УДК 621.791.3

І.Ф. Ліхаський¹, студент, e-mail: likhatskyi@outlook.com**М.М. Ворон¹**, канд. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: mihaail.voron@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>**К.В. Михалєнков²**, д-р техн. наук, проф., e-mail: kvmykhalenkov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2150-8837>¹Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)²Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського» (Київ, Україна)

Світовий досвід застосування алюмінієвих лігатур та передові українські розробки в цій галузі

Роботу присвячено огляду лігатур, які використовуються для приготування алюмінієвих сплавів. Відзначається, що лігатурний ринок у світі представлено невеликою кількістю компаній, які спеціалізуються на їх виробництві. Важливо, що великі виробники алюмінієвого лиття, такі як німецька фірма VAW, французька Pechiney, норвезька корпорація Norsk Hydro та інші, також виробляють або мають виробничу базу і відпрацьовані технології для випуску лігатур власного виробництва і здатні задовольнити власний попит в них. Також розглядається класифікація лігатур для алюмінієвих сплавів, відповідно до їх призначення. Залежно від типу лігатури визначається вид, в якому вона поставляється та особливості її введення у розплав. Проводиться порівняння та оцінка стану вітчизняного виробництва та ринку лігатур, яка показує, що більшість підприємств в Україні не виходять на ринок лігатур зі своїми пропозиціями і переважно використовують закордонні лігатури, або невеликі об'єми власного виробництва. Також залишається невирішеним питання залучення інноваційного досвіду і технологій виробництва алюмінієвих лігатур на підприємствах. На прикладі робіт, проведених у Фізико-технологічному інституті металів та сплавів НАН України, відзначається існуючий науково-технічний потенціал підвищення конкурентоспроможності лігатур українського виробництва. Завдяки унікальним технологіям та підходу, які реалізовано в Інституті, вдається одержувати лігатури систем Al-Zr та Al-V з показниками якості та структури кращими за зарубіжні аналоги. Особливо важливим є можливість створення складних та унікальних лігатур з підвищеним вмістом компонентів-модифікаторів на рівні 5–20 %мас. До їх числа відносяться Al-Mo, Al-Hf, Al-Ti-Zr, Al-Fe-Mn та деякі інші. Існуючі технологічні рішення для одержання цих та багатьох інших лігатур мають величезний потенціал та економічну доцільність не лише для задоволення потреб вітчизняних виробництв, але й для виходу на міжнародний ринок.

Ключові слова: лігатури, алюмінієві сплави, Al-Zr, Al-Mo, Al-Hf, нові технології.

Вступ. Приготування алюмінієвих сплавів із заданим хімічним складом, структурою і, відповідно, властивостями неможливе без використання лігатур. В найбільш загальному випадку велика кількість компонентів алюмінієвих сплавів вводиться у розплав як в чистому вигляді, так і у вигляді лігатур, які корегують хімічний склад сплавів. Введення елементів, які мають температуру плавлення більшу за алюміній, передбачає їх додавання у вигляді подвійних або більш складних лігатур. Прикладами можуть бути введення цирконію, титану або міді, які в практиці металургії вводяться у вигляді відповідних подвійних сплавів.

За призначенням всі лігатурні добавки поділяються на зміцнювачі (hardners), зерноподрібнювачі (grain refiners), модифікатори (modifiers). Головним завданням зміцнюючих лігатур є введення легуючого елемента з максимальним ступенем його засвоєння. До таких додатків відносяться: подвійні лігатури Al-Mg, Al-Cu, Al-Si, Al-Li, Al-Mn; інколи можуть використовуватися Al-Sc, Al-Ag, Al-Fe, Al-Ni і Al-Cr. До зерноподрібнювачів відносяться подвійні лігатури Al-Ti і Al-B, а також потрійні Al-Ti-B, Al-Ti-C. До модифікаторів від-

носяться лігатури, які впливають, наприклад, на морфологію евтектичного кремнію і до них відносяться Al-Sr і комплексні лігатури Al-Ti-B-Sr [1].

Європейський ринок лігатур переважно представлений продукцією двох провідних виробників: LSM (London & Scandinavian Metallurgical Co. Ltd., Rotherham, Англія) і KBM (Kawecski-Billiton Master Alloys B.V., Delfzijl, Нідерланди), а також більш малих компаній, що постачають окремі регіони. Необхідно враховувати, що практично кожен великий виробник алюмінієвого лиття, такий як німецька фірма VAW, французька Pechiney, норвезька корпорація Norsk Hydro та інші, також виробляють або мають виробничу базу і відпрацьовані технології для випуску лігатур. Останні, імовірно, всього, виготовляються не для продажу, а для внутрішнього споживання. Не зважати на цей чинник не можна, так як перераховані вище компанії мають дуже широкий сортамент продукції, що випускається і дуже потужний дослідницький потенціал і в будь-який момент можуть зайти на ринок лігатур.

Розглядувані лігатури можна розділити на три групи: загального призначення, зерноподрібнювачі, а також модифікуючі лігатури і флюси.

Лігатури загального призначення. Вони повинні відповідати наступним вимогам. По-перше, мати температуру плавлення нижче алюмінію, по-друге, містити максимальну кількість другого елемента, по-третє, мати однорідний хімічний склад і гомогенний розподіл фаз в об'ємі. До лігатур загального призначення відносяться, як правило, подвійні сплави, Al-Si, Al-Mg, Al-Cu та Al-Zn.

Експорт цих матеріалів LSM здійснює у вигляді злитків вафельного типу, а такі лігатури, як Al-Ti, Al-B і Al-Zr, доступні і у вигляді прутків або нарізаних прутків. Подібні за складом лігатури пропонуються і нідерландською компанією KBM.

Стан українського ринку лігатур загального призначення такий, що крім сплавів Al-Si (Запорізький виробничий алюмінієвий комбінат) більше ніяких реальних пропозицій немає. Винятком може бути алюміній-ніобієва лігатура Донецького хіміко-металургійного заводу, яка, на жаль, не має достатньо широкого поширення в технології плавки алюмінієвих сплавів.

Зерноподрібнюючі лігатури. Лігатури що використовуються для подрібнення зерна алюмінію або його сплавів. У загальному випадку необхідність застосування зерноподрібнювачів при литті деформівних алюмінієвих сплавів визначається наступним:

- введення заздалегідь сформованих зародків дозволяє підвищити швидкість кристалізації металу, що в свою чергу дає можливість збільшити швидкість лиття і продуктивність процесу;

- дрібнозерниста структура сплаву, що сформувалася завдяки присутності в розплаві великої кількості зародків, забезпечує більш високу міцність сплавів в гарячому стані, що дозволяє уникнути утворення гарячих тріщин при витяжці злитка, тобто знизити кількість браку;

- затвердіння в дрібнозернистій формі запобігає розвитку ліквідаційних процесів і дає змогу отримання гомогенного розподілу легуючих елементів в зливку, що відбивається в більш рівномірному розподілі механічних характеристик по перетину заготовки;

- введення зерноподрібнювачів сприяє отриманню більш якісної поверхні злитків, що дещо спрощує їх подальшу обробку.

Перераховані положення не зачіпають впливу введення зерноподрібнювачів на механічні характеристики готового злитка. Ситуація така, що введення нерозчинних в металі матриці частинок в дуже незначних кількостях, з урахуванням процесів їх конгломерації, не може викликати відчутного ефекту зміцнення. Особливо при високих ступенях обтиску властивості міцності металу без добавки зерноподрібнювача практично не відрізняються від обробленого.

На поширену ще до теперішнього часу думку, титан вважається найбільш ефективним зерноподрібнювачем алюмінію. Утворені в металі частинки інтерметалідів Al_3Ti виступають зародками для дендритного зростання алюмінію. Однак, як відомо, всі подвійні інтерметаліди типу Al_3Ti , Al_3Zr , Al_3Ta і т. д. згодом схильні до укрупнення і зростання, що призводить до втрати зародкоутворюючої здатності без можливості відновлення ефекту за рахунок будь-яких зовнішніх

впливів. У цьому випадку такі сполуки, як диборид титану (TiB_2) або карбід титану (TiC) знаходяться в кращому становищі. Вони зберігають здатність до зерноподрібнення алюмінію практично на необмежений час. Це не означає, що ці частинки не схильні до гравітаційного осідання, однак, просте механічне або електромагнітне перемішування відновлює ефект на 92–95 %.

Необхідно виділити поняття ефективності зерноподрібнення, інакше кажучи, «к.к.д.» лігатури. Під цим мається на увазі – яка кількість введених в метал потенційних центрів кристалізації візьме участь в затвердінні металу. Наочним прикладом оцінки «к.к.д.» лігатури може бути розрахунок, проведений для випадку використання в якості подрібнювача зерна подвійного сплаву Al-Ti. Розрахунок показує, що якщо частинки Al_3Ti мають середній розмір близько 5 мкм, то кількість таких частинок в одиниці об'єму становитиме порядок 10^6 1/см³. Високим ступенем подрібнення зерна алюмінію можна вважати абсолютний показник на рівні 200–215 мкм, що відповідає кількості зерен 10^5 1/см³. Таким чином, тільки кожна десята частка алюмініду титану з введених була задіяна в процесі кристалізації як підкладка для зростання дендритів алюмінію. Інакше кажучи, «к.к.д.» даної лігатури не перевищує 10 %. Всі інші частинки або захоплені зростаючими дендритами, або просто відсунуті на межі зерен, тобто виявилися надлишковими. Для лігатур, що містять більш дрібні частинки, ефективність оцінюється 2–3 %. Настільки низькі показники призводять фактично до марної втрати елементів і знижують економічність застосування лігатур.

На сьогоднішній день в промислово розвинених країнах Європи технологічні проблеми зерноподрібнення алюмінію переважно успішно вирішені. Досить чітко визначено коло елементів чи сполук, що сприяють кристалізації алюмінію в дрібнозернистій формі, визначена витрата лігатур для досягнення найкращого ступеня подрібнення зерна, встановлено оптимальний склад цих лігатур і способи їх введення в рідкий метал. Це твердження, на жаль, не може бути повною мірою застосовано до українських виробників алюмінієвих виробів. Пояснення цьому знаходиться не тільки у відсутності попиту на зерноподрібнюючі лігатури на внутрішньому ринку, але і в тому, що немає конкретних технологічних розробок, які при мінімальних капіталовкладеннях дозволили б розпочати хоча б дрібносерійне виробництво цих матеріалів.

Найбільш популярним на сьогоднішній день зерноподрібнюючим додатком до алюмінієвих сплавів є потрійна лігатура – Al-Ti-B при співвідношенні Ti/B, як правило – 5/1. Типова мікроструктура пруткової лігатури з торговою маркою TiBOR® виробництва KBM являє собою великі кристали тетрагональної форми – алюмінід титану (Al_3Ti) і конгломерати дрібних частинок дибориду титану (TiB_2). Середній розмір останніх знаходиться в межах 1–2 мкм. Витрата такої лігатури становить в середньому 0,25–3,0 кг на 1 тону сплаву.

Лігатури TiBOR® 5/1 виробництва KBM постачаються у вигляді прутків діаметром 9,5 мм, намотаних в котушки масою 180–450 кг, прутків діаметром

Рис. 1. Форми постачання лігатури виробництва KBM

9,5 мм, порізаних на шматки, найпоширеніші довжини: 50 см (100 г) і 100 см (200 г), круглих брусків, отриманих безперервним литтям, шматочками 100 або 200 г чи будь-якої іншої маси; злитків вафельного типу вагою близько 7 кг; шматків вафельного злитка. Приклади показано на рис. 1.

Приготування потрібної лігатури TiBaI 5/1 не має особливих технологічних складнощів і крім індукційної печі з графітовим або карбідкремнієвим тиглем не потребує іншого додаткового обладнання. Для отримання лігатури, яка містить, наприклад, 5 % Ti і 1% В необхідно до рідкого алюмінію (як правило, технічної чистоти, сумарний вміст домішок не більше 0,3 %) при температурі не нижче 730 °С додати фтортитанат і фторборат калію в пропорції 6.87/1 з подальшою витримкою при температурі на рівні 800 °С протягом 4–5 годин при безперервному перемішуванні.

Здатність таких частинок, як карбід титану (TiC), до зародкоутворення алюмінію відома дуже давно, починаючи з робіт Кібулі [2]. Промислова лігатура Al-Ti-C була запатентована [3] і в структурі містить великі кристали алюмініду титану і частки TiC із середнім розміром близьким до 1 мкм. При порівнянні з AlTiB лігатура з TiC володіє двома істотними перевагами: ще більшою простотою і екологічністю процесу приготування, відсутністю ефекту укрупнення зерна при введенні її в сплави, що містять хром або цирконій, що спостерігається, якщо лігатура містить TiB₂.

У специфікації LSM лігатура, що містить частинки карбиду титану, має торгову марку TiCAI™ 315 і поставляється на ринок в тих же видах, що і лігатура TiBaI. KBM також серійно виготовляє зерноподрібнюючу лігатуру з карбідом титану.

Модифікуючі лігатури. Добре відомо, що 95 % всього фасонного лиття виготовляється зі сплавів на основі системи Al-Si (силумінів), іноді з добавками магнію або міді. Це однозначно визначає те, що споживчі властивості сплавів переважно залежать не від розміру зерна твердого розчину, а від морфології кремнієвої евтектики і, отже, використання вищеписаних зерноподрібнюючих лігатур не завжди виправдано. При цьому необхідно зазначити, що формування структури металу і, як наслідок, його властивостей відбувається безпосередньо в процесі заливки і кристалізації в ливарній формі, що не дає можливості будь-яким іншим чином вплинути на них. Тому ливарні сплави є більш вибагливим матеріалом при виборі способів зміни їх структури.

Найбільш популярним модифікатором сплавів Al-Si на сьогоднішній день можна вважати стронцій (вводиться в розплав у вигляді подвійних Al-Sr або потрібних Al-Si-Sr лігатур), який витіснив натрій, що використовувався раніше. Використання стронцію замість натрію має дві основні переваги. По-перше, ефект модифікування стронцієм зберігається набагато довше, ніж після введення натрію. По-друге, екологічно застосування лігатурних матеріалів завжди краще, ніж різних флюсових сумішей, що використовуються для введення натрію [4, 5].

LSM пропонує модифікуючі лігатури Al-Sr при вмісті останнього від 3 до 10 %, причому сплави з 3–5 % Sr можуть бути поставлені у вигляді прутків, нарізаних прутків і зливків вафельного типу. Компанія рекомендує вводити стронцієвмісні лігатури з розрахунку 0,01–0,04 % Sr в металі. На думку авторів даної статті, також заслуговує на увагу сплав типу TiBaI, що містить до 10 % стронцію (поставляється в усіх формах). Його можна віднести до лігатур комплексного впливу, тобто одночасно з зерноподрібненням твердого розчину він здатний до модифікації евтектичного кремнію. І хоча досягнутий ефект після введення такої лігатури не є найкращим, її використовують велика кількість європейських фірм, що спеціалізуються на випуску алюмінієвого лиття.

KBM також пропонує своїм покупцям різноманітні лігатури, що містять від 3 до 10 % Sr або лігатуру Al-Si-10 % Sr.

Класичні та спеціальні лігатури для алюмінієвих сплавів, що одержані в Україні. Вивчений спектр пропозицій лігатур на українському ринку, на жаль, не дозволив виявити або продавців, або виробників матеріалів, схожих з вищевказаними. Тим не менш, існують сучасні вітчизняні розробки, які здатні забезпечувати одержання якісних лігатур, які навіть мають певні переваги по відношенню до зарубіжних аналогів.

На рис. 2 показано порівняння промислової лігатури Al-10Zr, одержаної закордоном, та зразку виробництва ФТІМС НАН України. На рис. 3 представлено лігатури інших систем, які було також одержано в Україні. Характерною ознакою зразків вітчизняних лігатур є надзвичайно дрібні включення модифікуючої фази, можливість одержання композицій з високим вмістом тугоплавких компонентів на рівні 5–20 %мас., що робить застосування таких лігатур як більш ефективним, так і більш економічно вигідним для кінцевого споживача.

а

б

Рис. 2. Лігатура Al-10Zr, що отримана закордоном (а), та зразок виробництва ФТІМС НАН України (б)

Al-8V

Al-10Mo

Al-8Hf

Al-16Mn-4Fe

Рис. 3. Приклади лігатур, виготовлених в Україні

Висновки

Всі технологічні аспекти плавки і лиття алюмінію та сплавів на його основі, звичайно ж, не можуть бути зведені тільки до використання тих чи інших лігатур. На окремо взятому прикладі можна зробити висновок, що рівень оснащення української алюмінієвої галузі не завжди відповідає аналогічному рівню в європейських країнах, що негативно позначається на якості готової продукції. Як уже згадувалося, виробництво зерноподрібнюючих лігатур, таких як AlTiB або AlTiC не є серйозною технологічною проблемою, а налагодження дрібносерійного виробництва цих матеріалів

не потребуватиме багато часу та ресурсів. Освоєння випуску таких лігатур дало б можливість виробникам алюмінію повністю відмовитися від необхідності їх закупівлі за кордоном з одночасним підвищенням якості продукції та продуктивності роботи.

В Україні існують підприємства, які могли б бути включені в коло потенційних виробників лігатурних матеріалів на основі алюмінію. Крім того, проявлений науковий підхід, дієвість якого доведена прикладами виробництва як відомих, так і специфічних лігатур, підвищує інтерес до подібної продукції та робить її конкурентоспроможною на світовому ринку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Михаленков К.В. Лигатурные материалы для плавки алюминиевых сплавов на рынке Украины. *Металл.* 2000. № 5. С. 72–78.
2. Cibula A. The mechanism of grain refinement of sand castings in aluminium alloys. *J. Inst. Metals.* 1949. Vol. 76. № 4. P. 321–360.
3. A. Banerji, W. Reif, and London & Scandinavian Metallurgical Co. Ltd.: “Producing Titanium Carbide”, U.K. patent specification No. 2171723A dt. 3.9. 1986, Canadian patent appl. No. 502438-2 dt. 21.2. 1986, U.S. patent appl. No. 835747 dt. 3.3. 1986, International patent appl. No. PCT/GB 86/00108 dt. 28.2. 1986.
4. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Эвтектическая кристаллизация. М.: Наука, 1981. 256 с.
5. Hanna M.D., Shu-Zu Lu and A. Hellawell. Modification in the aluminum silicon system. *Met. Transact.* 1984. Vol. 15A. № 3. P. 459–469.
6. Косов Я.И. Перспективные композиции алюминиевых сплавов и лигатур. *Международный научно-исследовательский журнал.* 2016. № 11 (53). Часть 4. С. 73–77.

Надійшла 02.09.2020

REFERENCES

1. Mikhalkenkov, K.V. (2000). Alloy materials for melting aluminum alloys on the Ukrainian market. *Metal*, no. 5, pp. 72–78 [in Russian].
2. Cibula, A. (1949). The mechanism of grain refinement of sand castings in aluminium alloys. *J. Inst. Metals*, vol. 76, no. 4, pp. 321–360.
3. A. Banerji, W. Reif, and London & Scandinavian Metallurgical Co. Ltd.: “Producing Titanium Carbide”, U.K. patent specification No. 2171723A dt. 3.9. 1986, Canadian patent appl. No. 502438-2 dt. 21.2. 1986, U.S. patent appl. No. 835747 dt. 3.3. 1986, International patent appl. No. PCT/GB 86/00108 dt. 28.2. 1986.
4. Taran, Yu.N., Mazur, V.I. (1981). Eutectic crystallization. Moscow: Nauka, 256 p. [in Russian].
5. Hanna, M.D., Shu-Zu Lu and A. Hellawell (1984). Modification in the aluminum silicon system. *Met. Transact.*, vol. 15A, no. 3, pp. 459–469.
6. Kosov, Ya.I. (2016). Promising compositions of aluminum alloys and ligatures. *International research journal*, no. 11 (53), pt. 4, pp. 73–77 [in Russian].

Received 02.09.2020

Summary

I.F. Likhatskyi¹, student, e-mail: likhatskyi@outlook.com

M.M. Voron¹, PhD (Engin.), Senior Researcher,
e-mail: mihail.voron@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

K.V. Mikhalekov², Dr. Sci. (Engin.), Professor,
e-mail: kvmykhalekov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2150-8837>

¹*Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)*

²*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute (Kyiv, Ukraine)*

World experience of aluminum master alloys application and advanced Ukrainian developments in this field

The work is devoted to the review of master alloys, used for the preparation of aluminum alloys. It is noted that the master alloys market in the world is represented by a small number of companies that specialize in their production. It is important that large aluminum casting manufacturers, such as the German company VAW, the French Pechiney, the Norwegian corporation Norsk Hydro and others also produce or have a production base and advanced technologies for the production of master alloys of their own production and are able to meet their own demand. The classification of master alloys for aluminum alloys according to their purpose is also considered. Depending on the master alloy type, the type in which it is supplied and the features of its introduction into the melt are determined. A comparison and assessment of the state of domestic production and the master alloy market is carried out, which shows that most companies in Ukraine do not enter the market with their proposals and mainly use foreign master alloys, or small volumes of their own production. The issue of attracting innovative experience and technologies for the production of aluminum master alloys at enterprises also remains unresolved. On the example of work carried out at the Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine, the existing scientific and technical potential to increase the competitiveness of Ukrainian ligatures is noted. Thanks to the unique technologies and approach implemented at the Institute, it is possible to obtain master alloys of Al-Zr and Al-V systems with quality and structure indicators better than foreign analogues. Especially important is the ability to create complex and unique ligatures with a high content of modifier components at the level of 5–20 %wt. These include Al-Mo, Al-Hf, Al-Ti-Zr, Al-Fe-Mn and some others. Existing technological solutions for obtaining these and many other master alloys have a huge potential and economic feasibility not only to meet the needs of domestic industries, but also to enter the international world market.

Keywords

Master alloys, aluminum alloys, Al-Zr, Al-Mo, Al-Hf, new technologies.