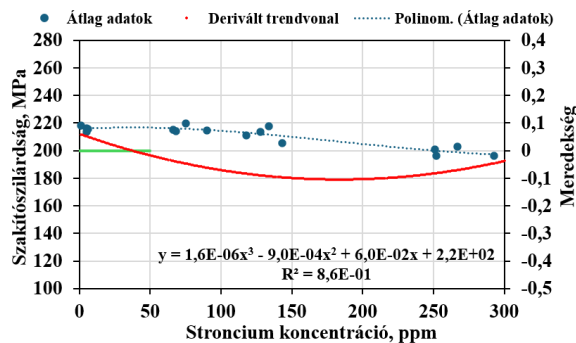
alapján látható, hogy a 6 mm-es, a 8 mm-es és 12 mm-es falvastagságok esetében az eredmények a stroncium koncentrációk függvényében enyhe maximumos eloszlást követnek. A szilárdsági értékek csökkenése a 150 ppm - 300 ppm közötti stroncium koncentráció tartományban figyelhető meg. Annak érdekében, hogy ezt a maximumos jelleget azonosítani, igazolni tudjam, diagramokat készítettem (61. - 64. ábrák), amelyek esetében az átlag szakítószilárdság értékekre a stroncium koncentráció függvényében 3. fokú polinomot illesztettem. A polinom illesztés segítségével úgy igazoltam a maximumos jelleget, hogy a polinomot felhasználva nagyon kis léptékenként kiszámítottam falvastagságonként az egyes stroncium koncentrációknál várható szakítószilárdsági értékeket, majd a polinom deriváltját felhasználva megkerestem, hogy annak meredksége (azaz a deriváltja) hol 0, azaz hol találom a maximum értékét az adott tartományban. A szemléltetés érdekében a 61-64. ábrákon a polinomot is (kék vonal) és annak deriváltját (piros vonal) is ábrázoltam, látható, hogy mely részen 0 a derivált görbe értéke. A láthatóság kedvéért ezt a tartományt zöld vonallal is jelöltem.



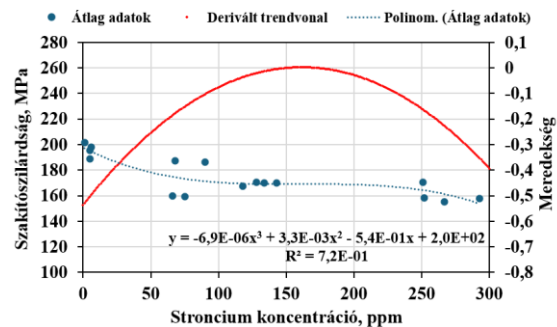
61. ábra Szakítószilárdság értékek maximumának keresése polinom illesztéssel a stroncium koncentráció függvényében, 6 mm-es falvastagságnál



62. ábra Szakítószilárdság értékek maximumának keresése polinom illesztéssel a stroncium koncentráció függvényében, 8 mm-es falvastagságnál

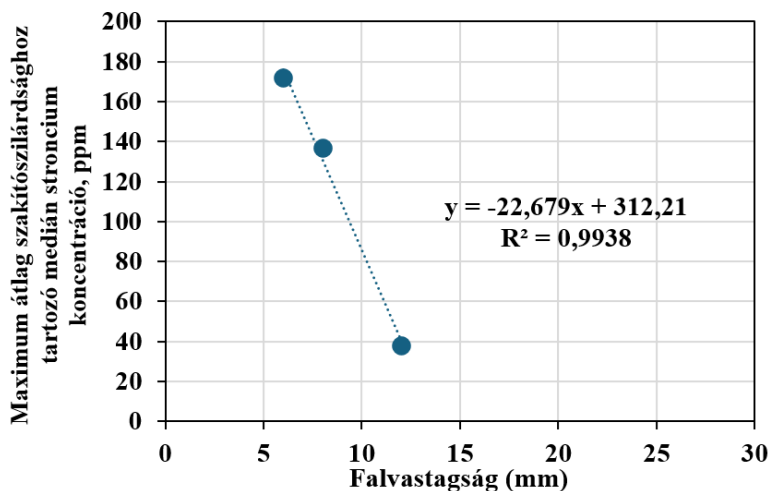


63. ábra Szakítószilárdság értékek maximumának keresése polinom illesztéssel a stroncium koncentráció függvényében, 12 mm-es falvastagságnál



64. ábra Szakítószilárdság értékek maximumának keresése polinom illesztéssel a stroncium koncentráció függvényében, 25 mm-es falvastagságnál

Miután meghatároztam minden falvastagságnál (kivéve a 25 mm-esnél, ott nem találtam maximum pontot a kezdő adaton kívül) a várható maximum szilárdsági értékhez tartozó stroncium koncentráció értékeket, a falvastagság függvényében azt ábrázoltam a 65. ábrán.



65. ábra A maximális szakítószilárdsághoz tartozó stroncium koncentrációk

Látható, hogy a falvastagság növekedésével a szakítószilárdság értékek maximuma az alacsonyabb stroncium koncentrációk irányába tolódik el. A 25 mm-es falvastagság esetén a legalacsonyabb stroncium koncentrációk esetében figyelhető meg a maximum. Ez a megállapítás azt jelenti, hogy a falvastagság növekedésével az elérhető maximális szakítószilárdsági értékeket arányosan egyre kevesebb stroncium adagolásával lehet

biztosítani. A 25 mm-es falvastagságnál nagyobb esetekben a stroncium hozzáadásával már nem lehet növelni a szakítószilárdság maximális értékét. Az üzemi gyakorlat szempontjából a tendencia azt mutatja, hogy az adott ötvények falvastagságának ismeretében körültekintően kell eljárni a stronciumot tartalmazó előötvözetek adagolásával.

Az ábrán három paraméter változásának a hatása látszik: a stroncium eutektikum szilícium fázisát módosító hatása, a stroncium porozitást növelő hatása és a falvastagság növekedésének porozitást növelő hatása. Véleményem szerint a falvastagság növekedésének függvényében a fenti három paraméter egymáshoz képesti nagyságrendje megváltozik. Természetesen a 25 mm-es és az azt meghaladó falvastagság esetén is van módosító hatása a stronciumnak az eutektikum szilícium fázisára, ugyanúgy mint a többi falvastagság esetében, azonban a stroncium porozitás növelő hajlama, valamint a falvastagság növekedésével drasztikusan növekvő porozitás együttesen ezen hatásnál sokkal nagyobb mértékben rontja a szilárdságot. A nagy mennyiségű pórus miatt a módosított szerkezet hatása az eredményeken már nem látszódik a 25 mm-es falvastagság esetén. Másként fogalmazva ilyen esetben már a porozitás nagysága és nem a módosított szövetszerkezet meglétének hiánya okozza a gyenge szilárdsági értékeket.

A 65. ábra adatai alapján meghatároztam egy összefüggést (14-es egyenlet), amely szerint kiszámítható, hogy adott falvastagság esetén (a vizsgált 6-12 mm tartományban) mekkora stroncium koncentrációval biztosítható a maximális szilárdsági érték.

$$C_{Sr}^{maxRm} [ppm] = 312 - 22,7 \cdot D \quad (14)$$

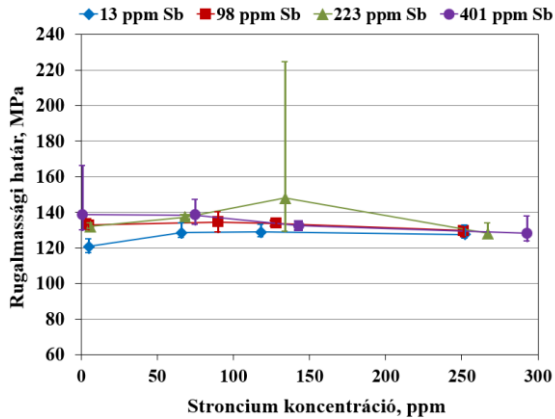
$$R^2 = 0,998$$

Ahol: C_{Sr}^{maxRm} – adott falvastagság esetén maximális szilárdsági érték eléréséhez tartozó stroncium koncentráció (tömegarányban kifejezett ppm), D – falvastagság (mm)

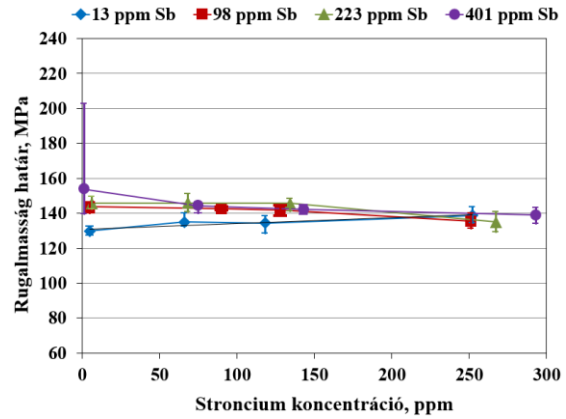
Az antimon koncentráció függvényében maximumos jelleg nem figyelhető meg, melyet a 9. Mellékletben található illesztett görbékkel igazolok. Megállapítható, hogy az antimonnak jelen vizsgálati körülmények között nincs kimutatható hatása a szakítószilárdság értékre.

A 66. - 69. ábrák mutatják az átlag rugalmassági határ értékeket a stroncium és antimon koncentrációk függvényében a különböző falvastagságok esetén. Megállapítható, hogy a stronciumnak és az antimonnak nincs kimutatható hatása a vizsgált koncentráció tartományban. A 70. - 73. ábrák mutatják az átlag nyúlás értékeket. A két kisebb falvastagság (6 mm, 8 mm) esetén az értékek erősen szórnak. A falvastagságok növelésével ez a jelenség megszűnik és a nyúlás értékekben egyértelmű

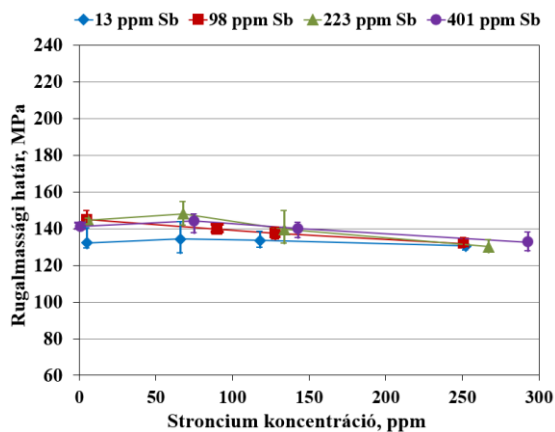
csökkenés figyelhető meg. A mért stroncium és antimon koncentrációval kapcsolatos korreláció nem állapítható meg. A **10. Mellékletben** igazolom illesztett görbékkel is, hogy a stronciumnak és az antimonnak az általam vizsgált körülmények között nincs az előzőekben a szakítószilárdság értékeknél kimutatott maximumos jellegű függvény szerint alakuló hatása a nyúlásra. A pórusképződés, az oxid, a falvastagság hatása és egyéb hatások felerősödnek.



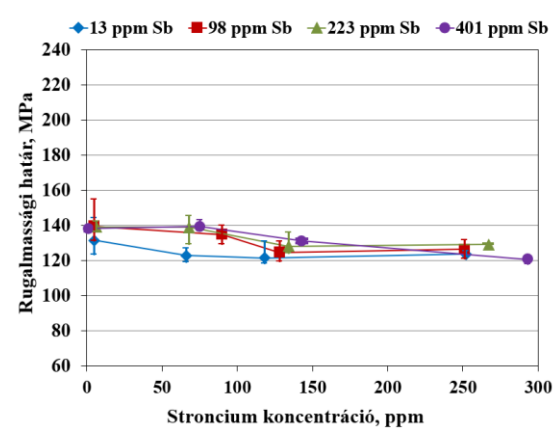
66. ábra Rugalmassági határ a koncentrációk függvényében, 6 mm-es falvastagságnál



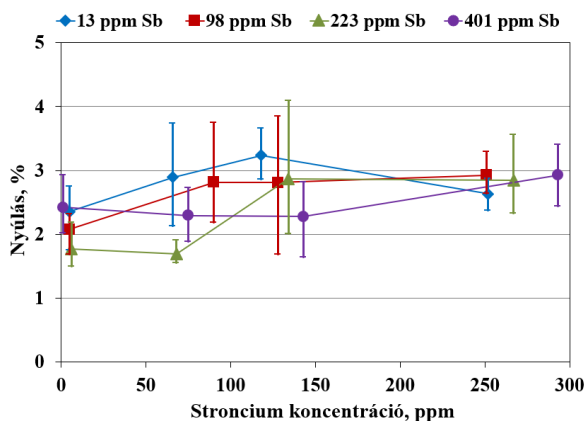
67. ábra Rugalmassági határ a koncentrációk függvényében, 8 mm-es falvastagságnál



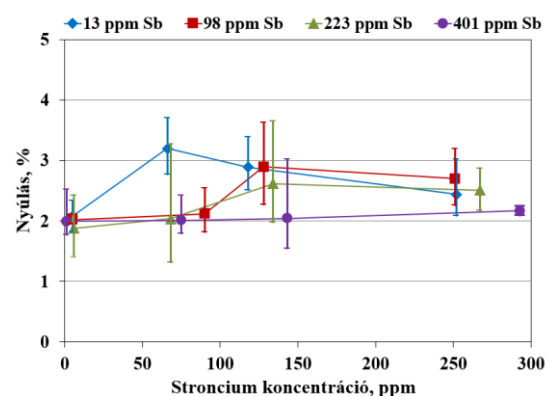
68. ábra Rugalmassági határ a koncentrációk függvényében, 12 mm-es falvastagságnál



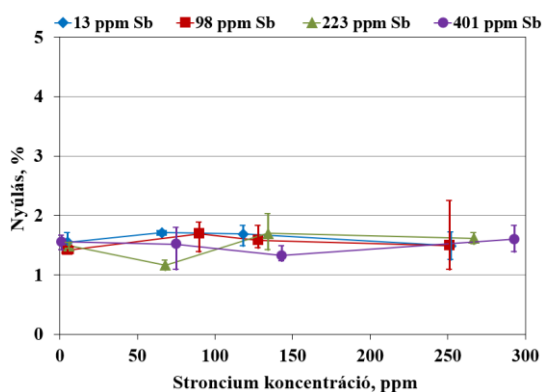
69. ábra Rugalmassági határ a koncentrációk függvényében, 25 mm-es falvastagságnál



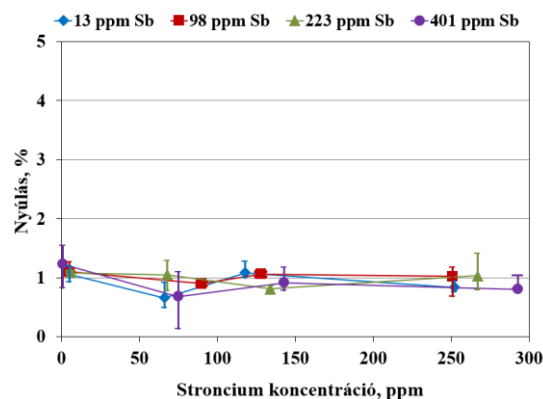
70. ábra Nyúlás a koncentrációk függvényében, 6 mm-es falvastagságnál



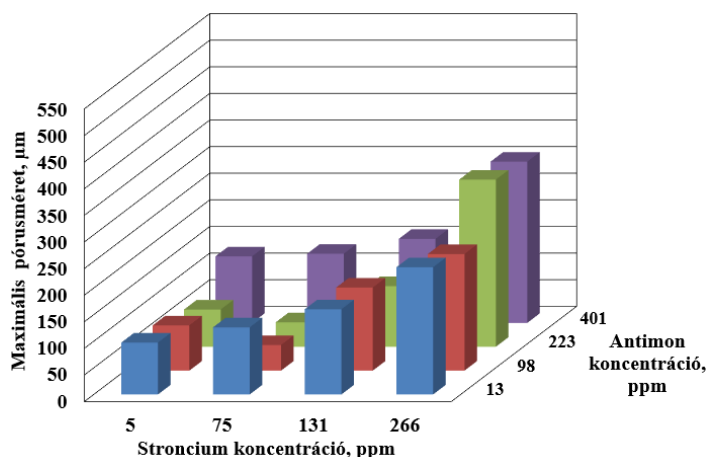
71. ábra Nyúlás a koncentrációk függvényében, 8 mm-es falvastagságnál



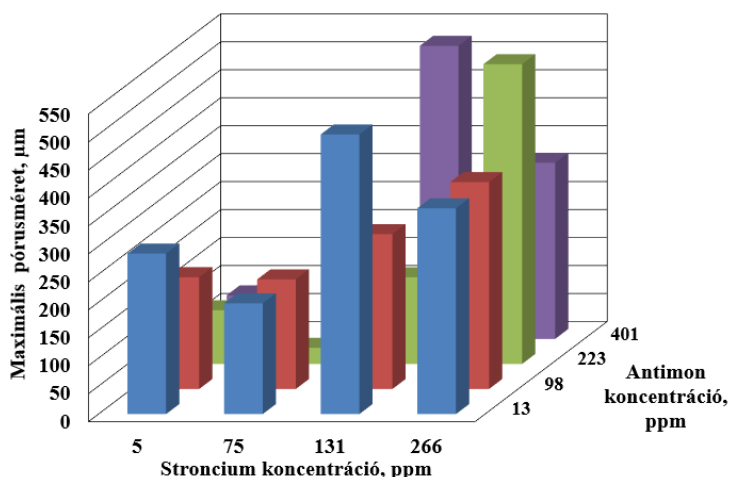
72. ábra Nyúlás a koncentrációk függvényében, 12 mm-es falvastagságnál



73. ábra Nyúlás a koncentrációk függvényében, 25 mm-es falvastagságnál



74. ábra Az átlag maximális pórusméret az átlag stroncium és antimon koncentrációk függvényében, 8 mm-es falvastagságnál



75. ábra Az átlag maximális pórusméret az átlag stroncium és antimon koncentrációk függvényében, 25 mm-es falvastagság esetén

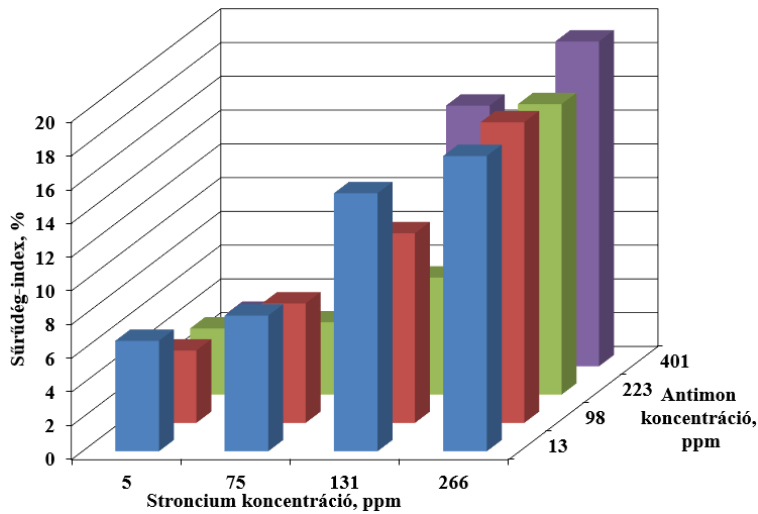
A változó falvastagságú kokillába öntött próbatestekből kimunkált minták csiszolatain készített mikroszkópos felvételek kvantitatív számítógépes képelemzésével meghatároztam az előforduló maximális pórusméreteket (átmérőket), ezen eredményeket a 74. és a 75. ábrák mutatják be a különböző stroncium és antimon koncentrációk függvényében a legjobb (8 mm) és leggyengébb (25 mm) szilárdsági eredményeket mutató falvastagságok esetén.

Megfigyelhető, hogy az átlag stroncium koncentráció növelésével az átlag maximális pórusméret nő. A 266 ppm stroncium koncentrációjú sorozat esetében az antimont nagyobb koncentrációban (223 ppm, 401 ppm) tartalmazó mintáknál volt kimutatható a legnagyobb maximális pórusméret (314 μm - Sr: 266 ppm, Sb: 223 ppm és 303 μm - Sr: 266 ppm, Sb: 401 ppm).

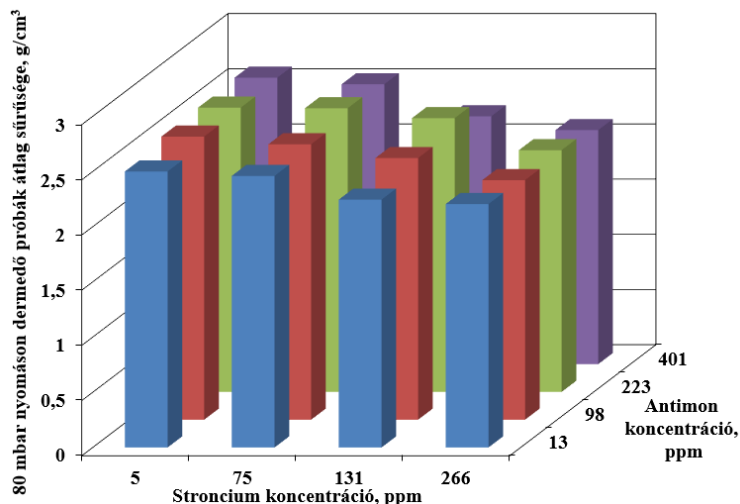
A nagyobb falvastagság esetén is megfigyelhető, hogy a stroncium koncentrációjának növelésével növekszik a maximális pórusméret. A 8 mm-es résszel ellentétben, a kisebb stroncium koncentrációk (5 ppm, 75 ppm) esetében az antimon

koncentráció növelésével csökken a legnagyobb pórusméret. A legnagyobb maximális pórusméretek a 131 ppm és 266 ppm stronciumot tartalmazó sorozatok esetén voltak kimutathatóak (500 μm - 131/13 ppm Sr/Sb, 536 μm - 266/223 ppm Sr/Sb, 524 μm - 131/401 ppm Sr/Sb). A két falvastagság eredményeit

összehasonlítva megfigyelhető, hogy a 25 mm-es falvastagságú részben (131 ppm és 266 ppm stroncium koncentrációjú tartomány esetén leginkább) jelentősen nagyobb pórusok jelentek meg, mint a 8 mm-es részben. Levonható az a következtetés, hogy a lehülési sebesség növelés csökkenti a stroncium dendritközi porozitást növelő hatását. A kísérletek során az olvadék sűrűség-index értékének meghatározására szolgáló próbatesteket is öntöttem. Az eredmények (76. ábra) alapján a stroncium koncentráció növelésével növekszik az olvadék sűrűség-index értéke. Az antimon koncentráció függvényében a sűrűség-index jellemzően ezzel fordítottan változik, de a hatás jóval gyengébb. A 77. ábra szerint a 80 mbar (alacsony) nyomáson dermedő minták átlag sűrűsége csökkent a stroncium koncentráció növelésével, míg az antimonnak nem volt kimutatható hatása.



76. ábra A sűrűség-index a koncentrációk függvényében



77. ábra A 80 mbar (alacsony) nyomáson dermedő próbák átlag sűrűsége a koncentrációk függvényében

zására szolgáló próbatesteket is öntöttem. Az eredmények (76. ábra) alapján a stroncium koncentráció növelésével növekszik az olvadék sűrűség-index értéke. Az antimon koncentráció függvényében a sűrűség-index jellemzően ezzel fordítottan változik, de a hatás jóval gyengébb. A 77. ábra szerint a 80 mbar (alacsony) nyomáson dermedő minták átlag sűrűsége csökkent a stroncium koncentráció növelésével, míg az antimonnak nem volt kimutatható hatása.

A három, porozításra utaló vizsgálat egyértelműen jól korrelál egymással. A sűrűségindex növekedése és a sűrűség csökkenése azt erősíti meg, hogy a maximális pórusméret növekedése a pórus össztérfogat növekedésével jár együtt.

5.7. Harmadik tézis

Az Al-8%Si-3%Cu öntészeti ötvözet esetén, a 0 ppm - 400 ppm stroncium és 0 ppm - 441 ppm antimon névleges koncentráció tartományban, a gravitációs öntési módszerrel (öntési hőmérséklet: 765 ± 5 °C), **lemezgrafitos öntöttvas kokillába öntött próbatest 6 mm, 8 mm, 12 mm, 25 mm változó falvastagsága** esetében a **szilárdsági jellemzők** és a **porozitás változásával** kapcsolatosan megállapítom, hogy

- a) a stroncium koncentráció növelésével a maximális pórusméret és az össz pórustérfogat növekszik, a nyúlással nincs kimutatható korrelációja. A szakítószilárdsági értékek maximumos görbe szerint változnak. A falvastagság növelésével a szilárdsági maximumok a kisebb stroncium koncentrációk irányába tolódnak el. A következő összefüggés szerint számítható ki az adott falvastagság esetén a maximális szilárdsági érték eléréséhez tartozó stroncium koncentráció:

$$C_{Sr}^{maxRm} [ppm] = 312 - 22,7 \cdot D$$

(Ahol: C_{Sr}^{maxRm} - adott falvastagság esetén maximális szilárdsági érték eléréséhez tartozó stroncium koncentráció [tömegarányban kifejezett ppm], D - falvastagság [mm]).

- b) az antimon koncentráció változása a szilárdsági tulajdonságokra és a porozításra szórásértéken belüli változást okoz.

5.8. A stroncium és antimon hatása a szövetszerkezetre

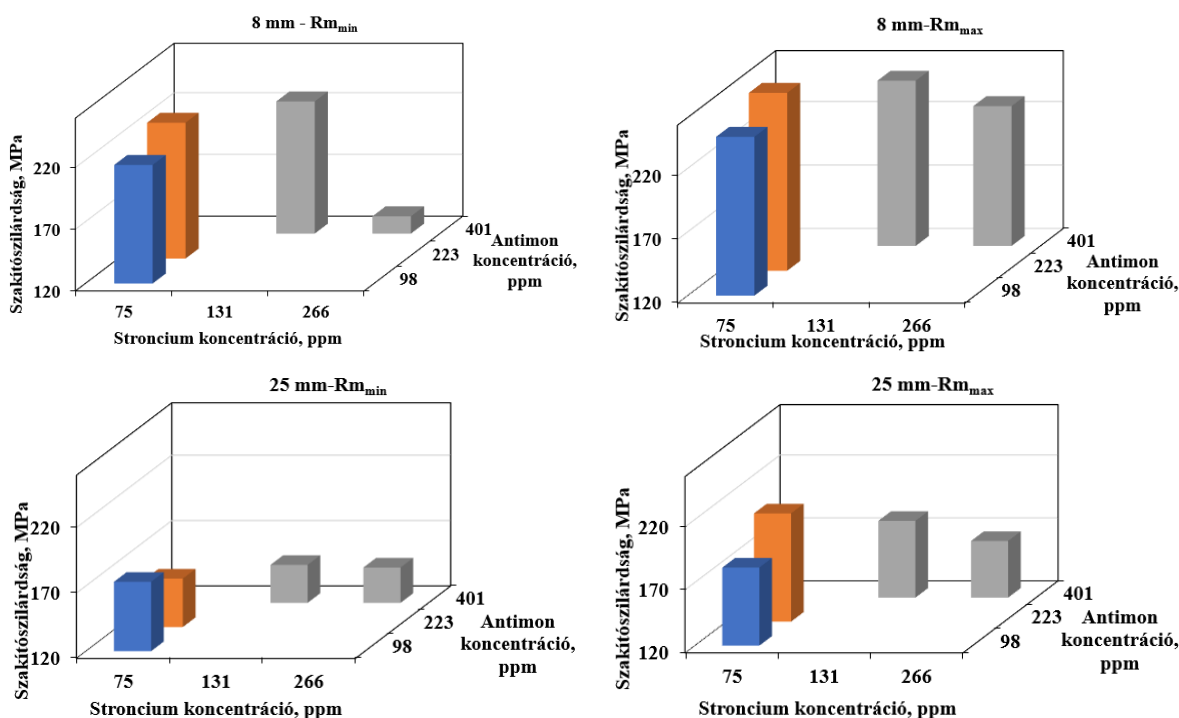
Annak érdekében, hogy az előző fejezetben ismertetett szilárdsági jellemzők változását megértsem, a legkisebb és legnagyobb szilárdsági eredményeket mutató falvastagságok esetén választottam ki szakítópalcákat egy-egy stroncium és antimon kombinációjú sorozatból további vizsgálatra. Az összetétel mátrixból mindkét falvastagság esetén a következő összetételű próbatesteket választottam ki annak érdekében, hogy a vizsgált tartományt le tudjam fedni:

- alacsony Sr koncentráció (75 ppm)/alacsony Sb koncentráció (94 ppm)
- alacsony Sr koncentráció (75 ppm)/közepes Sb koncentráció (223 ppm)
- közepes Sr koncentráció (131 ppm)/magas Sb koncentráció (401 ppm)
- magas Sr koncentráció (266 ppm)/magas Sb koncentráció (401 ppm)

Ezen stroncium és antimon koncentrációjú kombinációk esetén feltételeztem, hogy a vegyületek jó eséllyel kimutathatóak lesznek, valamint finomszerkezet vizsgálatra optimalizálni kellett a vizsgálandó minták számát.

5.8.1. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat eredményei

A vizsgálatra kiválasztott próbatestek szakítószilárdság adatait a **78. ábra** szemlélteti.



78. ábra A vizsgált próbatestek szakítószilárdság adatai

A **11. Melléklet** mutatja a választott összetételű sorozat legkisebb és legnagyobb szakítószilárdságú szakítópalcák szakadási felületeinek szövetszerkezetéről készült optikai mikroszkópos és SEM felvételeket a 8 mm-es és a 25 mm-es falvastagságok esetén. A 75 ppm stroncium és 223 ppm antimon koncentrációt tartalmazó kombinációhoz tartozó legkisebb szakítószilárdságú szakítópalcák (8 mm – 230 MPa, 25 mm – 157 MPa) esetében 20X-os nagyítású SEM felvételek nem készültek.

Az optikai fénymikroszkóppal készített szövetszerkezeti felvételek alapján megfigyelhető, hogy a nagyobb koncentrációban antimont tartalmazó szakítópalcák esetében az eutektikum szilíciumának szerkezete dominánsan módosítatlan. A 8 mm-es falvastagság esetében, adott összetételnél a legnagyobb szakítószilárdságú szakítópálca eutektikumának szilíciuma, a 131 ppm stroncium és 401 ppm antimon koncentrációt tartalmazó kombináció kivételével mindig módosított. A 25 mm-es

falvastagság esetében viszont adott stroncium koncentráció mellett a nagyobb antimon koncentráció a módosíthatóságot rontja, a szilárdságot mégis növelheti. Ezen eredmények alapján nem lehet felállítani egyértelmű összefüggést a módosíthatóság és a szilárdsági értékek megfelelése között. Megállapításom szerint ennek az a magyarázata, hogy a módosíthatósággal elért pozitív hatást a **2.5.1 fejezetben** részletezett egyéb effektusok (porozitás, vegyületképződés) befolyásolják, ezt a feltételezésem igazolja az is, hogy nagy az eltérés az elvileg ugyanolyan összetételű darabok szakítópálcáinak MPa értékei között.

A SEM felvételek alapján látható, hogy a 8 mm-es falvastagságú részből kimunkált szakítópálcák esetében a 25 mm-es falvastagságból kimunkált szakítópálcákhoz képest kisebb mértékben jelenik meg a dendritközi porozitás, és azok mérete is kisebb, mivel a hőcentrum, a legkésőbb megdermedő része az öntvénynek a 25 mm-es résznél volt. A 25 mm-es falvastagság nagyobb stroncium és antimon koncentrációjú (Sr: 131 ppm – Sb: 401 ppm, Sr: 266 ppm – Sb: 401 ppm) szakítópálcái esetében jelentkezik a legnagyobb mértékben a dendritközi porozitás, amelyekhez módosítatlan eutektikus szilícium szerkezet társul.

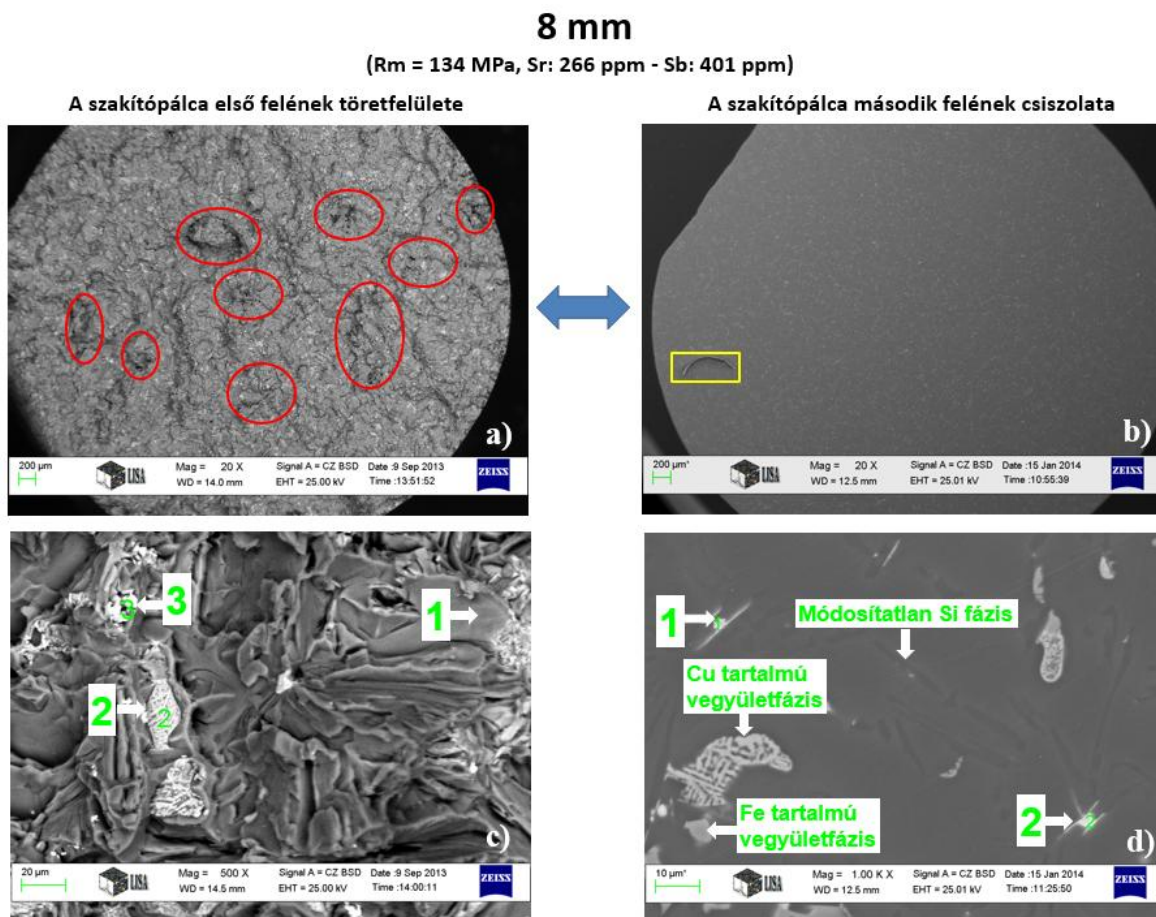
A szakítópálcák csiszolatairól készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken dendritközi porozitás (**79. ábra (a)**, **80. ábra (b)**, **81. ábra (a-b)**, **82. ábra (a-b)**), a piros körrel jelölt területek figyelhető meg. A 8 mm-es falvastagságú és leggyengébb szakítószilárdságú (**79. ábra (b)**) rész ($R_m = 134$ MPa, Sr: 266 ppm – Sb: 401 ppm) szakítópálcája esetén a SEM felvételen nem figyelhető meg dendritközi porozitás, ami a csiszolatkészítésből adódik, mert összehasonlítva a szakítópálca azon felével, amelyen korábban a töretfelületet vizsgáltam, ott megfigyelhetők az inhomogén területek (**79. ábra (a)**). Ezen inhomogenitások a módosítatlan szilícium fázisokkal (**79. ábra (c-d)**) a szakítószilárdság csökkenéséhez vezettek. A SEM elemzés során a módosítatlan, durva szerkezetű Si fázisok mellett Sr-Sb tartalmú vegyületfázisokat, Fe-tartalmú vegyületfázist és rezes eutektikumot azonosítottunk (**79. ábra (c-d)**). A **12. táblázat** a **79. ábra (c)** területének, a **13. táblázat** a **79. ábra (d)** területének az EDS elemanalízis eredményeit tartalmazza.

A 8 mm-es falvastagság egy jobb szakítószilárdságú ($R_m = 227$ MPa, Sr: 131 ppm – Sb: 401 ppm) szakítópálcája esetén is megvizsgáltam a töretfelületet, ebben az esetben nem volt megfigyelhető inhomogenitás (**80. ábra**). A szakítópálca második felének csiszolatán látható egy helyen dendritközi porozitás, ami a szakítószilárdság értékét jelentős mértékben nem befolyásolta. A SEM elemzés alapján (**80. ábra (c-d)** területek) módosítatlan, durva szerkezetű Si fázisok, Sr-Sb tartalmú vegyületfázisok, Fe-tartalmú vegyületfázis és rezes eutektikum volt azonosítható. A **14. táblázat** a **80. ábra (c)** terület, a **15. táblázat** a **80. ábra (d)** terület EDS elemanalízis eredményeit foglalja össze.

A 25 mm-es falvastagságból kimunkált alacsony szakítószilárdságú szakítópálcák esetében a pórusok környezetében megfigyelhetőek voltak a stronciumot és antimont tartalmazó vegyületfázisok. Erre példaként a **81. ábra (c-d)** területeken ($R_m: 147$ MPa, Sr: 266 ppm – Sb: 401 ppm) láthatóak a pórusok közelében az Sr-Sb tartalmú vegyületfázisok. A SEM elemzés alapján (**81. ábra (c-d)** területek) a Sr-Sb tartalmú vegyületfázisok mellett Pb-tartalmú vegyületfázis és rezes eutektikum volt meghatározható. A **16. táblázat** a **81. ábra (c)** terület, a **17. táblázat** a **81. ábra (d)** terület EDS elemanalízis eredményeit mutatja be.

A 25 mm-es falvastagságból kimunkált 149 MPa szakítószilárdságú szakítópálca SEM elemzése a **82. ábrán** látható.

A SEM elemzés alapján az Sr-Sb tartalmú vegyületfázisokat a módosítatlan Si fázisok mellett azonosítottuk, valamint még Fe-tartalmú vegyületfázist és rezes eutektikumot találtunk (**82. ábra (c-d)**). A **19. táblázat** a **82. ábra (c)**, a **19. táblázat** a **82. ábra (d)** EDS elemanalízis eredményeit tartalmazza.



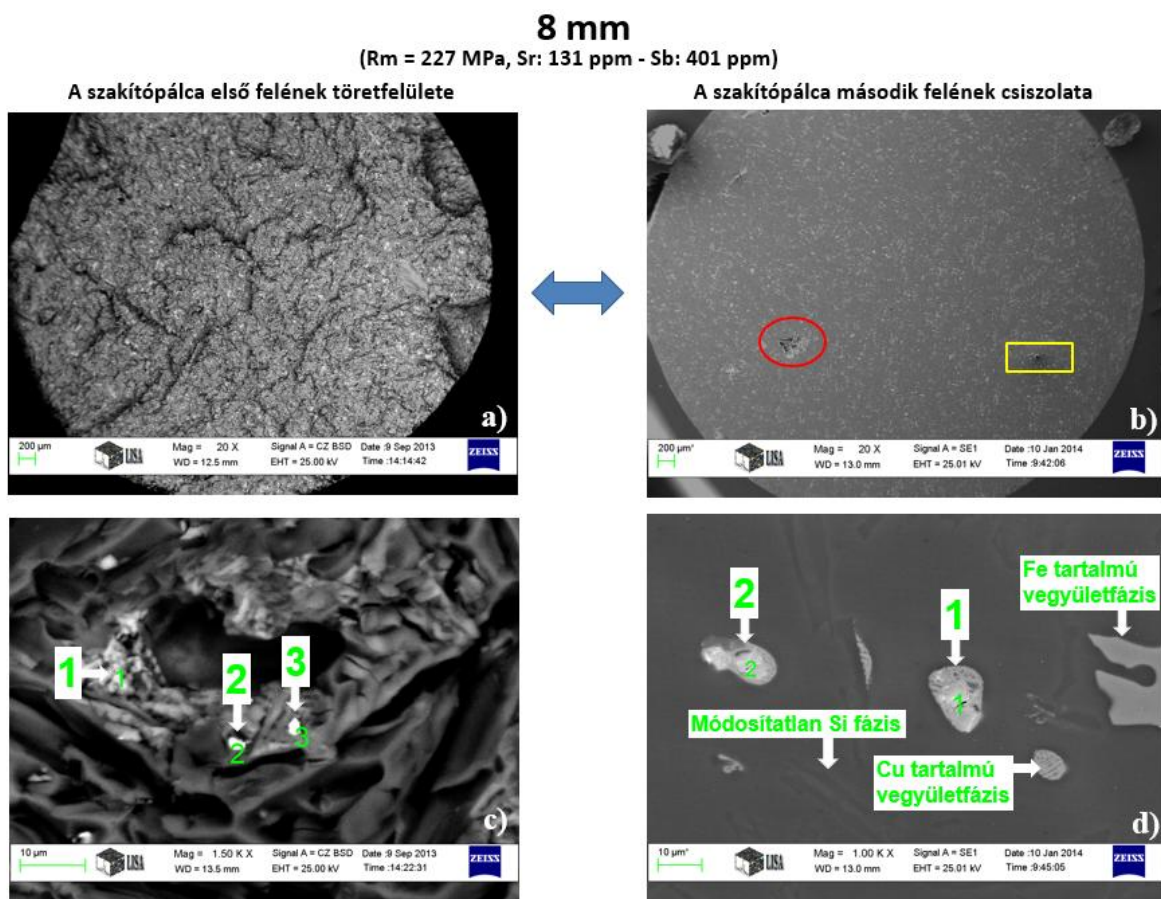
79. ábra A 8 mm-es falvastagságú részből kimunkált (a, c) szakítópálca (Rm =134 MPa, Sr: 266 ppm – Sb: 401 ppm) töret és (b, d) csiszolt felületeinek SEM felvételei (piros kör - porozitás, sárga négyzet – felületen külső szennyező)

12. táblázat A 79. ábra (c) területének EDS elemanalízise

Elemek (tömeg%)	1.pont	2.pont	3.pont
Si	54,79	2,25	3,37
Cu	1,43	53,02	3,98
Mg	0,34	1,44	6,81
Sr	1,53	-	7,08
Sb	0,23	-	38,68
Pb	-	-	14,43
Ni	-	1,51	-
Al	41,67	41,78	15,77

13. táblázat A 79. ábra (d) területének EDS elemanalízise

Elemek (tömeg%)	1.pont	2.pont
Si	17,06	8,57
Cu	1,16	0,99
Mg	0,40	0,49
Sr	1,42	1,40
Sb	17,38	48,50
Ni	0,28	0,26
Bi	0,20	0,67
Mn	0,26	0,33
Fe	0,33	0,37
Al	61,52	38,43



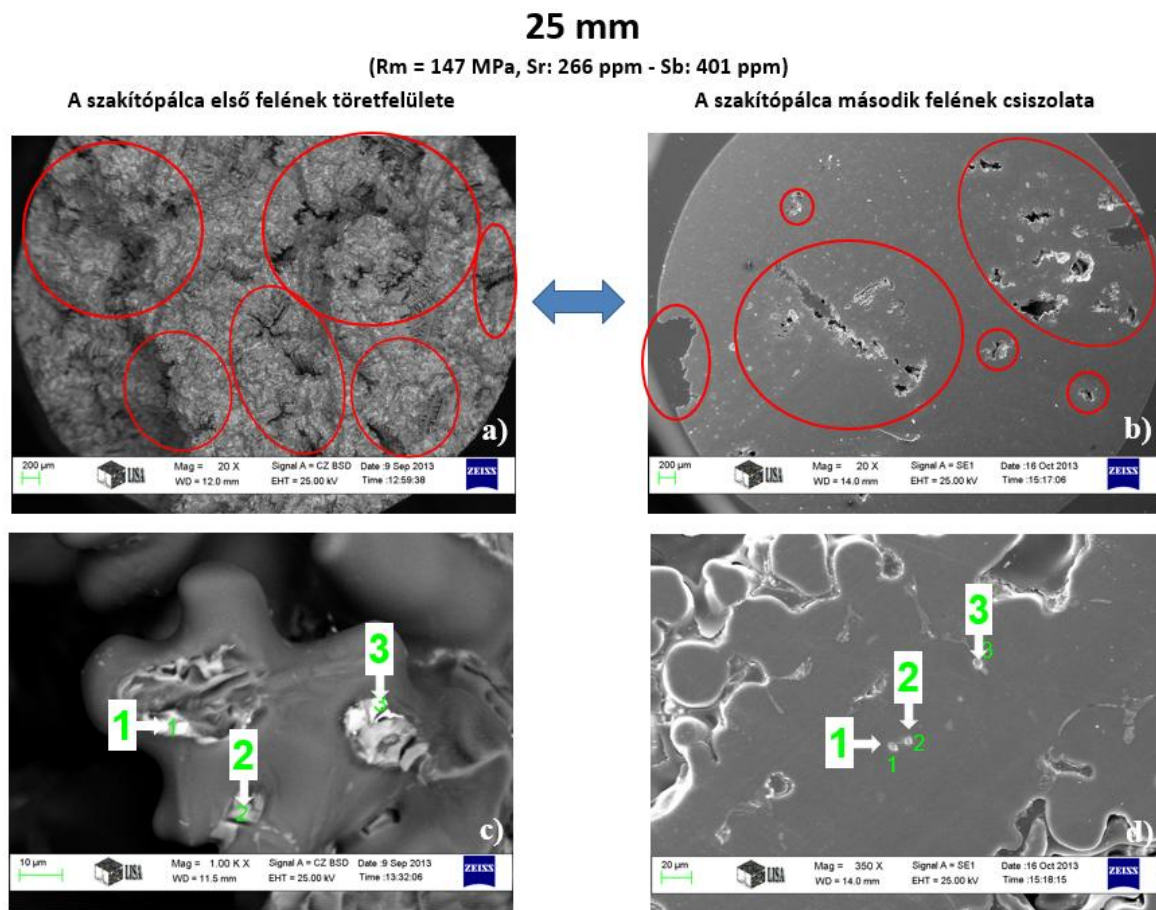
80. ábra A 8 mm-es falvastagságú részből kimunkált (a, c) szakítópálca (Rm =227 MPa, Sr: 131 ppm – Sb: 401 ppm) töret és (b, d) csiszolt felületeinek SEM felvételei (piros kör - porozitás, sárga négyzet – felületen külső szennyező)

14. táblázat A 80. ábra (c) területének EDS elemanalízise

Elemek (tömeg%)	1.pont	2.pont	3.pont
Si	7,52	12,21	4,42
Cu	27,82	2,18	4,25
Mg	5,82	1,38	0,53
Sr	-	1,23	1,37
Sb	-	0,54	-
Sn	-	2,65	-
Al	58,89	41,70	35,27

15. táblázat A 80. ábra (d) területének EDS elemanalízise

Elemek (tömeg%)	1.pont	2.pont
Si	1,27	2,05
Cu	8,95	4,63
Mg	3,20	2,02
Sr	3,17	3,14
Sb	67,94	67,30
Ni	0,66	0,72
Bi	3,68	4,46
Mn	0,28	0,39
Fe	0,54	0,85
Al	10,32	14,46



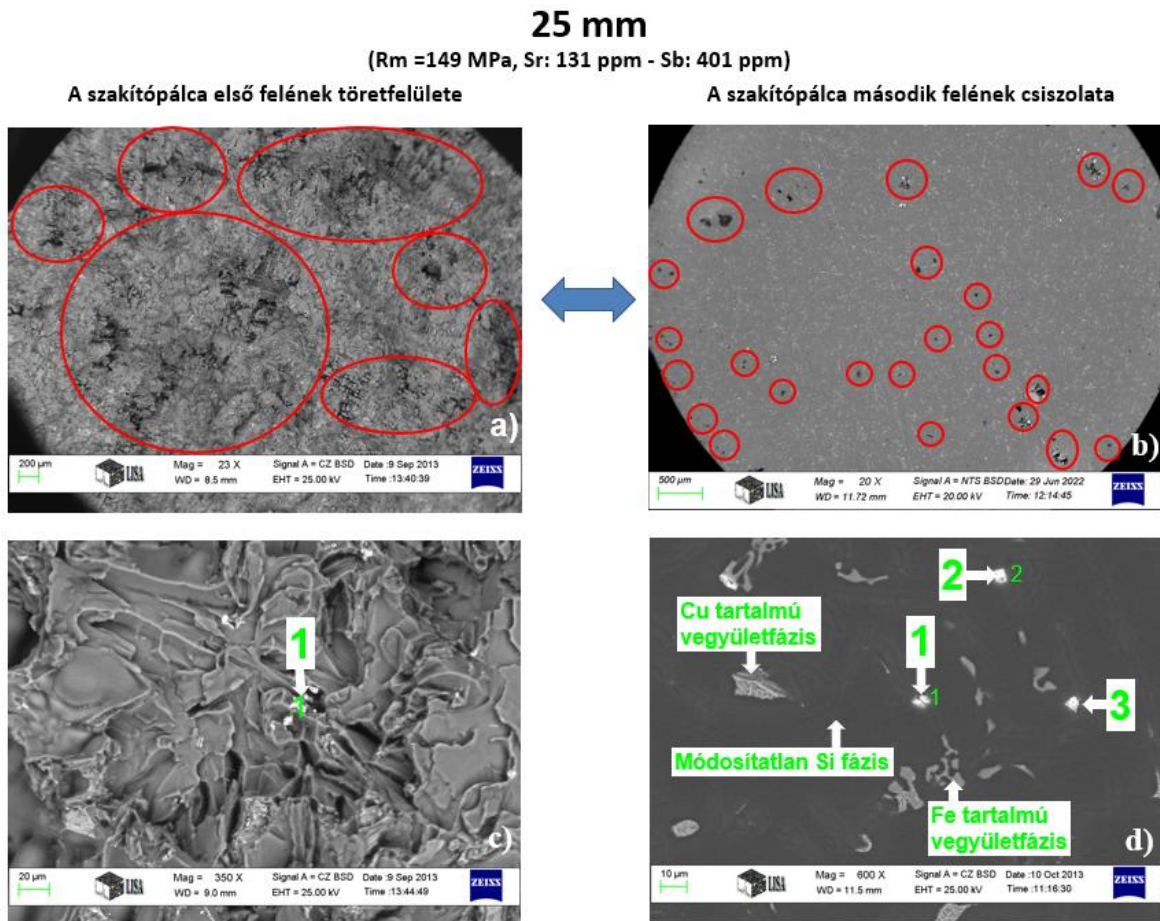
81. ábra A 25 mm-es falvastagságú részből kimunkált (a, c) szakítópálca ($R_m = 147 \text{ MPa}$, Sr: 266 ppm – Sb: 401 ppm) töret és (b, d) csiszolt felületének SEM felvételei (*piros kör – porozitás*)

16. táblázat A 81. ábra (c) területének EDS elemanalízise

Elemek (tömeg%)	1.pont	2.pont	3.pont
Si	5,61	2,52	2,93
Cu	5,11	26,13	2,33
Mg	5,82	1,14	0,64
Sr	17,38	-	-
Sb	19,43	-	-
O	15,97	-	-
Pb	2,42	-	54,89
Al	28,26	70,20	39,21

17. táblázat A 81. ábra (d) területének EDS elemanalízise

Elemek (tömeg%)	1.pont	2.pont	3.pont
Si	3,78	18,26	0,76
Cu	0,83	0,88	2,62
Mg	8,20	0,59	10,08
Sr	17,75	11,65	6,77
Sb	54,12	3,13	58,43
Bi	1,19	1,08	1,59
Pb	-	-	1,39
Mn	0,43	4,77	0,97
Fe	0,63	10,76	0,97
Al	13,04	48,87	16,41



82. ábra A 25 mm-es falvastagságú részből kimunkált (a, c) szakítópálca (Rm =149 MPa, Sr: 131 ppm – Sb: 401 ppm) töret és (b, d) csiszolt felületének SEM felvételei (*piros kör – porozitás*)

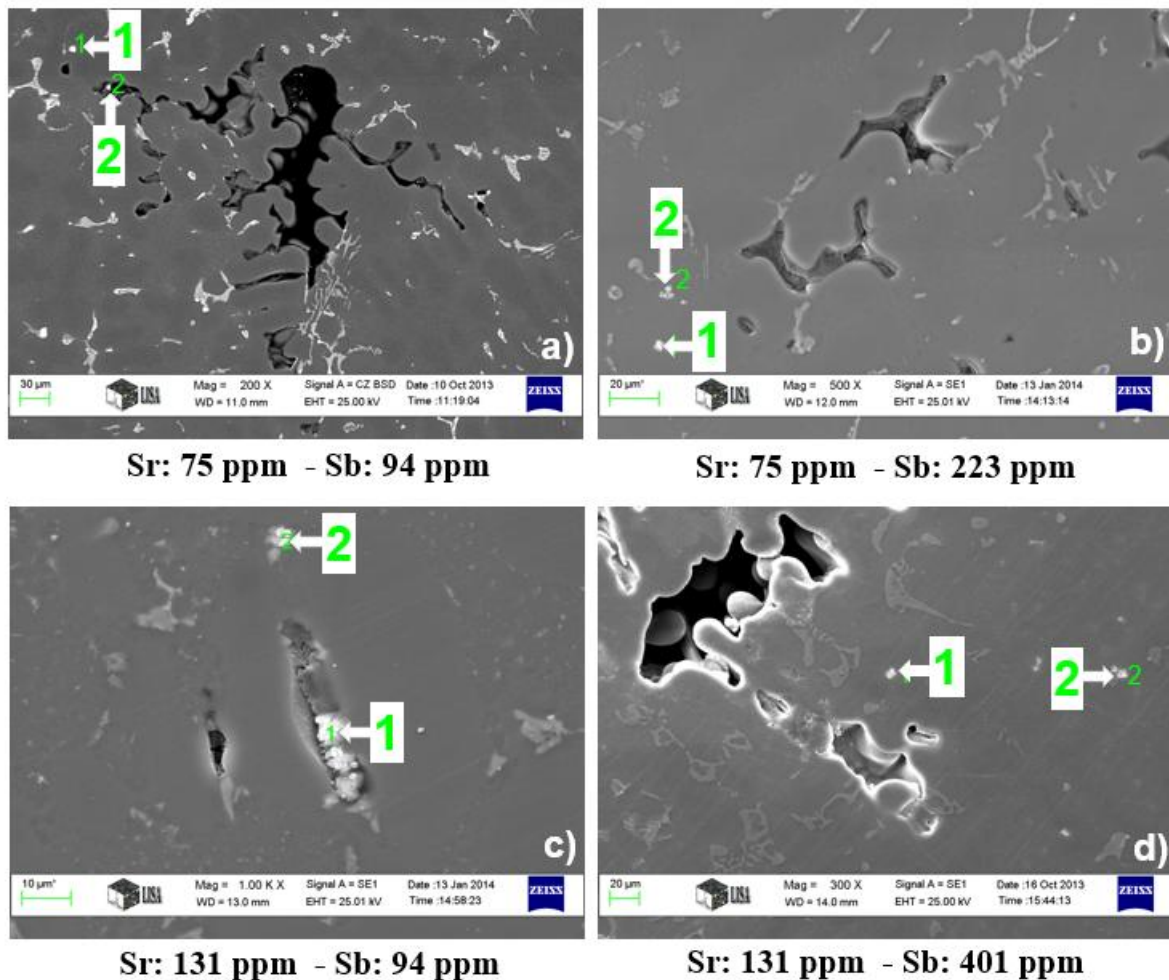
18. táblázat 82. ábra (c) területének
EDS elemanalízise

Elemek (tömeg%)	1.pont
Si	4,03
Cu	0,81
Mg	2,53
Sr	5,25
Sb	15,20
Pb	6,60
Ti	1,23
C	31,24
Al	25,72

19. táblázat A 82. ábra(d) területének EDS
elemanalízise

Elemek (tömeg%)	1.pont	2.pont	3.pont
Si	1,36	17,29	38,72
Cu	1,79	1,40	0,51
Mg	1,33	3,14	1,32
Sr	-	-	-
Sb	0,25	44,11	34,23
Pb	34,13	-	-
Mn	0,18	0,18	0,12
Fe	0,23	0,24	0,22
Ni	0,15	0,23	0,16
Al	60,58	33,42	24,71

A 83. ábra repedés menti (c) és dendritközi porozitás környezetében (a, b, d) azonosított Sr-Sb koncentrációjú vegyületfázisokat mutat. A 20. táblázat a 83. ábra EDS elemanalízis eredményeit tartalmazza.

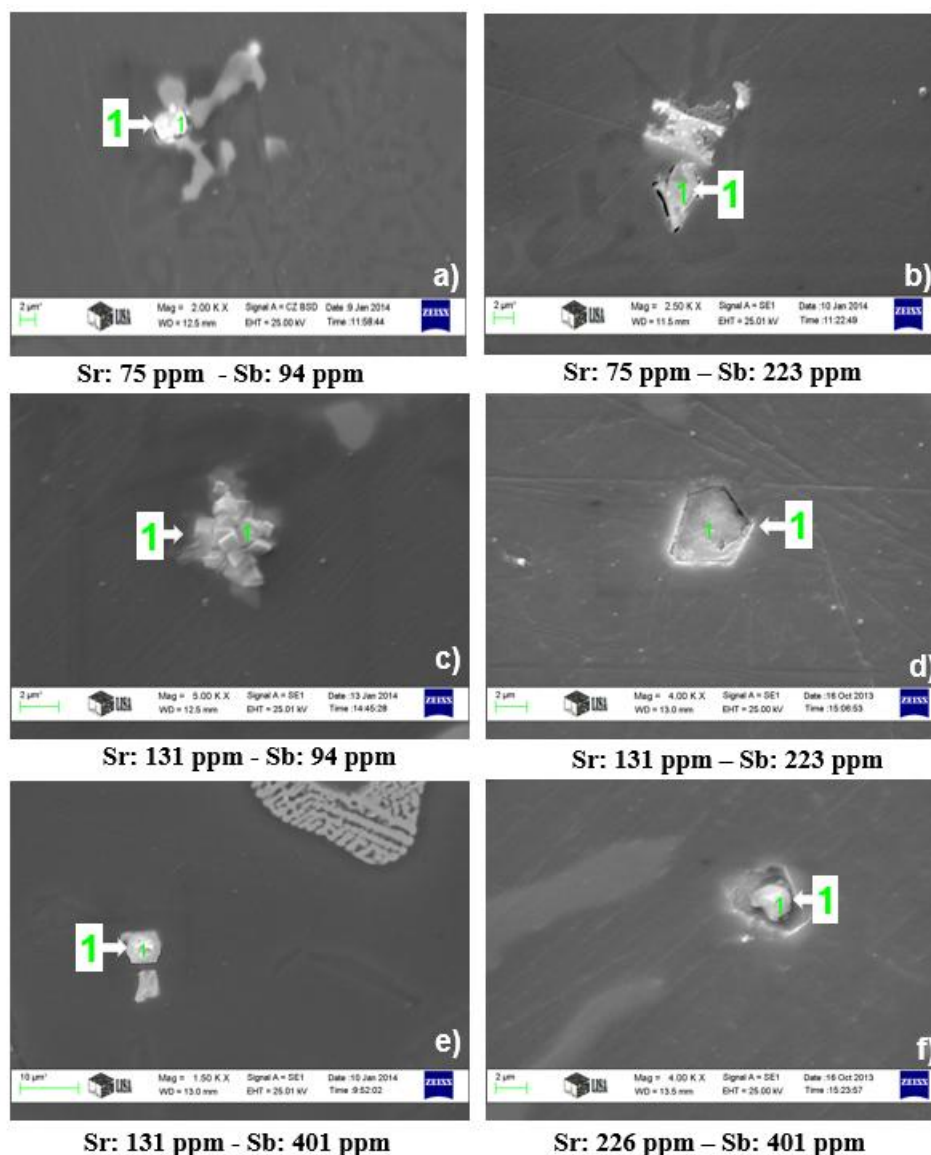


83. ábra SEM felvételek (a, b, d) dendritközi porozitás környezetében és (c) repedés mentén megjelenő Sr-Sb tartalmú vegyületfázisokról

20. táblázat A 83. ábra EDS elemanalízis eredményei

Elemek (tömeg%)	1a) pont	2a) pont	1b) pont	2b) pont	1c) pont	2c) pont	1d) pont	2d) pont
Si	8,56	8,56	1,25	7,92	6,65	8,93	11,58	7,77
Cu	0,81	0,93	3,40	1,94	1,28	1,42	1,08	2,07
Mg	4,86	6,02	2,11	1,61	3,41	1,45	7,01	7,77
Sr	10,88	13,63	2,19	2,70	17,48	11,45	14,56	14,44
Sb	32,46	37,80	48,07	22,30	25,38	33,22	44,61	45,25
Ni	0,17	0,25	0,72	0,34	0,33	0,61	-	-
Bi	-	-	6,42	3,84	4,35	6,11	1,46	1,25
Mn	0,20	0,19	0,26	0,40	0,14	0,39	0,36	0,38
Fe	0,18	0,19	0,36	0,44	0,29	0,41	0,47	0,60
Al	41,93	32,44	35,19	58,52	40,69	36,01	19,28	21,00

Az együttesen stronciumot és antimont tartalmazó vegyületfázisok a **84. ábra** szerint poliéderez és szemcsés morfológiákkal jelentek meg. A **21. táblázat** a **84. ábra** EDS elemanalízis eredményeit foglalja össze. A magas stroncium és antimon értékek mellett magas a magnézium és jellemzően a szilícium koncentrációja is.



84. ábra SEM felvételek az együttesen stronciumot és antimont tartalmazó vegyületfázisok morfológiáiról

21. táblázat A 84. ábra EDS elemanalízis eredményei

Elemek (tömeg%)	1a) pont	1b) pont	1c) pont	1d) pont	1e) pont	1f) pont
Si	19,56	14,17	8,40	4,19	0,63	11,90
Cu	1,47	0,92	1,24	0,81	1,40	1,16
Mg	0,42	0,77	2,64	6,71	3,80	4,60
Sr	2,68	2,51	10,87	9,66	8,94	13,96
Sb	35,56	64,06	30,18	40,61	59,16	24,35
Ni	0,61	0,43	0,23	-	0,49	-
Bi	7,52	1,68	5,33	2,37	1,63	1,70
Mn	1,44	0,31	0,24	0,28	0,21	0,30
Fe	1,85	0,45	0,49	0,24	0,53	0,40
Pb	-	-	-	0,39	-	-
Al	28,80	14,71	40,39	34,74	23,22	41,63

A vegyületfázisokban jelen lévő stroncium az olvadék kristályosodása során értelemszerűen nem tud módosító hatást kifejteni. A kísérleti eredményeim alapján ezen módosító elemek olvadékban történő együttes jelenléte esetén szükséges az antimon koncentrációnak a függvényében a módosítottasághoz

szükséges stroncium koncentrációt meghatározni ((13)-as egyenlet) a részben módosított, a nem lemezes és a módosított eutektikus szilícium morfológiák elérése érdekében.

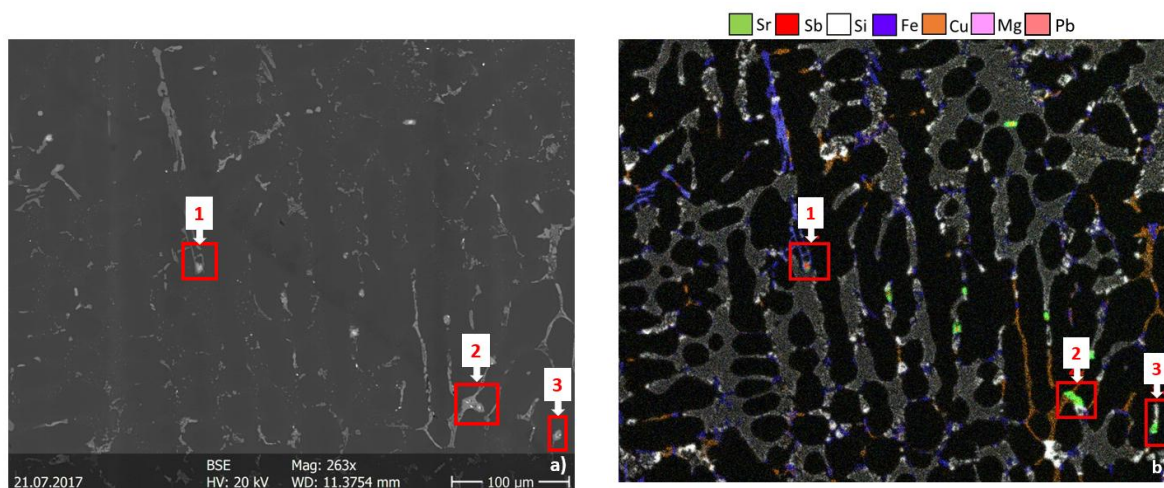
Az elemanalízis során sok esetben az Sr és az Sb mellett magas koncentrációban volt mérhető az O, (melyet a számításból rendszerint kihagytunk). A morfológiai megfigyelések azt mutatják, hogy ez az O eredhet bezáródott oxidhártyából is. A környezetben előforduló kismennyiségű, nagyon változatos elemek, jellemzően szennyezők is ezt igazolják.

A szakitópálcák szövetszerkezetének fénymikroszkópos vizsgálata alapján megállapítható, hogy a módosítottsággal elért pozitív hatást egyéb effektusok (porozitás, vegyületképződés) befolyásolják. A SEM felvételek alapján a 8 mm-es falvastagságú részből kimunkált szakitópálcák esetében kisebb mértékben jelent meg a dendritközi porozitás a 25 mm-es falvastagságú kimunkált szakitópálcákhoz képest. A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat során együttesen stronciumot, antimont és magnéziumot tartalmazó intermetallikus vegyületfázisok voltak azonosíthatóak, melyek pórusok, oxidhártyák közelében, repedések mentén jelentek meg, a környezetükben magas oxigén és szennyező elem előfordulással. Ezen vegyületfázisok az eutektikum módosítatlan, durva szerkezetű szilícium fázisain is megfigyelhetők voltak szemcsés, illetve poliéderez morfológiával.

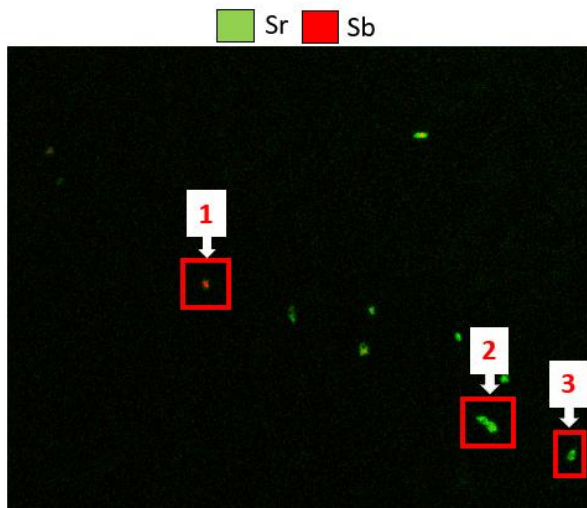
5.8.2. Elemtérképes vizsgálat eredményei

A következő lépésben elemtérképezést végeztünk. A **85. ábra (a)** jelölésű részén a 266 ppm stroncium és 94 ppm antimon koncentrációt tartalmazó minta azon kijelölt területei láthatóak, amelyeket BSE és WDS detektorokkal elemeztünk. Az 1-sel jelölt területet BSE-vel és WDS-sel elemeztük, míg a 2-sel és 3-sal jelölteket BSE-vel. A **85. ábra (b)**-vel jelölt része a vizsgált terület elemtérképét mutatja. Az azonosított elemeket az elemtérképeken különböző színekkel jelöltem, amelyeket fel is tüntettem az ábrákon.

Az elemtérképes kiértékelés során a következő elemeket azonosítottuk: Sr, Sb, Si, Fe, Cu, Mg és Pb. A **86. ábra** is igazolja a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményeit, hogy az Sr és az Sb együtt van jelen intermetallikus vegyületfázis formájában. A zöld színnel jelölt Sr és a piros színnel jelzett Sb ugyanazon helyeken jelennek meg.



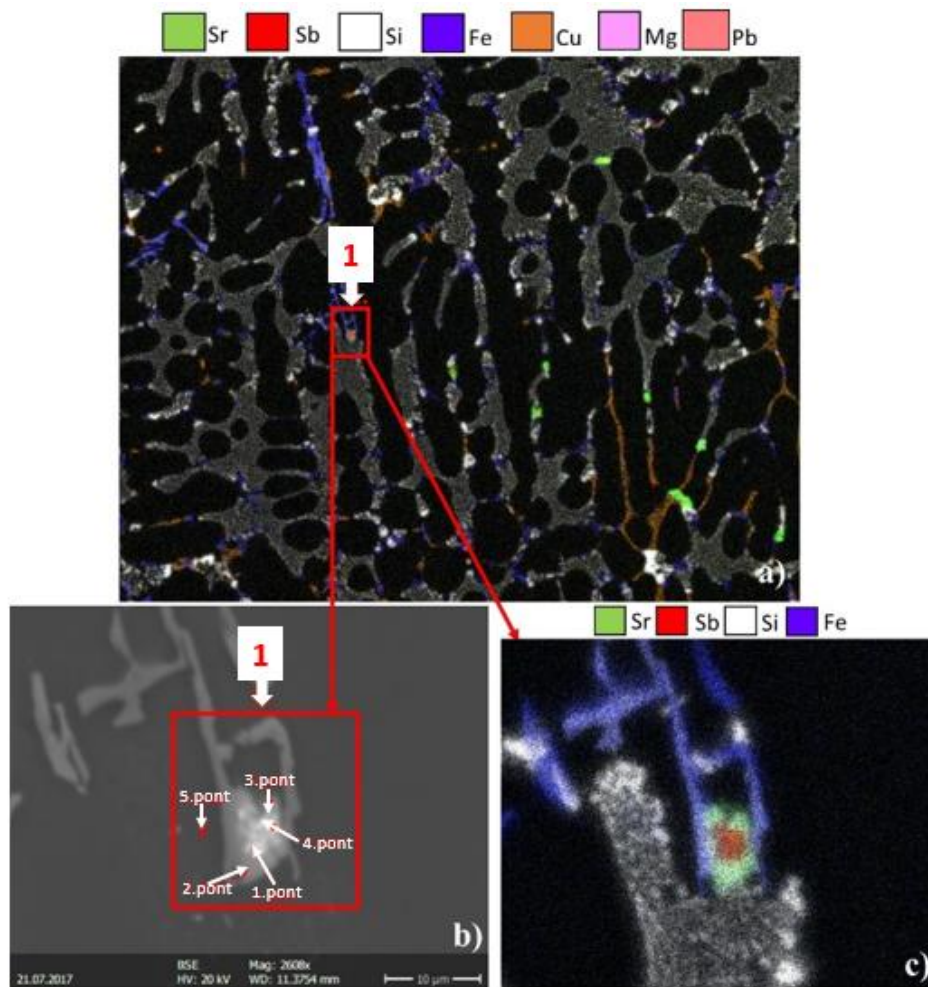
85. ábra (a) BSE felvétel (1-es pont: BSE-vel és WDS-sel elemzett terület, 2-es és 3-as pont: BSE-vel elemzett területek) és (b) elemtérkép a 266 ppm Sr és 94 ppm Sb koncentrációjú minta esetén



86. ábra Elemtérképen azonosított Sr és Sb a 266 ppm Sr és 94 ppm Sb koncentrációjú minta esetén

A 87. ábra (a) felvételén a 266 ppm stroncium és 94 ppm antimon koncentrációt tartalmazó minta elemtérképe látható, a 87. ábra (b) felvétele pedig mutatja az 1-es jelölésű terület BSE felvételét az elemzett pontokkal. A 87. ábra (c) felvételén pedig az elemzett területhez tartozó elemtérkép látható. A 87. ábra (c) jelölésű területén a stroncium és az antimon tartalmú intermetallikus vegyületfázis mellett jelen van az eutektikus Si fázis és a Fe-tartalmú intermetallikus vegyületfázis is. Az Sr-Sb tartalmú intermetallikus vegyületfázis a Si fázison helyezkedik el. A 20. táblázat és a 87. ábra (b) felvételének az EDS elemanalízis eredményeit mutatja. A 88. ábrán látható a WDX rendszerrel végzett elemtérképes

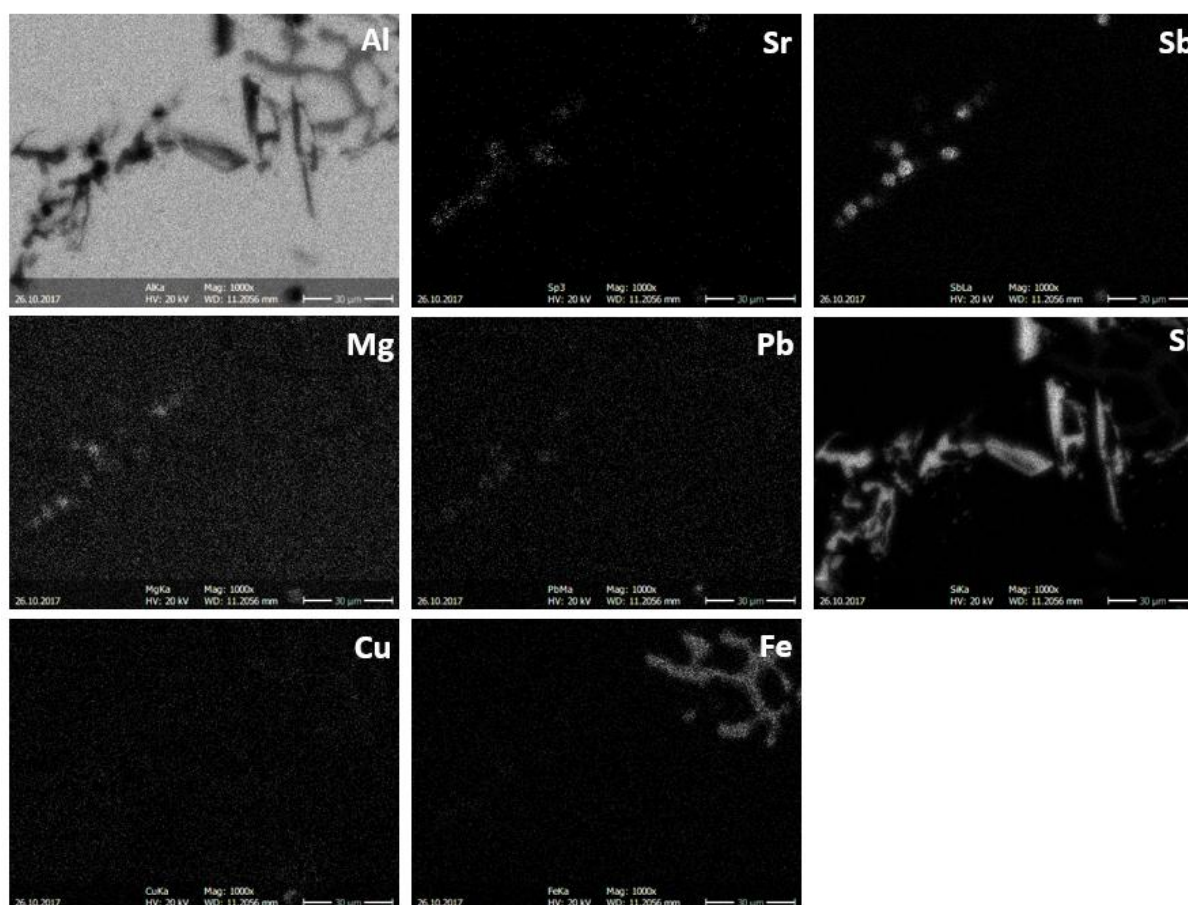
kiértékelés, mely alapján megfigyelhető, hogy az Sr és az Sb együttesen jelenik meg az O-nel.



87. ábra (a) Elemtérkép a 266 ppm Sr és 94 ppm Sb koncentrációjú minta esetén, (b) az 1-es jelölésű terület BSE felvétele és (c) elemtérképe

22. táblázat A 87. ábra (b) területének EDS elemanalízis eredményei

Elemek (tömeg%)	1. pont	2. pont	3. pont	4. pont	5. pont
Si	7,98	12,45	11,36	-	2,60
Cu	0,37	0,39	0,29	0,36	0,62
Mg	1,92	0,57	0,80	3,72	0,24
Mn	0,66	0,36	0,27	0,24	0,10
Fe	1,11	0,55	0,51	0,47	0,11
O	33,80	42,92	42,83	27,03	47,12
Sr	9,09	12,80	11,79	12,25	-
Sb	22,14	1,27	2,25	35,71	-
Bi	4,60	0,14	0,16	3,58	-
Al	18,31	28,56	29,73	16,38	49,22

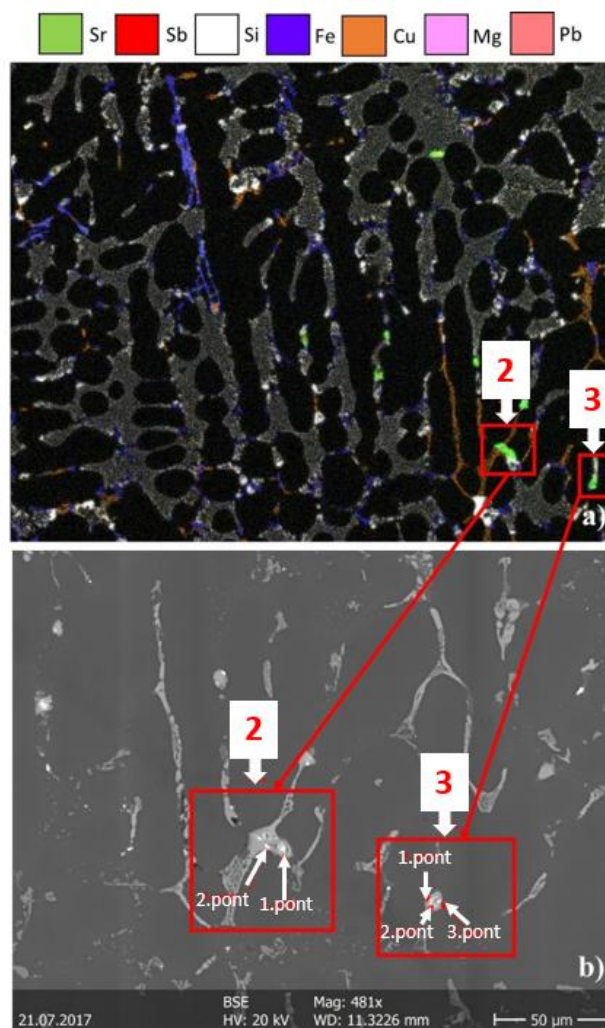


88. ábra WDX rendszerrel végzett elem térképes kiértékelés a 266 ppm Sr és 94 ppm Sb minta esetén

A 89. ábra (a) felvételén látható a 266 ppm Sr és 94 ppm Sb koncentrációjú minta elem térképe, a 89. ábra (b) BSE felvételén a 2-es és a 3-as jelölésű területek láthatók az elemzett pontokkal.

Megfigyelhető az EDS eredmények (23. táblázat) és a 90. ábra alapján, hogy az Sr és az Sb mellett megjelenik a Pb. Az elemanalízis alapján látható, hogy az O a 2. vizsgált terület 1-es pontjában kisebb koncentrációban (3,34 tömeg%), valamint a 3. vizsgált terület 2. pontjában nagyobb koncentrációban (36,09 tömeg%) volt mérhető.

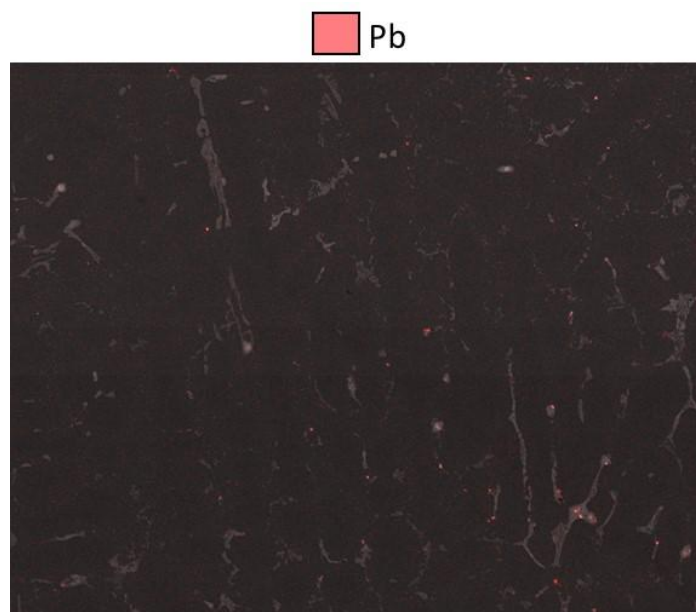
A 91. ábra WDX rendszerrel készített elem térképein látható, hogy az Sr, az Sb, az O és a Pb ugyanazon helyeken azonosíthatóak.



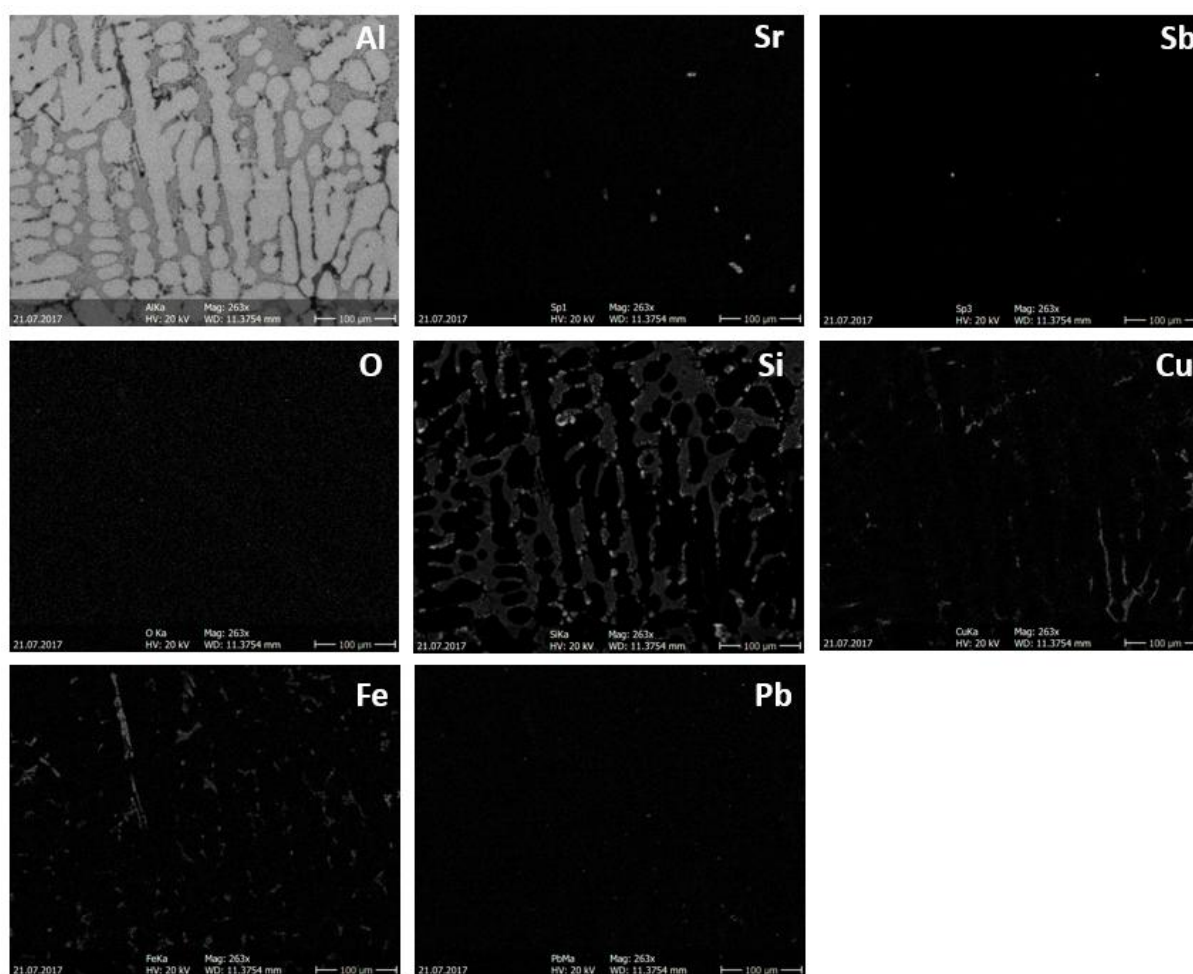
89. ábra (a) Elemtérkép a 266 ppm Sr és 94 ppm Sb koncentrációjú minta esetén, (b) a 2-es és a 3-as jelölésű területek BSE felvételei

23. táblázat A 89. ábra (b) területeinek EDS elemanalízis eredményei

Elemek (tömeg%)	2. vizsgált terület		3. vizsgált terület		
	1. pont	2. pont	1. pont	2. pont	3. pont
Si	-	2,76	20,72	10,05	12,77
Cu	0,96	12,51	4,06	3,17	5,08
Mg	5,34	-	0,92	3,15	0,81
Mn	-	-	1,53	0,10	-
Fe	-	-	2,69	0,20	-
O	3,34	-	-	36,09	-
Sr	26,19	4,69	24,29	8,96	13,03
Sb	35,24	-	1,37	9,48	1,73
Bi	7,97	-	-	3,94	-
Ni	-	1,97	-	-	-
Pb	-	58,91	-	5,40	28,98
Ag	-	-	1,00	-	0,44
Al	15,52	19,16	43,41	19,45	35,79



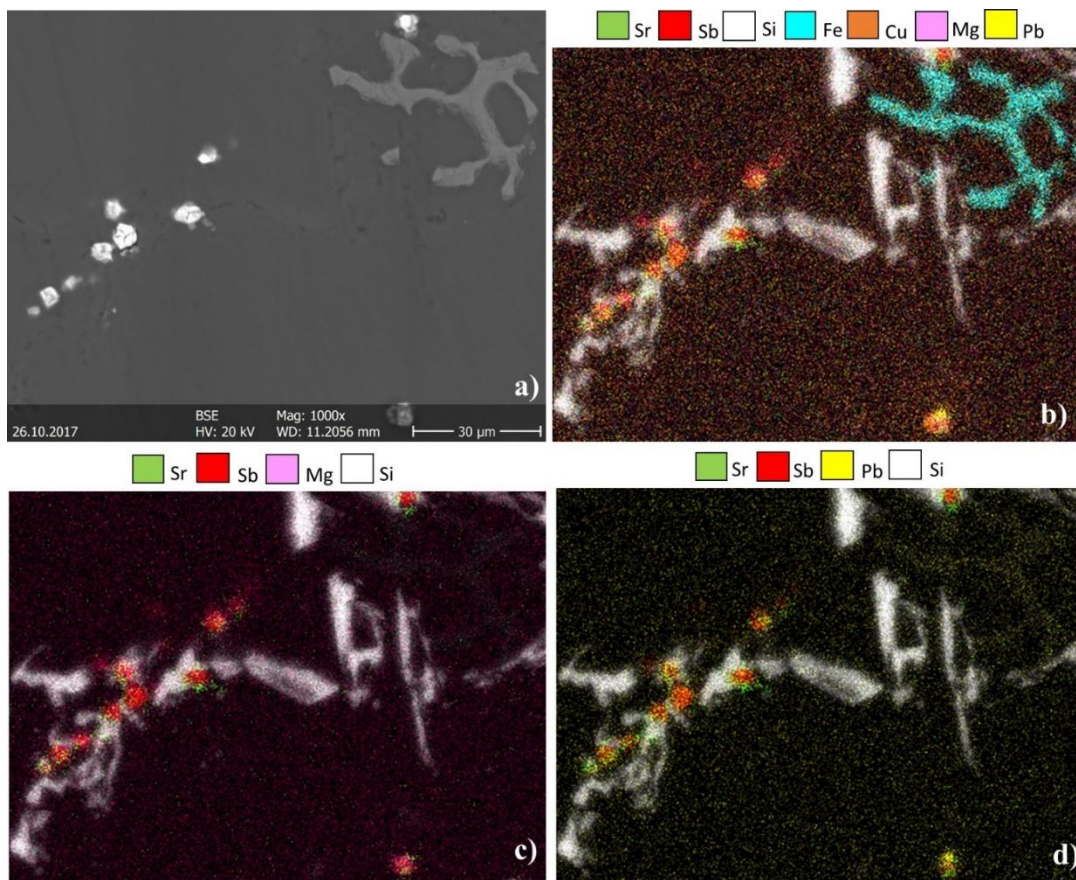
90. ábra Elemtérképen azonosított Pb a 266 ppm Sr és 94 ppm Sb koncentrációjú minta esetén



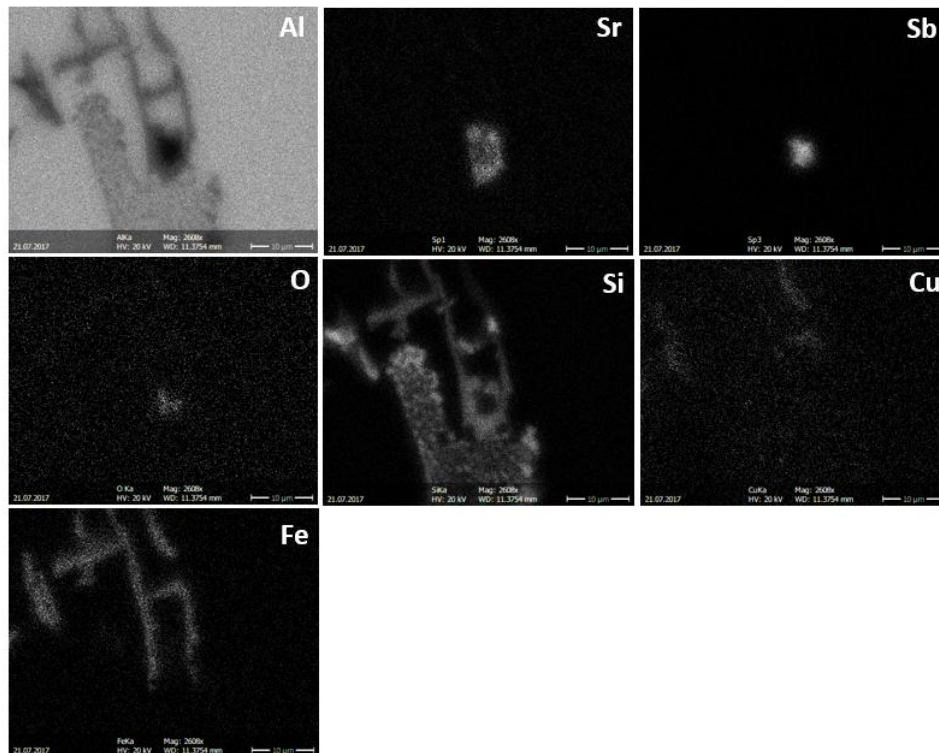
91. ábra WDX rendszerrel végzett elemtérképes kiértékelés a 266 ppm Sr és 94 ppm Sb koncentrációjú minta esetén

A **92. ábra** a 293 ppm Sr és 408 ppm Sb koncentrációjú minta esetén készült BSE felvételt **(a)** és az elemtérképeket **(b, c, d)** mutatja. Az elemzett területen azonosítottuk az Sr-t, az Sb-t, a Si-t, a Fe-t, a Cu-t, a Mg-t és a Pb-t (**92. ábra (b)**) terület). A **92. ábra (c)** és **(d)** felvételein megfigyelhető, hogy a Sr-mal és az Sb-nal együttesen jelenik meg a Mg és az Pb, amit a WDX rendszerrel végzett elemtérképes kiértékelés is megerősít (**93. ábra**). Az Sr-Sb tartalmú intermetallikus vegyületfázisok a Si fázisokhoz kötődően fordulnak elő.

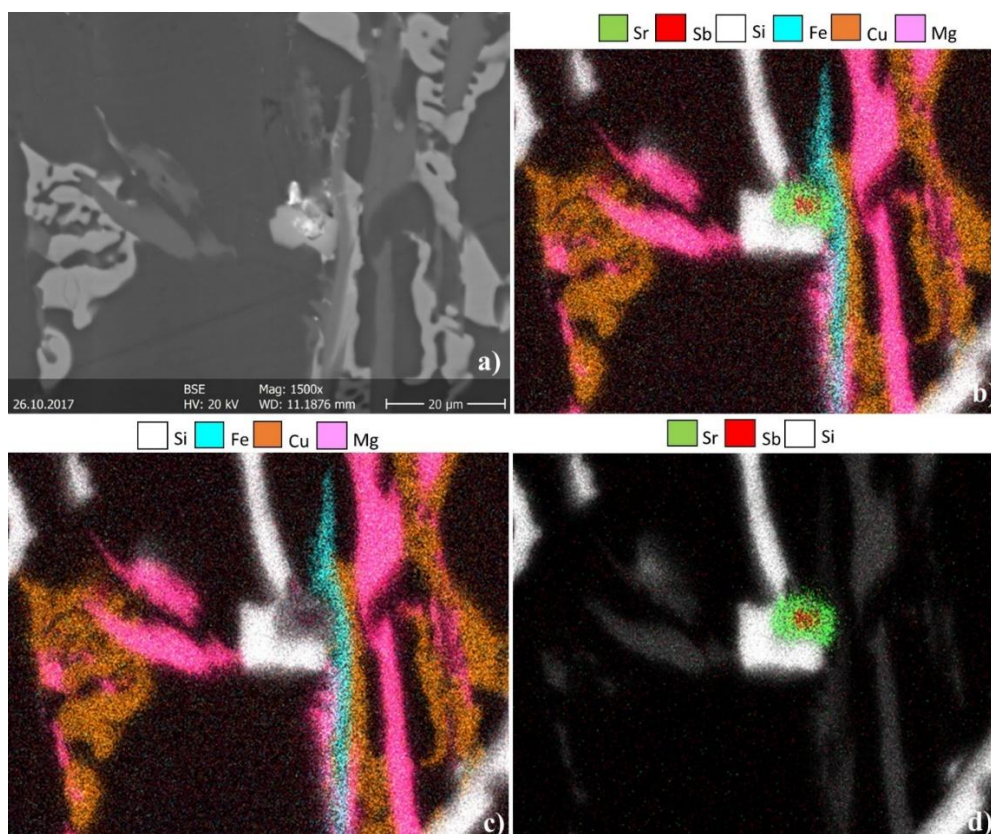
A **94. ábra** a 251 ppm Sr és 99 ppm Sb koncentrációjú minta esetén készült BSE felvételt **(a)** és az elemtérképeket **(b, c, d)** mutatja. Az elemzett területen azonosítottuk a Sr-t, az Sb-t, a Si-t, a Fe-t, a Cu-t és az Mg-t (**94. ábra (b)**). A **(c)** és **(d)** ábrákon látható, hogy a Sr-mal és az Sb-nal együtt a Mg van jelen. A **95. ábra** a WDX rendszerrel végzett elemtérképes kiértékelés is az Sr, az Sb és az Mg együtt történő megjelenését bizonyítja.



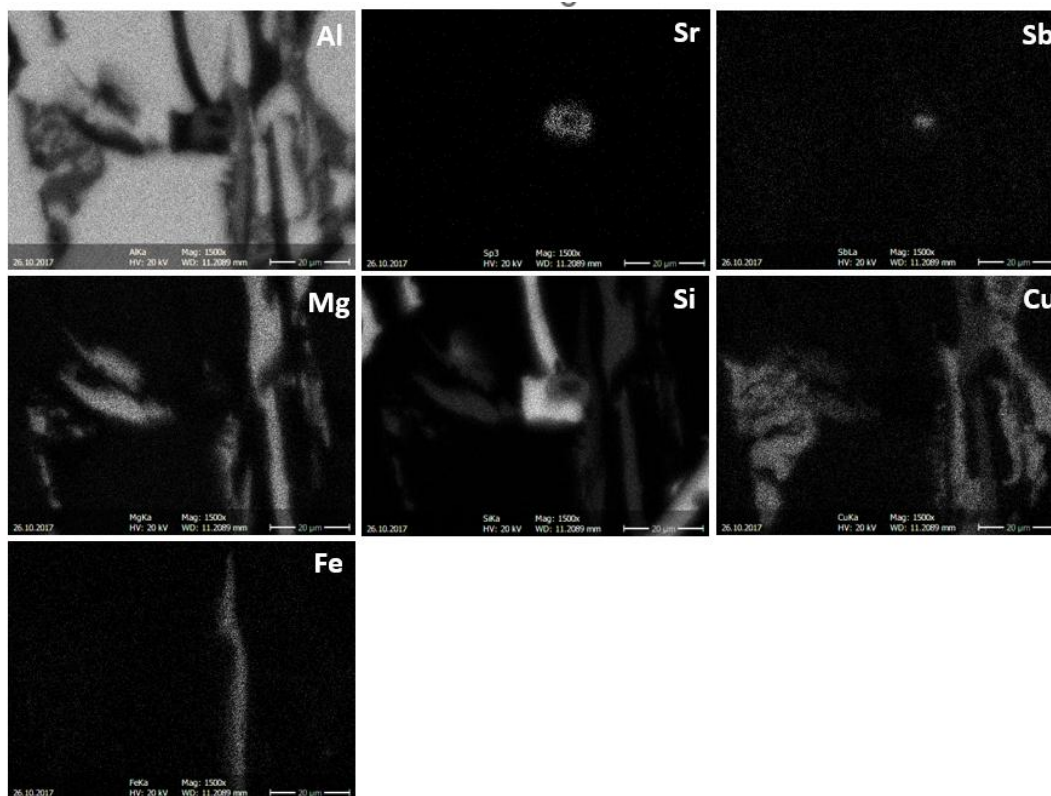
92. ábra (a) A 293 ppm Sr és 408 ppm Sb koncentrációjú minta esetén készült BSE felvétel és az **(b, c, d)** elemzett terület elemtérképei



93. ábra WDX rendszerrel végzett elemtérképes kiértékelés a 293 ppm Sr és 408 ppm Sb minta esetén



94. ábra (a) A 251 ppm Sr és 99 ppm Sb koncentrációjú minta esetén készült BSE felvétel és az (b, c, d) elemzett terület elemtérképei

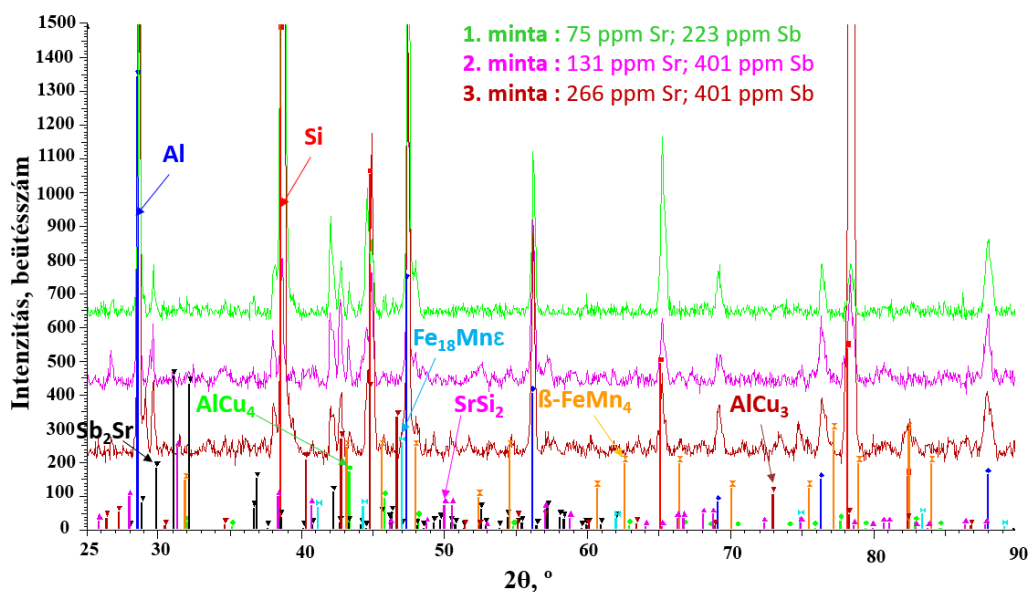


95. ábra WDX rendszerrel végzett elemtérképes kiértékelés a 251 ppm Sr és 99 ppm Sb koncentrációjú minta esetén

5.8.3. Röntgendiffrakciós és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményei

A pásztázó elektronmikroszkópos és az elemtérképes vizsgálati eredmények alapján fontosnak tartottam a stroncium és az antimon ötvözés hatására megjelenő fázisok azonosítását röntgendiffrakciós és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokkal is.

A 96. ábra mutatja a röntgendiffrakcióval meghatározott fázisokat három különböző stroncium és antimon kombinációjú ötvözés esetén.



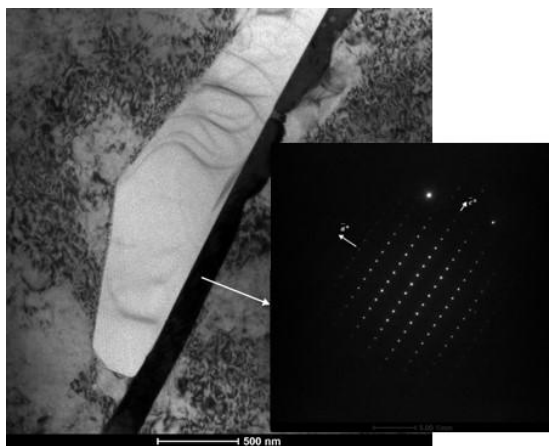
96. ábra A röntgendiffrakcióval meghatározott fázisok három különböző stroncium és antimon kombináció esetén

Az eredmények alapján látható, hogy az Al szilárdoldaton kívül az elemzések során Sb_2Sr , SrSi_2 , AlCu_3 , AlCu_4 , $\beta\text{-FeMn}_4$ és $\varepsilon\text{-Fe}_{18}\text{Mn}$ vegyületfázisok azonosítására került sor.

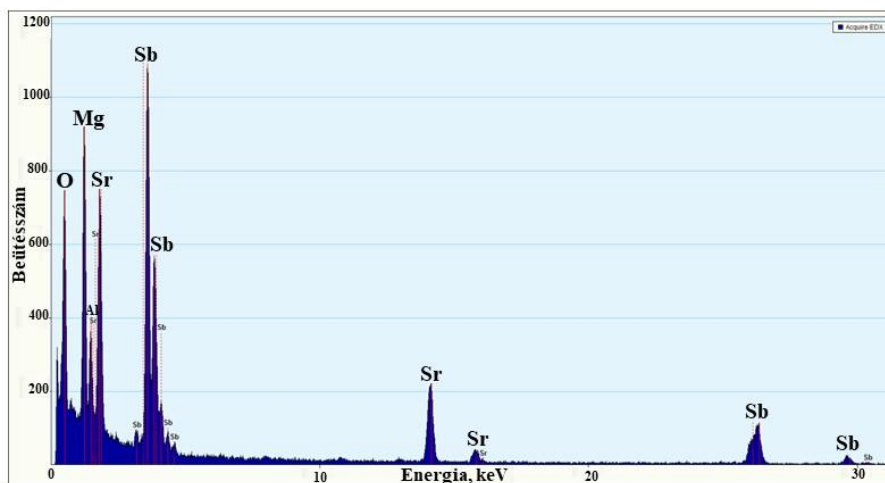
A három minta spektrumát összehasonlítva megfigyelhető, hogy az alacsonyabb (1-gyel jelölt minta, zöld spektrum) stroncium és antimon koncentrációjú esetben kisebb intenzitással jelentkeznek a SrSi_2 , AlCu_3 , illetve $\beta\text{-FeMn}_4$ vegyületfázisok reflexiói, vagy nem is figyelhetők meg. Az Sr_2Sb vegyületfázisok a stroncium és antimon kisebb koncentrációja ellenére is jól kimutathatóak.

A TEM-es vizsgálatok során a 266 ppm stroncium és 401 ppm antimon koncentrációjú minták (8 mm-es és 25 mm-es falvastagságok) esetében készített világos látóterű (Bright Field – továbbiakban BF) és a határolt területű elektrondiffrakciós (selected area electron diffraction - továbbiakban SEAD) vizsgálatait végeztük el. A **97. ábra** a 8 mm-es falvastagságú mintában lévő 1-es jelölésű szemcse TEM BF felvételét mutatja a hozzá tartozó orientált diffrakciós SEAD felvétellel.

A **98. ábra** mutatja a 266 ppm Sr és 401 ppm Sb koncentrációjú minta (8 mm-es falvastagság esetén) 1-es jelölésű szemcséjéhez tartozó EDS elemanalízis spektrumát, míg a **24. táblázat** az EDS elemanalízis számszerű eredményeit foglalja össze. A **25. táblázat** a TEM-mel azonosított elemi cella és irodalmi forrás adatait mutatja.



97. ábra A 266 ppm Sr és 401 ppm Sb koncentrációjú mintán (8 mm-es falvastagság esetén) mért szemcse TEM BF felvétele a hozzá tartozó orientált diffrakciós SEAD felvétellel



98. ábra A 97. ábrán látható szemcséhez tartozó EDS elemanalízis (266 ppm Sr és 401 ppm Sb koncentrációjú minta, 8 mm-es falvastagság esetén)

24. táblázat A 98. ábra EDS elemanalízis eredményei

Elemek	Mg	Sr	Sb
Atom% (Rel. hiba: 5%)	36,4	17,1	36,1

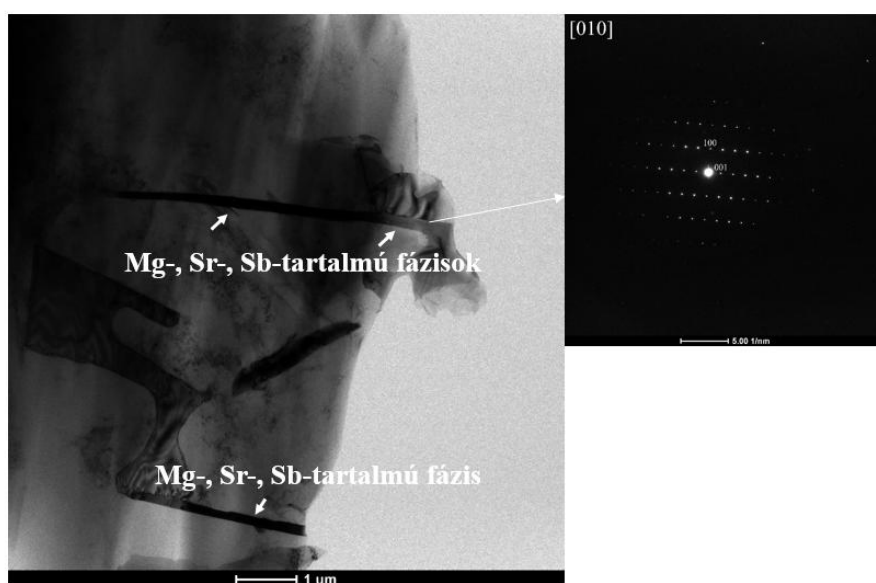
25. táblázat A 97. ábra szemcséjének TEM-mel azonosított elemi cella és irodalmi forrás adatai

TEM alapján mért		Irodalmi adat [85]
a_0	4,72(2) Å	4,70(1) Å
c_0	7,89(2) Å	7,83(1) Å
γ	120°	120°
rács: hexagonális/trigonális		térceport: P -3 m
		fázis: Mg_2Sb_2Sr .

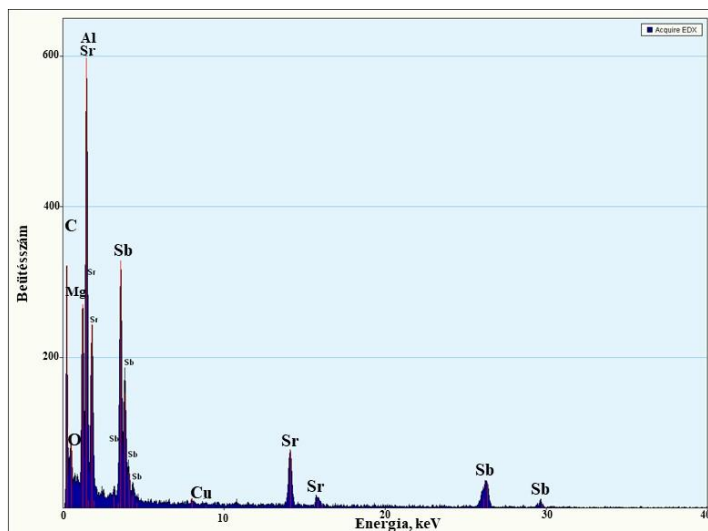
A 98. ábra spektrumán látható O-ről azt feltételeztük, hogy a szemcse oxidációjához köthető (a számításnál nem vettük figyelembe). A mért Al a szemcse környezetében lévő alumíniumból származhat, de nem zárható ki alumínium-oxid jelenléte, de természetesen diffrakciós képekkel ez nem igazolható. Ez esetben az oxigén egy része is magyarázható ezzel. A szemcse annak legvékonyabb szélein amorfizálódott valószínűleg az ionsugaras vékonyító, oxidáció hatására. A belső részeken jól értékelhető diffrakciós képeket lehetett készíteni a kristályról. Ilyen diffrakciós képekkel jellemezhető oxigén tartalmú Mg-Sb-Sr fázist az ICSD adatbázisban nem találtunk.

Kioltásban lévő reflexió nem volt. A szerkezeti adatbázisban [85] talált analógia az Mg_2Sb_2Sr fázis.

A 99. ábra mutatja a 266 ppm Sr és a 401 ppm Sb koncentrációjú 25 mm-es falvastagság mintában mért 1-es jelölésű szemcse transzmissziós elektronmikroszkópos BF felvételét a hozzá tartozó orientált diffrakciós SEAD képpel. A nyíllal jelölt léces kristályok Mg-, Sr- és Sb-tartalmú fázisok, amit a 100. ábrán látható EDS elemanalízis spektruma és számított adatai (26. táblázat) is igazolnak. A TEM-mel azonosított elemi cella adatait és a szerkezeti adatbázisban [85] talált analógia adatait a 27. táblázat tartalmazza.



99. ábra A 266 ppm Sr és 401 ppm Sb koncentrációjú mintán (25 mm-es falvastagság esetén) mért szemcse TEM BF felvétele a hozzá tartozó orientált diffrakciós SEAD felvétellel



100. ábra A 99. ábrán látható szemcséhez tartozó EDS elemanalízis (266 ppm Sr és 401 ppm Sb koncentrációjú minta, 25 mm-es falvastagság esetén)

26. táblázat A 100. ábra EDS elemanalízis eredményei

Elemek	Mg	Sr	Sb
Atom% (Rel. hiba: 5%)	41,0	22,8	36,2

27. táblázat A 99. ábra szemcséjének TEM-mel azonosított elemi cella és irodalmi forrás adatai

TEM alapján mért		Irodalmi adat [85]
a_0	4,73 Å	4,70(1) Å
c_0	7,86 Å	7,83(1) Å
γ	120°	120°
rács: hexagonális/trigonális		tércecsoport: P -3 m1
		fázis: Mg_2Sb_2Sr .

A szemcse széleitől befelé, a vastagabb, kevésbé amorfizálódott részek felé a mért O koncentráció erősen csökken. A mért Al-koncentráció a szemcse környezetében lévő Al-ból származik. Mivel a mért O koncentráció a szemcse belseje (vastagabb részek) felé jelentősen csökken, ill. az indexelt diffrakciós képek alapján azonosítható a 100046 ICSD számú Mg_2Sb_2Sr vegyületfázissal, így a mért O koncentráció feltehetően utólagos oxidáció eredménye és nem épül be a vegyületfázisba. Megjegyzendő, hogy a szemcse igen gyorsan oxidálódik, ill. kristályos oxid fázis nem volt mérhető. Az O jelenlétét magyarázhatja az is, hogy az Mg_2Sb_2Sr vegyület csíráképző helyei bezáródott oxidhártya környezetében alakultak ki.

Az azonosított Mg_2Sb_2Sr fázis jelenléte összhangban van azzal a megfigyeléssel (lásd 5.4.-es fejezet és 2.a tézis), miszerint minden adagolt 2 mol antimon 1 mol stronciumot köt le az olvadátkban, amit pótolni kell ahhoz, hogy a stroncium kifejtsen módosító hatását. Az ötvözetben a magnézium az antimonhoz és stronciumhoz képest több, mint 10-szeres mennyiségben van jelen, tehát a magnézium koncentrációja nem korlátozza a Mg_2Sb_2Sr intermetallid megjelenését.

A 28. táblázatban összefoglaltam, hogy az általam alkalmazott vizsgálati módszerekkel Al-8%Si-3%Cu ötvözet esetén a stroncium és az antimon a szövetszerkezetben hogyan volt kimutatható.

28. táblázat Az Sr és az Sb szövetszerkezeten belüli megjelenési formái az általam alkalmazott vizsgálati módszerek esetén

SEM + pontelemzés	Az Sr és az Sb együtt volt kimutatható. Az Sr-Sb fázisok környezetében magas volt az O és Mg koncentráció is. Az Sr-Sb fázisok a pórusok közelében és repedések mentén jelentek meg. Az eutektikum szilícium fázisához is kötődhet szemcsés, illetve poliéderez morfológiával, lerontva annak módosíthatóságát.
SEM + Elemtérkép	Az Sr és az Sb együttesen jelent meg. Az Sr és az Sb kimutatható volt az O-nel, a Mg-mal és a Pb-mal. Az eutektikum Si fázisához kötődött az együttesen megjelent Sr és Sb.
Röntgendiffrakció	Azonosított vegyületfázisok: Sb_2Sr , SrSi_2
TEM+EDS	Azonosított vegyületfázis: $\text{Mg}_2\text{Sb}_2\text{Sr}$ Az intermetallikus vegyület környezetében magas volt az O koncentráció.

5.9. Negyedik tézis

Az Al-8%Si-3%Cu öntészeti ötvözet (öntési hőmérséklet: 765 ± 5 °C) esetén, a 75 ppm - 266 ppm stroncium és 94 ppm - 401 ppm antimon névleges koncentráció tartományban, a gravitációs öntési módszerrel, lemezgrafitos öntöttvas kokillába öntött próbatestek 8 mm és 25 mm falvastagságaira vonatkozóan a **páztázó elektronmikroszkópos**, az **energia- és hullámhosszdiszperzív mikroszondás elemzés**, a **röntgendiffrakciós**, a **transzmissziós elektronmikroszkópos** és az **elektrondiffrakciós vizsgálat** alapján megállapítom, hogy a szívódási üreg és porozitás környezetében, szilíciumhoz kötődően Sb_2Sr és $\text{Mg}_2\text{Sb}_2\text{Sr}$ vegyületek jelennek meg, ezáltal az antimon a stroncium módosító hatását csökkenti. Az Sb_2Sr vegyületfázis a kisebb stroncium és antimon koncentráció esetén is kimutatható volt, vagyis a képződési hajlama magas.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatómunkám célja az volt, hogy megvizsgáljam Al-Si-Cu alapú öntészeti ötvözet esetén, hogy az antimon jelenléte milyen hatással van a stroncium módosító hatására, valamint ezen elemek együttesen -a módosítottságon túl- milyen módon befolyásolják a porozitást és a szilárdsági tulajdonságokat. A módosítottság mértékére gyakorolt hatást abban a tartományban vizsgáltam, amelyben jellemzően a visszajáratott fémhulladékból gyártott alapanyag antimon koncentrációja (0 – 400 ppm) és a módosítóként felhasznált stroncium koncentrációja (0 – 400 ppm) található. Az előállított ötvözeteimnek a stroncium koncentrációját GD-OES és ICP-OES spektrometriai módszerekkel határoztam meg, az antimon koncentrációt ICP-OES spektrometriai módszerrel mértem. A kísérletsorozaton belül 16 különböző stroncium és antimon koncentrációjú ötvözetet végeztem el, a módosítottság mértékét három eltérő módszer (AFS etalonképes összehasonlítás, termikus analízis, kvantitatív számítógépes képelemzés) segítségével határoztam meg. Megvizsgáltam az eltérő stroncium és antimon koncentrációjú ötvözetek szilárdsági tulajdonságokra gyakorolt hatását egy általam tervezett, ipari öntvényekre jellemző falvastagú (~6 mm, ~8 mm, ~12 mm és ~25 mm) próbatestből kimunkált szakítópálcák szakítóvizsgálatával. Feltérképeztem a stroncium és antimon kereszthatás során kialakult vegyületfázisokat és megfigyeltem, hogy milyen hatással vannak az eutektikum szilíciumának módosítottságára.

Az általam alkalmazott spektrometriai módszerekkel mért stroncium és antimon koncentrációk összehasonlító vizsgálata alapján többek között megállapítottam, hogy a nominálisan kifejezett, ICP-OES módszerrel visszaigazolt stroncium koncentráció a teljes vizsgált antimon koncentráció tartományban lineárisan függ a stroncium koncentrációtól, ezen linearitásból az következik, hogy a bemért stroncium koncentráció százalékában kifejezett, ICP-OES méréssel történő visszaigazolhatóság a stroncium koncentrációtól függetlenül állandó.

Megállapítottam, hogy a GD-OES és az ICP-OES módszerrel visszaigazolt stroncium koncentrációk egymáshoz viszonyított aránya függ a stroncium koncentrációtól. A stroncium koncentráció növekedésével a GD-OES módszer az ICP-AES-hez képest nominálisan egyre nagyobb stroncium koncentrációt mutat ki. A stroncium koncentráció mind nominálisan, mind a bemért stroncium koncentráció százalékában kifejezett, ICP-OES módszerrel történő visszaigazolhatósága függ az antimon koncentrációtól. A visszaigazolható stroncium koncentráció értékek az antimon koncentráció növelésével növekednek.

A növelt antimon koncentrációnak kettős hatása van az atomosan oldott stroncium koncentrációjára: 1.) mivel az antimon adagolás csökkenti a stroncium reakciókészségét, ezért az olvadátkézelés hőmérsékletén lecsökken a stroncium oxidációja, azaz leégési vesztesége, ezzel nő az atomos állapotban az alumínium szilárdoldatban oldott stroncium koncentrációja, 2.) mivel az antimon az olvadátkézelés hőmérséklete alatti hőmérsékleten intermetallikus fázist hoz létre a stronciummal, ezért lecsökkenti annak atomos állapotban az alumínium szilárdoldatban oldott koncentrációját. Ha az 1.) hatás erősebb, mint a 2.) hatás, akkor az ICP-OES méréssel magasabb arányban igazolható vissza a bemért stroncium koncentráció, mint alacsonyabb antimon koncentráció esetén.

A stroncium és antimon eutektikum szilíciumának módosítottságára gyakorolt hatása vizsgálati témakörben megállapítottam a három módszerrel (etalonképekkel történő szubjektív összehasonlítás, kvantitatív számítógépes képelemzés, termikus analízis) elvégzett módosítottsági vizsgálat alapján, hogy az antimon jelenléte a stroncium módosító hatását csökkenti. Növekvő antimon koncentráció

esetén a stroncium koncentráció növelése szükséges azonos módosítottsági szintek elérése érdekében. Megállapítottam azt az összefüggést, amely megadja, hogy adott antimon koncentráció mellett, mekkora az a stroncium koncentráció, amellyel már biztosan -bármely módszer szerint elemezve- valamekkora módosítottsági szintet el lehet érni.

Megállapítottam, hogy a módosítottság termikus analízissel történő minősítése esetén (etalonképekkel és kvantitatív számítógépes képelemzéssel igazolva) bevezethető egy részben módosított tartomány, amennyiben a ΔT túlhűlés értéke nem nagyobb 9°C -nál, de nem kisebb $7,5^{\circ}\text{C}$ -nál.

A stroncium és antimon szilárdsági tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálata során megállapítottam, hogy a falvastagság növekedésével az elérhető maximális szakítószilárdsági értékeket arányosan egyre kevesebb stroncium adagolásával lehet biztosítani. A 25 mm-es falvastagságnál nagyobb esetekben a stroncium hozzáadásával már nem lehet növelni a szakítószilárdság maximális értékét. Az üzemi gyakorlat szempontjából a tendencia azt mutatja, hogy az adott öntvények falvastagságának ismeretében körültekintően kell eljárni a stronciumot tartalmazó előötvözetek adagolásával.

A 25 mm-es és a 8 mm-es falvastagságú próbatestekből kimunkált szakítópálcák kvantitatív számítógépes képelemzés eredményei alapján a 25 mm-es falvastagságú részben (131 ppm és 266 ppm stroncium koncentrációjú tartomány esetén leginkább) jelentősen nagyobb pórusok jelentek meg, mint a 8 mm-es részben. Az a következtetés vonható le, hogy a lehűlési sebesség növelés csökkenti a stroncium dendritközi porozitást növelő hatását.

A finomszerkezetvizsgálati eredmények alapján Mg-Sb-Sr intermetallikus vegyületek jelentek meg a vizsgálati mintákban, jellemzően oxidhártyához, szilíciumhoz kötődően, a szívódási üreg, porozitás környezetében. A röntgendiffrakciós eredmények alapján ezek a fázisok $\text{Mg}_2\text{Sb}_2\text{Sr}$ és Sb_2Sr vegyületeknek azonosíthatók jó egyezéssel. Az Sb_2Sr vegyületfázisok a stroncium és antimon kisebb koncentrációja ellenére is vegyületben jól kimutathatóak voltak, vagyis a képződési hajlamuk magas.

7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK (TÉZISEK) ÖSSZESÍTÉSE

A stroncium és antimon kereszthatás vizsgálatával kapcsolatos kutatási eredményeim alapján az alábbi új tudományos eredményeket fogalmaztam meg:

Első tézis:

Az Al-8%Si-3%Cu öntészeti ötvözetben (öntési hőmérséklet: 765 ± 5 °C), a 0 ppm - 400 ppm stroncium és 0 ppm - 441 ppm antimon névleges koncentráció tartományban, **ICP-OES** induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriai módszerrel (forgács minta feloldása lúgos oldási eljárással - NaOH-ban oldás és HNO₃-val átsavanyítás után) és **GD-OES** plazmagerjesztésű optikai emissziós spektrométerrel történő **stroncium koncentráció visszaigazolhatóságának stroncium és antimon koncentrációktól való függésével** kapcsolatban megállapítom, hogy

- e) a nominálisan kifejezett, **ICP-OES módszerrel** visszaigazolt stroncium koncentráció a teljes vizsgált antimon koncentráció tartományban lineárisan függ a stroncium koncentrációtól, ezen linearitásból az következik, hogy a bemért stroncium koncentráció százalékában kifejezett, ICP-OES méréssel történő visszaigazolhatóság a stroncium koncentrációtól függetlenül állandó.
- f) a **GD-OES és az ICP-OES módszerrel** visszaigazolt stroncium koncentrációk egymáshoz viszonyított aránya függ a stroncium koncentrációtól. A stroncium koncentráció növekedésével a GD-OES módszer az ICP-OES-hez képest nominálisan egyre nagyobb stroncium koncentrációt mutat ki.
- g) a stroncium koncentráció mind nominálisan, mind a bemért stroncium koncentráció százalékában kifejezett, **ICP-OES módszerrel** történő visszaigazolhatósága függ az antimon koncentrációtól. A visszaigazolható stroncium koncentráció értékek az antimon koncentráció növelésével növekednek.
- h) A növelt antimon koncentrációnak kettős hatása van az atomosan oldott stroncium koncentrációjára: 1.) mivel az antimon adagolás csökkenti a stroncium reakciókészségét, ezért az olvadékkezelés hőmérsékletén lecsökken a stroncium oxidációja, azaz leégési vesztesége, ezzel nő az atomos állapotban az alumínium szilárdoldatban oldott stroncium koncentrációja, 2.) mivel az antimon az olvadékkezelés hőmérséklete alatti hőmérsékleten intermetallikus fázist hoz létre a stronciummal, ezért lecsökkenti annak atomos állapotban az alumínium szilárdoldatban oldott koncentrációját. Ha az 1.) hatás erősebb, mint a 2.) hatás, akkor az ICP-OES méréssel magasabb arányban igazolható vissza a bemért stroncium koncentráció, mint alacsonyabb antimon koncentráció esetén.

Második tézis:

Az Al-8%Si-3%Cu öntészeti ötvözet esetén (öntési hőmérséklet: 765 ± 5 °C), a 0 ppm - 224 ppm stroncium és 0 ppm - 267 ppm antimon névleges koncentráció tartományban, **etalonképekkel történő szubjektív összehasonlítással, a kvantitatív számítógépes képelemzéssel és a termikus analízissel** elvégzett módosítottsági vizsgálat alapján az eutektikum szilíciumának módosításával kapcsolatosan megállapítom, hogy

- c) az antimon jelenléte a stroncium módosító hatását csökkenti, ezért azonos módosítottsági szint eléréséhez növekvő antimon koncentráció esetén a stroncium koncentráció növelése szükséges. Adott antimon koncentráció mellett a következő összefüggés szerint kell a stroncium koncentrációt megválasztani, hogy bármely módszer szerint legalább részben módosított szintet el lehessen érni:

$$C_{Sr}[\text{ppm}] = 60 + 0,33 \cdot C_{Sb}$$

(Ahol: C_{Sr} - stroncium koncentráció [tömegarányban kifejezett ppm], C_{Sb} - antimon koncentráció [tömegarányban kifejezett ppm]).

Az összefüggésből az következik, hogy minden 2 mol, az olvadékban lévő antimon leköt nagyságrendileg 1 mol stronciumot, így a stroncium módosító hatását csökkentő intermetallid becsült sztöchiometriája Sb_2Sr . Az olvadékban az antimonhoz és a stronciumhoz képest többségben lévő elemek ebbe a fázisba beépülhetnek.

- d) a módosítottág termikus analízissel történő minősítése esetén bevezettem egy „részben módosított” minősítést jelentő tartományt, amennyiben a ΔT túlhűlés értéke:

$$7,5\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \Delta T \leq 9\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Harmadik tézis:

Az Al-8%Si-3%Cu öntészeti ötvözet esetén, a 0 ppm - 400 ppm stroncium és 0 ppm - 441 ppm antimon névleges koncentráció tartományban, a gravitációs öntési módszerrel (öntési hőmérséklet: $765 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$), **lemezgrafitos öntöttvas kokillába öntött próbatest 6 mm, 8 mm, 12 mm, 25 mm változó falvastagsága** esetében a **szilárdsági jellemzők** és a **porozitás változásával** kapcsolatosan megállapítom, hogy

- c) a stroncium koncentráció növelésével a maximális pórusméret és az össz pórustérfogat növekszik, a nyúlással nincs kimutatható korrelációja. A szakítószilárdsági értékek maximumos görbe szerint változnak. A falvastagság növelésével a szilárdsági maximumok a kisebb stroncium koncentrációk irányába tolódnak el. A következő összefüggés szerint számítható ki az adott falvastagság esetén a maximális szilárdsági érték eléréséhez tartozó stroncium koncentráció:

$$C_{Sr}^{\text{maxRm}} [\text{ppm}] = 312 - 22,7 \cdot D$$

(Ahol: C_{Sr}^{maxRm} - adott falvastagság esetén maximális szilárdsági érték eléréséhez tartozó stroncium koncentráció [tömegarányban kifejezett ppm], D - falvastagság [mm]).

- d) az antimon koncentráció változása a szilárdsági tulajdonságokra és a porozításra szórásértéken belüli változást okoz.

Negyedik tézis:

Az Al-8%Si-3%Cu öntészeti ötvözet (öntési hőmérséklet: $765 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) esetén, a 75 ppm - 266 ppm stroncium és 94 ppm - 401 ppm antimon névleges koncentráció tartományban, a gravitációs öntési módszerrel, lemezgrafitos öntöttvas kokillába öntött próbatestek 8 mm és 25 mm falvastagságaira vonatkozóan a **pásztázó elektronmikroszkópos**, az **energia- és hullámhosszdiszperzív mikroszondás elemzés**, a **röntgendiffrakciós**, a **transzmissziós elektronmikroszkópos** és az **elektrondiffrakciós vizsgálat** alapján megállapítom, hogy a szívódási üreg és porozitás környezetében, szilíciumhoz kötődően Sb_2Sr és Mg_2Sb_2Sr vegyületek jelennek meg, ezáltal az antimon a stroncium módosító hatását csökkenti. Az Sb_2Sr vegyületfázis a kisebb stroncium és antimon koncentráció esetén is kimutatható volt, vagyis a képződési hajlama magas.

8. ANGOL NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÓ

The aim of my research was to examine the effect of antimony on the modifying effect of strontium in an Al-Si-Cu based casting alloy, and how these elements together - in addition to modification - influence the porosity and strength properties. I examined the effect on the degree of modification in the range in which the antimony concentration of the raw material produced from recycled metal scrap (0 - 400 ppm) and the strontium concentration used as a modifier (0 - 400 ppm) are typically found. I determined the strontium concentration of the alloys I produced using GD-OES and ICP-OES spectrometric methods, and the antimony concentration was measured using ICP-OES spectrometric method. Within the series of experiments, I performed 16 alloys with different strontium and antimony concentrations, and the degree of modification was determined using three different methods (AFS standard comparison, thermal analysis, quantitative computer image analysis). I investigated the effect of alloys with different strontium and antimony concentrations on the strength properties by tensile strength testing of tensile bars machined from a specimen with wall thicknesses typical of industrial castings (~6 mm, ~8 mm, ~12 mm and ~25 mm) designed by me. I mapped the compound phases formed during the cross-action of strontium and antimony and observed their effect on the modification of the silicon of the eutectic.

Based on the comparative study of strontium and antimony concentrations measured by the spectrometric methods I used, I found, among other things, that the nominally expressed strontium concentration confirmed by the ICP-OES method depends linearly on the strontium concentration in the entire tested antimony concentration range, and this linearity implies that the confirmability of the measured strontium concentration expressed as a percentage by ICP-OES measurement is constant regardless of the strontium concentration.

I found that the relative ratio of the strontium concentrations confirmed by the GD-OES and ICP-OES methods depends on the strontium concentration. As the strontium concentration increases, the GD-OES method shows a nominally higher strontium concentration compared to ICP-AES. The confirmability of the strontium concentration both nominally and as a percentage of the measured strontium concentration expressed by the ICP-OES method depends on the antimony concentration. The confirmable strontium concentration values increase with increasing antimony concentration.

The increased antimony concentration has a dual effect on the concentration of atomically dissolved strontium: 1.) since the addition of antimony reduces the reactivity of strontium, the oxidation of strontium, i.e. its burning loss, decreases at the melt treatment temperature, thus increasing the concentration of strontium dissolved in the aluminum solid solution in the atomic state, 2.) since antimony forms an intermetallic phase with strontium at temperatures below the melt treatment temperature, it therefore reduces its concentration dissolved in the aluminum solid solution in the atomic state. If the 1.) effect is stronger than the 2.) effect, then the measured strontium concentration can be confirmed by ICP-OES measurement to a higher extent than in the case of lower antimony concentrations.

In the study topic of the effect of strontium and antimony on the modification of silicon in eutectics, I established, based on the modification test performed with three methods (subjective comparison with reference images, quantitative computer image analysis, thermal analysis), that the presence of antimony reduces the modifying effect of strontium. In the case of increasing antimony concentration, it is necessary to increase the strontium concentration in order to achieve the same modification levels. I

established the relationship that gives, for a given antimony concentration, the strontium concentration at which a certain modification level can be achieved with certainty - analyzed by any method.

I established that in the case of qualification of modification by thermal analysis (confirmed by reference images and quantitative computer image analysis), a partially modified range can be introduced, provided that the ΔT supercooling value is not greater than 9°C but not less than 7.5°C .

During the investigation of the effect of strontium and antimony on the strength properties, I established that with the increase in wall thickness, the maximum tensile strength values can be achieved by adding proportionally less strontium. In cases with a wall thickness greater than 25 mm, the maximum value of the tensile strength can no longer be increased by adding strontium. From the point of view of operational practice, the tendency shows that, knowing the average wall thickness of the given castings, one should proceed with caution when adding strontium-containing master alloys.

Based on the results of quantitative computer image analysis of the tensile bars machined from the 25 mm and 8 mm wall thickness specimens, significantly larger pores appeared in the 25 mm wall thickness section (mostly in the case of 131 ppm and 266 ppm strontium concentration range) than in the 8 mm section. It can be concluded that increasing the cooling rate reduces the effect of strontium on increasing interdendritic porosity.

Based on the fine structure analysis results, Mg-Sb-Sr intermetallic compounds appeared in the test samples, typically bound to oxide film, silicon, and near the shrinkage cavity, porosity. Based on the X-ray diffraction results, these phases can be identified as $\text{Mg}_2\text{Sb}_2\text{Sr}$ and Sb_2Sr compounds with good agreement. The Sb_2Sr compound phases were well detected in the compound despite the lower concentration of strontium and antimony, i.e. their formation tendency is high.

9. TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK HASZNOSULÁSA

A kutatási eredményeim a tudományos alapkutatási ismeretanyagok bővítésén túl elősegítik az ipari öntödei gyakorlat szempontjából fontos módosító eljárás optimalizálását Al-Si-Cu alapú öntészeti ötvözet esetén.

Az eredményeim alapján előre jelezhető (az általam vizsgált ppm tartományban), hogy az antimon jelenléte hogyan hat a stroncium módosító hatására, az általam kidolgozott egyenletet használva megadható, hogy milyen minimális stroncium koncentrációval érdemes tervezni adott antimon koncentráció mellett a szükséges módosítottsági fok elérése érdekében.

Egy másik, az ipari gyakorlat szempontjából szintén hasznos összefüggésem szerint kiszámítható az adott falvastagság esetén a maximális szilárdsági érték eléréséhez tartozó stroncium koncentráció.

Az általam bemutatott eredmények összetétel meghatározási spektrometriai mérések esetén is hasznos információt nyújtanak az eljárások pontosságára való tekintetben.

Az eredményeim a fémöntészettel, illetve az anyagvizsgálattal és azok módszereivel foglalkozó egyetemi tantárgyak ismeretanyagát bővítik.

A kutatómunkát támogatta a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program Apáczai Csere János Doktoranduszi Ösztöndíja.

10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék hálás köszönetet mondani tudományos témavezetőmnek **Prof. Dr. Mertinger Valériának**, aki a doktori kutatómunkám és a disszertáció megírása során mindvégig támogatott szakmai vezetésével, bizalmával és segítőkészségével.

Köszönetemet fejezem ki tudományos társtémavezetőmnek **Dr. Fegyverneki Györgynek** a gyakorlati öntészetben nyújtott szakmai vezetéséért és azért, hogy lehetővé tette számomra, hogy a NEMAK Győr Alumíniumöntőde Kft.-nél a doktori kutatási tématerületemhez kapcsolódóan és azon túlmenően is az évek során ipari környezetben szakmai tapasztalatra tegyek szert.

Köszönöm a **NEMAK Győr Alumíniumöntőde Kft.-nek**, hogy biztosította a kísérleteimhez szükséges alapanyagokat és a támogatásával megvalósult a szakító próbatestek kimunkálása. Szeretném megköszönni **Császár Csaba** folyamatmérnöknek a NEMAK Győr Alumíniumöntőde Kft.-nél elvégzett homokforma és kokilla tesztelés során nyújtott önzetlen segítségét.

Nagyon köszönöm **Farkas János** ügyvezető igazgató úrnak, hogy a **Certa Kft.** legyártotta számomra a kísérleteimhez nélkülözhetetlen változó falvastagságú kokillát.

Köszönöm **Budavári Imre** kohómérnöknek és **Dr. Molnár Dániel** egyetemi docensnek a NovaFlow&Solid program alkalmazásának betanításában nyújtott segítségüket és hasznos tanácsaikat.

Hálásan köszönöm **Dr. Bánhidi Olivér** c. egyetemi tanárnak az ICP-OES spektrometriai elemzések során nyújtott segítségét és a hasznos szakmai tanácsait. Külön köszönöm neki, hogy betanított a minták oldatba vitelére és a saját mintáimat önállóan készíthettem elő. Köszönettel tartozom **Dr. Kulcsár Tibor** egyetemi docensnek, hogy betanított a GD-OES spektrométer használatára. Köszönöm **Prof. Dr. Barkóczy Péter** egyetemi tanárnak, hogy biztosította számomra a „Cprob” kvantitatív számítógépes képelemző programot és megtanított annak alkalmazására. Megköszönöm **Dr. Mikó Tamás** tudományos főmunkatársnak a szakítóvizsgálatokban nyújtott elengedhetetlen szakmai segítségét.

Továbbá nagyon köszönöm **Dr. Zajzon Norbert** egyetemi tanárnak és **Dr. Leskó Máté** egyetemi adjunktusnak az elemtérképes analízis során nyújtott segítséget. Nagyon köszönöm **Prof. Dr. Benke Márton** egyetemi tanár és **Dr. Nagy Erzsébet** tudományos főmunkatárs röntgendiffrakciós vizsgálatokban nyújtott segítségét. Köszönöm **Dr. Cora Ildikó** tudományos munkatársnak a transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokkal segítette a kutatómunkámat. Köszönettel tartozom **Svidró Józsefné Adriennek** a kísérleteim elvégzésénél és a mintáim előkészítésénél nyújtott segítségéért. Ezúton szeretnék köszönetet mondani **Márkus Zoltánné Anikónak**, **Tisza Kálmánnak** és **Kovács Tamásnak** a mintáim előkészítésében nyújtott lelkiismeretes segítségükért. Köszönetet szeretnék mondani **Dr. Dúl Jenő** c. egyetemi tanárnak, hogy a BSc-s tanulmányaim kezdete óta támogatta a szakmai fejlődésemet, ami hozzájárult a doktori kutatómunkámhoz is.

Hálás köszönetet mondok **Prof. Dr. Kaptay György** és **Prof. Dr. Szilágyi Imre** professzoroknak a szakmai konzultációkért.

A legnagyobb tisztelettel emlékezve mondok köszönetet **Kovács Árpád Győző** (†2025) mérnöktanárnak, akinek a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokban nyújtott szakmai segítsége nélkülözhetetlen volt a doktori kutatómunkám során. Hálásan köszönöm Árpádnak, hogy a mentoráltja lehettem és bevezetett a pásztázó elektronmikroszkópia tudományába.

A legnagyobb megbecsüléssel szeretnék köszönetet mondani **Dr. Jónás Pál** (†2025) tanár úrnak, aki kivételes előadásaival és élvezetes gyakorlataival megszerettette velem a könnyűfém öntészetet és elindított egy közös TDK munka keretében a tudományos kutatói pálya felé.

A legnagyobb hálával szeretnék köszönetet mondani a Férjemnek, **Dr. Mende Tamásnak** és a Fiaimnak, **Beninek** és **Domának**, mert a végtelen türelmük és teljes mértékű támogatásuk nélkül ez a disszertáció nem készülhetett volna el.

11. FELHASZNÁLT SZAKIRODALOM

- [1] G. K. Sigworth: The modification of Al-Si casting alloys: important practical and theoretical aspects, AFS Transaction 08-019(02), 2008.
- [2] W. Kurz, D. J. Fisher: Fundamentals of Solidification, Vol. 35., Trans Tech Publications, 1998. doi: 10.4028/www.scientific.net/RC.35.
- [3] M. Warmuzek: Aluminum-silicon casting alloys : atlas of microfractographs, ASM International, 2015.
- [4] J. Barrirero: Eutectic Modification of Al-Si Casting Alloys, PhD thesis, 2019.
- [5] M. Zamani: Al-Si Cast Alloys-Microstructure and Mechanical Properties at Ambient and Elevated Temperature, PhD thesis, 2015.
- [6] M. M. Makhlof, H. V. Guthy: The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography, Journal of Light Metals 1, 2001.
- [7] Mertinger V., Gácsi Z.: Fémten. 2011.
- [8] Ch. Moosbrugger, E. DeGuire: ASM Handbook. Vol. 15, Casting. ASM, 2008.
- [9] S. Moniri, A. J. Shahani: Chemical modification of degenerate eutectics: A review of recent advances and current issues, Cambridge University Press., 2019, doi: 10.1557/jmr.2018.361.
- [10] D. C. Jenkinson, L. M. Hogan: The modification of aluminium-silicon alloys with strontium, Journal of Crystal Growth 28, 1975.
- [11] Verő J., Káldor M.: Fémten, Budapest, 1996.
- [12] H. Fredriksson, U. Åkerlind: Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys, Wiley, 2012., doi: 10.1002/9781119975540.
- [13] R. Chen, Q. Xu, B. Liu: Modeling of aluminum-silicon irregular eutectic growth by cellular automaton model, China Foundry, Vol.13, No. 2, 2016, doi:10.1007/s41230-016-5127-6
- [14] S. Farahany, A. Ourdjini, M. H. Idris: Morphological characteristics of eutectic silicon in strontium modified LM6 alloy, Malaysian Journal of Microscopy, Vol.7, pg.185-190, 2011.
- [15] J. E. Gruzleski, B. M. Closset: The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys, 1990.
- [16] Lu Shu-Zu, A. Hellawell: The Mechanism of Silicon Modification in Aluminum- Silicon Alloys: Impurity Induced Twinning, Met. Trans. A., ISA, p. 33, 1987.
- [17] R. S. Wagner: On the growth of germanium dendrites, Acta Metallurgica, vol. 8, no. 1, pp. 57–60, Jan. 1960, doi: 10.1016/0001-6160(60)90145-0.
- [18] D. R. Hamilton, R. G. Seidensticker: Propagation Mechanism of Germanium Dendrites, J Appl Phys, vol. 31, no. 7, pp. 1165–1168, Jul. 1960, doi: 10.1063/1.1735796.
- [19] Gergely G.: A stroncium és az olvadékáramlás hatása a szilícium morfológiájára Al7Si0,3Mg ötvözet esetén, PhD értekezés, Miskolc, 2008.
- [20] D. A. Porter, K. E. Easterling: Phase Transformations in Metals and Alloys. Boston, MA: Springer US, 1992. doi: 10.1007/978-1-4899-3051-4.
- [21] A. Pacz: Alloy U.S. Patent No. 1, 387, 900 , 1921
- [22] B. Callegari, T. N. Lima, R. S. Coelho: The Influence of Alloying Elements on the Microstructure and Properties of Al-Si-Based Casting Alloys: A Review, Jul. 01, 2023, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). doi: 10.3390/met13071174.
- [23] G. K. Sigworth: The Modification of Al-Si Casting Alloys: Important Practical and Theoretical Aspects, International Journal of Metalcasting, Spring 08, 2008.
- [24] M. De Giovanni: Modification of aluminium-silicon alloys by rare-earth additions, PhD thesis, 2018
- [25] A. K. Dahle, K. Nogita, J. W. Zindel, S. D. McDonald, L. M. Hogan: Eutectic Nucleation and Growth in Hypoeutectic Al-Si Alloys at Different Strontium Levels, Materials Transaction, Vol.45, 2004

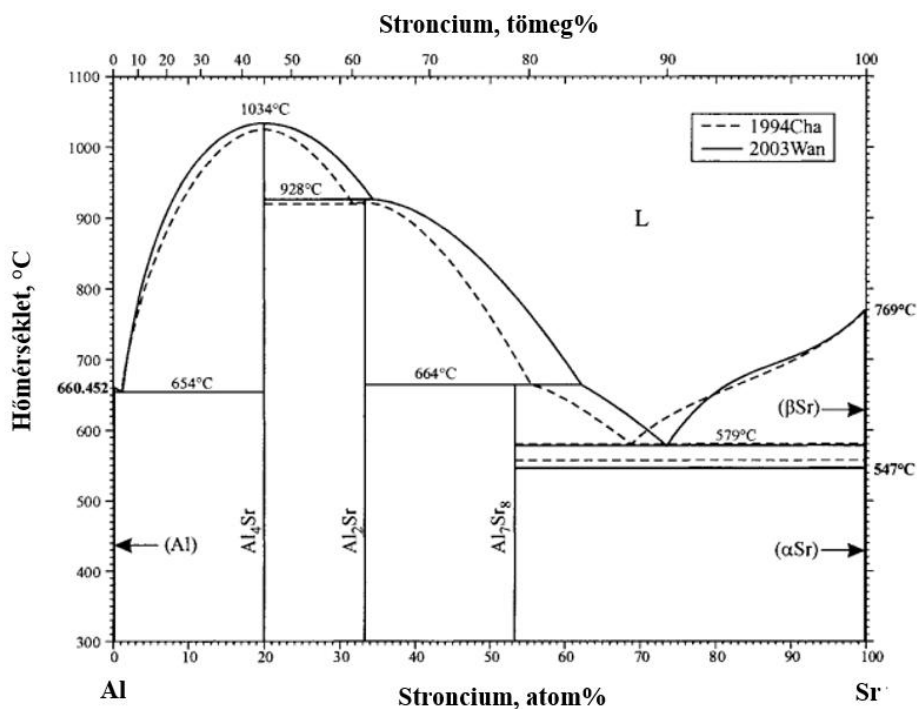
- [26] M. R. S. Ganesh, N. Reghunath, M. J. Levin, A. Prasad, S. Doondi, K. V. Shankar: Strontium in Al-Si-Mg Alloy: A Review, Jan. 01, 2022, Korean Institute of Metals and Materials. doi: 10.1007/s12540-021-01054-y.
- [27] H. V. Guthy: Evolution of the Eutectic Microstructure in Chemically Modified and Unmodified Aluminum Silicon Alloys, PhD thesis, 2002.
- [28] K. F. Kobayashi, L. M. Hogan: The crystal growth of silicon in Al-Si alloys, Journal of Materials Science, vol. 20, pp. 1961–1975, 1985.
- [29] K. Nogita et al.: Determination of strontium segregation in modified hypoeutectic Al-Si alloy by micro X-ray fluorescence analysis, Scr. Mater., vol. 55, no. 9, pp. 787–790, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.07.029.
- [30] A. Mazahery and M. O. Shabani: Modification mechanism and microstructural characteristics of eutectic Si in casting Al-Si Alloys: A review on experimental and numerical studies, 2014, Minerals, Metals and Materials Society. doi: 10.1007/s11837-014-0968-1.
- [31] S. Hegde, K. N. Prabhu: Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys, J Mater Sci, vol. 43, no. 9, pp. 3009–3027, May 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2505-5.
- [32] K. Nogita, J. Drennan, A. K. Dahle: Evaluation of Silicon Twinning in Hypo-Eutectic Al-Si Alloys, Materials Transactions, Vol. 44, No. 4, 2003.
- [33] J. Y. Chang, H. S. Ko: Twin probability of eutectic Si in rare earth modified Al-7wt%Si alloy, Journal of Materials Science Letters 19, 2000.
- [34] Dahle A.K., Nogita K., McDonald S.D., S.D. Zindel, J.W., Hogan: Eutectic Nucleation and Growth in Hypoeutectic Al-Si Alloys at Different Strontium Levels, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 32, 2001.
- [35] M. Timpel et al.: The role of strontium in modifying aluminium-silicon alloys, Acta Mater, vol. 60, no. 9, pp. 3920–3928, May 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.03.031.
- [36] M. Uemoto, M. Makino, Y. Ota, H. Sakaguchi, Y. Shimizu, K. Sato: Determination of minor and trace metals in aluminum and aluminum alloys by ICP-OES; Evaluation of the uncertainty and limit of quantitation from interlaboratory testing, Analytical Sciences, vol. 34, no. 6, pp. 719–724, 2018, doi: 10.2116/analsci.18SBP14.
- [37] O. Bánhidi: Determination of the antimony and strontium content of aluminium alloys by inductively coupled plasma atom emission spectrometry (ICP-OES) using a wet chemical samples preparation procedure, Materials Science and Engineering, vol. 39, 2014.
- [38] O. Bánhidi: Determination of the main, minor and trace metal components of anode slime by ICP-OES spectrometry following the wet chemical sample preparation, Materials Science and Engineering, vol. 40, 2015.
- [39] J. M. Long: Surface Analysis of Aluminium by Glow-Discharge Optical Emission Spectrometry, Proceedings of Engineering Materials, 2001.
- [40] J. Lakatos, O. Bánhidi, A. Lengyel, Z. Lovrity, G. Muránszky: Analitikai kémia anyagmérnököknek. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, 2009.
- [41] M. Foetisch: Plasma Applications, Applied Research laboratories S. A. Ecublens, 1987.
- [42] Gy. Zárar: Az elemanalitika korszerű módszerei. Budapest: Akadémiai Kiadó, 2006.
- [43] E. Tatár, Gy. Zárar: Környezetminősítés. Budapest, 2012.
- [44] A. Bengtson: LIBS compared with conventional plasma optical emission techniques for the analysis of metals – A review of applications and analytical performance, 2017, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.sab.2017.05.006.
- [45] G. Kukel: Bevonatok vizsgálata ködfény-kisüléses spektrometriával, Szakdolgozat, 2007.
- [46] J. Pallósi, R. Payling: Felületelemzési módszerek a fémiparban, Magyar Kémikusok Lapja, Vol. 57, no. 10, 2002.
- [47] J. G. Kaufman, E. L. Rooy: Aluminum alloy castings : properties, processes, and applications. ASM International, 2004.

- [48] D. Srinivas, M. C. Gowrishankar, P. Hiremath, S. Sharma, M. Shettar, P. K. Jayashree: Influence of various trace metallic additions and reinforcements on A319 and A356 alloys, Review, 2022, Cogent Engineering, doi: 10.1080/23311916.2021.2007746.
- [49] D. Medlen, D. Bolibruchova: The Influence of Remelting on the Properties of AlSi6Cu4 Alloy Modified by Antimony, Archives of Foundry Engineering, vol. 12, no. 1, pp. 81–86, 2012, doi: 10.2478/v10266-012-0016-y.
- [50] S. Farahany, A. Ourdjini, A. Hekmat-Ardakan: Combined effect of strontium modifier and antimony refiner on texture and growth mode of eutectic phase in an Al-11Si-2Cu-0.8Zn-0.6Fe cast alloy, Philos Mag Lett, vol. 95, no. 12, pp. 587–593, Dec. 2015, doi: 10.1080/09500839.2015.1125028.
- [51] B. Callegari, T. N. Lima, R. S. Coelho: The Influence of Alloying Elements on the Microstructure and Properties of Al-Si-Based Casting Alloys: A Review, Jul. 01, 2023, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). doi: 10.3390/met13071174.
- [52] Q. Cai, B. Liu, X. Chen, W. Xi, J. Cheng: Effect of Sb Modification and B Refinement on the Microstructure and Properties of as-Cast Al-7Si-0.35Mg Alloy, International Journal of Metalcasting, vol. 17, no. 2, pp. 1065–1076, Apr. 2023, doi: 10.1007/s40962-022-00830-9.
- [53] H. Okamoto: Al-Sr (Aluminum-Strontium), J Phase Equilibria Diffus, vol. 26, no. 4, pp. 394–394, Aug. 2005, doi: 10.1361/154770305x56926.
- [54] M.O. Pekguleryuz, J.E. Gruzleski: Dissolution of Reactive Strontium Containing Alloys in Liquid Aluminum and A356 Melts, Met. Trans. A., ISA, vol. 20B, 1989.
- [55] F. Vincze, M. Tokár, G. Fegyverneki, G. Gyarmati: Examination of the eutectic modifying effect of Sr on an Al-Si-Mg-Cu alloy using various technological parameters, Archives of Foundry Engineering, vol. 20, no. 3, pp. 79–84, 2020, doi: 10.24425/afe.2020.133334.
- [56] Comalco: Modification of foundry alloys, Technical report, 1997.
- [57] M. Garat: State of the Art Use of Sb, Na and Sr Modified Al-Si Casting Alloys, AFS Transaction, 1992.
- [58] M. Farkašová, E. Tillová, M. Chalupová: Modification of Al-Si-Cu cast alloy, FME Transactions 4., 2013
- [59] L. Lu, K. Nogita, A. K. Dahle: Combining Sr and Na additions in hypoeutectic Al-Si foundry alloys, Materials Science and Engineering: A, vol. 399, no. 1–2, pp. 244–253, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.msea.2005.03.091.
- [60] Adel Mohamed: Effect of additives on the microstructure and mechanical properties of aluminum-silicon alloys, PhD thesis, 2009.
- [61] N. Handiak, J.E. Gruzleski, D. Argo: Sodium, Strontium and Antimony interactions during modification of AS7G03 (A356) alloys, AFS Transactions, vol. 35, pp. 31–38, 1987.
- [62] Shahrooz Nasifi: Effects of grain refining and modification on the microstructural evolution of semi-solid 356 alloy, PhD thesis, 2006.
- [63] M. De Giovanni: Modification of Aluminium-Silicon alloys by rare-earth additions', PhD thesis, 2018.
- [64] A. M. Samuel, F. H. Samuel, H. W. Doty, and S. Valtierra: Influence of oxides on porosity formation in Sr-treated alloys, International Journal of Metalcasting, vol. 11, no. 4, pp. 729–742, Oct. 2017, doi: 10.1007/s40962-016-0118-3.
- [65] B. Mirzaei: Oxide Hydrogen Interaction and Porosity Development in Al-Si Foundry Alloys, Master thesis, 2011.
- [66] M. Uludağ, R. Çetin, D. Dispınar, M. Tiryakioğlu: Characterization of the effect of melt treatments on melt quality in Al-7wt %Si-Mg alloys, Metals, vol. 7, no. 5, May 2017, doi: 10.3390/met7050157.
- [67] J. Campbell: Complete Casting Handbook, 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015.

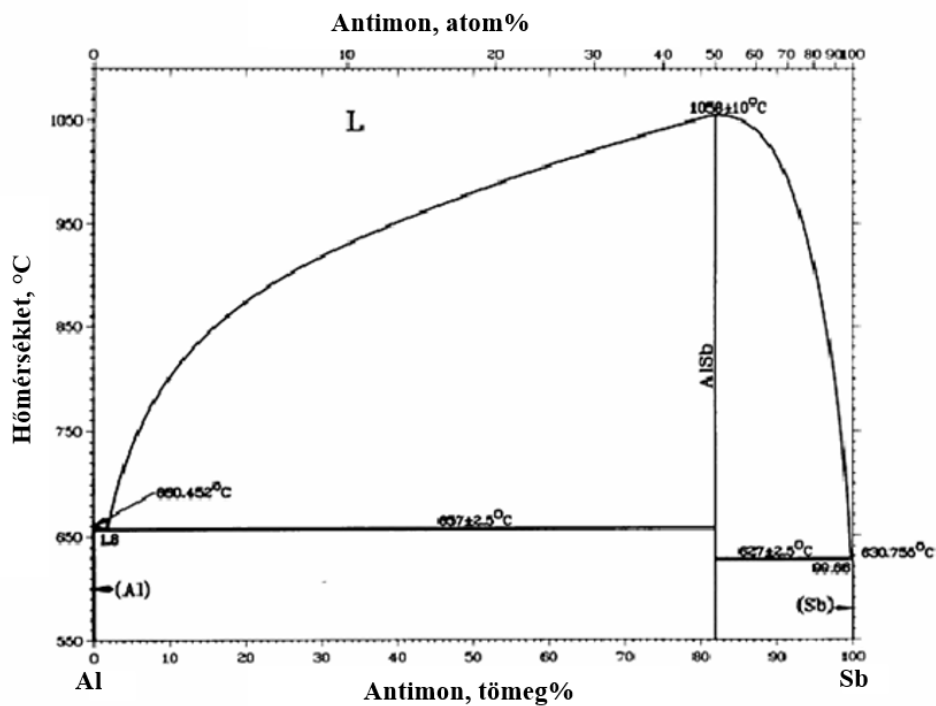
- [68] D. Gagnon, A. M. Samuel, F. H. Samuel, M. H. Abdelaziz, H. W. Doty: Melt Treatment-Porosity Formation Relationship in Al-Si Cast Alloys, in Casting Processes and Modelling of Metallic Materials, IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.94595.
- [69] H. Liao, W. Song, Q. Wang, L. Zhao, R. Fan, F. Jia: Effect of Sr addition on porosity formation in directionally solidified A356 alloy, .Int. J. Cast Met. Res. , vol. 26, no. 4, pp. 201–208, 2013.
- [70] Qiang Wang, A. M. Samuel, H. W. Doty, S. Valtierra, F. H. Samuel: Influence of Oxides on Porosity Formation in Sr-Treated Alloys, International Journal of Metalcasting, vol. 11, no. 4, pp. 729–742, 2017.
- [71] F. Vincze, M. Tokár, G. Fegyverneki, G. Gyarmati: Examination of the eutectic modifying effect of Sr on an Al-Si-Mg-Cu alloy using various technological parameters, Archives of Foundry Engineering, vol. 20, no. 3, pp. 79–84, 2020, doi: 10.24425/afe.2020.133334.
- [72] J. Guo et al.: Effect of modification with different contents of Sb and Sr on the thermal conductivity of hypoeutectic al-si alloy, Metals (Basel), vol. 10, no. 12, pp. 1–13, Dec. 2020, doi: 10.3390/met10121637.
- [73] E.N. Pan, C.C. Zhu, Z. Wu: Effect of Sb addition on the Al-Si eutectic of hypoeutectic Al-Si casting alloys under different cooling rates, Materials Transaction , vol. 61, pp. 181–187, 2020.
- [74] A. Flores, J. Torres: 4 New Approaches to Reaction Kinetics during Molten Aluminium Refining Using Electron Backscatter Diffraction (EBSD), ISBN 978-953-307-244-9, 2011.
- [75] H. Okamoto, Mark E. Schlesinger, Erik M. Mueller: ASM International Alloy Phase Diagram and the Handbook Committees, Vol. 3. 1992.
- [76] W. Wang, J.E. Gruzleski: Interactive effects during sodium or strontium treatment of antimony-containing A356 alloy, AFS Transactions, pp.227-234, 1990.
- [77] M. Garant, G. Laslaz, P. Meyer, P.H. Gurerin, R. Adam: State of the art use of Sb-Na and modified Al-Si casting alloy. AFS Transactions, 1992.
- [78] S. Hegde, K. N. Prabhu: Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys, J Mater Sci, vol. 43, no. 9, pp. 3009–3027, May 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2505-5.
- [79] M. Djurdjevic, H. Jiang, J. Sokolowski: On-line prediction of aluminum±silicon eutectic modification level using thermal analysis, Materials Characterization 46, 2001.
- [80] W. Zhang, S. Ma, Z. Wei, P. Bai: The relationship between residual amount of Sr and morphology of eutectic Si phase in A356 alloy, Materials, Vol. 12, no. 19, Oct. 2019.
- [81] S. Eguskiza, A. Niklas, A. I. Fernández-Calvo, F. Santos, M. Djurdjevic: Study of strontium fading in Al-Si-Mg and Al-Si-Mg-Cu alloy by thermal analysis, International Journal of Metalcasting, Vol. 9, Issue 3, 2015.
- [82] J. Pavlovic-Krstic: Impact of casting parameters and chemical composition on the solidification behaviour of Al-Si-Cu hypoeutectic alloy, Phd thesis, 2010.
- [83] Molnár D.: Öntészeti szimuláció, elméleti alapok és megoldások, Miskolc, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2011.
- [84] Kaptay Gy.: Anyagegyensúlyok, Miskolc, 2011., ISBN 978-963-661-978-7
- [85] Deller K., Eisenmann B.: Ternary Alkaline Earth-Element(V)-Compounds AMg₂B₂ with A = Ca, Sr, Ba and B = As, Sb, Bi,” Zeitschrift für Naturforschung, Vol. 32b, pp. 612–616.
- [86] M. Máté, M. Tokár, G. Fegyverneki, and G. Gyarmati: The Comparative Analysis of the Inclusion Removal Efficiency of Different Fluxes, Archives of Foundry Engineering, Issue 2, 2020., ISSN (1897-3310)
- [87] Z. Gácsi: The application of digital image processing to materials science, Materials Science Forum, Trans Tech Publications Ltd, 2003., pp. 213–220. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.414-415.213.
- [88] Gácsi Z., Sárközi G., Réti T., Kovács J., Csepeli Zs., and Mertinger V.: Sztereológia és képelemzés, Miskolc: WellPress . PHARE, 2001.

12. MELLÉKLETEK

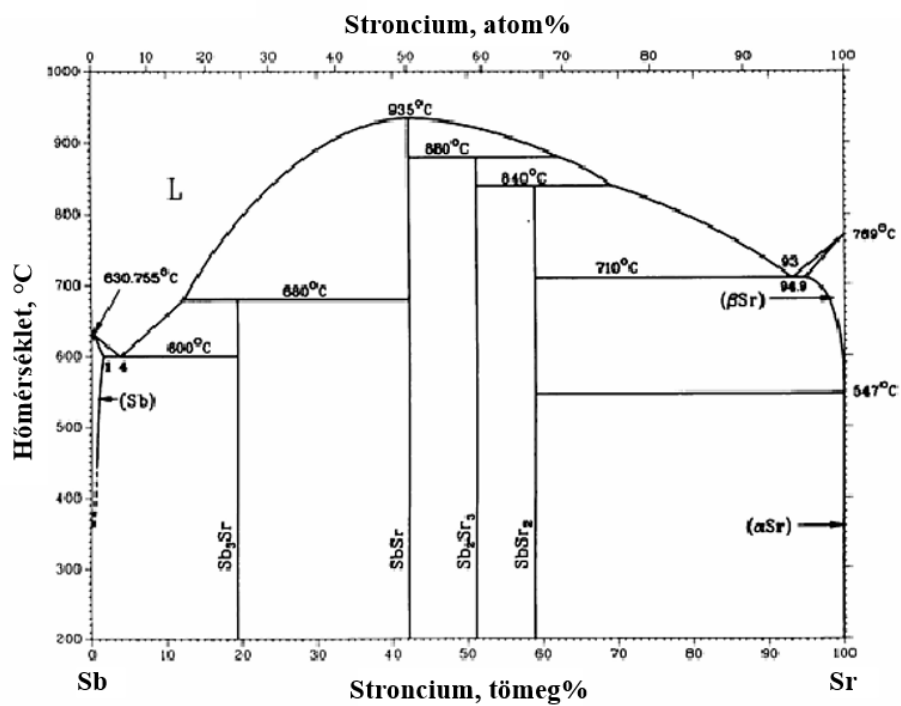
1. Melléklet Az Al-Sr, Al-Sb és Sb-Sr kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramok



101. ábra Az Al-Sr kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [53]

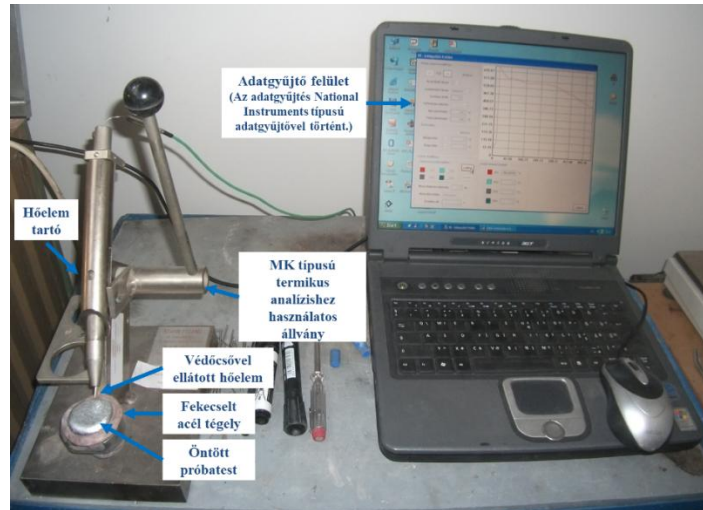


102. ábra Az Al-Sb kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [75]



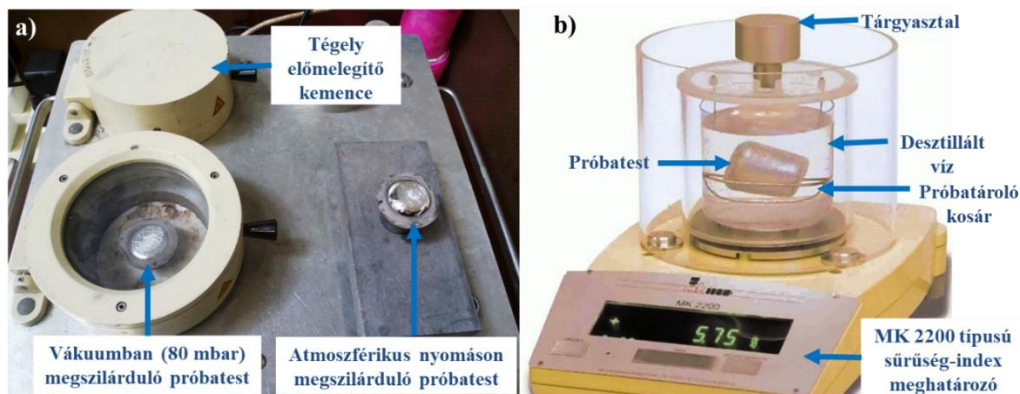
103. ábra Az Sb-Sr kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [75]

2. Melléklet A termikus analízis és sűrűség-index mérőrendszerek



104. ábra Termikus analízishez használt mérőrendszer

A termikus analízis során a K típusú hőelemet védőcsővel láttam el, az előre fekcseelt acéltégely pedig, amelybe az olvadékot öntöttem 200 °C-ra volt előmelegítve. Miután a hőelemet behelyeztem az acéltégelybe és elindítottam a hőelemre csatlakoztatott National Instruments típusú adatgyűjtő, öntőkanál segítségével leöntöttem 1 db próbatestet. A lehűlési görbék hőmérséklet és idő adatait rögzítettem és azokból számítottam a likvidusz hőmérsékletet, az eutektikus hőmérsékletet, valamint a kristályosodás befejező hőmérsékletet.



105. ábra Sűrűség-index meghatározásához használt mérőrendszer: MK típusú berendezés a vákuumban (80 mbar) és atmoszférikus nyomáson megszilárduló próbatestek öntéséhez (a) és MK 2200 típusú sűrűség-index mérő berendezés (b)

A sűrűség-index vizsgálat során az olvadékból 1 öntőkanálból 2 db kb. 100 g tömegű mintát öntöttem (200 °C-ra előmelegített és előre fekcseelt tégelyekbe), amelyek közül az egyik a 105. ábra (a) részén látható berendezés vákuumkamrájában 80 mbar nyomáson, míg a másik atmoszférikus nyomáson dermedt meg. A vákuumkamrában való tartózkodási idő 6 perc volt. A darabok sűrűségét a 105. ábra (b) részén megfigyelhető, Arkhimédész törvénye alapján működő mérleggel mértem meg. A mért sűrűség értékek alapján a sűrűség-index értéket a következő összefüggés segítségével számítottam:

$$DI = \frac{D_{atm} - D_{80mbar}}{D_{atm}} * 100 \quad [\%] \quad (15) [86]$$

Ahol: **DI** - sűrűség-index (%), **D_{atm}** - a legkori nyomáson dermedt próbadarab sűrűsége (g/cm³), **D_{80mbar}** – a 80 mbar nyomáson dermedt minta sűrűsége

3. Melléklet A kvantitatív számítógépes képelemzés menete

A saját próbadarabjaimon végzett elemzések menete

Az elemzések során próbatestenként 15 db 500x-os nagyítású szövetszerkezeti felvételen (polírozott, maratlan felület) „Cprob“ kvantitatív számítógépes képelemző program segítségével megmértem a szilícium részecskék kerület értékeit. A **2.5.2. fejezetben** ismertetett módszer szerint határoztam meg módosítottsági szinteket. Végül a 15 db kép 15 módosítottsági szintjét átlagolva megkaptam az adott stroncium-antimon koncentrációjú próbadarab módosítottsági szintjét.

A kiértékelő programban alkalmazott lépések: [87];[88]

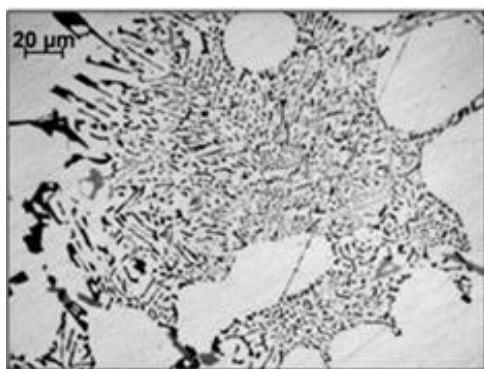
1. Kép beolvasás

2. Szürkekép átalakítás

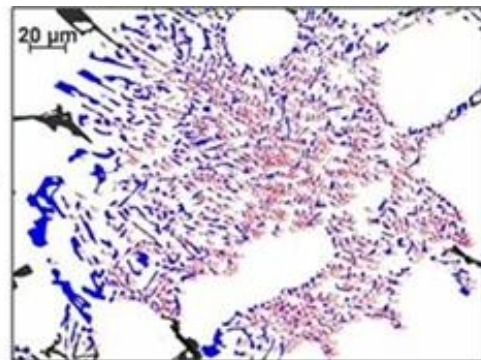
3. Szegmentálás: Ez az ún. detektálás, amely nem más, mint a kép figyelembe venni és elhanyagolni kívánt tartományainak elkülönítése. Többnyire egy-egy szürkeségi szint alatti, illetve feletti képpontok elkülönítését értjük alatta. A detektálást követően a képpontok szürkeségi szintjéről már nem beszélhetünk, az egyes képpontokhoz 0 vagy 1 értéket rendeltünk. A detektálás a képelemzési folyamat egyik legegyszerűbb, ugyanakkor talán a legkritikusabb pontja, mivel ekkor történik a mérendő objektumok körvonalainak, határainak kijelölése ugyanakkor szubjektivitást is hordoz, ami a megfelelő előzetes szürkekép-átalakítással csökkenthető. Az általam készített felvételeken a próbatestek eutektikus szilícium morfológiai paramétereit határoztuk meg.

4. Az előállított bináris kép további átalakítása: Bizonyos bináris morfológiai műveletekkel tovább javíthatjuk a detektálás útján kapott képet, amelyen az elemzés már nagyobb biztonsággal elvégezhető. A képelemzés során a nyitás (opening) műveletét alkalmaztam, amely az apróbb objektumok, zajok eltüntetésére szolgál.

5. Analízis: Ezen belül elvégeztem az ún. címkézést, amely lépéssel a mérőkereten belüli objektumokat jelöltem ki. Ezt követően az elkészített, módosított képek átlag adatainak (terület, mérőkeret, területhányad, kitöltöttség, kerület, anizotrópia) és objektumok (a detektálással kijelölt szilícium szemcsék) egyedi adatainak (pl. darabszám, átmérő) mérését végeztem el. A **106. és 107. ábrákon** látható, hogy az eredeti felvételtől (bal oldali kép) a szürkekép átalakítás, detektálás, szegmentálás, nyitás és az analízis lépések után milyen bináris képből (jobb oldali kép) nyertem a kiértékeléshez szükséges információkat. A jobb oldali képen megkülönböztethetőek a mérni kívánt objektumok, a szilícium részecskék (kék) és a háttér (fehér). Az objektumok azonosítási számait piros színnel jelzi a program, amelyeket automatikusan rátesz a program a képre.

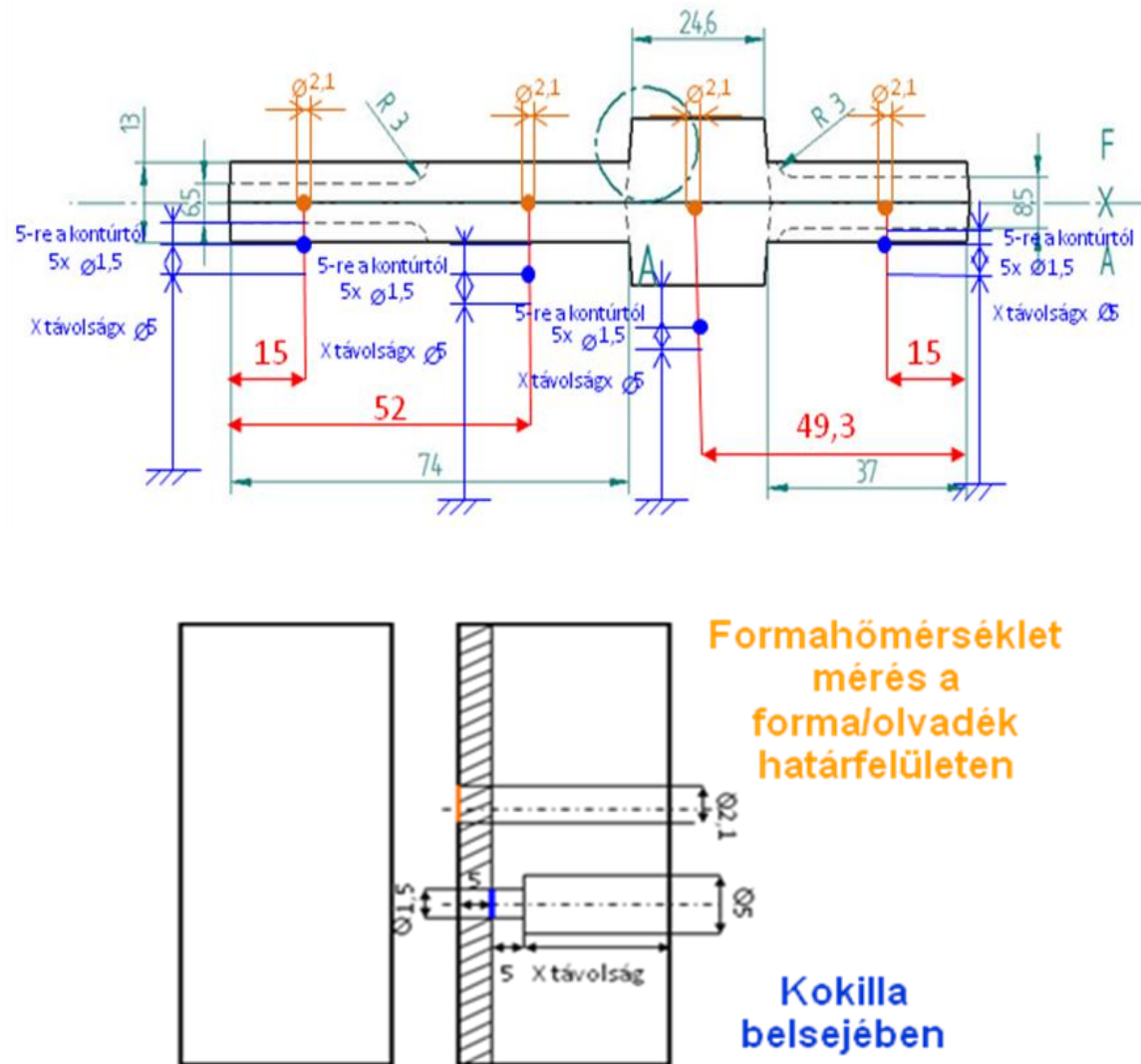


106. ábra Eredeti mikroszkópos felvétel



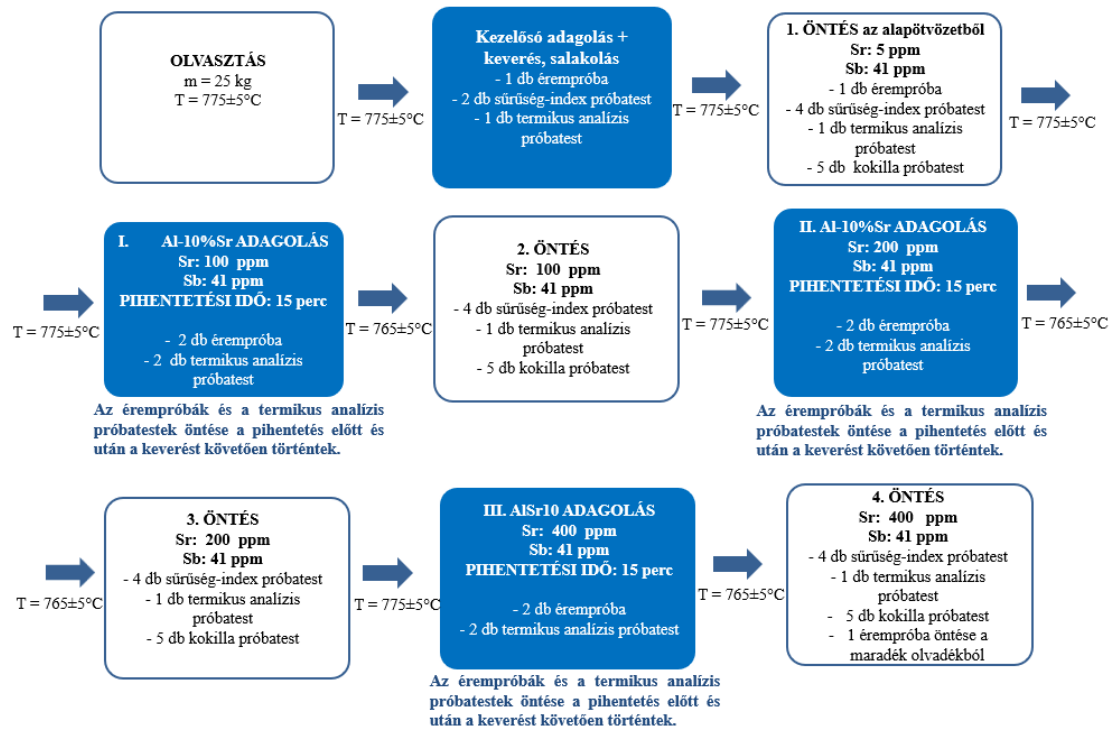
107. ábra Átalakítások utáni bináris kép

4. Melléklet A kísérleti kokillában elhelyezett hőmérséklet mérésre szolgáló furatok, jelölések

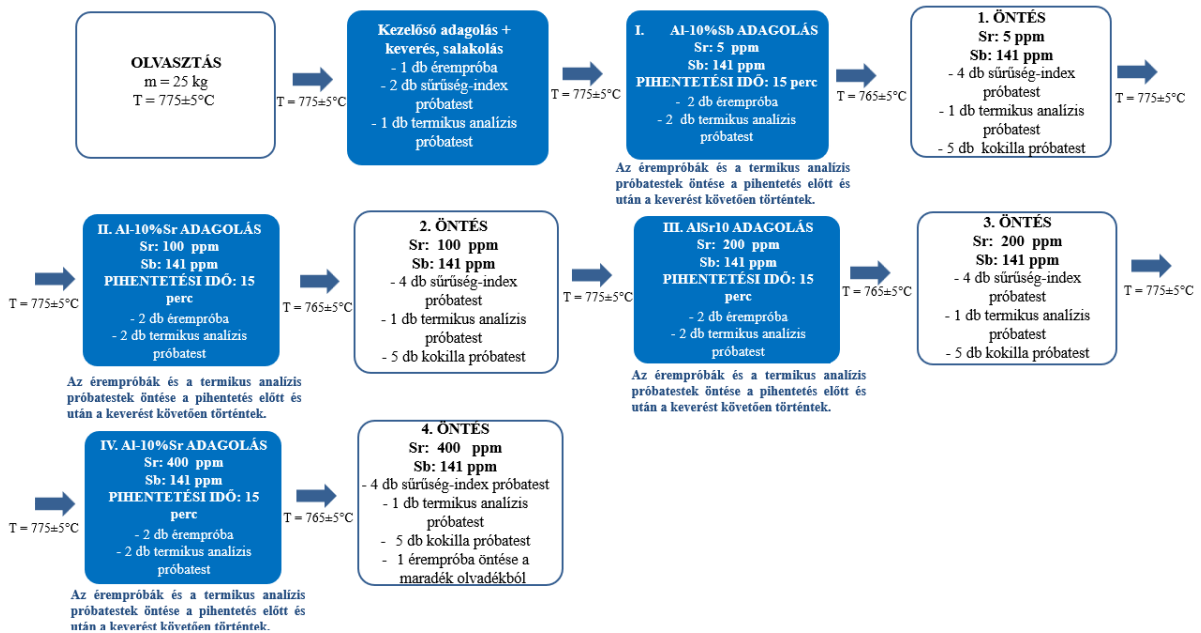


108. ábra A kísérleti kokillában elhelyezett hőmérséklet mérésre szolgáló furatok, jelölések: A közép síkjába 5mm-re a kontúrtól kezdődő kokilla hőmérséklet mérésre szolgáló furatok alsó részének a helye. közép síkjába teljesen átmenő olvadék hőmérséklet mérésre szolgáló furatok helye.

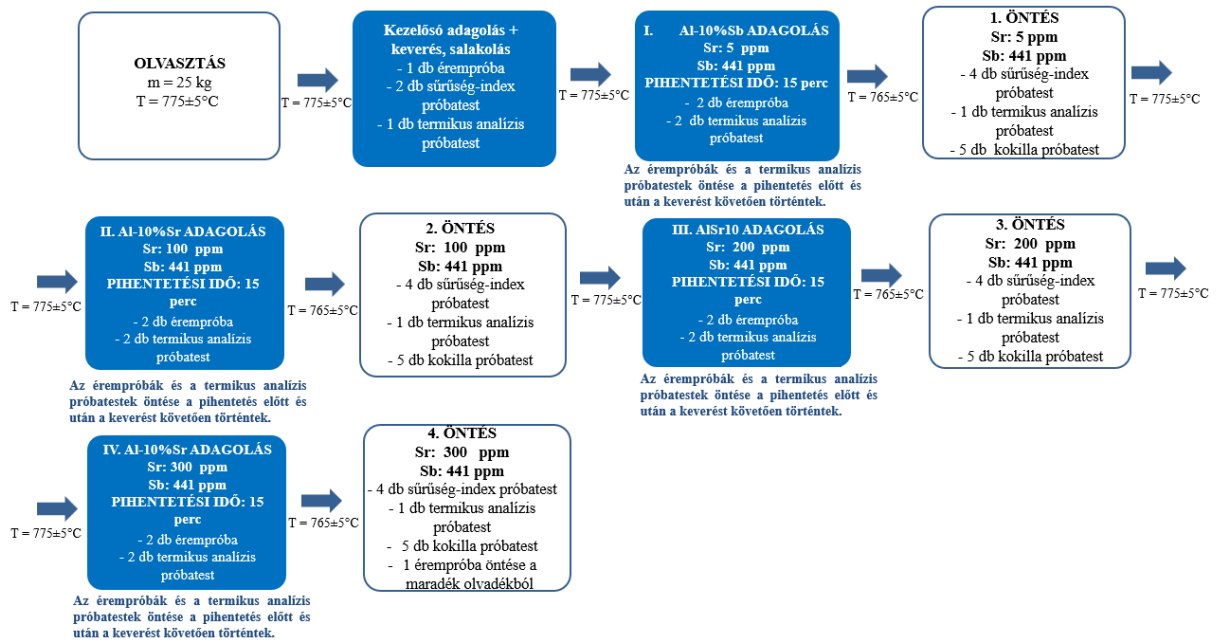
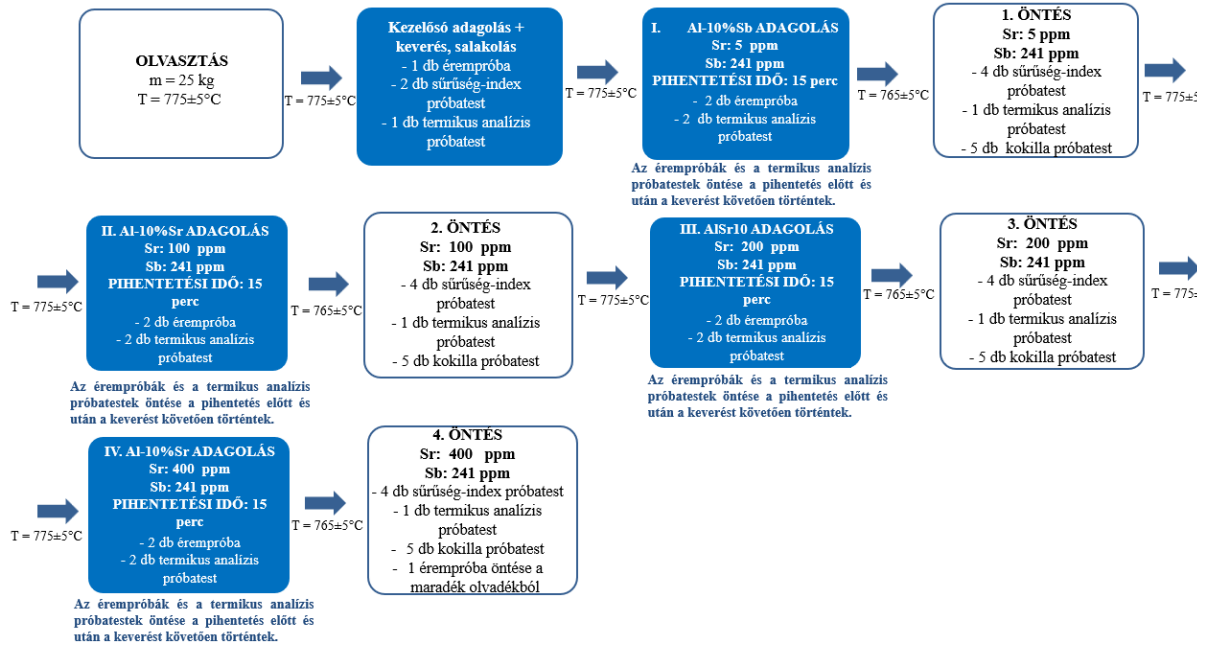
5. Melléklet Az ötvözetek előállításának folyamatábrái és az összetételi értékek



109. ábra Az 1. kísérletsorozat – az ötvözés és az öntés menete

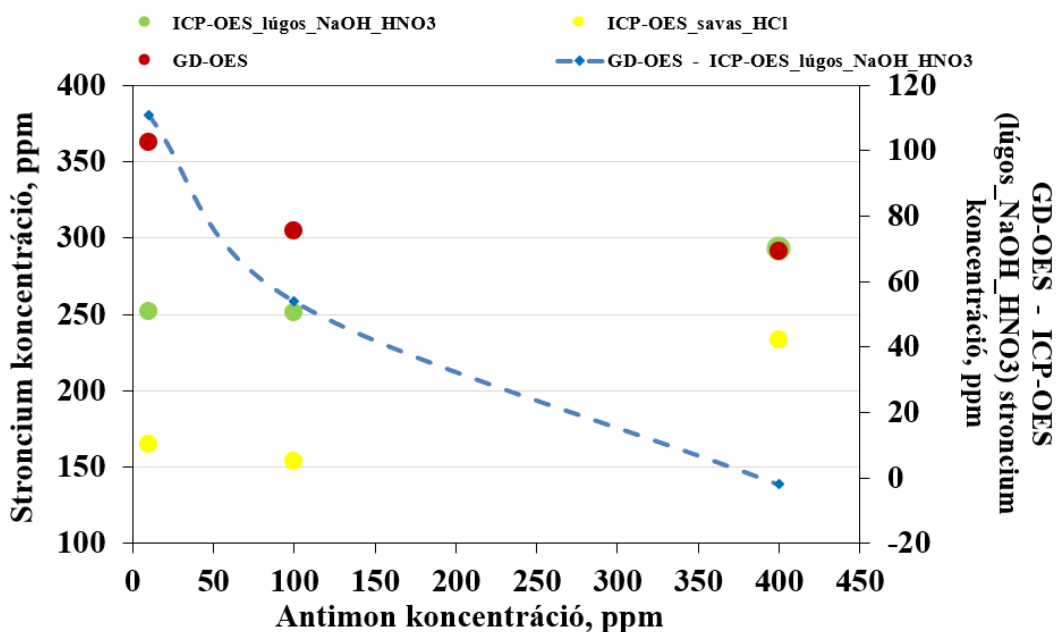


110. ábra A 2. kísérletsorozat – az ötvözés és az öntés menete



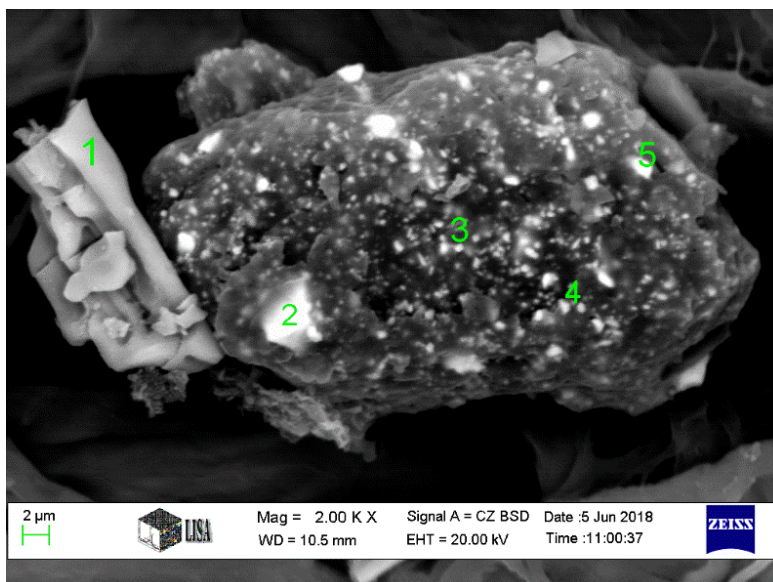
6. Melléklet Lúgos, illetve híg sósavas ICP-OES oldási eljárásokat és GD-OES spektrometriai módszert összehasonlító előkísérlet

Az előkísérlet során összehasonlítottam, hogy a **4.2 fejezetben** részletezett lúgos oldási eljárással (NaOH-ban oldás és HNO₃-val átsavanyítás) és egy a szakirodalomban [19] már alkalmazott híg sósavas (HCl) oldási eljárással mennyi stronciumot tudok kimutatni a kísérleti ötvözeim esetében. Gergely G. PhD disszertációjában [19] egy híg sósavas oldási eljárást alkalmazva állapította meg, hogy ez az eljárás gyengébb hatást kifejtve már különbséget tesz és csak az atomos állapotban lévő stronciumot oldja. A híg sósavas oldás esetében 0,2 g forgács mintát 10 cm³ 1:1 arányú HCl-ban oldottam 15 percig főzőlapon melegítve. Az oldódás befejeződése után cseppenként adagolt 0,5 cm³ HNO₃-val oxidáltam, majd a nitrózus gőzök kiforrálása után az oldatot lehűtöttem és 200 cm³ végtérfogatra töltöttem. Az oldatot közepes sűrűségű szűrőpapíron (Nr.5892, Ø9cm) szűrtem le. Az oldásokat és azt követően az ICP-OES kémiai összetétel elemzéseket három eltérő stroncium és antimon koncentrációjú minta esetében végeztem el. Ugyanezen minták esetében megmértem a kémiai összetételt GD-OES spektrométerrel is. A **113. ábra** mutatja a GD-OES módszerrel, a lúgos és híg sósavas oldási eljárásokkal előkészített, ICP-OES-el meghatározott stroncium koncentrációkat az antimon koncentrációk függvényében.



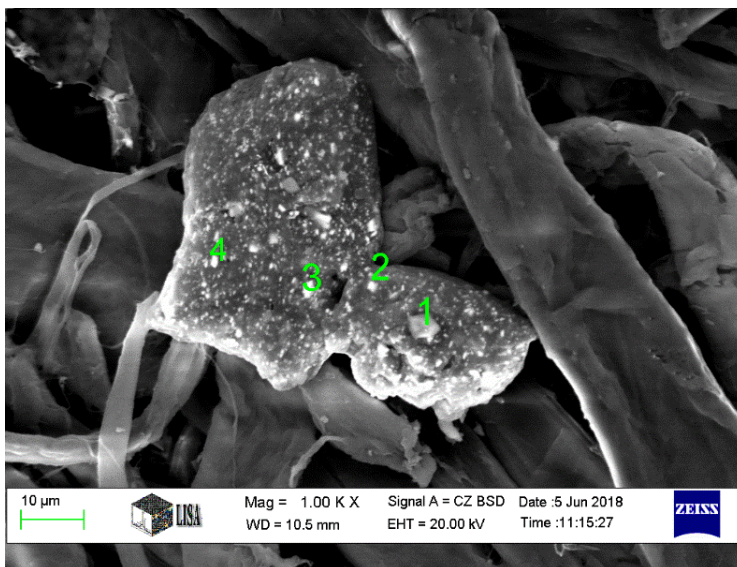
113. ábra A GD-OES és a ICP-OES oldási eljárásokkal (savas HCl és lúgos NaOH-HNO₃) meghatározott stroncium koncentrációk az antimon koncentrációk függvényében

Az eredmények alapján látható, hogy a híg sósavas eljárással kevesebb stroncium volt kimutatható a mintákban, mint az általam alkalmazott lúgos oldási eljárással. A két eljárással különböző állapotban lévő stroncium koncentráció mutatható ki. A GD-OES a két oldási eljáráshoz képest nagyobb mennyiségben mutatja ki a stroncium koncentrációt. Kifejezetten fontosnak tartom, hogy megfigyelhető ebben az esetben is, hogy az antimon koncentráció növelésével a GD-OES és az ICP-OES módszer által mért értékek közötti különbség a negatív irányba tolódik el, azaz arányaiban a GD-OES az ICP-OES-hez viszonyítva egyre kisebb stroncium koncentrációt mér, amely igazolja a disszertációban ezzel kapcsolatban tett állításaimat. A legmagasabb kiinduló stroncium és antimon koncentrációjú (Sr: 293 ppm, Sb: 408 ppm) minta esetében elvégeztem a szűrőpapíron lévő oldási maradék SEM vizsgálatát. A híg sósavas és lúgos oldások oldási maradékai esetében is megtalálható volt a stroncium, erre mutat egy-egy példát a **114. ábra** és a **115. ábra**.



Elemek (tömeg%)	Al	Sr	Sb	Si	Cu	Mg	O
1. pont	1,22	0,00	0,14	94,05	0,11	0,02	3,95
2. pont	0,39	2,61	0,27	1,01	0,37	0,00	19,60
3. pont	0,39	1,21	0,00	0,71	1,31	0,00	17,83
4. pont	0,31	2,23	0,66	1,05	0,90	0,00	20,88
5. pont	0,57	1,23	0,20	2,12	0,92	0,00	22,84

114. ábra Híg sósavval oldott minta (Sr: 293 ppm, Sb: 408 ppm) oldási maradékának SEM felvétele és EDS elemzése



Elemek (tömeg%)	Al	Sr	Sb	Si	Cu	Mg	O	Mn	Fe
1. pont	28,85	0,00	0,37	37,74	0,14	0,17	18,52	3,63	10,00
2. pont	0,14	0,77	0,75	0,80	0,69	0,34	36,06	0,00	0,00
3. pont	0,00	2,20	0,70	0,12	0,92	0,19	21,05	0,00	0,00
4. pont	0,53	0,58	0,22	0,52	0,00	0,28	23,50	0,00	0,00

115. ábra Lúgosan oldott minta (Sr: 293 ppm, Sb: 408 ppm) oldási maradékának SEM felvétele és EDS elemzése

7. Melléklet A 46. és a 47. ábrák diagramjairól leolvasható értékek összefoglaló táblázata

29. táblázat A 46. és a 47. ábrák diagramjairól leolvasható értékek összefoglaló táblázata

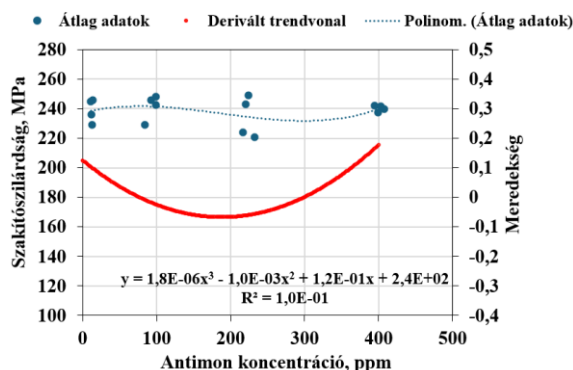
	arány		mennyiség	
	ICP-OES, %	GD-OES, %	ICP-OES, ppm	GD-OES, ppm
Tervezett: 100 ppm Sr				
Legnagyobb érték	75	103	75	103
Legkisebb érték	63	39	63	39
átlag érték	68	74,8	68	74,8
Tartomány nagysága (max-min)	12	64	12	64
Tervezett: 200 ppm Sr				
Legnagyobb érték	71,5	89	143	178
Legkisebb érték	59	56,5	118	113
átlag érték	65,4	75,6	130,8	151,3
Tartomány nagysága (max-min)	12,5	32,5	25	65
Tervezett: 386 ppm Sr				
Legnagyobb érték	75,91	95,60	293	369
Legkisebb érték	65,03	75,39	251	291
átlag érték	68,8	86,0	265,8	332
Tartomány nagysága (max-min)	10,9	20,2	42	78

8. Melléklet Négy különböző falvastagság átlag szakítószilárdság értékei

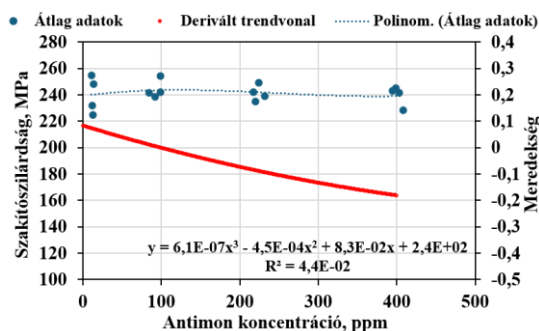
30. táblázat Az átlag szakítószilárdság értékek a 6 mm-es, a 8 mm-es, a 12 mm-es és a 25 mm-es falvastagságok esetén

Mért átlag antimon koncentráció 13ppm		Mért átlag antimon koncentráció 98ppm	
Mért stroncium (ppm)	Átlag szakítószilárdság (Rm, MPa)	Mért stroncium (ppm)	Átlag szakítószilárdság (Rm, MPa)
5	228,98	5	229,21
66	244,78	90	245,79
118	245,67	128	248,15
252	236,25	251	242,36
MIN Rm (MPa)	228,98	MIN Rm (MPa)	229,21
MAX Rm (MPa)	245,67	MAX Rm (MPa)	248,15
Mért átlag antimon koncentráció 223ppm		Mért átlag antimon koncentráció 401ppm	
Mért stroncium (ppm)	Átlag szakítószilárdság (Rm, MPa)	Mért stroncium (ppm)	Átlag szakítószilárdság (Rm, MPa)
6	220,90	1	241,66
68	223,98	75	241,90
134	248,94	143	237,62
267	243,00	293	239,61
MIN Rm (MPa)	220,90	MIN Rm (MPa)	237,62
MAX Rm (MPa)	248,94	MAX Rm (MPa)	241,90

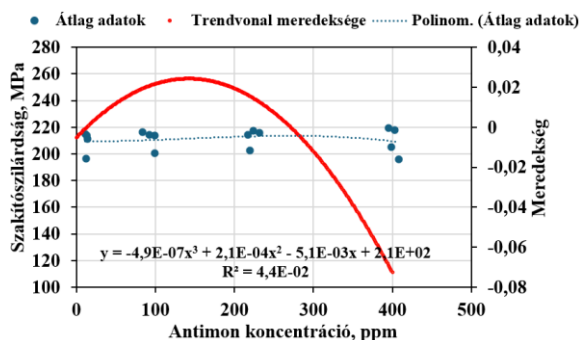
9. Melléklet A szakítószilárdság értékek maximumának keresése polinom illesztéssel az antimon koncentráció függvényében a 6 mm-es, a 8 mm-es, a 12 mm-es és a 25 mm-es falvastagságok esetén



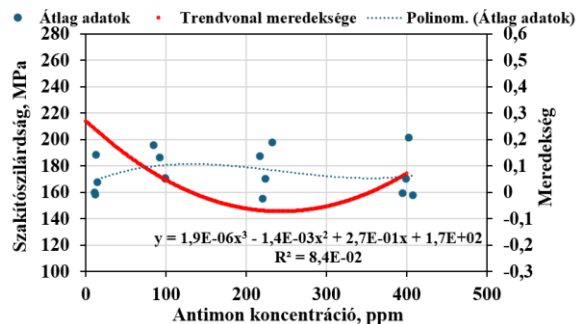
116. ábra Szakítószilárdság értékek maximumának keresése polinom illesztéssel az antimon koncentráció függvényében, 6 mm-es falvastagságnál



117. ábra Szakítószilárdság értékek maximumának keresése polinom illesztéssel az antimon koncentráció függvényében, 8 mm-es falvastagságnál

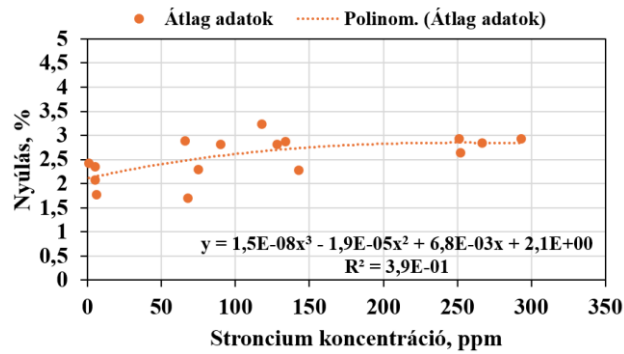


118. ábra Szakítószilárdság értékek maximumának keresése polinom illesztéssel az antimon koncentráció függvényében, 12 mm-es falvastagságnál

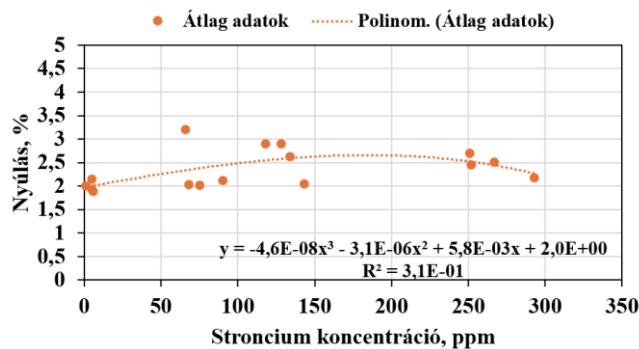


119. ábra Szakítószilárdság értékek maximumának keresése polinom illesztéssel az antimon koncentráció függvényében, 25 mm-es falvastagságnál

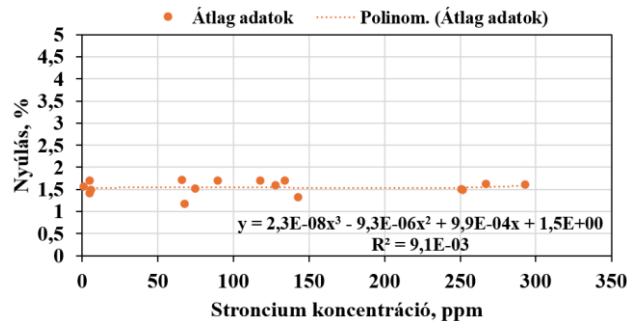
10. Melléklet A nyúlás értékek maximumának keresése polinom illesztéssel a stroncium és az antimon koncentráció függvényében a 6 mm-es, a 8 mm-es, a 12 mm-es és a 25 mm-es falvastagságok esetén



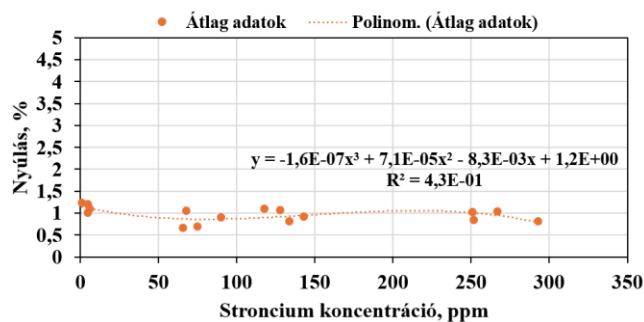
120. ábra Nyúlás értékek maximumának keresése polinom illesztéssel az stroncium koncentráció függvényében, 6 mm-es falvastagságnál



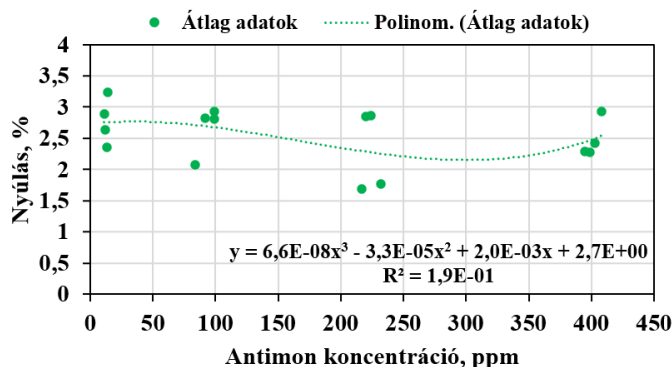
121. ábra Nyúlás értékek maximumának keresése polinom illesztéssel a stroncium koncentráció függvényében, 8 mm-es falvastagságnál



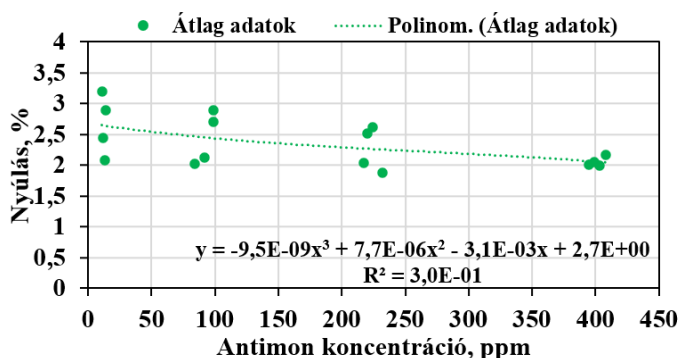
122. ábra Nyúlás értékek maximumának keresése polinom illesztéssel a stroncium koncentráció függvényében, 12 mm-es falvastagságnál



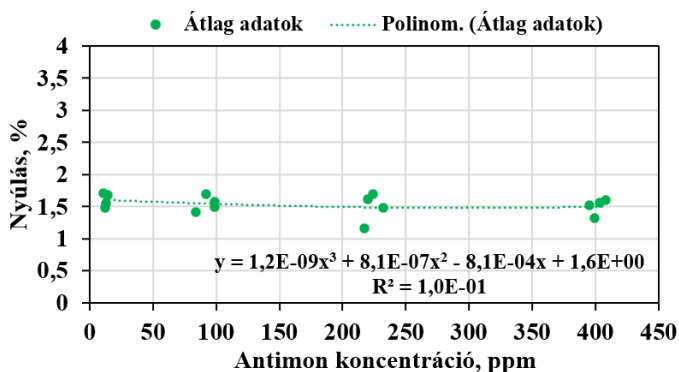
123. ábra Nyúlás értékek maximumának keresése polinom illesztéssel a stroncium koncentráció függvényében, 25 mm-es falvastagságnál



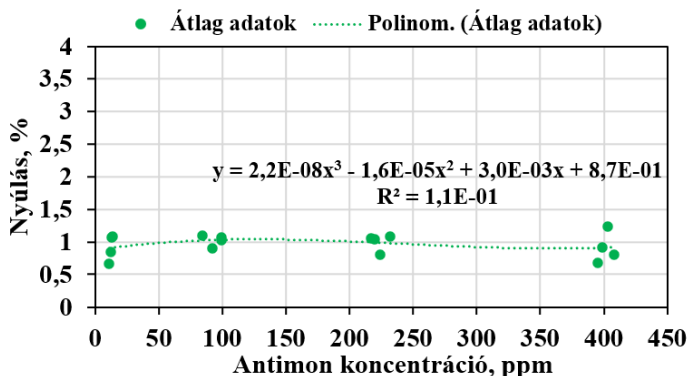
124. ábra Nyúlás értékek maximumának keresése polinom illesztéssel az antimon koncentráció függvényében, 6 mm-es falvastagságnál



125. ábra Nyúlás értékek maximumának keresése polinom illesztéssel az antimon koncentráció függvényében, 8 mm-es falvastagságnál

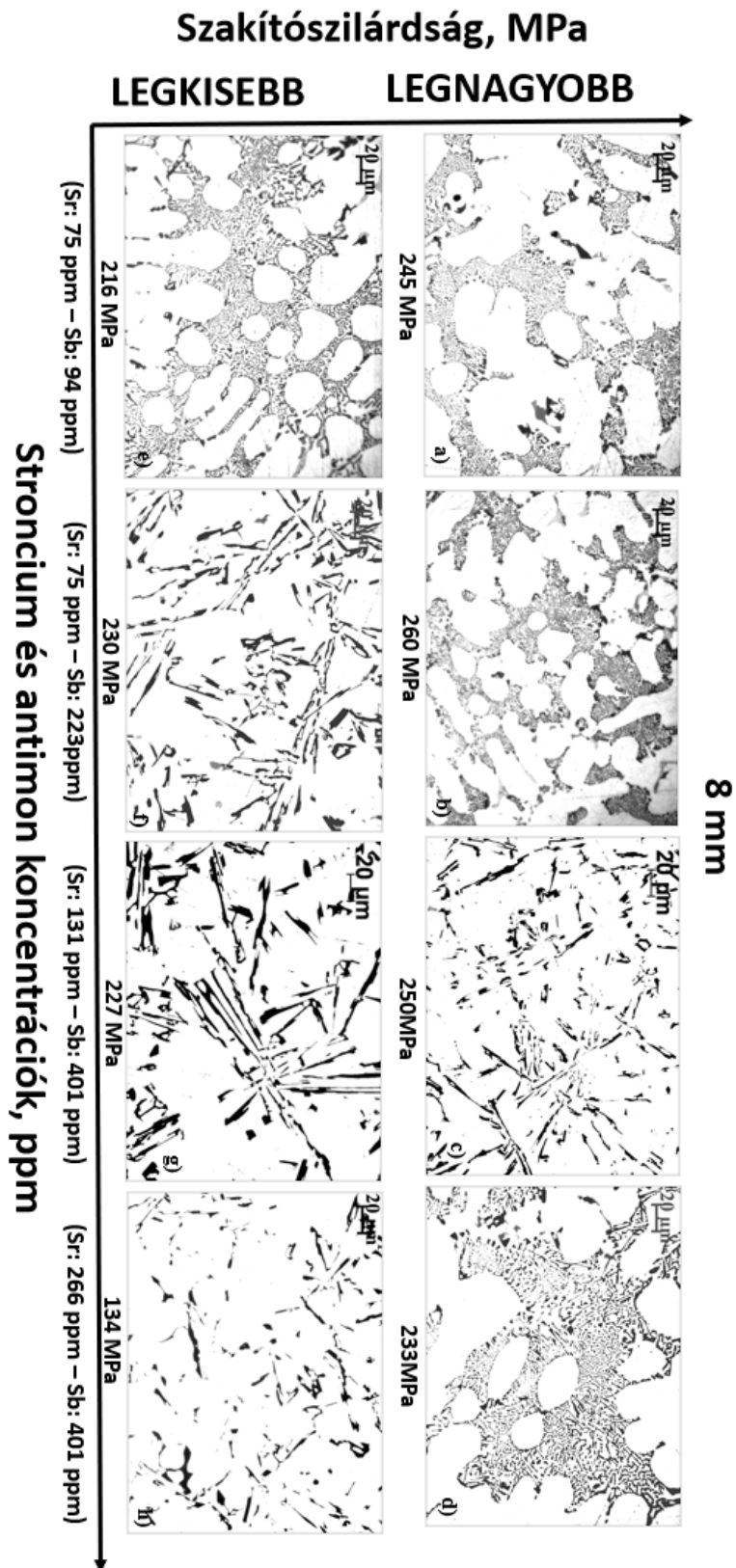


126. ábra Nyúlás értékek maximumának keresése polinom illesztéssel az antimon koncentráció függvényében, 12 mm-es falvastagságnál

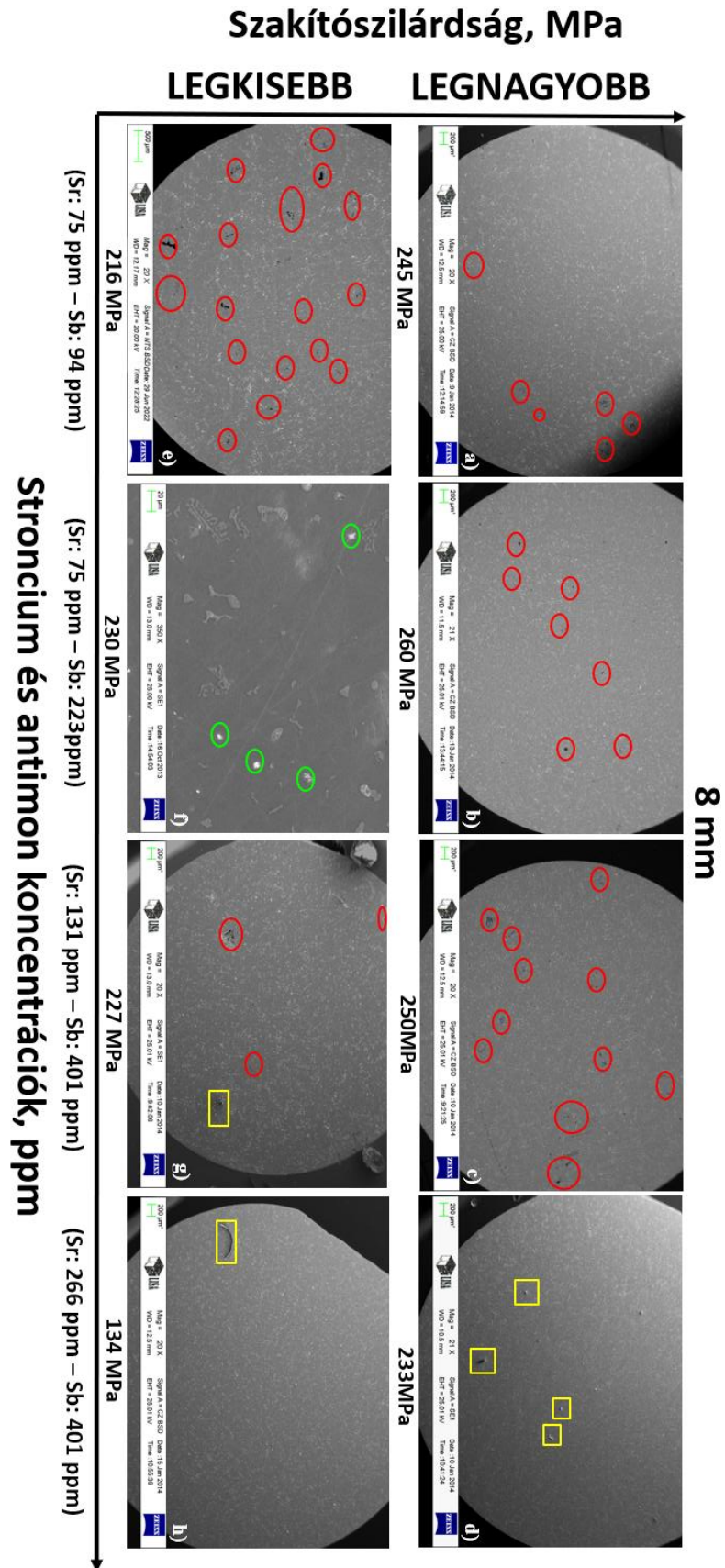


127. ábra Nyúlás értékek maximumának keresése polinom illesztéssel az antimon koncentráció függvényében, 25 mm-es falvastagságnál

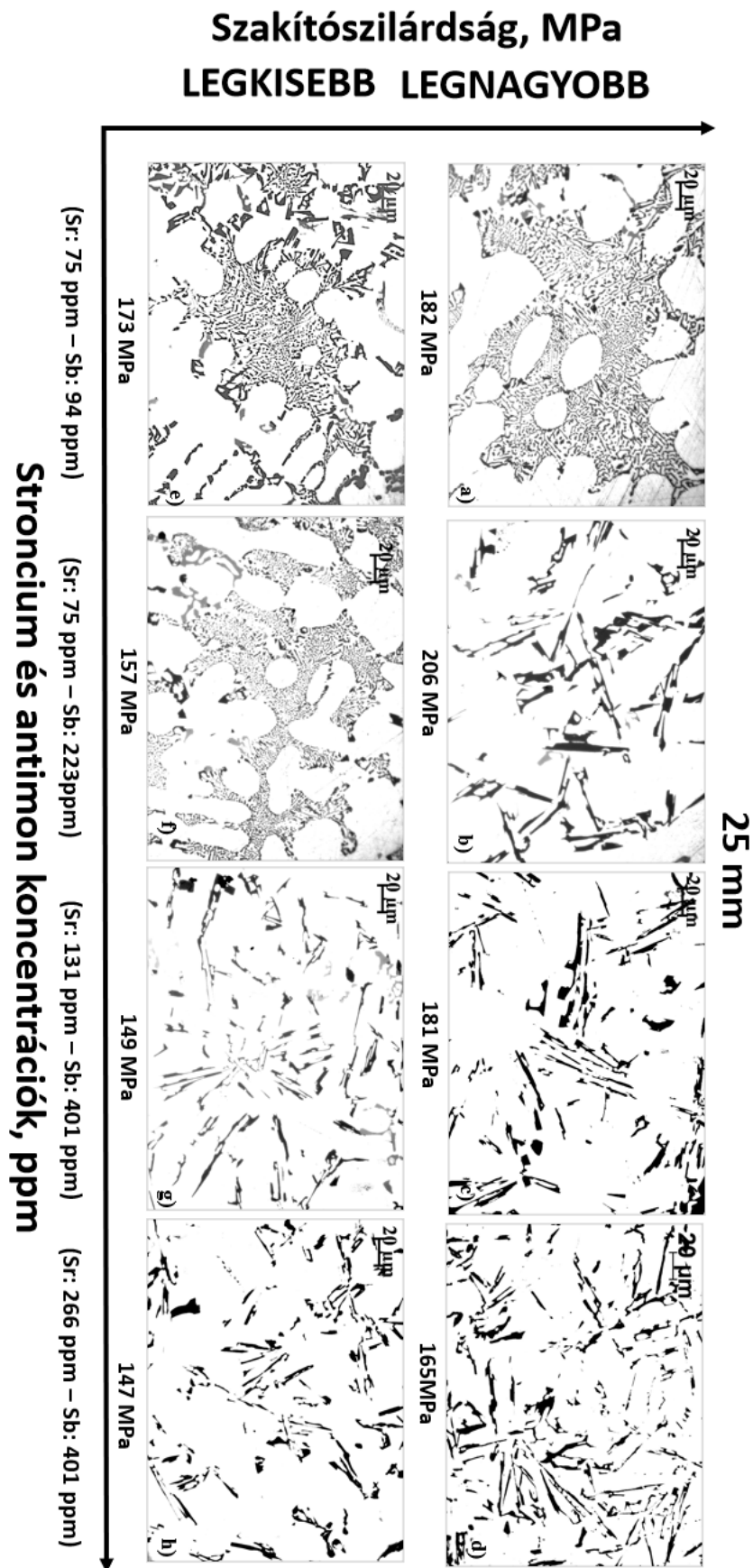
11. Melléklet A választott összetételű sorozat legkisebb és legnagyobb szakítószilárdságú szakítópálcák szakadási felületeinek szövetszerkezetéről készült optikai mikroszkópos és SEM felvételeket a 8 mm-es és a 25 mm-es falvastagságok esetén



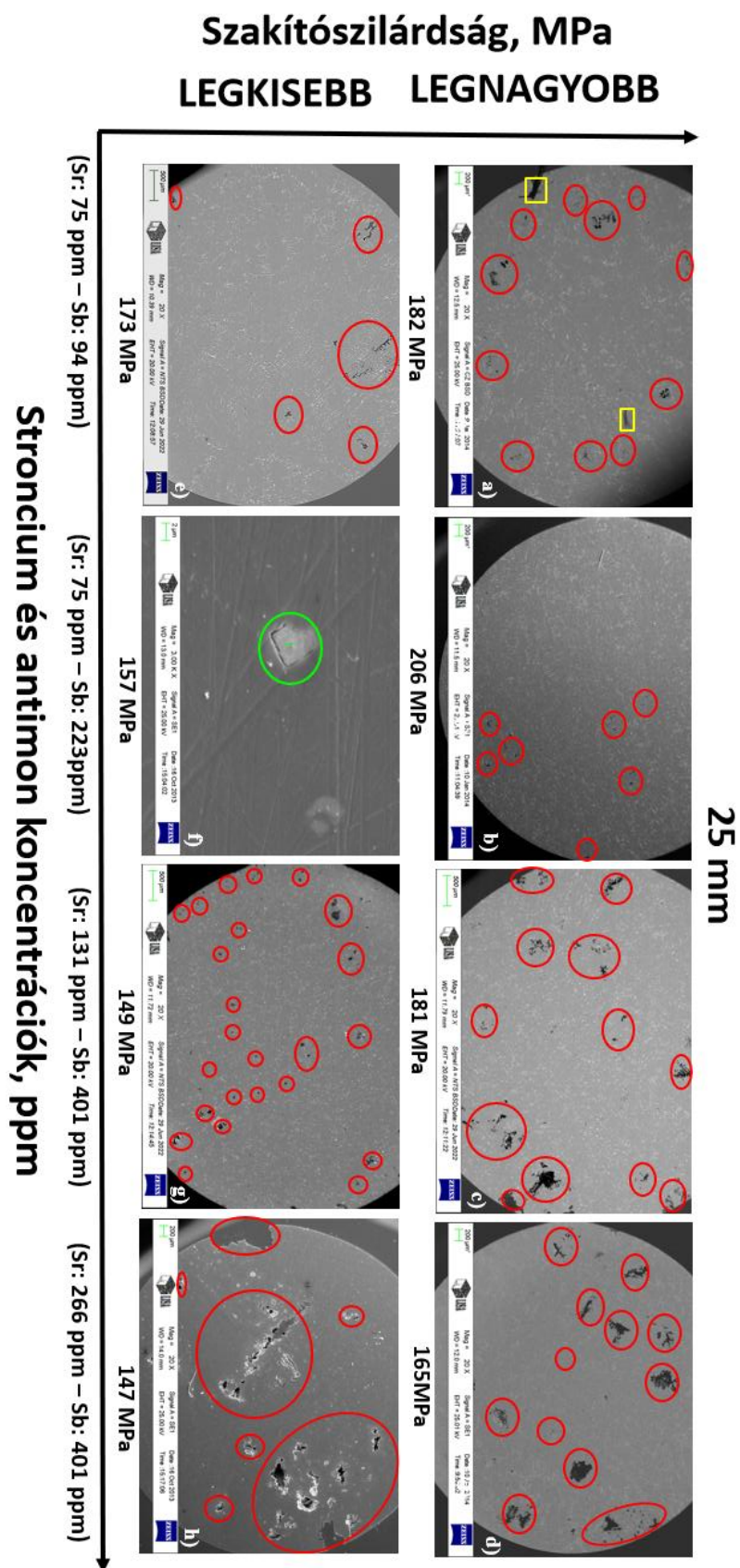
128. ábra A 8 mm-es falvastagságú részekből kimunkált szakítópálcák csiszolatainak optikai fénymikroszkóppal készített szövetszerkezeti felvételei különböző koncentrációk esetében



129. ábra A 8 mm-es falvastagságú részekből kimunkált szakítópálcák pásztázó elektronmikroszkóppal készített szövetszerkezeti felvételei különböző koncentrációk esetében (piros kör - porozitás, sárga négyzet – felületen külső szennyező, zöld kör – Sr-Sb tartalmú vegyületfázis)



130. ábra A 25 mm-es falvastagságú részekből kimunkált szakítópálcák csiszolatainak optikai fénymikroszkóppal készített szövetszerkezeti felvételei különböző koncentrációk esetében



131. ábra A 25 mm-es falvastagságú részekből kimunkált szakítópálcák csiszolatainak pásztázó elektronmikroszkóppal készített szövetszerkezeti felvételei különböző koncentrációk esetében (piros kör - porozitás, sárga négyzet – felületen külső szennyező, zöld kör – Sr-Sb tartalmú vegyületfázis)

13. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT PUBLIKÁCIÓK

A doktori témához kapcsolódóan megjelent rangos folyóiratcikkek:

1. **Monika Tokár**, György Fegyverneki, Viktória Boros, Valéria Mertinger: The examination of the effects of strontium content on the properties of cylinder heads, *Vehicle and Automotive Engineering* 2, pp.329-341, DOI 10.1007/978-3-319-75677-6, ISSN 2195-4356, Springer International Publishing (2018), **Q4**
2. **Monika Tokár**, György Fegyverneki, Jenő Dúl, Valéria Mertinger: Untersuchung der Wirkung von Strontium und Antimon auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften der Legierung AlSi8Cu3, *GIESSEREI - PRAXIS* 1-2, pp.8-16., ISBN 978-3-7949-0954-4 (2017)
3. **Tokár Monika**, Fegyverneki György, Boros Viktória, Mertinger Valéria: A stroncium módosító hatása az AlSi8Cu3 öntészeti ötvözet tulajdonságaira, *BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT* 150(2), pp.19-23, ISSN 3057-9899 (2017)
4. **Monika Tokár**, György Fegyverneki, Valéria Mertinger: Investigation of the common modification effect of strontium and antimony on the structure in case of Al-Si alloy, *MATERIALS SCIENCE FORUM* Vol.812, pp.393-398., DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.812.393 (2015), **Q3**
5. **Monika Tokár**, György Fegyverneki, Valéria Mertinger: Analysis of the antimony and strontium cross-effects in Al-Si foundry alloys, *MATERIALS SCIENCE FORUM* Vols.790-791: pp.464-469., DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.790-791.464 (2014), **Q3**
6. **Monika Tokár**, György Fegyverneki, Valéria Mertinger: The effect of strontium and antimony on the mechanical properties of Al-Si alloys, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC* 39, pp.69-79., ISSN 2063-6792 (2014)
1. Fanni Vincze, **Monika Tokár**, György Fegyverneki, Gábor Gyarmati: Examination of the eutectic modifying of Sr on an Al-Si-Mg-Cu alloy using various technological parameters, *Archives of Foundry Engineering*, Vol.: 20(3), pp. 79-84., DOI:10.24425/afe.2020.133334, ISSN 1897-3310 (2020), **Q3**
2. Gábor Gyarmati, György Fegyverneki, Dániel Molnár, **Monika Tokár**: The melt cleaning efficiency of different fluxes and their effect on the eutectic modification level of AlSi7MgCu alloy, *LIVARSKI VESTNIK* 66(2), pp.70-87., ISSN 0024-5135 (2019), **Q3**
3. Fegyverneki György, **Tokár Monika**, Mertinger Valéria, Dúl Jenő: Módosító elemek (Sr, Sb) hatásának vizsgálata Al-Si öntészeti ötvözetekben, *BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT* 148(5), pp. 12-19. ISSN 3057-9899 (2015)
4. György Fegyverneki, **Monika Tokár**: The examination of the strength properties on the vehicle industry castings produced from Al-Si foundry alloys, *LIVARSKI VESTNIK* 61(3), pp.153-160. ISSN 0024-5135 (2014), **Q3**

A konferencia közleményeim, a konferencia előadásaim és a doktori témámhoz szorosan nem kapcsolódó folyóiratcikkek megtalálhatóak az MTMT felületén (azonosítóm: 10029327).

Független hivatkozások száma: 190 (2026. 03. 30.)