

На правах рукописи



КУРБАТКИНА ЕЛЕНА ИГОРЕВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВКИ И  
ЛИТЬЯ СЛИТКОВ БОР-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЦЕЛЬЮ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ЛИСТОВ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Специальность  
05.16.04 – Литейное производство

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре технологии литьевых процессов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
**Белов Николай Александрович**

**Официальные оппоненты:** **Курганова Юлия Анатольевна**  
доктор технических наук, профессор  
ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Баумана»

**Падалко Анатолий Георгиевич**  
доктор химических наук, заведующий  
лаборатории Физикохимии баротермических  
процессов  
Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А.Байкова РАН

**Ведущая  
организация** ФГАОУ ВПО «Дальневосточный  
федеральный университет»

Защита диссертации состоится «24» апреля 2014 года в 10:00 в аудитории А-305 на заседании диссертационного совета Д 212.132.02 при ФГАОУ ВПО «Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д.6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый совет. Копии отзывов можно присыпать по e-mail: elena.kurbatkina@mail.ru

Автореферат разослан «24» марта 2014 года.

Ученый секретарь диссертационного совета



А.В. Колтыгин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время теме создания новых функциональных и конструкционных материалов, обладающих повышенными свойствами, уделяется большое внимание в фундаментальных и прикладных исследовательских работах. Особое место в научных исследованиях занимают алюмо-матричные композиционные материалы и сплавы (АМКМ и АМКС), благодаря уникальному сочетанию свойств, прежде всего низкой плотности, как правило, высокой удельной прочности, дешевизне, что позволяет их использовать в автомобиле- и судостроении, космической и ядерной промышленности.

Однако вопрос технологии получения таких материалов до сих пор остается открытым. Выбор способа производства АМКМ обусловлен многими факторами, наиболее важными из которых являются: упрочнение материала, получение заданного распределения армирующего компонента, хорошая связь между матрицей и наполнителем, отсутствие химического взаимодействия на границе раздела фаз. Последнее время широкое распространение получили жидкофазные технологии производства АМКС, потому, что они зачастую значительно экономически выгоднее, технологически проще и обеспечивают высокие механические свойства материала за счет сильной связи на границе матрица-наполнитель. Но взаимодействие армирующих компонентов с матрицей, формирование структуры и свойств недостаточно изучены, что осложняет промышленное применение таких технологий.

АМКМ, легированные бором, 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. Однако, в настоящее время в России нет промышленного производства АМКМ и АМКС данного класса. Поэтому создание новых борсодержащих АМКС, с высокими физико-механическими характеристиками и разработка жидкофазных технологий их производства является актуальной задачей.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- Государственный контракт № 14.527.12.0015 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по теме «Разработка технологии производства конечных изделий из алюмо-матричных композиционных наноматериалов (АМНК) методами пропитки преформ алюминиевыми сплавами и путем финальной термомеханической обработки заготовок АМНК, полученных методами механического легирования и горячей консолидации»

Договор с ООО «Симбирская Литейная Компания» на выполнение работ 2-

03/11 «Разработка технического задания на алюминиевый боронаполненный (борсодержащий) композиционный материал» от 20 марта 2012 г.

Грант 2012-2014 года на получение стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-1261.2012.2 по теме «Исследование и разработка боронаполненных алюмо-матричных композиционных материалов, обладающих повышенными технологическими и эксплуатационными свойствами»

### **Цель работы**

Разработка научных основ технологии плавки и литья слитков алюмо-матричных композиционных сплавов, легированных бором, предназначенных для получения листового проката радиационно-защитного назначения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение взаимодействия химических элементов и особенностей фазообразования в системах Al-B-Ti, Al-B-Ti-Mg-Mn-Zr-Sc и Al-B-Mg-Si-Cu в процессе плавки с целью оптимизация составов матричных сплавов.

2. Разработка технологических режимов плавки, литья и деформационно-термической обработки слитков борсодержащих алюминиевых композиционных сплавов, обеспечивающих получение листов с равномерным распределением дисперсных боридных включений.

3. Исследование структуры и эксплуатационных свойств разработанных борсодержащих композиционных сплавов.

### **Научная новизна работы:**

1. На основе количественного анализа многокомпонентных фазовых диаграмм определены закономерности химического взаимодействия борсодержащих частиц и алюминиевого расплава в системах Al-B-Ti, Al-B-Ti-Mg-Mn-Zr-Sc и Al-B-Mg-Si-Cu, позволяющие прогнозировать фазообразование применительно к жидкотвердой технологии производства слитков борсодержащих алюминиевых композиционных сплавов.

2. Показано, что в сплавах системы Al-Ti-B-Mg-Mn-Zr-Sc цирконий и скандий взаимодействуют с термодинамически не стабильными в данной системе частицами  $AlB_{12}$ ,  $AlB_2$ . Это резко затрудняет реализацию дисперсионного твердения за счет образования частиц  $L1_2$  ( $Al_3Zr$  и  $Al_3Sc$ ), а, следовательно, и создание термостойких борсодержащих композиционных сплавов по жидкотвердой технологии. Рекомендуется использовать жидкотвердую технологию замещивания термодинамически устойчивых в данных системах соединений (например,  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ), что позволит обеспечить максимальное упрочнение.

3. На примере системы Al-B-Mg-Si-Cu обосновано и показано, что для получения листов с повышенным уровнем механических характеристик ( $\sigma_b \geq 300$  МПа) необходимо введение в матричный сплав избыточного магния (1,3-1,9 %) по

сравнению с концентрацией, оптимальной для сплавов бххх серии (0,5-1%).

### **Практическая значимость работы.**

- С использованием теоретических и экспериментальных подходов предложены рекомендации по выбору составов и режимов плавки и литья борсодержащих композиционных алюминиевых сплавов, которые направлены на получение структуры с равномерным распределением дисперсных боридов. На составы и технологические режимы оформлено 2 патента (№2496902 и №2496899), 1 заявка на патент (№ 2013129492) и 2 ноу-хай (№ 5-004-2013 ОИС и № 80-004-2013 ОИС);
- Разработаны технические условия ТУ-181411-002-69619150-2013 на слитки из алюминиевого сплава «БОРОЛИТ», обладающего повышенной прочностью ( $\sigma_b \geq 300$  МПа);
- Составлены и согласованы с ООО НПП «Металл-Композит» технологические рекомендации на режимы плавки, литья и деформационно-термической обработки борсодержащего композиционного материала «БОРОЛИТ повышенной прочности» применительно к условиям предприятия;

### **На защиту выносятся:**

- Закономерности фазо- и структурообразования в системах Al-B-Ti, Al-B-Ti-Mg-Mn-Zr-Sc и Al-B-Mg-Si-Cu при различных условиях плавки.
- Обоснование составов алюминиевых борсодержащих композиционных сплавов, особенностей технологии их выплавки и литья слитков, а также режимов получения из слитков листов.
- Результаты экспериментальных исследований физико-механических свойств алюминиевых борсодержащих композиционных сплавов.

### **Апробация работы**

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VI международная научно-практическая конференция «Прогрессивные Литейные Технологии» (2011, Москва, Россия); 19-й международный симпозиум по метастабильным, аморфным иnanoструктурным материалам «ISMANAM» (2012, Москва, Россия); VII международная научно-практическая конференция «Прогрессивные Литейные Технологии» (2013, Москва, Россия); Международная конференция по нанотехнологиям «ICN+T» (2013, Париж, Франция); Ежегодная конференция посвященная легким металло-матричным композиционным материалам «TMS» (2014, Сан-Диего, США)

### **Публикации**

По теме исследования опубликовано 10 работ, в том числе 3 статьи в

рецензируемых журналах из перечня ВАК и 2 патента РФ.

### **Достоверность результатов**

Достоверность результатов обеспечена использованием современных аттестованных методов исследования, а также статистической обработкой данных.

### **Личный вклад автора**

Диссертация 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 введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 131 странице, содержит 42 таблицы, 59 рисунков, 10 формул. Список использованной литературы содержит 157 источников.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы. Даны общие сведения о композиционных материалах и подробно описаны структура, свойства, способы получения алюмо-матричных композиционных материалов (АМКМ). Проведен анализ влияния различных параметров на структуру и свойства АМКМ. Обобщены характеристики алюминиевых сплавов использующихся в качестве матрицы. Кроме того, проведен анализ литературных данных по влиянию различных легирующих добавок на структуру и свойства АМКМ.

Поскольку работа посвящена созданию композиционного сплава с радиационно-поглощающими свойствами был проведен анализ различных борсодержащих защитных материалов и соединений бора с алюминием. Основным способом введения бора было выбрано введение его с помощью лигатуры Al-5%B, содержащей бориды алюминия (рисунок 1). И в качестве одной из легирующих добавок был выбран титан с целью формирования соединения дигорида титана, свойства которого подробно описаны в литературном обзоре.

Процессы получения АМКМ обычно классифицируются на жидкофазные и твердофазные. С помощью литейных технологий возможно производство крупногабаритных композитов, упрочненных как частицами, так и дискретными волокнами. В общем виде универсальный принцип создания алюмо-матричных борсодержащих композиционных материалов жидкофазным методом предполагает введение или формирование в жидком расплаве борсодержащих частиц за счет разных технологических приемов: прямое механическое замешивание, взаимодействие легирующих элементов в жидком расплаве с образованием требуемых частиц.

Эти приемы в настоящее время успешно используются для создания композитов на основе нелегированного алюминия. Достижение повышенного уровня механических характеристик (более 300 МПа), необходимых для изготовления изделий средств радиационной защиты требует применения высокопрочных алюминиевых сплавов сложного состава. В случае перехода на сложнолегированные композиции существенно усложняется фазовый состав и в результате взаимодействия между легирующими элементами, в некоторых случаях невозможно достижение требуемых механических и физических характеристик.

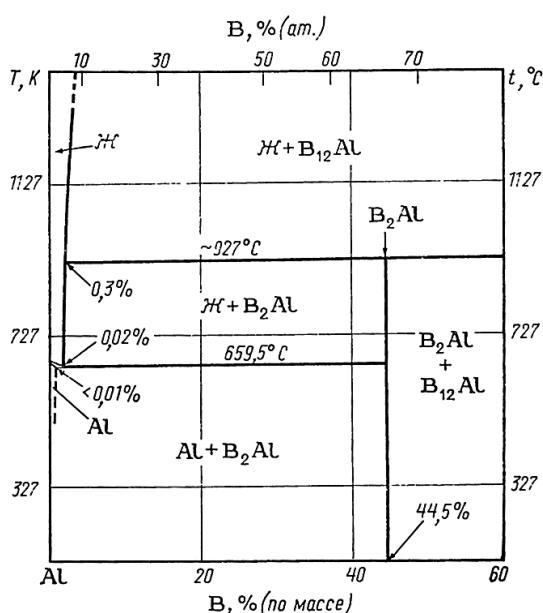


Рисунок 1 – Диаграмма Al-B

виде основные требования к композиционным сплавам повышенной прочности и обозначены пути их достижения.

**Во второй главе** дано описание исходных материалов, изложены методики исследований, описано оборудование, использованное в работе.

В качестве исходных шихтовых материалов для приготовления алюминиевых композиционных сплавов использовали: алюминий первичный марки А7Е ГОСТ 11069-2001 в чушках; легирующие таблетки «TiF», содержащие 80 масс. %Ti и 20 % флюса KAlF<sub>4</sub>, предназначенные для легирования алюминиевых сплавов титаном, производитель ООО «СТРОЙБИС»; порошки B<sub>4</sub>C (ГОСТ 5744-85); ZrB<sub>2</sub> (ТУ 6-09-03-46-75); TiB<sub>2</sub> (ТУ 113-07-11.004-89); лигатура Al-5 %B, производитель "КВМ Affilips"; литейный магниевый сплав марки МЛ5, ГОСТ 2856-79; лигатура Al-10 %Mn, ГОСТ Р 53777-2010; лигатура Al-10%Zr, ГОСТ Р 53777-2010; лигатура Al-2%Sc, ГОСТ Р 53777-2010; деформируемый алюминиевый сплав АД31 ГОСТ 4784-97; литейный алюминиевый сплав АК12пч ГОСТ 1583-93; лигатура Al-50%Cu, ГОСТ Р 53777-2010.

Составы основных экспериментальных сплавов приведены в таблице 1.

Плавку сплавов проводили в индукционной печи «РЭЛТЕК». Для плавки использовали графито-шамотные тигли. Плавку осуществляли под флюсом состава 55% KCl-45% NaCl. Температуру расплава определяли с помощью термопары ХА. Разливку вели в графитовую и алюминиевую изложницы. В результате литья в алюминиевую и графитовую изложницы получали слитки следующих размеров: 40×120×210 мм и 40×150×270 мм, соответственно. Основные этапы получения слитков борсодержащих алюминиевых сплавов представлены на рисунке 2.

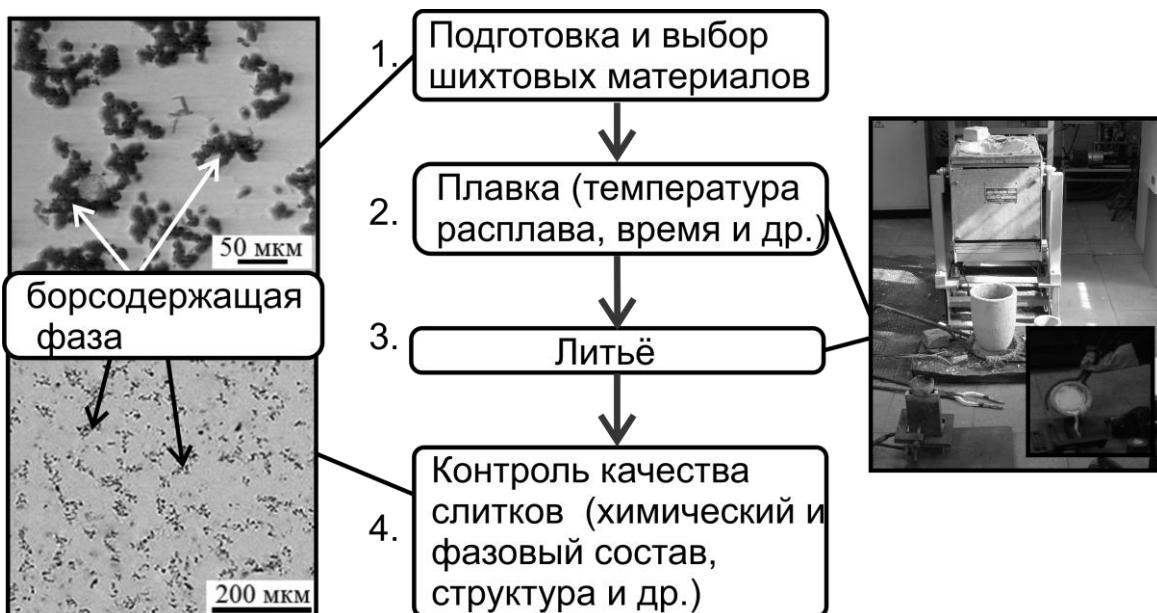


Рисунок 2 – Основные этапы получения слитков борсодержащих алюминиевых сплавов листов

Химический состав сплавов определяли на оптическом эмиссионном спектрометре ARL 4460. Для определения содержания бора в сплавах использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Измерения проводили на спектрометре iCAP 6300 Radial View фирмы Thermo Fisher Scientific Inc.

Газовая пористость определяли по ГОСТ 1583-93.

Таблица 1 – Составы основных экспериментальных композиционных сплавов

Номер	Химический состав, масс. % (по шихте)								
	Ti	B	Mg	Mn	Zr	Sc	Si	Cu	Al
0	–	2	–	–	–	–	–	–	Остальное
1	3	2	–	–	–	–	–	–	
2	1,5	2	–	2	0,25	0,1	–	–	
3	1,5	2	4	1	–	0,3	–	–	
4	–	2	4	1	–	0,3	–	–	
5	–	2	0,6	–	–	–	0,6	0,2	
6	–	2	1,5	–	–	–	0,7	0,2	
7	–	3,5	1,5	–	–	–	0,7	0,2	

Для оценки возможности взаимодействия химических элементов в расплаве были выполнены термодинамические расчеты. Расчет энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции производили при помощи программного обеспечения F.A.C.T, которая содержит актуализированные термодинамические данные. Расчет фазового состава выполняли при помощи программы Thermo-Calc (базы данных TCAL1, COST2, TTAL5).

Литые образцы из экспериментальных сплавов подвергали прокатке. Верхнюю часть слитков обрезали для удаления усадочных раковин и пор. Литые заготовки (слитки) размером  $40 \times 150 \times 135$  и  $40 \times 120 \times 105$  прокатывали на лабораторном стане. Сплавы системы Al-Ti-B после прокатки подвергали отжигу при  $300^{\circ}\text{C}$  в течении 1,5 часов в печи SNOL 58/350. Структурные исследования проводили на сканирующих электронных микроскопах Tescan Vega 3 с системой локального микроанализа Oxford Instruments и Hitachi S-3400N, оснащенном рентгеновским спектрометром NORAN. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-4.0-07 с излучением Co-Ка и Cu-Ка.

Операции термической обработки проводили в печах SNOL 8.2/1100 и SNOL 58/350 с точностью поддержания температуры  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Температура нагрева образцов определялась согласно ГОСТ Р 8.585-2001 с помощью платинородий-платиновой термопары ТПП10 тип S.

Твердость измеряли методом Бринелля согласно ГОСТ 9012-59 на установке Wolpert UH930 фирмы Wilson Hardness. Прокатанные листы композиционного сплава подвергали механическим испытаниям на одноосное растяжение на машине Zwick Z250. Испытания при комнатной температуре проводили по ГОСТ 1497-84, при повышенных по ГОСТ 9651-84. Значения механических свойств (предела прочности, предела текучести, относительного удлинения) рассчитывали как среднее из 10 измерений.

Испытаниям на коррозионную стойкость (которые были проведены согласно требованиям предъявляемым к материалам радиационно-защитного назначения) подвергались образцы, прошедшие прокатку. Исследование контактной коррозии данного сплава с нержавеющей сталью (Х18Н10Т), проводились при соотношении площади образца из алюминия к площади образца из стали: 1 к 100. Свободный потенциал коррозии сплава в различных электролитах в контакте с нержавеющей сталью и без определяли при помощи потенциостата IPC Pro MF и стандартной двухэлектродной ячейки. Для нанесения микродуговых покрытий на поверхность использовали лабораторную емкостную установку. Процесс получения на образцах сплава антакоррозионных покрытий проводили при плотности тока  $15 \text{ A/dm}^2$  в водном растворе, содержащем 3 г/л гидроксида натрия и 7 г/л технического жидкого стекла. Напряжение пробоя покрытия, устанавливали с помощью универсальной пробойной установки УПУ-6.

Измерение теплопроводности проводились на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash методом лазерной вспышки. Метод измерений удовлетворяет требованиям ГОСТ 8.140-82 и ГОСТ 8.141-75.

**В третьей главе** рассмотрено влияние условий плавки на структуру и фазовый состав сплавов.

Эксперименты по введению бора в расплав в виде частиц  $B_4C$ ,  $ZrB_2$  и  $TiB_2$  показали, что этот процесс является достаточно трудоемким и неэффективным, в частности, из-за неудовлетворительной смачиваемости частиц расплавом. Поэтому основным способом введения бора было выбрано введение его с помощью лигатуры Al-5%B. Для более полного понимания процессов формирования состава и структуры сплавов, происходящих как в расплаве во время плавки, так и последующих операциях термической и термомеханической обработки необходимо подробно изучить структуру и фазовый состав двойной лигатуры Al-5%B. Рентгенофазовый анализ лигатуры Al-5%B показал, что в структуре сплава присутствуют фазы  $AlB_2$  и  $AlB_{12}$  в количестве 0,8% и 5,5% соответственно. Для исследования скорости фазового превращения боридов алюминия в расплаве была проведена серия экспериментов. Лигатура нагревали в печи до заданной температуры и выдерживали в течение выбранного времени. Фазовый состав образцов исследовался с помощью РФА (таблица 2). Исследования показали, что количественное содержание фаз  $AlB_2$  и  $AlB_{12}$  практически не меняются (находятся в интервале погрешности метода) от температуры и времени выдержки. Это говорит о том, что фаза  $AlB_{12}$  достаточно устойчивое соединение и во время плавки двойной лигатуры при температурах ниже температуры фазового перехода образование диборида алюминия маловероятно. При использовании лигатуры Al-5%B для приготовления сплавов бориды алюминия должны присутствовать или вступать во взаимодействие с другими компонентами с образованием соответствующих соединений.

Таблица 2 – Рентгенофазовый анализ лигатуры Al-5%B

Температура выдержки	Фаза	Масс. %
1050 °C, 1 час	Твердый раствор Al	93,8
	$AlB_2$	0,6
	$AlB_{12}$	5,1
1000 °C, 1 час	Твердый раствор Al	93,9
	$AlB_2$	0,4
	$AlB_{12}$	5,7
950 °C, 1 час	Твердый раствор Al	94,1
	$AlB_2$	0,4
	$AlB_{12}$	5,5
850 °C, 6 часов	Твердый раствор Al	93,3
	$AlB_2$	1,1
	$AlB_{12}$	4,9

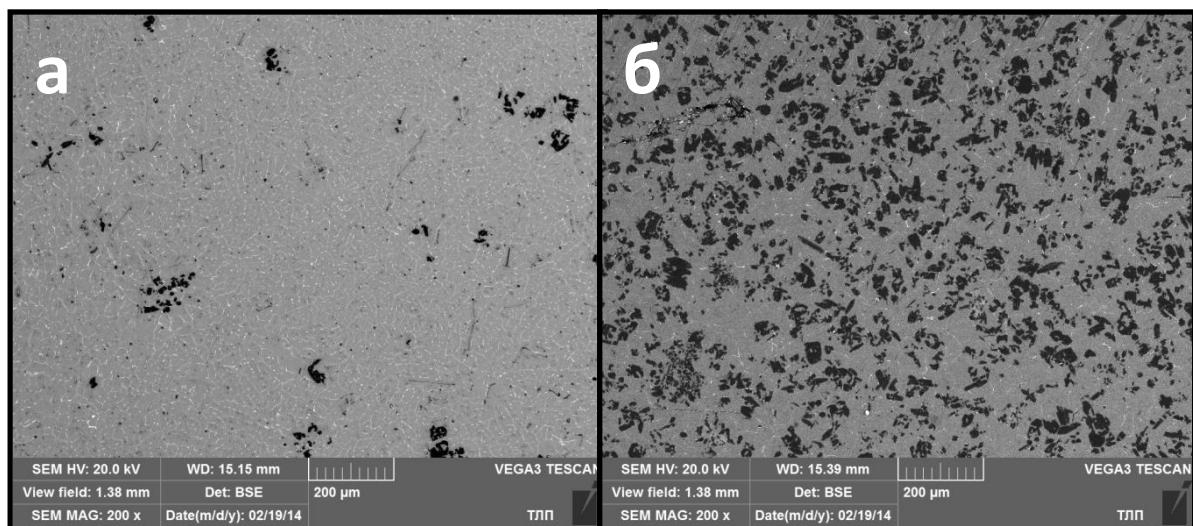


Рисунок 3 – Микроструктура сплава Al-2% В а)верх тигля б) дно тигля

Установлено, что при плавке сплавов в обычной печи сопротивления имеет место осаждение бор-содержащих частиц из-за разности (~28%) в плотностях. На рисунке 3 представлена типичная микроструктура базового сплава Al-2%В (№0 в таблице 1), при плавке опытных партий которого было получено несколько слитков. Рисунок 3а - структура первого слитка полученного в результате плавки, рисунок 3б - структура последнего, залитого со дна тигля.

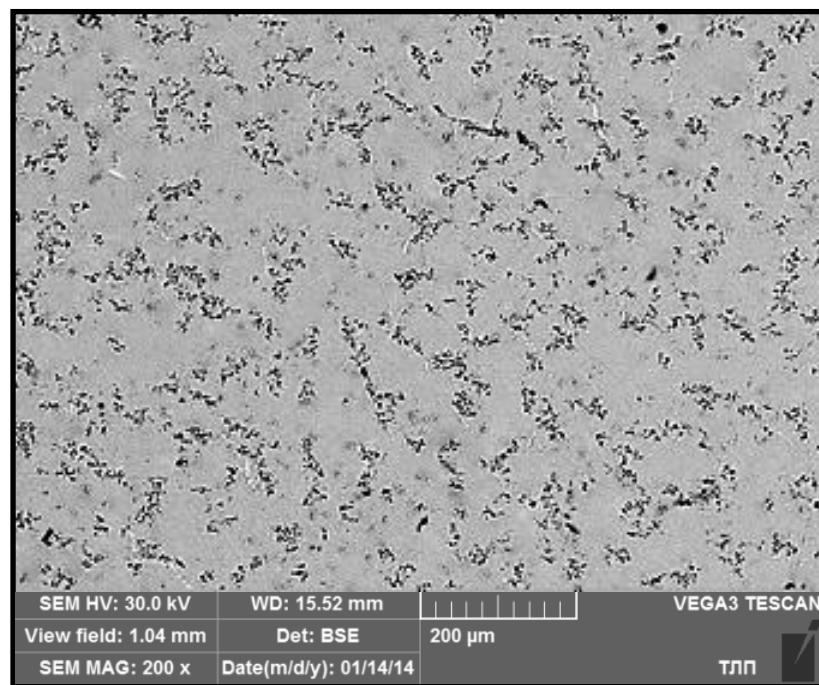


Рисунок 4- Микроструктура сплава Al-2% В после плавки в индукционной печи при 950 °C

Видно, что объемная доля темной бор-содержащей фазы в двух слитках сильно отличается. Поэтому для плавки сплавов была выбрана индукционная печь, которая обеспечивает интенсивное перемешивание расплава. На рисунке 4

приведена оптимальная структура сплава Al-2%В, характеризующаяся равномерностью и дисперсностью боридных фаз, которая достигается в результате плавки в индукционной печи. Осаждения боридных фаз выявлено не было.

**В четвертой главе** приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований формирования структуры и свойств сплава системы Al-Ti-В в выбранных условиях плавки.

Для реакций взаимодействия в системе были рассчитаны величины стандартных изобарно-изотермических потенциалов  $\Delta G_T^\circ$  и констант равновесия  $\lg K$ ; были построены графики зависимости  $\lg K = f(T)$  и  $\Delta G_T^\circ = f(T)$ . Для получения более полной картины взаимодействия легирующих элементов были проведен количественный фазовый анализ с помощью программы Thermo-Calc, для сплава Al-3%Ti-2%В. Предварительная оценка достоверности расчетов в этой программе на примере АМКМ системы Al-Si-C (введение в расплав карбida кремния) показала хорошую сходимость с экспериментальными данными.

Как показали теоретические расчеты наиболее вероятной реакцией в системе Al-Ti-В является реакция образования диборида титана, а взаимодействие алюминия, бора и титана проходит при температуре плавки. Исчезновение жидкой фазы происходит при температуре кристаллизации алюминия - 660°C, при этой температуре Ti и В уже полностью прореагировали с алюминием с образованием соответствующих фаз.

В связи с тем, что бор в сплав вводился с помощью лигатуры и, как было показано в главе 3, он присутствует в лигатуре в виде соединений AlB<sub>2</sub> и AlB<sub>12</sub> необходимо было экспериментально проверить результаты расчетов в реальных условиях. С этой целью были изготовлены сплавы и проведен комплекс исследований состава, структуры и свойств сплавов и листовых образцов.

Микроструктура сплава Al-3%Ti-2%В представляет собой алюминиевый твердый раствор с игольчатой фазой по границам зерен (рисунок 5). Также отчетливо выделяются компактные включения, находящиеся в центре зерна, размером не более 30 мкм. Рентгенофазовый анализ подтвердил теоретические расчеты. В структуре сплава присутствуют фазы Al<sub>3</sub>Ti - 1,6 вес.% и TiB<sub>2</sub> - 3,8 вес.%. Из данных количественного анализа следует, что не весь бор прореагировал с титаном при образовании диборида титана. Для уточнения результатов рентгенофазового исследования был проведен микрорентгеноспектральный анализ. Микрорентгеноспектральный анализ алюминиевого твердого раствора показал, что он практически не содержит легирующих элементов. Компактные частицы серого цвета принадлежат фазе алюминида титана. А более светлые игольчатые включения относятся к железистой фазе. Также, по границам зерен, располагается фаза, имеющая несколько отличающуюся, более разветвленную игольчатую морфологию, относящаяся к дибориду титана. В структуре сплава присутствует фаза черного цвета (рисунок 5), при более подробном исследовании микрорентгеноспектральный

анализ показал, что эта фаза является соединением  $\text{AlB}_{12}$ . Ее сложно выявить при помощи рентгенофазового анализа в связи с ее дисперсностью и малой объемной долей.

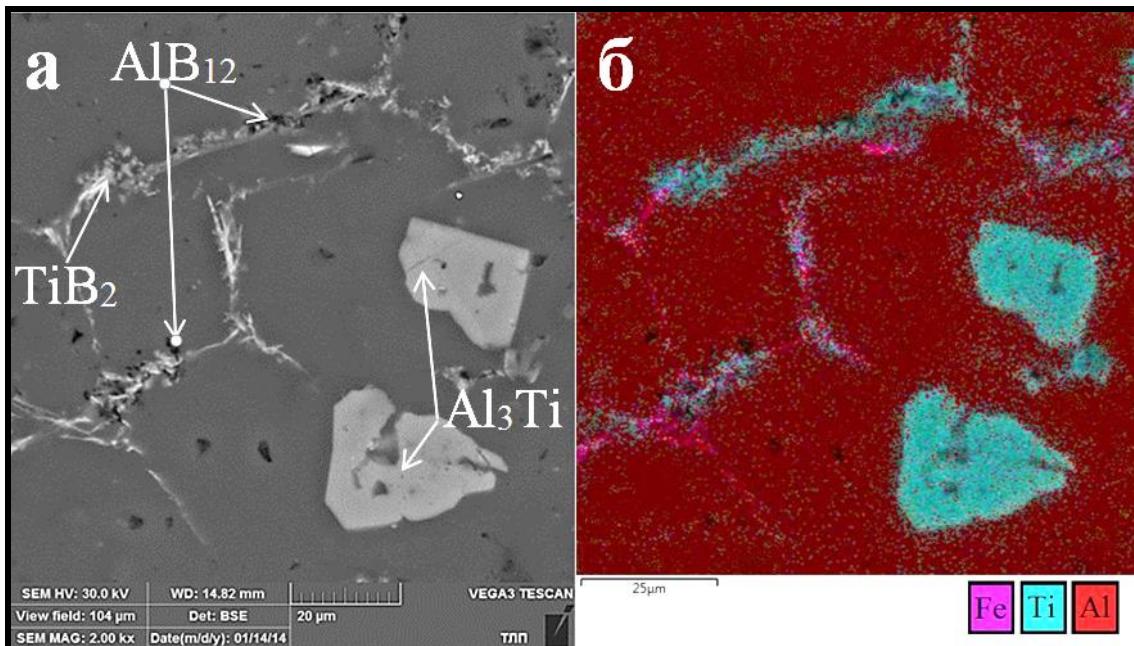


Рисунок 5 – а) Микроструктура сплава Al-3%Ti-2%В  
б)Карта распределения Fe, Ti и Al

Литые слитки сплава Al-3%Ti-2%В подвергались прокатке. Образцы показали высокую технологичность, при обработке достигалась степень деформации 93 %. Листы в нагартованном и отожженном (300 °C, 1,5 часа) состоянии подвергались испытаниям на растяжение. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Механические свойства сплава Al-3% Ti-2% В

Состояние	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %
Нагартованное (степень деформации 93%)	257±3	229±2	1,4±0,3
После отжига	177±2	162±1	11,0±1,5

В нагартованном состоянии образцы показали довольно высокие прочностные свойства и низкую пластичность. Отжиг сплавов приводит к разупрочнению, что связано со снятием наклепа. Для создания высокопрочных сплавов необходимо использовать алюминиевые сплавы более сложного состава, способные к дисперсионному твердению.

**В пятой главе** приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований формирования структуры и свойств сплава системы Al-Ti-B-Mn-Mg-Zr-Sc.

Для сплавов этой системы также был проведен термодинамический анализ возможных химических реакций межфазного взаимодействия во время плавки. Наиболее вероятной реакцией, является реакция образования  $\text{ZrB}_2$ , а также реакция

образования диборида титана.

Количественный фазовый анализ сплава №2, проведенный по программе Thermo-Calc показал, что алюминий, марганец, титан, бор и цирконий взаимодействуют уже при температуре плавки – образуется фаза (Al,Mn,Zr,Ti,B). В твердом растворе алюминия на момент полного затвердевания (655 °C) не остается других легирующих элементов, кроме 0,93 вес. % Mn. Скандий не образует фаз, и остается в твердом растворе алюминия вплоть до температуры конца кристаллизации. Это говорит о том, что теоретически, в этом сплаве возможно реализовать дисперсионное твердение за счет частиц  $Al_3Sc$ .

Количественный фазовый анализ сплава №3 без циркония показал, что магний также образует фазу с алюминием, марганцем, титаном и бором. Расчеты показывают, что при температуре полной кристаллизации (612 °C) в алюминиевом твердом растворе содержится 2,76 вес. % Mg и 0,58 вес. % Mn. Это говорит о том, что теоретически, сплав №3 должен обладать более высокими прочностными свойствами, благодаря твердорастворному упрочнению за счет магния и марганца, и большей объемной доле дисперсоидов  $Al_3Sc$ .

Результаты расчетов для сплава №4, показали, что образуется фаза (Al, Mg, Mn, B), однако, в отсутствие титана, магний начинает гораздо интенсивнее взаимодействовать с бором. Так, борсодержащая фаза практически на 50% состоит

из магния, а количество Mg в твердом растворе на 0,78 вес. % меньше, чем в сплаве №3.

Общий вид микроструктуры сплава № 2 представлен на рисунке 6. По данным рентгенофазового анализа установлено присутствие, помимо алюминиевого твердого раствора, фаз  $ZrB_2$ ,  $TiB_2$  и  $Al_6(Fe,Mn)$ . Параметр решетки алюминиевого твердого раствора - 4,046 Å незначительно отличается от

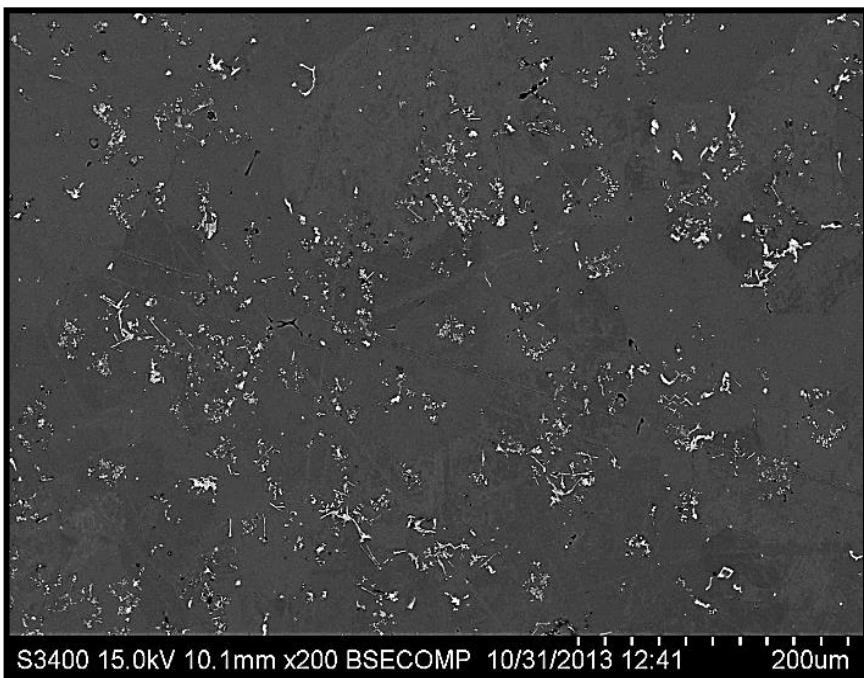


Рисунок 6 – Микроструктура сплава №2  
данных для чистого алюминия.

Для уточнения состава образовавшихся фаз был проведен локальный рентгеноспектральный анализ, который показал (рисунок 7), что Zr, Sc, Ti, B и Mn образовали самостоятельные фазы, а алюминиевая матрица практически не содержит других элементов, кроме 0,9 вес. % Mn.

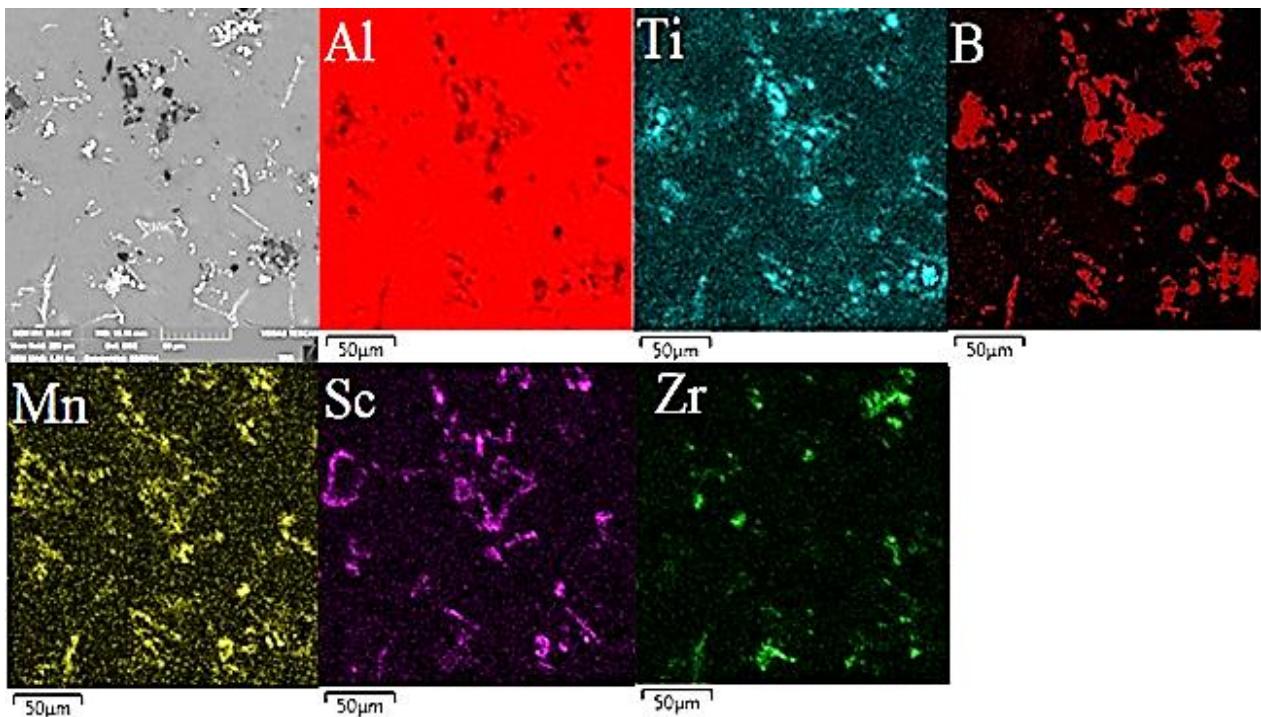


Рисунок 7 – Карта распределения химических элементов сплава №2

Очевидно, что при такой структуре, как у сплава 2 высокие механические свойства и термостойкость не могут быть достигнуты за счет введения добавок циркония. Таким образом, для достижения требуемого уровня дисперсионного упрочнения было увеличено содержание скандия до 0,3 %. При этом остальные легирующие элементы твердого раствора были скорректированы для достижения более высокого уровня механических характеристик, а именно: для повышения эффекта твердорастворного упрочнения добавлен магний в количестве 4 %, цирконий исключен для предотвращения образования фаз, содержащих этот элемент.

На рисунке 8а представлена микроструктура сплава № 3 Al-4% Mg-1% Mn-2% B-1,5% Ti-0,3% Sc.

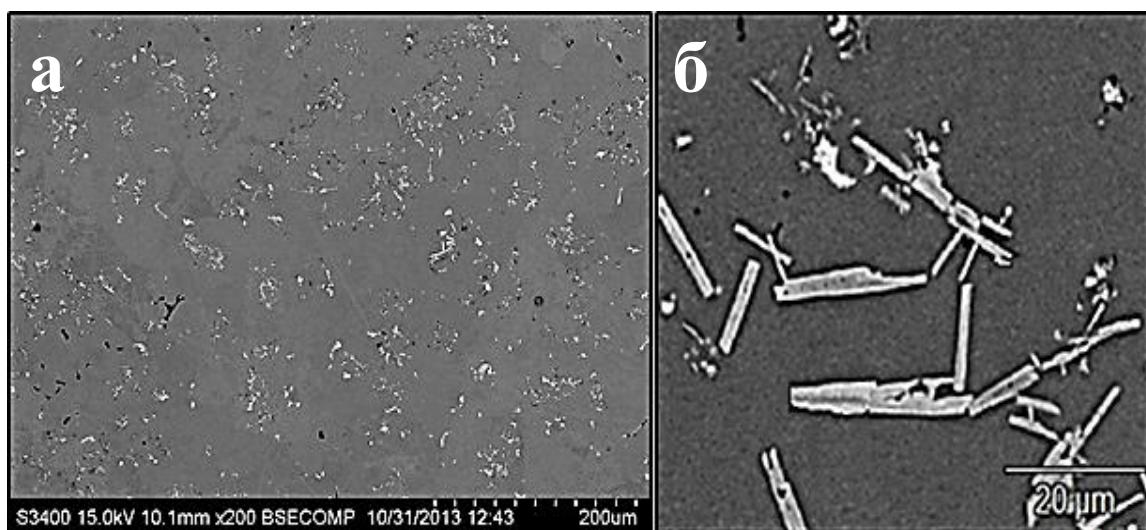


Рисунок 8 -Микроструктура сплава № 3 Al-4Mg-1Mn-2B-1,5Ti-0,3Sc  
а) микроструктура сплава № 3; б) включения диборида титана

По данным рентгенофазового анализа этот сплав является двухфазным и состоит из алюминиевого твердого раствора и фазы  $TiB_2$ . Параметр решетки алюминиевого раствора увеличился по сравнению со сплавом №2, что позволяет рассчитывать на дисперсионное упрочнение при последующей термообработке.

По данным микроанализа в твердом растворе алюминия присутствует магний в количестве 3,9% и марганец – 0,5%. Микрорентгеноспектральный анализ отдельных структурных составляющих показал, что светло-серая фаза игольчатой формы принадлежит  $TiB_2$  (рисунок 8б). Исследования методом ЭДС показали, что бор образует фазу с титаном, марганцем и скандием (рисунок ).

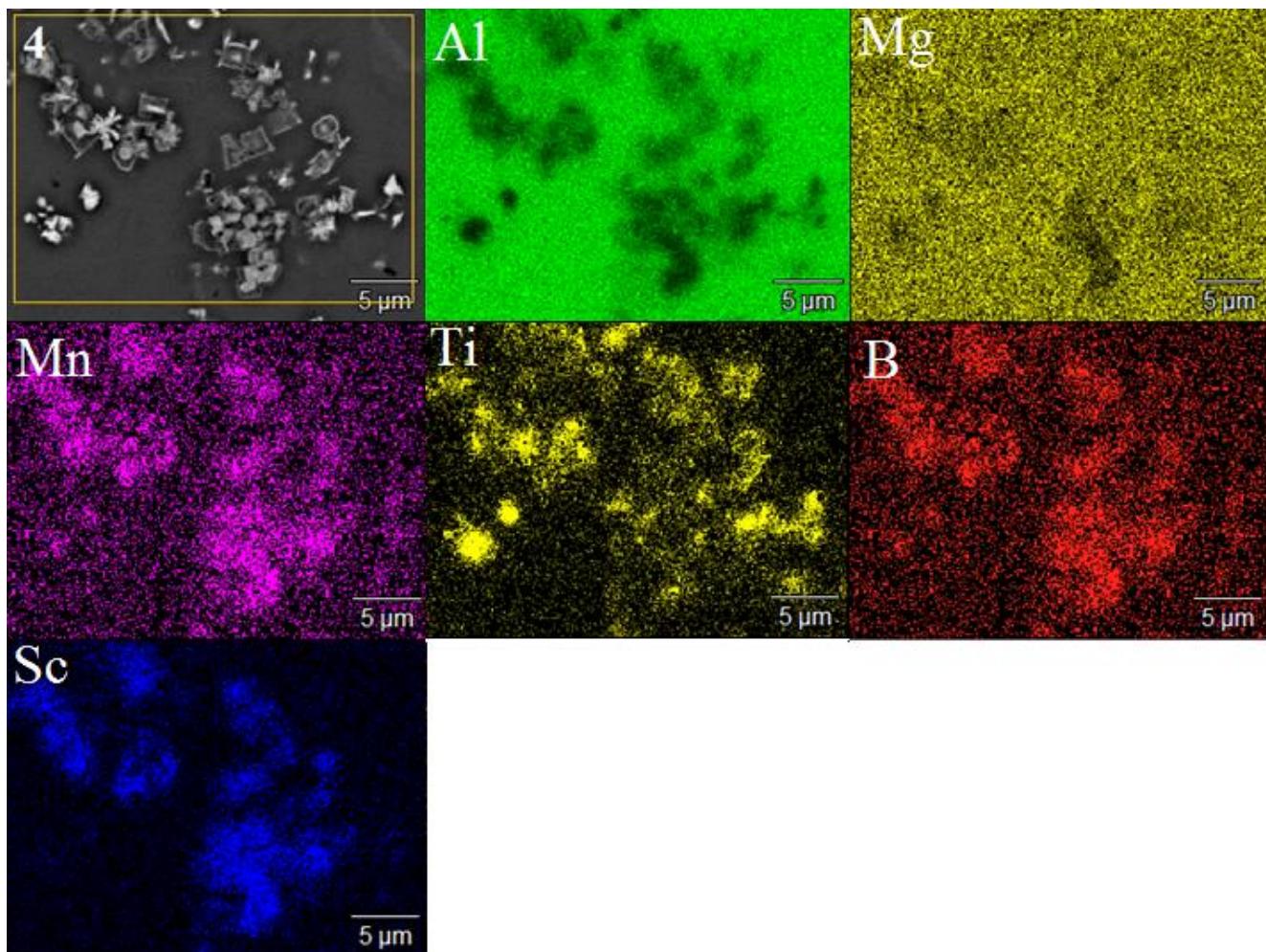


Рисунок 9 – Карта распределения химических элементов сплава №2

Для того, чтобы исключить взаимодействие титана со скандием и марганцем был приготовлен сплав № 4 Al-4% Mg-1% Mn-2% B-0,3% Sc. Микроструктура сплава представлена на рисунке 10. Следует отметить, что распределение структурных составляющих по поверхности шлифа неоднородно.

Исследование фазового состава методом рентгеновского анализа показало, что исключение титана из состава привело к образованию сложного алюминий-магниевого борида  $-(Al,Mg)B_2$ . Данные локального микрорентгеноспектрального анализа говорят о том, что в алюминии растворен только магний – 3,2% и марганец

– 0,6%. Более подробное изучение агломератов показало, что их центр и периферия различаются по составу. Центр обогащен бором, периферия – магнием.

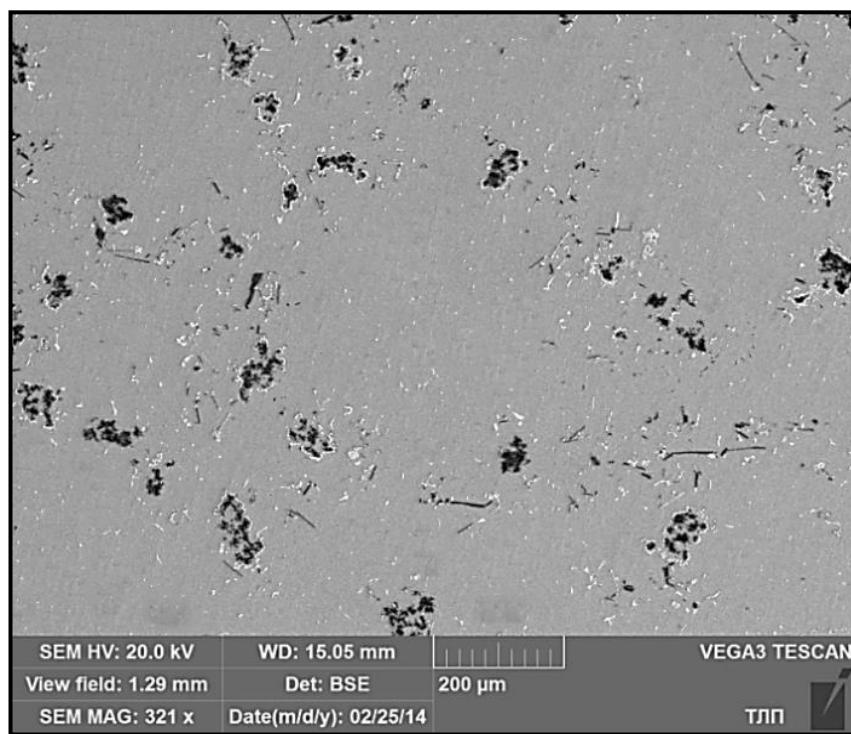


Рисунок 10 – Микроструктура сплава №4

только с магнием, но со скандием и марганцем.

Измерение твердости литых и термообработанных слитков (таблица 4) показало, что литой сплав № 2 обладает твердостью сопоставимой с твердостью сплава Al-1,5% Mg-1% Mn-0,25% Zr-0,1% Sc – базового сплава приведенного в таблице для сравнения. Добавление магния в сплав повысило твердость слитков (таблица 5), твердость сплавов №3 и №4 выше на 28 и 30%, соответственно. Однако по сравнению с базовым, сплавы 2, 3 и 4 не упрочняются после термической обработки. Очевидно, это связано с тем, что степень легированности матрицы в этих сплавах ниже чем у базового, из-за взаимодействия бора и титана с Mn, Zr, Sc и образованием соответствующих фаз.

Таблица 4 – Значения твердости литых и термообработанных слитков

Сплав	Твердость по шкале Бринелля, НВ	
	Литой	Термообработанный
№ 2 Al-2Mn-2B-1,5Ti-0,25Zr -0,1Sc	51±1	50±1
№ 3 Al-4Mg-1Mn-2B-1,5Ti-0,3Sc	64±2	63±1
№ 4 Al-4Mg-1Mn-2B-0,3Sc	65±2	67±3
Базовый сплав Al-1,5Mg-1Mn-0,25Zr-0,1Sc	50±2	79±2

По данным анализа можно сделать вывод о том, что центр агломератов представляют собой частицы  $AlB_2$  и  $AlB_{12}$ . Еще одной особенностью структуры сплава № 4 является то, что вокруг темных агломератов располагается светло-серая фазовая область (рисунок 10), в которой было обнаружено наличие марганца, скандия, бора и алюминия. Наличие алюминия в фазе является спорным, так как это может быть алюминий из твёрдого раствора. Это говорит о том, что бор взаимодействует не

Таблица 5 – Механические свойства композиционных сплавов № 3 и № 4

Сплав	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %
№ 3 Al-4Mg-1Mn-2B-1,5Ti-0,3Sc	280±2	154±4	13,4±0,7
№ 4 Al-4Mg-1Mn-2B-0,3Sc	274±4	179±5	11,8±0,5
Базовый сплав Al-1,5Mg-1Mn-0,25Zr-0,1Sc	275±2	248±3	6,1±0,3

Испытаниям на растяжение подвергались образцы, из листов композиционных сплавов номер 3 и номер 4, вырезанные вдоль направления проката (степень деформации 93%) и прошедшие термическую обработку. Из таблицы 6 видно, что образцы №3 и №4 имеют низкий предел текучести по сравнению с базовым сплавом – свидетелем. А относительное удлинение этих сплавов примерно в 2 раза выше, чем у базового. Это связано с тем, что легирующие элементы – Mg, Mn, Sc выделяются в виде самостоятельных фаз при плавке, и термическая обработка не дает эффекта дисперсионного твердения. С этим связаны более высокое относительное удлинение и низкий предел текучести этих сплавов. А высокий предел прочности сплавов 3 и 4 объясняется наклепом во время пластической деформации при испытаниях.

**В шестой главе** показано, что альтернативным решением создания высокопрочного сплава, легированного бором может выступать система Al-Mg-Si, которая и была взята за основу создания сплавов группы Al-B-Mg-Si-Cu.

Результаты теоретических расчетов показали, что при температуре плавки наиболее вероятной реакцией, является реакция образования борида магния: Количественный фазовый анализ сплава Al-0,6Mg-0,6Si-0,25Cu-2B показал, что алюминий, магний образуют фазу с бором при температуре плавки. Магния, в твердом растворе алюминия, на момент конца кристаллизации (618 °C) остается 0,02 вес. %, что крайне нежелательно, так как это делает не возможным дисперсионное твердение сплава.

При плавке опытных партий сплавов группы Al-B-Mg-Si-Cu было выявлено, что плавка при низкой температуре – 850 °C приводит к неоднородности распределения бор-содержащей фазы (рисунок 11а). Также, с увеличением температуры плавки до 1050 °C происходит рост боридных фаз (рисунок 11б), что является крайне не желательным, так как крупные включения твердых фаз отрицательно влияют на технологичность и механические свойства сплавов.

Оптимальной температурой плавки является температура 950 °C. На рисунке 12 представлены оптимальные структуры сплавов №5 и №6, которые достигаются в результате плавки при 950 °C в индукционной печи.

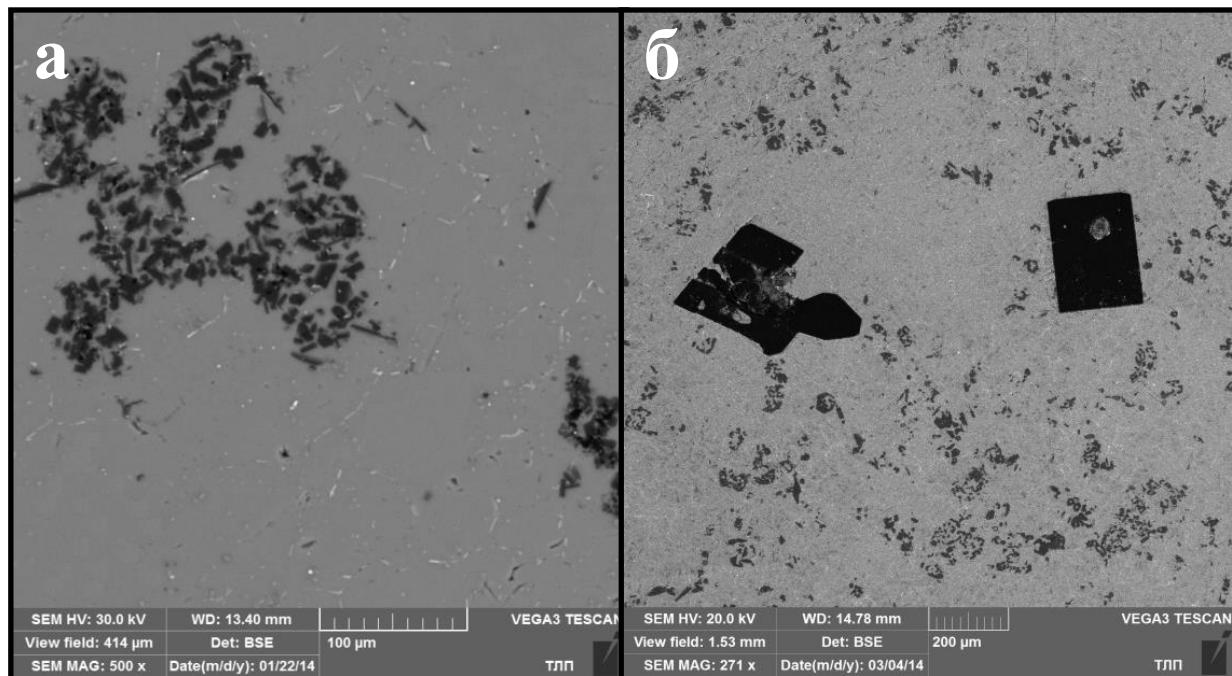


Рисунок 11 – Микроструктура сплава Al-1,5Mg-0,7Si-0,2Cu-2B

а) плавка при 850 °C б) плавка при 1050 °C

В литом состоянии структура этих сплавов представляет собой алюминиевый твердый раствор, на фоне которого в виде темных частиц распределена фаза черного цвета, содержащая бор. Следует отметить наследственную предрасположенность к образованию агломератов (при этом равномерно распределенных) из нескольких частиц бор-содержащей фазы, размер которых может составлять десятки микрометров, такая особенность наблюдалась и в двойной лигатуре Al-5% В. В сплаве №6 бор-содержащая фаза распределена более равномерно, чем в сплаве №5.

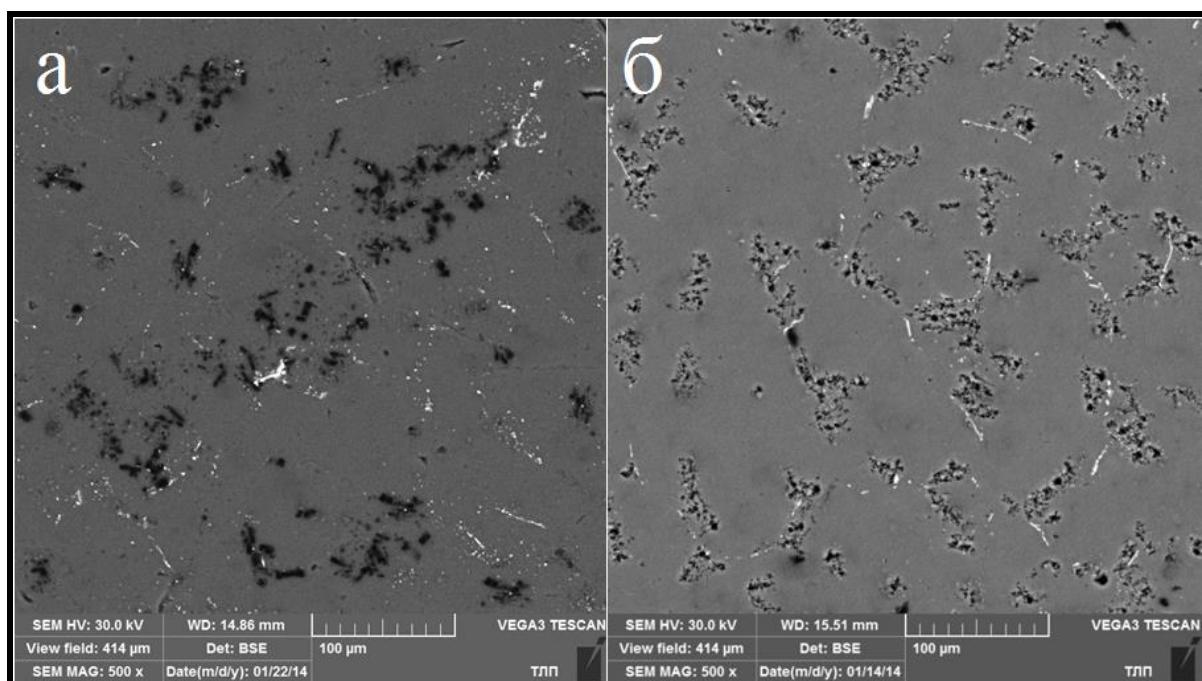


Рисунок 12 – Микроструктура гомогенизированных сплавов серии Al-B-Mg-Si-Cu  
а) сплав №5 Al-2B-0,6Mg-0,6Si-0,2Cu б) сплав №6 Al-2B-1,5Mg-0,7Si-0,2Cu

По данным рентгенофазового анализа, не гомогенизированного сплава №6 установлено присутствие, помимо алюминиевого твердого раствора, фазы  $Mg_2Si$  и фазы  $(Al,Mg)B_2$ .

Для уточнения состава был проведен локальный рентгеноспектральный анализ образцов из гомогенизированного слитка, который подтвердил теоретические и экспериментальные данные о том, что бор взаимодействует с магнием. Исследования состава алюминиевой матрицы сплава показали, что она практически не содержит других элементов кроме 0,3 вес. % меди и 0,7 вес. % кремния. Установленный факт является крайне не желательным, поскольку магний в сплавах бххх серии после гомогенизации должен находиться в твердом растворе, а после старения образовывать фазу  $Mg_2Si$ , повышающую прочностные свойства сплава.

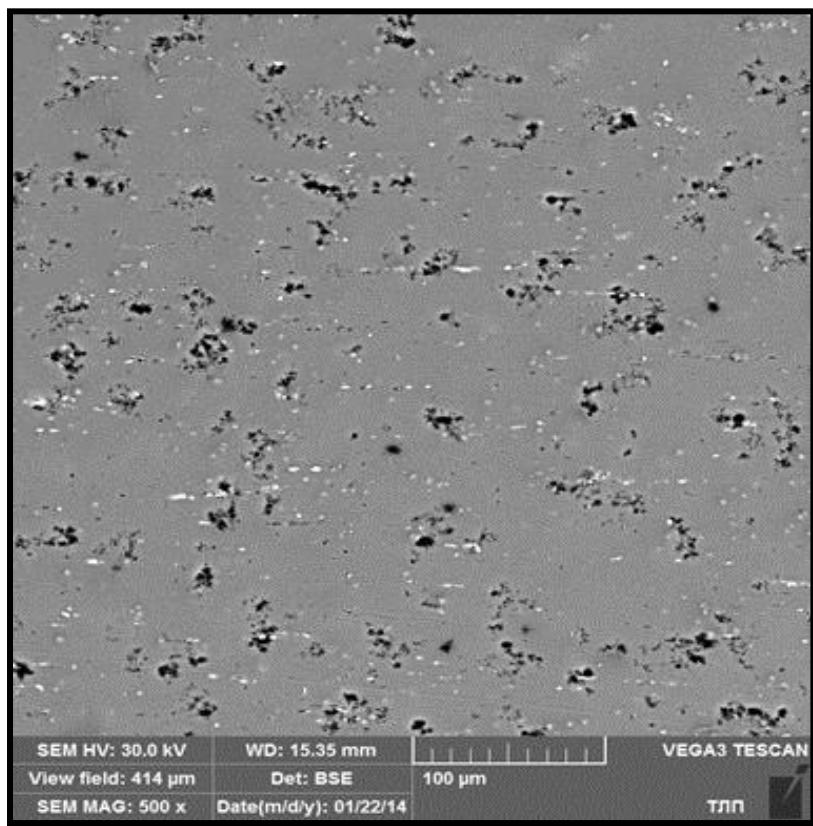


Рисунок 13 – Микроструктура листа листового проката сплава №6

гомогенизированного слитка составляет около 0,9 %. Следовательно, после закалки и старения, можно ожидать появление эффекта дисперсионного твердения.

Гомогенизированные слитки сплавов №5, №6 и №7 подвергались прокатке. Все сплавы показали хорошую технологичность, позволяющую получать листы со степенью деформации 93%. Структура листов сплава №6 Al-2% B-1,5% Mg-0,6% Si-0,2% Cu представлена на рисунке 13. Структура равномерна.

Теоретические расчеты и экспериментальные данные показали, что магний взаимодействует с бором уже при температуре плавки. Из этого следует, что для достижения эффекта дисперсионного твердения, необходимо увеличить концентрацию магния в алюминиевом сплаве. С учетом вышеизложенного, была рассмотрена композиция №6 Al-2% B-1,5% Mg-0,6% Si-0,2% Cu

Результаты микроанализа сплава №6 показали, что качественно фазовый состав не отличается от сплава №5, однако количество магния в твердом растворе алюминия

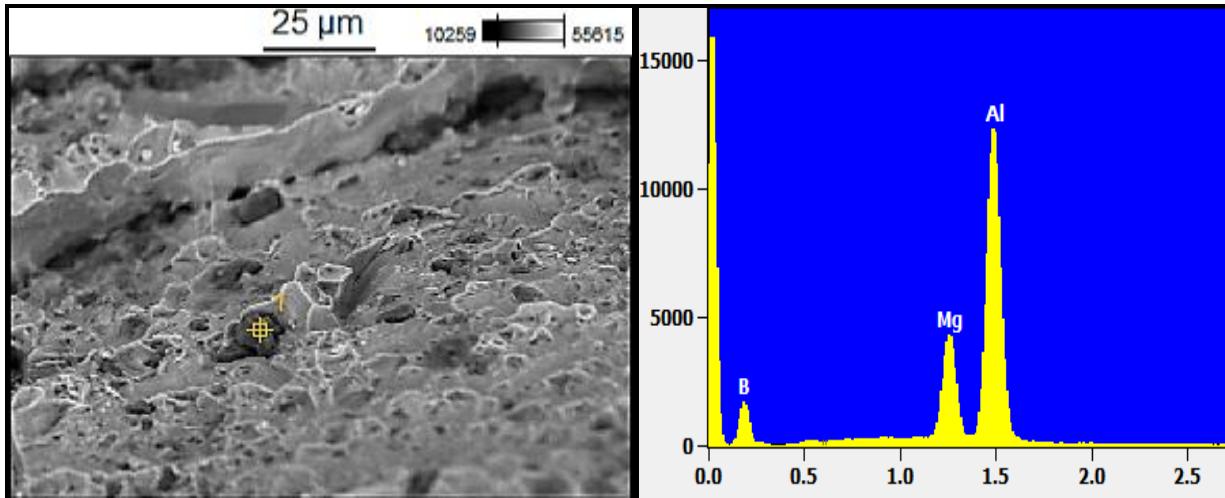


Рисунок 14 – Структура изломов сплава №7

Композиционный сплав №7 отличается от образца № 6 более высокой концентрацией бора – 3,5%. На рисунке 14 представлена структура излома листа из этого сплава, которая позволяет выявить отдельные частицы бор-содержащей фазы с размером 5-10 мкм. Следует отметить, что даже при таком высоком содержании бора 3,5 % наблюдается вязкий характер разрушения.

Испытаниям на растяжение подвергались образцы, вырезанные из листов полученных по литейной технологии с последующей прокаткой и прошедшие термическую обработку по режиму Т1. Результаты испытаний приведены в таблице 6. Сплав №5 имеет низкие прочностные свойства по сравнению с базовым сплавом. Сплав №6 обладает тем же уровнем прочностных свойств, что и матричный сплав. Испытание образца № 7 показало, что увеличение концентрации бора на 1,5% не ухудшает механические характеристики. Пластичность композиционных сплавов №5, №6 и №7 более, чем в 2 раза ниже, по сравнению с базовым, что связано с образованием достаточно крупных агломератов бор-содержащих фаз. Однако, даже при таком уровне пластичности, возможно получить листы толщиной 3 мм при степени деформации 93%

Таблица 6 – Механические свойства композиционных сплавов №5, №6 и №7.

Сплав	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %
№5 Al-0,6Mg-0,6Si-0,2Cu-2B	215±2	197±3	3,5±0,5
№6 Al-1,5Mg-0,7Si-0,2Cu-2B	334±3	325±3	4,8±0,4
№7 Al-1,5Mg-0,7Si-0,2Cu-3,5B	330±3	319±4	4,7±0,5
Базовый сплав Al-0,6Mg-0,6Si-0,2Cu*	330±2	310±3	10,0±0,4

\* Сплав бххх серии (типа АВ и АД33)

Результаты испытаний подтверждают данные теоретических расчетов и

металлографического исследования. Низкие механические свойства сплава №5 связаны с тем, что бор взаимодействует с магнием, образуя устойчивую фазу, из-за чего дисперсионное твердение матрицы сплава становится не возможным. Введение избыточного магния позволяет достичь высокого уровня механических характеристик.

**В седьмой** главе описаны коррозионная стойкость, теплопроводность, механические свойства при повышенных температурах и прецизионное измерение концентрации бора в сплаве №6 Al-1,5Mg-0,7Si-0,2Cu-2B, обладающего оптимальной структурой и высокими механическими свойствами.

Радиационно-защитные свойства материала оценивались по концентрации бора в сплаве. Прецизионные исследования показали, что фактическая концентрация бора в сплаве соответствует требуемой.

При испытаниях коррозионной стойкости было выявлено, что первоначальные локальные коррозионные поражения не приводят к значительной потере коррозионной стойкости сплава в деионизированной воде и в водном растворе, содержащем борную кислоту. Контакт с нержавеющей сталью приводит к увеличению общей коррозии образцов, но не локальной, вследствие увеличения скорости протекания катодного процесса. Недопустимо высокую скорость коррозии имеет алюминиевый бор-содержащий сплав в водном растворе, содержащем 1,5 г/л сульфаниола, 3,5 г/л гексаметаfosфата натрия, 5 г/л щавелевой кислоты (0,59 мм/год), которая увеличивается при его контакте с нержавеющей сталью до 1,13 мм/год.

Показано, что диэлектрическое покрытие, полученное методом ПЭО в водном растворе, содержащем 2 г/л гидроксида натрия, 7 г/л ТЖС, предохраняет от коррозии алюминиевый бор-содержащий сплав, в том числе и при его контакте с нержавеющей сталью.

Испытание механических свойств при повышенных температурах показало, что температура 100 °C является критической для сплава, после этой температуры происходит резкое падение прочностных свойств и рост пластичности. При 150 °C предел прочности падает на 8%, предел текучести на 12%, а относительное удлинение увеличивается на 180%.

Для сплава №6 определялась теплопроводность в интервале температур 0-150 °C. Как показали исследования, при комнатной температуре значение теплопроводности составило 171 Вт/(м·К), что несколько ниже теплопроводности близкого по составу, однако не легированного бором, сплава АВ (180 Вт/(м·К)). Теплопроводность сплава возрастает с увеличением температуры, что типично для алюминиевых сплавов. При 150 °C значение теплопроводности составляет 182 Вт/(м·К).

## ВЫВОДЫ

1. Методами термодинамического анализа и экспериментальных исследований изучены взаимодействия химических элементов и особенностей фазообразования в системах Al-B-Ti, Al-B-Ti-Mg-Mn-Zr-Sc и Al-B-Mg-Si-Cu в процессе плавки. Установлены закономерности, позволяющие прогнозировать фазовый состав и структуру слитков бор-содержащих алюминиевых композиционных сплавов.

2. Показано, что в системе Al-Ti-B-Mg-Mn-Zr-Sc, происходит взаимодействие легирующих элементов, в частности циркония и скандия, с бором. Это резко затрудняет реализацию дисперсионного твердения за счет образования частиц L1<sub>2</sub> (Al<sub>3</sub>Zr и Al<sub>3</sub>Sc), а, следовательно, и создание термостойкого бор-содержащего алюминиевого композиционного сплава по жидкотермической технологии в данной системе. Рекомендуется использовать жидкотермическую технологию замешивания термодинамически устойчивых в данных системах боридных соединений (например TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>), что позволит обеспечить максимальное упрочнение.

3. Проведена оптимизация состава сплавов системы Al-B-Mg-Si-Cu, за счет целенаправленного введения дополнительного количества магния по сравнению с концентрацией, оптимальной для сплавов 6xxx серии (0,5-1%). Изготовлены экспериментальные образцы листов толщиной 3 мм, что соответствует степени деформации 93%. Обоснован оптимальный состав (Al-2%B-1,5%Mg-0,6%Si-0,2%Cu), обеспечивающий высокие механические ( $\sigma_b \geq 300$  МПа) и эксплуатационные (концентрация бора не менее 2%, коррозионная стойкость, теплопроводность 171 Вт/(м·К), рабочая температура до 100 °C) характеристики, отвечающие мировому уровню.

4. Показано, что для плавки бор-содержащих алюминиевых композиционных сплавов необходимо использовать индукционную печь, обеспечивающую интенсивное перемешивание расплава, и позволяющую получить равномерное распределения боридных фаз по объему слитка.

5. На примере сплава Al-1,5Mg-0,7Si-0,2Cu-2B установлены оптимальные режимы плавки и литья сплавов группы Al-B-Mg-Si-Cu, позволяющие достичь оптимальной структуры и состава для листового проката радиационно-защитного назначения (равномерного распределения дисперсной боридной фазы).

6. Разработана литейная технология получения слитков и листов из алюминиевого бор-содержащего композиционного материала «БОРОЛИТ повышенной прочности» для внедрения на предприятии ООО НПП «Металл-Композит»

**Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:**

**Журналы из перечня ВАК**

1. Е.И. Курбаткина, Н.А. Белов, М.В. Горшенков Структура и фазовый состав композиционных гранул на основе термостойкого алюминиевого сплава АЛТЭК с бор-содержащим наполнителем // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. №3. С. 33.

2. Курбаткина Е.И., Ракоч А.Г., Белов Н.А., Аванесян Т.Г. «Коррозионная стойкость алюминиевого бор-содержащего сплава и ее увеличение после плазменно-электролитического оксидирования» // Коррозия: материалы, защита. 2013. №8 . С. 38.

3. Е.И. Курбаткина, Н.А. Белов, А.А. Аксенов «Количественный анализ фазовой диаграммы Al-Si-C применительно к алюмоматричным композиционным материалам». Литейщик России, 2012, № 11, С.23 -27.

**Прочие публикации**

4. Nikolai Belov, Elena Kurbatkina, Alexander Alabin Phase Formation And Mechanical Properties Of Al-Mg-Mn-Ti-B-Zr-Sc Composite Material// Light Metals, The Minerals, Metals & Materials Society, 2014. P. 1367-1371

5. Курбаткина Е. И., Белов Н. А., Горшенков М.В. Исследование структуры и свойств радиационнозащитного композита на основе алюминиевого сплава АЛТЭК с бор-содержащем наполнителем // Сборник трудов 6-й международной научно практической конференции «Прогрессивные литейные технологии». 24-28 ноября 2011, Москва, Россия. С. 48.

6. Kurbatkina E.I., Belov N.A., Gorshenkov M.N. Structure of economical heat-resistant composite material Al-Cu-Mn-Zr alloy/B4C // Book of abstracts of 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2012), 18-22 June 2012, Moscow, Russia. P. 227.

7. Kurbatkina E., Belov N. Structure and thermal stability of mechanical properties of Al-TiB<sub>2</sub> composites alloyed with Mn and Zr // Book of abstracts of IVC-19/ICSS-15 AND ICN+T 2013. 9-13 September 2013, Paris, France. P. 1210.

8. Ракоч А.Г., Белов Н.А., Курбаткина Е.И., Аванесян Т.Г. Изменение коррозионной стойкости алюминиевого бор-содержащего композиционного материала после плазменно-электролитического оксидирования // Сборник трудов 7-й международной научно практической конференции «Прогрессивные литейные технологии». 4-8 ноября 2013, Москва, Россия. С. 131.

9. Патент № 2496899 от 21.08.2012 «Способ получения бор-содержащего композиционного материала на основе алюминия»/ Н.А. Белов, А.Н. Алабин, Е.И. Курбаткина.

10. Патент № 2496902 от 31.08.2012 «Алюмо-матричный композиционный материал с бор-содержащим наполнителем» / Н.А. Белов, А.Н. Алабин, Е.И. Курбаткина, Ю.А. Абузин.