

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет
«МИСиС»

На правах рукописи

ЧЕРВЯКОВА Ксения Юрьевна

Исследование и разработка технологии получения слитков и листов
боралюминия повышенной прочности

05.16.01 - Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov i spлавов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., профессор

Н.А. Белов

Москва 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Обзор литературы.....	9
1.1 Технологии производства боралюминия	9
1.2 Взаимодействие бора с алюминием.....	12
1.3 Перспективные системы легирования	14
1.4 Взаимодействие бора с легирующими элементами	24
Выводы по 1 главе	25
Глава 2 Методики исследований.....	26
2.1 Объекты исследований.....	26
2.2 Приготовление сплавов.....	27
2.3 Термическая и деформационная обработка	30
2.4 Структурный анализ	32
2.5 Определение физико-механических свойств.....	34
2.6 Методика расчета фазового состава	35
Глава 3 Расчет фазового состава боралюминиевых сплавов	36
3.1 Изотермические и политермические сечения многокомпонентных систем Al - В - X.....	36
3.2 Количественный фазовый анализ экспериментальных сплавов.....	39
Выводы по 3 главе	42
Глава 4 Изготовление слитков.....	43
4.1 Исследование лигатур Al – В и модельного сплава Al – 3%В.....	43
4.2 Обоснование технологии изготовления слитков боралюминия	47
4.3 Исследование сплавов системы Al – Mg – Si.....	49
4.4 Исследование сплавов системы Al – Cu.....	53
4.5 Исследование сплавов системы Al – Cu – Mn	57
4.6 Исследование сплавов системы Al – Cu – Mg	61
Выводы по 4 главе	66
Глава 5 Изготовление листового проката.....	68
5.1 Исследование лигатур Al – В и модельного сплава Al – 3%В.....	68
5.2 Обоснование схемы термо-деформационной обработки	71

5.3 Исследование сплавов системы Al – Mg – Si.....	72
5.4 Исследование сплавов системы Al – Cu.....	75
5.5 Исследование сплавов системы Al – Cu – Mn	78
5.6 Исследование сплавов системы Al – Cu – Mg	80
5.7 Сплавы системы Al – Cu – Mn (АЛТЭК)	85
5.8 Исследование коррозионной стойкости и возможности получения сварных соединений	88
Выводы по 5 главе	99
Общие выводы.....	101
Список литературы	103
Приложения	114
Приложение 1	114
Приложение 2	115
Приложение 3	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Алюминиевые борсодержащие материалы (боралюминий), обладают уникальным сочетанием свойств: низкая удельная плотность, прочность, коррозионная стойкость, хорошая теплопроводность. Это делает их незаменимыми в качестве легких конструкционных материалов в атомном машиностроении, на аэрокосмических предприятиях, в некоторых областях электротехники, приборостроения и электроники. Боралюминиевые материалы должны обладать высокими механическими свойствами и термической стабильностью [1-7].

Вопрос технологии получения таких материалов до сих пор остается открытым. Выбор способа их производства обусловлен многими факторами, наиболее важными из которых являются упрочнение материала [6, 8-20], получение заданного распределения армирующего компонента, хорошая связь между матрицей и наполнителем, отсутствие химического взаимодействия на границе раздела фаз [14, 21-31]. С точки зрения достижения заданного уровня свойств, цены конечной продукции и внедрения в условиях металлургического предприятия, одним из перспективных методов получения боралюминия является жидкофазная технология.

Основная часть работы была выполнена в рамках проекта ФЦП №14.578.21.0004 «Разработка технологии получения слитков боралюминия, предназначенных для получения листового проката радиационно-защитного назначения, обеспечивающего прочность (σ_B) не менее 300 МПа за счет наноразмерных фаз вторичного происхождения» (мероприятие 1.3.), заказчик Минобрнауки 2014-2016 гг.

Цель работы

Научное обоснование состава бор-содержащих сплавов на основе алюминия и разработка технологии получения из них слитков и листового проката с высокими прочностными характеристиками.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ тройных и четверных диаграмм состояния Al-B-X-Y, где X, Y - легирующие компоненты алюминиевых сплавов;
- изучение структуры и фазового состава лигатур Al-B промышленного производства;
- выбор перспективных систем легирования для получения сплавов с заданным комплексом свойств;
- разработка технологии плавки и литья новых боралюминиевых сплавов и получение экспериментальных слитков в лабораторных условиях и последующее изучение структуры, фазового состава и уровня упрочнения образцов полученных сплавов;
- разработка схемы термо-деформационной обработки для получения годного проката, исследование микроструктуры и механических свойств полученных листов боралюминия;

Научная новизна

1. С использованием экспериментальных методов и термодинамического моделирования (Thermo-Calc) изучен фазовый состав тройных и четверных систем Al-B-X-Y (где X, Y – Mg, Cu, Si, Mn), включая построение изотермических и политермических сечений. Установлено, сильное взаимодействие бора с магнием и частичное с марганцем, что приводит к снижению содержания этих элементов в алюминиевом твердом растворе и требует корректировки количества вводимых элементов по сравнению с марочными сплавами.

2. Обоснованы и практически реализованы режимы плавки и литья слитков экспериментальных сплавов. Рекомендовано проводить плавку при

температуре около 950 °С в индукционной печи, обеспечивающей интенсивное перемешивание расплава за счет электродинамических усилий для исключения возможности осаждения тугоплавких частиц боридов. Установлено, что распределение боридов в слитках многокомпонентных сплавов в значительной мере наследует их распределение в чушках промышленной лигатуры Al - 5%B.

3. Установлено, что бориды алюминия не ухудшают деформационную пластичность и механические свойства алюминиевых сплавов, что обусловлено их равномерным распределением и компактной морфологией основной фазы AlB_{12} .

4. Обоснована схема термо-деформационной обработки слитков боралюминия, включающая гомогенизацию, горячую и холодную деформацию с промежуточными отжигами, что позволяет получать тонколистовой прокат с высокими механическими свойствами.

Практическая значимость работы

1. Предложена технология плавки и литья слитков борсодержащего материала на основе матричных сплавов Al-4%Cu-2,5%Mg, Al-2%Cu-2%Mn и Al-6%Cu. Представленная технология обеспечивает равномерное распределение в слитках частиц боридных фаз и позволяющая изготавливать из них листы, в том числе толщиной менее 0,3 мм, которые обладают высокими механическими свойствами (патент РФ №2618300 от 03.05.2017, бюл. №13; патент РФ №2630185 от 05.09.2017, бюл. №25)

2. Предложены режимы термо-деформационной обработки слитков, включающие в себя операции горячей и холодной прокатки с промежуточными отжигами, позволяющие получать высокопрочный листовой прокат толщиной менее 0,3 мм. (патент РФ №2630185 от 05.09.2017, бюл. №25, патент РФ №2630186 от 05.09.2017, бюл. №25)

Положения выносимые на защиту

1. Влияние легирующих компонентов на фазовый состав алюминиевых борсодержащих сплавов.
2. Влияние параметров плавки и литья на формирования структуры алюминиевых борсодержащих сплавов.
3. Влияние термо-деформационной обработки на структуру и свойства алюминиевых борсодержащих сплавов.

Апробация работы

Основные материалы работы изложены и обсуждены на следующих конференциях: VIII международная научно-практическая конференция «Прогрессивные литейные технологии», 16 - 20 ноября 2015 г., Москва, НИТУ «МИСиС»; «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху», 18 мая 2016 г, Москва, МАМИ; Вузпромэкспо 14-15 декабря 2016; VI Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2016» 22-25 ноября 2016 г, Москва, ИМЕТ РАН; XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико - химия и технология неорганических материалов», 17-20 октября 2017 г, Москва, ИМЕТ РАН.

Публикации

По теме исследования опубликовано 10 работ (в том числе 5 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК и 6 статей в международных рецензируемых базах) и 3 патента.

Достоверность научных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методик исследования (программа расчёта фазовых диаграмм Thermo-Calc) и аттестованных измерительных установок и приборов (спектрометр ARL 4460, электронные сканирующие микроскопы

JEOL JSM-6480LV и TescanVega 3, оптический микроскоп AxioObserver MAT, универсальная испытательная машина Zwick/Roell Z250 и др.). Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы "Антиплагиат" (<http://antiplagiat.ru>).

Личный вклад автора

Диссертационная работа является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автору работы принадлежит основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из 5 глав, общих выводов и 3 приложений. Работа изложена на 116 страницах формата А4, содержит 71 рисунок, 21 таблицу. Библиографический список включает 122 наименования.

Глава 1 Обзор литературы

В настоящее время известны разные способы получения борсодержащих алюминиевых сплавов. К ним относятся твердофазное и жидкофазное компактирование порошковых смесей, технологии пропитки пористых каркасов из порошков, механическое замешивание наполнителей в расплав, газотермическое напыление композиционных смесей и др. [12, 15, 17, 32-39, 40-66] Наиболее широкое распространение получили жидкофазные технологии производства боралюминия.

1.1 Технологии производства боралюминия

За рубежом объём выпускаемой продукции с применением боронаполненных материалов достигает уровня многих десятков тысяч тонн в год. Некоторые компании-производители боралюминия используют технологию замешивания порошковых частиц борсодержащих соединений (например, B_4C) в жидкий расплав [15,43,44,54,56,58,60,67,68]. Основные сложности, возникающие в процессе такого производства - это недостаточная смачиваемость порошковых частиц расплавом, кластеризация частиц, нежелательное химическое взаимодействие соединений бора с алюминием, повышение вязкости расплава. Другие производители применяют порошковые технологии, такие как горячее вакуумное прессование и прокатка в листы композиционной заготовки [17, 32, 41, 46, 47, 51- 53, 59, 61, 62, 64- 66, 69-75]. Процесс производства начинается со смешивания порошков алюминиевого сплава и частиц борсодержащих соединений (например, карбида бора). Затем смесь засыпается в алюминиевый контейнер, верхняя крышка которого заваривается. Заполненный порошковой смесью контейнер подвергают горячей прокатке.

Конечный продукт представляет собой матрицу с борсодержащими частицами в обкладке из алюминиевого сплава.

Известны многочисленные способы получения борсодержащих материалов на основе алюминия с использованием методов порошковой металлургии. В патенте [76] описан способ получения материала, в котором в качестве алюминиевой матрицы используются сплавы разных систем ($1xxx$, $3xxx$, $6xxx$ и др.), в качестве борсодержащего наполнителя порошок карбида бора (B_4C). Данный способ производства материалов включает спекание под давлением (с предварительным вакуумированием). Недостатком этого и всех способов, связанных с порошковой металлургией, является трудность получения крупных заготовок, предназначенных для прокатки. Другим недостатком данного способа является то, что предложенные матричные сплавы обладают разным сочетанием физико-химических свойств, что определяет широкий разброс по характеристикам, достигаемым в конечном изделии.

Согласно способу получения борсодержащего материала, описанного в патенте [77] промышленную лигатуру алюминий-боррасплавляют до температуры $700 - 850^\circ C$, затем вводят титан таким образом, чтобы сформировать в расплаве частицы диборида титана (TiB_2), после чего проводят кристаллизацию путем литья. В патенте также предлагается вводить добавки гадолиния и самария. Данный способ позволяет получить в материале микроструктуру с дисперсными частицами фазы TiB_2 , которые формируются в процессе замешивания в результате фазовых превращений. Однако полное протекания этих фазовых превращений требует длительного времени, что обуславливает относительно высокую стоимость данного технологического процесса. Наличие добавок гадолиния и самария еще больше удорожают процесс.

Известен многокомпонентный сплав на основе алюминия, содержащий диборид титана в количестве $0,5-20$ масс %, предназначенный для получения отливок и раскрытый в патенте [78]. Недостатком данного сплава является

то, что он не предназначен для получения деформированных полуфабрикатов, в частности листов.

Также известен способ получения борсодержащего материала, разработанный компанией Alcan Aluminum Corporation, который включает жидкофазный процесс замешивания борсодержащих частиц соединения B_4C в жидкий расплав. По данному способу, описанному в патенте [79] в кристаллизаторах получают слитки, далее применяется горячая прокатка для производства плит и листов. Недостатком данного способа является трудность предотвращения кластеризации неметаллических частиц в процессе замешивания, что может приводить к формированию неомогенной структуры. Существенным недостатком является то, что получаемые данным способом листы имеют низкую прочность ($\sigma_b < 100$ МПа).[80]

Несмотря на широкое разнообразие зарубежных производителей, производство борсодержащих алюминиевых сплавов является трудной задачей, при этом основная сложность заключается в трудоемкости достижения равномерности распределения борсодержащей фазы в матрице алюминиевого сплава. Равномерное распределение и высокий уровень механических свойств достигаются лишь в материалах, полученных преимущественно по порошковой технологии, которая отличается невысокой производительностью (по сравнению с классическим металлургическим производством), что существенно повышает конечную стоимость борсодержащего материала.

В последнее время широкое распространение получают жидкофазные технологии производства боралюминия (в частности, в виде слитков, предназначенных для изготовления из них листового проката), поскольку они зачастую существенно дешевле, технологически проще и обеспечивают высокие механические свойства материала за счет сильной связи на границе матрица - наполнитель.

Наиболее близким к жидкофазной технологии является способ получения борсодержащего материала на основе алюминия, который раскрыт

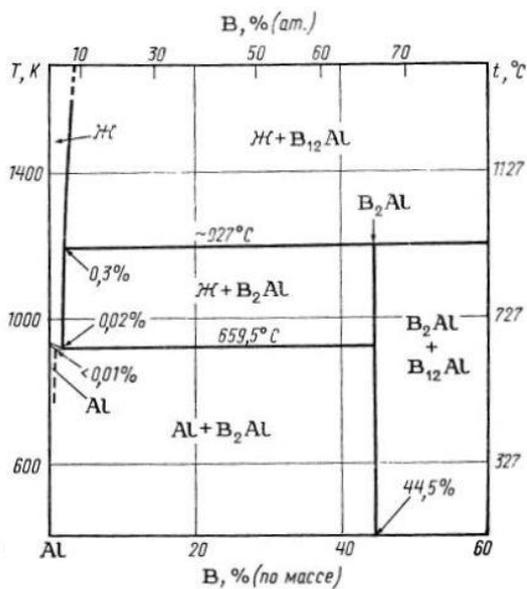
в патенте [81]. Этот способ включает приготовление алюминиевого расплава, содержащего от 0,5 до 0,9% кремния, от 1,3 до 1,9% магния и от 0,2 до 0,4% меди, формирование в нем борсодержащих частиц с массовой долей от 4 до 8% при температуре от 850 до 930°C в течение 30-45 мин, литье слитков и их гомогенизацию.

Слитки, полученные по данному способу, предназначены для изготовления листов (толщина 2 мм), обладающих следующими механическими свойствами: $\sigma_B > 320$ МПа, $\sigma_{0,2} > 300$ МПа и $\delta > 4\%$. Недостатком данного способа является то, что система легирования алюминиевой матрицы, не позволяет получить в деформированных полуфабрикатах прочность выше 350 МПа. Кроме того, слитки, полученные по данному способу, не предназначены для изготовления тонколистового проката (менее 0,3 мм). [82]

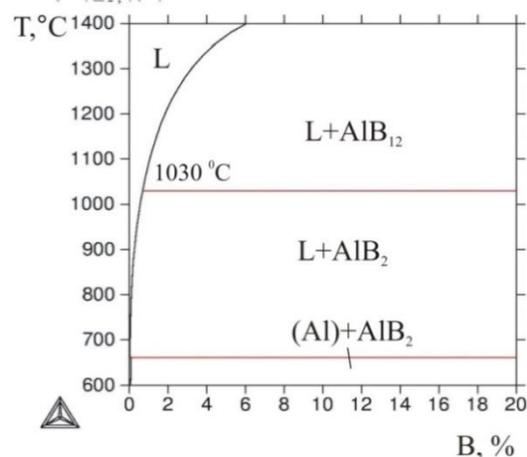
1.2 Взаимодействие бора с алюминием

Сложность получения боралюминия жидкофазными методами в значительной мере обусловлена особенностями строения диаграммы состояния Al - B. Согласно большинству источников [83-91], в этой двойной системе, представленной на рисунке 1.1, бор образует с алюминием два соединения: AlB_2 и AlB_{12} . Плотность и содержание бора в этих соединениях приведены в таблице 1.1. Соединение AlB_2 образуется в результате перитектической реакции из соединения AlB_{12} , температура этого фазового перехода по разным данным может составлять величину от 927 до >1400 °C.

Согласно расчету в программе Thermo-Calc (база данных TCBDIN) температура перитектической реакции $L + AlB_{12} \rightarrow AlB_2$ составляет 1030 °C, рисунок 1.1.



а



б

а - фрагмент диаграммы состояния Al - В [83]; б – фрагмент диаграммы состояния Al – В (расчет в программе Thermo-Calc)

Рисунок 1.1 - Фрагмент диаграммы состояния Al - В

Таблица 1.1 – Плотность и содержание бора в соединениях AlB_{12} и AlB_2 [83, 88]

Характеристика	AlB_2	AlB_{12}
Содержание бора, %	44,51	82,78
Плотность, г/см ³	3,19	2,55

Особенностью получения алюминиевых сплавов с бором является большая разница в температурах плавления алюминия и боридных фаз. Борсодержащие частицы не могут быть сформированы кристаллизацией из гомогенного алюминиевого расплава (как это обычно происходит в сплавах). Это связано с тем, что бор сильно повышает ликвидус алюминиевых сплавов (в частности, для сплава Al - 2% В расчетное значение составляет около 1100 °С).

Таким образом, строение двойной диаграммы предполагает, что именно режим плавки и литья должен в наибольшей степени определять

конечную структуру боралюминия, поскольку из-за малой растворимости бора в алюминиевом твердом растворе какое-либо влияние термообработки на состав боридов представляется маловероятным.

1.3 Перспективные системы легирования

Прочность борсодержащих материалов на основе нелегированного алюминия невысока. Для достижения высокого уровня механических свойств (прежде всего, прочностных) требуется дополнительное легирование и последующая термическая обработка слитков, обеспечивающая выделение упрочняющих фаз.

Алюминиевые сплавы, в которых легирующим компонентом является медь можно условно разделить на четыре подгруппы, химический состав некоторых представлен в таблице 1.2. К первой относятся сплавы на базе системы Al - Cu (без магния и кремния): литейные сплавы типа и деформируемые типа 1201. Ко второй – сплавы на базе системы Al - Cu - Mg (дуралюмины): как правило, это деформируемые сплавы типа Д16. К третьей подгруппе принадлежат деформируемые сплавы на базе системы Al - Cu - Mg - Si типа АК8. В отдельную (четвертую) подгруппу следует выделить сплавы с никелем: деформируемые типа АК4 - 1 и литейные типа АЛ33. Сплавы последних двух подгрупп рассматриваются вместе, поскольку они имеют общее назначение (их иногда называют ковочными дуралюминами). Общей чертой этих сплавов является то, что основные фазы упрочнители, образующиеся при старении, содержат медь. Прежде всего это метастабильные модификации фаз Al_2Cu (θ' и θ'') и Al_2CuMg (S' и S'').

Таблица 1.2 - Химический состав некоторых литейных и деформируемых сплавов на основе системы Al - Cu.

Марка	Содержание элементов, %					
	Cu, %	Mn, %	Mg, %	Si, %	Fe, %	Другие
AM5	4,5 - 5,3	0,6 - 1	0,05	0,3	0,2	Ti
1201	5,8 - 6,8	0,2 - 0,4	0,02	0,2	0,3	Ti, Zr, V
Д16	3,8 - 4,9	0,3 - 0,9	1,2 - 1,8	0,5	0,5	-
AK8	3,9 - 5	0,4 - 1	0,2 - 0,8	0,5 - 1,2	0,7	-
AK4 - 1	1,9 - 2,7	0,2	1,2 - 1,8	0,35	0,8 - 1,4	0,8 - 1,4 Ni

Медь распределяется между (Al) и другими фазами. Оптимальной концентрацией в классических сплавах типа AM5 составляет 5%, а температура нагрева под закалку 540 °С, что прямо вытекает из двойной диаграммы, представленной на рисунке 1.2. При наличии других элементов предельная растворимость меди в (Al) снижается. Обычно присутствие в структуре медносодержащих фаз кристаллизационного происхождения является нежелательным.

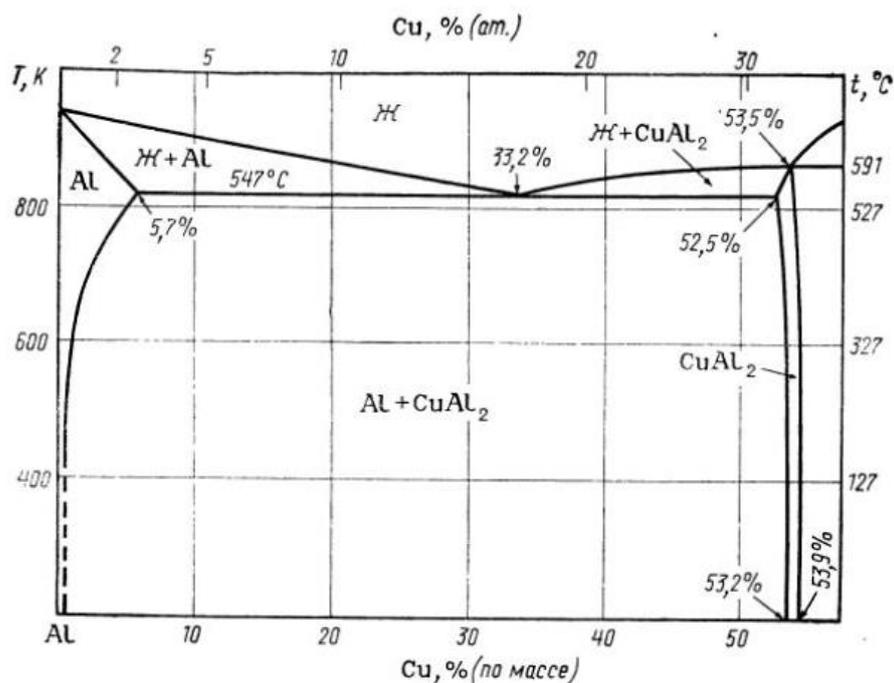


Рисунок 1.2 - Алюминиевый угол диаграммы Al – Cu [83]

Магний является вторым легирующим компонентом в дуралюминах (типа Д16), его максимальная концентрация достигает $\sim 2,5\%$. Магний образует с медью фазу Al_2CuMg , которая при неравновесной кристаллизации выделяется в составе тройной эвтектики $((\text{Al})+\text{Al}_2\text{Cu}+\text{Al}_2\text{CuMg})$ при $505 - 507^\circ\text{C}$, что существенно расширяет интервал кристаллизации (по сравнению со сплавами типа АМ5). Литейные свойства и без магния низкие, становятся совсем плохими. При наличии кремния возможно образование фаз Mg_2Si и $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_5$, как следует из диаграммы состояния, показанной на рисунке 1.3, Al - Cu - Mg - Si. Последние могут иметь как эвтектическое, так и вторичное происхождение.

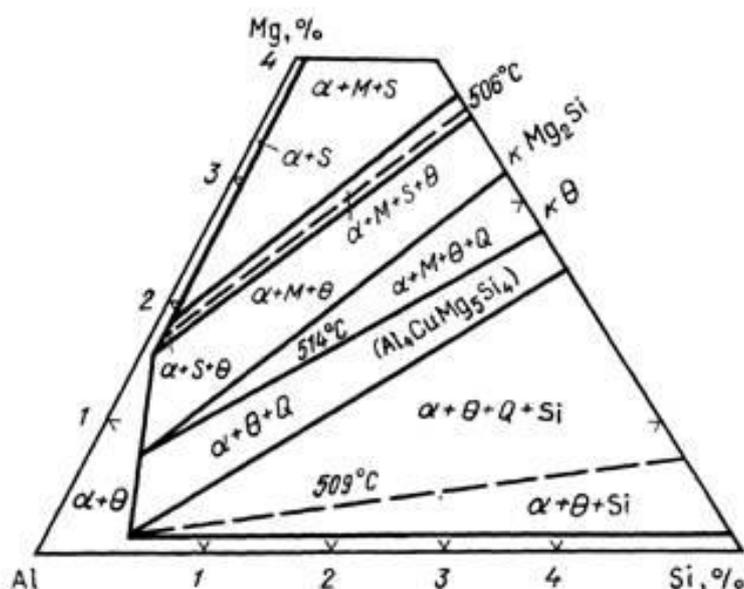


Рисунок 1.3 - Диаграмма состояния Al – Cu – Mg – Si [83]

Марганец присутствует во многих сплавах в количестве до 1% и в таком количестве может полностью входить при кристаллизации в состав (Al). При нагреве под закалку практически весь марганец выделяется из (Al) в виде дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_3\text{Mn}_2$, которые положительно влияют на прочность при повышенных температурах.

Кремний является одним из основных компонентов в деформируемых сплавах типа АК8. В эти сплавы его вводят в количестве до $\sim 1,5\%$, чтобы

большая часть при закалке перешла в (Al), а при старении выделилась в составе фаз-упрочнителей (в частности, метастабильных модификаций фаз Mg_2Si и $Al_6Cu_2Mg_8Si_5$). В качестве малой добавки (до 0,3 %) кремний присутствует в сплавах типа АК4 - 1, не оказывая значительного влияния на фазовый состав. Но в большинстве случаев этот элемент представляет собой вредную примесь, предельное содержание которого жестко ограничивают.

С помощью фазовой диаграммы Al - Cu - Mn можно корректно проанализировать фазовый состав жаропрочных сплавов типа АМ5. Поскольку влияния марганца весьма существенно, использование только двойной диаграммы Al - Cu недостаточно. На рисунке 1.4 представлен алюминиевый угол системы Al - Cu - Mn, из которого следует что в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся фазы Al_2Cu , Al_6Mn и тройное соединение Т ($Al_{20}Cu_2Mn_3$ или $Al_{12}CuMn_2$). В фазе Al_2Cu растворяется до 0,1% Mn, а в соединении Al_6Mn - около 0,2% Cu.

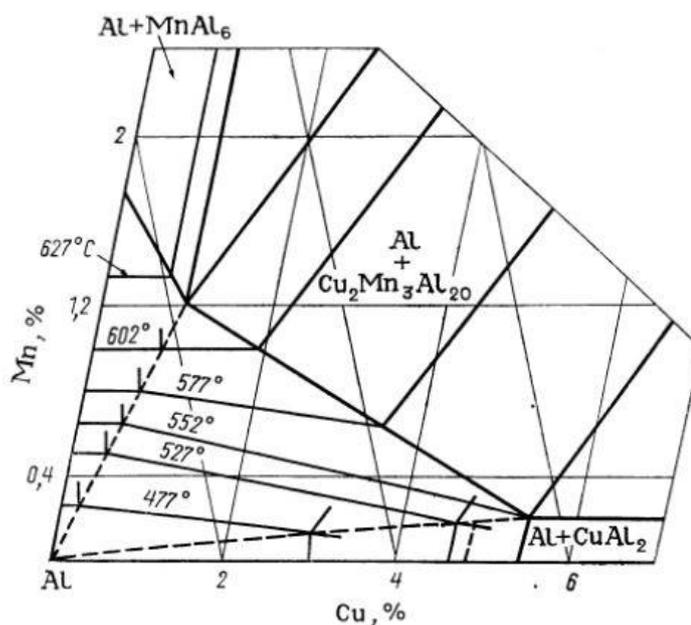


Рисунок 1.4 - Алюминиевый угол диаграммы Al - Cu - Mn, распределение фазовых областей при различных температурах [83]

На рисунке 1.5 изображено изотермическое сечение при 540 °С, которое показывает наличие двух фаз ((Al)+Al₂₀Cu₂Mn₃). Из сечения при 200 °С следует, что после старения сплав становится трехфазным ((Al)+Al₂₀Cu₂Mn₃+Al₂Cu). Это соответствует образованию вторичных выделений Al₂Cu. Сплав 1201 и в закаленном, и в состаренном состоянии является трехфазным.

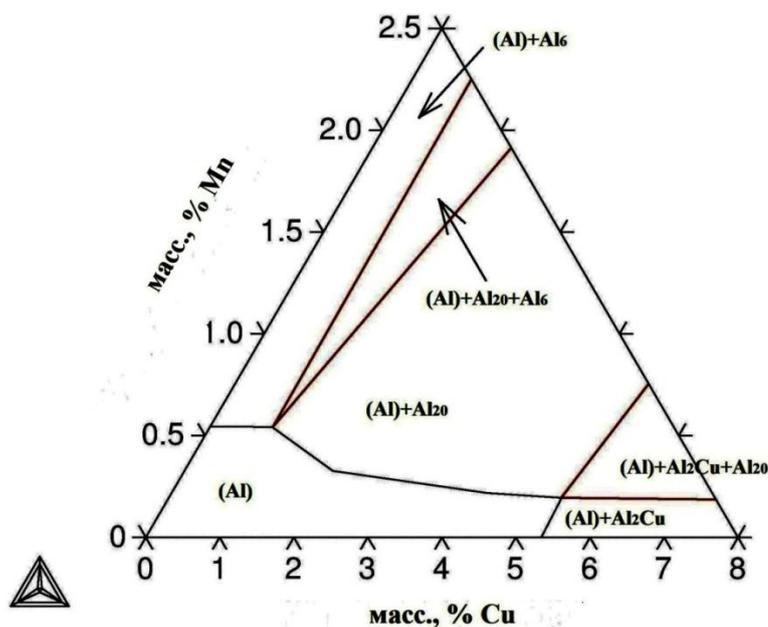
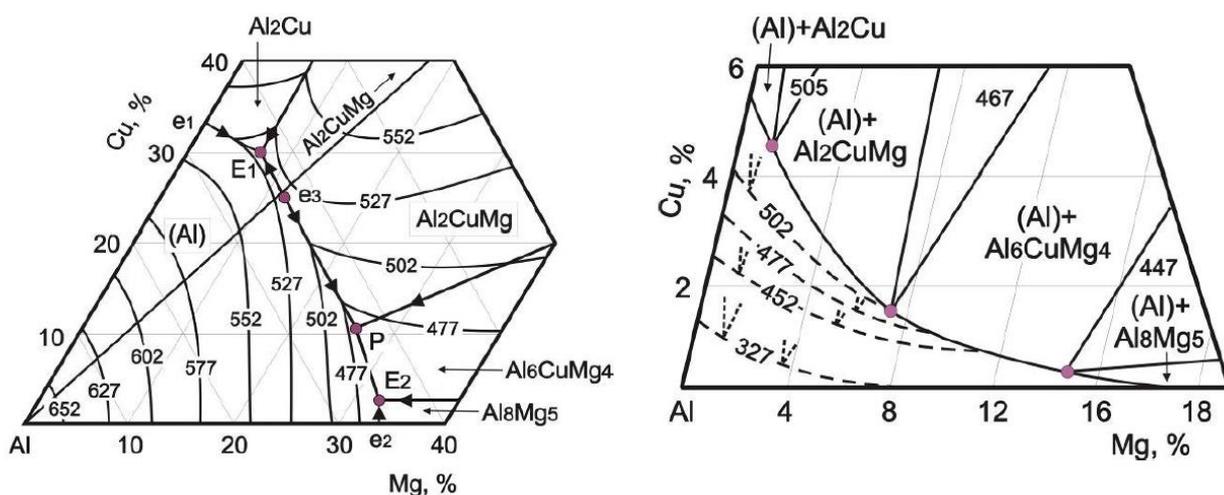


Рисунок 1.5 - Изотермическое сечение тройной диаграммы Al - Cu - Mn при 540 °С [92]

Сплавы типа AM5 и 1201 гомогенизируют при 530 - 540 °С. Основная цель этой операции – полное растворение неравновесной фазы Al₂Cu эвтектического происхождения, которая присутствует в литых отливках и слитках. Закалку проводят с 530 - 540 °С и подвергают старению на максимальную прочность при 170 - 180 °С. В случае длительного использования при повышенных температурах рекомендуется перестаривание по режиму T7 (250 °С, 10 ч). Сплавы типа AM5 используют также в закаленном состоянии без искусственного старения (T4), что позволяет получить более высокие значения пластичности при снижении

прочностных свойств. В структуре гомогенизированных слитков и деформируемых полуфабрикатов сплава 1201 всегда присутствуют некоторое количество включения фазы Al_2Cu эвтектического происхождения.

Система $Al - Cu - Mg$ является основой дуралюминов, которые чаще используются в качестве деформируемых сплавов. Ввиду ее важности диаграмма состояния достаточно хорошо изучена. Согласно диаграмме, изображенной на рисунке 1.6 происходит несколько нон- и моновариантных реакций с участием (Al) . В равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся двойные фазы Al_2Cu и Al_8Mg_5 и тройные фазы Al_2CuMg (S) и Al_6CuMg_4 (T). Наличие частично квазибинарного разреза $Al - S$ позволяет разделить алюминиевый угол диаграммы на две части $Al - S - Al_2Cu$ и $Al - S - Al_8Mg_5$. Состав всех промышленных сплавов попадают в первую. Метастабильные модификации фаз Al_2Cu (θ' и θ'') и Al_2CuMg (S') обеспечивают значительный эффект дисперсионного твердения при распаде пересыщенного (Al) , в том числе и при естественном старении.



а

б

а - поверхность ликвидуса; б - поверхность солидуса

Рисунок 1.6 - Диаграмма состояния $Al - Cu - Mg$ [83]

Изотермический разрез этой тройной диаграммы при 200 °С, рассмотренный на рисунке 1.7, показывает, что классические дуралюмины попадают в фазовую область (Al)+S+θ или (Al)+S. Из этого следует, что в процессе старения в дуралюминах обязательно образуются вторичные выделения фазы S (или S') и это отличает их от сплавов типа 1201.

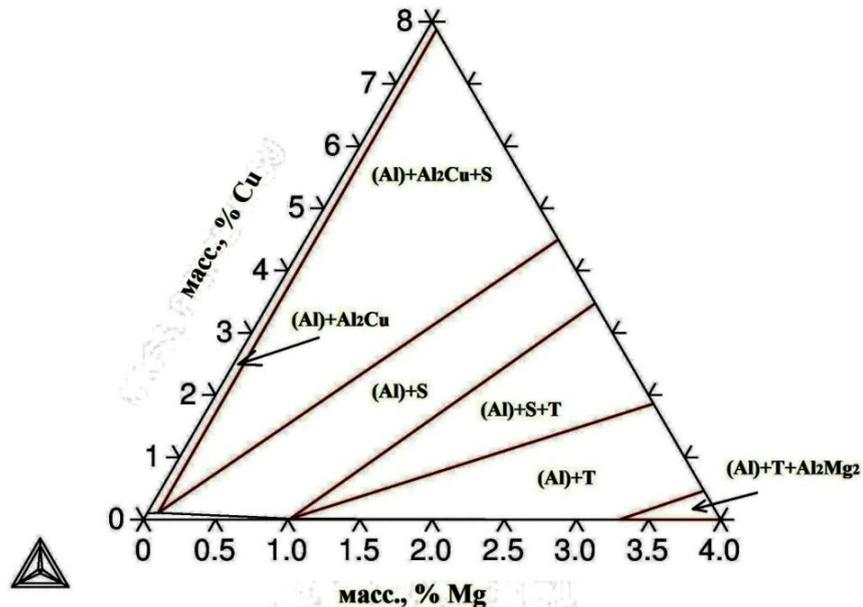


Рисунок 1.7 - Изотермический разрез тройной диаграммы Al – Cu - Mg при 200 °С [92]

Отличительной чертой дуралюминов является очень узкий диапазон допустимых температур нагрева под закалку, перегрев свыше оптимальной температуры приводит к пережогу, а недогрев – к неполному растворению меди и магния в (Al).

В литом состоянии всегда присутствует эвтектика, которая образуется при ~ 505 °С, именно она определяет температуры гомогенизации и нагрева под закалку.

Низколегированные деформируемые сплавы системы Al - Mg - Si называют авиалами. Упрочнение в них достигается за счет образования метастабильных фаз β' и β'' (Mg_2Si).

Концентрация кремния обычно находится в пределах 0,5 - 0,9%. С одной стороны, этот диапазон соответствует его пределу растворимости в (Al) при совместном введении с магнием, а с другой – обеспечивает достаточный эффект дисперсионного упрочнения.

Обычная концентрация магния такая же, как и кремния, но может достигать 1,4%. Этот элемент в закаленном состоянии входит в состав (Al), а после старения (а также после гомогенизации) он практически весь содержится во вторичных выделениях Mg_2Si . В сплавах с медью часть магния связана в фазу $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ (Q) как эвтектического, так и вторичного происхождения.

Медь присутствует в составе авиалей в количестве 0,1 - 0,5%. Этот элемент вводится для повышения эффекта дисперсионного твердения (за счет образования метастабильных модификаций фаз Al_2Cu и Q), поэтому при нагреве под закалку он должен полностью перейти в (Al). Однако при содержании меди ближе к верхнему пределу возможно присутствие в структуре небольшого количества фаз эвтектического происхождения.

Изотермическое сечение четверной диаграммы Al - Cu - Mg - Si при 0,5 и 1% Si позволяют проследить совместное влияние меди и магния при разных температурах. Поскольку в закаленном состоянии все эти три элемента должны входить в состав (Al), то допустимые области составов можно оценить по сечениям при 550 °С. Именно эта температура является оптимальной для гомогенизации и закалки, поскольку она близка к солидусу. Превышение этой температуры может привести к пережогу, а при пониженных температурах возможен выход из однофазной области.

В сплавах данного типа основной фазой-упрочнителем является Q, выделения которой должны присутствовать после старения. При низких температурах (то есть в процессе старения) образованию стабильной фазы Q может предшествовать выделение метастабильных модификаций.

Максимальная прочность авиалей не превышает 350 - 400 МПа, однако они обладают хорошей деформируемостью, в том числе при комнатной температуре, а также высокой коррозионной стойкостью.

Сплавы системы Al - Zn - Mg позволяют добиться наибольшей прочности (до 700 - 750 МПа) среди алюминиевых сплавов. Цинк является главным компонентом, его количество может достигать ~ 10 %, но типичная концентрация составляет 5 - 8%. При кристаллизации часть цинка расходуется на образование неравновесных эвтектических фаз T ($Al_2Mg_3Zn_3 - Al_6CuMg_4$) и M ($MgZn_2 - AlCuMg$), а после закалки он полностью входит в состав (Al). Значительный эффект дисперсионного упрочнения после старения обусловлен выделением различных метастабильных фаз (T' , T'' , η' , η''), которые характеризуются переменным составом. В сплавах без меди часть цинка уже в литом состоянии содержится (вместе с магнием) в (Al), что позволяет добиться существенного прироста прочности за счет старения без закалки. В сплавах без меди сумма Mg + Zn не превышает 6 - 7%, поскольку при большей концентрации возникает опасность коррозионного растрескивания.

Магний вводят в сплавы данной группы в количестве 1 - 3% для образования фаз – упрочнителей. При нагреве под закалку неравновесные магнийсодержащие фазы эвтектического происхождения полностью растворяются в (Al). Механические свойства сплавов в состаренном состоянии сильно зависят от концентрации магния, поэтому его диапазон в марочных сплавах весьма узок.

Медь позволяет существенно снизить склонность к коррозионному растрескиванию. Ее типичная концентрация составляет 1 - 2% (в наиболее легированных ~ 2,6%), что позволяет получить полностью однофазную структуру при нагреве под закалку. Медь обычно входит в состав фаз M и T, а также в состав S - фазы (Al_2CuMg). Медь сильно снижает равновесный солидус, что ограничивает диапазон температур гомогенизации и нагрева под закалку.

Кремний, связывая магний в фазу Mg_2Si , сильно снижает и прочность, и пластичность, что связано с уменьшением концентрации Mg в (Al) и хрупкостью силицида магния. Концентрация кремния в (Al) незначительна, что не позволяет получить дополнительное упрочнения за счет вторичных выделений β' и β'' (Mg_2Si).

Согласно сечениям тройной диаграммы цинк и магний полностью входят в состав (Al) в широком диапазоне температур и при старении образуют фазы-упрочнители $Al_2Mg_3Zn_3$ (Т) и $MgZn_2$ (М). Влияние концентрации магния и цинка в пределах марок отражается на количестве фаз Т и М. Результаты расчета фазового состава сплава AA7004 показывают, что в этом сплаве после закалки следует ожидать присутствия двух Mn - содержащих фаз: $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$ и $Al_6(Mn,Fe)$. Кроме этих дисперсоидов, алюминиевая матрица в сплаве AA7004 после старения содержит фазы Т и М. При этом основной фазой упрочнителем в состаренном состоянии должна быть фаза Т.

Сплавы на базе Al - Zn - Mg характеризуются средней прочностью и хорошей технологичностью. Высокопрочные сплавы на базе Al - Zn - Mg - Cu обладают максимальным уровнем прочностных характеристик среди всех промышленных алюминиевых сплавов. Вместе с тем у них относительно низкий уровень коррозионной стойкости и термостойкости. Упрочнение этих сплавов достигается за счет метастабильных модификаций фаз М и Т, которые представляют собой изоморфные твердые растворы между $MgZn_2$ и $AlCuMg$ для М - фазы, $Al_2Mg_3Zn_3$ и Al_6CuMg для Т - фазы. Высокопрочные сплавы очень чувствительны к примесям железа и кремния, в первую очередь это касается характеристик вязкости разрушения и сопротивления усталости. Требуемый уровень свойств может быть достигнут только при тщательном соблюдении режимов всех операций технологической цепочки: от слитка до готового термообработанного полуфабриката. При высоких значениях предела прочности при растяжении и условного предела текучести они

имеют относительно низкий уровень коррозионной стойкости и термостойкости [92].

1.4 Взаимодействие бора с легирующими элементами

Основная проблема получения боралюминия повышенной прочности состоит в том, что бор активно взаимодействует со многими элементами. Поэтому оптимальные концентрации вводимых элементов могут сильно отличаться от составов марочных сплавов, которые сами по себе (т.е. без бора) могут обеспечить заданный уровень свойств.

Исследования, проведенные в работе [93], показали, что в боралюминии, содержащем магний, последний активно образует фазу с бором уже при вероятных температурах плавки (1000-900 °С) из-за низкой энергии Гиббса этого соединения. По этой причине магния в твердом растворе алюминия после кристаллизации может почти не остаться, что крайне нежелательно, так как это делает невозможным дисперсионное твердение сплава. Избыточное введение магния в сплав может решить эту проблему, так как часть магния пойдет на образование борсодержащей фазы, а другая будет оставаться в твердом растворе.

Теоретические расчеты фазового состава боралюминия, содержащего в качестве легирующих элементов медь и марганец, показывают отсутствие взаимодействия бора с медью, а марганец, согласно расчетам, может входить в соединение с бором. Однако, в работе [93] взаимодействия марганца с боридами в экспериментальных образцах боралюминия не наблюдали, что связано с высокой энергией Гиббса образования этой фазы.

Выводы по 1 главе

1. Алюминиевые борсодержащие материалы обладают уникальным сочетанием таких свойств, как низкая удельная плотность, прочность, коррозионная стойкость, хорошая теплопроводность, а также способность поглощать тепловые нейтроны. Это делает их незаменимыми в качестве радиационно-защитных конструкционных материалов в ядерной энергетике.

2. Жидкофазная технология является одним из перспективных методов получения борсодержащих алюминиевых материалов с точки зрения достижения заданного уровня свойств, цены конечной продукции и внедрения в условиях металлургического предприятия.

3. Для получения сплавов с высокими механическими характеристиками требуется использование высокопрочных термостабильных алюминиевых сплавов сложного состава. Перспективными системами легирования таких сплавов являются Al - B - Mg - Si, Al - B - Cu, Al - B - Cu - Mn, Al - B - Cu - Mg. Системы Al - B - Zn - Mg и Al - B - Zn - Mg - Si мало перспективны из-за недостаточной термической стабильности и коррозионной стойкости, а также из-за выгорания цинка и магния при высоких температурах расплава.

4. В отличие от меди магний способен полностью замещать алюминий в фазе AlB_2 . В результате этого концентрация магния в алюминиевом твердом растворе может быть существенно снижена. Для реализации возможности дисперсионного твердения боралюминия на основе системы Al - Cu - Mg концентрация магния в сплаве должна быть выше, чем в марочных сплавах, в то время как концентрация меди не требует значительной коррекции.

Глава 2 Методики исследований

2.1 Объекты исследований

Первоначальными объектами исследования являлись лигатуры промышленного производства Al – 10 % В (поставщик компания ООО «Стройбис») и Al – 5% В («КВМ Affilips»), состав представлен в таблице 2.1., которая впоследствии использовалась для производства экспериментальных сплавов.

Таблица 2.1 – Химический состав лигатуры Al – 5 % В, производитель «КВМ Affilips»

Лигатура	Содержание элементов, %			
	В	Fe	Si	Al
Al – 5 % В	5,3 - 5,5	0,14 - 0,17	0,06 - 0,09	Остальное

Составы экспериментальных сплавов приведены в таблице 2.2. Сплав 1 является модельным сплавом, изготовлен для проверки работоспособности жидкофазной технологии и оценки микроструктуры. Сплав 2 имеет типичный для авиалей химический состав (по Mg, Si, Cu), однако содержание магния в нем увеличено до 1,5 % с учетом возможного взаимодействия магния с бором [93]. Состав сплавов 3 и 4 типичен для марочного сплава 1201 по содержанию меди. Сплав 4 содержит 1,5 % Mn – предельное количество марганца, которое может содержать алюминиевый твердый раствор. Состав сплава 5 типичен для дуралюминов (Д16), содержание магния в нем увеличено до 2,5 % также с учетом возможного взаимодействия магния с бором.

Таблица 2.2 – Состав экспериментальных борсодержащих алюминиевых сплавов

№	Содержание элементов, %					
	Al	Cu	Mg	Mn	Si	B
1	97					3
2	Ост.	0,3	1,6	-	0,9	2
3	Ост.	6	-	-	-	2
4	Ост.	6	-	1,5	-	2
5	Ост.	4	2,5	-	-	2

2.2 Приготовление сплавов

Для приготовления модельного сплава Al - 3 % B использовали следующие шихтовые материалы:

- первичный алюминий А99 ГОСТ 11069 - 2001 [94];
- лигатуру Al – 5 % B в чушке, производитель «КВМ Affilips».

Шихтовыми материалами для приготовления боралюминия на основе системы Al – Mg - Si были:

- лигатура Al – 10 % B в чушке, поставщик компания ООО «Стройбис»;
- А7Е ГОСТ 1583 - 93 [95];
- АК12 ГОСТ 1583 - 93 [95];
- Al - 50 % Cu ГОСТ Р 53777 - 2010 [96];
- Mg90 ГОСТ 804 - 93 [97];
- АМг2ГОСТ 4784 – 97 [98];
- лигатура Al – 5 % B в чушке, производитель «КВМ Affilips»;
- М1 ГОСТ 859 - 2001 [99]

В качестве шихтовых материалов для приготовления боралюминия на основе системы Al - Cu использовали:

- алюминий А99 ГОСТ 11069 - 74 [94];
- медь М1 ГОСТ 859 – 2001 [99];
- лигатура Al – 5 % В в чушке, производитель «КВМ Affilips».

Шихтовыми материалами для приготовления боралюминия на основе системы Al – Cu - Mn являлись:

- алюминий А99 ГОСТ 11069 - 74 [94];
- медь М1 ГОСТ 859 - 2001 [99];
- лигатура Al – 10 %Mn ГОСТ Р 53777 - 2010 [96];
- лигатура Al – 5 % В в чушке, производитель «КВМ Affilips».

В качестве шихтовых материалов для приготовления боралюминия на основе системы Al – Cu - Mg использовали:

- алюминий А99 ГОСТ 11069 - 74 [94];
- Медь М1 ГОСТ 859 - 2001 [99];
- лигатура Al – 5 % В в чушке, производитель «КВМ Affilips»;
- Магний Mg90 ГОСТ 804 - 93 [97].

После определения среднего содержания элемента в шихте рассчитывалось процентное содержание составляющих шихтовых материалов.

Шихтовку исходных материалов осуществлялась при помощи ленточной пилы JET.

После раскроя шихтовые материалы подогревались в прокалочной печи. После прогрева шихтовые материалы поступали на плавильный участок.

При плавке борсодержащих сплавов в обычной печи сопротивления может происходить осаждение боридных частиц на дно тигля. Плавка сплавов проводилась в индукционной печи, представленная на рисунке 2.1, которая обеспечивает интенсивное перемешивание расплава за счет электродинамических усилий.

Для плавки боралюминиевых сплавов использовались графито-шамотные тигли. Температура плавки выбиралась, исходя из расчетных данных, полученных при помощи программы Thermo-Calc, она составляет около 950-1000 °С. Для определения температуры расплава использовалась платинородий-платиновая термопара ТПП10 тип S, которая обеспечивает точность измерения не менее 0,5 °С. Разливка велась в графитовые изложницы, средняя скорость охлаждения в интервале кристаллизации составляет 10-20 К/с.



Рисунок 2.1 – Установка индукционная плавильная УИП – 100 - 2,4 - 0,07 «РЭЛТЕК»

Для определения химического состава сплавов использовался оптический эмиссионный спектрометр ARL 3460 компании Thermo Electron Corporation, представленный на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2– Оптический эмиссионный спектрометр ARL 3460

Образцы для исследования толщиной около 10 мм, и сечением не менее 20×20 мм, вырезались из середины слитка. Непосредственно перед спектральным анализом поверхность образца обтачивали на лабораторном фрезерном станке «СПП-30» для удаления следов резки и подготовки поверхности к определению химического анализа.

Максимальная погрешность измерения – 1,0 % от измеряемой величины при диапазоне измеряемых концентраций от 0,0001 до 50 %.

2.3 Термическая и деформационная обработка

Образцы подвергали термической обработке в муфельной электрической печи SNOL 8,2/1100, которая представлена на рисунке 2.3 а. При закалке производили нагрев до 540 °С или 500 °С (для сплава Al – 4 % Cu - 2,5 % Mg – 2 % В), после выдержки 1 час образцы охлаждали в воде. Последующие старение проводили на низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350, показанная рисунке 2.3 б, при пяти различных температурах: 120 °С, 150 °С, 180 °С, 210 °С, 240 °С. Время выдержки составляло 3 часа, охлаждение образцов происходило на воздухе.



а



б

а - муфельная электрическая печь SNOL 8,2/1100; б -
низкотемпературная лабораторная электропечь SNOL 58/350

Рисунок 2.3 – Оборудование для термической обработки

Подготовленные отливки Al - 3 % В толщиной 40 мм подвергали прокатке на лабораторном стане по схеме, представленной на рисунке 2.4. Для операций смягчающего отжига использовалась печь SNOL 8,2/1100 с точностью поддержания температуры ± 2 °С, а для нагрева под прокатку использовалась печь ЭКПС 500 с точностью поддержания температуры ± 10 °С.



Рисунок 2.4 – Слиток без прибыльной части и листовой прокат
толщиной 3 и 1 мм сплава Al – 3 %

Для получения листового проката из чушек промышленных лигатур Al - 5 % В и Al - 10 % В вырезали заготовки толщиной 10 мм, которые подвергали прокатке при комнатной температуре до толщины листа 1 мм.

2.4 Структурный анализ

Шлифы изготавливали механическим способом. Сначала из исследуемой детали с помощью ножовки вырезались заготовки. По краям шлифа снимали фаску, чтобы при последующих операциях не повредить полировальное сукно. Затем поверхность образцов шлифовали на наждачной бумаге с разной крупностью абразива, каждая последующая операция шлифования сопровождается уменьшением зернистости абразива. При переходе на более мелкозернистую шкурку необходимо изменять направление обработки поверхности на 90°.

После шлифования на бумаге с самым мелким абразивом производили механическую полировку на сукне, натянутом на полировальный круг, смоченным взвесью Cr_2O_3 в воде. Полировка продолжается 5 - 10 минут, до получения зеркальной поверхности.

Для подробного изучения состава и морфологии структурных составляющих получаемых материалов использовали метод сканирующей электронной микроскопии в сочетании с рентгеновским энергодисперсионным микроанализом. Установка Tescan Vega 3 SHB с системой локального микроанализа Oxford Instruments представлена на рисунке 2.5.

Количественный микроанализ на установке Tescan Vega 3 SHB с системой локального микроанализа Oxford Instruments проводили в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения NORAN и AZTEC. При этих расчетах используются поправки на атомный номер, поглощение и флуоресценцию. Для определения состава фазы

проводили 3 - 5 независимых анализов в различных точках образца. Регистрация углов дифракции производится в интервале от 20 до 80 градусов.



Рисунок 2.5 - Электронный сканирующий микроскоп TESCAN VEGA 3

Для определения среднего размера борсодержащих частиц использовали программное обеспечение для анализа изображений ThixometPro, позволяющее проводить автоматические измерения объектов по значениям пикселей в цветовых системах RGB (красный, зеленый, синий) и HSB (цветовой тон, насыщенность, яркость) на фотоизображениях.

В качестве размерной характеристики боридных частиц использовали средний диаметр Фере – расстояние между касательными к контуру изображения, проведенными параллельно направлению просмотра. Для анализа использовали типичные изображения микроструктуры, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа.

2.5 Определение физико-механических свойств

Твердость измеряли методом Виккерса согласно ГОСТ 2999 - 75 [100] на универсальном твердомере NEMESIS 9000 фирмы INNOVATEST, изображенный на рисунке 2.6. Использовали следующий режим испытания: прилагаемая нагрузка – 5 кгс, время выдержки 15 сек. Погрешность измерения размера отпечатка цифровым микрометром составляла не более 1 мкм. Для каждого образца проводилось 5 измерений для определения средней величины твердости по Виккерсу.

Для определения механических характеристик (временное сопротивление разрыву σ_b , предел текучести $\sigma_{0,2}$ и относительное удлинение δ) отожженных листов (300 °С, 3 ч) вырезали образцы размером 10×130 мм и проводили испытание на одноосное растяжение на разрывной машине ZwickZ250, которая изображена на рисунке 2.7, со скоростью 10 мм/мин, согласно ГОСТ 1497-84 [101] и ГОСТ 11701-84 [102].



а - твердомер NEMESIS 9000; б - универсальная испытательная машина (ZwickZ250)

Рисунок 2.6 – Приборы для измерения механических свойств

Определение плотности

Определение плотности проводили методом гидростатического взвешивания на лабораторных электронных весах HR-202i, представленных на рисунке 2.7, предел допускаемой погрешности взвешивания $\pm 0,12$ мг. Плотность каждого образца рассчитывали, зная массу образца на воздухе и в жидкости (воде), а также плотность жидкости (воды).



Рисунок 2.7 - Лабораторные электронные весы HR-202i

2.6 Методика расчета фазового состава

Расчет фазового состава систем и построение изотермических и политермических сечений проводился при помощи программы Thermo-Calc с использованием термодинамических баз данных для алюминиевых сплавов TCAL4 и TTAL5. [103].

База TCAL4 содержит сведения о необходимых химических элементах и соединениях: (Al), Al_2Cu , $Al_{20}Cu_2Mn_3$, AlB_2 , AlB_{12} , MeB_2 .

База «TTAL5» в большей степени подходит для расчета алюминиевой матрицы выбранных систем Al - B - Mg - Si, Al - B - Cu, Al - B - Cu - Mn, Al - B - Cu - Mg. Содержит сведения о фазах (Al), Al_2Cu , Mg_2Si , Mn_3B_4 , но не содержит сведений о соединении AlB_{12} .

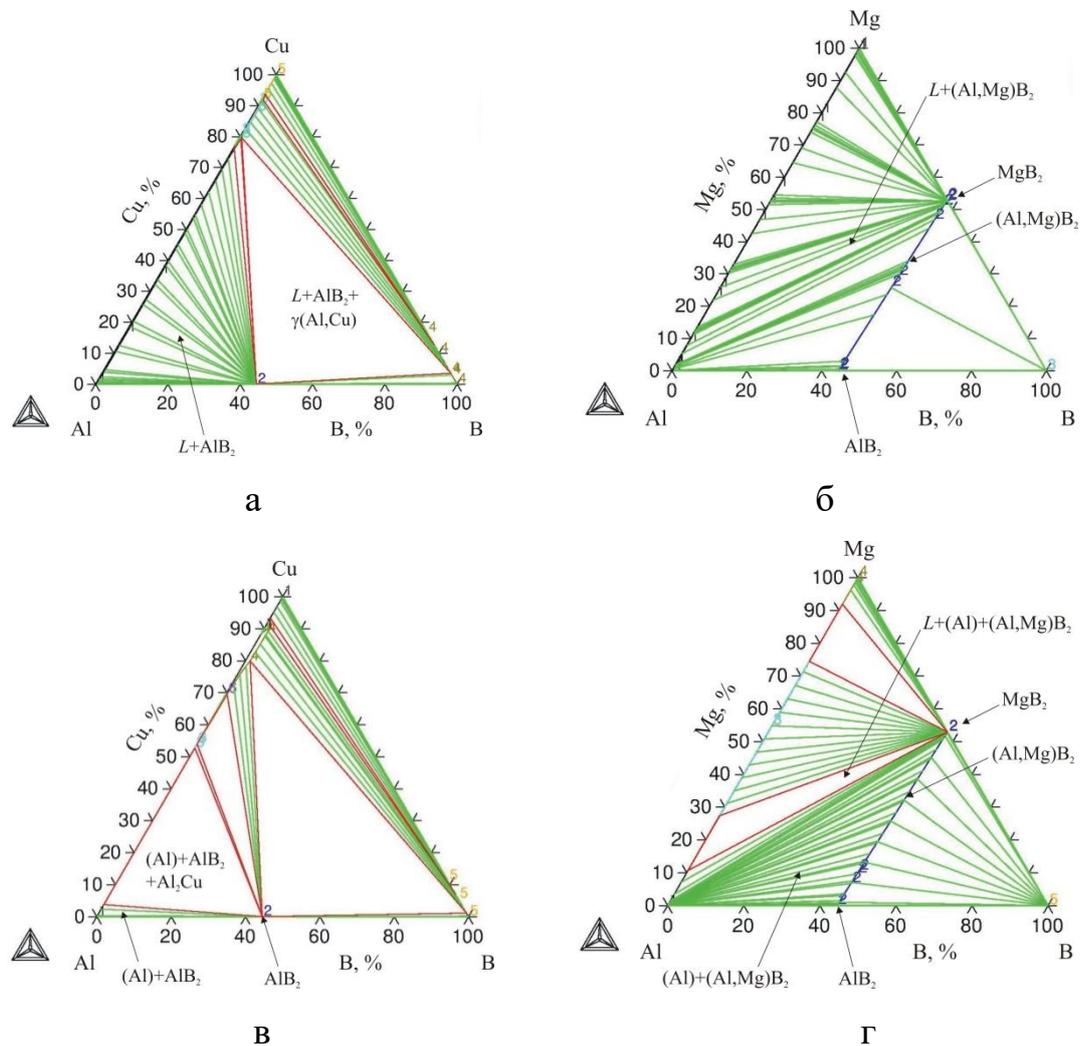
Глава 3 Расчет фазового состава боралюминиевых сплавов

Для выявления возможного взаимодействия бора с легирующими элементами проводили расчет фазового состава экспериментальных сплавов при температуре плавки и температуре закалки.

3.1 Изотермические и политермические сечения многокомпонентных систем Al - В - X

Для прогнозирования отдельного влияния меди и магния на структуру и фазовый состав слитков боралюминия проводили расчет тройных диаграмм. Изотермическое сечение системы Al-B-Cu, рассчитанное при 950 °С, рисунок 3.1а, что при добавлении меди, состав фазы AlB_2 не меняется, а вся медь находится в расплаве. С другой стороны, из рисунка 3.1б следует, что в системе Al-B-Mg имеется непрерывный ряд твердых растворов между боридами AlB_2 и MgB_2 . В результате составы боридной фазы и расплава могут сильно меняться в зависимости от концентраций Mg и B в сплаве, что вытекает из направления конод. Это различие сохраняется и при 500 °С, когда в равновесии с боридами находится (Al). В частности, в системе Al-B-Cu концентрация меди в (Al) может достигать 4%, при ее большем содержании сплавы попадают в трехфазную область $(Al)+AlB_2+Al_2Cu$, рисунок 3.1в. В системе Al-B-Mg трехфазная область $(Al)+(Al,Mg)B_2+L$ (внутри этой области составы фаз постоянны) появляется при достаточно высоких концентрациях магния, рисунок 3.1г. При содержании последнего менее 10% сплавы попадают в область $(Al)+(Al,Mg)B_2$, внутри которой составы фаз меняются согласно конодам. Из рисунка 3.1г следует, что при постоянной концентрации магния добавление бора должно приводить к снижению содержания Mg в (Al) и его увеличению в фазе $(Al,Mg)B_2$. Таким образом, при получении боралюминия на основе сплава системы Al-Cu-Mg

концентрацию магния надо увеличить по сравнению с его содержанием в марочном сплаве (например, типа Д16), а концентрацию меди можно не корректировать. Именно эти соображения определили состав экспериментального сплава. Предполагая получить матрицу, содержащую около 4%Cu и 1,5-2%Mg, концентрация последнего была увеличена до 2,5% с учетом его взаимодействия с соединением AlB_2 .



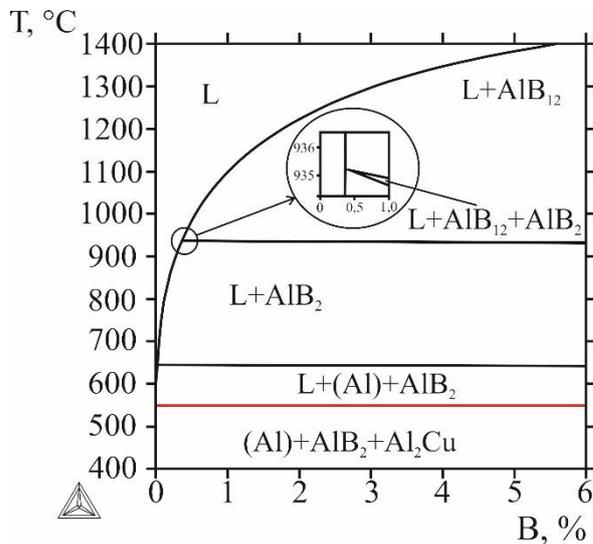
а - Al-B-Cu при 950 °C; б - Al-B-Mg при 950 °C; в - Al-B-Cu при 500 °C;

г - Al-B-Mg при 500 °C

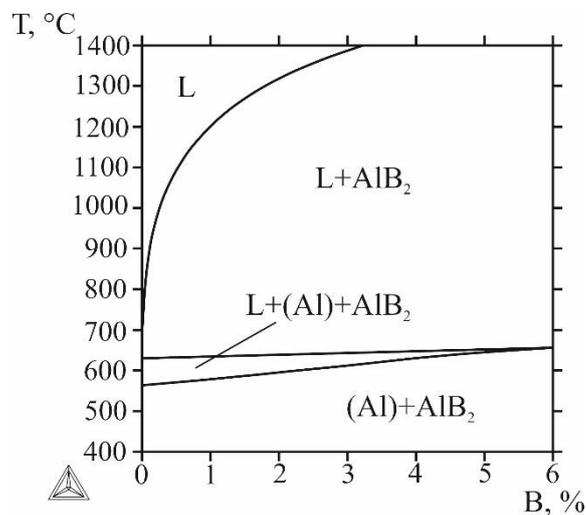
Рисунок 3.1 - Изотермические сечения тройных систем

Из расчетов политермических сечений следует, что бор значительно повышает температуру ликвидуса алюминиевых сплавов. В системе Al-B-

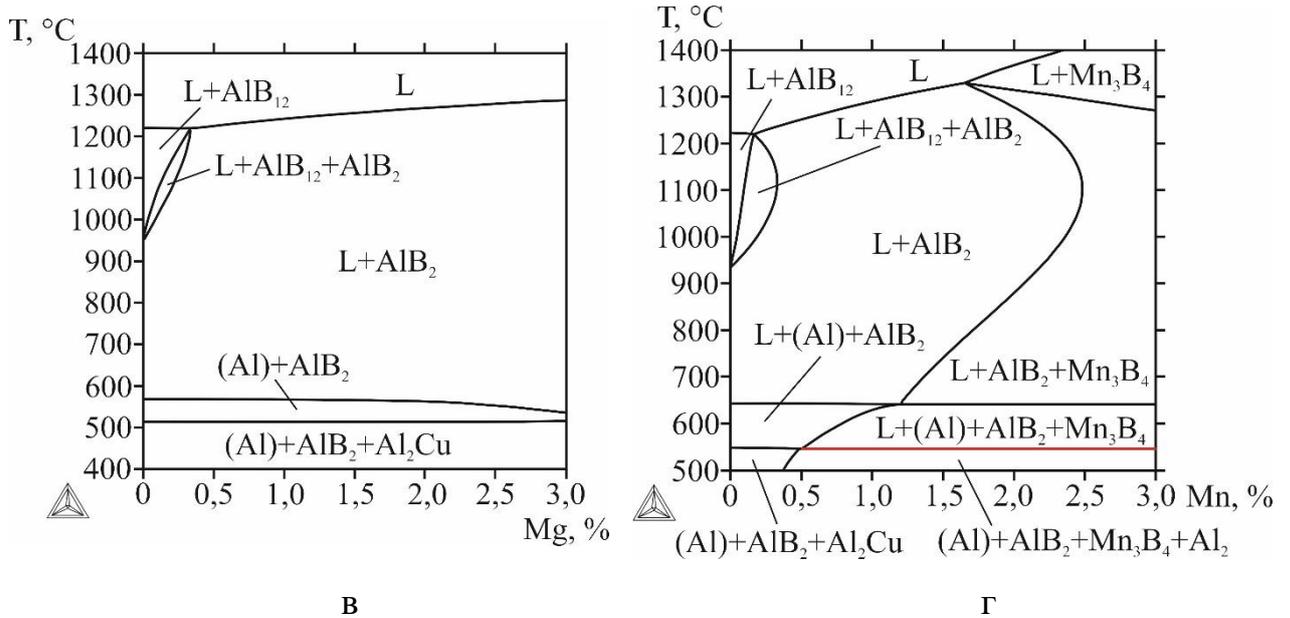
Сипри 950 °С первично образуется соединение AlB_{12} , рисунок 3.2а. При расчете политермического сечения системы Al-B-Mg (фиксированная концентрация магния 6% обусловлена максимально возможной концентрацией магния в алюминиевых деформационных сплавах) выявлено, что при высоких температурах образуется соединение AlB_2 , что является нежелательным, рисунок 3.2б. При низких температурах появляется область существования двух боридов AlB_2 и MgB_2 . Для исследования влияния концентрации магния был произведен расчет политермического сечения системы Al-B-Cu-Mg, из которого следует, что при низкой концентрации магния вместо AlB_2 первично образуется AlB_{12} , как в исходной системе без магния, рисунок 3.2в. В системе с марганцем также наблюдается образование соединения AlB_2 при низких концентрациях марганца, рисунок 3.2г. При больших концентрациях образуется соединение Mn_3B_4 и при понижении температуры область существования этой фазы расширяется.



а



б



а - Al–B–Cu при 6%Cu; б - Al–B–Mg при 6%Mg; в - Al–B–Cu–Mg при 4%Cu и 2%B; г - Al–B–Cu–Mn при 6%Cu и 2%B

Рисунок 3.2 - Политермические сечения систем

3.2 Количественный фазовый анализ экспериментальных сплавов

Расчет количественного фазового анализа был проведен в диапазоне температур 1100 – 200 °С с шагом 100 °С. Наиболее информативными являются температура плавки 950 °С и температура проведения термической обработки (закалки и отжига) 500 и 540 °С. Ниже температур термической обработки не происходит никаких существенных изменений фазового состава сплавов, изменяется только содержание легирующих элементов в алюминиевом твердом растворе.

Из результатов расчета, представленных в таблице 3.1 видно, что уже при температуре плавки алюминий и магний взаимодействует с бором с образованием сложного диборида. Марганец взаимодействует с бором при температуре плавки, однако при температуре термообработки его содержание в фазе снижается. Медь не взаимодействует с бором, а находится в расплаве или в твердом растворе алюминия и соединении Al₂Cu.

Таблица 3.1 - Количественный фазовый анализ сплава

Температура, °C	Фаза	Массовая я доля	Химический состав фазы, % вес.					
			Al	Si	Mg	Cu	Mn	B
Al - 0,9%Si - 1,6%Mg - 0,3%Cu - 2%B								
950	жидкость	96,27	97,65	0,94	0,79	0,31	-	0,31
	MeB ₂	3,73	31,99	0	22,42	0	-	45,59
540	(Al)	95,67	98,68	0,94	0,07	0,31	-	0
	MeB ₂	4,33	18,33	0	35,44	0	-	16,22
Al - 0,9%Si - 1,5%Mg - 0,25%Cu - 2,5%B								
950	жидкость	95,18	97,85	0,95	0,61	0,26	-	0,33
	MeB ₂	4,82	35,49	0	19,09	0	-	45,42
540	(Al)	94,54	98,75	0,95	0,04	0,26	-	0
	MeB ₂	5,46	27,33	0	25,87	0	-	45,80
Al - 6%Cu - 2%B								
950	жидкость	96,38	93,37	-	-	6,23	-	0,4
	AlB ₂	3,62	55,51	-	-	0	-	44,49
540	(Al)	93,70	94,61	-	-	5,39	-	0
	AlB ₂	4,49	55,51	-	-	0	-	44,49
	Al ₂ Cu	1,81	47,64	-	-	52,36	-	0
Al - 6%Cu - 1,5%Mn - 2%B								
950	жидкость	95,72	92,94	-	-	6,27	0,44	0,35
	MeB ₂	4,28	35,98	-	-	0	25,25	38,77
540	Al ₂₈ Mn ₇ Cu ₄	2,69	54,19	-	-	18,23	27,58	0
	(Al)	91,4	94,38	-	-	5,38	0,24	0
	MeB ₂	4,77	46,82	-	-	0	11,24	41,94
	Al ₂ Cu	1,14	47,63	-	-	52,37	0	0
Al-4%Cu-2,5%Mg-2%B								
950	жидкость	96,20	94,18		1,39	4,16		0,27
	MeB ₂	3,80	23,61		30,41	0		45,98
500	(Al)	94,99	95,83		0,38	3,79		-
	MeB ₂	4,26	2,88		50,18	0		46,94
	Al ₂ Cu	0,75	47,25		0	52,75		-

Согласно расчету при температуре гомогенизационного отжига в алюминиевом твердом растворе магния не остается в достаточном

количестве для образования фаз упрочнителей. С другой стороны, поскольку лигатура Al - 5%B, использовавшаяся в составе шихты, содержала в основном фазу AlB_{12} (а не AlB_2), предполагается, что потери магния из-за взаимодействия с боридом AlB_2 будут меньшими, чем это следует из расчета.

Выводы по 3 главе

1. Из изотермических сечений следует, что при добавлении меди, состав фазы AlB_2 не меняется, а вся медь находится в расплаве. В системе Al-B-Mg имеется непрерывный ряд твердых растворов между боридами AlB_2 и MgB_2 , в следствие чего составы боридной фазы и расплава могут сильно меняться в зависимости от концентраций Mg и B в сплаве, что вытекает из направления конод.

2. Из расчетов политермических сечений следует, что бор значительно повышает температуру ликвидуса алюминиевых сплавов. В системе с медью первично образуется соединение AlB_{12} . В системе с магнием при высоких концентрациях образуется соединение AlB_2 , что является нежелательным, а при низких температурах появляется область существования двух боридов AlB_2 и MgB_2 . В системе с марганцем также наблюдается образование соединения AlB_2 при низких концентрациях марганца.

3. С использованием программы Thermo-Calc рассчитан фазовый состав алюминиевых борсодержащих сплавов. Показано, что в отличие от меди магний способен полностью замещать алюминий в фазе. В результате этого содержание магния в алюминиевом твердом растворе может оказаться существенно ниже, что требует увеличения концентрации магния в базовом сплаве.

Глава 4 Изготовление слитков

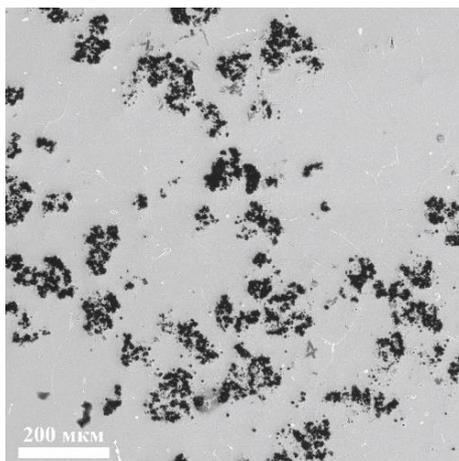
Для исследования формирования борсодержащих фаз и возможности получения слитка и листового проката с равномерным распределением бора в структуре материала изучили лигатуры промышленного производства и готовили модельный сплав состава Al - 3% В.

4.1 Исследование лигатур Al – В и модельного сплава Al – 3%В

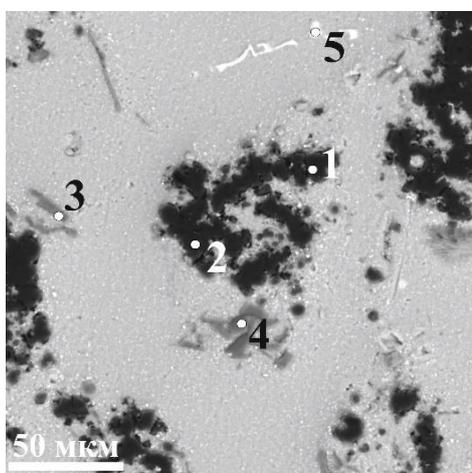
Микроструктуры двойных промышленных лигатур Al - 5% В и Al - 10% В показаны на рисунках 4.1 и 4.2, они во многом аналогичны. Видно, что в алюминиевой матрице распределены скопления боридов алюминия размером около 100-150 мкм, состоящие из более мелких кристаллов (5 - 20 мкм) темного цвета, рисунок 4.1а. На изображении микроструктуры, полученном в характеристическом излучении бора, рисунок 4.1в, помимо компактных боридных агломератов, видны частицы борсодержащей фазы пластинчатой морфологии – светло-серые частицы на рисунке 4.1б.

В соответствии с данными локального рентгеноспектрального анализа, результаты которого приведены в таблице 4.1, и известным содержанием бора в боридных фазах, таблица 1.1, с большой долей вероятности можно утверждать, что микроструктура лигатуры содержит две фазы - AlB_{12} (темные агломераты) и AlB_2 (светло-серые пластинчатые частицы). Кроме того в микроструктуре присутствует некоторое количество железокремниевой фазы (ярко-белые области), вероятно Al_8Fe_2Si [92], что связано с наличием примесей Fe и Si в лигатуре, таблица 4.1.

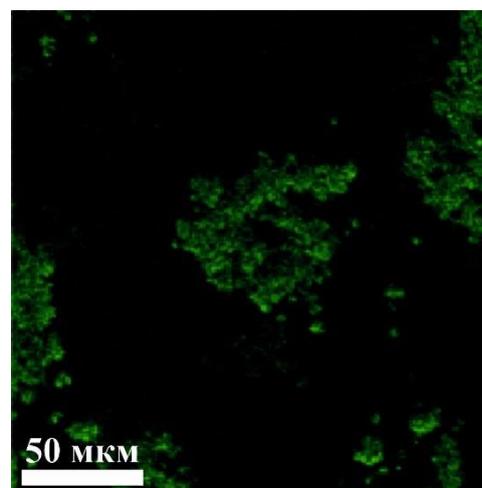
В таблице 4.2 приведены расчётные массовая и объемная доли AlB_{12} и AlB_2 при том допущении, что весь бор в исследуемых сплавах связан в один или же второй борид.



а



б



в

а, б - изображение в отраженных электронах; в - изображение в характеристическом излучении бора

Рисунок 4.1 - Микроструктура чушки двойной лигатуры Al - 5%B (СЭМ)

Таблица 4.1 - Данные локального рентгеноспектрального анализа лигатуры Al - 5% B

№ анализируемой области на рисунке 17 б	Содержание элементов, %			
	B	Al	Si	Fe
1	85,2	14,8	-	-
2	85,0	15,0	-	-
3	47,6	52,4	-	-
4	46,0	54,0	-	-
5	-	80,3	1,2	18,5

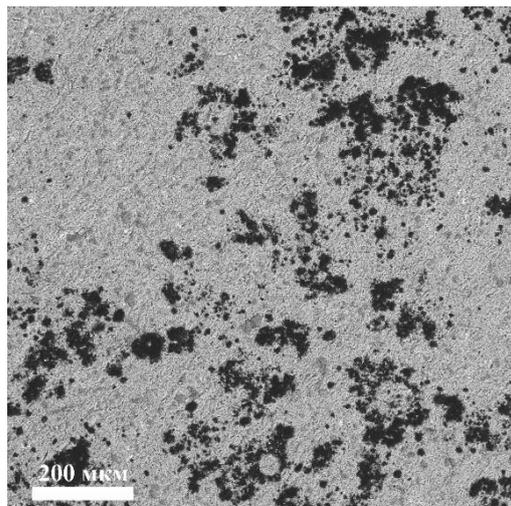


Рисунок 4.2 - Микроструктура чушки двойной лигатуры Al – 10 % В
(СЭМ, отраженные электроны)

Таблица 4.2 - Расчётные массовая (Q_M) и объемная (Q_V) доли AlB_{12} и AlB_2 в сплавах Al – 3 % В, Al – 5 % В и Al – 10 % В

Сплав	AlB_{12}		AlB_2	
	$Q_M, \%$	$Q_V, \%$	$Q_M, \%$	$Q_V, \%$
Al – 3 % В	3,6	3,8	6,7	5,8
Al – 5 % В	6,0	6,4	11,2	9,6
Al – 10 % В	12,1	12,8	22,5	19,1

Из результатов расчета следует, что объемная доля боридов, например, в микроструктуре лигатуры Al – 5% В может составлять величину от 6,4 % до 9,6 % в зависимости от полноты прохождения перитектической реакции $L + AlB_{12} \rightarrow AlB_2$ при кристаллизации. Согласно данным рентгенофазового анализа объемная доля борида AlB_{12} в несколько раз превышает долю соединения AlB_2 , следовательно, можно говорить о значительном подавлении этой реакции в условиях производства лигатуры [87].

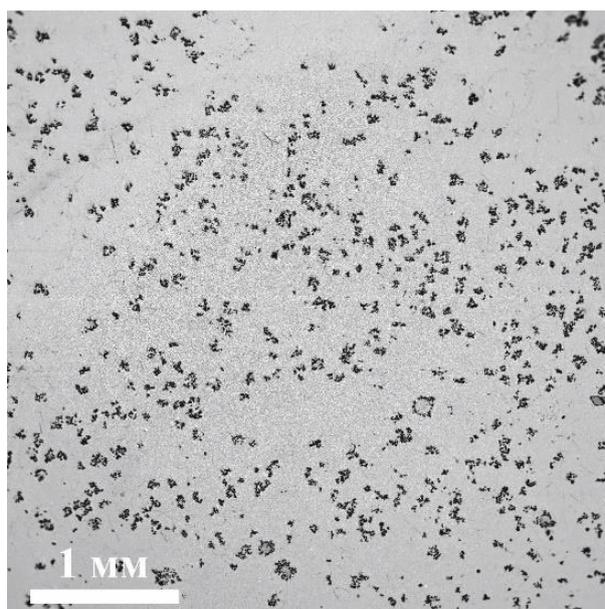
Плавка модельного Al - 3% В сплава производилась в следующей последовательности:

- в тигель были загружены весь алюминий и часть лигатуры Al - 5% В, за 1 час 10 минут шихта была доведена до температуры 923 °С; после этого сняли шлак, интенсивно перемешали расплав графитовой мешалкой и ввели вторую часть лигатуры Al - 5% В. Ещё через 30 минут при температуре 940 °С сняли шлак, перемешали расплав и ввели третью часть лигатуры, при этом температура понизилась до 893 °С. Поэтому расплав снова за 30 минут нагрели до 1020 °С, сняли шлак, перемешали расплав и ввели последнюю порцию лигатуры. Далее через 5 минут при температуре 985 °С, сняли шлак, перемешали расплав графитовой мешалкой и провели контроль отсутствия на дне тигля не растворившихся кусков лигатуры, при этом температура расплава понизилась до 958 °С, после чего дали выдержку 25 минут.

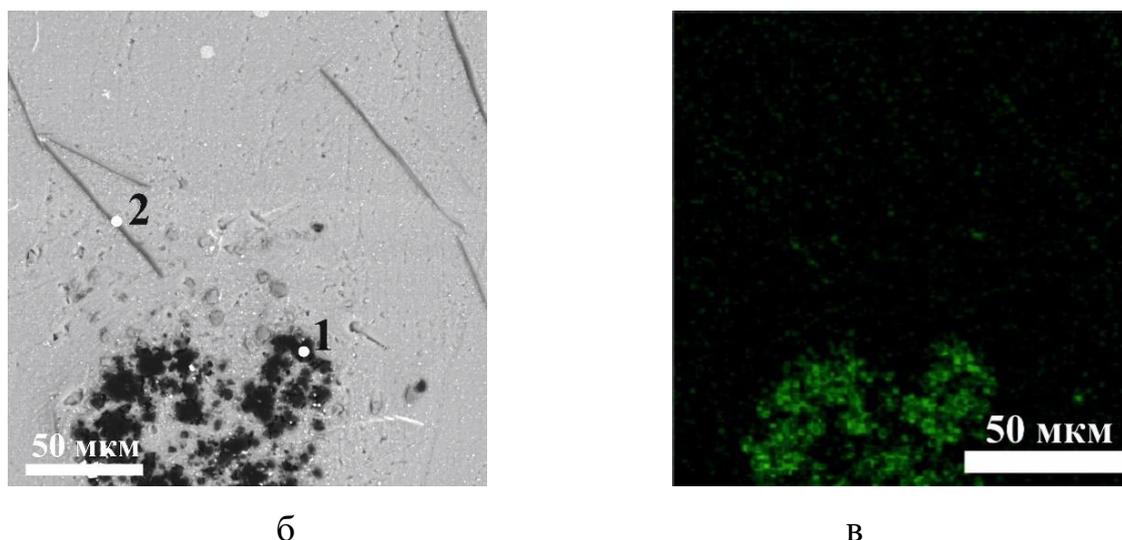
- разливка осуществлялась при температуре 980 °С в холодную графитовую изложницу 40x120 мм.

При визуальном осмотре тигля на дне не обнаружено твердых кусков.

Микроструктура сплава Al - 3 % В, приведенная на рисунке 4.3а, характеризуется равномерностью распределения и дисперсностью боридных фаз.



а



а, б - изображение в отраженных электронах; в - изображение в характеристическом излучении бора

Рисунок 4.3 - Микроструктура слитка модельного сплава Al - 3%B (СЭМ)

Данным локального рентгеноспектрального анализа из таблицы 4.3 соответствует наличие в структуре, показанной на рисунке 4.3б, в, двух соединений бора: темные частицы AlB_{12} и светло-серые пластины AlB_2 .

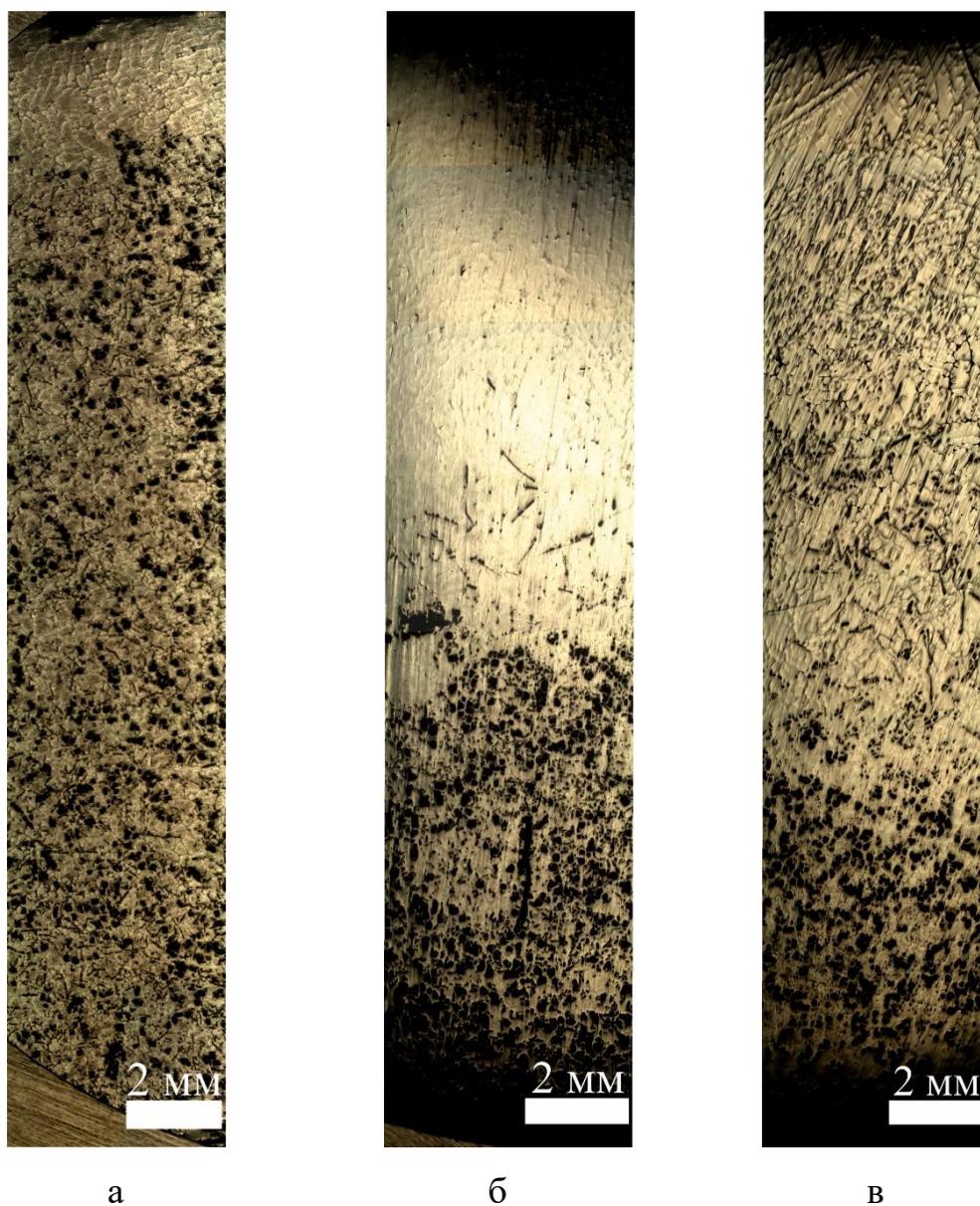
Таблица 4.3 - Данные локального рентгеноспектрального анализа сплава Al - 3% B

Анализируемый участок на рисунке 21 б	Содержание элемента, %		Идентификация фазы
	B	Al	
1	81,2	18,8	AlB_{12}
2	49,8	50,2	AlB_2

4.2 Обоснование технологии изготовления слитков боралюминия

Особенностью литья алюминиевых сплавов, содержащих бор, в том, что при температуре плавки бориды алюминия находятся в твердом состоянии. [104] Наличие тугоплавких фаз в расплаве из-за большой разницы

в температурах плавления алюминия и боридных фаз может отрицательно сказаться на однородности получаемых отливок. При плавке сплавов в обычной печи сопротивления может иметь место осаждение борсодержащих частиц, имеющих большую плотность, чем расплав. [105, 106] Так, имитационный эксперимент показал, что боридные частицы при медленном охлаждении или длительной выдержке могут оседать на дно тигля, рисунок 4.4.



а – 700 °С; б – 800 °С; в – 900 °С

Рисунок 4.4 - Макроструктура медленно охлажденных образцов сплава после 3 ч выдержки

Поэтому плавку необходимо проводить в индукционной печи, которая обеспечивает интенсивное перемешивание расплава в течение всей плавки. Плавка ведется при температуре 950 - 1000°C. Оптимальное время выдержки перед заливкой 30 минут, температура выдержки и заливки не ниже 950 °С.

Плавка при температуре ниже 950°C и длительная выдержка приводят к возможности протекания перитектической реакции, в следствие которой AlB_{12} превращается в AlB_2 , что в свою очередь ведет к ухудшению микроструктуры из-за морфологии диборида алюминия, а также к его активному взаимодействию с магнием.

4.3 Исследование сплавов системы Al – Mg – Si

Порядок плавки Al - 0,9% Si - 1,6% Mg - 0,3% Cu - 2% В:

- в тигель были загружены $AlMg_2$, лигатуры Al - 5% В и АК12 и доведены до температуры 950 °С; после этого в расплав ввели лигатуру Al - 50% Cu. Через 10 минут с использованием графитовой мешалки провели контроль отсутствия на дне тигля не растворившихся кусков лигатуры. Далее сняли шлак и ввели графитовой мешалкой под зеркало расплава Mg90 небольшими кусочками, завернутыми в алюминиевую фольгу. Растворение контролировалось визуально. После полного растворения Mg90, сняли шлак, перемешали расплав и дали выдержку 10 минут;

- разливка производилась в графитовые изложницы 20x120 и 10x40 мм.

Далее от слитков была отпилена прибыльная часть верхняя 1/3 слитка. Нижние 2/3 слитков были подвергнуты термической обработке для гомогенизации структуры.



а

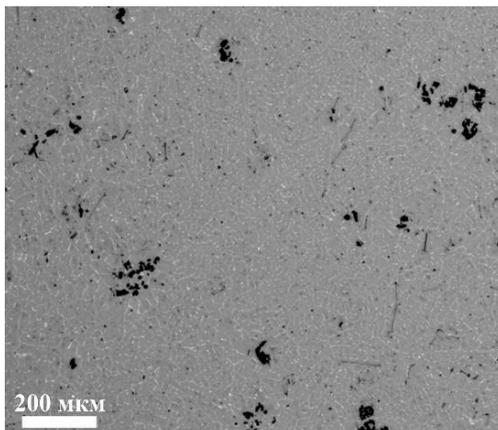


б

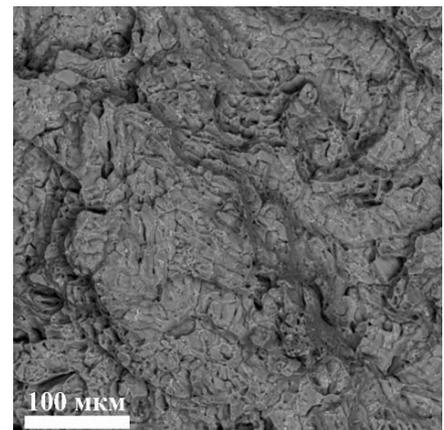
а - залитые слитки; б - остаток слитый в изложницу

Рисунок 4.5 - Разливка сплава Al - 0,9% Si - 1,6% Mg - 0,3% Cu - 2% В

В литом состоянии структура этих сплавов, изображенная на рисунке 4.6а, представляет собой алюминиевый твердый раствор с равномерно распределенными темными агломератами борсодержащей фазы AlB_{12} , состоящими из более мелких кристаллов со средним размером, не превышающим 30 мкм, и незначительной долей светло-серых пластинчатых частиц фазы AlB_2 . Фрактограмма, представленная на рисунке 4.6б, показывает преимущественно вязкий характер разрушения материала.



а



б

а - литое состояние; б - фрактограмма

Рисунок 4.6 - Микроструктура сплава
Al - 0,9%Si - 1,6%Mg - 0,3%Cu - 2%B

Данные микрорентгеноспектрального анализа приведенные в таблице 4.4 подтверждают наличие магния в алюминиевом твердом растворе после гомогенизации в количестве, достаточном для реализации дисперсионного твердения.

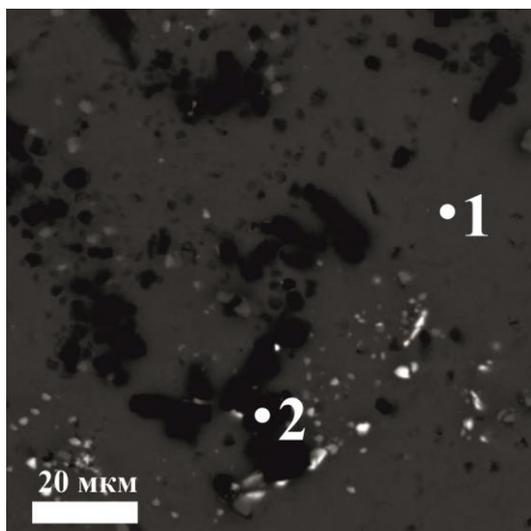


Рисунок 4.7 - Микроструктура слитка Al-0,9%Si-1,6%Mg-0,3% Cu-2% В в гомогенизированном состоянии с обозначенными областями микрорентгеноспектрального анализа

Таблица 4.4 – Данные количественного микрорентгеноспектрального анализа сплава Al - 0,9 % Si - 1,6% Mg - 0,3% Cu - 2% В

Область	Содержание элементов, %				
	Al	B	Mg	Cu	Si
Точка 1	97,9	–	0,9	0,4	0,8
Точка 2	59,8	24,2	16,0	–	–

После гомогенизации образцы подвергали закалке и старению для исследования уровня упрочнения. Результаты представлены в таблице 4.5 и на рисунке 4.8.

Таблица 4.5 - Значения твердости образцов сплавов Al - 1,6 % Mg - 0,9 % Si - 0,3 % Cu - 2 % B и Al - 1,5 % Mg - 0,9 % Si - 0,25 % Cu - 2,5 % B

Материал	Твердость HV после гомогенизационного отжига 540 °С, 6 ч	Твердость HV после закалки 540 °С, 1 ч
Al - 1,6%Mg - 0,9%Si - 0,3%Cu - 2%B	55 ± 2	85 ± 3

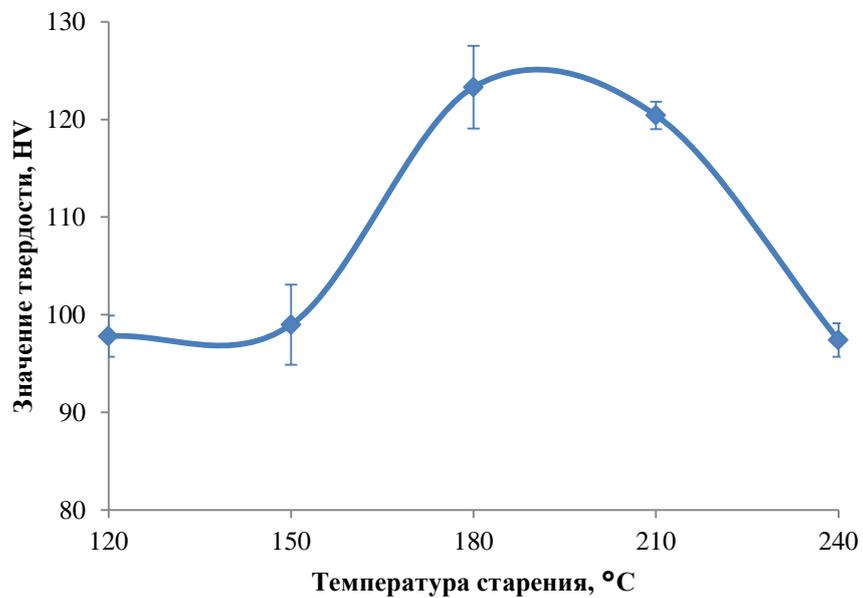


Рисунок 4.8 - График зависимости значения твердости сплава Al - 0,9 % Si - 1,6 % Mg - 0,3 % Cu – 2 % B от температуры старения

Значительное упрочнение сплава после закалки говорит о том, что в алюминиевом твердом растворе находится достаточное количество магния и кремния. Максимальное значение твердости образцов наблюдается при температуре старения 180 °С. После увеличения температуры старения наблюдается эффект перестаривания и разупрочнения сплава.

Добавление бора практически не влияет на плотность экспериментальных образцов, плотность образцов сплава Al - 0,9 % Si - 1,6 % Mg - 0,3 % Cu – 2 % B составляет 2640 кг/м³.

4.4 Исследование сплавов системы Al – Cu

Плавка сплава производилась в следующей последовательности:

- в тигель были загружены алюминий и лигатура Al - 5% В и за 1 час 45 минут были доведены до температуры 1015 °С. После этого сняли шлак, интенсивно перемешали расплав графитовой мешалкой и провели контроль отсутствия на дне тигля не растворившихся кусков лигатуры. При этом температура понизилась до 986 °С.

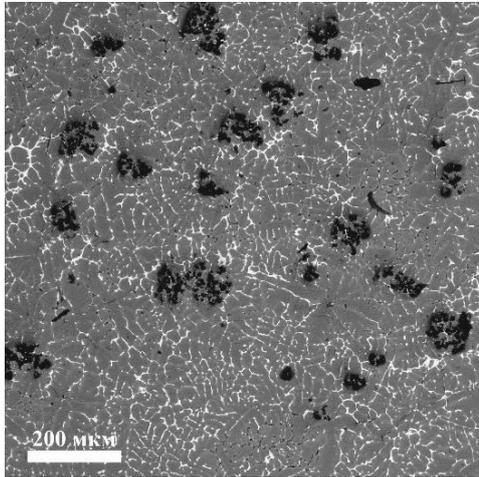
- при температуре 986 °С снят шлак и введена порция меди в количестве 40 г, затем расплав перемешали графитовой мешалкой, при этом температура расплава понизилась до 916 °С, за 10 минут подогрели расплав до 1020 °С, сняли шлак, перемешали расплав (убедились в отсутствии не растворившихся кусков меди) и в течение 5 минут ввели оставшуюся порцию меди (200 г), контролируя температуру расплава, которая изменилась до 920 °С. После этого дали выдержку для растворения меди (7 минут; температура расплава увеличилась до 993 °С), после чего сняли шлак и перемешали расплав графитовой мешалкой, убедились в отсутствии на дне тигля нерастворившихся кусков меди (температура упала до 948 °С) и дали выдержку 20 минут;

- разливка осуществлялась при температуре 980 °С в холодные графитовые изложницы: 20x120 мм в количестве 1 шт., 15x60 мм в количестве 1 шт., 10x40 мм в количестве 1 шт.

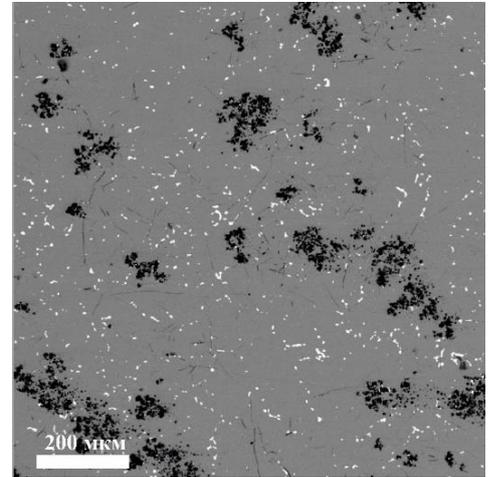
При визуальном осмотре тигля на дне не обнаружено твердых кусков.

Исследование структуры сплава Al - 6% Cu - 2% В, представленной на рисунке 4.9, показывает равномерное распределение боридных частиц, кристаллы которых не превышают размер 30 мкм. В структуре выявляются светлые прожилки Al_2Cu эвтектического происхождения, которые хорошо видны на фрактограмме на рисунке 4.10.

Отжиг при 540 °С не оказывает влияние на морфологию и состав боридов. Большая часть Al_2Cu из неравновесной эвтектики растворилась в алюминии, оставшиеся включения приняли глобулярную форму.



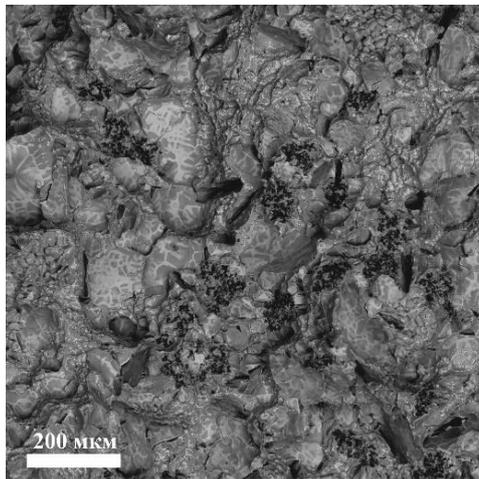
а



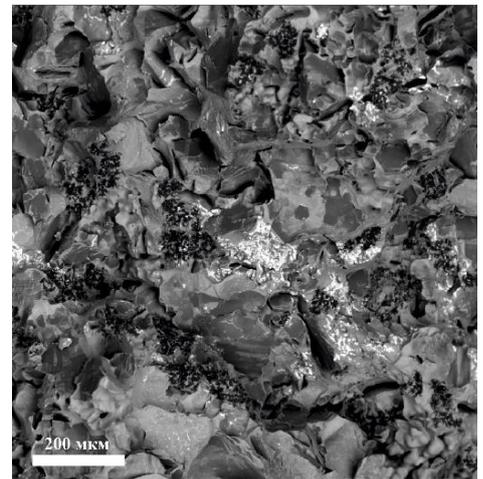
б

а - литой образец; б - образец после гомогенизации

Рисунок 4.9 - Микроструктура сплава Al - 6%Cu - 2%B (отраженные электроны)



а



б

а - литой образец; б - образец после гомогенизации

Рисунок 4.10 – Излом образца сплава Al - 6%Cu - 2%B (отраженные электроны)

Исследования микроструктуры подтверждают результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава Al - 6% Cu - 2% В, приведенные в таблице 4.6. На рисунке 4.11 обозначены три области анализа: № 1 соответствует алюминиевому твердому раствору, который содержит около 4% меди, № 2 - фазе Al_2Cu эвтектического происхождения, № 3 - бориду AlB_{12} .

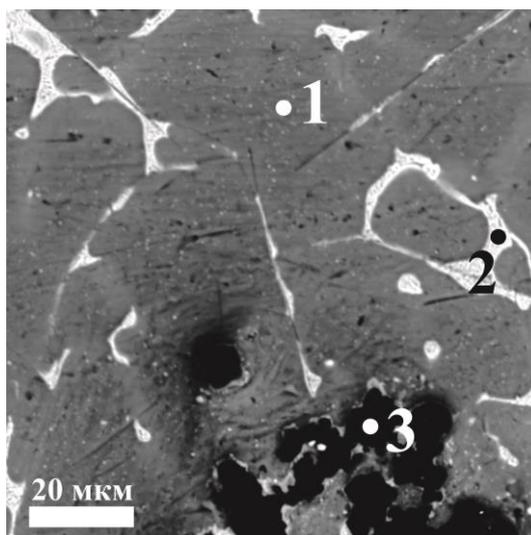


Рисунок 4.11 – Микроструктура слитка Al - 6% Cu - 2% В в гомогенизированном состоянии с обозначенными областями микрорентгеноспектрального анализа

Таблица 4.6 – Данные количественного микрорентгеноспектрального анализа сплава Al - 6% Cu - 2% В

Название спектра	Содержание элементов, %		
	В	Al	Cu
Спектр 1	-	95,66	4,34
Спектр 2	-	65,03	34,63
Спектр 3	83,00	15,24	-

После гомогенизации образцы подвергали закалке и старению для исследования уровня упрочнения, результаты представлены в таблице 4.7 и на рисунке 4.12.

Таблица 4.7 - Значения твердости образцов сплава Al - 6 % Cu - 2 % В

Материал	Твердость HV после гомогенизационного отжига 540 °С, 6 ч	Твердость HV после закалки 540 °С, 1 ч
Al - 6 % Cu - 2 % В	84 ± 4	95 ± 3

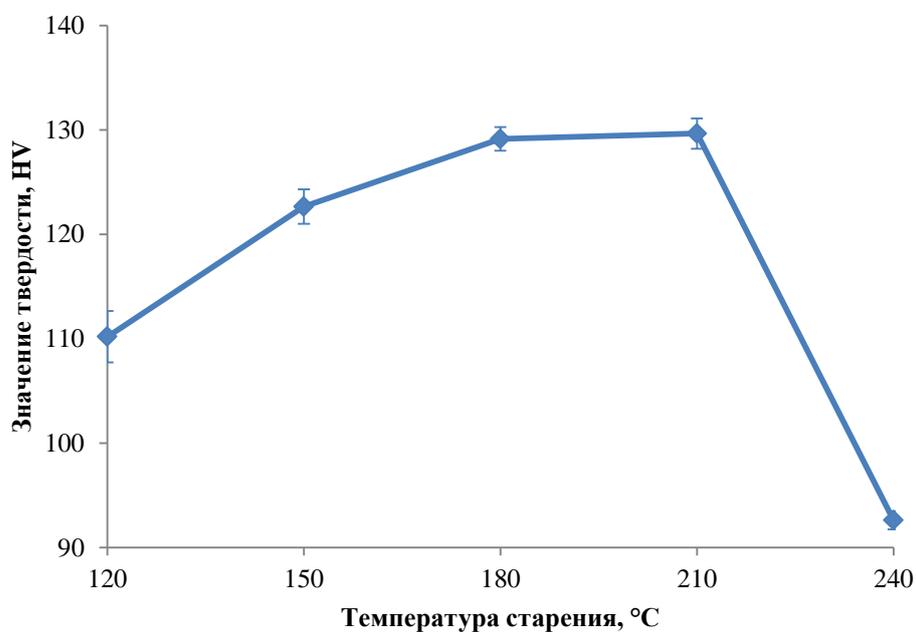


Рисунок 4.12 - График зависимости значения твердости сплава Al - 6 % Cu - 2 % В от температуры старения

На графике зависимости значения твердости от температуры старения максимум значения твердости начинает наблюдаться при температуре старения 180 °С. После увеличения температуры старения выше 210 °С наблюдается эффект перестаривания и разупрочнения сплава.

Добавление бора практически не влияет на плотность экспериментальных образцов, плотность образцов сплава Al - 6 % Cu - 2 % В составляет 2740 кг/м³, что незначительно превышает плотность чистого алюминия.

4.5 Исследование сплавов системы Al – Cu – Mn

Плавка сплава производилась в следующей последовательности:

- в тигель были загружены алюминий и лигатура Al - 5% В и нагреты до температуры 960 °С; после измерения температуры графитовым инструментом был проведен контроль отсутствия на дне тигля нерастворившихся кусков лигатуры.

- далее сняли шлак и ввели медь в количестве 240 г, затем расплав перемешали графитовой мешалкой, при этом температура расплава понизилась до 920 °С, подогрели расплав до 1030 °С, сняли шлак, перемешали расплав (убедились в отсутствии нерастворившихся кусков меди) и ввели первую порцию лигатуры Al - 10% Mn. Марганец вводили в 3 приема, после введения каждой порции расплав перемешивался и подогревался. После введения всех компонентов расплав перемешали графитовой мешалкой, убедились в отсутствии на дне тигля нерастворившихся кусков лигатуры и дали выдержку 15 минут.

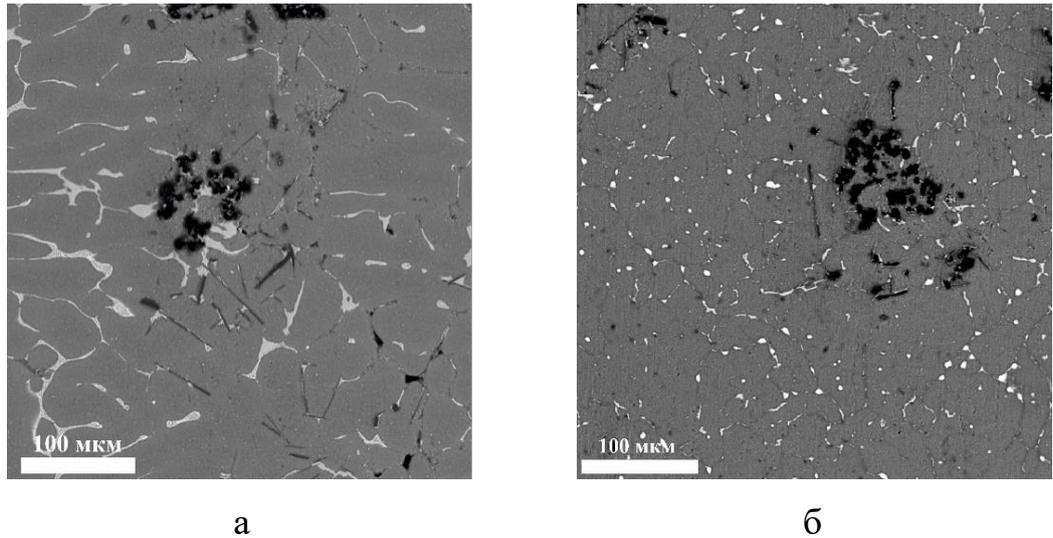
- разливка осуществлялась при температуре 1020 °С в холодные графитовые изложницы: 20x140 мм в количестве 1 шт., 15x60 мм в количестве 1шт.

При визуальном осмотре тигля на дне не обнаружено твердых кусков.

Исследование микроструктуры сплава Al - 6% Cu - 1,5% Mn - 2% В, изображенной на рисунке 4.13, показывает равномерное распределение боридных частиц, кристаллы которых не превышают размер 30 мкм. В структуре выявляются светлые прожилки Al₂Cu и Al₂₈Mn₇Cu₄, которые

хорошо видны на изломе. Фрактограмма, представленная на рисунке 4.14, показывает, что излом имеет хрупко-вязкий характер разрушения.

Отжиг при 540 °С не оказывает влияние на морфологию и состав боридов. Большая часть неравновесной эвтектики ((Al)+Al₂Cu) растворилась в алюминии, оставшиеся включения приняли глобулярную форму.



а - литой образец; б - образец после гомогенизации

Рисунок 4.13 – Микроструктура сплава Al - 6%Cu - 1,5%Mn - 2%V
отраженные электроны

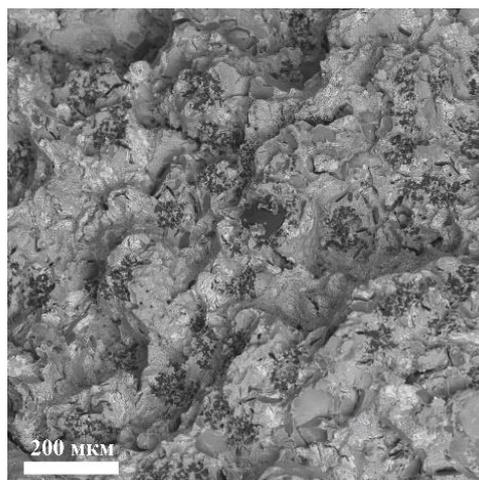


Рисунок 4.14 - Излом образца сплава Al - 6%Cu - 1,5%Mn - 2%V после
гомогенизации (отраженные электроны)

Данные микрорентгеноспектрального анализа приведенные в таблице 4.8 подтверждают расчет количественного фазового анализа, однако на практике содержание марганца в фазе MeB_2 существенно ниже. Спектр 1 на рисунке 4.15 соответствует алюминиевому твердому раствору, спектр 2 - $Al_{20}Cu_2Mn_3$, спектр 3 - AlB_2 , спектр 4 - AlB_{12} , спектр 5 - Al_2Cu .

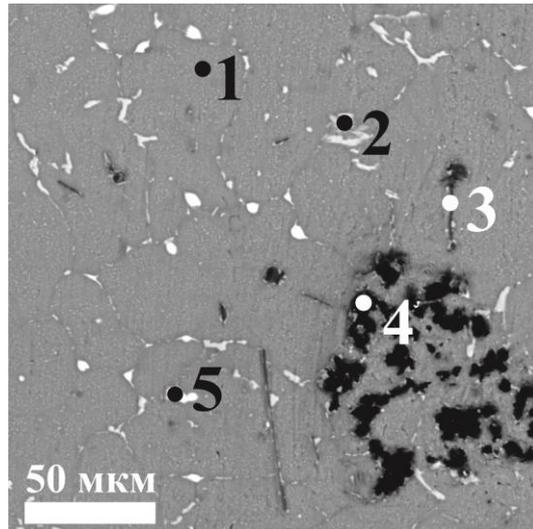


Рисунок 4.15 – Микроструктура слитка Al - 6% Cu - 1,5% Mn - 2% В в гомогенизированном состоянии с обозначенными областями микрорентгеноспектрального анализа

Таблица 4.8 – Данные количественного микрорентгеноспектрального анализа сплава Al - 6% Cu - 1,5% Mn - 2% В

Название спектра	Содержание элементов, %			
	В	Al	Mn	Cu
Спектр 1	-	95,20	0,30	4,50
Спектр 2	-	71,80	17,95	10,25
Спектр 3	52,27	48,73	-	-
Спектр 4	86,86	13,14	-	-
Спектр 5	-	53,14	-	46,85

После гомогенизации образцы подвергали закалке и старению для исследования уровня упрочнения. Результаты представлены в таблице 4.9.

Добавление бора практически не влияет на плотность экспериментальных образцов, плотность образцов сплава Al - 6 % Cu - 1,5 % Mn - 2 % В составляет 2840 кг/м³, однако столь высокое значение плотности связано не с добавлением бора а с относительно большим содержанием меди и марганца.

Таблица 4.9 - Значения твердости сплава Al - 6 % Cu - 1,5 % Mn - 2 % В

Материал	Твердость HV после гомогенизационного отжига 540 °С, 6 ч	Твердость HV после закалки 540 °С, 1 ч
Al - 6 % Cu - 1,5 % Mn - 2 % В	79 ± 3	111 ± 3

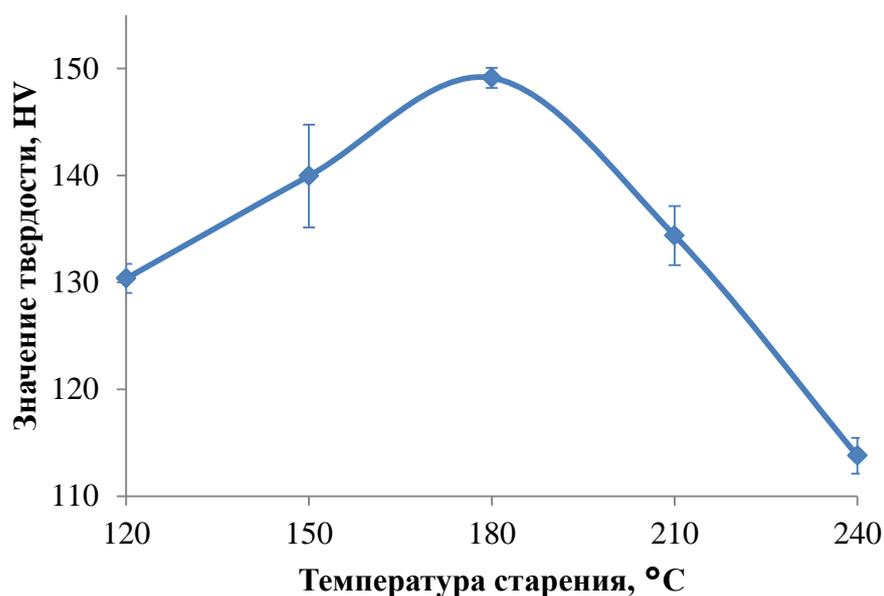


Рисунок 4.16 - График зависимости значений твердости сплава Al - 6 % Cu - 1,5 % Mn - 2 % В от температуры старения

Увеличение твердости сплава после закалки подтверждает вхождение меди в твердый раствор. Из рисунка 4.16 видно, что оптимальной

температурой старения для достижения максимальной твердости является 180 °С, после которой наблюдается разупрочнение в следствие перестаривания.

4.6 Исследование сплавов системы Al – Cu – Mg

Плавка сплава производилась в следующей последовательности.

В тигель были загружены алюминий и часть лигатуры Al - 5% В, расплав был доведен до температуры 850 °С. После этого сняли шлак и ввели оставшуюся часть лигатуры Al - 5% В и вновь разогрели расплав до 970 °С, снова сняли шлак и интенсивно перемешали расплав графитовой мешалкой. После чего ввели первую часть меди (небольшой кусочек, завернутый в алюминиевую фольгу). Температура расплава понизилась до 950 °С, затем расплав нагрели до 1000 °С, сняли шлак, перемешали расплав и ввели вторую часть меди. Температура понизилась до 950 °С. Дали 5 минут выдержки на растворение меди.

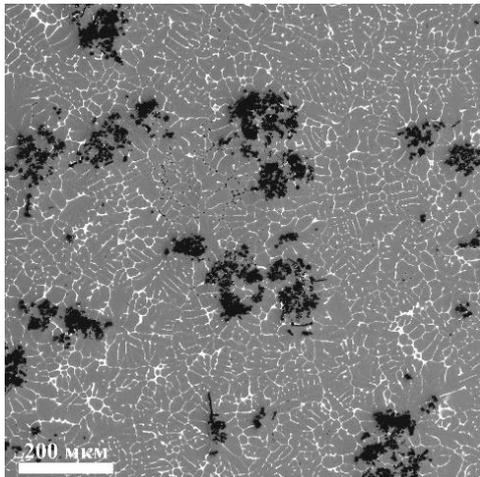
Далее при 995 °С сняли шлак, интенсивно перемешали расплав графитовой мешалкой и убедились в отсутствии на дне тигля нерастворившихся кусков меди, при этом температура понизилась до 976 °С. Магний вводили пятью небольшими кусочками, каждый из которых был завернут в алюминиевую фольгу, за один приём. Каждый кусочек помещался на поверхность расплава и топился в нём графитовой мешалкой до полного растворения. Температура расплава понизилась до 930 °С. После чего дали выдержку 15 минут.

Разливка осуществлялась при температуре 945 °С в холодные графитовые изложницы: 20x120 мм в количестве 1 шт., 15x30 мм в количестве 1 шт.; 10x40 мм в количестве 1 шт.

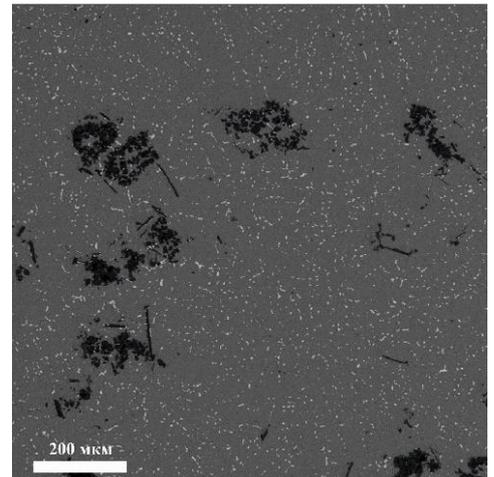
При визуальном осмотре тигля на дне не обнаружено твердых кусков.

Исследование микроструктуры сплава Al - 4% Cu - 2,5% Mg - 2% В, представленной на рисунке 4.17 показывает равномерное распределение боридных частиц, кристаллы которых не превышают размер 30 мкм. В структуре выявляются светлые прожилки, содержащие медь, которые хорошо видны на изломе, как и у сплава Al - 6% Cu - 2% В. На рисунке 4.18 изображена фрактограмма, которая также показывает, что излом имеет вязкий характер разрушения.

Отжиг при 500 °С не оказывает влияние на морфологию и состав боридов. Большая часть неравновесной эвтектики растворилась в алюминии, оставшиеся включения приняли глобулярную форму.



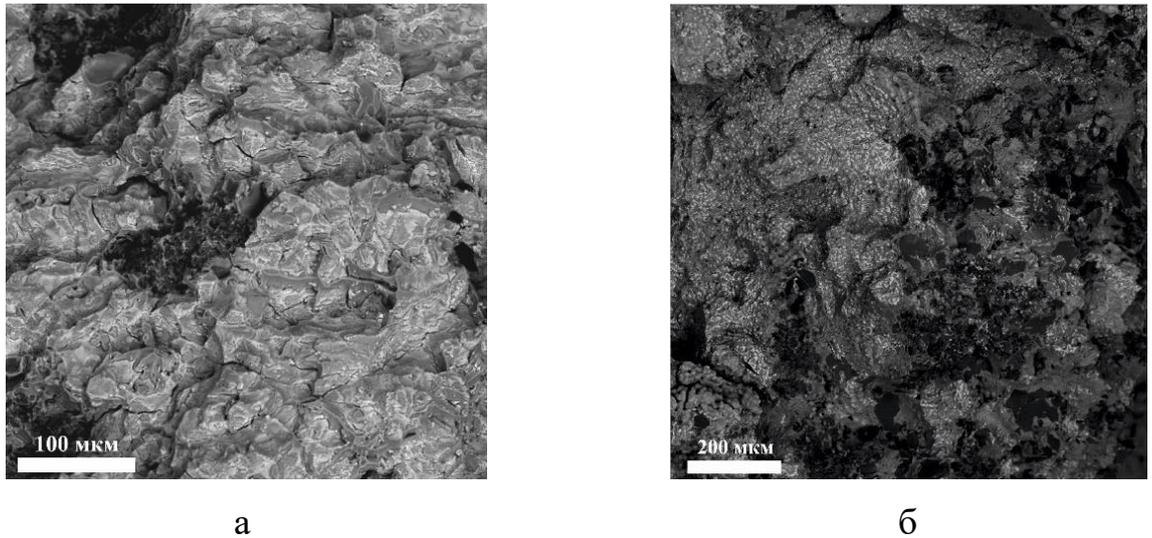
а



б

а - литой образец; б - образец после гомогенизации.

Рисунок 4.17 - Микроструктура сплава Al - 4%Cu - 2,5%Mg - 2%B
(отраженные электроны)



а - литой образец; б - образец после гомогенизации.

Рисунок 4.18 – Излом образца сплава Al - 4%Cu - 2,5%Mg - 2%B после гомогенизации (отраженные электроны)

Данные микрорентгеноспектрального анализа, приведенные в таблице 4.10, показывают наличие в микроструктуре сплава трех фаз: спектр 1 - алюминиевый твердый раствор, спектр 2 - Al_2Cu эвтектического происхождения, спектр 3 - борид AlB_{12} , изображенных на рисунке 4.19. Результаты количественного микрорентгеноспектрального анализа содержания магния в твердом растворе отличаются от расчетных, таблица 4.10 - на практике содержание магния больше расчетного. Это можно объяснить тем, что основная доля боридов - это неравновесная фаза AlB_{12} , а не AlB_2 , с которой магний вступает в активное взаимодействие.

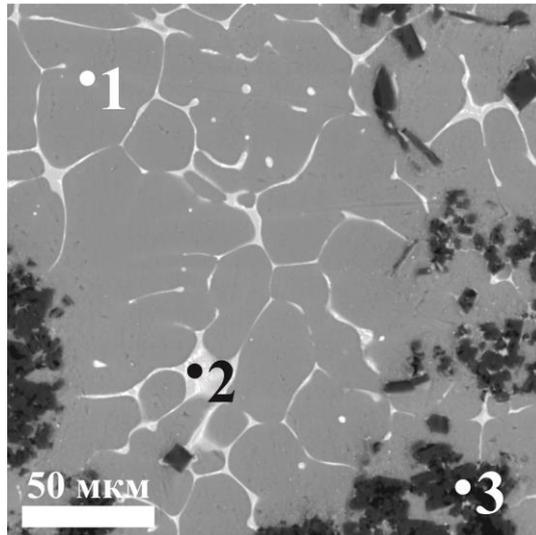


Рисунок 4.19 – Микроструктура слитка Al - 4% Cu - 2,5% Mg - 2% В в гомогенизированном состоянии с обозначенными областями микрорентгеноспектрального анализа.

Таблица 4.10 – Данные количественного микрорентгеноспектрального анализа сплава Al - 4% Cu - 2,5% Mg - 2% В

Название спектра	Содержание элементов, %			
	В	Mg	Al	Cu
Спектр 1	-	1,10	96,42	2,48
Спектр 2	-	-	66,91	33,09
Спектр 3	84,28	1,68	14,13	-

После гомогенизации образцы подвергались закалке и старению для исследования уровня упрочнения, данные представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 - Значения твердости сплава Al - 4 % Cu - 2,5 % Mg - 2 % В

Материал	Твердость HV после гомогенизационного отжига 540 °С, 6 ч	Твердость HV после закалки 540 °С, 1 ч
Al - 4 % Cu - 2,5 % Mg - 2 % В	123 ± 4	132 ± 3

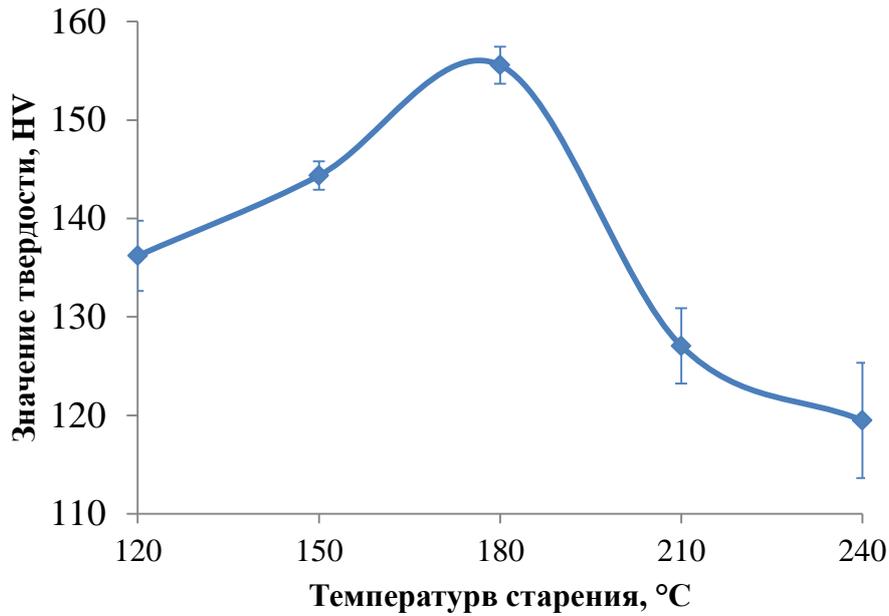


Рисунок 4.20 – График зависимости значений твердости сплава Al - 4 % Cu - 2,5 % Mg - 2 % В от температуры старения.

На рисунке 4.20 видно, что оптимальной температурой старения для достижения максимальной твердости является 180 °С, после которой наблюдается разупрочнение в следствие перестаривания.

Добавление бора практически не влияет на плотность экспериментальных образцов, плотность образцов сплава Al - 4 % Cu - 2,5 % Mg - 2 % В составляет 2730 кг/м³, что практически сравнимо с плотностью чистого алюминия.

Выводы по 4 главе

1. Изучено влияние параметров плавки и литья борсодержащих сплавов, выбранных систем легирования на структуру и свойства. Подтверждена целесообразность использования индукционных печей, обеспечивающих интенсивное перемешивание расплава. Определены оптимальные температурные интервалы ведения плавки (от 950 до 1000 °С). Показано, что скорость кристаллизации при литье слитков должна быть не меньше 10 К/с. Для введения бора в алюминиевый расплав рекомендовано использовать лигатуру Al-B, в которой размер боридов не превышает 30 мкм.

2. С использованием лигатуры Al-5% B изготовлены экспериментальные образцы боралюминиевых сплавов следующих систем легирования: Al-B-Mg-Si(-Cu), Al-B-Cu, Al-B-Cu-Mn и Al-B-Cu-Mg. Установлено полное усвоение лигатуры Al-5% B и отсутствие значительной потери металла на шлак.

3. Методами световой и электронной сканирующей микроскопии проведены структурные исследования экспериментальных образцов борсодержащих алюминиевых сплавов в виде слитков. Показано, что размер боридов в большинстве случаев не превышает 30 мкм, однако они часто образуют скопления размером около 150 мкм. В системах Al-B-Mg-Si(-Cu), Al-B-Cu, Al-B-Cu-Mn и Al-B-Cu-Mg кроме боридов обнаружены прожилки эвтектических фаз, что характерно для марочных сплавов соответствующих систем легирования. В слитках сплавов с цирконием и скандием обнаружены конгломераты кристаллов боридов сложного состава.

4. Методами микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов проведено исследование фазового состава слитков борсодержащих алюминиевых сплавов выбранных систем легирования. Показано, что в системах Al-B-Mg-Si(-Cu), Al-B-Cu, Al-B-Cu-Mn и Al-B-Cu-Mg бориды в основном представлены фазой AlB_{12} , а также небольшим количеством фазы

AlB_2 . При этом в сплавах системы Al-B-Cu-Mg в бориды связывается значительное количество магния, особенно большое количество магния, содержит фаза AlB_2 .

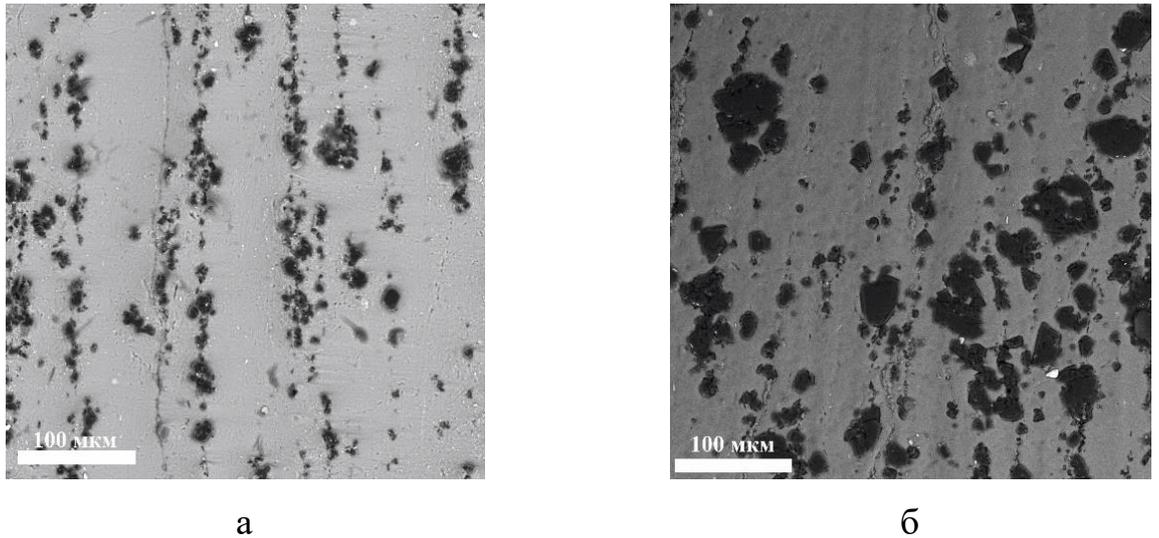
Глава 5 Изготовление листового проката

Слитки термически упрочняемых сплавов всегда подвергают гомогенизации. Первая деформация, в частности прокатка, которой подвергают гомогенизированные слитки, обычно бывает горячей. При горячей деформации, в отличие от холодной, упрочнение происходит только на начальной стадии. В дальнейшем развиваются и усиливаются процессы разупрочнения (динамическая полигонизация, динамическая рекристаллизация) и по достижении некоторой степени деформации (10-50%) упрочнение прекращается - наступает установившаяся стадия горячей деформации.

Рекомендуемая температура горячей деформации сплавов вышерассмотренных систем находится в диапазоне 400 – 450 °С. При этом реализуется максимальная технологическая пластичность (деформируемость), а с другой стороны, исключается пережог (оплавление) материала.

5.1 Исследование лигатур Al – В и модельного сплава Al – 3%В

Лигатуры Al - 5% В и Al - 10% В показали высокую технологичность, при прокатке достигалась степень деформации 90% без разрушения. Микроструктура листов из лигатур представлена на рисунке 5.1. Агломераты боридных частиц после деформации формируют характерную строчечную структуру. На рисунке 5.2 представлена структура излома указывает на преимущественно вязкий характер разрушения материала.



а - Al - 5%B; б - Al - 10%B

Рисунок 5.1 - Микроструктуры листов, полученных из лигатур

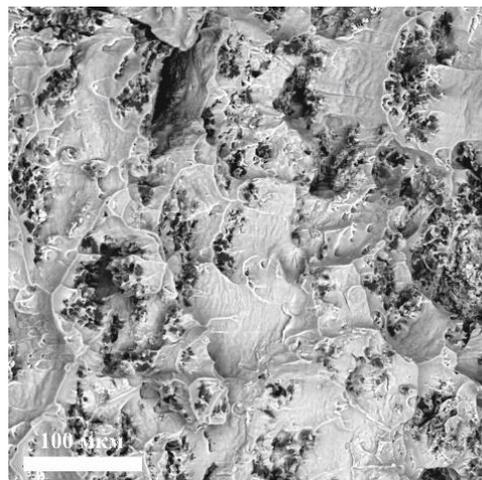
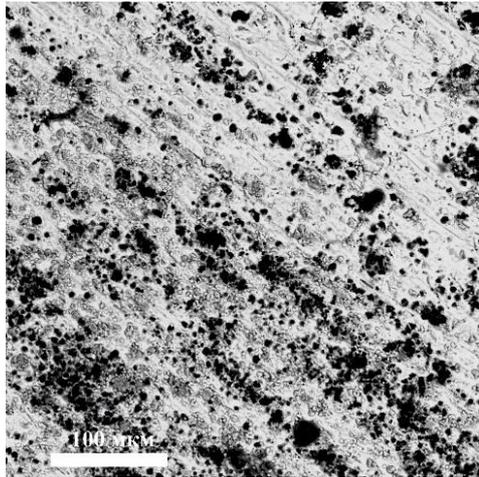
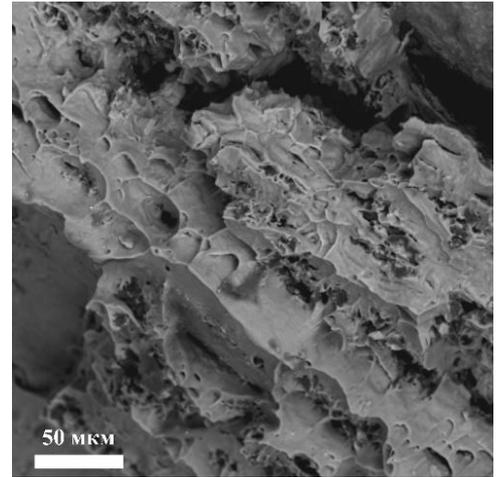


Рисунок 5.2 - Фрактограмма листа, полученного из лигатуры Al - 5%B

В микроструктуре листов из сплава Al – 3% В, представленной на рисунке 5.3, выявляются строчки, состоящие из боридных частиц, которые сформировались в результате деформации структура излома указывает на преимущественно вязкий характер разрушения материала. Следует отметить высокую технологичность модельного сплава: трещин и других видимых дефектов обнаружено не было.



а



б

а – микроструктура; б – фрактограмма

Рисунок 5.3 - Микроструктура листа из сплава Al - 3%

Механические свойства листов, полученных из модельного сплава Al – 3% В, а также лигатур Al - 5% В и Al - 10% В в сравнении с техническим алюминием А99 представлены в таблице 5.1. Из полученных результатов следует, что частицы боридов заметно упрочняют алюминиевую матрицу (значение $\sigma_{\text{в}}$ увеличивается с 50 до 80 МПа, т. е на 60%), причем сплавы с 3, 5 и 10 % имеют практически одинаковое значение предела прочности.

Таблица 5.1 - Механические свойства листов из А99, Al - 3% В, Al - 5% В и Al - 10% В в отожженном состоянии

Материал	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %
А99	20 ± 1	51 ± 1	33 ± 1
Al - 3% В	33 ± 1	83 ± 1	33 ± 1
Al - 5% В	38 ± 1	80 ± 1	9 ± 2
Al - 10% В	42 ± 1	81 ± 3	8 ± 2

В модельном сплаве с 3% В упрочнение сопровождается сохранением высокого относительного удлинения ($\delta = 33\%$). Пластичность листов, приготовленных из лигатур, содержащих 5 и 10% бора, уменьшается более чем в три раза, но при этом остается на уровне, обеспечивающим высокую

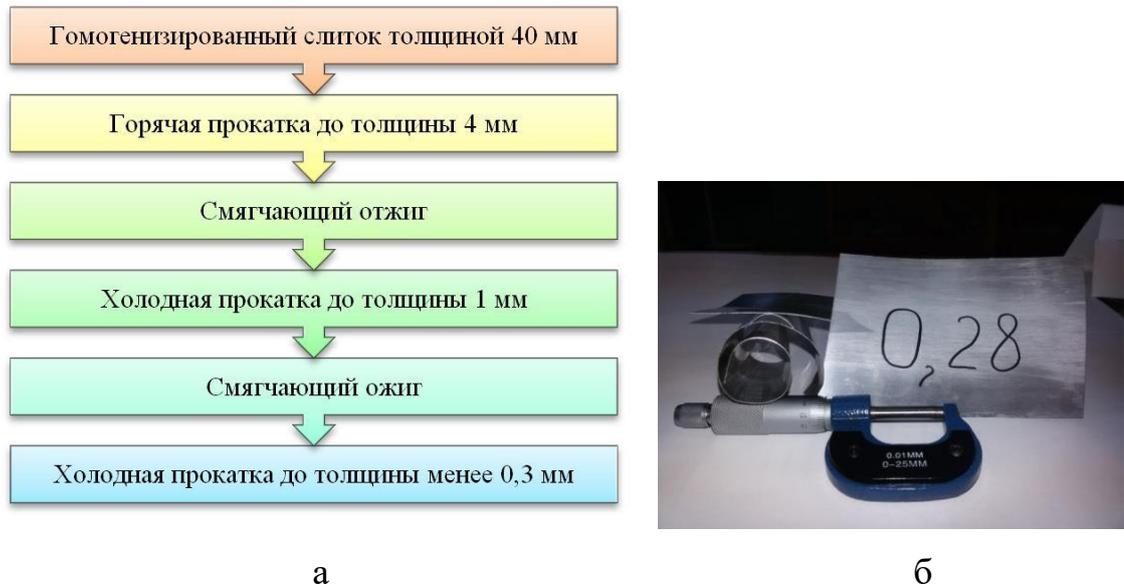
технологичность сплавов при прокатке. Это, вероятно, объясняется их компактной морфологией в литом состоянии, рисунки 4.1а, 4.2, 4.3а.

Исходя из результатов можно сделать выводы, что бориды не ухудшают технологические свойства исследованных двойных сплавов. Это позволяет говорить о работоспособности жидкофазной технологии, однако для достижения большей прочности требуется дополнительное легирование алюминиевой матрицы.

5.2 Обоснование схемы термо-деформационной обработки

В связи с тем, что литая структура слитка не подходит для деформационной обработки, требуется проведение термической обработки (гомогенизационного отжига). Гомогенизационный отжиг предполагает продолжительную термическую обработку, при проведении эксперимент по выбору времени отжига - 6 и 12 часов, было определено, что меньшая продолжительность отжига способствует минимальной легированности алюминиевого твердого раствора, что обеспечивает высокую деформационную технологичность.

После гомогенизационного отжига, слитки подвергались термо-деформационным обработкам согласно схеме, рисунок 5.4а. Оптимальными температурой горячей деформационной обработки являются 400 °С. При понижении температуры возникают трещины на стадии горячей деформации, что приводит к невозможности дальнейшей деформационной обработки. Согласно данной схеме был получен листовой прокат толщиной менее 0,3 мм, рисунок 5.4б.



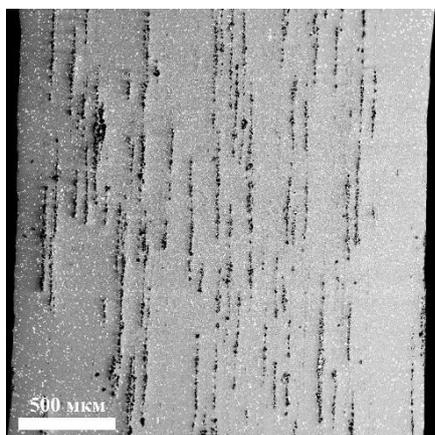
а - схема термо-деформационной обработки слитков боралюминия;

б – образец тонколистового проката

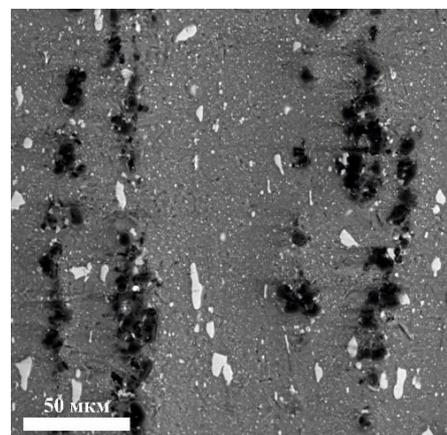
Рисунок 5.4 - Листовой прокат полученных слитков толщиной менее 0,3 мм

5.3 Исследование сплавов системы Al – Mg – Si

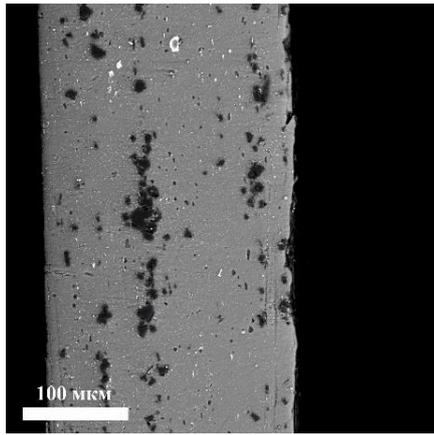
На рисунке 5.5 показаны микроструктуры сплава Al-0,9%Si-1,6%Mg-0,3%Cu-2%B после горячей и холодной деформаций. Микроструктура образцов характеризуется формированием в процессе деформации строчечной структуры из скоплений боридных частиц.



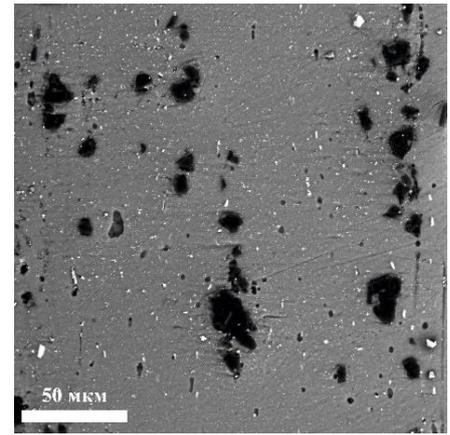
а



б



в



г

а, б - после горячей деформации; в, г - после холодной деформации
(старение при 180 °С, 3 часа)

Рисунок 5.5 - Микроструктура листового проката
Al-0,9%Si-1,6%Mg-0,3%Cu-2%B

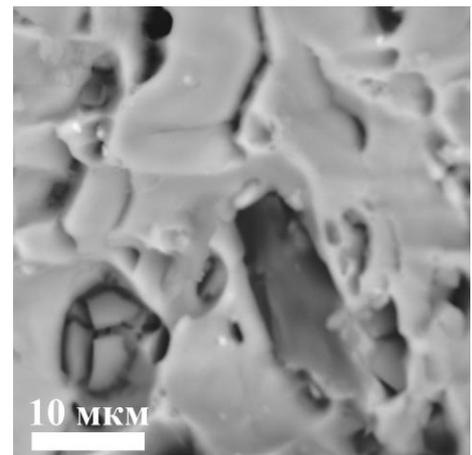
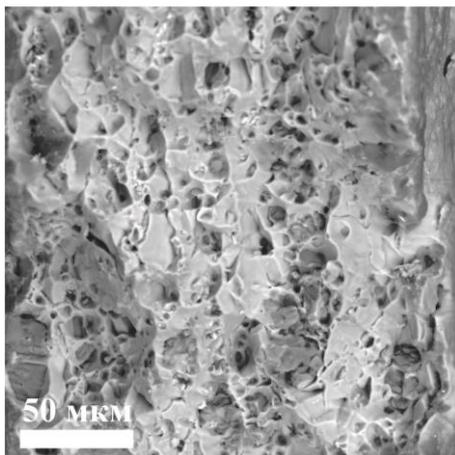


Рисунок 5.6 Фрактограмма листового проката после механических испытаний на одноосное растяжение сплава Al-0,9%Si-1,6%Mg-0,3%Cu-2%B

Изменение твердости листового проката в зависимости от температуры старения повторяет зависимость твердости от температуры старения слитков. Максимальное значение твердости 119 ± 3 HV образцы достигали после старения при температуре 180 °С. На рисунках 5.7,5.8 показано изменение твердости листового проката Al-0,9%Si-1,6%Mg-0,3%Cu-2%B в зависимости от состояния материала. В данном случае максимум значения твердости

достигается после проведения термообработки по режиму Т6 (закалка с последующим искусственным старением)

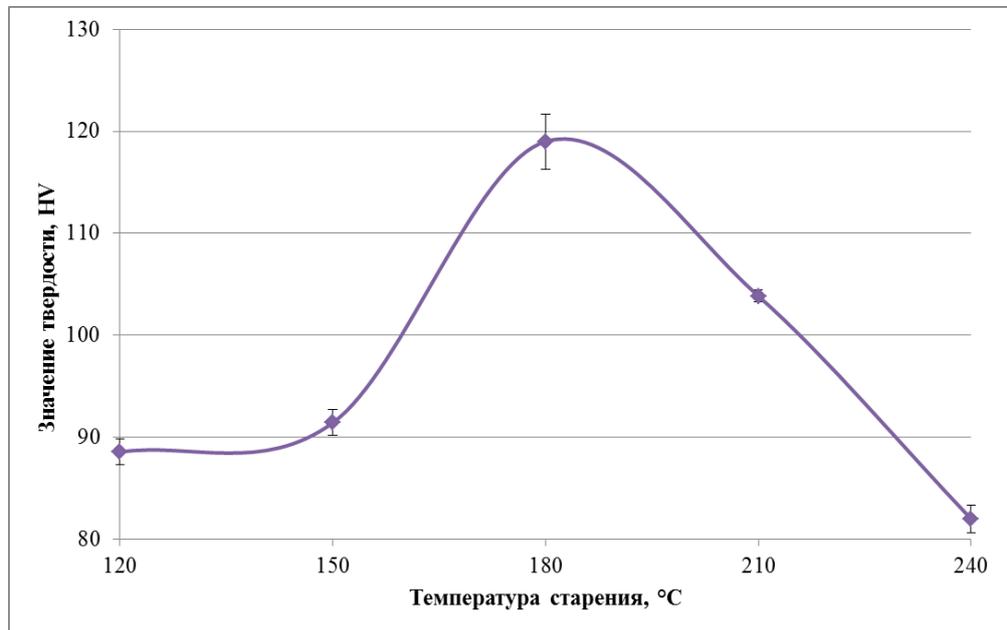


Рисунок 5.7 - Зависимость твердости листового проката Al-6%Cu-2%B от температуры старения

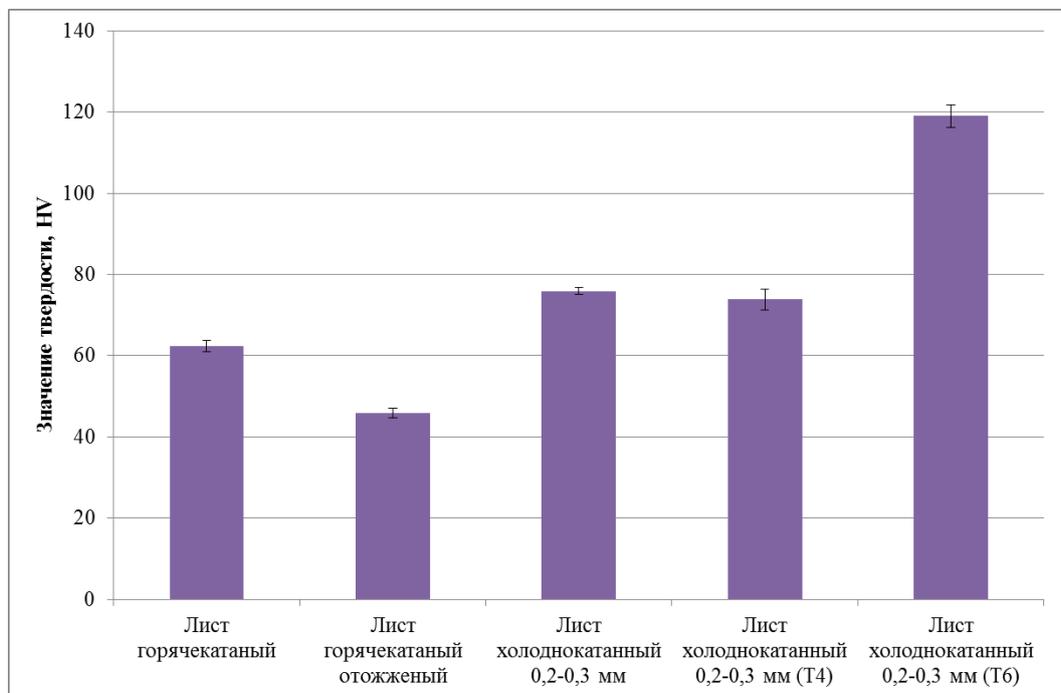
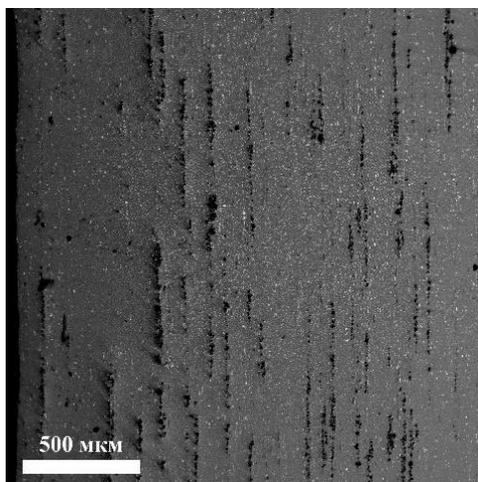


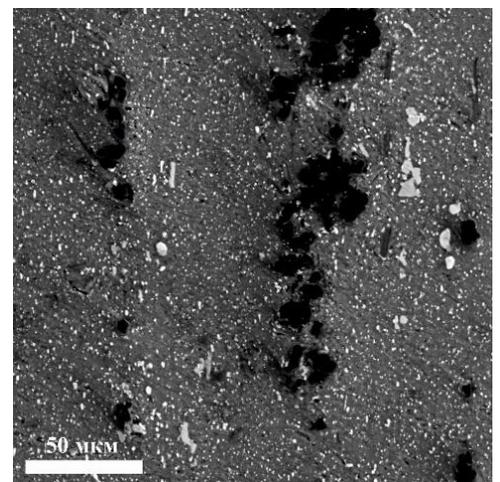
Рисунок 5.8 - Твердость листового проката Al-0,9%Si-1,6%Mg-0,3%Cu-2%B в различных состояниях

5.4 Исследование сплавов системы Al – Cu

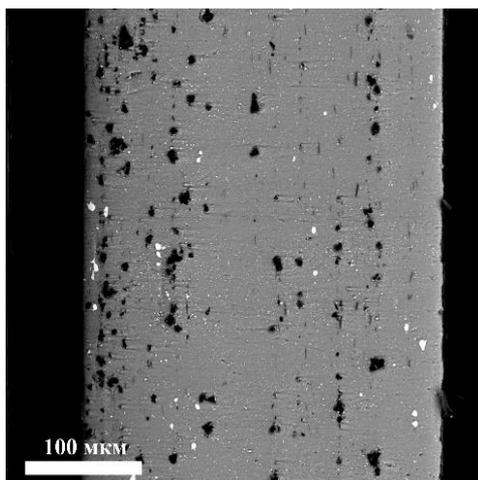
На рисунках 5.9 приведены микроструктуры листового проката Al-6%Cu-2%B. После деформационной обработки скопления боридных частиц и отдельные боридные частицы дробятся и вытягиваются в характерные строчки. Размер отдельных боридных частиц составляет менее 20 мкм. В структуре аналогично ведут себя частицы Al_2Cu эвтектического происхождения.



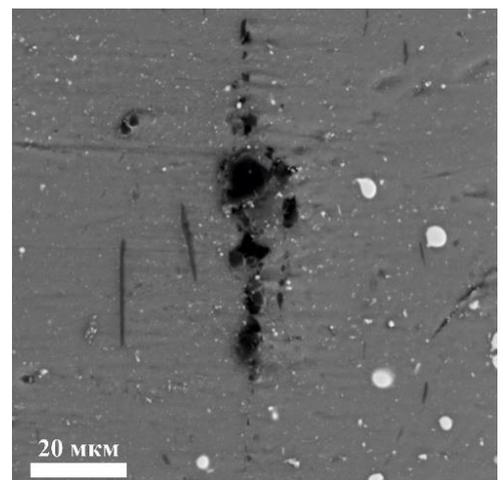
а



б



в



г

а, б - после горячей деформации; в, г - после холодной деформации
(старение при 180 °С, 3 часа)

Рисунок 5.9 - Микроструктура листового проката Al-6%Cu-2%B

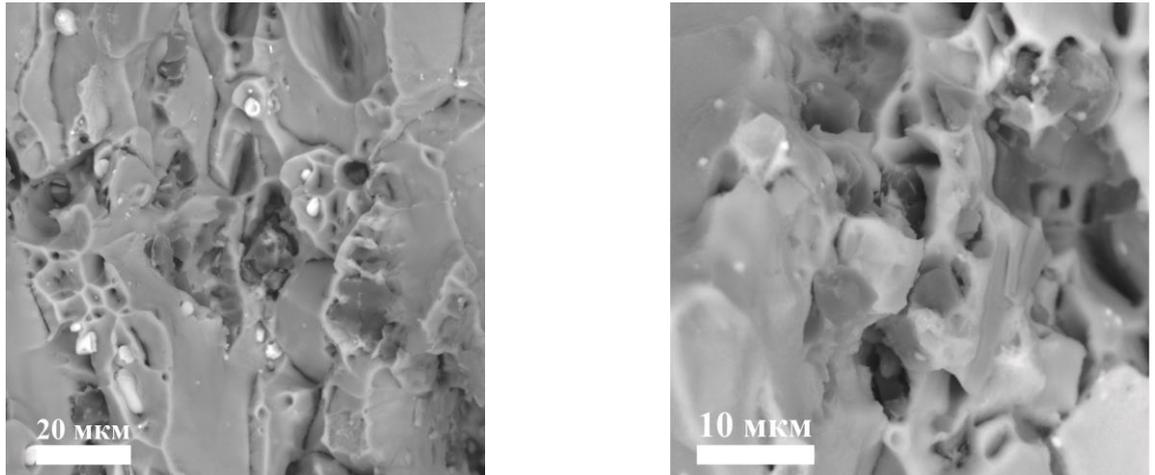


Рисунок 5.10 Фрактограмма листового проката после механических испытаний на одноосное растяжение сплава Al-6% Cu-2%B

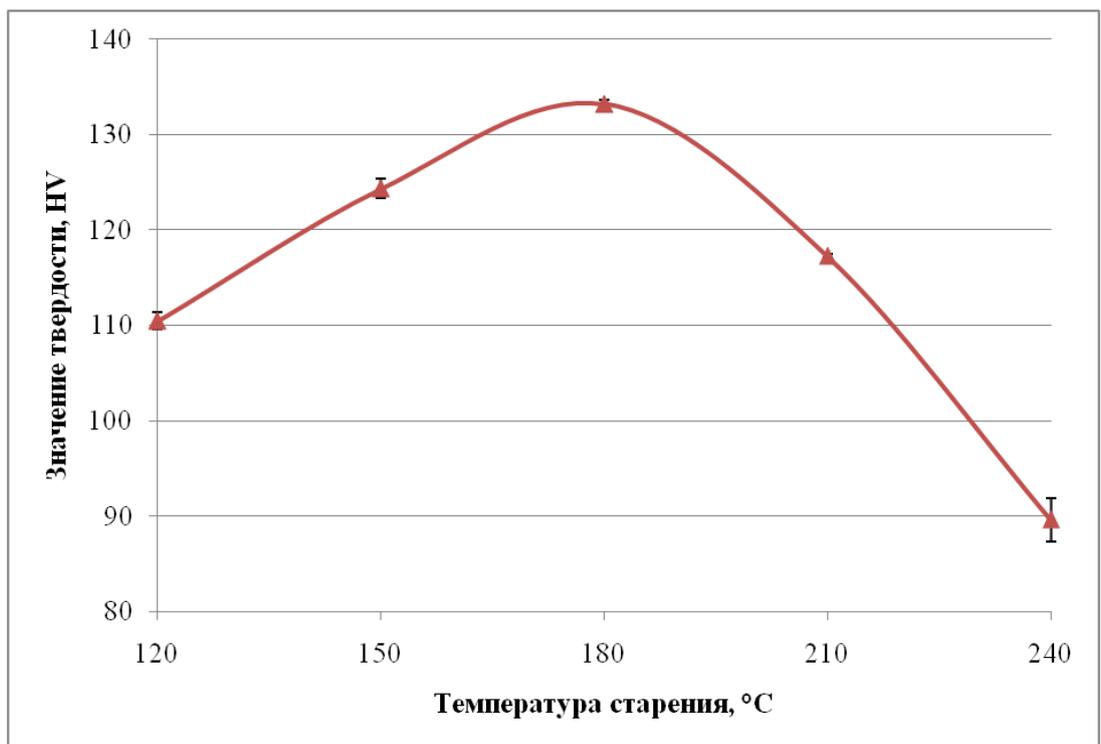


Рисунок 5.11 - Зависимость твердости листового проката Al-6%Cu-2%B от температуры старения

Изменение твердости листового проката в зависимости от температуры старения повторяет зависимость твердости от температуры старения слитков. Максимальное значение твердости 133 ± 1 HV образцы достигали после

старения при температуре 180 °С. На рисунках 5.11, 5.12 показано изменение твердости листового проката Al-6%Cu-2%B в зависимости от состояния материала. В данном случае максимум значения твердости достигается после проведения термообработки по режиму Т6 (закалка с последующим искусственным старением).

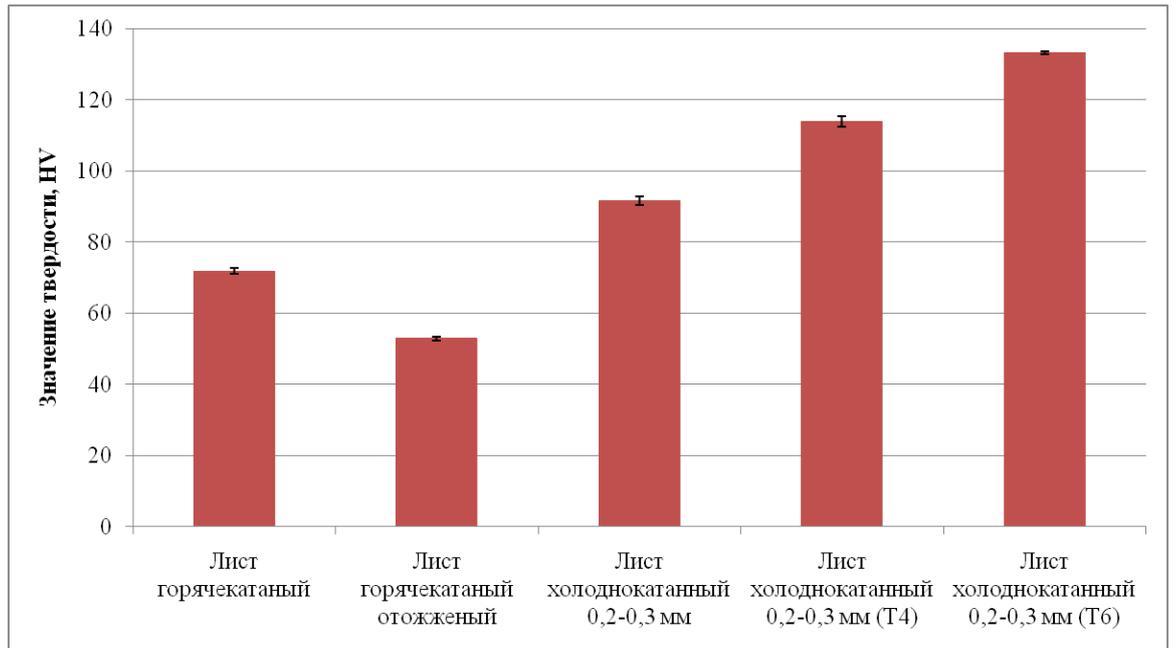


Рисунок 5.12- Твердость листового проката Al-6%Cu-2%B в различных состояниях

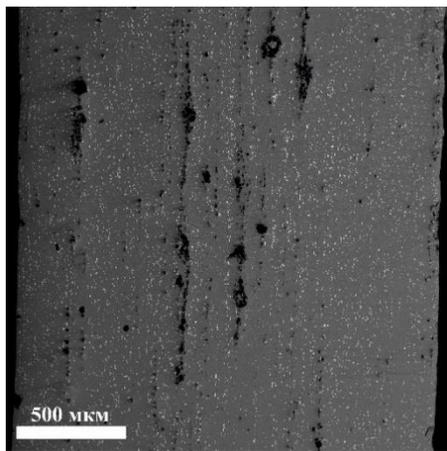
Таблица 5.2 - Результаты испытаний на одноосное растяжение листового проката после старения сплава Al-6%Cu-2%B

Температура старения	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Т4 (закалка и естественное старение)	241±6	368±5	10,2
120 °С	255±8	357±9	7,8
150 °С	287±6	401±11	8,9
180 °С	307±2	430±14	9,5
210 °С	270±4	379±8	8,4
240 °С	206±3	289±13	6,4

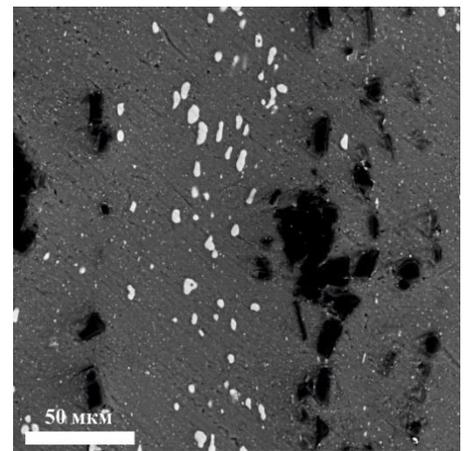
Результаты испытаний на механические свойства приведены в таблице 5.2. После температуры старения 180 °С достигается высокое значение прочности при достаточном пластическом удлинении.

5.5 Исследование сплавов системы Al – Cu – Mn

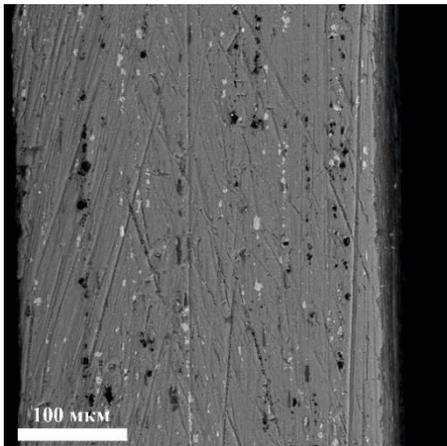
На рисунке 5.13 приведены микроструктуры листового проката сплава Al-6%Cu-1,5%Mn-2%. После термо-деформационной обработки боридные частицы дробятся и образуют характерные строчки. Аналогично себя ведут фазы Al_2Cu эвтектического происхождения и $Al_{20}Cu_2Mn_3$.



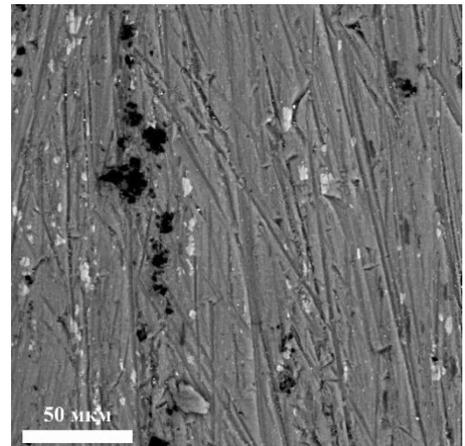
а



б



в



г

а, б - после горячей деформации; в, г - после холодной деформации
(старение при 180 °С, 3 часа)

Рисунок 5.13 - Микроструктура листового проката
Al-6%Cu-1,5%Mn-2%B

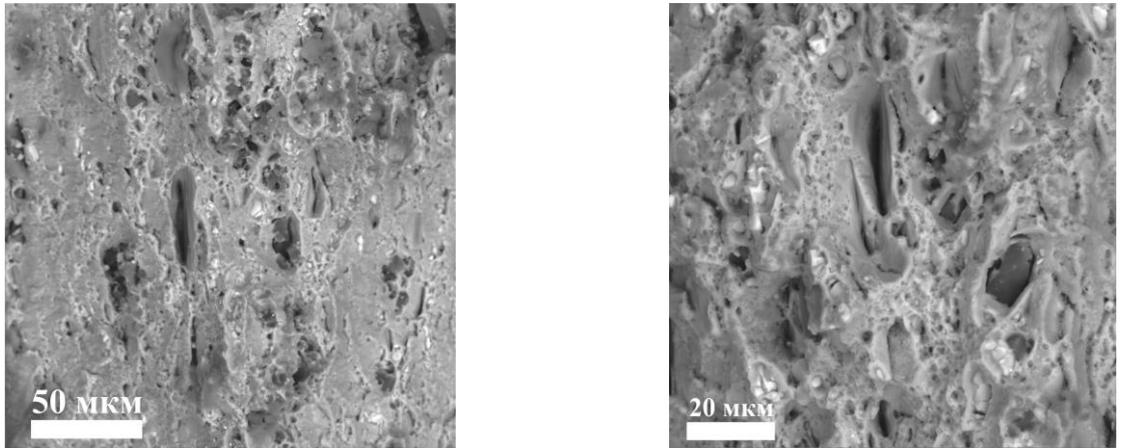


Рисунок 5.14 Фрактограмма листового проката после механических испытаний на одноосное растяжение сплава Al-6% Cu-1,5% Mn-2% B

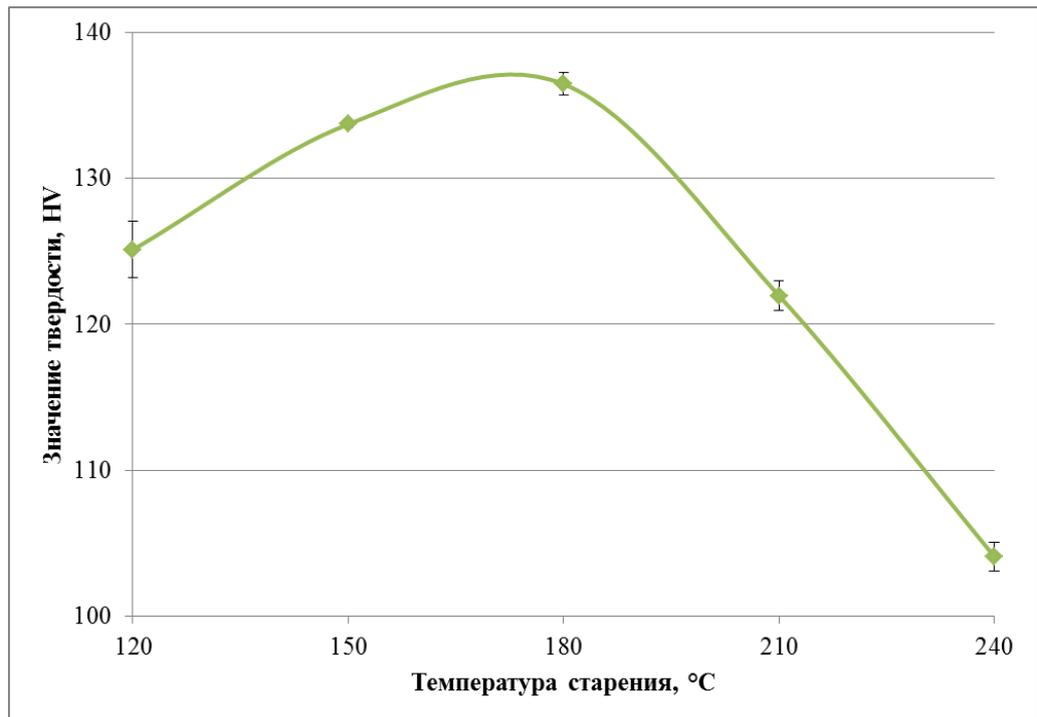


Рисунок 5.15 - Зависимость твердости листового проката Al-6%Cu-1,5%Mn-2%B от температуры старения

Изменение твердости листового проката в зависимости от температуры старения повторяет зависимость твердости от температуры старения слитков.

Максимальное значение твердости 136 ± 1 HV образцы достигали после старения при температуре 180°C . На рисунках 5.15, 5.16 показано изменение твердости листового проката Al-6%Cu-1,5%Mn-2%B в зависимости от состояния материала. В данном случае максимум значения твердости достигается после проведения термообработки по режиму T6 (закалка с последующим искусственным старением).

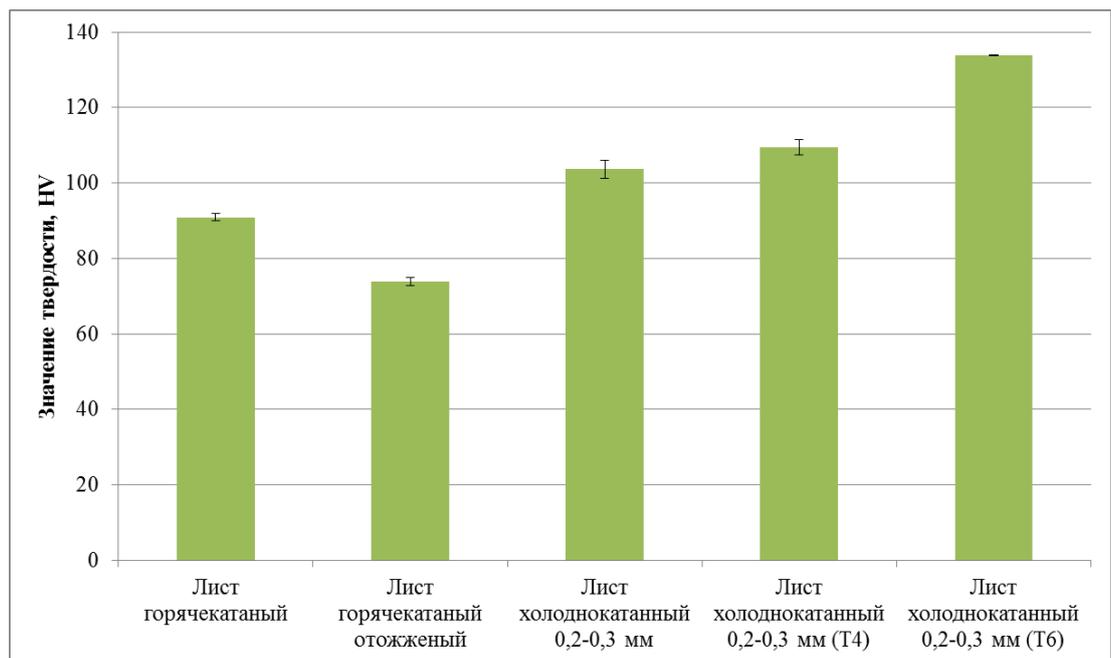
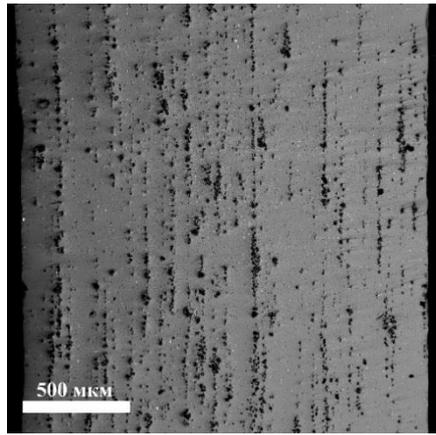


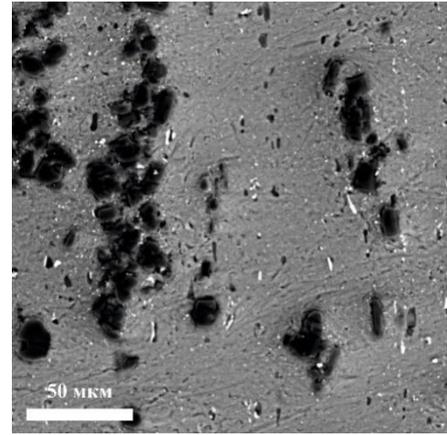
Рисунок 5.16 - Твердость листового проката сплава Al-6%Cu-1,5%Mn-2%B в различных состояниях

5.6 Исследование сплавов системы Al – Cu – Mg

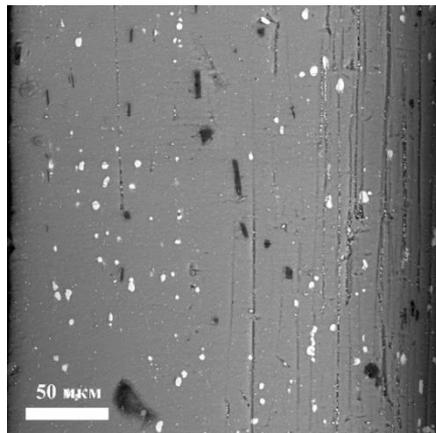
На рисунке 5.17 приведены микроструктуры листового проката Al-4% Cu-2,5% Mg-2% B. После деформационной обработки скопления боридных частиц и отдельные боридные частицы дробятся и вытягиваются в характерные строчки. Размер отдельных боридных частиц составляет менее 20 мкм. В структуре аналогично ведут себя частицы Al_2Cu эвтектического происхождения.



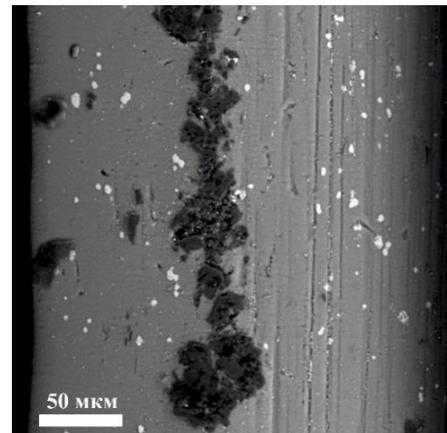
а



б



в



г

а, б - после горячей деформации; в, г - после холодной деформации
(искусственное старение при 180 °С, 3 часа)

Рисунок 5.17 -Микроструктура листового проката
Al-4%Cu-2,5%Mg-2%B

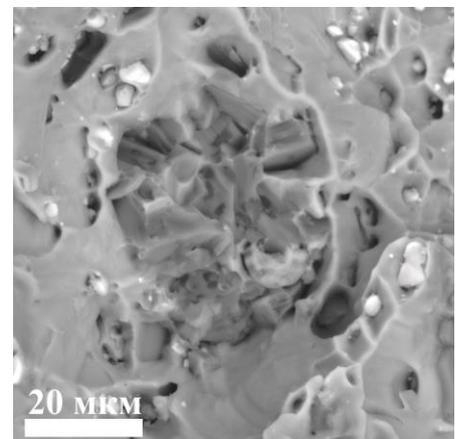
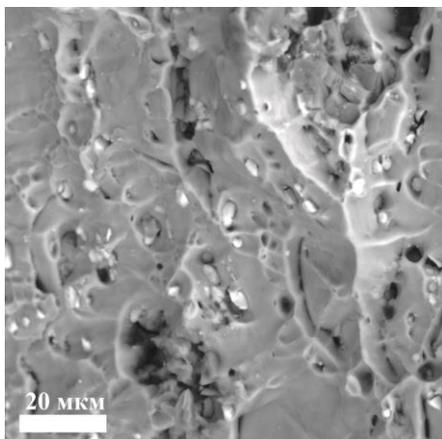
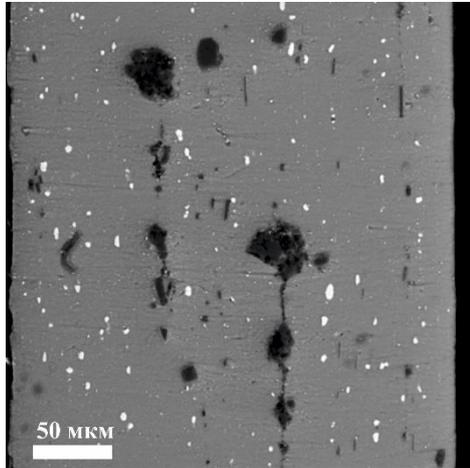
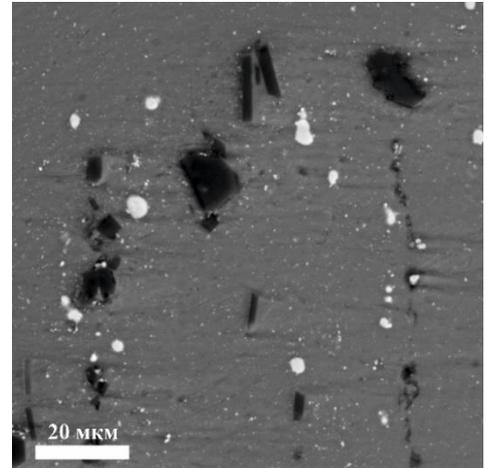


Рисунок 5.18 Фрактограмма листового проката после механических испытаний на одноосное растяжение сплава Al-4% Cu-2,5% Mg-2% В (искусственное старение при 180 °С, 3 часа)



а



б

а, б - после холодной деформации (естественное старение в течение 7 суток)

Рисунок 5.19 -Микроструктура листового проката Al-4%Cu-2,5%Mg-2%B

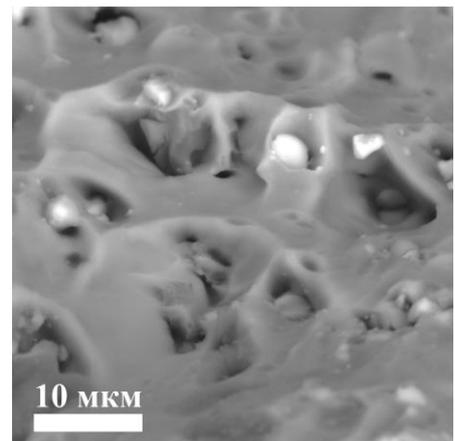
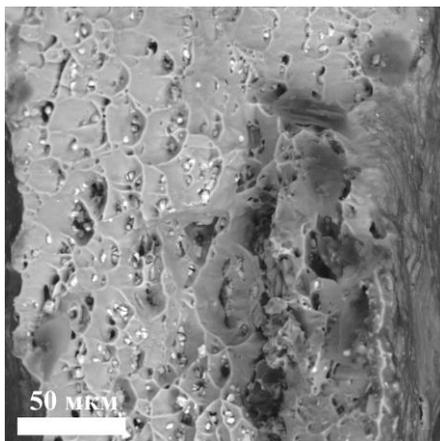


Рисунок 5.20 Фрактограмма листового проката после механических испытаний на одноосное растяжение сплава Al-4% Cu-2,5% Mg-2% В (естественное старение в течение 7 суток)

Исследование зависимости твердости листового проката от температуры старения показывает более низкие значения в отличие от твердости слитков после старения. Максимальное значение твердости 126 ± 1 HV также достигается после старения при температуре 180°C . На рисунках 5.21, 5.22 показано изменение твердости листового проката в зависимости от температуры старения и от состояния материала. Значения твердости также достигается после режима T6.

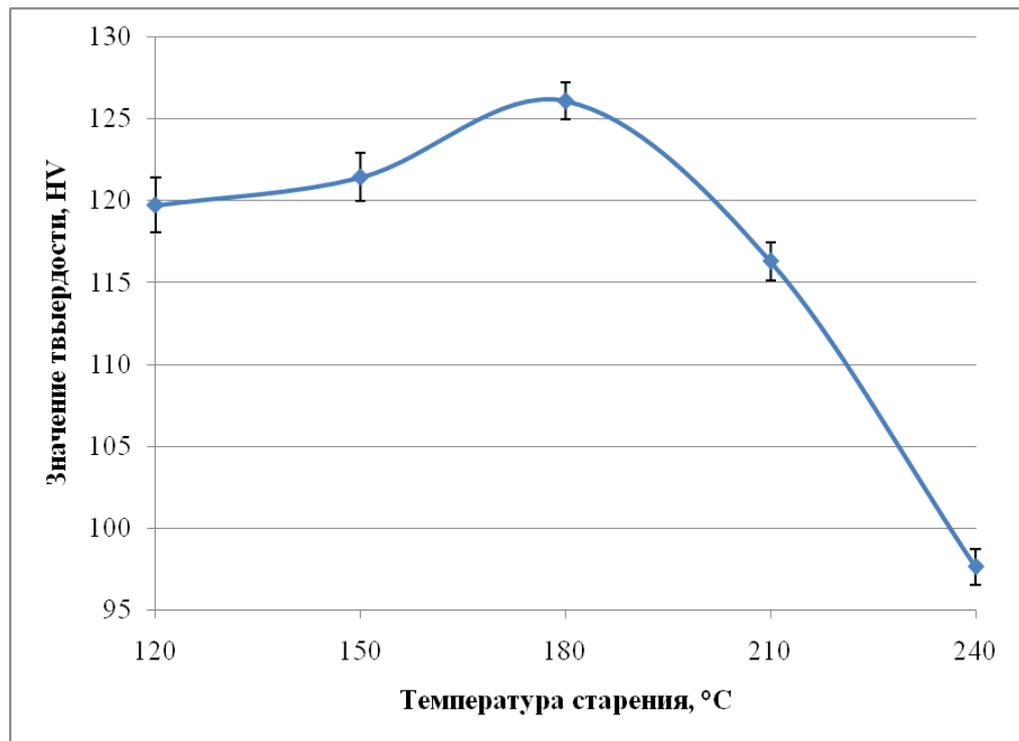


Рисунок 5.21- Зависимость твердости листового проката Al-4%Cu-2,5%Mg-2%V от температуры старения

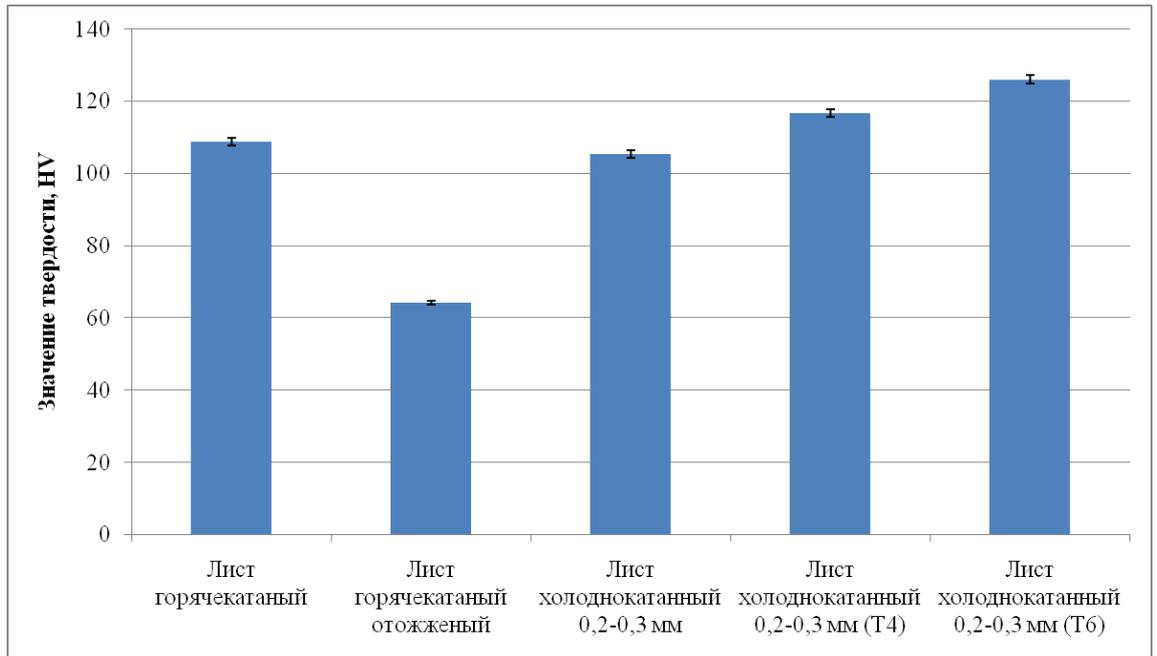


Рисунок 5.22 - Твердость листового проката сплава Al-4%Cu-2,5%Mg-2%B в различных состояниях

Результаты определения механических свойств представлены в таблице 5.3. После температуры старения 180 °С достигается высокое значение прочности при достаточном пластическом удлинении.

Таблица 5.3 - Результаты испытаний на одноосное растяжение листового проката после старения сплава Al-4%Cu-2,5%Mg-2%B

Температура старения	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
T4 (закалка и естественное старение)	292±7	392±3	5,9
120 °С	248±5	368±4	7,9
150 °С	251±3	373±7	8,1
180 °С	261±4	388±9	8,4
210 °С	241±6	358±5	7,8
240 °С	202±2	300±8	6,5

5.7 Сплавы системы Al – Cu – Mn (АЛТЭК)

Известны алюминиевые сплавы, обладающие высокой прочностью и технологичностью без операций термической обработки. Такие сплавы относятся к системе Al-Cu-Mn (Zr). [107,108] Из сплавов этой системы успешно получали листовой прокат с временным сопротивлением при растяжении не менее 300 МПа и относительным удлинением не менее 6%. Данные сплавы отличаются хорошей жаропрочностью при температурах до ~350 °С за счет формирования при отжиге вторичных выделений термически стабильных фаз, содержащих Mn и Zr [107-112].

Был приготовлен слиток сплава Al-2% Cu-1,5% Mn-2% В. Плавку производили в индукционной печи «РЭЛТЕК», обеспечивающей интенсивное перемешивание расплава во избежание осаждения тугоплавких частиц боридов. Плавку вели в графито-шамотном тигле при температуре 950-1000 °С. Перед заливкой температуру расплава поднимали до 1070 °С. Заливку осуществляли в графитовую изложницу с размерами 40×120×200 мм.

Металлографические исследования литого образца сплава Al-2% Cu-1,5% Mn-2% В, рисунок 5.23а, показали равномерное распределение боридных частиц фазы AlB_{12} (темные частицы), кристаллы которых не превышают размер 20 мкм, также в структуре выявляются светлые прожилки фазы Al_2Cu , о чем также свидетельствуют данные на карте распределения химических элементов. Марганец образует сложный борид с алюминием (ему отвечает формула AlB_2Mn_2) в виде иглообразной фазы светло-серого цвета, рисунок 5.23б. При этом основная часть марганца находится в (Al).

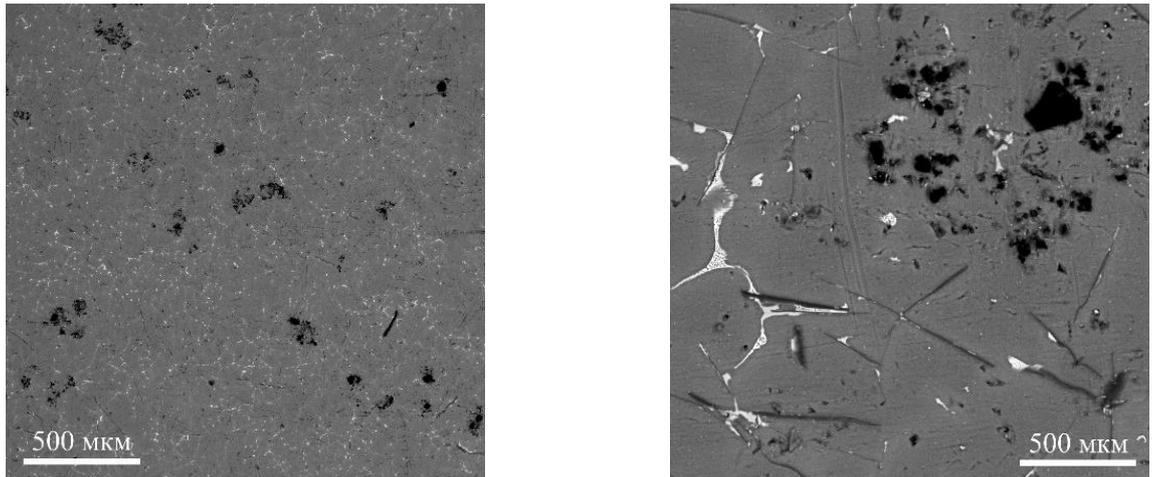


Рисунок 5.23 - Микроструктура литого сплава Al-2% Cu-1,5% Mn-2% V при разных увеличениях (СЭМ, отраженные электроны)

После удаления прибыльной части слиток подвергали термодеформационной обработке по схеме, представленной на рисунке 5.24. Операция горячей прокатки объединена с отжигом, в результате чего сплав упрочняется за счет выделения дисперсоидов $Al_{20}Cu_2Mn_3$.

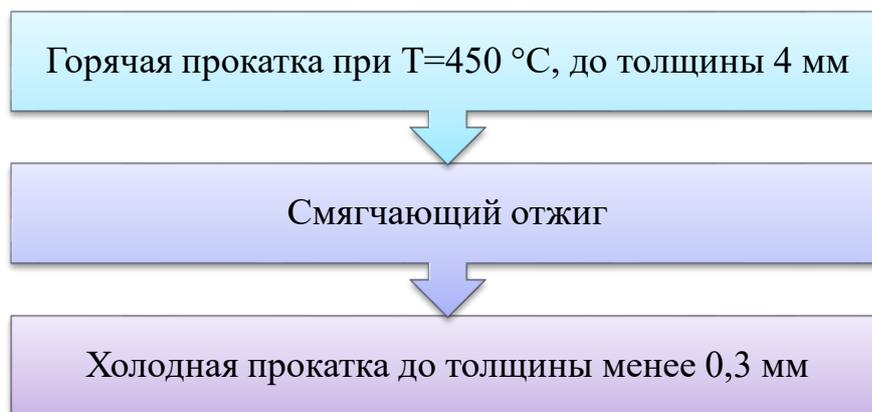
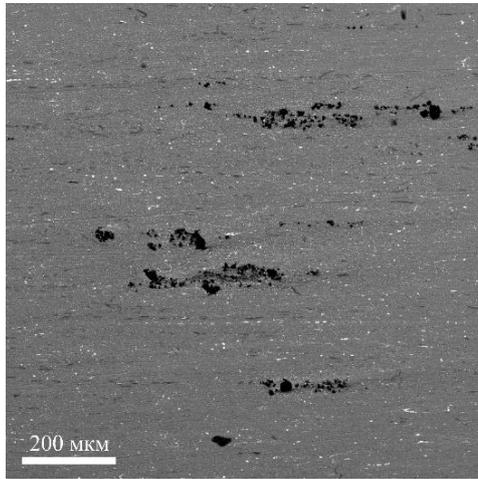


Рисунок 5.24 - Схема деформационной обработки слитка в литом состоянии

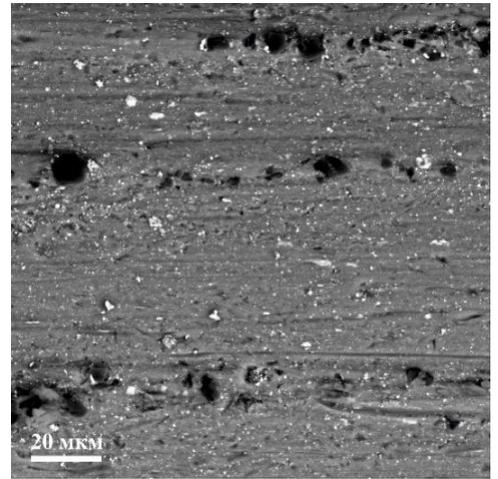
В структуре горячекатаного и холоднокатаного листового проката сплава Al-2% Cu-1,5% Mn-2% V боридные частицы размером менее 10 мкм формируют строчки вдоль направления проката, рисунок 5.25.

Фрактограммы, представленные на рисунке 6, указывают на хрупко-вязкий характер разрушения образца в нагартованном состоянии, рисунок

5.26а, и вязкий характер разрушения в отожженном состоянии, рисунок 5.26б.



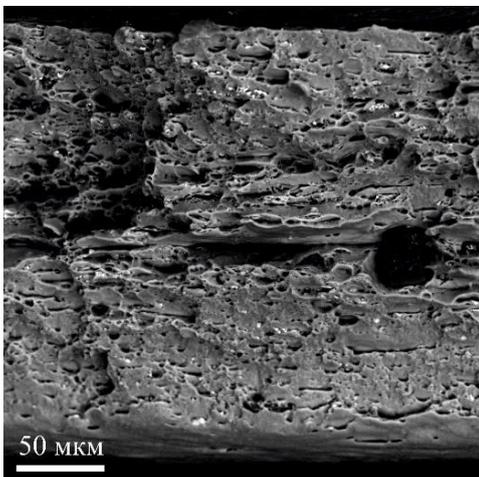
а



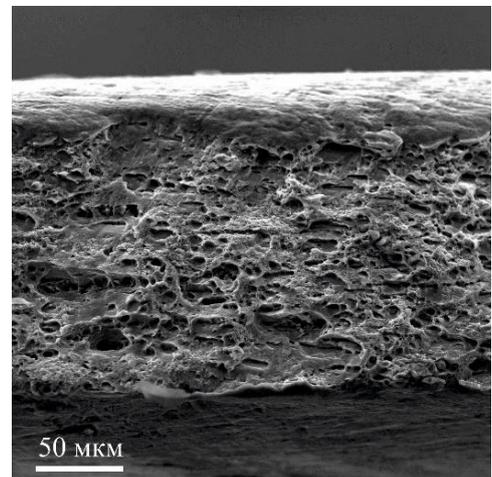
б

а - после горячей прокатки толщина 4 мм; б - после холодной прокатки толщина менее 0,3 мм (нагартованное состояние)

Рисунок 5.25 - Микроструктура сплава Al-2% Cu-1,5% Mn-2% В



а



б

а - нагартованное состояние; б – отожженное состояние

Рисунок 5.26 - Фрактограммы холоднокатаного листового проката сплава Al-2% Cu-1,5% Mn-2% В

Результаты механических испытаний, таблица 5.4, показали высокий уровень прочности листового проката: временное сопротивление превышает 500 МПа в холоднокатаном состоянии. После трехчасового отжига при 350 °С значение $\sigma_{\text{в}}$ снижается до 300 МПа при росте относительного удлинения.

Таблица 5.4 - Механические свойства листового проката Al-2%Cu-1,5%Mn-2%B

Материал образца	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Относительное удлинение (%)
Al-2%Cu-1,5%Mn-2%B (нагартованный)	363±3	390±8	2±1
Al-2%Cu-1,5%Mn-2%B (отожженный)	435±8	506±6	6±1

5.8 Исследование коррозионной стойкости и возможности получения сварных соединений

5.8.1 Проведение исследования структуры и свойств листового проката борсодержащего алюминиевого сплава Al-6%Cu-2%B после коррозионных испытаний.

Методика коррозионных испытаний

Испытание в соответствии с ГОСТ 9.021-74 [113] проводили в растворе следующего состава (состав приведен в расчете на 1 литр):

57 грамм NaCl;

100 мл H₂O₂;

843 мл воды.

Образцы перед испытанием обезжиривали ацетоном и высушивали фильтровальной бумагой. После обезжиривания и высушивания травили в течение 2 мин в растворе, содержащем: 50 мл азотной кислоты (70%-ной), 5 мл плавиковой кислоты (48%-ной) и 945 мл воды, затем промывали в холодной воде, осветляли в 25 - 30%-ном растворе азотной кислоты, после чего еще раз промывали и высушивали фильтровальной бумагой.

Перед опусканием в раствор образцы протирали ватным тампоном, смоченным этиловым спиртом по ГОСТ 5962-67. [114] Испытание проводилось в емкости из инертного материала. Продолжительность испытания 24 часа. Образцы после испытаний промывали в проточной воде. После промывки образцы высушивали при температуре $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ не менее 5 мин.

Исследование свойств листового проката Al-6%Cu-2%B

Испытания проводились на образцах сплава Al-6%Cu-2%B и 1201, выбранный за основу для предыдущего. В результате испытания образцы сплава 1201 сломались при промывке, рисунок 5.27. Образцы сплава Al-6%Cu-2%B разрушились при зажатии в захватах при проведении испытания на одноосное растяжение. Из этого можно сделать вывод, что добавка бора несколько улучшает коррозионную стойкость сплава, но не до уровня использования данного материала без покрытия.

Для медносодержащих сплавов характерна низкая коррозионная стойкость, для повышения коррозионной стойкости необходимо нанесение антикоррозионного покрытия.



Рисунок 5.27 - Образцы после промывке после испытания на коррозионную стойкость

5.8.2 Определение и выбор режимов получения сварных соединений листового проката Al–6%Cu–2%B

Для сварки алюминия применяют аргонно-дуговую сварку, сварку полуавтоматом и сварку трением с перемешиванием.

При полуавтоматической сварке алюминия не используется подача сварочной проволоки и защитного газа через сварочную горелку. Из-за большой теплопроводности алюминия, его сварка требует большего контроля над мощностью дуги и скоростью подачи проволоки. Так как алюминий очень мягкий металл, подача проволоки при сварке должна быть больше. Из-за сложности выполнения от данного метода решено отказаться.

Самым распространенным методом сварки является аргонно-дуговая сварка. Однако, этим методом можно сварить не все сплавы, к примеру сплав 1201 не сваривается вообще или сваривается с большими усилиями.

Наиболее прогрессивным методом является сварка трением с перемешиванием.[115-122] У данного метода имеется ограничение по толщине, свариваемый лист должен иметь толщину не менее 4 мм. Для получения тонколистового проката необходима дальнейшая деформационная обработка.

5.8.2.1 Аргонно-дуговая сварка

Аргонно-дуговая сварка проводилась по следующему режиму:

- ток 80 А;
- расход аргона 8 л/мин;
- аргон высокой чистоты;
- диаметр нерасходуемого электрода 3 мм;
- диаметр присадка 3,2 мм;
- присадок АМг5;
- газовое сопло 11,2 мм.

При меньшей силе тока наблюдается несвариваемость листов. При большей силе тока возрастает возможность сквозного проплавления листового проката.

Годный образец полученный аргонно-дуговой сваркой представлен на рисунке 5.28.



Рисунок 5.28 - Сварной шов полученный аргонно-дуговой сваркой.

Для изучения влияния аргонно-дуговой сварки на микроструктуру были проведены металлографические исследования сварного шва.

На рисунке 5.29 четко видна граница полученного шва. В структуре шва наблюдается равномерно распределение боридных частиц. Медносодержащая фаза перешла в твердый раствор алюминия.

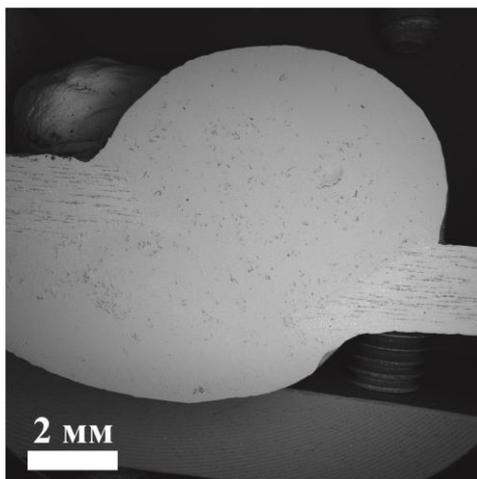
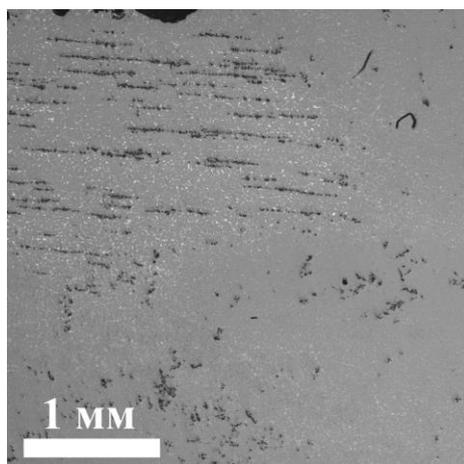
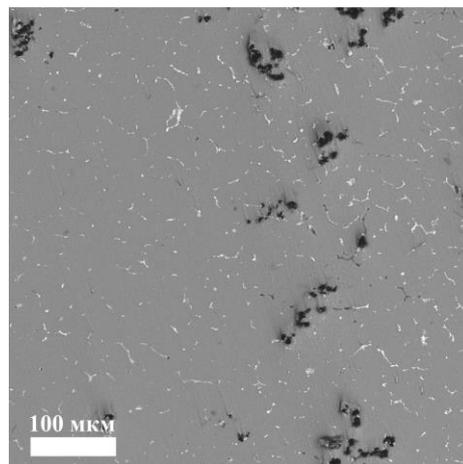


Рисунок 5.29- Макроструктура сварного шва

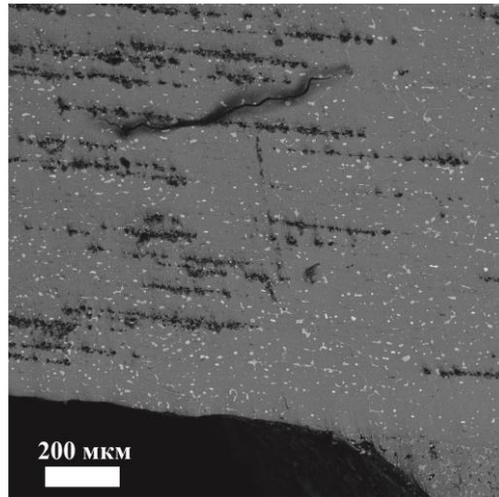
На фотографиях микроструктуры, рисунок 5.30, также видна четкая граница сварного шва с равномерным распределением боридных частиц, отличающихся отсрочечной структуре в теле образца.



а



б



В

а - граница сварного шва; б- центр сварного шва; в- зона термического влияния у сварного шва

Рисунок 5.30 - Микроструктура сварного шва

Однако невооруженным взглядом на стыке сварного шва наблюдаются трещины, что говорит о неработоспособности данного метода для получения прочного сварного соединения.

5.8.2.2 Сварка трением с перемешиванием

Для соединения листов сваркой трением с перемешиванием использовали инструмент со следующими параметрами, рисунок 5.31:

- диаметр плечиков 12,5 мм, плечики вогнуты;
- пин цилиндрический диаметром 5 мм с резьбой М5 и длиной 1,9 мм.

Угол наклона инструмента по отношению к нормали листов составил 2,5°. Сварку осуществляли в два прохода со следующими параметрами:

- глубина внедрения инструмента 1,9 мм;
- скорость вращения инструмента 800 мин-1;
- скорость подачи инструмента 200 мм/мин.

Среднее прижимное усилие во время первого прохода составляло 7200-7480 N. Среднее прижимное усилие во время второго прохода составляло 7110-7200 N. Контроль температуры осуществлялся при помощи двух

термопар, установленных около точки входа инструмента и около точки выхода между листами и сварочным столом.



Рисунок 5.31 - Шпиндель использованный для сварки трением с перемешиванием

При снижении скорости вращения шпинделя или скорости подачи образец не проваривался на всю толщину образца. При повышении скорости вращения шпинделя или скорости подачи образец прорывался или проплавлялся, что не позволило получить годный образец.

Годный образец полученный по приведенному выше режиму приведен на рисунке 5.32.



а



б

а - лицевая сторона; б - обратная сторона

Рисунок 5.32 - Сварной шов полученный сваркой трением с перемешиванием

В результате проведенных металлографических исследований образца полученного сваркой трением с перемешиванием, рисунки 5.33, 5.34, видно, что в процессе сварки частицы боридов и включения медносодержащей фазы измельчились и распределились равномерно.

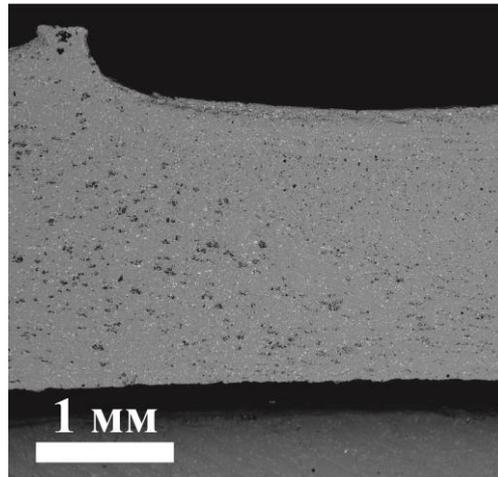


Рисунок 5.33 - Макроструктура сварного шва

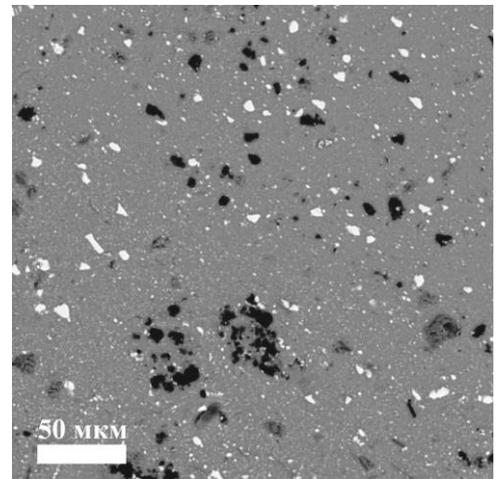
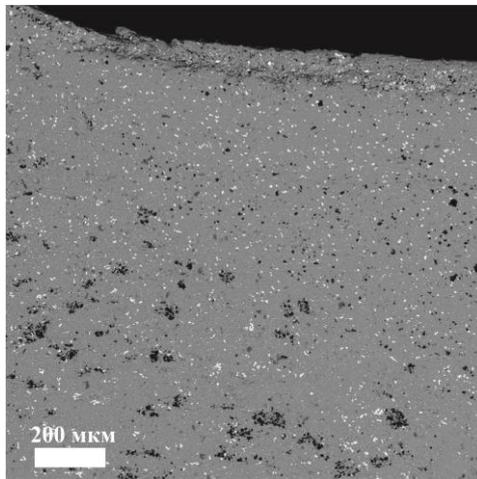


Рисунок 5.34 - Микроструктура границы сварного шва

Образец с легкостью выдержал деформационную обработку. Исследования микроструктуры, рисунок 5.35, показывают равномерное распределение фазы Al_2Si эвтектического превращения и боридных частиц размером менее 20 мкм.

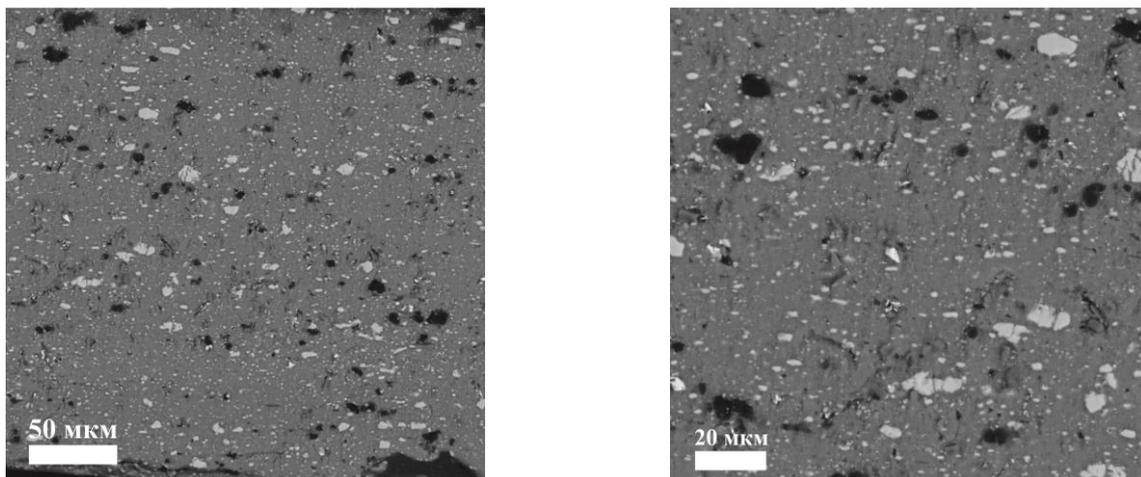


Рисунок 5.35 - Микроструктура сварного шва после деформационной обработки

На полученных образцах видимых дефектов не обнаружено, что позволяет говорить о работоспособности данной технологии.

Проведение испытаний свойств сварных соединений листового проката Al-6%Cu-2%B

Образцы толщиной менее 0,3 мм полученные сваркой трением с последующей деформационной обработкой, подвергались испытанию на одноосное растяжение в состоянии T6 (закалка+старение), результаты представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 - Результаты испытаний на одноосное растяжение листового проката полученного сваркой трением с перемешиванием

Температура старения	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
T4 (закалка и естественное старение)	208±10	332±6	6,3
120 °C	220±8	322±4	4,8
150 °C	248±6	361±8	5,4
180 °C	266±11	338±6	5,8
210 °C	233±9	341±3	5,1
240 °C	179±13	261±7	3,9

Результаты механического испытания достаточно высоки, что говорит о возможности использования сварки трением с перемешиванием без потери прочностных свойств листового проката.

Выводы по 5 главе

1. Установлено, что сплавы обладают хорошей технологичностью. Показано, что из слитков данных сплавов можно получать тонколистовой прокат (толщиной менее 0,3 мм). Высокая деформационная технологичность этих сплавов обусловлена сочетанием однородного распределения боридных частиц и минимальной легированности алюминиевого твердого раствора.

2. Установлено, что во всех рассмотренных сплавах (в виде тонколистового проката) максимальное упрочнение достигается при 180 °С. Данная температура старения отвечает формированию максимальной плотности наноразмерных выделений метастабильных фаз: S' (в сплаве Al–4%Cu–2,5%Mg–2%B), θ' (в сплаве Al–6%Cu–2%B) и β'' (в сплаве Al–1,7%Mg–0,6%Si–0,25%Cu–2%B). Определение механических свойств на растяжение показало, что после старения на максимальную твердость достигается требуемый уровень временного сопротивления: более 300 МПа.

3. Показано, что показатели прочности и пластичности обоих сплавов существенно превышают требуемые значения. Однако, сплав Al–4%Cu–2,5%Mg–2%B, имеющий более сложный химический состав, способен проявлять нестабильность структуры и свойств из-за присутствия магния.

4. Проведено исследование возможности получения листового проката боралюминия повышенной прочности без использования операций гомогенизации и закалки. Получен тонколистовой прокат сплава Al–2Cu–1,5Mn–2B с равномерно распределенными скоплениями боридной фазы с размером частиц менее 10 мкм. Выделение дисперсоидов фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ во время горячей деформации обеспечило высокий уровень прочности проката (более 500 МПа в холоднокатаном состоянии и около 300 МПа после отжига).

5. Проведены исследования структуры и свойств листового проката борсодержащего алюминиевого сплава Al–6%Cu–2%B после коррозионных

испытаний. Показано, что сплав не выдерживает испытания без нанесения антикоррозионного покрытия.

6. Проведен анализ разных методов получения сварных соединений листового проката алюминиевых сплавов. Для получения сварных соединений на сплаве $Al-6\%Cu-2\%V$ определены два метода: аргонно-дуговая сварка и сварка перемешиванием. Проведена отработка технологии получения сварных соединений на листовом прокате сплаве $Al-6\%Cu-2\%V$. Получены годные образцы без видимых дефектов. Проведено исследование структуры сварных соединений листового проката боралюминия. Показано, что сварка перемешиванием позволяет получить более однородную структуру, поскольку в данном случае отсутствует локальное плавление. Проведение испытаний свойств сварных соединений листового проката. Показано, что сварка перемешиванием сплава $Al-6\%Cu-2\%V$ позволяет подвергать сварные образцы холодной прокатке вплоть до 0,3 мм. Механические свойства холоднокатаных сварных образцов практически не уступают свойствам исходных листов

Общие выводы

1. Исследована микроструктура чушек промышленных лигатур Al - 5%B и Al - 10%B, а также модельного сплава Al - 3%B, полученного индукционной плавкой шихты, состоящей из алюминия и лигатуры Al - 5%B, при 950 °C. Установлено, что структура полученного слитка в значительной мере наследует структуру лигатур: равномерно распределенные в алюминиевой матрице агломераты частиц AlB_{12} размером 5 - 20 мкм и небольшую долю боридной фазы AlB_2 пластинчатой морфологии. Бориды не ухудшают технологичность двойных сплавов Al - B, что позволяет получать из них тонколистовой прокат. Для достижения большей прочности боралюминиевых сплавов требуется дополнительное легирование алюминиевой матрицы.

2. С использованием термодинамического моделирования (Thermo-Calc) рассчитан фазовый состав и построены изотермические и политермические сечения тройных и четверных систем Al-B-X-Y (где X, Y - Mg, Cu, Si, Mn). Установлено сильное взаимодействие бора с магнием и частичное с марганцем. В результате чего содержание этих элементов в алюминиевом твердом растворе может оказаться сниженным, что требует корректировки количества вводимых элементов.

3. На основе результатов расчета выбраны перспективные системы легирования, в которых возможно формирование фаз упрочнителей, для получения высокопрочного боралюминия: Al - B - Mg - Si, Al - B - Cu, Al - B - Cu - Mn, Al - B - Cu - Mg. С учетом взаимодействия легирующих элементов определены химические составы экспериментальных сплавов: Al - 2%B - 1,6%Mg - 0,9%Si - 0,3%Cu; Al - 6%Cu - 1,5%Mn - 2%B; Al - 6%Cu - 2%B и Al - 4%Cu - 2,5%Mg - 2%B.

4. Обоснованы и практически реализованы режимы плавки и литья слитков экспериментальных сплавов. Рекомендовано проводить плавку при температуре около 950 °C в индукционной печи, обеспечивающей

интенсивное перемешивание расплава за счет электродинамических усилий для исключения возможности осаждения тугоплавких частиц боридов. Установлено, что распределение боридов в слитках многокомпонентных сплавов в значительной мере наследует их распределение в чушках промышленной лигатуры Al - 5%В.

5. Установлены режимы термической обработки боралюминиевых слитков для достижения максимального упрочнения. Рекомендовано проводить нагрев под закалку при 500-540 °С (в зависимости от системы легирования), а старение при 180 °С, что позволяет получить твердость от 125 до 155 HV и рассчитывать на высокие прочностные свойства листового проката.

6. Обоснованы режимы термо-деформационной обработки слитков боралюминия, позволяющие получать тонколистовой прокат с равномерно распределенными скоплениями боридной фазы с размером частиц менее 10 мкм. Наилучшим сочетанием прочности, пластичности и технологичности обладает сплав Al - 6%Cu - 2%В ($\sigma_B > 400$ МПа $\sigma > 8\%$).

8. На примере композиции Al - 2%В - 2%Cu - 1,5%Mn продемонстрирована возможность получения листов с высокими механическими свойствами без использования операций гомогенизации (слитки) и закалки (прокат).

Список литературы

1. Natarajan S., Narayanasamy R., Babu K., Dinesh G., Anilkumar B., Sivaprasad Sliding wear behaviour of Al 6063/TiB₂ in situ composites at elevated temperatures *Materials and Design*. - К 2009. Vol. 30, №7. P. 2521-2531
2. Ibrahim L.A., Mohamed F. A., Lavernia E. J. Particulate reinforced metal matrix composites — a review *Journal of Materials Science*. - 1991. Vol. 26, № 5. P. 1137-1156.
3. Suresh S., Mortensen A., Needleman A. Particulate reinforced metal matrix composites — a review *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*. Boston; London; Oxford [etc.] / - Butterworth-Heinemann. 1993. January 1991, Volume 26, Issue 5, pp 1137–1156
4. Chawla N., Chawla K. K. Metal-matrix composites in ground transportation *Metal Matrix Composites*. - The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 2006 November 2006, Volume 58, Issue 11, pp 67–70
5. Jens Eichler, Christoph Lesniak. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, №28, 2008, pp. 1105-1109
6. Ibrahim M. F., Ammar H. R., Samuel A. M., Soliman M. S., Samuel F. H. On the impact toughness of Al–15 vol.% B₄C metal matrix composites // *Composites Part B Engineering*. 2015. Vol. 79. P. 83–94.
7. Xiaoli Cui, Yuying Wu, Hongwei Cui, Guojun Zhang, Bo Zhou, Xiangfa Liu, The improvement of boron treatment efficiency and electrical conductivity of AA1070Al achieved by trace Ti assistant, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 735, 25 February 2018, Pages 62-67
8. Morteza Alizadeh, Hossein Akbari beni, Mohammad Ghaffari, Rasool Amini Properties of high specific strength Al-4wt.% Al₂O₃/B₄C nano-composite produced by accumulative roll bonding process - *Materials & Design*, Volume 50, September 2013, Pages 427–432
9. I. Topcu, H.O. Gulsoy, N. Kadioglu, A.N. Gulluoglu Processing and mechanical properties of B₄C reinforced Al matrix composites - *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 482, Issues 1–2, 12 August 2009, Pages 516–521
10. O. M. Suárez, Precipitation hardening of a novel aluminum matrix composite, *Materials Characterization*, Volume 49, Issue 2, September 2002, Pages 187-191
11. Hao Guo, Zhongwu Zhang, Processing and strengthening mechanisms of boron-carbide-reinforced aluminum matrix composites, *Materials Today* Volume 73, Number 2d March/April 2018, pp. 62-67

12. Mohantya, R.M., Balasubramaniana, K., Seshadrib, S.K.: Boron carbide-reinforced aluminium 1100 matrix composites: fabrication and properties. *Mat. Sci. Eng. A.* 498, 42–52 (2008)
13. Baradeswaran A., Elaya A. Perumal, Influence of B4C on the tribological and mechanical properties of Al 7075–B4C composites // *Composites Part B Engineering.* 2013. Vol. 54. P. 146–152.
14. Tjong S.C., Ma Z.Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites // *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 29. P. 49—113
15. Amir Pakdel, Agnieszka Witecka, Gauthier Rydzek, Dayangku Noorfazidah Awang Shri, Valeria Nicolosi, A comprehensive analysis of extrusion behavior, microstructural evolution, and mechanical properties of 6063 Al–B4C composites produced by semisolid stir casting, *Materials Science & Engineering A* 721 (2018) 28–37
16. R. Harichandran, N. Selvakumar, Effect of nano/micro B4C particles on the mechanical properties of aluminium metal matrix composites fabricated by ultrasonic cavitation-assisted solidification process, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, Volume 16, Issue 1, January 2016, Pages 147-158
17. Halil Karakoça,*, Şener Karabulut, Ramazan Çıtak, Study on mechanical and ballistic performances of boron carbide reinforced Al 6061 aluminum alloy produced by powder metallurgy, *Composites Part B* 148 (2018) 68–80
18. J.Oñoro, M.D.Salvador, L.E.G.Cambronero, High-temperature mechanical properties of aluminium alloys reinforced with boron carbide particles, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 499, Issues 1–2, 15 January 2009, Pages 421-426
19. B.Manjunatha, H.B.Niranjan, K.G.Satyanarayana, Effect of mechanical and thermal loading on boron carbide particles reinforced Al-6061 alloy, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 632, 24 April 2015, Pages 147-155
20. Hong-Sheng Chen, Wen-Xian Wang, Hui-Hui Nie, Yu-Li Li, Qiao-Chu Wu, Peng Zhang, Microstructure and Dynamic Compression Properties of PM Al6061/B4C Composite, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, October 2015, Volume 28, Issue 10, pp 1214–1221
21. Fanchini G., Gupta V., Mann A. B., Chhowalla M. In situ monitoring of structural changes in boron carbide under electric fields // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91, No. 8. P. 2666–2669.
22. Yazdani A., Salahinejad E. Evolution of reinforcement distribution in Al – B4C composites during accumulative roll bonding // *Mater.Des.* 2011. Vol. 32. P. 3137–3142.

23. XinYan Yue, JianJun Wang, ShangYong Yu, Wei Wang, HongQiang Ru. Microstructure and mechanical properties of a three-layer B₄C/Al–B₄C/TiB₂–B₄C composite, *Materials & Design*. 2013. Vol. 46. P. 285–290.
24. A. Canakci, Microstructure and Abrasive Wear Behaviour of B₄C Particle Reinforced 2014 Al Matrix Composites, *J. Mater. Sci.*, 2011, 46, p 2805–2813
25. Fatih Toptan, Ayer Kilicarlan, Ahmet Karaaslan, Mustafa Cigdem and Isil Kerti, Processing and microstructural characterization of AA 1070 and AA 6063 matrix B₄Cp reinforced composites, *Materials and Design*, Volume 31, Supplement 1, June 2010, Pages S87-S91.
26. Kerti I, Toptan F., Microstructural variations in cast B₄C-reinforced aluminium matrix composites (AMCs). *Materials Letters*, Volume 62, Issues 8–9, 31 March 2008, Pages 1215-1218
27. Jiehua Li, Guangyu Yang, Fredrik S. Hage, Zongning Chen, Tongmin Wang, Quentin M. Ramasse, Peter Schumacher, Heterogeneous nucleation of Al on AlB₂ in Al-7Si alloy, *Materials Characterization*, Volume 128, June 2017, Pages 7-13
28. Hao Guo, Yu Zhao, Songsong Xu, Junpeng Li, Naimeng Liu, Yang Zhang, Zhongwu Zhang, Influence of high B₄C contents on structural evolution of Al-B₄C nanocomposite powders produced by high energy ball milling, *Ceramics International* 45 (2019) 5436–5447
29. Zhan Zhang, X.-G. Chen, A. Charette, Particle distribution and interfacial reactions of Al–7%Si–10%B₄C die casting composite, *Journal of Materials Science*, September 2007, Volume 42, Issue 17, pp 7354–7362
30. K.M.Shorowordi, T.Laoui, A.S.M.A.Haseeb, J.P.Celis, L.Froyen, Microstructure and interface characteristics of B₄C, SiC and Al₂O₃ reinforced Al matrix composites: a comparative study, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 142, Issue 3, 10 December 2003, Pages 738-743
31. Fatih Toptan, Ayfer Kilicarlan, Ahmet Karaaslan, Mustafa Cigdem Isil Kerti, Processing and microstructural characterisation of AA 1070 and AA 6063 matrix B₄Cp reinforced composites, *Materials & Design*, Volume 31, Supplement 1, June 2010, Pages S87-S91
32. С.В. Гладковский, Т.А. Трунина, Е.А. Коковихин, С.В. Смирнова, И.С. Каманцев. Структура и свойства боралюминиевых композитов, полученных горячей прокаткой, *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, т. 13, №1(2), 2011, стр. 361-364.
33. Qing-Liang Wang Production of Al-B master alloys by mixing KBF₄ salt into molten aluminum/Qing-Liang Wang, Hong-sheng Zhao, Zheng-Quang Li,

Li Shen, Jiu-Zhou Zhao//Trans,Nonferrous Metals Soc. China.2013.V/23.Is.1.P.294-300

34. Auradi, V. Influence of reaction temperature for the manufacturing of Al-3Ti and Al-3B master alloys/ V. Auradi, S.A. Kori//J.Alloys Comp.2008.V.453.P.147-156

35. I. Topcu, H.O. Gulsoy, N. Kadioglu, A.N. Gulluoglu, Processing and mechanical properties of B₄C reinforced Al matrix composites, Journal of Alloys and Compounds 482 (2009), pp. 516–521

36. M. Khakbiz, F. Akhlaghi, Synthesis and structural characterization of Al–B₄C nano-composite powders by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds 479 (2009), pp. 334–341

37. CunzhuNie, JiajunGu, Junliang Liu, Di Zhang, Investigation on microstructures and interface character of B₄C particles reinforced 2024Al matrix composites fabricated by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds 454 (2008), pp. 118–122

38. Pat. № 1837103 B1, EP, B22F 3/14, B22F 7/08, C22C 1/05, B32B 15/04, B32B 15/16, B32B 15/20.Method for producing aluminum composite material / Shigeru c/o Nikkei Research and Develop.Cntr OKANIWA, Shigeki c/o NikkeikinAluminium Core Technology AOYAMA, Toshimasa c/o Nikkei Niigata Co. Ltd. NISHIYAMA, Hiroaki c/o Nagoya Plant. Nippon Light Metal Company Ltd. KITA: Nippon Light Metal Company, Ltd., NikkeikinAluminium Core Technology Company, Ltd.; filing date: 28.12.2005; issue date: 19.12.2012

39. Pat. 7998401 B2, US, B22F 7/04, B22F 3/105.Method for producing aluminum compjsite material / Shigeru Okaniwa / Shizuoka / Shigeki Aoyama / ToshimasaNishiyama / Hiroaki Kita. Nippon Light Metal Company, Ltd.,Tokyo (JP); NikkeikinAluminium Core Technology Company, Ltd., Tokyo (JP); filing date: 28.12.2005; issue date: 06.07.2006

40. Lakshmi S., Lu L., In situ preparation of TiB₂ reinforced Al based composites Gupta M. Journal of materials processing technology. - 1998. Vol. 73. P. 160-166

41. J. K. Jung and S. Kang. “Advances in Manufacturing Boron Carbide-Aluminum Composites”. - Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(1): 47-54

42. Auradi V., Kori S.A.,2008. "Influence of reaction temperature on the manufacturing of Al-3Ti and Al-3B master alloys” Journal of Alloys and Compounds, 453, 147.

43. Kalaiselvan K., Murugan N., Siva Parameswaran., Production and characterization of 6061Al-B₄C stir cast composite, Materials & Design, Volume 32, Issue 7, August 2011, Pages 4004-4009

44. Hashim. J, Looney. L, Hashmi M.S.J., Metal matrix composites; produced by the stir casting method", 1999 J Mater Process Technol, 1-7, 92.
45. Peng Zhang a,b, Yuli Li a, Wenxian Wang a, Zhanping Gao a, Baodong Wang, The design, fabrication and properties of B₄C/Al neutron absorbers, Journal of Nuclear Materials 437 (2013), pp. 350–358.
46. Yucel Birol, Production of Al–B alloy by heating Al/KBF₄ powder blends, Journal of Alloys and Compounds, Volume 481, Issues 1–2, 29 July 2009, Pages 195-198
47. Yucel Birol, Aluminothermic reduction of boron oxide for the manufacture of Al–B alloys, Materials Chemistry and Physics, Volume 136, Issues 2–3, 15 October 2012, Pages 963-966
48. Aruga, Y., Kajihara, K., Sugizaki, Y.: Aluminum base alloy containing boron and manufacturing method thereof. Patent US. No. 7125515. B22D 30/00, C22F 1/04. Asserted 15.04.2003. Published 24.10.2006
49. X.M. Wang, The formation of AlB₂ in an Al-B master alloy, J. Alloy. Comp., 403 (2005), pp. 283-287
50. XiaomingWang, Boride phase formation in the production of Al-B master alloys, Journal of Alloys and Compounds, Volume 722, 25 October 2017, Pages 302-306
51. Hamid Alihosseini, Kamran Dehghani, JamshidKamali, Microstructure characterization, mechanical properties, compressibility and sintering behavior of Al-B₄C nanocomposite powders, Advanced Powder Technology, Volume 28, Issue 9, September 2017, Pages 2126-2134
52. Cunzhu Nie, Jiajun Gu, Junliang Liu, Di Zhang, Investigation on microstructures and interface character of B₄C particles reinforced 2024Al matrix composites fabricated by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, Volume 454, Issues 1–2, 24 April 2008, Pages 118-122
53. A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, Wear Behavior of Nanostructured Al and Al–B₄C Nanocomposites Produced by Mechanical Milling and Hot Extrusion, Tribol Lett (2011) 44:59–66
54. K.Kalaiselvan, N.Murugan, Siva Parameswaran, Production and characterization of AA6061–B₄C stir cast composite, Materials & Design, Volume 32, Issue 7, August 2011, Pages 4004-4009
55. K.B.Lee, H.S.Sim, S.Y.Cho, H.Kwon, Reaction products of Al–Mg/B₄C composite fabricated by pressureless infiltration technique, Materials Science and Engineering: A, Volume 302, Issue 2, 30 April 2001, Pages 227-234
56. B.Ravi, B. Balu Naik, J. Udaya Prakash, Characterization of Aluminium Matrix Composites (AA6061/B₄C) Fabricated by Stir Casting Technique, Materials Today: Proceedings 2 (2015) 2984 – 2990

57. R. Harichandran, N. Selvakumar, Microstructure and mechanical characterization of (B₄C+ h-BN)/Al hybrid nanocomposites processed by ultrasound assisted casting, *International Journal of Mechanical Sciences*, Volume 144, August 2018, Pages 814-826
58. Isil Kerti, Fatih Toptan, Microstructural variations in cast B₄C-reinforced aluminium matrix composites (AMCs), *Materials Letters*, Volume 62, Issues 8–9, 31 March 2008, Pages 1215-1218
59. Fevzi Bedir, Characteristic properties of Al–Cu–SiCp and Al–Cu–B₄Cp composites produced by hot pressing method under nitrogen atmosphere, *Materials & Design*, Volume 28, Issue 4, 2007, Pages 1238-1244
60. M. Venkatesulu, K.Rama Kotaiah, PRODUCTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF AL 6063/B₄C COMPOSITES, *Journal of Mechanical Engineering Research & Developments (JMERD)*42(1) (2019) 46-49
61. Cun-Zhu Nie, Jia-Jun Gu, Jun-Liang Liu, Di Zhang, Production of Boron Carbide Reinforced 2024 Aluminum Matrix Composites by Mechanical Alloying, J-STAGE home, *MATERIALS TRANSACTIONS*, 2007 Volume 48 Issue 5 Pages 990-995
62. A.Alizadeh, E Taheri-Nassaj, Mechanical properties and wear behavior of Al–2 wt.% Cu alloy composites reinforced by B₄C nanoparticles and fabricated by mechanical milling and hot extrusion, *Materials Characterization*, Volume 67, May 2012, Pages 119-128
63. M.F. Ibrahim, A.M. Samuel, M.S. Soliman, H.R. Ammar, F.H. Samuel, A New Technology for the Production of Al- B₄C Metal Matrix Composites, Panel 13-1258.pdf, Page 1 of 12, AFS Proceedings 2013 © American Foundry Society, Schaumburg, IL USA Volume: 50 issue: 20, page(s): 2793-2805
64. Cun-Zhu Nie, Jia-Jun Gu, Jun-Liang Liu, Di Zhang, Production of Boron Carbide Reinforced 2024 Aluminum Matrix Composites by Mechanical Alloying, J-STAGE home/MATERIALS TRANSACTIONS/Volume 48 (2007) Issue 5
65. T. Varol, A. Canakci, Effect of weight percentage and particle size of B₄C reinforcement on physical and mechanical properties of powder metallurgy Al2024-B₄C composites, *Metals and Materials International*, November 2013, Volume 19, Issue 6, pp 1227–1234
66. M.Khakhbiz, F. Akhlaghi, Synthesis and structural characterization of Al–B₄C nano-composite powders by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 479, Issues 1–2, 24 June 2009, Pages 334-341
67. Pat. № 5531425, USA, F27D27/00, B22D11/11, B01F7/16, C22C32/00, F27D3/00, C22C1/10, B22D1/00, C22C1/00. Apparatus for continuously preparing castable metal matrix composite material / Michael D.

Skibo, David M. Schuster, Richard S. Bruski: Alcan Aluminum Corporation - № 192950, filing date 07.02.1994, issue date 02.07.1996.

68. Kurity Bhusan Khan, T.R.G. Kutty, M.K. Surappa, Hot hardness and indentation creep study on Al-5% Mg alloy matrix-B₄C particle reinforced composites, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 427, Issues 1-2, 15 July 2006, Pages 76-82

69. Pat. № 6602314, USA, G21F1/08, C22C32/00, C22C21/00. Aluminum composite material having neutron-absorbing ability / Yasuhiro Sakaguchi, Tomikane Saida, Kazuo Murakami, Kazuhisa Shibue, Naoki Tokizane, Tatsumi Takahashi: Mitsubishi Heavy Industries, Ltd - № 787912, filing date 27.07.2000, issue date 05.08.2003.

70. Ömer, S., Ramazan, K.: Production and wear properties of metal matrix composites reinforced with boride particles. *Mat. Des.* 51, 641-647 (2013)

71. Yucel Birol, Response to Thermal Exposure of Ball-Milled Cu-Mg/B₂O₃ Powder Blends, *Metallurgical and Materials Transactions B*, August 2013, Volume 44, Issue 4, pp 969-973

72. Ali Alizadeh, Mohammad Maleki, Alireza Abdollahi, Preparation of super-high strength nanostructured B₄C reinforced Al-2Cu aluminum alloy matrix composites by mechanical milling and hot press method: Microstructural, mechanical and tribological characterization, *Advanced Powder Technology*, Volume 28, Issue 12, December 2017, Pages 3274-3287

73. A.R. Kennedy, B. Brampton, The reactive wetting and incorporation of B₄C particles into molten aluminium, *Scripta Materialia*, Volume 44, Issue 7, 17 April 2001, Pages 1077-1082

74. Raja T., Sahu O.P., Effects on Microstructure and Hardness of Al-B₄C Metal Matrix Composite Fabricated through Powder Metallurgy, *International Journal of Mechanical Engineering*, Vol. 1 (1), pp. 001-005, March, 2014.

75. Ruixiao Zheng, Xiaoning Hao, Yanbo Yuan, Zhiwei Wang, Kei Ameyama, Chaoli Ma, Effect of high volume fraction of B₄C particles on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloy based composites, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 576, 5 November 2013, Pages 291-298

76. Pat. 6602314 B1, US, C22C 32/00 (20060101); C22C 21/00. Aluminum composite material having neutron-absorbing ability / Sakaguchi Yasuhiro / Saida Tomikane / Murakami Kazuo / Shibue Kazuhisa / Tokizane Naoki / Takahashi Tatsumi, Ltd. Mitsubishi Heavy Industries (Tokyo, JP), filing date: 27.07.2000, issue date: 08.02.2001

77. Pat. US 2008/0050270A1, (2008)

78. Пат. RU 2556247, C22C 21/12, C22C 1/10, Алюминий-медный сплав для литья, Джон Форд / Уильям Стотт, Аэромет интернэшнл ПЛС

(GB), Дата публикации заявки: 20.03.2014 Бюл. № 8 (45) Опубликовано: 10.07.2015 Бюл. № 19

79. Pat. 5531425, B01F 7/16, B22D 1/00, Apparatus for continuously preparing castable metal matrix composite material, Skibo Michael D. / Schuster David M. / Bruski; Richard S., Alcan Aluminum Corporation (Cleveland, OH), filing date: 07.02.1994, issue date: 02.07.1996

80. Пат. 2630186, C22F 1/04, C22C 21/12, C22C 1/03, Способ получения тонколистового проката из бор-содержащего алюминиевого сплава, Белов Н.А., Самошина М.Е., Алещенко А.С., Червякова К.Ю., Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU), Дата подачи заявки: 02.12.2016, Оpub.: 05.09.2017 бюл. № 25

81. Пат. РФ 2538789, C22F1/05, C22C21/04, C22C1/03, Способ получения листов из бор-содержащего алюмоматричного композиционного материала, Белов Н.А., Алабин А.Н., Курбаткина Е.И., Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU), Дата подачи заявки: 28.06.2013 (45), Оpub.: 10.01.2015

82. Пат. 2618300, C22C 1/03, C2C 21/12, Способ получения слитков из бор-содержащего материала на основе алюминия, Белов Н.А., Самошина М.Е., Алабин А.Н., Червякова К.Ю., Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU), Дата подачи заявки: 17.11.2015, Оpub.: 03.05.2017 бюл. №13

83. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1979.

84. Р.П. Эллиот. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1970.

85. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. М., «Металлургиздат», 1962.

86. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ.ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.

87. Xiaoming Wang, The formation of AlB₂ in an Al–B master alloy, Journal of Alloys and Compounds, Volume 403, Issues 1–2, 10 November 2005, Pages 283-287.

88. Свойства неорганических соединений. Справочник/Ефимов А. И. и др. - л.: Химия, 1983.
89. N.L. Yue, L. Lu, and M.O. Lai, Application of Thermodynamic Calculation in the In-Situ Process of Al/TiB₂, Compos. Struct., 1999, 47, p 691–694
90. R. Kayikci et al., The Formation and Growth Behavior of Aluminium Boride Crystals in an Al–B Alloy, Solid State Phenomena, Vol. 144, pp. 140-144, 2009
91. Y Birol, Grain refining aluminium foundry alloys with commercial Al–B master alloys, Materials Science and Technology, Volume 30, 2014, Pages 277-282 | Received 24 Apr 2013, Accepted 05 Jul 2013, Published online: 06 Dec 2013
92. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов – М.: Издательский Дом МИСиС, 2010.
93. Курбаткина Е. И. Исследование и разработка технологии получения слитков бор-содержащих алюминиевых сплавов с целью изготовления листов радиационно-защитного назначения: дис. канд. техн. наук. – М., 2014. – 131 с.
94. ГОСТ 11069-2001. Алюминий первичный. Марки. – Взамен ГОСТ 11069-74; введ. 2003-01-01. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2002
95. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. – Взамен ГОСТ 1583-89; введ. 1997-01-01. - Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М. : Изд-во стандартов, 2000.
96. ГОСТ Р 53777-2010. Лигатуры алюминиевые. Технические условия. – Введ. 2010-07-01. – Изд-во Стандартиформ, 2012.
97. ГОСТ 804-93. Магний первичный в чушках. Технические условия. – Взамен ГОСТ 804-72; введ. 1997-01-01. - Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М. : Изд-во стандартов, 2004.
98. ГОСТ 4784-97. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. – Взамен ГОСТ 4784-74; введ. 2000-07-01. - Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М. : Изд-во стандартов, 2001.
99. ГОСТ 859-2001. Медь. Марки. – Взамен ГОСТ 859-78; введ. 2002-03-01. - Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М. : Изд-во стандартов, 2003.
100. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – Взамен ГОСТ 2999-59; введ. 1976-07-01. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам; Изд-во стандартов, 1987.

101. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. – Взамен ГОСТ 1497-73; введ. 1986-01-01 – М.: ИПК Издательство стандартов, 1997.
102. ГОСТ 11701-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент. – Взамен ГОСТ 11701-66; введ. 1986-01-01. – М.: Изд-во стандартов 1985.
103. Информация с сайта www.thermocalc.com (дата обращения 03.04.2019 г.).
104. Самошина М. Е., Белов Н. А., Алабин А. Н., Червякова К. Ю. Структура и механические свойства листового проката из сплава Al – 3 % В, полученного жидкофазным методом // Цветные металлы. 2015. № 10. С. 19–24. DOI: 10.17580/tsm.2015.10.03
105. Курбаткина Е. И., Белов Н. А., Алабин А. Н., Сидун И. А. Особенности плавки и литья борсодержащих алюмоматричных композитов на основе сплавов бxxx серии // Цветные металлы. 2015. № 1. С. 85–90.
106. G.S. Vinod Kumar, B.S. Murty, M. Chakraborty, Settling behaviour of TiAl₃, TiB₂, TiC and AlB₂ particles in liquid Al during grain refinement, *Int. J. Cast Metals Res.*, 23 (2010), pp. 193-204
107. Talamantes-Silva M., Rodríguez A., Talamantes-Silva J., Valtierra S., Colás R. Characterization of an Al—Cu cast alloy // *Mater. Charact.* 2008. Vol. 59. P. 1434—1439.
108. Bo Lin, Wei Wen Zhang, Zhao Hui Lou, Da Tong Zhang, Yuan Yuan Li. Comparative study on microstructures and mechanical properties of the heat-treated Al—5,0Cu— 0,6Mn—xFe alloys prepared by gravity die casting and squeeze casting // *Mater. Design.* 2014. Vol. 59. P. 10—18.
109. Chervyakova K.Yu., Samoshina M.E., Belov N.A. Selection of an aluminum matrix composition for obtaining the heat treatable boron-aluminum alloys // *Non-Ferr. Met.* 2016. No. 2. P. 34—40.
110. Белов Н.А., Алабин А.А. Материал на основе алюминия (АЛТЭК): Пат. 2287600 (РФ). 2006.
111. Alabin A.N., Belov N.A., Tabachkova N.Yu., Akopyan T.K. Heat resistant alloys of Al—Zr—Sc system for electrical applications: analysis and optimization of phase composition // *Non-Ferr. Met.* 2015. No. 2. P. 36—40.
112. Lai J., Zhang Z., Chen X.-G. The thermal stability of mechanical properties of Al—B₄C composites alloyed with Sc and Zr at elevated temperatures // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 532. P. 462—470.
113. ГОСТ 9.021-74. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию. - Введ. 1975-01-01 - М.: Изд-во стандартов 1974.

114. ГОСТ 5962-67. Спирт этиловый ректификованный. Технические условия. - Введ. 1968-01-01 - М.: Изд-во стандартов 1967.
115. K.Kalaiselvan, N.Murugan, Optimizations of Friction Stir Welding Process Parameters for the Welding of Al-B4C Composite Plates using Generalized Reduced Gradient Method, *Procedia Engineering*, Volume 38, 2012, Pages 49-55
116. Olatunji Oladimeji Ojo, Emel Taban, and Erdinc Kaluc (2015). Friction stir spot welding of aluminum alloys: A recent review. *Materials Testing: Vol. 57, No. 7-8*, pp. 609-627
117. Alireza Moradi Faradonbeh, Morteza Shamanian, Hossein Edris, Moslem Paidar, and Yahya Bozkurt, Friction Stir Welding of Al-B4C Composite Fabricated by Accumulative Roll Bonding: Evaluation of Microstructure and Mechanical Behavior, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 27(2) February 2018—835 – 846
118. X.-G.Chen, M. da Silva, P.Gougeon, L.St-Georges, Microstructure and mechanical properties of friction stir welded AA6063-B4C metal matrix composites, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 518, Issues 1–2, 25 August 2009, Pages 174-184
119. Ponesakki Raja P., Bensam Raj J., Investigations on Mechanical and Metallurgical Properties of FrictionWelding of AlB2 Reinforced Aluminum Matrix Composites, *Silicon*, July 2018, Volume 10, Issue 4, pp 1385–1391
120. Moslem Paidar, Olatunji Oladimeji, Ojo Hamid, Reza Ezatpour, Akbar Heidarzadeh, Influence of multi-pass FSP on the microstructure, mechanical properties and tribological characterization of Al/B4C composite fabricated by accumulative roll bonding (ARB), *Surface and Coatings Technology*, Volume 361, 15 March 2019, Pages 159-169
121. Hossein Karami Pabandi, Hamid Reza Jashnani, MoslemPaidar, Effect of precipitation hardening heat treatment on mechanical and microstructure features of dissimilar friction stir welded AA2024-T6 and AA6061-T6 alloys, *Journal of Manufacturing Processes*, Volume 31, January 2018, Pages 214-220
122. K.Kalaiselvan, I.Dinaharan, N.Murugan, Characterization of friction stir welded boron carbide particulate reinforced AA6061 aluminum alloy stir cast composite, *Materials & Design*, Volume 55, March 2014, Pages 176-182

Приложения

Приложение 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2618300

**Способ получения слитков из бор-содержащего материала
на основе алюминия**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Белов Николай Александрович (RU), Самошина
Марина Евгеньевна (RU), Алабин Александр Николаевич (RU),
Червякова Ксения Юрьевна (RU)*

Заявка № 2015149277

Приоритет изобретения 17 ноября 2015 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 03 мая 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 17 ноября 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Изrael



Приложение 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2630185

Способ получения слитков и тонколистового проката из бор-содержащего алюминиевого сплава

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Белов Николай Александрович (RU), Самошина Марина Евгеньевна (RU), Алещенко Александр Сергеевич (RU), Червякова Ксения Юрьевна (RU)*

Заявка № 2016147337

Приоритет изобретения 02 декабря 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 05 сентября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 02 декабря 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2630186

Способ получения тонколистового проката из бор-
содержащего алюминиевого сплава

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Белов Николай Александрович (RU), Самошина Марина Евгеньевна (RU), Алещенко Александр Сергеевич (RU), Червякова Ксения Юрьевна (RU)*

Заявка № 2016147338

Приоритет изобретения 02 декабря 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 05 сентября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 02 декабря 2036 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев

