

УДК: 691.771:669.046.52

М.М. Ворон*, **, канд. техн. н., ст. досл.;

e-mail: mykhailo.m.voron@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

Д.О. Ремізов**, докт. філософії, зав. лаб.;

<https://orcid.org/0000-0002-8330-3562>

Б.В. Кивгило**, зав. лаб.; <https://orcid.org/0000-0001-5890-9020>

О.В. Кривик**, зав. лаб.; <https://orcid.org/0009-0005-7488-5248>

К.А. Баранцев**, зав. лаб.; <https://orcid.org/0009-0008-4003-7285>

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

**Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (Київ, Україна)

ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРИГОТУВАННЯ Й МОДИФІКУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

У роботі розглянуто деякі важливі експериментальні і теоретичні відомості та практичні прийоми одержання експериментальних алюмінієвих сплавів. Наведено приклади останніх тенденцій розвитку полегшених алюмінієвих сплавів із високим вмістом магнію та літію. Для їх промислового приготування необхідно використовувати спеціальні флюси, найпростішими з яких є суміш NaCl та KCl в рівних пропорціях або з додаванням 10 % NaF чи кріоліту Na_3AlF_6 . Такі флюси ефективно рафінують і захищають розплав та є універсальними для більшості алюмінієвих сплавів, зокрема тих, що містять до 5 % мас. магнію. Для найбільш сильного захисту поверхні розплаву і для сплавів, які містять підвищену кількість магнію та літію, як флюс доцільно використовувати суміші LiF та LiCl або KCl та LiCl в приблизно рівних частках. Іншим важливим аспектом одержання експериментальних алюмінієвих сплавів є їх мультикомпонентне модифікування. Досвід реалізації таких рішень показує перевагу застосування бінарних однокомпонентних швидко закристалізованих лігатур. Особливо сильний ефект спостерігається для систем типу Al–V та Al–Mo, у яких модифікуючі інтерметалідні фази можуть перебувати в нерівноважному стані. Після введення в алюмінієві розплави вони схильні до швидкого розчинення та ефективного засвоєння. Також на прикладі добавки Al–12Ti–8Zr показано, що застосування комплексних багатокомпонентних лігатур може бути неефективним. Інтерметаліди в них є комплексними, важкорозчинними і мають переважно крупні розміри. Їх розчинення в алюмінієвих сплавах зі значним вмістом кремнію може бути неповними через утворення силіцидних шарів. На прикладі експериментального ливарного сплаву Al–5Ni–12La з нанорозмірною волокнистою евтектикою показано, що формування структури не завжди прогнозується за допомогою діаграми стану. Показано, що інтерметалідні евтектичні складові Al_3Ni встигають зрости при незначному перегріві розплаву, на відміну від більш високотемпературної фази $\text{Al}_3\text{La}_{11}$. Такий ефект пов'язаний із набагато вищим коефіцієнтом дифузії нікелю в алюмінії. Для нівелювання нерівномірного фазоутворення потрібно збільшувати перегрів розплаву.

Ключові слова: алюмінієві сплави, приготування розплаву, модифікування, фазоутворення, нові ливарні матеріали.

В рамках курсу підвищення кваліфікацій завідувачів лабораторій НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського» у ФТІМС НАН України.

Більшість галузей сучасної промисловості постійно потребують нових та удосконалення наявних матеріалів. Це спричинено потребою підвищення рівня механічних та експлуатаційних характеристик значної кількості деталей та конструкційних елементів машин і механізмів.

Основними конструкційними матеріалами в сучасному світі були й залишаються залізобуглецеві, титанові, мідні та алюмінієві сплави. При цьому існують певні економічні передумови й екологічні проблеми, що впливають на скорочення динаміки виробництва сталі та чавуну. Натомість у виробництві алюмінієвих сплавів протягом тривалого часу спостерігається стале зростання та прогнозується подальший підйом [1].

Алюміній і сплави на його основі володіють комплексом фізичних та механічних властивостей, які зумовлюють можливість їх широкого використання ледь не в усіх галузях промисловості: в авіації, машино-, судно- та приладобудуванні, космічній, енергетичній і харчовій промисловості, а також у багатьох побутових сферах. У країнах ЄС виробі з алюмінію застосовуються в транспортній галузі (42 %), в будівництві (23 %), як пакувальний матеріал (17 %), у технологічному обладнанні та електротехніці (12 %) і в споживчих товарах тривалого використання (6 %) [1, 2].

Однотимчасне поєднання низької густини, високої питомої міцності, корозійної стійкості, технологічності та можливості ефективного багаторазового рециклінгу алюмінію і його сплавів робить цей тип матеріалів надзвичайно економічно й технологічно привабливим та перспективним у застосуванні. У світі існує більше сотні алюмінієвих сплавів, проте зростаючі потреби та вимоги сучасної техніки стимулюють постійну розробку нових композицій із підвищеним рівнем експлуатаційних властивостей і технологій їх виробництва [3–5]. Сучасні тенденції промисловості й матеріалознавства показують, що найважливішими завданнями для розвитку ливарних алюмінієвих сплавів є підвищення їх міцності, пластичності, зносостійкості і стабільності механічних характеристик при підвищених температурах [6–8].

Одержання нових та удосконалення тих, що вже існують, алюмінієвих сплавів, які б відповідали вказаним вимогам, передбачають наявність в їх хімічному складі компонентів, які мають складнощі при введенні та/або засвоєнні в рідкому алюмінії. Це тугоплавкі й високореакційні метали, як-от Zr, Cr, V, Mo, W, а також елементи, які є одночасно високореакційними та мають густину меншу, ніж алюміній, — Mg та Li [9–14]. Методологічний підхід і технологічні рішення для ведення перелічених елементів у розплави алюмінію з метою одержання лігатур та сплавів є окремим завданням як для виробників, так і для дослідників.

З огляду на сказане, метою представленої роботи є висвітлення деяких важливих технологічних аспектів і прийомів приготування алюмінієвих сплавів, до складу яких входять тугоплавкі та/або високореакційні компоненти, зокрема літій та магній.

Для будь-якого металевого матеріалу першочерговим критерієм оцінки є якість, яка багато в чому залежить від перших ливарно-металургійних етапів виробництва, під час яких важливо максимально зменшити вміст і шкідливий вплив неметалевих включень. Для алюмінієвих сплавів це переважно оксиди у вигляді як окремих крупних частинок, так і плівок, що утворюються, зокрема, через окислення поверхні розплаву [15]. При додаванні у розплав високореакційних елементів, і особливо магнію та літію, оксидна плівка на поверхні буде змінювати свій хімічний склад, питомий об'єм, змочуваність та інші властивості. Якщо ж плівка є несущільною і не захищає розплав під собою — існує висока ймовірність вигорання та навіть займання чистих магнію і літію.

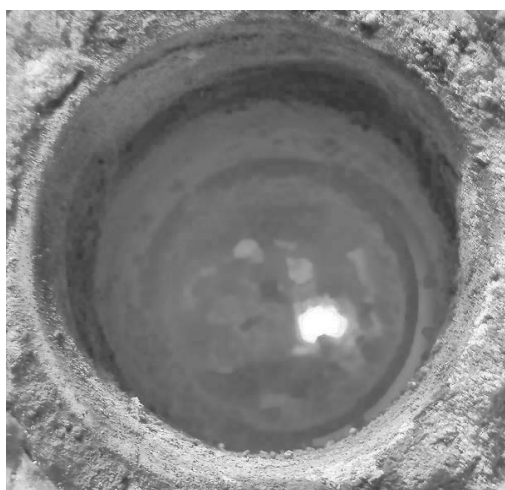
Найбільш простим й раціональним способом зменшення кількості шкідливих домішок і захисту поверхні розплаву є застосування покривних та покривно-рафінуючих флюсів, що являють собою суміші солей. Одним із найпростіших флюсів є суміш NaCl та KCl у рівних частках або з додаванням 10 % NaF чи кріоліту Na_3AlF_6 . Такі флюси мають температуру плавлення, близьку до температури плавлення чистого алюмінію (~640–660 °C), ефективно рафінують і захищають розплав від насичення оксидними частинками [16–19]. Вони є універсальними для більшості алюмінієвих сплавів, зокрема тих, що містять до 5 % мас. магнію.

Для сильнішого захисту поверхні розплаву і для сплавів, які містять підвищену кількість магнію та літій, як флюс доцільно використовувати суміші LiF та LiCl або KCl та LiCl у приблизно рівних частках [20]. Хлориди й фториди лужних і лужноземельних металів мають більше негативне значення енергії Гіббса ΔG° , ніж AlCl_3 , а отже, є стабільнішими за цю сполуку [18]. Такі флюси можуть рафінувати розплав, проте важливіше, що вони дуже надійно захищають його поверхню і дають можливість вводити під шар такого флюсу літій, магній та інші активні метали в чистому вигляді і у великій кількості. На рис. 1 як приклад показано поверхні розплавів експериментального сплаву системи Al-Fe-Mn-Ni-Mg-Li під час його приготування.

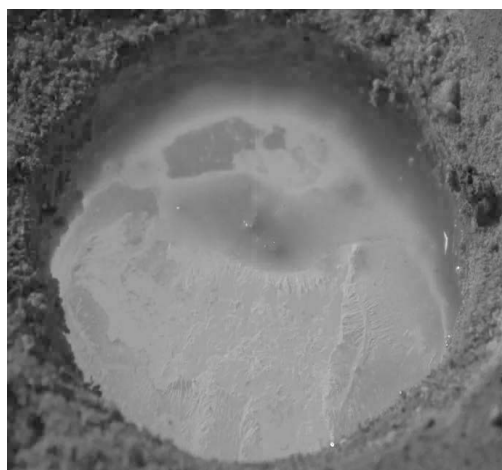
На рис. 1, а показано зовнішній вигляд поверхневого шару, що утворився після додавання флюсу NaCl+KCl+NaF в кількості 1% від маси розплаву. Цей поверхневий шар являє собою суміш флюсу та дуже дисперсних оксидних частинок, утворених внаслідок рафінування. На рис. 1, б можна помітити часткове займання чистого



а



б



в



г

Рис. 1. Зовнішній вигляд поверхні розплаву алюмінієвого сплаву системи Al-Fe-Mn-Ni-Mg-Li : несучільний шар зі шпінеллю після введення флюсу $40\text{NaCl}+50\text{KCl}+10\text{NaF}$ (а), несучільна поверхня з частковим вигоранням магнію після його введення (б); суцільна захищена поверхня розплаву під шаром флюсу $50\text{LiCl}+50\text{LiF}$ (в), поверхня розплаву з суцільним шаром флюсу $50\text{LiCl}+50\text{LiF}$ та масивними скупченнями плівок шпінелі після введення чистого магнію та літію (г)

магнію після його введення через несуцільну й досить рихлу поверхню суміші флюсу та утворених пиловидних оксидних частинок. Такий флюс не є дефіцитним, його легко зберігати і використовувати, але недоліки такої суміші полягають у низькій захисній здатності й високій дисперсності і сипучості продуктів рафінування розплаву, які важко повністю видалити механічним видаленням з поверхні. Очевидно, що такий флюс має високу рафінувальну здатність, проте його недоцільно використовувати для захисту поверхні розплаву.

Застосування флюсу із рівновагової суміші хлориду й фториду літію у кількості 0,8–1 % від маси розплаву, забезпечує формування суцільного захисного шару (рис. 1, в), який надійно захищає поверхню рідкометалевої ванни. На рис. 1, г показано поверхню розплаву після додавання до розплаву чистих магнію та літію. У результаті займання компонентів не відбулось, а оксидні плівки було об'єднано флюсом. Використання суміші хлориду й фториду літію має певні недоліки, які полягають у високій гігроскопічності суміші, її часткової токсичності при контакті зі слизовими оболонками організму людини та малій тривалості існування на поверхні розплаву (близько 1–2 хв).

Таким чином, дієвим може бути послідовне застосування обох типів флюсів, що забезпечить рафінування всього об'єму розплаву і, як наслідок — також довшу тривалість існування захисного шару розплавленої суміші солей літію. Остання, у свою чергу, забезпечить ефективне введення та засвоєння високореакційних компонентів із низькою густиною, зокрема магнію та літію. Застосування описаного підходу дозволяє максимально знизити вміст у розплаві оксидних плівок та дрібних включень, а також зменшити угар високореакційних елементів до кількох відсотків.

Введення тугоплавких модифікуючих компонентів, таких як Ti, Zr, V, Nb, Hf, Mo та ін., не передбачає додавання до розплаву цих елементів у чистому вигляді. Це пов'язано з їх надзвичайно низьким засвоєнням, що складає близько 0,05 % мас. для ніобію та 0,6 % мас. для титану і ванадію та мало залежить від температури розплаву, що визначається утворенням інтерметалідів на межі контакту розплаву з металом. Для наочного підтвердження цієї тези було проведено експеримент, який полягав у витримці титанової та цирконієвої пластинок в алюмінієвому розплаві при температурі 800 °C протягом 4 год та подальшого охолодження розплаву з піччю. Мікроструктуру контактної зони зображено на рис. 2.

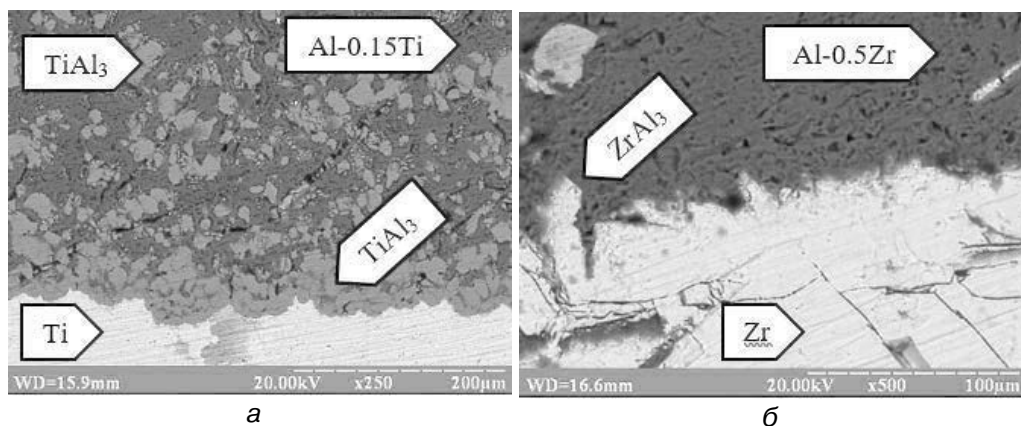


Рис. 2. Мікроструктура зони взаємодії між рідким алюмінієм, титаном (а) та цирконієм (б) за умов витримки при 800 °C протягом 4 год

Одержані результати показують, що зона контакту між титаном та алюмінієм здатна певний час генерувати надходження інтерметалідних частинок у розплав, але згодом починає утворюватись щільний шар, який поступово сповільнює цей процес. Середній розмір частинок Al_3Ti в цьому випадку є занадто великим і складає близько 20 мкм. Введення цирконію так само є більш перспективним. Заростання

контактної границі не відбувається, натомість на ній формується тонкий перехідний інтерметалідний шар Al_3Zr , який розчиняється металом основою до концентрації близько 0,5 % мас. цирконію. Обидва метали, згідно з фазовими діаграмами стану, можуть розчинитися в рідкому алюмінії у кількості близько 0,5 % мас. при температурі 800 °C [21], але особливості фазоутворення на межі контакту між металами суттєво знижують стабільність можливих результатів.

Іншим способом введення в алюмінієві розплави модифікаторів є застосування фторатів типу $\text{Na}(\text{Me})\text{F}_4$, де (Me) — це Ti, Zr, Hf, Nb та деякі інші метали [22, 23]. Недоліком такого способу модифікування та мікролегування розплавів є залежність від якості фторидів, посередня екологічність процесу й низька контрольованість засвоєння.

Найбільш ефективним і технологічно виправданим способом приготування алюмінієвих сплавів, які повинні містити тугоплавкі й високореакційні метали, є застосування лігатур. При цьому слід мати на увазі два фактори: дисперсність інтерметалідних фаз у лігатурі та хімічний склад сплаву, який було модифіковано. Так, у роботі [24] показано, що в разі використання крупнокристалічної комплексної лігатури Al–12Ti–8Zr для модифікування сплаву системи Al–Si може спостерігатися нерозчинення крупних інтерметалідних часток та утворення на їх поверхні шару високотемпературного силіциду, який блокує розчинення (рис. 3).

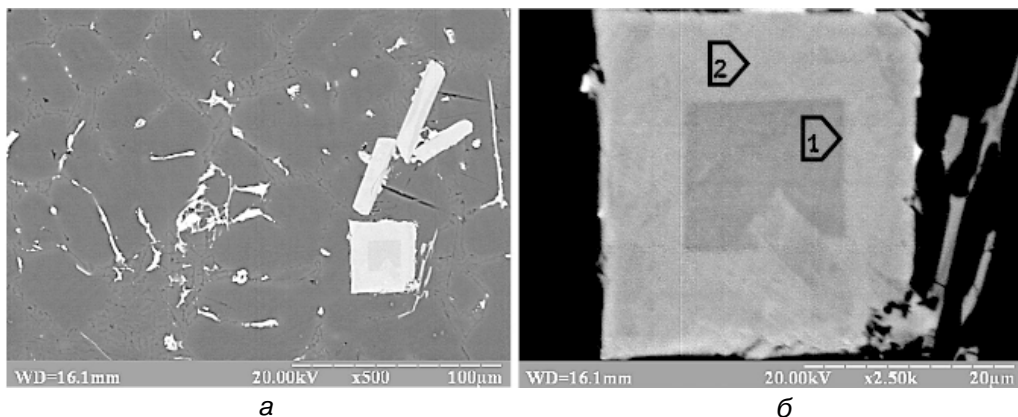


Рис. 3. Мікроструктура сплаву АК9М2 після додавання крупнокристалічної лігатури Al–12Ti–8Zr (а); будова нерозчиненої частинки з позначенням зон для визначення локального хімічного складу (б)

Крупні частинки $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$ лише частково розчиняються в алюмінієвому розплаві, починаючи поступово реагувати з кремнієм та утворюючи інтерметаліди, які відповідають високотемпературній сполуці $\text{Al}_4(\text{Ti}, \text{Zr})_3\text{Si}_5$. При цьому внутрішня частина фази (точка 1) має склад Al–34,5Ti–5,6Zr–7,2Si, а зовнішня (точка 2) — Al–30,35Ti–9,14Zr–8,8Si (% мас.). Нерозчиненими залишились частинки, перетин яких має розміри більше 9–10 мкм. Це вказує на можливість застосування таких лігатур, але за умови високої дисперсності їх структури.

Введення у розплав алюмінію та його сплавів ванадію, молібдену, гафнію та інших тугоплавких компонентів потрібно проводити з урахуванням їх фазового складу. Концентровані лігатури, наприклад електронно-променевої виплавки [25], характеризуються утворенням дрібнодисперсних (0,5–10 мкм) інтерметалідних фаз високої стехіометрії, які здатні розпадатися при повторному переграві або введенні в розплав в процесі модифікування. Розпад таких інтерметалідів повинен виглядати так: $\text{Al}_3\text{V} \rightarrow \text{Al}_{23}\text{V}_4 \rightarrow \text{Al}_{45}\text{V}_7 \rightarrow \text{Al}_{12}\text{V}$; $\text{Al}_5\text{Mo} \rightarrow \text{Al}_{12}\text{Mo}$.

Відповідні дослідження проведено в роботі [26]. На прикладі застосування лігатури Al–10Mo показано, що дрібнодисперсні лігатури, які містять схильні до розпаду інтерметаліди високого порядку, мають здатність до дуже швидкого і максимально

повного засвоєння. У результаті їх введення відбувається утворення модифікуючих частинок мікронних розмірів (рис. 4). За цих умов також посилюється здатність модифікатора не лише до зерноподрібнення, а й до взаємодії із залізовмісними та іншими фазами.

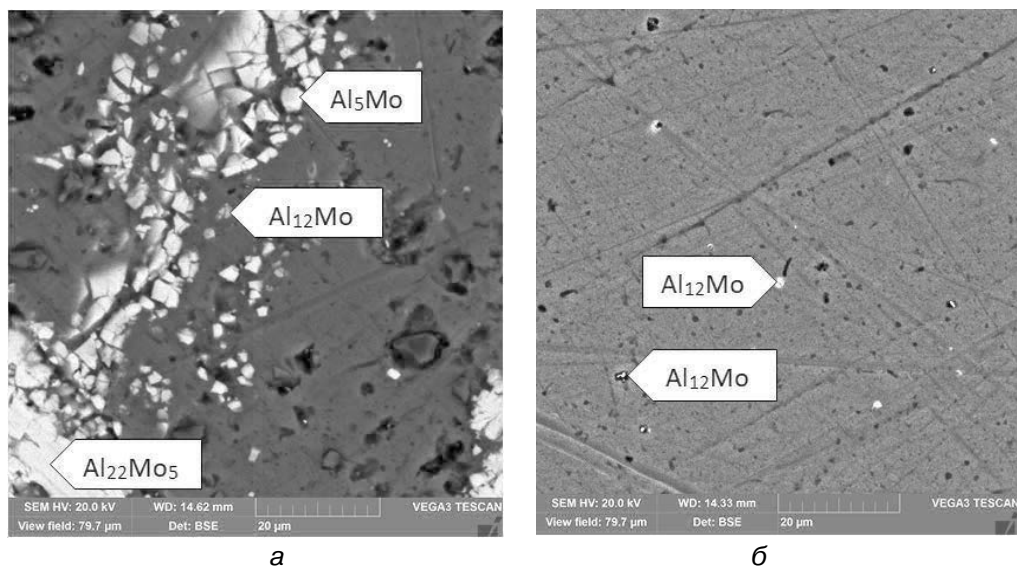


Рис. 4. Структура дрібнокристалічної лігатури Al–10Mo електронно-променевої виплавки (а); розмір та хімічний склад модифікуючих частинок у сплаві Al–1Mo, одержаного з використанням відповідної лігатури (б)

Оптимальним температурно-часовим режимом для засвоєння лігатур на основі алюмінію з тугоплавкими металами можна вважати їх введення до розплаву, що має температуру 790 ± 10 °C, витримку протягом 10 хв із кількакратним перемішуванням розплаву та одночасним його підстиженням до температури заливання розплаву. Для дрібнокристалічних лігатур час засвоєння може бути зменшений в 2–3 рази.

Варто відзначити, що температура плавлення деяких алюмінідів тугоплавких металів, що входять до складу лігатур, у чистому вигляді може перевищувати навіть 1000 °C, проте їх розчинення буде відбуватися за рахунок низької концентрації в розплаві та дифузійних процесів.

Додавання титану й цирконію є загальноприйнятим технологічним прийомом для зерноподрібнення алюмінієвих сплавів. Використання як модифікатора менш тривіальної добавки молібдену також призводить до зерноподрібнення і впливає на зміну морфології залізовмісних фаз, підсилюючи модифікуючий вплив на них марганцю. При додаванні в силуміні в кількості до 0,3 % мас. молібден допомагає підвищити міцність та жароміцність сплавів до 20 %.

У разі, коли кількість певного компоненту, який може утворювати високо-температурний алюмінід, буде значна, на рівні кількох масових відсотків — це потребуватиме аналізу фазових діаграм стану та прогнозування температур початку фазоутворення. Для прикладу можна розглянути експериментальні ливарні сплави на основі систем Al–Ni–La та Al–Fe–Mn–Ni–Cr. Обидві системи характеризуються утворенням волокнистих нанорозмірних евтектичних складових, які мають високу термічну стабільність і забезпечують здатність таких сплавів до деформування [27, 28]. Приготування таких сплавів потрібно проводити з огляду на дані діаграм стану та з урахуванням температур початку утворення твердої фази. Та попри те, на практиці, утворення тих чи інших структурно-фазових складових може не відповідати прогнозованим.

Якщо розглянути політермічний розмір діаграми стану Al–Ni–La в алюмінієвому

куті (рис. 5), то можна побачити, що алюмінід лантану формується при суттєво вищих температурах, ніж алюмінід нікелю. Це означає, що в довокоевтектичних сплавах фаза $Al_{11}La_3$ починає утворюватись раніше, ніж Al_3Ni і тому може зростати під час кристалізації більш інтенсивно. Це, безумовно, матиме вплив на структуру сплавів. З іншого боку, варто звернути увагу на збільшення інтервалу кристалізації в заевтектичній області в напрямку збільшення концентрації нікелю. Ця ознака вказує на вищий потенціал зростання алюмініду нікелю в процесі кристалізації розплаву.

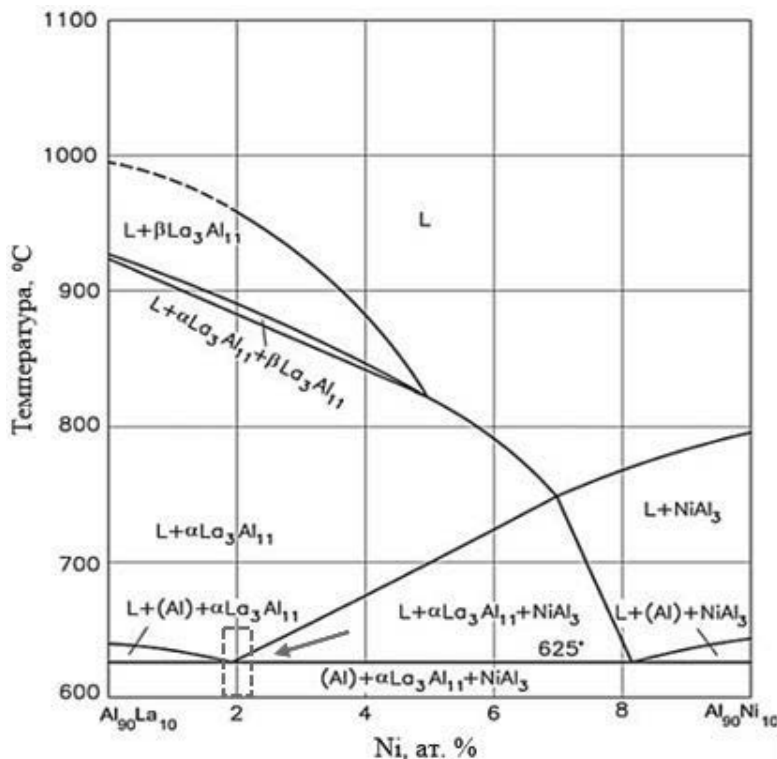


Рис. 5. Політермічний розріз потрійної фазової діаграми стану Al–Ni–La в алюмінієвому куті. На діаграмі показано область існування сплаву Al–5Ni–12 La (% мас.)

При визначенні впливу температури перегріву розплаву довокоевтектичних сплавів розглянутої системи на формування структурно-фазових характеристик виливків було обрано орієнтовний склад Al–5Ni–12 La (% мас.) і температури заливки 750 °C та 800 °C. Температура точки потрійної евтектики в розглянутій області становить 625 °C, а температура перитектичної реакції для алюмініду нікелю близько 745 °C. Таким чином, одночасно мінімальний перегрів над температурою початку утворення кластерів алюмініду нікелю і над температурою потрійної евтектики (~100–125 °C) повинен був сприяти подрібненню Al_3Ni у складі евтектики. Натомість існувала загроза зростання волокон $Al_{11}La_3$. Вищий перегрів мав нівелювати останній недолік.

Дослідження структур одержаних зразків (рис. 6) спростовують зазначений очевидний підхід. При нижчому перегріві частинки алюмініду нікелю встигають вирости до помітних 10–20 мкм. Так само подекуди встигають зрости дендрити алюмінію. Алюмінід лантану в цей час зберігає свою волокнисту будову та високу дисперсність. При більшому перегріві структура є більш сприятливою, позбавленою недоліків попередньої.

Пояснення описаної картини може полягати в тому, що коефіцієнт дифузії нікелю в алюмінії є на чотири порядки менший, ніж у лантану [30]. Тому навіть за малий час алюмінід нікелю встигає зрости сам собою в усіх напрямках, тоді як алюмінід лантану зберігає волокнисту будову. Імовірно, що кластери алюмініду нікелю можуть

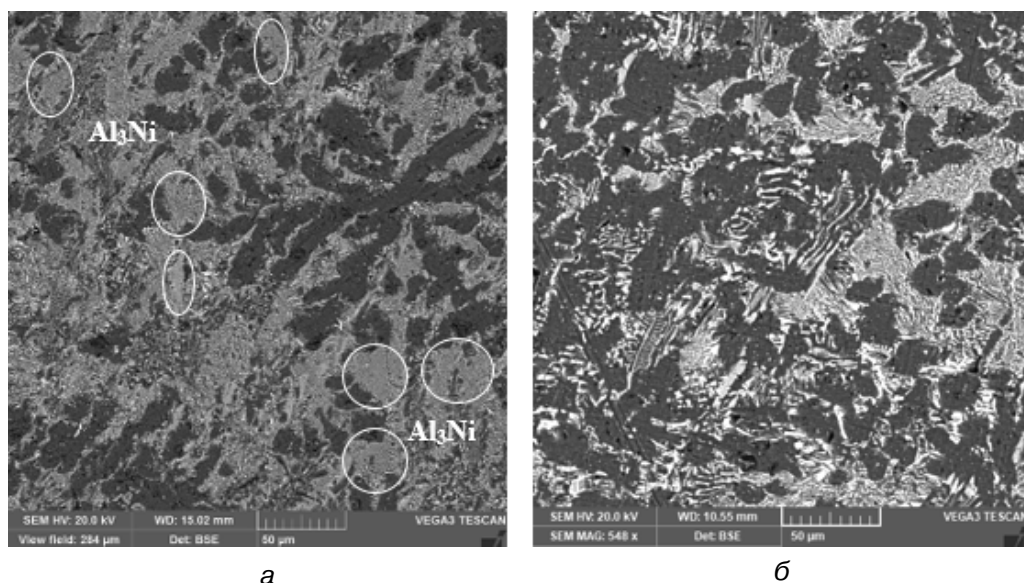


Рис. 6. Мікроструктура литих зразків сплаву Al-5Ni-12La під час лиття при температурі 750 °C (а) та 800 °C (б)

формуватися й зростати вже при температурах, близьких до 750 °C. Тому додатковий перегрів у даному випадку є навіть корисний і сприяє покращенню структурно-фазових характеристик сплаву в литому стані й підвищенню його міцності зі 143 до 160 МПа, а пластичності — з 6,4 до 9 % відповідно.

Описані приклади одержання експериментальних алюмінієвих сплавів вказують на важливі технологічні прийоми для реалізації нетривіальних завдань у процесах одержання нових матеріалів. Іншим важливим висновком є те, що інколи очевидні принципи та заплановані підходи можуть відхилятися від дійсності після одержання результату. Тому всі експериментальні дані потребують по можливості комплексної перевірки.

Список літератури

- 1 Milani, V., & Timelli, G. (2023). Solid Salt Fluxes for Molten Aluminum Processing – A Review. *Metals*, 13(5), 832. <https://doi.org/10.3390/met13050832>
- 2 Varshney, D. & Kumar, K. (2021). Application and use of different aluminium alloys with respect to workability, strength and welding parameter optimization. *Ain Shams Engineering Journal*. 12(1), 1143-1152. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.05.013>
- 3 Green J.A. (2007). *Aluminum Recycling and Processing for Energy Conservation and Sustainability*. ASM International. Materials Park, Ohio, USA. P. 198.
- 4 we S., Seifeddine S., Jarfors A., Lee Y. & Dahle, A. (2017). Development of new Al-Cu-Si alloys for high temperature performance. *Advanced Materials Letters*, 8 (6), 695-701. <https://doi.org/10.5185/amlett.2017.1471>
- 5 Pantelakis Sp. et al. (1999). Creep resistance of aluminium alloys for next generation supersonic civil transport aircrafts. *Theoretical and applied fracture mechanics*, 31(1), 31-39. [https://doi.org/10.1016/S0167-8442\(98\)00064-0](https://doi.org/10.1016/S0167-8442(98)00064-0)
- 6 Molina R., Amalberto P. & Rosso M. (2011). Mechanical characterization of aluminium alloys for high temperature applications. Part 1: Al-Si-Cu alloys. *Metallurgical science and technology*, Vol. 29-1, 5-15.
- 7 Molina R., Amalberto P. & Rosso M. (2011). Mechanical characterization of aluminium alloys for high temperature applications. Part 2: Al-Si-Cu alloys. *Metallurgical science and technology*, Vol. 29-2, 5-13.

- 8 Vojtech D. (2010). Challenges for research and development of new aluminium alloys. *METALURGIJA*, 49 (3), pp. 181–185.
- 9 Shaha S.K., Czerwinski F., Kaspzak W., Friedman J. & Chen D.L. (2015). Microstructure and mechanical properties of Al–Si cast alloy with additions of Zr–V–Ti. *Materials & Design*, 83, 801–812. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.057>
- 10 Pietrowski S. & Szymczak T. (2010) Crystallization, microstructure and mechanical properties of silumins with micro-additions of Cr, Mo, W and V. *Archives of Foundry Engineering*, 10(2), 123–136.
- 11 Szymczak, T., Gumienny, G. Klimek L., Goly M. & Pacyniak T. (2020), Microstructural Characteristics of AlSi9Cu3(Fe) Alloy with High Melting Point Elements. *Metalls*. 10, 1278. <https://doi:10.3390/met10101278>
- 12 Wang, F., Wang, X., & Cui, J. (2019). Micro-Structure and Mechanical Properties of 2A97 Al–Li Alloy Cast by Low-Frequency Electromagnetic Casting. *Metals*, 9(8), 822. <https://doi.org/10.3390/met9080822>
- 13 Wu, M., Xiao, D., Liu, W., & Huang, L. (2022). Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of Al–4.0Cu–1.1Li–0.5Mg–xAg Alloys. *Metals*, 12(3), 374. <https://doi.org/10.3390/met12030374>
- 14 ud Din, S., Bin Awais, H., ul Haq Tariq, N. & Mehmood, M. (2014). Effect of Li addition on microstructure and mechanical properties of Al – Mg – Si alloy. *International Journal of Materials Research*, 105(8), 770–777. <https://doi.org/10.3139/146.111089>
- 15 Smirnov O. M., Skorobagatko Yu. P., Goryuk M. S., Voron M. M., Semenko A. Yu., Hoida D. I. & Semiryagin S. V. (2023). Influence of Combined Vibration with Cavitation and Electromagnetic Impact on the Cast Aluminium Alloy Grain Refining, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45(7), 883–900 <https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0883>
- 16 Broström M., Enestam S., Backman R. & Mäkelä K. (2013). Condensation in the KCl–NaCl system. *Fuel Processing Technology*, 105, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.006>
- 17 Balart, M. J., Patel, J. B., & Fan, Z. (2016). Melt Protection of Mg–Al Based Alloys. *Metals*, 6(6), 131. <https://doi.org/10.3390/met6060131>
- 18 Utigard T.A., Roy R. R., Friesen K. Properties of fluxes used in molten aluminium processing. *High Temperature Materials and Processes*. 2001. 20(3–4). doi:10.1515/HTMP.2001.20.3–4.303.
- 19 Milani, V., & Timelli, G. (2023). Solid Salt Fluxes for Molten Aluminum Processing – A Review. *Metals*, 13(5), 832. <https://doi.org/10.3390/met13050832>
- 20 Zhang, M. L., Yan, Y. D., Hou, Z. Y., Fan, L. A., Chen, Z., & Tang, D. X. (2007). An electrochemical method for the preparation of Mg–Li alloys at low temperature molten salt system. *Journal of Alloys and Compounds*, 440(1–2), 362–366. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.056>
- 21 Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R. & Kacprzak L. (1990). *Phase Diagrams for Binary Alloys* Second Edition, Vol. 1, ASM International, Materials Park, Ohio, USA. 3589 P.
- 22 Williams D. F., Toth L. M. & Clarno K. T. (2006). Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR) Tennessee: Oak Ridge, P. 69.
- 23 Іванченко Д. В. & Ямшинський М. М. (2024). Тетрафторид цирконію як зміцнювач алюмінію та сплавів на його основі. *Процеси лиття*, 2, 3–10. <https://doi.org/10.15407/plit2024.02.003>
- 24 Ворон М. М., Поливода С. Л., Фон-Прусс М. А. & Матвієць Є. О. (2021). Виготовлення і дослідження будови та ефективності комплексної лігатури Al–12Ti–8Zr. *Метал та лиття України*, 2, 30–35 <https://doi.org/10.15407/steelcast2021.02.030>
- 25 Ліхачький І. Ф., Ворон М. М. & Михаленков К. В. (2020). Світовий досвід застосування алюмінієвих лігатур та передові українські розробки в цій галузі. *Метал та лиття України*, 4, 63–68. <https://doi.org/10.15407/steelcast2020.04.063>
- 26 Ворон М. М. & Фон Прусс М. А. (2021). Особливості засвоєння лігатури Al–10Mo електронно-променевої виплавки в рідкому алюмінії та сплаві AlSi9Cu3. *Металознавство та обробка металів*, 3, 49–56. <https://doi.org/10.15407/mom2021.03.049>

- 27 Ворон М. М. (2021). Вплив магнію на високотемпературну структурно-фазову стабільність сплавів системи Al-Ni-La. *Металознавство та обробка металів*, 2, 38–46. <https://doi.org/10.15407/mom2021.02.038>
- 28 Ворон М. М. & Соловей М.О. (2024) Розроблення жароміцних ливарних сплавів на основі системи Al-Fe-Mn-Ni. *Металознавство та обробка металів*, 2, 49–58. <https://doi.org/10.15407/mom2024.02.049>
- 29 Raghavan V. (2006). Al-La-Ni (Aluminum-Lanthanum-Nickel). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27(4), 392. <https://doi.org/10.1361/154770306X116333>
- 30 Czerwinski F. (2020). Thermal Stability of Aluminum Alloys - A Review. *Materials*. Vol. 13 (15), 1–49. <https://doi.org/10.3390/ma13153441>

Надійшла 05.04.2025

References

- 1 Milani, V., & Timelli, G. (2023). Solid Salt Fluxes for Molten Aluminum Processing – A Review. *Metals*, 13(5), 832. <https://doi.org/10.3390/met13050832>
- 2 Varshney, D. & Kumar, K. (2021). Application and use of different aluminium alloys with respect to workability, strength and welding parameter optimization. *Ain Shams Engineering Journal*. 12(1), 1143-1152. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.05.013>
- 3 Green J.A. (2007). *Aluminum Recycling and Processing for Energy Conservation and Sustainability*. ASM International. Materials Park, Ohio, USA. P. 198.
- 4 Awe S., Seifeddine S., Jarfors A., Lee Y. & Dahle, A. (2017). Development of new Al-Cu-Si alloys for high temperature performance. *Advanced Materials Letters*, 8 (6), 695-701. <https://doi.org/10.5185/amlett.2017.1471>
- 5 Pantelakis Sp. et al. (1999). Creep resistance of aluminium alloys for next generation supersonic civil transport aircrafts. *Theoretical and applied fracture mechanics*, 31(1), 31–39. [https://doi.org/10.1016/S0167-8442\(98\)00064-0](https://doi.org/10.1016/S0167-8442(98)00064-0)
- 6 Molina R., Amalberto P. & Rosso M. (2011). Mechanical characterization of aluminium alloys for high temperature applications. Part 1: Al-Si-Cu alloys. *Metallurgical science and technology*, Vol. 29–1, 5–15.
- 7 Molina R., Amalberto P. & Rosso M. (2011). Mechanical characterization of aluminium alloys for high temperature applications. Part 2: Al-Si-Cu alloys. *Metallurgical science and technology*, Vol. 29–2, 5–13
- 8 Vojtech D. (2010). Challenges for research and development of new aluminium alloys. *METALURGIJA*, 49 (3), pp. 181-185.
- 9 Shaha S.K., Czerwinski F., Kaspzak W., Friedman J. & Chen D.L. (2015). Microstructure and mechanical properties of Al–Si cast alloy with additions of Zr-V-Ti. *Materials & Design*, 83, 801-812. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.057>
- 10 Pietrowski S. & Szymczak T. (2010) Crystallization, microstructure and mechanical properties of silumins with micro-additions of Cr, Mo, W and V. *Archives of Foundry Engineering*, 10(2), 123–136.
- 11 Szymczak, T., Gumienny, G. Klimek L., Goly M. & Pacyniak T. (2020), Microstructural Characteristics of AlSi9Cu3(Fe) Alloy with High Melting Point Elements. *Metalls*. 10, 1278. <https://doi:10.3390/met10101278>
- 12 Wang, F., Wang, X., & Cui, J. (2019). Micro-Structure and Mechanical Properties of 2A97 Al-Li Alloy Cast by Low-Frequency Electromagnetic Casting. *Metals*, 9(8), 822. <https://doi.org/10.3390/met9080822>
- 13 Wu, M., Xiao, D., Liu, W., & Huang, L. (2022). Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of Al-4.0Cu-1.1Li-0.5Mg-xAg Alloys. *Metals*, 12(3), 374. <https://doi.org/10.3390/met12030374>

- 14 ud Din, S., Bin Awais, H., ul Haq Tariq, N. & Mehmood, M. (2014). Effect of Li addition on microstructure and mechanical properties of Al – Mg – Si alloy. *International Journal of Materials Research*, 105(8), 770-777. <https://doi.org/10.3139/146.111089>
- 15 Smirnov O. M., Skorobagatko Yu. P., Goryuk M. S., Voron M. M., Semenko A. Yu., Hoida D. I. & Semiryagin S. V. (2023). Influence of Combined Vibration with Cavitation and Electromagnetic Impact on the Cast Aluminium Alloy Grain Refining, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45(7), 883-900 <https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0883>
- 16 Broström M., Enestam S., Backman R. & Mäkelä K. (2013). Condensation in the KCl–NaCl system. *Fuel Processing Technology*, 105, 142-148. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.006>
- 17 Balart, M. J., Patel, J. B., & Fan, Z. (2016). Melt Protection of Mg-Al Based Alloys. *Metals*, 6(6), 131. <https://doi.org/10.3390/met6060131>
- 18 Utigard T.A., Roy R. R., Friesen K. Properties of fluxes used in molten aluminium processing. *High Temperature Materials and Processes*. 2001. 20(3–4). doi: 10.1515/HTMP.2001.20.3–4.303.
- 19 Milani, V., & Timelli, G. (2023). Solid Salt Fluxes for Molten Aluminum Processing – A Review. *Metals*, 13(5), 832. <https://doi.org/10.3390/met13050832>
- 20 Zhang, M. L., Yan, Y. D., Hou, Z. Y., Fan, L. A., Chen, Z., & Tang, D. X. (2007). An electrochemical method for the preparation of Mg-Li alloys at low temperature molten salt system. *Journal of Alloys and Compounds*, 440(1–2), 362–366. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.056>
- 21 Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R. & Kacprzak L. (1990). *Phase Diagrams for Binary Alloys* Second Edition, Vol. 1, ASM International, Materials Park, Ohio, USA. 3589 P.
- 22 Williams D. F., Toth L. M. & Clarno K. T. (2006). Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR) Tennessee: Oak Ridge, P. 69.
- 23 Ivanchenko D. V. & Yamshinskiy M. M. (2024). Zirconium tetrafluoride as a hardener for aluminum and aluminum-based alloys. *Casting processes*, 2, 3–10. <https://doi.org/10.15407/plit2024.02.003> [In Ukrainian].
- 24 Voron M. M., Polyvoda S. L., Fon-Pruss M. A. & Matviets E. O. (2021). Production and study of the structure and efficiency of the complex Al-12Ti-8Zr master alloy. *Metal and casting of Ukraine*, 2, 30-35 <https://doi.org/10.15407/steelcast2021.02.030> [In Ukrainian].
- 25 Likhatsky I. F., Voron M. M. & Mykhalekov K. V. (2020). World experience of aluminum master alloys application and advanced Ukrainian developments in this field. *Metal and Casting of Ukraine*, 4, 63-68. <https://doi.org/10.15407/steelcast2020.04.063> [In Ukrainian].
- 26 Voron M. M. & Fon Pruss M. A. (2021). Features of Al-10Mo electron-beam produced master-alloy assimilation in liquid aluminum and AlSi9Cu3 alloy. *Metal science & treatment of metals*, 3, 49-56. <https://doi.org/10.15407/mom2021.03.049> [In Ukrainian].
- 27 Voron M. M. (2021). Influence of magnesium on high-temperature structural-phase stability of Al-Ni-La system alloys. *Metal science & treatment of metals*, 2, 38–46 <https://doi.org/10.15407/mom2021.02.038> [In Ukrainian].
- 28 Voron M. M. & Solovey M.O. (2024) Development of creep-resistant casting alloys based on the Al-Fe-Mn-Ni system. *Metal science & treatment of metals*, 2, 49-58. <https://doi.org/10.15407/mom2024.02.049> [In Ukrainian].
- 29 Raghavan V. (2006). Al–La–Ni (Aluminum–Lanthanum–Nickel)/ *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27(4), 392. <https://doi.org/10.1361/154770306X116333>
- 30 Czerwinski F. (2020). Thermal Stability of Aluminum Alloys – A Review. *Materials*. Vol. 13 (15), 1–49. <https://doi.org/10.3390/ma13153441>

Received 05.04.2025

M.M. Voron^{*,}**, PhD., senior research scientist; e-mail: mihailvoron@gmail.com;
<https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

D.O. Remizov^{}**, PhD., chief of laboratory; <https://orcid.org/0000-0002-8330-3562>

B. V. Kyvhylo^{}**, chief of laboratory; <https://orcid.org/0000-0001-5890-9020>

O.V. Kryvyk^{}**, chief of laboratory.; <https://orcid.org/0009-0005-7488-5248>

K.A. Barantsev^{}**, chief of laboratory; <https://orcid.org/0009-0008-4003-7285>

^{*}Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv, Ukraine);

^{**}National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" (Kyiv, Ukraine).

TECHNOLOGICAL AND METHODOLOGICAL FEATURES OF EXPERIMENTAL ALUMINUM ALLOYS PREPARATION AND MODIFICATION

The manuscript considers some important theoretical information and practical methods for obtaining experimental aluminum alloys. Examples of recent trends in the development of lightweight aluminum alloys with a high content of magnesium and lithium are shown. In conditions of industrial preparation, it is necessary to use special fluxes, the simplest of which is a mixture of NaCl and KCl in equal proportions, or with the addition of 10% NaF or cryolite Na_3AlF_6 . Such fluxes are widely used and they can effectively refine and protect the melts of most aluminum alloys, in particular those containing up to 5 wt. % of magnesium. For the strongest protection of the melt surface and for alloys containing an increased amount of magnesium and lithium, it is advisable to use mixtures of LiF and LiCl or KCl and LiCl in approximately equal proportions. Another important aspect of obtaining experimental aluminum alloys is their multicomponent modification. Experience in implementing such solutions shows the advantage of using binary single-component rapidly crystallized master alloys. A particularly strong effect is observed for systems of the Al-V and Al-Mo type, in which modifying intermetallic phases can be in a non-equilibrium state. After adding into aluminum melts, they are prone to rapid dissolution and effective absorption. Using the Al-12Ti-8Zr addition, for example, shows that the use of complex multicomponent master alloys can be ineffective. The intermetallics in them are complex, poorly soluble, and have predominantly large sizes. Their dissolution in aluminum alloys with a significant silicon content can be incomplete due to the formation of silicide layers. By using the example of the experimental Al-5Ni-12La casting alloy with nanoscale fibrous eutectic, it is shown that the formation of the structure cannot always be predicted by using the phase diagram. It is shown that the intermetallic eutectic components of Al_3Ni manage to grow with slight overheating of the melt, in contrast to the higher-temperature $\text{Al}_3\text{La}_{11}$ phase. This effect is associated with a much higher diffusion coefficient of nickel in aluminum. To level out the uneven phase formation, it is necessary to increase the superheat of the melt.

Keywords: aluminum alloys, melt preparation, modification, phase formation, new casting materials.