

**Wpływ molibdenu na proces krystalizacji, mikrostrukturę i właściwości siluminu 226**

**Effect of molybdenum on the crystallization, microstructure and properties of silumin 226**

Tomasz Szymczak<sup>1</sup>, Grzegorz Gumienny<sup>1</sup>, Tadeusz Pacyniak<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Łódzka, Katedra Technologii Materiałowych i Systemów Produkcji, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź

<sup>1</sup> Lodz University of Technology, Department of Materials Engineering and Production Systems, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź, Poland

E-mail: tomasz.szymczak@p.lodz.pl

Received: 09.06.2016. Accepted in revised form: 30.09.2016.

© 2016 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2016.14

**Streszczenie**

**Abstract**

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań siluminu podeutektycznego z dodatkiem molibdenu przeznaczanego do odlewania ciśnieniowego. Badania obejmowały analizę termiczną i derywacyjną procesu krystalizacji, analizę metalograficzną mikrostruktury odlewów wykonanych w próbniku ATD i ciśnieniowych oraz określenie podstawowych właściwości mechanicznych siluminu. Do badań przeznaczono silumin gatunku 226, który jest typowym siluminem do odlewania pod ciśnieniem. Do tego siluminu wprowadzano zaprawę AlMo8 w ilości pozwalającej na uzyskanie stężenia Mo w stopie po około 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5%. Badania procesu krystalizacji wykazały analogiczny przebieg krzywych ATD siluminu bez dodatku Mo oraz siluminów zawierających około 0,1; 0,2; 0,3 i 0,4% Mo. Wykazano zmianę w procesie krystalizacji badanego siluminu wywołaną zwiększeniem stężenia Mo do 0,5%. Zmiana ta polegała na wystąpieniu dodatkowego efektu cieplnego na krzywych ATD, który nie występował w siluminie bez dodatku Mo i siluminach o mniejszym jego stężeniu. W mikrostrukturze siluminu odlewane do próbnika ATD zawierającego 0,3–0,5% Mo wystąpiły fazy, których nie obserwowano w stopach bez badanego dodatku i o mniejszym jego stężeniu. W odlewach ciśnieniowych fazy te wystąpiły we wszystkich badanych siluminach z dodatkiem Mo. Wymiary tych faz zwiększają się wraz ze wzrostem stężenia Mo w siluminie. Przeprowadzone badania podstawowych właściwości mechanicznych siluminów odlewanych pod ciśnieniem wykazały, że największą wartość wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  i wydłużenia względnego  $A$  uzyskano dla siluminu 226 z dodatkiem 0,4% Mo. Stanowi to wzrost  $R_m$  o 7,6% i  $A$  o 13,8% w ujęciu względnym w stosunku do siluminu 226

The article presents the results of studies of hypoeutectic silumin with a molybdenum addition used for pressure casting. The studies included a thermal-derivative analysis of the crystallization process, a metallographic analysis of the microstructure of casts made in a DTA tester and pressure casts, as well as the determination of the basic mechanical properties of the silumin. For the tests, silumin 226 was selected, which is a typical silumin for pressure casting. The AlMo8 master alloy was introduced into the silumin in an amount allowing the Mo concentration in the alloy to be about 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 and 0.5%. The examination of the crystallization process showed an analogous course of the DTA curves of the silumin without the Mo addition and the silumins containing about 0.1; 0.2; 0.3 and 0.4% Mo. A change in the crystallization process of the examined silumin was established, caused by an increase of the Mo concentration to 0.5%. This change consisted in the occurrence of an additional thermal effect on the DTA curves, which did not take place in the silumin without the Mo addition or in the silumins with lower Mo concentrations. The microstructure of the silumin cast into the DTA tester with 0.3–0.5% Mo contained phases which were not observed in the alloys without the examined addition or with its lower concentrations. In the pressure casts, these phases were present in all the examined silumins with the Mo addition. The dimensions of these phases increase with the increase of the Mo concentration in the silumin. The performed studies of the basic mechanical properties of the silumins cast under pressure showed that the highest value of tensile strength  $R_m$  and unit elongation  $A$  were obtained for silumin 226 with the addition of 0.4% Mo. This constitutes an increase of  $R_m$  by 7.6% and of  $A$  by 13.8% in relative terms with respect to silumin 226 without the Mo ad-

bez dodatku Mo. Największą wartość umownej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  i twardości HB uzyskano dla siluminu 226 bez dodatku Mo.

**Słowa kluczowe:** silumin, molibden, mikrostruktura, właściwości mechaniczne, odlewanie ciśnieniowe

dition. The highest values of yield strength  $R_{p0,2}$  and hardness HB were obtained for silumin 226 without the Mo addition.

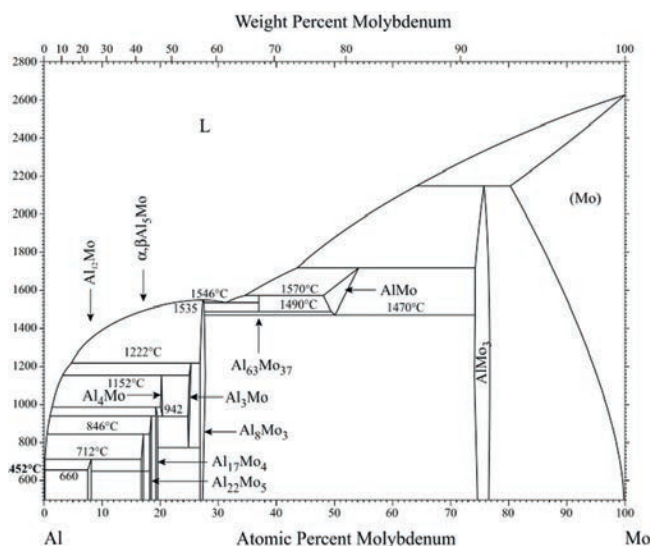
**Keywords:** silumin, molybdenum, microstructure, mechanical properties, pressure casting

## 1. Wstęp

Na rysunku 1 przedstawiono układ równowagi fazowej Al-Mo [1]. Z przedstawionych na nim danych wynika brak rozpuszczalności molibdenu w aluminium w stanie stałym. Największa rozpuszczalność aluminium w molibdenie wynosi 20% w temperaturze około 2150°C. W układzie tym możliwa jest krystalizacja szeregu faz międzymetalicznych. Fazy te oraz ich parametry krystalograficzne przedstawiono w tabeli 1.

## 1. Introduction

Figure 1 shows the phase equilibrium system of Al-Mo [1]. From the presented data one can infer that molybdenum does not solubilize in aluminium in the solid state. The highest solubility of aluminium in molybdenum equals 20% at the temperature of about 2150°C. In this system, crystallization of a series of intermetallic phases is possible. These phases and their crystallographic parameters are presented in Table 1.



Rys. 1. Układ równowagi fazowej Al-Mo [1]

Fig. 1. Phase equilibrium system of Al-Mo [1]

Fazy te krystalizują głównie w wyniku przemian peritektycznych, oprócz fazy  $Al_8Mo_3$ , powstającej z cieczy w temperaturze 1546°C przy stężeniu molibdenu około 27,3% at. Z przedstawionego układu równowagi wynika również, że molibden podnosi temperaturę likwidus stopów Al-Mo.

W związku z brakiem rozpuszczalności molibdenu w aluminium w stanie stałym w siluminach zawierających dodatek molibdenu mogą powstawać liczne wydzielania faz międzymetalicznych. Fazy te charakteryzują się na ogół dużą twardością i istotnie zwiększają kruchość stopu. W szczególności narażone na to zjawisko są siluminy krystalizujące w sposób zbliżony do równowagowego. Ma to miejsce w formach piaskowych i ceramicznych. Znaczne zwiększenie intensywności odprowadzania ciepła z odlewu może doprowadzić do przesylenia roztworów stałych siluminu, a w szczegól-

These phases crystallize mainly as a result of peritectic transformations, except for the  $Al_8Mo_3$  phase, which is formed from the liquid at 1546°C with the molybdenum concentration of about 27.3% at. From the presented equilibrium system it can be inferred that molybdenum increases the liquidus temperature of the Al-Mo alloys.

Due to the lack of solubility of molybdenum in aluminium in the silumins containing a molybdenum addition, numerous precipitations of intermetallic phases can be formed. These phases are usually characterized by excessive hardness and a significant increase in the alloy's brittleness. The silumins which are especially exposed to this phenomenon are the ones which crystallize in a way similar to equilibrium. This occurs in sand and ceramic moulds. A significant increase of the intensity of heat removal from the cast can lead

Tabela 1. Rodzaje faz w układzie Al-Mo i ich parametry krystalograficzne [1]  
Table 1. Types of phases in the Al-Mo system and their crystallographic parameters [1]

Faza/Phase	Stężenie Mo, % at. / Mo concentration, % at.	Symbol Pearsona / Pearson symbol	Grupa przestrzenna / Space group
(Al)	0	cF4	$Fm\bar{3}m$
Al <sub>12</sub> Mo	7,5–8,1	cI26	$Im\bar{3}$
βAl <sub>5</sub> Mo	16,7–17,1	hP12	$P6_3$
αAl <sub>5</sub> Mo	16,7–17,1	hR36	$R\bar{3}c$
Al <sub>22</sub> Mo <sub>5</sub>	18,2–18,5	oF216	$Fdd2$
Al <sub>17</sub> Mo <sub>4</sub>	19–19,3	mC84	$C2$
Al <sub>4</sub> Mo	20–20,4	mC30	$Cm$
Al <sub>3</sub> Mo	24,8–25,3	mC32	$Cm$
Al <sub>8</sub> Mo <sub>3</sub>	26,8–27,8	mC22	$C2/m$
Al <sub>63</sub> Mo <sub>37</sub>	37	...	...
AlMo	48,1–54,1	cI2	$Im\bar{3}m$
AlMo <sub>3</sub>	74,2–76,6	cP8	$Pm\bar{3}n$
(Mo)	80–100	cI2	$Im\bar{3}m$

ności fazy α(Al), molibdenem, co w konsekwencji może doprowadzić do polepszenia właściwości stopu. Duża intensywność odprowadzania ciepła występuje w odlewach krystalizujących w formach ciśnieniowych. Jest to spowodowane dużą masywnością stalowej formy ciśnieniowej oraz stosunkowo niewielką średnią grubością ścianki odlewu ciśnieniowego. W związku z powyższym badany silumin z dodatkiem molibdenu predestynowany jest do odlewania pod ciśnieniem.

to oversaturation of silumin solid solutions, especially phase α(Al), by molybdenum, the consequence of which can be improvement of the alloy's properties. A high intensity of heat removal occurs in casts crystallizing in pressure moulds. This is caused by the high massiveness of the steel pressure mould and the relatively low mean thickness of the pressure cast wall. And so, the examined silumin with the molybdenum addition is predestined for pressure casting.

## 2. Metodyka badań

Jako stop bazowy do badań przeznaczono ujęty w normie DIN 1725 silumin gatunku 226. Jest to typowy silumin podeutektyczny przeznaczony do odlewania pod ciśnieniem. Skład chemiczny użytego do badań siluminu bazowego 226 przedstawiono w tabeli 2.

## 2. Test methodology

As the base alloy for the tests, silumin 226 from the standard DIN 1725 was selected. It is a typical hypoeutectic silumin used for pressure casting. The chemical composition of the base silumin 226 applied in the experiments is shown in Table 2.

Tabela 2. Skład chemiczny bazowego siluminu 226

Table 2. Chemical composition of base silumin 226

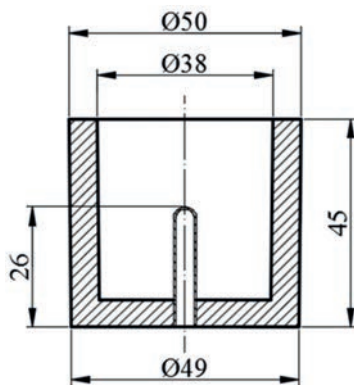
Skład chemiczny, % wag. / Chemical composition, wt. %											
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Al
9,47	0,85	2,41	0,24	0,27	0,03	0,10	0,92	0,09	0,02	0,05	reszta/ residue

Do siluminu o podanym składzie (tab. 2) wprowadzono zaprawę AlMo8 w ilości pozwalającej na uzyskanie stopów zawierających około 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5% Mo. Silumin bazowy topiony był w piecu szybowym ogrzewanym gazowo, w którym po stopieniu był rafinowany rafinatory stałym Ecosal Al 113.S. Po rafinacji silumin zlewano do kadzi rozlewczej, w której był odżużlany i następnie transportowany do pieca podgrzewczego

The master alloy AlMo8 was introduced into the silumin of the composition given in Table 2, in an amount which allowed obtaining alloys with about 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 and 0.5% Mo. The base silumin was melted in a gas-heated shaft furnace, in which it was then refined with the solid refiner Ecosal Al 113.S. After refinement, the silumin was cast into the pig casting ladle, where it was deslagged and next transported into a holding furnace,

usytuowanego przy maszynie ciśnieniowej zimnokomorowej z poziomą komorą tłoczenia IDRA 700S. Do siluminu w piecu podgrzewczym dodawano zaprawę AlMo8. Badano również silumin bez dodatku molibdenu. Z przygotowanego siluminu bazowego oraz siluminów z dodatkiem Mo wykonywano odlewy ciśnieniowe pokrywy obudowy rolet o przeważającej grubości ścianki  $g \approx 2$  mm. Zarówno procesy przygotowania ciekłego siluminu, jak i wytwarzania odlewów ciśnieniowych realizowano w warunkach produkcyjnych Przedsiębiorstwa Innowacyjno-Wdrożeniowego Wifama-Prexer sp. z o.o. Dla wszystkich badanych składów chemicznych siluminu przeprowadzono również badania procesu krystalizacji metodą analizy termicznej i derywacyjnej ATD. Jest to uniwersalna metoda badania procesu krystalizacji stopów metali. Podstawy teoretyczne analizy ATD oraz przykłady jej zastosowania przedstawiono w pracach [2–9]. Do rejestracji krzywych ATD użyto termoelementu PtRh10-Pt umieszczonego w środku cieplnym próbnika ATD10-PŁ, którego wymiary przedstawiono na rysunku 2. Próbnik ten wykonano z piasku otaczanego.

situated near a cold chamber pressure machine with the horizontal pressing chamber IDRA 700S. In the holding furnace, the master alloy AlMo8 was added to the silumin. Silumin without a molybdenum addition was also examined. The prepared base silumin and the silumins with the Mo addition were used to make pressure casts of a roller blind casing lid, with a dominating wall thickness  $g \approx 2$  mm. The processes of both the liquid silumin preparation and the pressure cast fabrication were realized under the production conditions of Innovation and Implementation Enterprise Wifama-Prexer Ltd. For all the examined silumin chemical compositions, studies of the crystallization process were also performed by the thermal-derivative analysis DTA method. It is a universal method of examining the crystallization process of metal alloys. The theoretical bases of the DTA analysis and examples of its application were presented in the studies [2–9]. For the recording of the DTA curves, the thermocouple PtRh10-Pt was used, which was placed in the heating medium of the DTA10-TUL tester, whose dimensions are presented in Figure 2. The tester was made from coated sand.



Rys. 2. Wymiary próbnika ATD10-PŁ

Fig. 2. Dimensions of the DTA10-TUL tester

Zbadano podstawowe właściwości mechaniczne siluminu bazowego oraz siluminów z dodatkiem Mo. W tym celu przeprowadzono próbę rozciągania oraz badanie twardości metodą Brinella. Próbę rozciągania wykonano na maszynie wytrzymałościowej Instron 3382 z zastosowaniem szybkości rozciągania 1 mm/min. Badaniom poddano próbki pobrane z odlewów ciśnieniowych. Miały one kształt płaski o przekroju prostokątnym 2/10 mm. Dla każdego badanego składu chemicznego siluminu pobierano z jednego odlewu pokrywy obudowy rolet po 3 próbki. W próbie tej określono wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$ , umowną granicę plastyczności  $R_{p0.2}$  oraz wydłużenie względne  $A$  siluminów. Badania twardości dokonano na twardościomierzu uniwersalnym HPO-2400 z zastosowaniem następujących parametrów próby: średnica kulki  $d = 2,5$  mm, obciążenie 613 N, czas statycznego wytrzymaania obciążenia 30 s.

The basic mechanical properties of the base silumin and the silumins with the Mo addition were examined. To that end, a tensile test and a hardness measurement by the Brinell method were performed. The tensile test was conducted by means of the testing machine Instron 3382 with the applied tensile rate of 1 mm/min. The tests were performed on samples of pressure casts. Their shape was flat, with the rectangular section of 2/10 mm. For each examined silumin's chemical composition, 3 samples were collected from one cast of a roller blind casing lid. The tensile strength  $R_m$ , the yieldpoint  $R_{p0.2}$  and the unit elongation  $A$  of the silumins were determined. The hardness measurements were made by means of the universal hardness tester HPO-2400, with the application of the following test parameters: ball diameter  $d = 2.5$  mm, load 613 N, time of statistical load sustainance 30 s.



Mikrostrukturę siluminów badano na próbkach pobranych z odlewów wykonanych w próbniku ATD oraz ciśnieniowo. Zgłady metalograficzne trawiono 2% roztworem wodnym kwasu HF. Badania te przeprowadzono na mikroskopie optycznym Eclipse MA200 firmy Nikon, stosując powiększenie  $\times 100$  i  $\times 1000$  odpowiednio dla odlewów z próbnika ATD i ciśnieniowych.

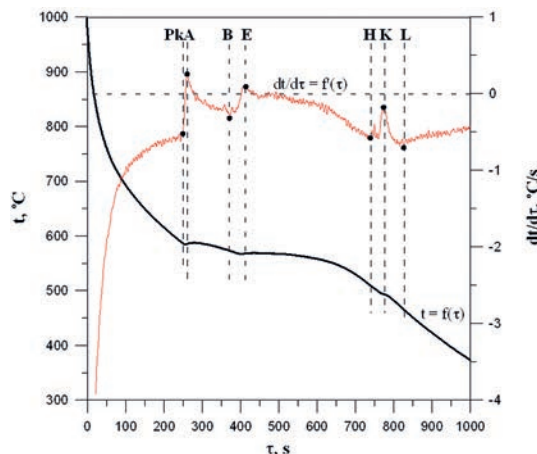
### 3. Wyniki badań

Na [rysunkach 3 i 4](#) przedstawiono odpowiednio krzywe ATD oraz mikrostrukturę siluminu 226 niezawierającego molibdenu odlanego do próbnika ATD. Proces krystalizacji oraz mikrostrukturę tego siluminu przedstawiono w pracy [10]. Z danych w niej przedstawionych wynika, że trzy efekty cieplne występujące na krzywych są wywołane odpowiednio krystalizacją: dendrytów roztworu stałego  $\alpha$  (efekt PkAB), eutektyki potrójnej  $\alpha + Al_9Fe_3Si_2 + \beta$  (BEH) i eutektyki poczwórnej  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMgMnNi + \beta$  (HKL).

The microstructure of the silumins was examined on samples collected from casts made in the DTA tester and by way of pressure casting. The microsections were etched with a 2% water solution of HF acid. The tests were performed by means of the optical microscope Eclipse MA200 by Nikon, with the magnification of  $\times 100$  and  $\times 1000$ , for the DTA tester casts and the pressure casts, respectively.

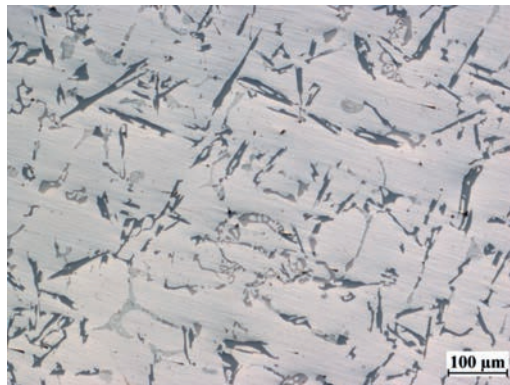
### 3. Test results

[Figures 3 and 4](#) show the DTA curves and the microstructure of silumin 226 containing molybdenum cast into the DTA tester. The crystallization process and the microstructure of this silumin are presented in the study [10]. From the presented data it can be inferred that the three thermal effects on the curves are caused by the crystallization of: the dendrites of the solid solution  $\alpha$  (effect PkAB), the ternary eutectic  $\alpha + Al_9Fe_3Si_2 + \beta$  (BEH) and the quaternary eutectic  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMgMnNi + \beta$  (HKL).



Rys. 3. Krzywe ATD uzyskane dla siluminu 226 bez dodatku Mo

Fig. 3. DTA curves obtained for silumin 226 without Mo addition

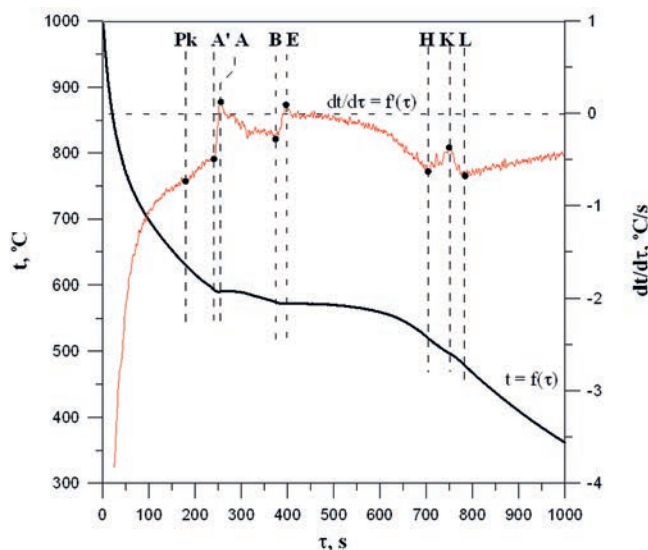


Rys. 4. Mikrostruktura siluminu 226 uzyskana w odlewie wykonanym w próbniku ATD:  $\alpha$ ,  $\alpha + Al_9Fe_3Si_2 + \beta$ ,  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMgMnNi + \beta$

Fig. 4. Microstructure of silumin 226 obtained in a cast made in the DTA tester:  $\alpha$ ,  $\alpha + Al_9Fe_3Si_2 + \beta$ ,  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMgMnNi + \beta$

Wprowadzenie dodatku molibdenu w ilości około 0,1; 0,2; 0,3 i 0,4% wag. nie zmieniło przebiegu krzywych ATD. W związku z brakiem na krzywych zarejestrowanych dla tych siluminów dodatkowych efektów cieplnych, zbliżonym do równowagowego przebiegiem procesu ich krystalizacji oraz brakiem rozpuszczalności molibdenu w aluminium należy przypuszczać, że molibden ułożył się w fazach międzymetalicznych wchodzących w skład krystalizującej z resztek cieczy eutektyki poczwórnej. Najbardziej prawdopodobne jest występowanie Mo w najbardziej złożonej fazie eutektyki poczwórnej, która w siluminach zawierających ten pierwiastek powinna mieć postać  $\text{AlSiCuFeMgMnNiMo}$ . Występowanie wieloskładnikowych faz w mikrostrukturze siluminów zawierających dodatki wysokotopliwe, takie jak np. Mo oraz wyniki badań ich składu chemicznego przedstawiono w pracy [11]. Krzywe ATD siluminu zawierającego 0,5% Mo przedstawiono na [rysunku 5](#).

The introduction of the molybdenum addition in the amount of about 0.1; 0.2; 0.3 and 0.4 wt. % did not change the course of the DTA curves. Due to the lack of additional thermal effects recorded for these silumins on the DTA curves, as well as the course of the crystallization process being close to equilibrium and the lack of solubility of molybdenum in aluminium, it should be supposed that the molybdenum was located in the intermetallic phases being part of the liquid quaternary eutectic, which crystallizes from the residues. It is most probable that Mo is present in the most complex phase of the quaternary eutectic, which, in the silumins containing this element, should be in the form  $\text{AlSiCuFeMgMnNiMo}$ . The presence of multi-component phases in the microstructure of the silumins containing high-melting additions, such as Mo, as well as the results of the examinations of their chemical composition are presented in the study [11]. The DTA curves of the silumin containing 0.5% Mo are shown in [Figure 5](#).



Rys. 5. Krzywe ATD uzyskane dla siluminu 226 z dodatkiem 0,5% wag. molibdenu

Fig. 5. DTA curves obtained from silumin 226 with 0.5 wt. % molybdenum

Widoczny jest na nich dodatkowy efekt cieplny, oznaczony jako  $\text{PkA}'$  występujący jeszcze przed efektem cieplnym  $\text{A'AB}$  pochodzącym od krystalizacji fazy  $\alpha$ . Efekt  $\text{PkA}'$  występujący w zakresie temperatury od  $630^{\circ}\text{C}$  do  $594^{\circ}\text{C}$  jest prawdopodobnie wywołany peritektyczną krystalizacją faz międzymetalicznych zawierających Mo. W [tabelach 3 i 4](#) przedstawiono wartości temperatur „t” oraz szybkości stygnięcia „dt/dt” badanych siluminów. Z przedstawionych danych wynika podwyższenie temperatury początku krystalizacji (punkt Pk) badanego siluminu zachodzące wraz ze wzrostem zawartości w nim Mo. Podwyższanie przez molibden temperatury likwidus stopów aluminium jest zgodne z układem równowagi fazowej Al-Mo ([rys. 1](#)). Z danych zawartych w [tabelach 3 i 4](#) wynika brak jednoznacznych zależności pomiędzy stężeniem Mo w siluminie

We can see an additional thermal effect on the curves, marked as  $\text{PkA}'$ , occurring already before the thermal effect  $\text{A'AB}$  coming from the crystallization of phase  $\alpha$ . The effect  $\text{PkA}'$  occurring in the temperature range from  $630^{\circ}\text{C}$  to  $594^{\circ}\text{C}$  is probably caused by the peritectic crystallization of the intermetallic phases containing Mo. [Tables 3 and 4](#) show the values of temperature “t” and the cooling rates “dt/dt” of the examined silumins. From the presented data we can infer an increase of the temperature at the beginning of crystallization (point Pk) of the examined silumin, taking place together with an increase of the Mo content. The increase of the liquidus temperature of the aluminium alloys caused by molybdenum is in accordance with the phase equilibrium system Al-Mo ([Fig. 1](#)). From the data included in [Tables 3 and 4](#) we can infer the lack of clear rela-

a wartościami temperatury w pozostałych punktach oraz wartościami szybkości stygnięcia.

tions between the Mo concentration in the silumin and the temperature values in the remaining points or the cooling rate values.

Tabela 3. Zestawienie wartości temperatury „t” w punktach charakterystycznych „czystego” siluminu 226 oraz z dodatkiem 0,1–0,5% wag. Mo

Table 3. Compilation of the temperature “t” values in characteristic points of ‘pure’ silumin 226 and silumin with 0.1–0.5 wt. % Mo addition

Stężenie Mo, % wag. / Mo concentration, wt. %	Temperatura t, °C / Temperature t, °C							
	Pk	A'	A	B	D	F	G	H
0,0	586	–	586	573	568	510	494	466
0,1	589	–	587	574	571	509	493	467
0,2	592	–	588	577	571	515	496	472
0,3	594	–	591	578	574	517	497	481
0,4	598	–	592	582	575	520	499	480
0,5	630	594	591	575	572	521	497	478

Tabela 4. Zestawienie wartości szybkości stygnięcia „dt/dr” w punktach charakterystycznych „czystego” siluminu 226 oraz z dodatkiem 0,1–0,5% wag. Mo

Table 4. Compilation of cooling rate “dt/dr” values in characteristic points of ‘pure’ silumin 226 and silumin with 0.1–0.5 wt. % Mo addition

Stężenie Mo, % wag. / Mo concentration, wt. %	dt/dr, °C/s							
	Pk	A'	A	B	D	F	G	H
0,0	-0,52	–	0,26	-0,32	0,09	-0,58	-0,18	-0,70
0,1	-0,54	–	0,20	-0,25	0,06	-0,55	-0,21	-0,63
0,2	-0,57	–	0,25	-0,32	0,10	-0,61	-0,31	-0,77
0,3	-0,52	–	0,19	-0,29	0,08	-0,60	-0,21	-0,68
0,4	-0,56	–	0,10	-0,29	0,09	-0,61	-0,27	-0,72
0,5	-0,73	-0,49	0,12	-0,28	0,10	-0,63	-0,37	-0,68

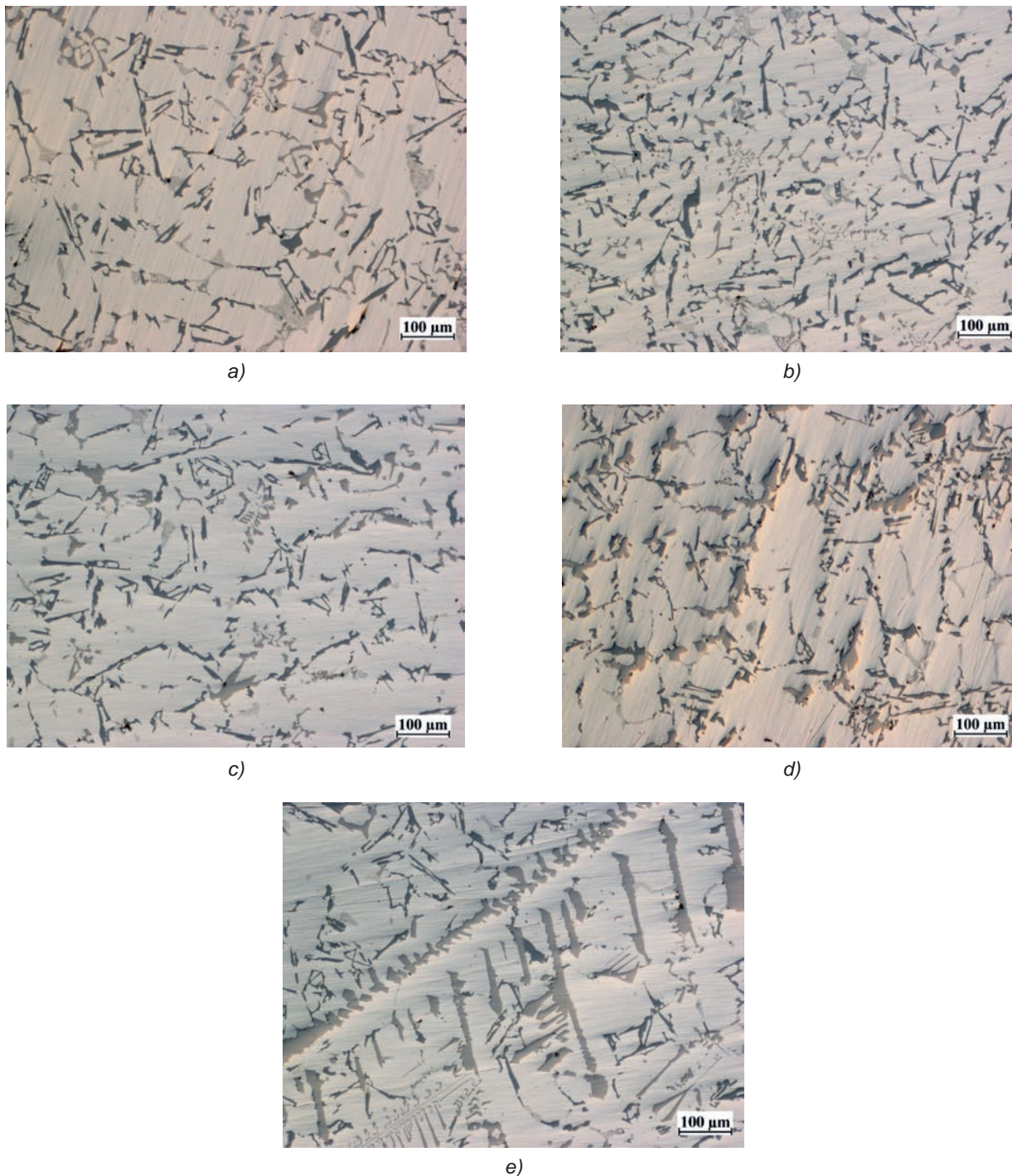
Na rysunku 6 (a–e) przedstawiono mikrostrukturę siluminów z dodatkiem Mo odlewanych do próbnika ATD.

Z przedstawionych danych wynika występowanie w siluminach z dodatkiem około 0,3; 0,4 i 0,5% wag. Mo nowej fazy (rys. 6c,d i e), która nie występowała w siluminie bazowym 226 (rys. 4) oraz siluminach zawierających około 0,1% i 0,2% Mo (rys. 6a,b). Jest to prawdopodobnie perytektycznie krystalizująca faza międzymetaliczna zawierająca molibden. W siluminie zawierającym 0,3% Mo są to pojedyncze wydzielienia o rozmiarach nieprzekraczających 50 μm. W siluminie z dodatkiem około 0,4% Mo fazy te mają podobne rozmiary, lecz ich ilość jest wyraźnie większa w porównaniu z siluminem zawierającym 0,3% Mo. Największa ilość wydzielen tej fazy widoczna jest w siluminie z dodatkiem 0,5% Mo. Rozmiary tych wydzielen dochodzą do ~300 μm. Tak duże ilości tej fazy wywołały wystąpienie dodatkowego efektu cieplnego PkA' na krzywych ATD siluminu zawierającego 0,5% Mo (rys. 5). Efekt PkA' nie wystąpił na krzywych uzyskanych dla siluminu zawierającego po około 0,3% i 0,4% Mo mimo widocznych wydzielen tej fazy w mikrostrukturze (rys. 6c,d). Mogło to być spowodowane zbyt małą ilością wydzielen tej

Figure 6 (a–e) shows the microstructure of the silumins with the Mo addition cast into the DTA tester.

From the presented data we can infer the presence of a new phase in the silumins with the addition of about 0.3; 0.4 and 0.5 wt. % Mo (Fig. 6c,d and e), which was not present in the base silumin 226 (Fig. 4) or the silumins containing about 0.1% and 0.2% Mo (Fig. 6a,b). It is probably a peritectically crystallizing intermetallic phase containing molybdenum. In the silumin with 0.3% Mo, these are single precipitations of sizes not exceeding 50 μm. In the silumin with about 0.4% Mo, these phases have similar sizes, but their amount is much higher than in the case of the silumin with 0.3% Mo. The highest amount of precipitations of this phase is visible in the silumin containing 0.5% Mo. The sizes of these precipitations reach ~300 μm. Such high amounts of this phase caused the occurrence of an additional thermal effect PkA' on the DTA curves of the silumin with 0.5% Mo (Fig. 5). The PkA' effect did not occur on the curves obtained for the silumin containing about 0.3% and 0.4% Mo, despite the visible precipitations of this phase in the microstructure (Fig. 6c,d). This may have been caused by an insufficient amount of precipitations





Rys. 6 (a-e). Mikrostruktura odlewu z próbniaka ATD wykonanego z badanego siluminu z dodatkiem molibdenu w ilości: a) 0,1%, b) 0,2%, c) 0,3%, d) 0,4%, e) 0,5%:  $\alpha$ ,  $\alpha + Al_3Fe_3Si_2 + \beta$ ,  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMgMnNiMo + \beta$

Fig. 6 (a-e). Microstructure of a cast from the DTA tester made from the examined silumin with the molybdenum addition in the amount of: a) 0.1%, b) 0.2%, c) 0.3%, d) 0.4%, e) 0.5%:  $\alpha$ ,  $\alpha + Al_3Fe_3Si_2 + \beta$ ,  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMgMnNiMo + \beta$

fazy, co za tym idzie za małą ilością ciepła wydzielonego podczas jej krystalizacji do wystąpienia efektu PkA' na krzywych.

Mikrostruktury siluminu bazowego 226 oraz siluminów zawierających molibden uzyskane w odlewach ciśnieniowych przedstawiono odpowiednio na [rysunkach 7 i 8 \(a-e\)](#).

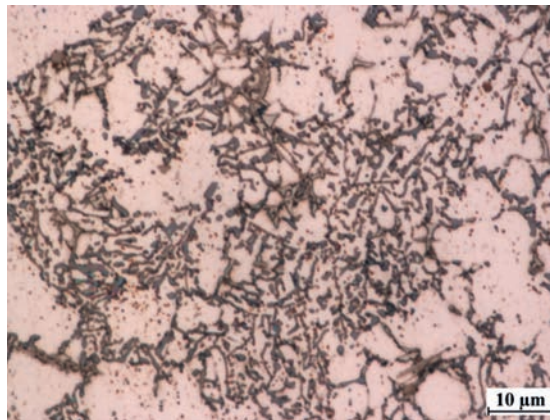
of this phase, and thus the insufficient amount of heat released during its crystallization, for the occurrence of the PkA' effect on the curves.

The microstructures of the base silumin 226 and the silumins containing molybdenum obtained in the pressure casts are presented in [Figures 7 and 8 \(a-e\)](#).



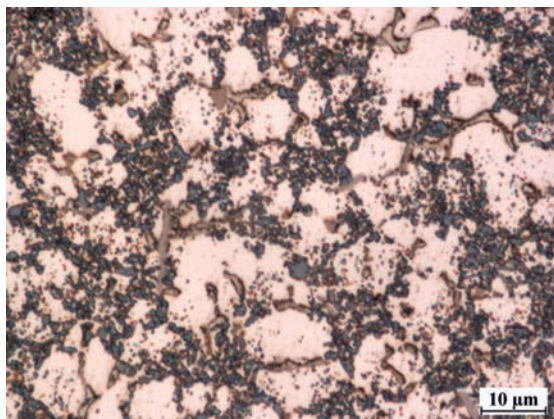
Mikrostruktura siluminów odlewanych ciśnieniowo pod względem rodzaju faz nie różni się od siluminów odlewanych do próbnika ATD. Różnica sprowadza się do wielkości wydzieli poszczególnych faz oraz ilości wydzieli faz międzymetalicznych. Ze względu na dużą intensywność przebiegu procesu krystalizacji w formie ciśnieniowej następuje znaczące rozdrobnienie mikrostruktury siluminu w stosunku do uzyskanej w odlewach wykonywanych w próbniku ATD. Ma prawdopodobnie miejsce również przesylenie roztworu stałego  $\alpha$  dodatkami stopowymi, co powoduje występowanie mniejszej ilości wydzieli faz międzymetalicznych w mikrostrukturze odlewów ciśnieniowych. Dodatkowe fazy wywołane wprowadzeniem do siluminu molibdenu występują w jego mikrostrukturze niezależnie od badanego stężenia tego pierwiastka. W siluminie zawierającym od 0,1% do 0,3% Mo maksymalne rozmiary tych faz nie przekraczają 5  $\mu\text{m}$ . W siluminach zawierających około 0,4% i 0,5% Mo ich rozmiary przekraczają 10  $\mu\text{m}$ . Oprócz stosunkowo dużych rozmiarów fazy te w siluminach z dodatkiem 0,4% i 0,5% Mo posiadają morfologię zbliżoną do ścianowej.

The microstructure of the pressure cast silumins, in respect of the phases, does not differ from the one of the silumins cast into the DTA tester. The difference is in the size of precipitations of the particular phases and the amount of precipitations of intermetallic phases. Due to the high intensity of the crystallization process in the pressure mould, significant refinement of the silumin microstructure takes place, as compared to the one obtained in the casts made in the DTA tester. It is also probable that oversaturation of the solid solution  $\alpha$  with the alloy additions takes place, which causes the presence of a lower amount of intermetallic phase precipitations in the microstructure of the pressure casts. Additional phases, caused by the introduction of molybdenum into the silumin, are present in its microstructure independently of the examined concentration of this element. In the silumin containing from 0.1% to 0.3% Mo, the maximal sizes of these phases do not exceed 5  $\mu\text{m}$ . In the silumins with about 0.4% and 0.5% Mo, their sizes exceed 10  $\mu\text{m}$ . Besides their relatively large sizes, in the silumins with 0.4% and 0.5% Mo, these phases have a morphology close to a faceted morphology.

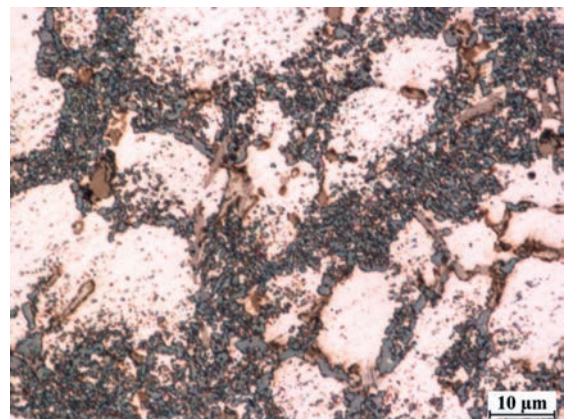


Rys. 7. Mikrostruktura siluminu 226 uzyskana w odlewie ciśnieniowym:  $\alpha$ ,  $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$ ,  $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$

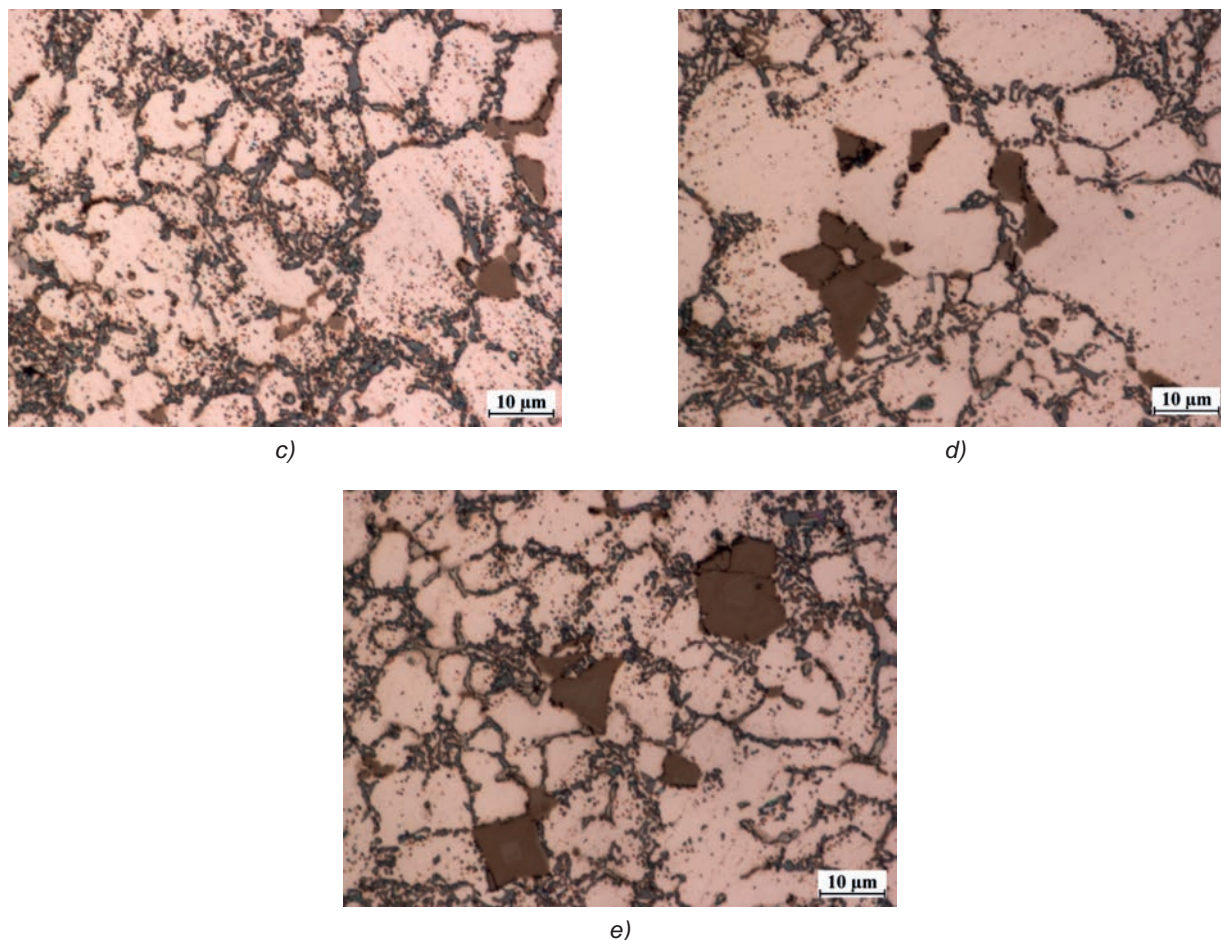
Fig. 7. Microstructure of silumin 226 obtained in a pressure cast:  $\alpha$ ,  $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$ ,  $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$



a)



b)



Rys. 8 (a–e). Mikrostruktura odlewu ciśnieniowego wykonanego z siluminu 226 z dodatkiem molibdenu w ilości: a) 0,1%; b) 0,2%; c) 0,3%; d) 0,4% i e) 0,5%:  $\alpha$ ,  $\alpha + Al_9Fe_3Si_2 + \beta$ ,  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMgMnNiMo + \beta$

Fig. 8 (a–e). Microstructure of the pressure cast made of silumin 226 with a molybdenum addition in the amount of: a) 0.1%; b) 0.2%; c) 0.3%; d) 0.4% and e) 0.5%:  $\alpha$ ,  $\alpha + Al_9Fe_3Si_2 + \beta$ ,  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMgMnNiMo + \beta$

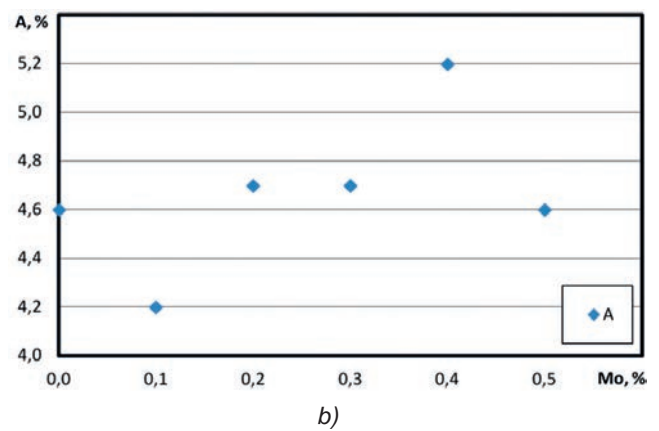
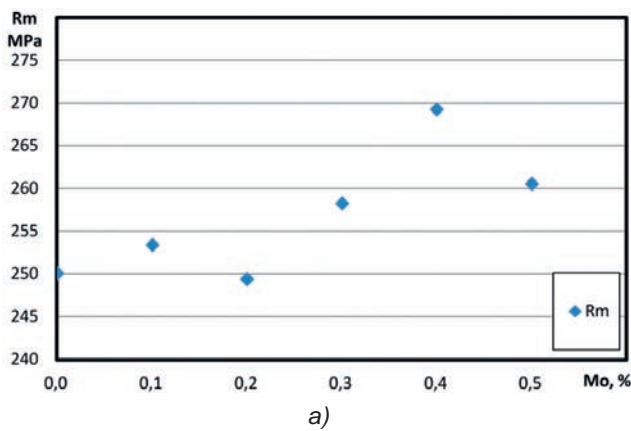
Podstawowe właściwości mechaniczne badanych siluminów przedstawiono w tabeli 5. Z przedstawionych w niej danych wynika możliwość uzyskania wyższych wartości wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  i wydłużenia względnego  $A$  w siluminie zawierającym Mo w stosunku do siluminu bazowego 226. Wpływ zawartości Mo w siluminie na uzyskane wartości  $R_m$  i  $A$  przedstawiono na rysunku 9 (a,b). Z danych zawartych na tym rysunku wynika, że najwyższe wartości  $R_m = 269$  MPa oraz  $A = 5,2\%$  uzyskano dla dodatku 0,4% Mo, co daje wzrost  $R_m$  o 7,6% oraz  $A$  o 13,8% w ujęciu względnym. Uzyskanie najwyższych wartości  $R_m$  i  $A$  przy stężeniu 0,4% Mo mogło być spowodowane stosunkowo szybko zachodzącym procesem krystalizacji siluminu w formie ciśnieniowej, co w konsekwencji mogło doprowadzić do przesylenia tym pierwiastkiem fazy  $\alpha$  i umocnienia jej.

The basic mechanical properties of the examined silumins are shown in Table 5. From the presented data we can infer the possibility to obtain higher values of tensile strength  $R_m$  and unit elongation  $A$  in the silumin containing Mo as compared to the base silumin 226. The effect of the Mo content in the silumin on the obtained values of  $R_m$  and  $A$  is presented in Figure 9 (a,b). From the data included in the figure we can infer that the highest values, i.e.  $R_m = 269$  MPa and  $A = 5.2\%$ , were obtained with the addition of about 0.4% Mo, which gives an increase of  $R_m$  by 7.6% and of  $A$  by 13.8%, in relative terms. Obtaining the highest values of  $R_m$  and  $A$  with the concentration of 0.4% Mo may have been caused by the relatively rapid process of silumin crystallization in the pressure mould, which in consequence, could have led to oversaturation of phase  $\alpha$  by this element as well as its reinforcement.



Tabela 5. Właściwości mechaniczne siluminu 226 bez i z dodatkiem Mo wraz z odchyleniem standardowym  $\sigma$   
 Table 5. Mechanical properties of silumin 226 with and without Mo addition and their standard deviation  $\sigma$

Dodatek Mo, % wag. / Mo addition, wt. %	Właściwości mechaniczne / Mechanical properties							
	$R_m$ , MPa	$\sigma$	$R_{p0,2}$ , MPa	$\sigma$	A, %	$\sigma$	HB	$\sigma$
0,0	250	16,6	147	8,9	4,6	0,6	122	1,3
0,1	253	9,4	103	0,9	4,2	0,6	110	0,5
0,2	249	3,8	92	6,9	4,7	0,3	113	1,0
0,3	258	17,5	104	3,1	4,7	1,0	112	0,5
0,4	269	15,3	110	2,9	5,2	0,5	112	0,5
0,5	261	15,6	111	4,4	4,6	0,6	109	4,1



Rys. 9 (a,b). Wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  (a) oraz wydłużenie względne A (b) siluminu 226 bez i z dodatkiem Mo  
 Fig. 9 (a,b). Tensile strength  $R_m$  (a) and unit elongation A (b) of silumin 226 with and without Mo addition

#### 4. Wnioski

Z danych zawartych w pracy wynikają następujące wnioski:

1. Na krzywych ATD siluminu o stężeniu do 0,4% Mo występują trzy efekty cieplne pochodzące od krystalizacji kolejno: fazy  $\alpha$ (Al) oraz eutektyk potrójnej i poczwórnej.
2. Na krzywych ATD siluminu z dodatkiem 0,5% Mo występuje dodatkowy efekt cieplny PkA' pochodzący prawdopodobnie od krystalizacji fazy zawierającej molibden.
3. W mikrostrukturze siluminów o określonej ilości dodatku Mo zarówno w odlewach wykonanych w próbniku ATD, jak i ciśnieniowych krystalizują fazy o morfologii zbliżonej do ścianowej, które nie występowały w siluminie bazowym,

#### 4. Conclusions

We can draw the following conclusions from the data included in this study:

1. On the DTA curves of the silumin with the concentration of up to 0.4% Mo, three thermal effects are present, originating from the successive crystallizations of phase  $\alpha$ (Al) as well as ternary and quaternary eutectic.
2. On the DTA curves of the silumin with the addition of 0.5% Mo, an additional thermal effect occurs, PkA', which probably originates from the crystallization of the phase containing molybdenum,
3. In the microstructures of the silumins with some specific amounts of the Mo addition, both in the casts made in the DTA tester and the pressure casts, we observe crystallization of phases with the morphology close to a faceted morphology, which did not occur in the base silumin,



4. Najwyższe wartości  $R_m = 269$  MPa oraz  $A = 5,2\%$  uzyskano dla dodatku  $0,4\%$  Mo, natomiast największą granicę plastyczności  $R_{p0,2} = 147$  MPa i twardość 122 HB posiada silumin bez dodatku Mo.
4. The highest values, i.e.  $R_m = 269$  MPa and  $A = 5.2\%$ , were obtained for the  $0.4\%$  Mo addition, while the highest unit elongation  $R_{p0.2} = 147$  MPa and hardness 122 HB were exhibited by the silumin without the Mo addition.

## Podziękowania

Badania prowadzono w ramach projektu „Opracowanie nowych, wysokojakościowych gatunków stopów do odlewania pod ciśnieniem” realizowanego w latach 2013–2015, współfinansowanego z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka zgodnie z umową nr UDA-POIG.01.04.00-10-079/12.

## Acknowledgements

The studies were conducted within the project “Development of new high-quality types of alloys for pressure casting”, realized in 2013–2015, co-financed by the European Regional Development Fund within the Innovative Economy Operation Program, according to the contract no. UDA-POIG.01.04.00-10-079/12.

## Literatura/References

1. Okamoto H. 2010. „Al-Mo (Aluminum-Molybdenum)”. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 31 (5) : 492–493.
2. Pietrowski S. 2001. *Siluminy*. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.
3. Piątkowski J., B. Gajdzik. 2013. „Testing phase changes in Al-Si cast alloys with application of thermal analysis and differential calorimetric analysis”. *Metalurgija* 52 (4) : 469–472.
4. Pezda J. 2014. „The effect of the T6 heat treatment on hardness and microstructure of the EN AC- $AlSi_{12}CuNiMg$  alloy”. *Metalurgija* 53 (1) : 63–66.
5. Pezda J. 2015. „Effect of the T6 heat treatment on change of mechanical properties of the  $AlSi_{12}CuNiMg$  alloy modified with strontium”. *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (2) : 627–632.
6. Pietrowski S., B. Pisarek, R. Władysiak, G. Gumienny, T. Szymczak. 2009. TDA curves of metals alloys and the control of their quality. W *Postępy teorii i praktyki odlewniczej*, red. J. Szajnar, 345–377. Katowice – Gliwice: PAN.
7. Pisarek B.P. 2013. „Model of Cu-Al-Fe-Ni Bronze Crystallization”. *Archives of Foundry Engineering* 13 (3) : 72–79.
8. Rapiejko C., B. Pisarek, E. Czekaj, T. Pacyniak. 2014. „Analysis of the Crystallization of AZ91 Alloy by Thermal and Derivative Analysis Method Intensively Cooled in Ceramic Shell”. *Archives of Foundry Engineering* 14 (1) : 97–102.
9. Kacprzyk B., T. Szymczak, G. Gumienny, L. Klimek. 2013. „Effect of the Remelting on Transformations in Co-Cr-Mo Prosthetics Alloy”. *Archives of Foundry Engineering* 13 (3) : 47–50.
10. Szymczak T., G. Gumienny, T. Pacyniak. 2015. „Wpływ wolframu na proces krystalizacji, mikrostrukturę i właściwości siluminu 226”. *Prace Instytutu Odlewnictwa* 55 (3) : 3–14.
11. Pietrowski S., T. Szymczak. 2009. „Silumins alloy crystallization”. *Archives of Foundry Engineering* 9 (3) : 143–158.