

**Wpływ wanadu na proces krystalizacji, mikrostrukturę i właściwości siluminu
EN AC-46000**

**Effect of vanadium on the crystallization process, microstructure and properties of
Al-Si alloy EN AC-46000**

Tomasz Szymczak¹, Grzegorz Gumienny¹, Tadeusz Pacyniak¹

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

¹ 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: 04.04.2017. Accepted in revised form: 30.09.2017.

© 2017 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iol.2017.17

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań siluminu z dodatkiem wanadu przeznaczonego do odlewania pod ciśnieniem. Jako stop wyjściowy zastosowano silumin podeutektyczny gatunku EN AC-46000. Do siluminu wyjściowego wprowadzano zaprawę AIV10 w ilości pozwalającej na uzyskanie zawartości wanadu w kolejno wytapianych siluminach po około 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5% wag. Badaniom poddano zarówno silumin wyjściowy, jak i siluminy zawierające wanad. Badania obejmowały analizę termiczną i deriwacyjną (ATD) procesu krystalizacji, analizę metalograficzną mikrostruktury odlewów wykonanych w próbniku ATD i ciśnieniowych oraz określenie podstawowych właściwości mechanicznych siluminu odlewanych ciśnieniowo. Badania ATD wykazały wzrost temperatury początku krystalizacji siluminu oraz brak dodatkowych efektów cieplnych. Badania metalograficzne wykazały zmniejszenie średniej wielkości faz w mikrostrukturze stopu odlewanych do próbniaka ATD. W siluminach zawierających 0,3; 0,4 i 0,5% wag. V zarówno płytkowe wydzielania krzemu eutektycznego, jak i faz międzymetalicznych pochodzących z eutektyk charakteryzują się znacząco mniejszymi maksymalnymi wymiarami w porównaniu z siluminami o mniejszej zawartości V. W mikrostrukturze siluminów odlewanych pod ciśnieniem, które zawierają wanad powstają „nowe” fazy niewystępujące w siluminach niezawierających tego pierwiastka. Są to najprawdopodobniej fazy międzymetaliczne zawierające wanad. Wielkość wydzieleni tych faz rośnie wraz ze zwiększeniem zawartości wanadu w siluminie. Przeprowadzone

Abstract

The paper presents the results of the study of Al-Si alloys with a vanadium addition used in pressure casting. The hypoeutectic Al-Si alloy grade EN AC-46000 was applied as the initial alloy. The master alloy AIV10 was introduced into the initial alloy in the amount making it possible to obtain the vanadium content in the consecutively melted Al-Si alloys of about 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 and 0.5 wt. %. The tests were performed on both the initial Al-Si alloy and alloys containing vanadium. The investigations included a thermal and derivative (DTA) analysis of the crystallization process, a metallographic analysis of the microstructure of casts prepared in DTA tester and pressure casts, as well as the determination of the basic mechanical properties of the pressure cast Al-Si alloy. The DTA tests showed an increase in the temperature at the beginning of the Al-Si alloy crystallization and no additional thermal effects. The metallographic examinations demonstrated a decrease of the average phase size in the microstructure of the alloy cast in the DTA tester. In the Al-Si alloys containing 0.3; 0.4 and 0.5 wt. % V, both the lamellar precipitates of eutectic silicon and of the intermetallic phases originating in the eutectics were characterized by significantly lower maximal dimensions, compared to the Al-Si alloys with lower V contents. In the microstructure of the pressure cast Al-Si alloys, which contain vanadium, “new” phases may form, which did not occur in the Al-Si alloys without V. These are probably intermetallic phases containing vanadium. The size of these precipitates increases with the increase of the vanadium content in the Al-Si alloy. The performed tests of

badania podstawowych właściwości mechanicznych siluminów odlewanych pod ciśnieniem wykazały możliwość uzyskania większych wartości wytrzymałości na rozciąganie R_m , umownej granicy plastyczności $R_{p0.2}$ oraz twardości HB siluminów zawierających wanad w porównaniu z siluminami bez tego pierwiastka. Największe wartości: $R_m = 248$ MPa uzyskano w siluminie zawierającym około 0,3% wanadu; $R_{p0.2} = 113$ MPa przy zawartości 0,1 i 0,2% oraz HB = 116 dla dodatku V około 0,2% wag. Względem siluminu bez dodatku V uzyskane wartości powodują podwyższenie R_m o 26%; $R_{p0.2}$ o 12% oraz HB o 7%.

Słowa kluczowe: silumin, wanad, mikrostruktura, właściwości mechaniczne, odlewanie ciśnieniowe

the basic mechanical properties of the pressure cast Al-Si alloys showed the possibility of obtaining higher values of tensile strength R_m , proof stress $R_{p0.2}$ and hardness HB of the Al-Si alloys containing vanadium, compared to the Al-Si alloys without this element. The highest values: $R_m = 248$ MPa were obtained in the Al-Si alloy containing about 0.3% vanadium; $R_{p0.2} = 113$ MPa – with the content of 0.1, and 0.2% and HB = 116 for the V addition of about 0.2 wt. %. As regards the Al-Si alloy without a vanadium addition, the obtained values caused an increase of R_m by 26%; $R_{p0.2}$ by 12% and HB by 7%.

Key words: Al-Si alloy, vanadium, microstructure, mechanical properties, pressure die casting

1. Wstęp

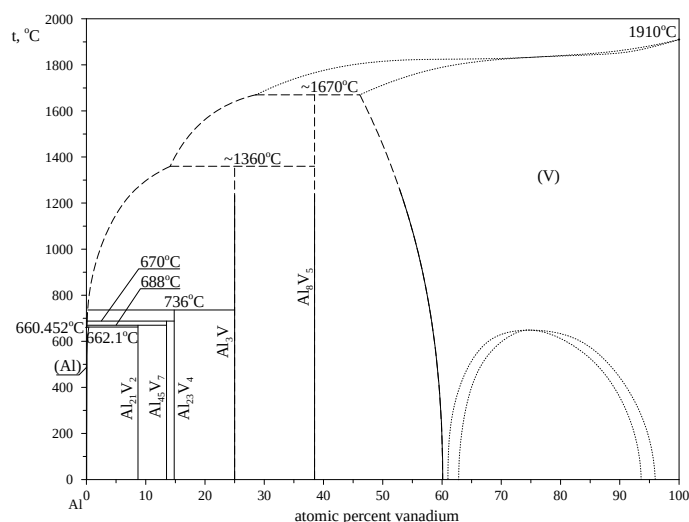
Siluminy są to najpowszechniej stosowane w świecie stopy aluminium. Ich szerokie stosowanie w przemyśle wynika zarówno ze stosunkowo wysokiej żarowytrzymałości (przemysł motoryzacyjny), niskiej gęstości (przemysł lotniczy), jak i odporności na korozję (przemysł okrętowy). Właściwości wytrzymałościowe siluminów polepsza się często poprzez rozdrobnienie ziaren (dodatki B lub Ti + B) oraz modyfikację ciekłego stopu (dodatek Sr), jak i obróbki cieplnej (utwardzanie wydzieleniowe). Niewiele jest danych literaturowych dotyczących możliwości wzrostu właściwości mechanicznych siluminów w wyniku wprowadzenia dodatków wysokotopliwych (np. wolframu, wanadu czy molibdenu). Idea rozszerzenia wiedzy w tym zakresie przyświecała autorom w czasie realizacji niniejszej pracy.

Rysunek 1 przedstawia układ równowagi fazowej Al-V [1]. Występuje na nim 6 przemian perytektycznych, w wyniku których powstają fazy o parametrach krystalograficznych przedstawionych w tabeli 1.

1. Introduction

Al-Si alloys are the most commonly applied aluminum alloys in the world. Their extensive application in the industry results from their relatively high creep resistance (automotive industry), low density (aircraft industry), as well as corrosion resistance (shipbuilding industry). The mechanical properties of Al-Si alloys can be improved by chemical grain refinement (B or Ti + B additions) and modification (Sr addition), as well as heat treatment (precipitation hardening). There is little literature data on the possibilities of improving the mechanical properties of Al-Si alloys with the introduction of high-melting additions (e.g. tungsten, vanadium or molybdenum). The idea of expanding knowledge in this area was the guideline during the implementation of this study.

Figure 1 shows the phase equilibrium system of Al-V [1]. One can see 6 peritectic transformations, the result of which is the formation of phases with crystallographic parameters, presented in Table 1.



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

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

Tabela 1. Rodzaje faz w układzie Al-V i ich parametry krystalograficzne [1]

Table 1. Types of phases in the Al-V system and their crystallographic parameters [1]

Faza/Phase	Stężenie V, % at. / V concentration, at. %	Symbol Pearsona / Pearson symbol	Grupa przestrzenna / Space group
(Al)	0 do 0,3 / 0 to 0.3	cF4	$Fm\bar{3}m$
Al ₂₁ V ₂	~8,7–9,1	mC104	C2/m
Al ₄₅ V ₇	~13,5	mP48	P2
Al ₂₃ V ₄	~14,8	mP180	P2/m
Al ₃ V	~25	aP30	$P\bar{1}$
Al ₈ V ₅	39,5	cI52	$I\bar{4}3m$
(V)	~46–100	cI2	...
AlV ₃	~75	cP8	$R\bar{3}m$
βAlV ₃	~75	h**	...
αAlV ₃	~75	t**	...

Rozpuszczalność wanadu w aluminium jest znikoma i wynosi maksymalnie 0,6% wag. (~0,3% at.). Rozpuszczalność ta występuje w temperaturze 662,1°C i maleje do zera wraz ze zmniejszeniem się temperatury. Maksymalna rozpuszczalność aluminium w wanadzie wynosi 54% at. w temperaturze około 1670°C. Z danych przedstawionych na rysunku 1 wynika, że nawet nieznaczny dodatek wanadu istotnie podnosi temperaturę krystalizacji stopu AlV.

W związku z minimalną rozpuszczalnością wanadu w aluminium w stanie stałym w siluminach zawierających dodatek tego pierwiastka powstają wydzielienia faz międzymetalicznych (tab. 1). Fazy te charakteryzują się dużą twardością i powinny istotnie zwiększać kruchość stopu. Ze względu na brak rozpuszczalności wanadu w krzemie liczne fazy międzymetaliczne występują również w układzie równowagi fazowej Si-V [2]. Interesujące badania z zakresu krystalizacji faz w układzie potrójnym Al-Si-V przedstawiono w pracy [3]. Z danych przedstawionych powyżej wynika, że siluminy z dodatkiem wanadu krystalizujące w sposób zbliżony do równowagowego narażone są na zmniejszenie plastyczności w wyniku krystalizacji faz międzymetalicznych. Ma to miejsce w formach piaskowych i ceramicznych. Znaczne zwiększenie intensywności odprowadzania ciepła z odlewu może doprowadzić do przesycenia roztworów stałych siluminu, a w szczególności fazy α(Al), wanadem, co w konsekwencji może doprowadzić do polepszenia właściwości stopu. Duża intensywność odprowadzania ciepła występuje w odlawach krystalizujących w formach ciśnieniowych. Jest to spowodowane dużą masowością stalowej formy ciśnieniowej oraz stosunkowo niewielką średnią grubością ścianki odlewu ciśnieniowego. W związku z powyższym celem pracy było zbadanie możliwości podwyższenia właściwości mechanicznych siluminu do odlawania pod ciśnieniem w wyniku wprowadzenia wanadu.

The solubility of vanadium in aluminum is low, with its maximum of 0.6 wt. % (~0.3 at. %). This solubility is at 662.1°C and it decreases to zero with a decrease of temperature. The maximal solubility of aluminum in vanadium equals 54 at. % with a temperature of about 1670°C. The data shown in Figure 1 suggest that even a small addition of vanadium significantly raises the crystallization temperature of the AlV alloy.

Due to the low solubility of vanadium in aluminum in the solid state, V-containing precipitates may form in Al-Si alloys containing this element (Tab. 1). These phases are characterized by high hardness and should significantly increase the alloy's brittleness. Due to the lack of solubility of vanadium in silicon, numerous intermetallic phases are present also in the phase equilibrium system of Si-V [2]. Interesting research in the scope of phase crystallization in the ternary Al-Si-V system is presented in the study [3]. It can be inferred from the data given above that Al-Si alloys with a vanadium addition which crystallize in a manner close to equilibrium are exposed to a reduction of their plasticity as a result of the crystallization of the intermetallic phases. This takes place in sand and ceramic moulds. A significant increase of the intensity of heat removal from the cast can lead to oversaturation of solid solutions, especially the α(Al) phase, by vanadium, which, in consequence, can result in improvement of the alloy's properties. High heat removal intensity is present in casts crystallizing in pressure moulds. This is caused by the high massiveness of the steel pressure mould and the relatively low average thickness of the pressure cast's wall. In light of the above, the aim of the study was to examine the possibility of improving the mechanical properties of Al-Si alloys used in high pressure die casting by the vanadium addition.

2. Metodyka badań

W charakterze stopu wyjściowego do badań zastosowano silumin podeutektyczny przeznaczony do odlewania pod ciśnieniem o składzie zbliżonym do stopu EN AC-46000. Skład chemiczny użytego do badań siluminu wyjściowego przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład chemiczny siluminu wyjściowego

Table 2. Chemical composition of initial Al-Si alloy

Skład chemiczny, % wag. / Chemical composition, wt. %									
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
9,32	0,81	2,17	0,27	0,24	0,04	0,06	0,90	0,05	reszta/ residue

Do siluminu wyjściowego wprowadzono wanad w ilości około 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5%. Wanad wprowadzano w postaci zaprawy AIV10. Silumin wyjściowy topiono w piecu sztywym ogrzewanym gazowo o pojemności 1,5 tony. W piecu tym silumin rafinowano rafinatorem stałym Ecosal Al 113.S. Następnie silumin zlewano do kadzi rozlewczej, w której był odzuszany i transportowany do pieca podgrzewczego. W piecu podgrzewczym do siluminu dodawano zaprawę AIV10. Zarówno z siluminu wyjściowego, jak i siluminów zawierających wanad, wykonano odlewy ciśnieniowe pokrywy obudowy rolet. Odlew ten charakteryzował się grubością ścianki $g \approx 2$ mm. Do wykonania odlewów ciśnieniowych wykorzystano maszynę ciśnieniową zimnokomorową z poziomą komorą tłoczenia IDRA 700S. Proces przygotowania ciekłego siluminu, jak również wytwarzania odlewów ciśnieniowych realizowano w Przedsiębiorstwie Innowacyjno-Wdrożeniowym Wifama-Prexer sp. z o.o. Wszystkie badane stopy poddano analizie termicznej i derywacyjnej (ATD). Jest to uniwersalna metoda badania procesu krystalizacji stopów metali. Teoretyczne podstawy analizy ATD oraz przykłady jej zastosowania do badania siluminów przedstawiono w pracach [4–8]. W celu rejestracji krzywych ATD zastosowano próbnik ATD10-PŁ oraz termoelement typu S. Próbnik wykonano z masy skorupowej, a jego wymiary przedstawiono w pracy [9]. Z wykonanych odlewów ciśnieniowych wycięto próbki do próby statycznego rozciągania. Były to próbki płaskie o przekroju prostokątnym 2 mm × 10 mm. Dla każdego badanego składu chemicznego siluminu, z pojedynczych odlewów, pobrano po trzy próbki płaskie. W próbie rozciągania określono wytrzymałość na rozciąganie R_m , umowną granicę plastyczności $R_{p0,2}$ oraz wydłużenie względne A . Próby rozciągania dokonano na maszynie wytrzymałościowej Instron 3382 z zastosowaniem szybkości rozciągania 1 mm/min. Twardość badanych siluminów odlewanych pod ciśnieniem określono metodą Brinella. W tym celu użyto twardościomierza uniwersalnego HPO-2400 z zastosowaniem średnicy kulki $d = 2,5$ mm, obciążenia 613 N, czasu statycznego wytrzymania obciążenia 30 s.

2. Test methodology

In the character of the initial test alloy, hypoeutectic Al-Si alloy assigned for pressure casting of the composition close to that of the EN AC-46000 alloy was applied. The chemical composition of the test Al-Si alloy is presented in Table 2.

Vanadium in the amount of about 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 and 0.5% was introduced into the initial Al-Si alloy. The vanadium was introduced in the form of master alloy AIV10. The initial alloy was melted in a gas heated shaft furnace with the capacity of 1.5 tones. In the furnace, the Al-Si alloy was refined with the solid refiner Ecosal Al 113.S. Next, the Al-Si alloy was cast into the pig casting ladle, where it was deslagged and transported to the heating furnace. In the heating furnace, the AIV10 master alloy was added to the Al-Si alloy. Both the initial Al-Si alloy and the alloys containing vanadium were used to make pressure casts of a roller blind casing lid. The cast was characterized by a wall thickness $g \approx 2$ mm. For the preparation of the pressure casts, a cold-chamber pressure machine with a horizontal feed chamber IDRA 700S was applied. The process of preparing the liquid Al-Si alloy as well as preparing the pressure casts was realized at the Przedsiębiorstwo Innowacyjno-Wdrożeniowym Wifama-Prexer sp. z o.o. All the examined alloys were subjected to thermal and derivative analysis (DTA). This is a universal method of investigating the crystallization of metal alloys. The theoretical bases for the DTA analysis as well as examples of its application for the Al-Si alloy investigations were presented in the studies [4–8]. For the recording of the DTA curves, the DTA10-TUL tester was used, as well as a thermocouple of the S type. The tester was made of shell mass and its dimensions were presented in the study [9]. Static tension test samples were cut out of the prepared pressure casts. The samples were flat, with a rectangular section of 2 mm × 10 mm. For each examined chemical composition of the Al-Si alloy, for individual casts, three flat samples were collected. In the tensile test, the tensile strength R_m , proof stress $R_{p0,2}$ and relative elongation A were determined. The tensile tests were made on the Instron 3382 tester with the applied tension rate of 1 mm/min. The hardness of the examined pressure cast Al-Si alloys was determined by means of the Brinell method. To that end, the universal HPO-2400 hardness tester was used, with the nodule diameter of $d = 2.5$ mm, the load of 613 N and the time of the static withstanding a load equaling 30 s.

Badania mikrostruktury siluminów przeprowadzono na mikroskopie optycznym Eclipse MA200 firmy Nikon. Badano zarówno próbki pobrane z odlewów wykonanych w próbniku ATD, jak i ciśnieniowo. Badania mikrostruktury odlewów wykonanych w próbniku ATD przeprowadzono z zastosowaniem powiększenia 100 $\times$, natomiast odlewy ciśnieniowe badano przy powiększeniu 1000 $\times$. Zgłady metalograficzne były trawione 2% wodnym roztworem kwasu HF.

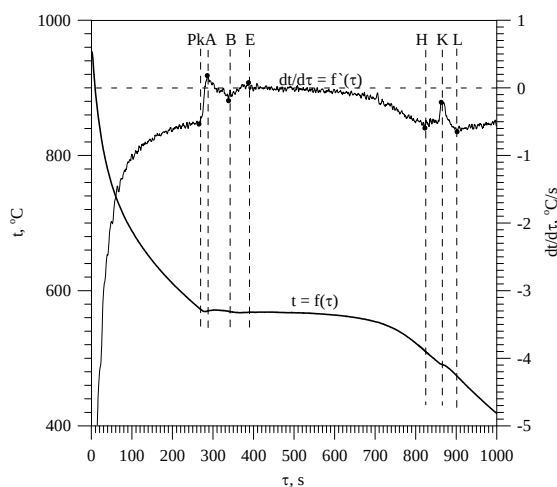
3. Wyniki badań

Na [rysunku 2](#) przedstawiono krzywe ATD siluminu EN AC-46000 bez dodatku wanadu. Na przedstawionych krzywych ATD występują trzy efekty cieplne oznaczone odpowiednio punktami PkAB; BEH i HKL. Proces krystalizacji tego siluminu przedstawiono w pracy [10]. Z danych zaprezentowanych w tej pracy wynika, że efekt PkAB spowodowany jest krystalizacją dendrytów roztworu stałego α , natomiast dwa kolejne efekty BEH i HKL wywołane zostały krystalizacją eutektyk. Były to odpowiednio eutektyki: potrójna $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$ i poczwórna $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$. Mikrostrukturę stopu EN AC-46000 przedstawiono na [rysunku 3](#). Interpretacja zaznaczonych na wykresie punktów charakterystycznych jest więc następująca: punkt Pk stanowi początek krystalizacji roztworu stałego $\alpha(\text{Al})$ i jednocześnie całego stopu, punkt B oznacza koniec krystalizacji roztworu stałego $\alpha(\text{Al})$ oraz początek eutektyki potrójnej, punkt H oznacza zakończenie krystalizacji tej eutektyki oraz początek krystalizacji eutektyki poczwórnej, a w punkcie L następuje zakończenie krystalizacji tej eutektyki i całego stopu. Punkty A, E i K są to punkty najintensywniejszego wydzielania się ciepła krystalizacji kolejno fazy $\alpha(\text{Al})$ oraz eutektyk potrójnej i poczwórnej.

The tests of the microstructure were performed on the optical microscope Eclipse MA200 by Nikon. The tests included both samples collected from the casts made in the DTA tester and pressure casts. The microstructure tests of the casts made in the DTA tester were conducted with the applied magnification of 100 $\times$, whereas the pressure casts – with the magnification of 1000 $\times$. The microsections were etched in 2% water solution of HF acid.

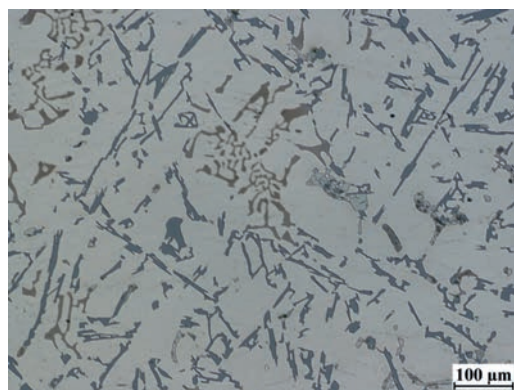
3. Test results

[Figure 2](#) shows the DTA curves of Al-Si alloy EN AC-46000 without a vanadium addition. The presented DTA curves show three thermal effects denoted by PkAB, BEH and HKL. The crystallization process of this Al-Si alloy was discussed in the study [10]. It can be inferred from the data presented there that the PkAB effect is caused by the crystallization of the solid solution dendrites α , whereas the two following effects, BEH and HKL, are caused by the crystallization of the eutectics, that is: ternary $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$ eutectic and quaternary $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$ eutectic. The microstructure of the EN AC-46000 alloy is shown in [Figure 3](#). And so, the interpretation of the characteristic points marked in the diagram is as follows: point Pk constitutes the beginning of the crystallization of the solid solution $\alpha(\text{Al})$ and the whole alloy at the same time, point B denotes the end of the crystallization of the solid solution $\alpha(\text{Al})$ and the beginning of the crystallization of the ternary eutectic, point H is the end of the crystallization of this eutectic and the beginning of the crystallization of the quaternary eutectic, and point L denotes the end of the crystallization of this eutectic and of the whole alloy. A, E and K are the points of the most intensive heat emission of the crystallization of phase $\alpha(\text{Al})$ and the ternary and quaternary eutectic.



Rys. 2. Krzywe ATD uzyskane dla siluminu 226 bez dodatku V

Fig. 2. DTA curves of Al-Si alloy 226 without a V addition

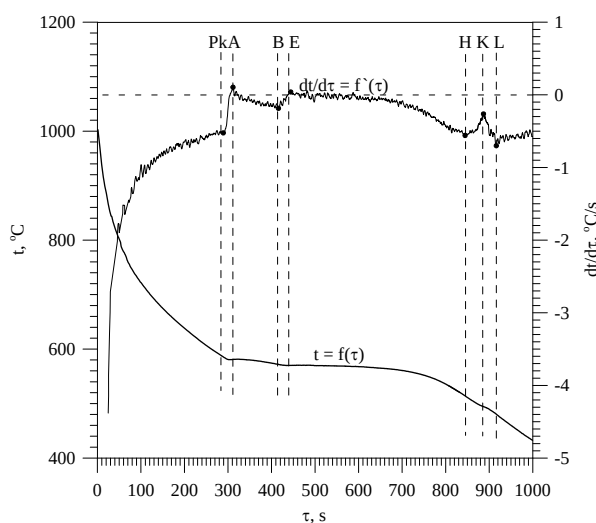


Rys. 3. Mikrostruktura siluminu EN AC-46000 uzyskana w odlewie wykonanym w próbniku ATD: α , $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$, $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$

Fig. 3. Microstructure of Al-Si alloy EN AC-46000 obtained in a cast made in the DTA tester: α , $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$, $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$

Wprowadzenie do badanego siluminu wanadu w ilości od 0,1% do 0,5% wag. nie zmieniło przebiegu krzywych ATD. Jako reprezentatywne krzywe ATD siluminu z dodatkiem wanadu na [rysunku 4](#) przedstawiono krzywe ATD siluminu zawierającego około 0,5% wag. wanadu.

The introduction of vanadium in the amount from 0.1% to 0.5 wt. % into the examined Al-Si alloy did not change the course of the DTA curves. As the representative DTA curves of the Al-Si alloy with the vanadium addition, the DTA curves of the Al-Si alloy containing about 0.5 wt. % vanadium are shown in [Figure 4](#).



Rys. 4. Krzywe ATD uzyskane dla siluminu EN AC-46000 z dodatkiem 0,5% wag. wanadu

Fig. 4. DTA curves obtained for Al-Si alloy EN AC-46000 with 0.5 wt. % vanadium addition

Na przedstawionych krzywych występują analogiczne efekty cieplne, jak miało to miejsce w przypadku krzywych uzyskanych dla siluminu niezawierającego wanadu. Brak dodatkowych efektów cieplnych na krzywych ATD siluminu z dodatkiem wanadu może świadczyć zarówno o przyłączeniu się atomów tego pierwiastka do fazy α , jak i faz międzymetalicznych istniejących w stopie.

Krzywe ATD siluminu niezawierającego oraz zawierającego wanad różnią się współrzędnymi punktów charakterystycznych. Temperaturę t oraz szybkość stygnięcia $dt/d\tau$ badanych siluminów przedstawiono w [tabelach 3 i 4](#).

The presented curves show analogical thermal effects to those in the case of the curves obtained for the Al-Si alloy without the vanadium addition. The lack of additional thermal effects on the DTA curves of the Al-Si alloys with the vanadium addition can suggest that the atoms of this element have bound with both phase α and the intermetallic phases present in the alloy.

The DTA curves of the Al-Si alloy not containing vanadium differ in the coordinates in relation to the characteristic points. The temperature t and the cooling rate $dt/d\tau$ of the examined Al-Si alloys are presented in [Tables 3 and 4](#).

Tabela 3. Zestawienie wartości temperatury t w punktach charakterystycznych „czystego” siluminu EN AC-46000 oraz z dodatkiem 0,1–0,5% wag. V

Table 3. Compilation of temperature values t in the characteristic points of “pure” Al-Si alloy EN AC-46000 and Al-Si alloy with 0.1–0.5 wt. % V addition

Stężenie V, % wag. / V concentration, wt. %	Temperatura t , °C / Temperature t , °C						
	Pk	A	B	E	H	K	L
0,0	574	570	570	568	511	491	474
0,1	575	572	571	569	507	492	470
0,2	578	573	571	570	506	492	463
0,3	579	575	572	570	515	495	473
0,4	582	579	576	573	515	500	474
0,5	583	580	572	570	517	493	475

Tabela 4. Zestawienie wartości szybkości stygnięcia $dt/d\tau$ w punktach charakterystycznych „czystego” siluminu EN AC-46000 oraz z dodatkiem 0,1–0,5% wag. V

Table 4. Compilation of cooling rate values $dt/d\tau$ in the characteristic points of “pure” Al-Si alloy EN AC-46000 Al-Si alloy and with 0.1–0.5 wt. % V addition

Stężenie V, % wag. / V concentration, wt. %	$dt/d\tau$, °C/s						
	Pk	A	B	E	H	K	L
0,0	-0,54	0,18	-0,19	0,08	-0,60	-0,20	-0,65
0,1	-0,52	0,19	-0,12	0,12	-0,58	-0,22	-0,63
0,2	-0,51	0,17	-0,14	0,06	-0,52	-0,29	-0,61
0,3	-0,51	0,15	-0,16	0,06	-0,55	-0,30	-0,66
0,4	-0,59	0,26	-0,21	0,06	-0,65	-0,36	-0,71
0,5	-0,50	0,09	-0,16	0,04	-0,53	-0,23	-0,59

Z przedstawionych w tabeli 3 danych wynika zwiększenie wartości temperatury w punktach Pk i A zachodzące wraz ze wzrostem zawartości wanadu w siluminie. Punkty Pk i A związane są z krystalizacją roztworu stałego $\alpha(\text{Al})$. W związku z tym można przyjąć, że zwiększenie zawartości V w badanym siluminie powoduje podwyższenie temperatury początku jego krystalizacji. Nie wykazano istotnego wpływu zawartości wanadu w badanym siluminie na zmiany wartości temperatury w pozostałych punktach charakterystycznych (tab. 3), jak również na zmiany szybkości stygnięcia (tab. 4). Wynika z tego, że wanad najprawdopodobniej wchodzi w skład roztworu stałego α krystalizującego z cieczy jako pierwszy (podwyższenie temperatury w punkcie Pk).

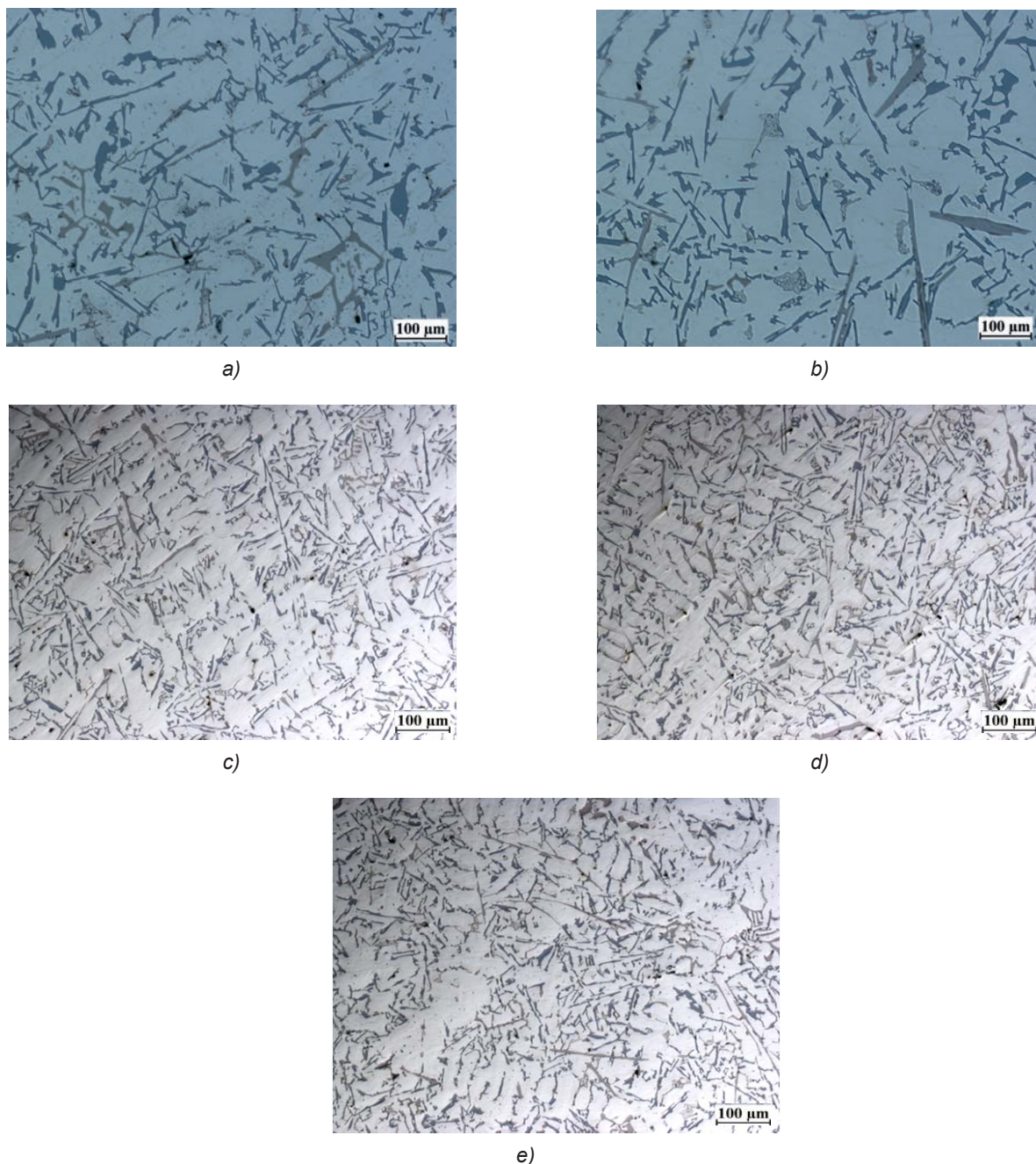
Mikrostrukturę siluminu zawierającego wanad odlewany do próbniaka ATD przedstawiono na rysunku 5(a–e). Budowę faz składowych mikrostruktury badanego siluminu określono w oparciu o przedstawione w pracach [4,11] wyniki prowadzonych w szerokim zakresie badań mikrostruktury siluminów wieloskładnikowych.

Z danych przedstawionych na rysunku 5(a–e) wynika brak w mikrostrukturze siluminu zawierającego wanad w badanym zakresie nowych faz względem mikrostruktury siluminu niezawierającego tego pierwiastka. Jest to zgodne z niewystępowaniem na krzywych ATD siluminów zawierających wanad nowych efektów cieplnych, które mogłyby wskazywać na tworzenie się nowych faz w mikrostrukturze siluminu. Można więc przyjąć, że dodatek wanadu w badanym zakresie nie wywołuje

The data presented in Table 3 suggest an increase in the temperature values in points Pk and A taking place with an increase of the vanadium content in the Al-Si alloy. Points Pk and A are connected with the crystallization of the solid solution $\alpha(\text{Al})$. And so, one can assume that increasing the V content in the examined Al-Si alloy causes an increase in temperature at the beginning of its crystallization. No significant effect of the vanadium content in the examined Al-Si alloy on the temperature values in the remaining characteristic points was observed (Tab. 3) as well as in the values of the cooling rates (Tab. 4). This suggests that vanadium is probably part of the composition of the solid solution α , which is the first to crystallize from the liquid (increased temperature in point Pk).

The microstructure of the Al-Si alloys containing vanadium cast into the DTA tester is presented in Figure 5(a–e). The construction of the component phases of the microstructure of the examined Al-Si alloy was determined based on the results of extensive research of the microstructure of multi-component Al-Si alloys presented in the studies [4,11].

It can be inferred from the data shown in Figure 5(a–e) that there are no new phases in the microstructure of the vanadium-containing Al-Si alloy in respect of the microstructure of the Al-Si alloy without this element. This is in accordance with the fact that there are no new thermal effects on the DTA curves of the vanadium-containing Al-Si alloys, which could suggest the forma-



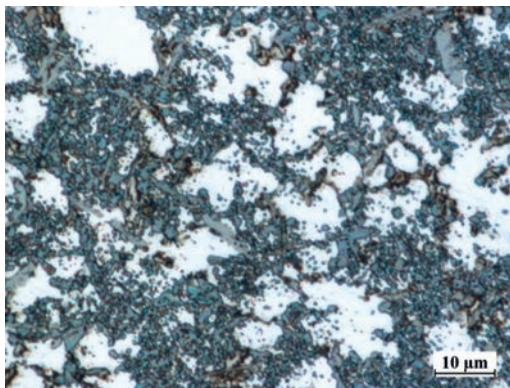
Rys. 5(a–e). Mikrostruktura odlewu z próbника ATD wykonanego z badanego siluminu z dodatkiem wanadu w ilości:
a) 0,1%, b) 0,2%, c) 0,3%, d) 0,4%, e) 0,5%: α , $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$, $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$

Fig. 5(a–e). Microstructure of the cast from the DTA tester made from the examined Al-Si alloy with the vanadium addition in the amount of: a) 0.1%, b) 0.2%, c) 0.3%, d) 0.4%, e) 0.5%: α , $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$, $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$

istotnych zmian w budowie fazowej badanego siluminu, a wanad przyłącza się do faz, które występowały w mikrostrukturze „czystego” siluminu EN AC-46000. Widoczne jest jednak wyraźne zmniejszenie wydzieleń poszczególnych składników mikrostruktury stopu przy zawartości wanadu 0,3–0,5% wag. (rys. 5(c–e)). O modyfikującym wpływie wanadu na mikrostrukturę siluminów wspomniano w pracy [12].

Na rysunku 6 przedstawiono mikrostrukturę siluminu EN AC-46000 bez dodatku wanadu uzyskaną w odlewie

tion of new phases in the alloy's microstructure. And so, it can be assumed that the vanadium addition in the range of interest does not cause significant changes in the phase structure of the examined Al-Si alloy, and vanadium binds with the phases which were present in the microstructure of the “pure” Al-Si alloy EN AC-46000. One can, however, see a clear reduction of the precipitations of particular phases with the vanadium content of 0.3–0.5 wt. % (Fig. 5(c–e)). The modifying



Rys. 6. Mikrostruktura siluminu EN AC-46000 uzyskana w odlewie ciśnieniowym: α , $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$, $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$

Fig. 6. Microstructure of Al-Si alloy EN AC-46000 obtained in a pressure cast: α , $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$, $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$

ciśnieniowym. Przedstawiona mikrostruktura różni się od mikrostruktury odlewu wykonanego w próbniku ATD wielkością wydzieliń poszczególnych faz. W siluminie odlewany pod ciśnieniem uzyskano znaczące rozdrobnienie wielkości wydzieliń faz składowych siluminu, a w szczególności roztworu $\beta(\text{Si})$ będącego składnikiem występujących w stopie eutektyk. Z przedstawionych w pracy badań mikrostruktury siluminu niezawierającego wanadu wynika również zmiana morfologii wydzieliń wewnątrz eutektycznej fazy $\beta(\text{Si})$ z płytkowej w odlewie z próbnika ATD (rys. 3) na bardziej zwartą w odlewie ciśnieniowym (rys. 6). Jest to spowodowane znacznie intensywniejszym odprowadzaniem ciepła z odlewu wykonywanego w formie ciśnieniowej w porównaniu z próbnikiem ATD. Czynniki powodującymi zintensyfikowanie odprowadzania ciepła z odlewu w technologii odlewania pod ciśnieniem są: materiał formy, jej stosunkowo duże gabaryty oraz niewielka grubość ścianki odlewu $g = 2 \text{ mm}$. Mikrostrukturę siluminu EN AC-46000 po wprowadzeniu dodatku wanadu przedstawiono na rysunku 7(a-e).

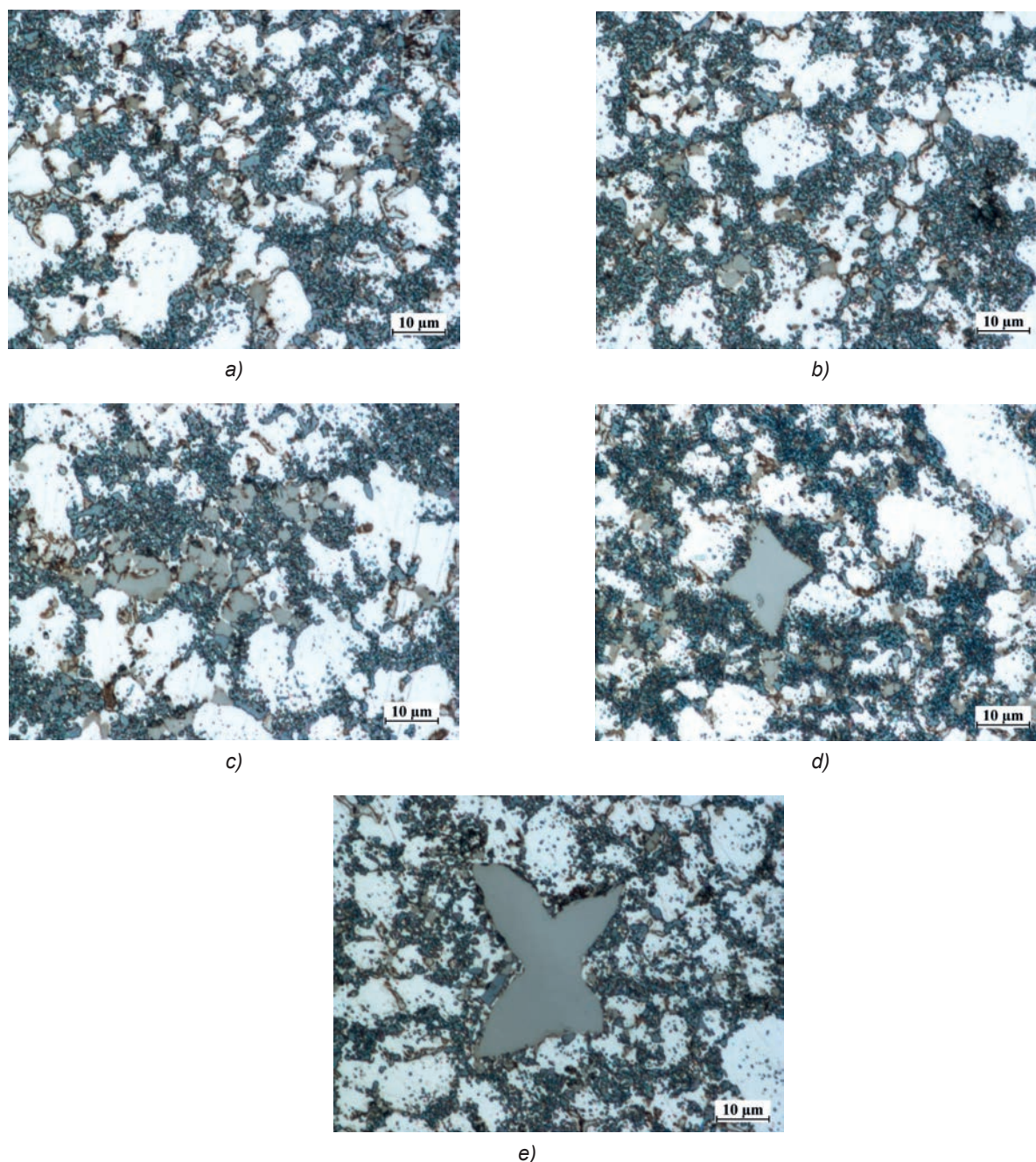
W mikrostrukturze siluminów odlewanych ciśnieniowo z dodatkiem wanadu występują dodatkowe fazy w porównaniu z siluminem bez dodatku wanadu. Najprawdopodobniej są to krystalizujące nierównowagowo fazy międzymetaliczne, w których występuje wanad. W siluminie zawierającym 0,1% i 0,2% tego pierwiastka wydzielenia tych faz posiadają morfologię zwartą, a ich maksymalne wymiary nie przekraczają $5 \mu\text{m}$, w siluminie zawierającym około 0,3% V „nowe” fazy posiadają nadal morfologię zwartą, natomiast ich wymiary dochodzą do $10 \mu\text{m}$. Przy zawartości 0,4% i 0,5% V następuje zmiana morfologii wydzieliń „nowych” faz ze zwartej na bardziej rozgałęzioną. Ich maksymalne rozmiary w siluminie zawierającym około 0,4% wag. V dochodzą do $25 \mu\text{m}$, natomiast przy zawartości około 0,5% osiągają $45 \mu\text{m}$.

W tabeli 5 oraz na rysunku 8(a-c) przedstawiono podstawowe właściwości mechaniczne odlewanych

effect of vanadium on the microstructure of Al-Si alloys is mentioned in the study [12].

Figure 6 shows the microstructure of Al-Si alloy EN AC-46000 without the vanadium addition obtained in a pressure cast. The presented microstructure differs from that of the cast made in the DTA tester by the size of the precipitations of the particular phases. In the pressure cast Al-Si alloy, significant refinement of the size of the Al-Si alloy component phases was obtained, especially of the $\beta(\text{Si})$ solution, which is a component of the eutectics present in the alloy. It can be inferred from the studies of the microstructure of the Al-Si alloy without vanadium that there is a change in the morphology of the precipitations inside the eutectic phase $\beta(\text{Si})$ from lamellar in the cast from the DTA tester (Fig. 3) into more compact in the pressure cast (Fig. 6). This is caused by the much more intensive heat removal from the cast made in the pressure mould compared to the one made in the DTA tester. The factors causing the intensification of the heat removal from the cast in the pressure casting technology are: the mould material, the mould's relatively large overall dimensions and the low thickness of the cast wall $g = 2 \text{ mm}$. The microstructure of Al-Si alloy EN AC-46000 after the introduction of the vanadium addition is presented in Figure 7(a-e).

The microstructure of the pressure cast Al-Si alloys with the vanadium addition contains additional phases compared to the Al-Si alloy without vanadium. They are probably intermetallic phases crystallizing in non-equilibrium, in which vanadium is present. In the Al-Si alloy containing 0.1 wt. % and 0.2 wt. % V, the precipitations of these phases have a compact morphology, and their maximal dimensions do not exceed $5 \mu\text{m}$, whereas in the Al-Si alloy containing about 0.3% V, the “new” phases have a compact morphology and their dimensions reach $10 \mu\text{m}$. With the content of 0.4% and 0.5% V, the morphology of the precipitations of the “new” phases changes from compact to more branched. Their maximal dimensions in the alloy containing about



Rys. 7(a–e). Mikrostruktura odlewu ciśnieniowego wykonanego z siluminu EN AC-46000 z dodatkiem wanadu w ilości: a) 0,1%, b) 0,2%, c) 0,3%, d) 0,4% i e) 0,5%: faza międzymetaliczna z V, α , $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$, $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$

Fig. 7(a–e). Microstructure of a pressure cast made of Al-Si alloy EN AC-46000 with the vanadium addition in the amount of: a) 0.1%, b) 0.2%, c) 0.3%, d) 0.4% and e) 0.5%: intermetallic phase z V, α , $\alpha + \text{Al}_9\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \beta$, $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$

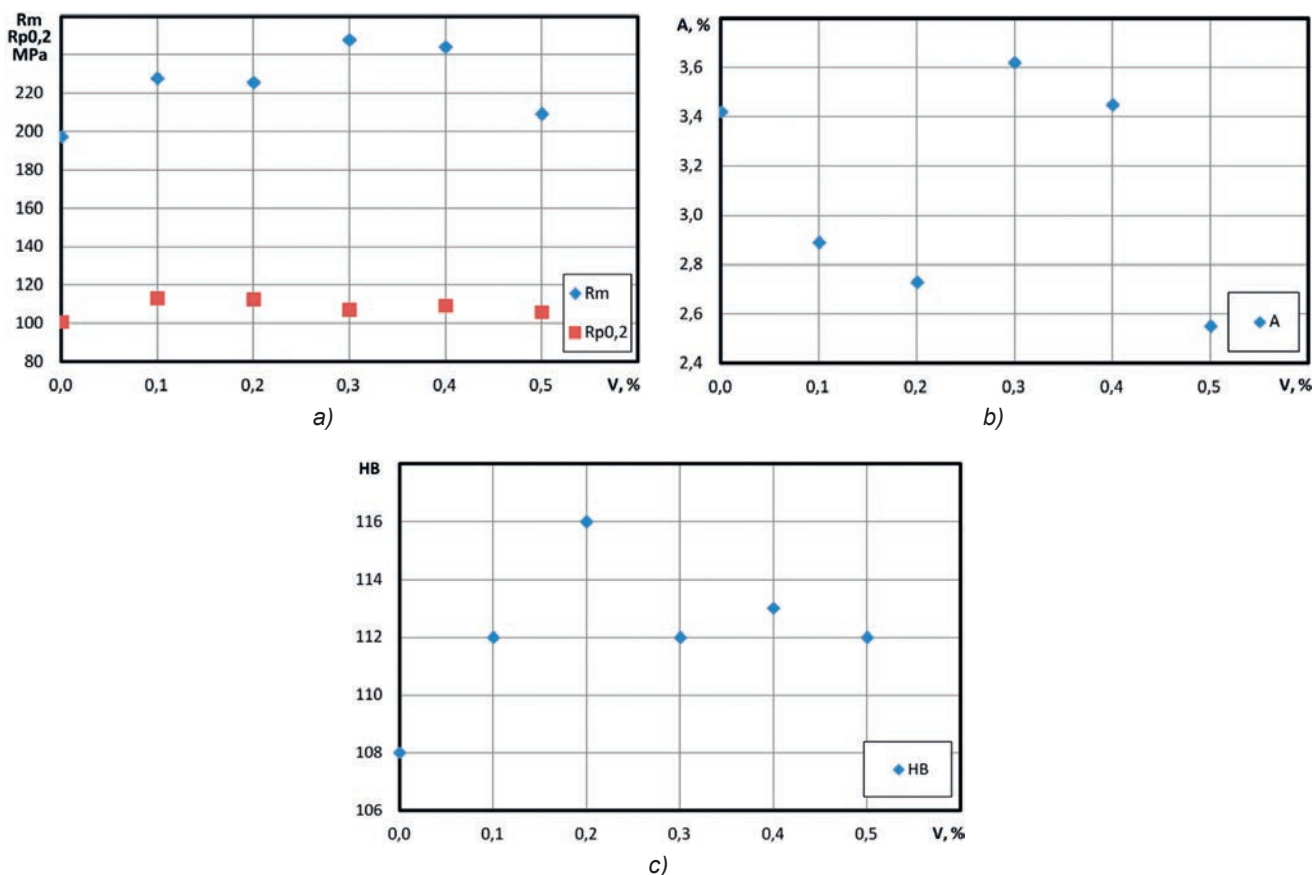
pod ciśnieniem siluminu EN AC-46000 bez dodatku oraz z dodatkiem wanadu. Z przedstawionych danych wynika, że możliwe jest uzyskanie istotnie wyższych wartości wytrzymałości na rozciąganie R_m , umownej granicy plastyczności $R_{p0.2}$ i twardości HB w siluminie zawierającym wanad w porównaniu z siluminem wyjściowym EN AC-46000. Dodatek wanadu nie spowodował istotnej zmiany wartości wydłużenia względnego

0.4 wt. % V reach 25 μm , whereas with the content of about 0.5%, they reach 45 μm .

Table 5 and Figure 8(a–c) show the basic mechanical properties of the pressure cast Al-Si alloy EN AC-46000 with and without the vanadium addition. It can be inferred from the presented data that it is possible to obtain significantly higher values of tensile strength R_m , proof stress $R_{p0.2}$ and hardness HB in the Al-Si al-

Tabela 5. Właściwości mechaniczne siluminu EN AC-46000 bez i z dodatkiem V wraz z odchyleniem standardowym σ Table 5. Mechanical properties of Al-Si alloy EN AC-46000 with and without the V addition with the standard deviation σ

Dodatek V, % wag. / V addition, wt. %	Właściwości mechaniczne oraz odchylenia standardowe / Mechanical properties and standard deviation							
	R_m , MPa	σ	$R_{p0,2}$, MPa	σ	A, %	σ	HB	σ
0,0	197	14,4	101	4,5	3,4	0,85	108	1,0
0,1	228	18,8	113	3,0	2,9	0,66	112	0,5
0,2	226	3,0	113	6,6	2,7	0,19	116	1,0
0,3	248	7,9	107	8,8	3,6	0,24	112	0,5
0,4	244	22,8	109	2,3	3,4	0,85	113	2,0
0,5	209	8,4	106	10,2	2,6	0,12	112	1,0

Rys. 8(a-c). Wytrzymałość na rozciąganie R_m wraz z umowną granicą plastyczności $R_{p0,2}$ (a), wydłużenie względne A (b) oraz twardość HB (c) siluminu EN AC-46000 bez i z dodatkiem VFig. 8(a-c). Tensile strength R_m with proof stress $R_{p0,2}$ (a), relative elongation A (b) and hardness HB (c) of Al-Si alloy EN AC-46000 with and without the V addition

A. Najwyższe wartości: $R_m = 248$ MPa uzyskano przy zawartości około 0,3% V; $R_{p0,2} = 113$ MPa przy stężeniu 0,1% i 0,2% V oraz $HB = 116$ dla 0,2% V. Daje to odpowiednio wzrost względny R_m o 26%; $R_{p0,2}$ o 12% oraz HB o 7%. Możliwość uzyskania wyższych wartości R_m ; $R_{p0,2}$ i HB w siluminie zawierającym wanad w stosunku do siluminu wyjściowego może być spowodowane przesyleniem roztworów stałych siluminu, a w szczególności fazy $\alpha(\text{Al})$ wanadem. Przesylenie wanadem fazy $\alpha(\text{Al})$ jest możliwe ze względu na bardzo

loy containing vanadium compared to the initial alloy EN AC-46000. The vanadium addition did not cause a significant change in the value of relative elongation A. The highest values: $R_m = 248$ MPa were obtained with the content of about 0.3% V; $R_{p0,2} = 113$ MPa with the concentration of 0.1% and 0.2% V, and $HB = 116$ for 0.2% V. This provides a relative increase of R_m by 26%; $R_{p0,2}$ by 12% and HB by 7%. The possibility to obtain higher values of R_m ; $R_{p0,2}$ and HB in the Al-Si alloy containing vanadium in respect of the initial Al-Si

intensywnie przebiegający proces krystalizacji siluminu w formie ciśnieniowej. Zbyt duża zawartość wanadu w badanym siluminie odlewany pod ciśnieniem prowadzi do powstawania w jego mikrostrukturze stosunkowo dużych wydzieli fazy międzymetalicznych zawierających V o dodatkowo niekorzystnej morfologii. Fazy tego typu istotnie zwiększają kruchość stopu oraz powodują występowanie zjawiska karbu.

4. Wnioski

Z badań wykonanych w ramach realizacji niniejszej pracy wynikają następujące wnioski:

- na krzywych ATD wszystkich badanych siluminów występują trzy efekty cieplne pochodzące od krystalizacji kolejno: fazy $\alpha(\text{Al})$ oraz eutektyk potrójnej i poczwórnej,
- wprowadzenie do siluminu wanadu w badanym zakresie nie spowodowało wystąpienia „nowych” faz w mikrostrukturze siluminów odlewanych do próbnika ATD,
- w mikrostrukturze siluminów odlewanych pod ciśnieniem występują fazy międzymetaliczne, określone w pracy jako „nowe” fazy, które w siluminie bez dodatku V nie występowały,
- istnieje możliwość podwyższenia właściwości wytrzymałościowych siluminu podeutektycznego odlewano ciśnieniowo w wyniku wprowadzenia wanadu,
- najwyższe wartości: $R_m = 248$ MPa uzyskano w siluminie zawierającym 0,3% wanadu, $R_{p0,2} = 113$ MPa dla zawartości 0,1% i 0,2% tego pierwiastka oraz $HB = 116$ uzyskano dla 0,2% V.

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.

Literatura/References

1. *Alloy Phase Diagrams*. Vol. 3. 1992. Materials Park: ASM Handbook.
2. Smith J.F. 1981. „The Si-V (Silicon-Vanadium) System”. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 2 (1) : 42–48.

alloy can be caused by the oversaturation of $\alpha\text{-Al}$ solid solution with vanadium. The oversaturation of phase $\alpha(\text{Al})$ with vanadium is possible because of the very intensive proceeding process of alloy crystallization in the pressure mould. An excessive content of vanadium in the examined pressure cast Al-Si alloy leads to the formation of relatively large precipitations of intermetallic phases in this microstructure, containing V, which has an additionally disadvantageous morphology. Phases of this type significantly increase the brittleness of the alloy and cause the occurrence of the notch phenomenon.

4. Conclusions

The results presented above can be summarized as follows:

- The DTA curves of all the examined Al-Si alloys show three thermal effects originating from sequential crystallization: phase $\alpha(\text{Al})$ as well as the ternary and quaternary eutectic.
- The introduction of vanadium into the Al-Si alloy in the examined scope did not cause the presence of “new” phases in the microstructure of the Al-Si alloys cast in the DTA tester.
- The microstructure of the pressure cast Al-Si alloys contains intermetallic phases, described in the study as “new” phases, which were not observed in the alloy without the V addition.
- It is possible to improve the strength properties of the hypoeutectic pressure cast Al-Si alloy by the introduction of vanadium.
- The highest values of: $R_m = 248$ MPa were obtained in the Al-Si alloy containing 0.3% vanadium, $R_{p0,2} = 113$ MPa for the content of 0.1% and 0.2% V, and $HB = 116$ for 0.2% V.

Acknowledgements

The research has been performed within the project “Development of new high-quality types of alloys used in pressure casting”, realized in 2013–2015, co-financed by the European Regional Development Fund, within the Innovative Economy Operational Program, according to contract no. UDA-POIG.01.04.00-10-079/12.

3. Huber B., H.B. Effenberger, K.W. Richter. 2010. „Phase equilibria in the Al–Si–V system”. *Intermetallics* 18 (4) : 606–615.
4. Pietrowski S. 2001. *Siluminy*. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.
5. Piątkowski J., B. Gajdzik. 2013. „Testing phase changes in Al-Si alloys with application of thermal analysis and differential calorimetric analysis”. *Metalurgija* 52 (4) : 469–472.
6. Pezda J. 2014. „The effect of the T6 heat treatment on hardness and microstructure of the EN AC- AlSi12CuNiMg alloy”. *Metalurgija* 53 (1) : 63–66.
7. Pezda J. 2015. „Effect of the T6 heat treatment on change of mechanical properties of the AlSi12CuNiMg alloy modified with strontium”. *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (2) : 627–632.
8. Pietrowski S., B. Pisarek, R. Władysławski, 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: Komisja Odlewnictwa PAN.
9. Szymczak T., G. Gumienny, T. Pacyniak. 2016. „Wpływ molibdenu na proces krystalizacji, mikrostrukturę i właściwości siluminu 226 / Effect of molybdenum on the crystallization, microstructure and properties of silumin 226”. *Prace Instytutu Odlewnictwa / Transactions of the Foundry Research Institute* 56 (3) : 193–204.
10. Szymczak T., G. Gumienny, T. Pacyniak. 2016. „Hypoeutectic silumin to pressure die casting with vanadium and tungsten”. *Archives of Metallurgy and Materials* 61 (4) : 2103–2110.
11. Pietrowski S., T. Szymczak. 2009. „Silumins alloy crystallization”. *Archives of Foundry Engineering* 9 (3) : 143–158.
12. Bolibruchová D., M. Žihlová. 2014. „Vanadium influence on iron based intermetallic phases in AlSi6Cu4 alloy”. *Archives of Metallurgy and Materials* 59 (3) : 1029–1032.

