



eНано

ЭЛЕКТРОННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
ДЛЯ НАНОИНДУСТРИИ

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ЛИТЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Прусов Евгений Сергеевич,

*кафедра «Технологии функциональных
и конструкционных материалов»,
Владимирский государственный
университет им. А.Г. и Н.Г.
Столетовых*



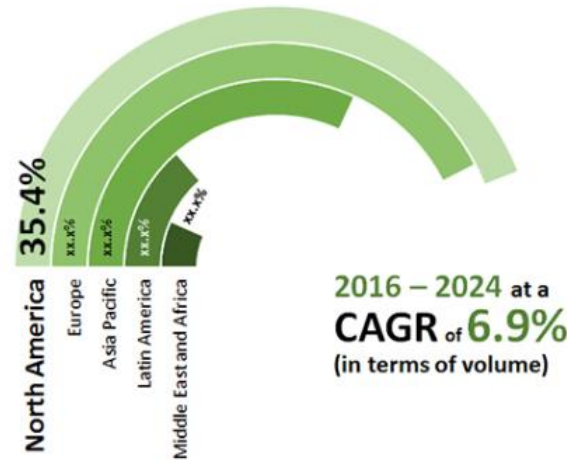
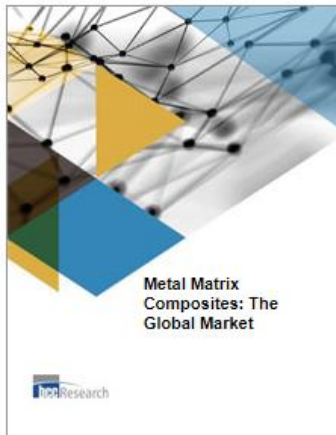
СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИИ

- ▶ Жидкофазные технологии получения алюмоматричных нанокомпозитов
- ▶ Процессы структурообразования при кристаллизации металлов и сплавов в присутствии наноразмерных частиц
- ▶ Особенности свойств литых алюмоматричных нанокомпозитов
- ▶ Перспективы применения алюмоматричных нанокомпозитов в промышленности

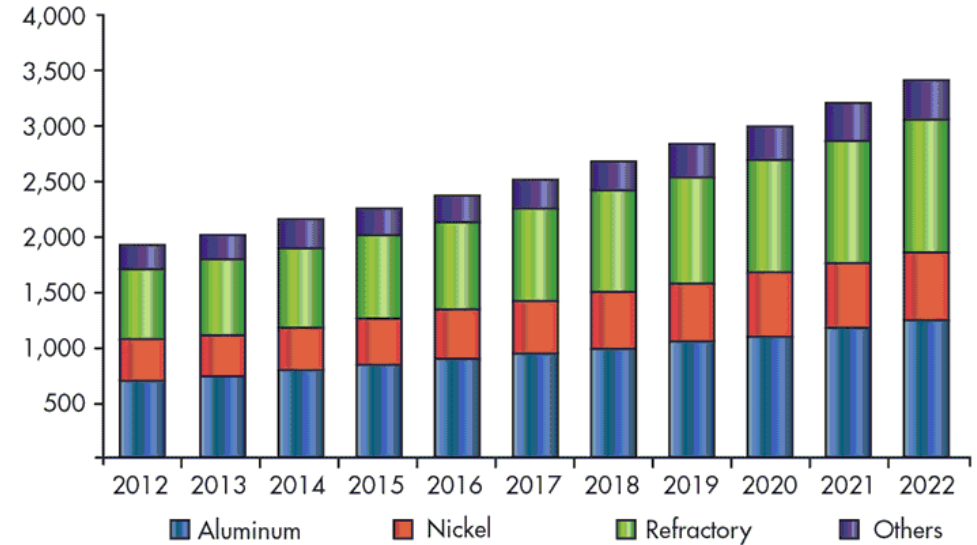


**ЖИДКОФАЗНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ**

Тенденции развития металломатричных композиционных материалов

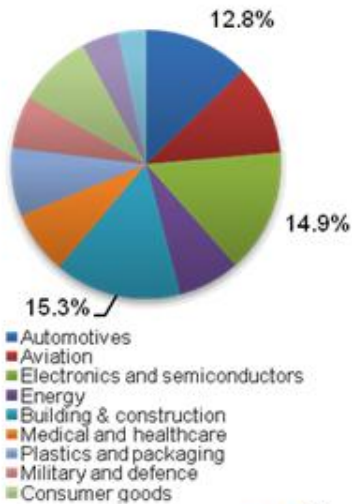


Source: Transparency Market Research, 2016

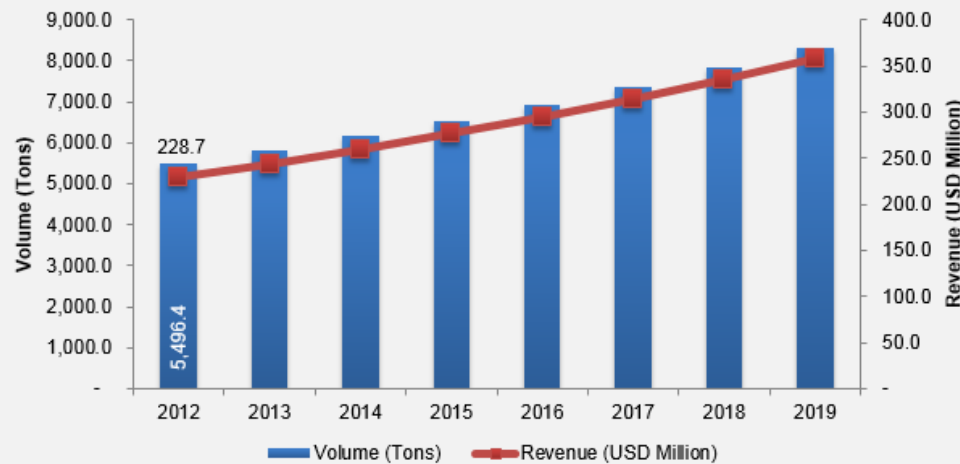


* Tom Barrett, 2017

Global nanocomposites market



Global MMC market, 2012 - 2019 (Tons) (USD Million)

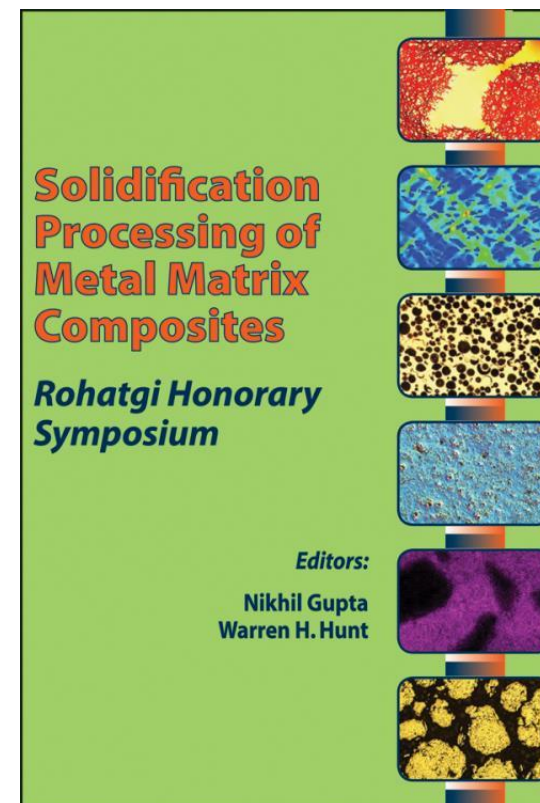


Source: ncn, USDOD, USCAR, Composites World, Composites UK, Primary Interviews, Transparency Market Research

GLOBAL METAL MATRIX COMPOSITES MARKET

- KEY TREND:** An increase in the number of industries will likely increase the demand for transmission and distribution.
- MARKET DRIVER:** MMCs can reduce the curb weight of vehicles, thereby improving fuel efficiency.
- MARKET DRIVER:** 10% reduction in the weight of cars and light-duty trucks can reduce CO2 emissions by 72 million metric tons.
- FORECAST:** The market is projected to reach 10.77 kilotons by 2021.

technavio

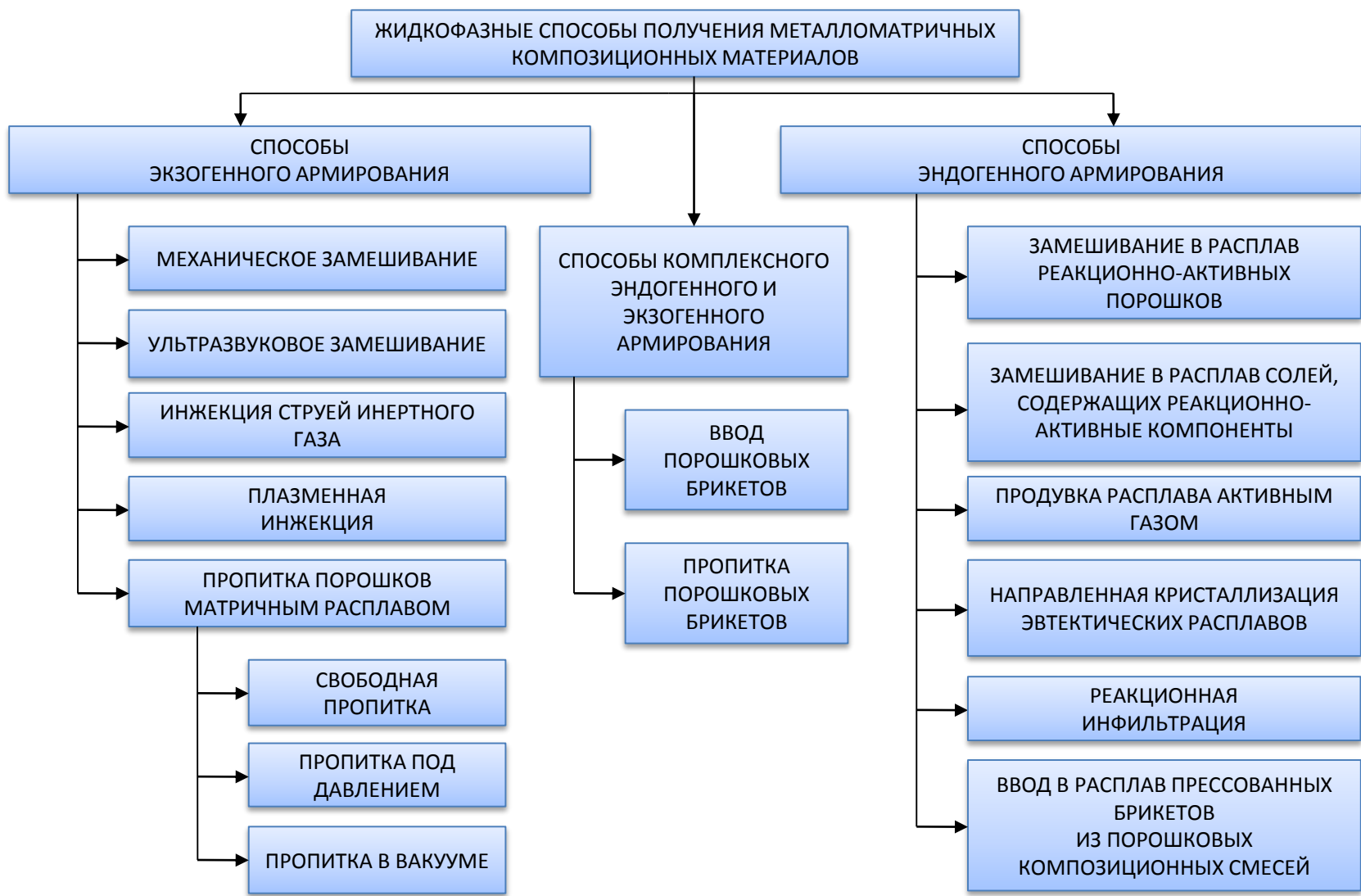


Первые работы, направленные на получение литых металломатричных композитов, начались в середине 60-х гг. XX в. и были выполнены проф. П. Рохатжи (Pradeep K. Rohatgi) в г. Сафферне (США)



- ▶ **д.т.н., проф. Гаврилин Игорь Васильевич** (заведующий кафедрой «Машины и технология литейного производства» Владимирского политехнического института с 1974 по 1986 гг.)
- ▶ С 1973 года во ВлГУ организованы работы по разработке технологии получения литых композиционных материалов.
- ▶ По этому научному направлению под руководством Гаврилина И.В. защитили кандидатские диссертации выпускники кафедры и впоследствии ее преподаватели Каллиопин И.К., Леонтьев Ю.А., Рябцева Л.А. Панфилов А.В., Корогодов Ю.Д., Шаршин В.Н., Баландин В.М., Бакрин Ю.Н.



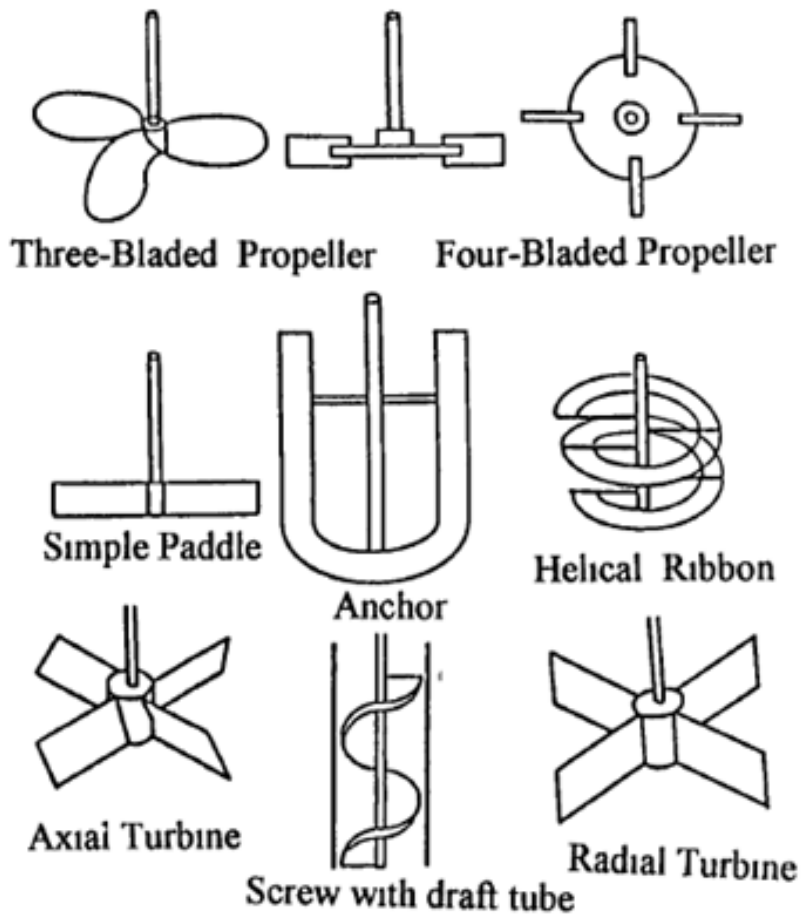


Расплавление
матричного сплава

Погружение импеллера
в расплав

Ввод армирующих
частиц засыпкой на
лопасти вращающегося
импеллера

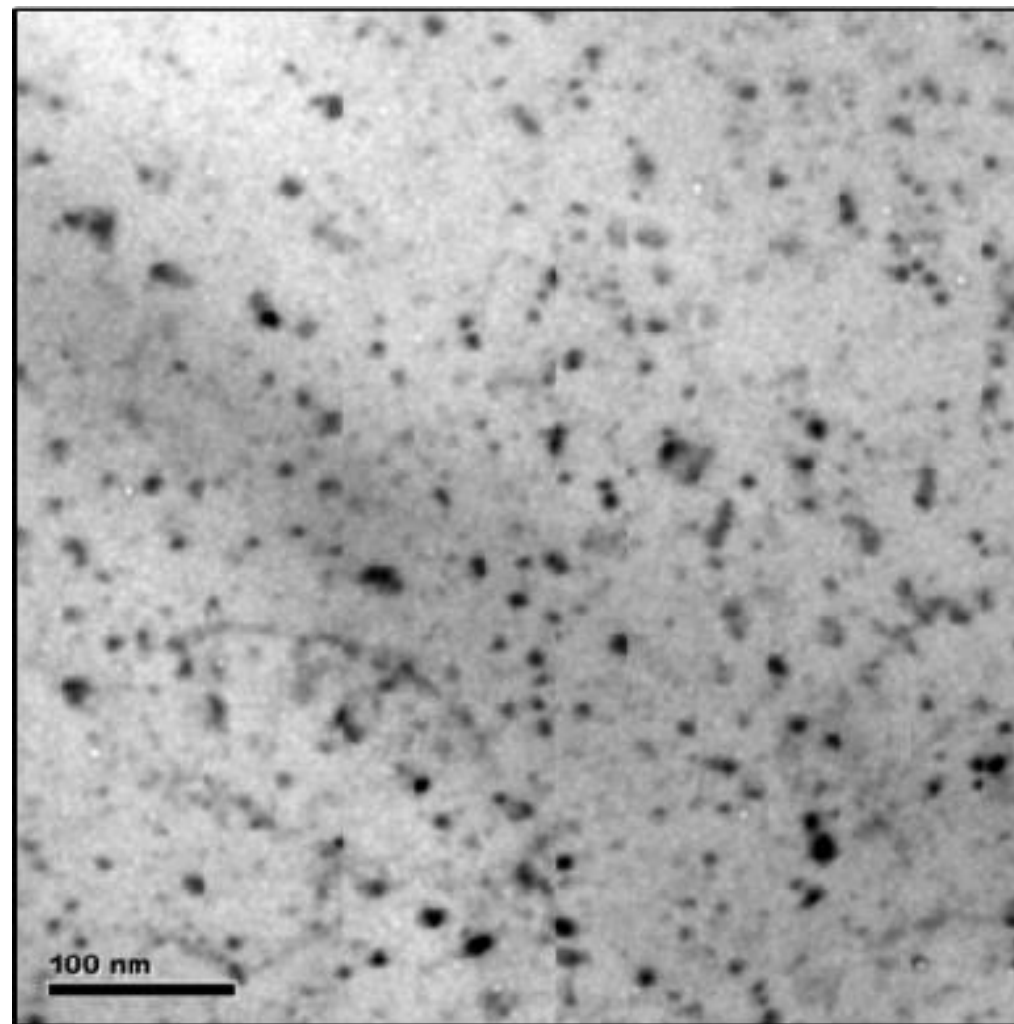
Перемешивание
и разливка



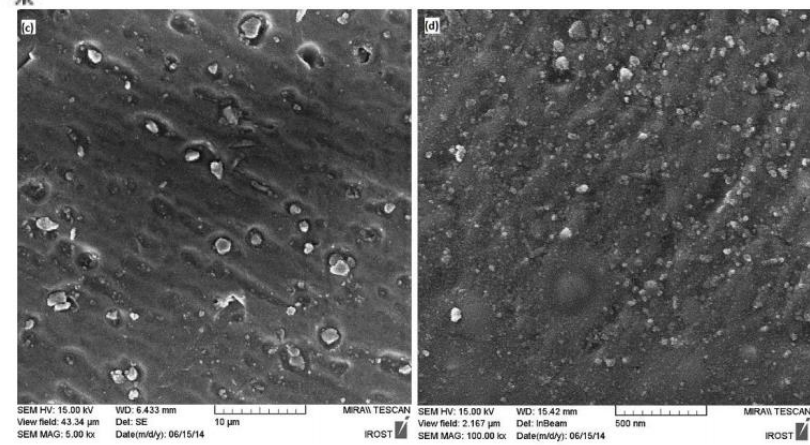
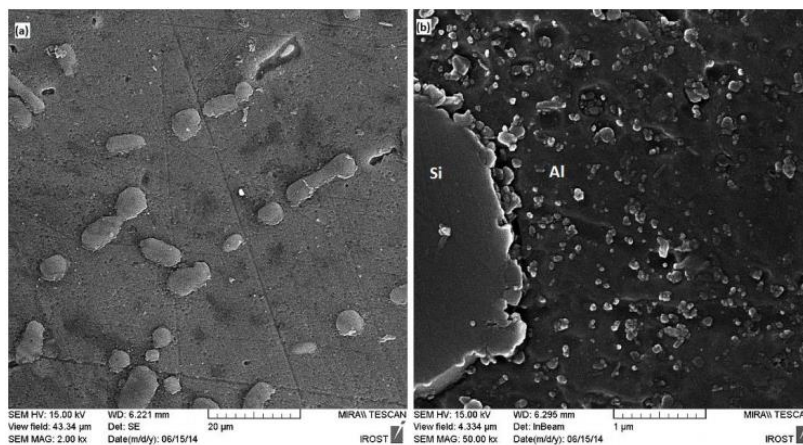
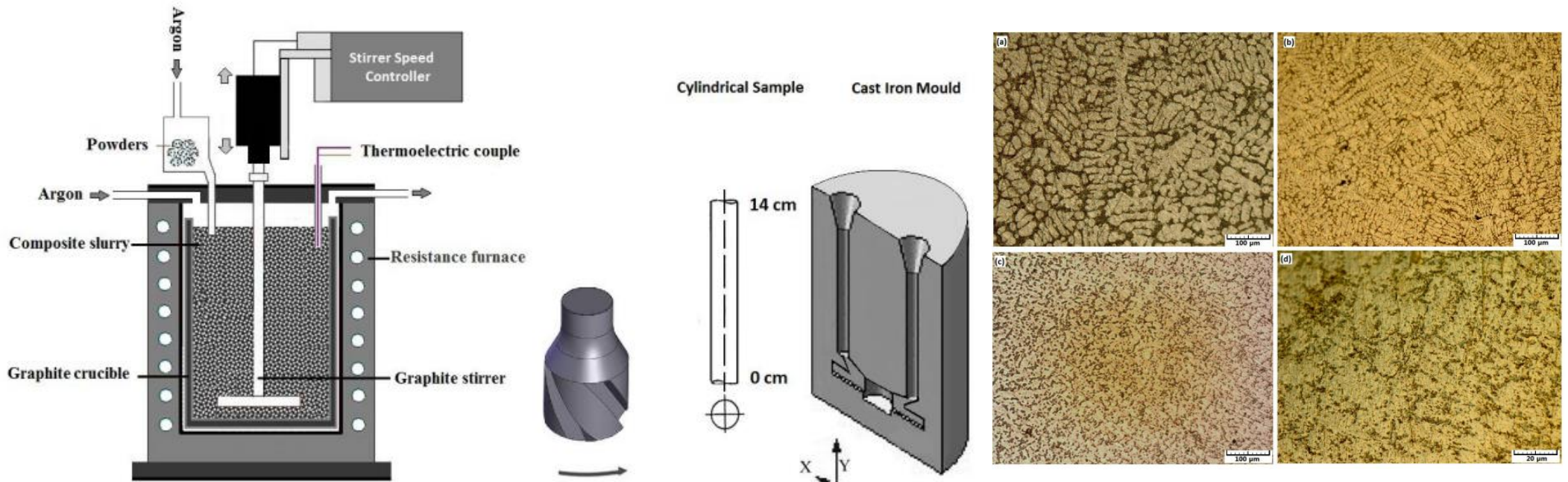
* S. Ray, 1996



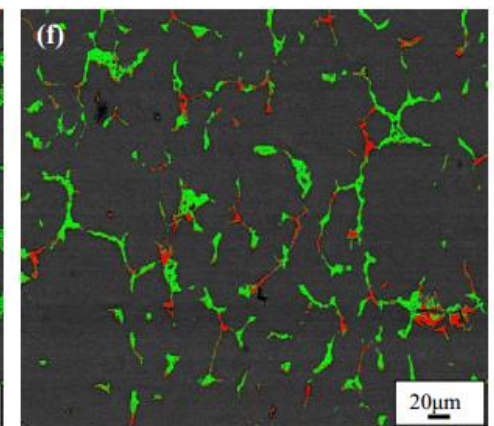
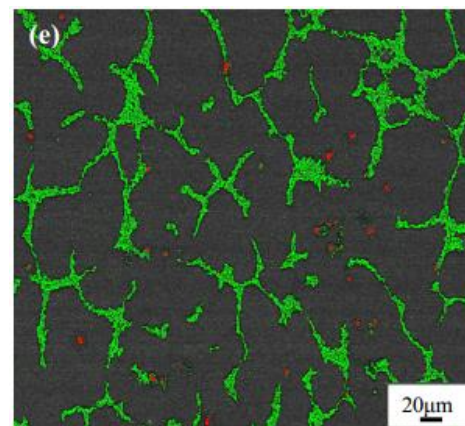
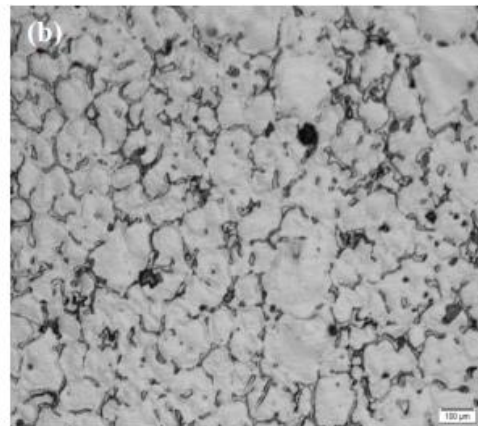
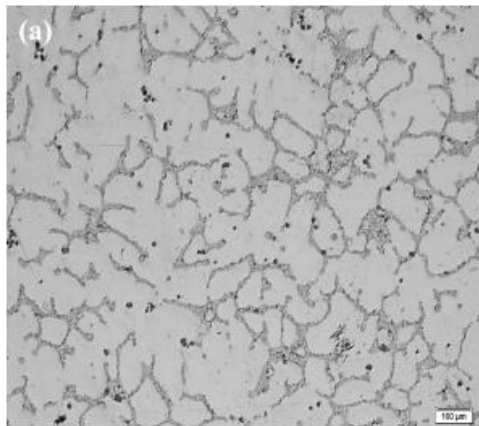
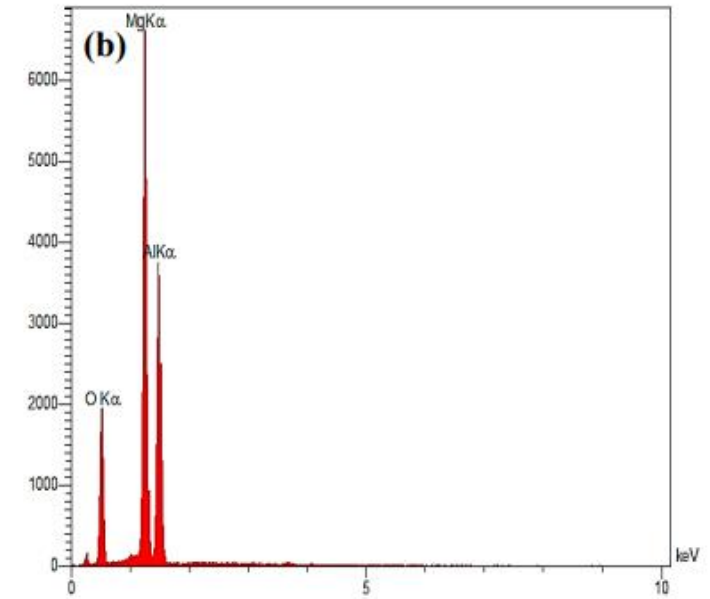
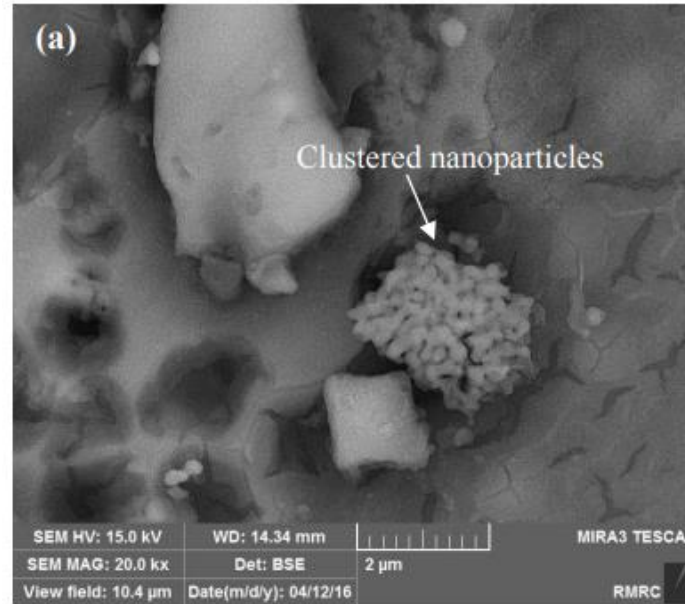
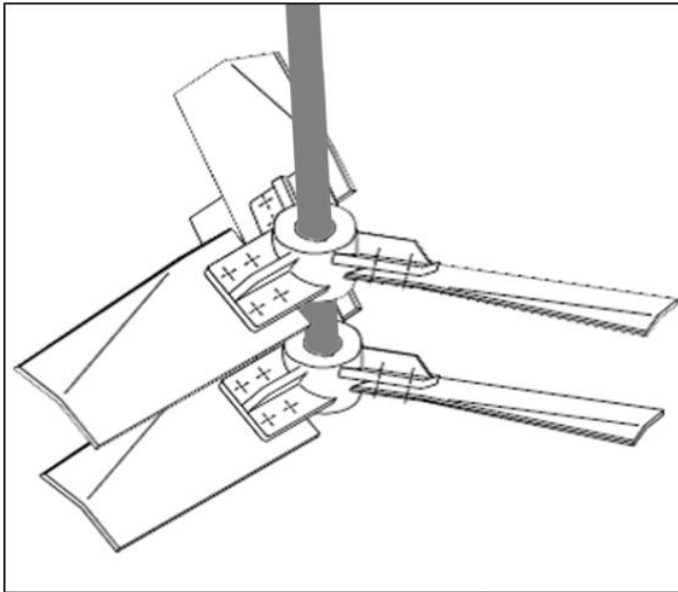
A7075 - 1.5 wt% Al₂O₃ (20 nm)



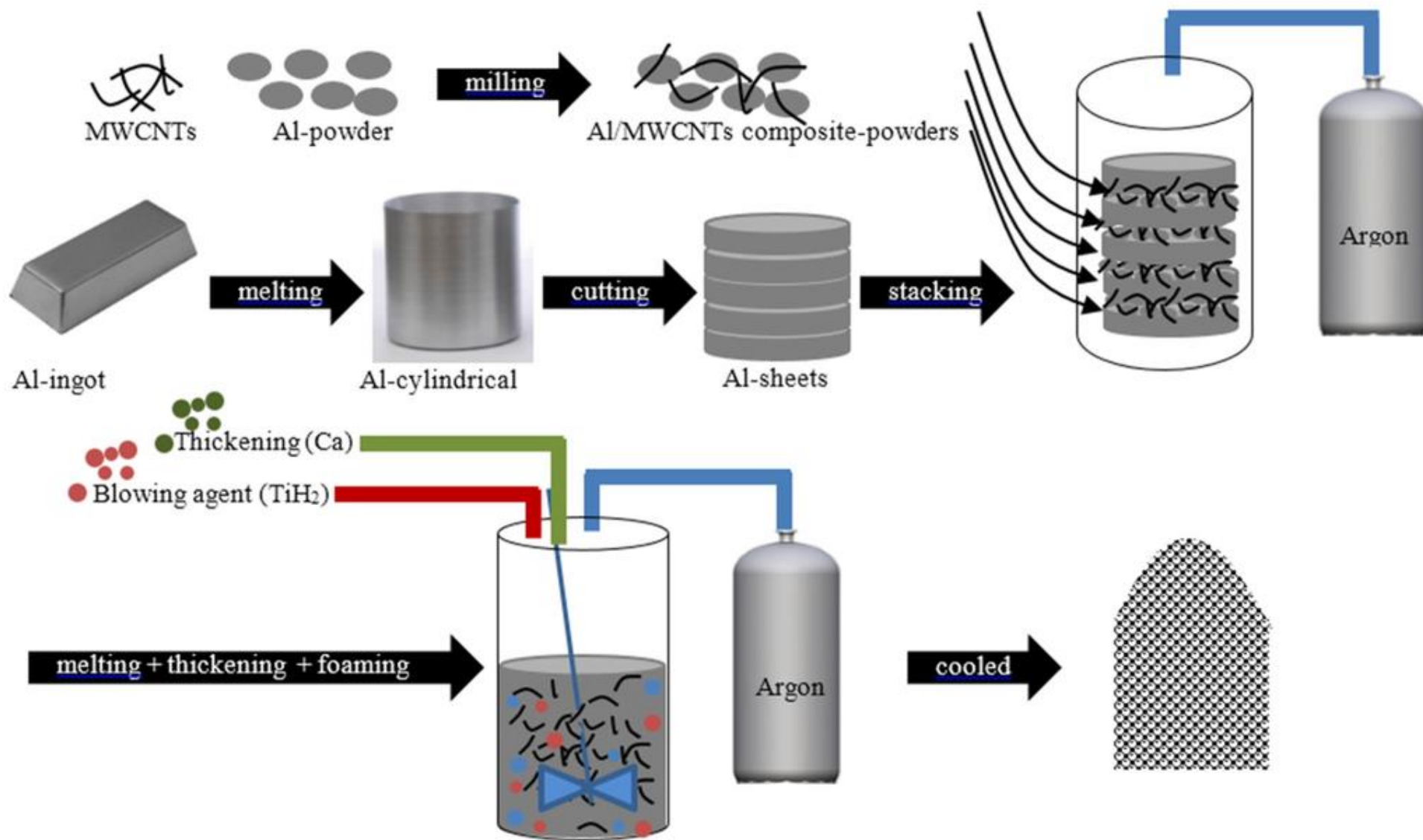
Source: L. Saravanan, T. Senthilvelan. Investigations on the hot workability characteristics and deformation mechanisms of aluminum alloy - Al₂O₃ nanocomposite // *Materials & Design*, 2015, Vol. 79, pp. 6-14, doi: 10.1016/j.matdes.2015.04.024



Source: M.K. Akbari et al. Tensile and fracture behavior of nano/micro TiB₂ particle reinforced casting A356 aluminum alloy composites // *Materials & Design*, 2015, Vol. 66, pp. 150-161, doi: 10.1016/j.matdes.2014.10.048



Source: M. Torabi Parizi et al. Optimizing and investigating influence of manufacturing techniques on the microstructure and mechanical properties of AZ80-0.5Ca-1.5Al₂O₃ nanocomposite // *Materials Chemistry and Physics*, 2017, Vol. 199, pp. 485-496, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.035



Применение ультразвука при вводе наночастиц в алюминиевые расплавы

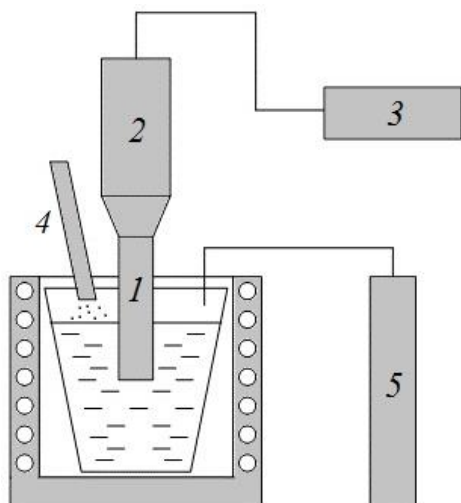
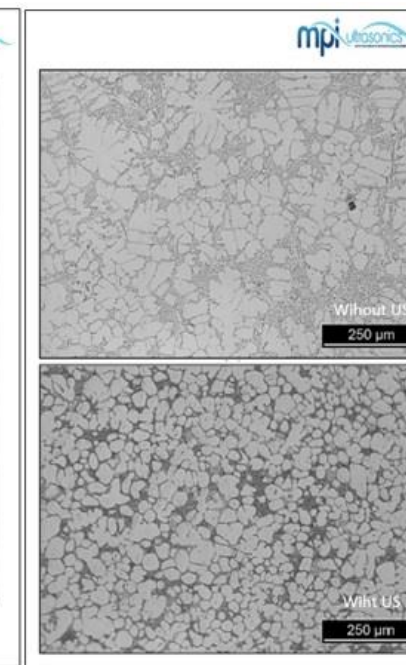
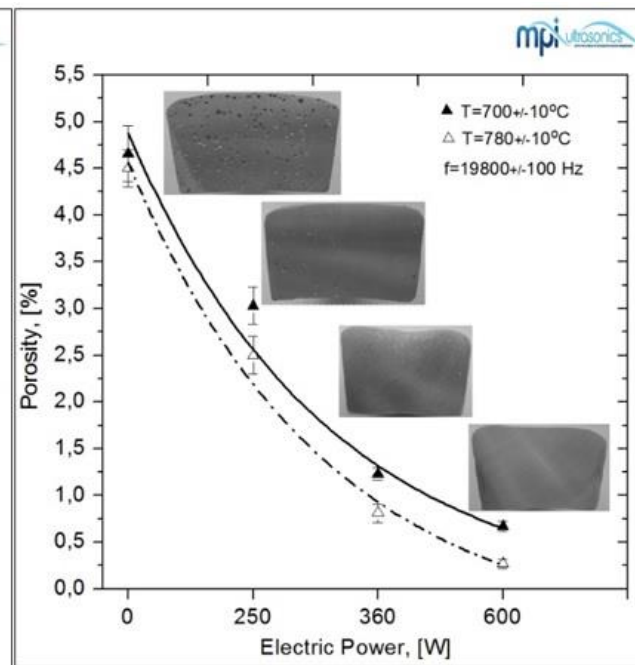
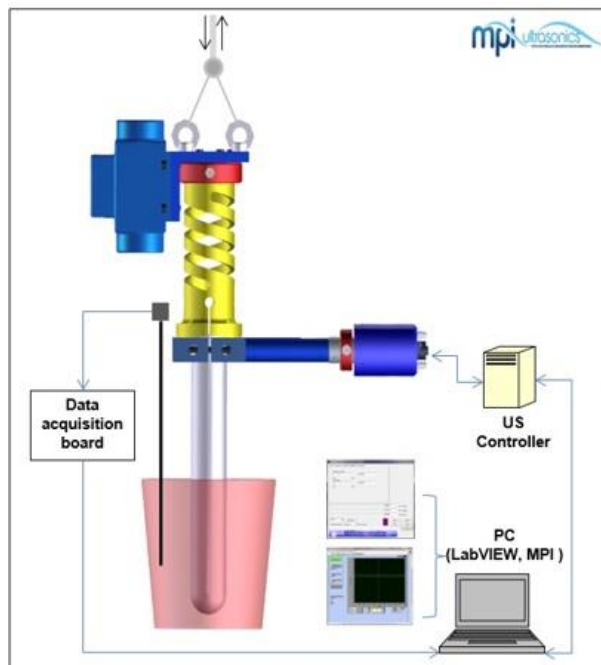
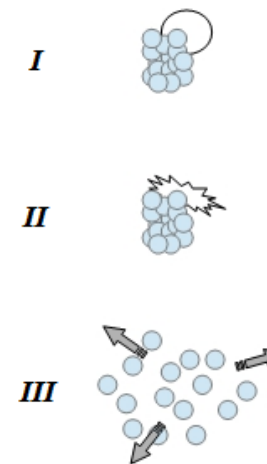
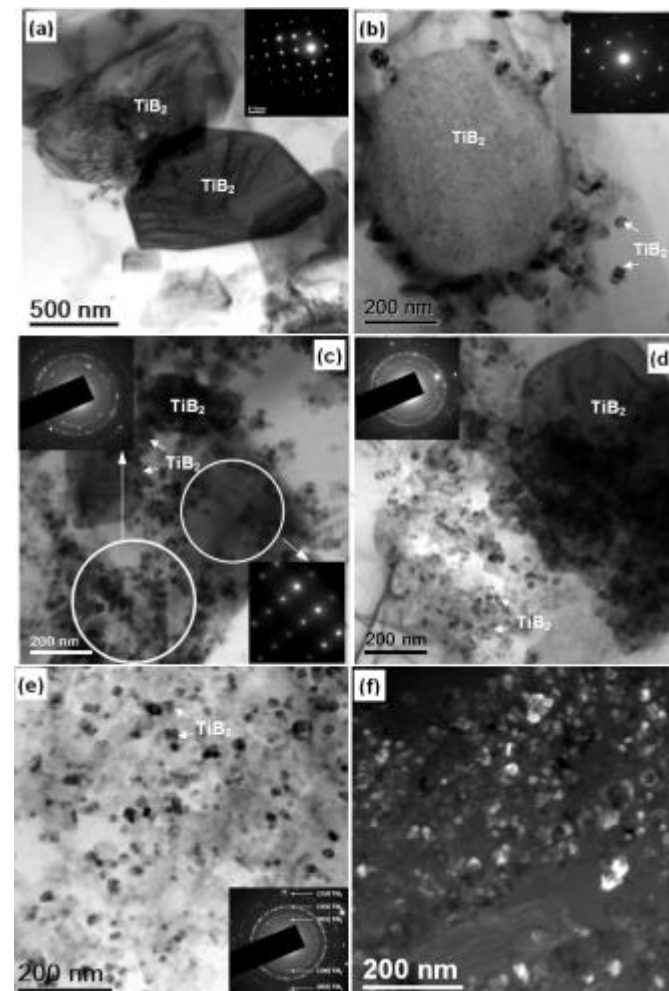
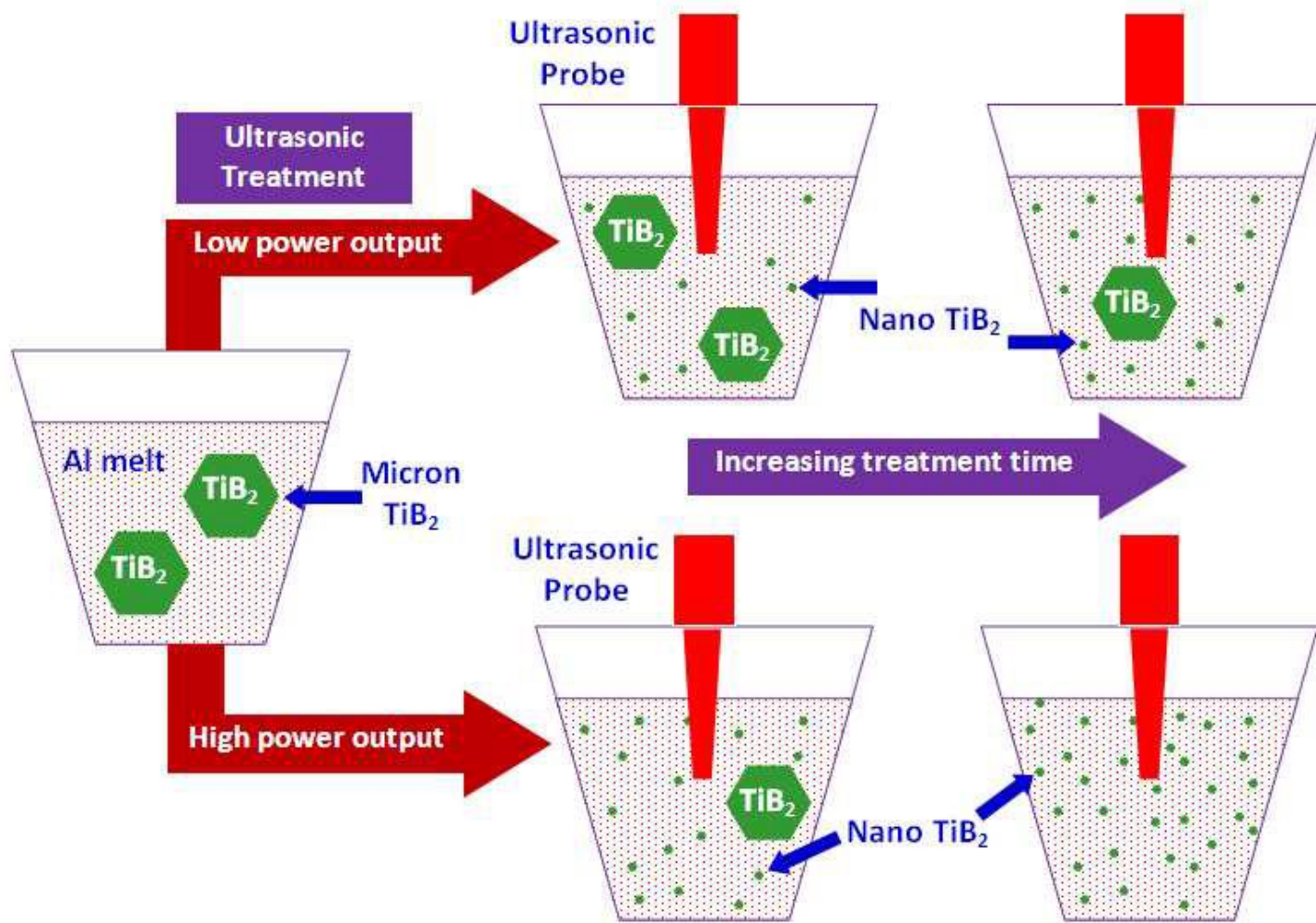


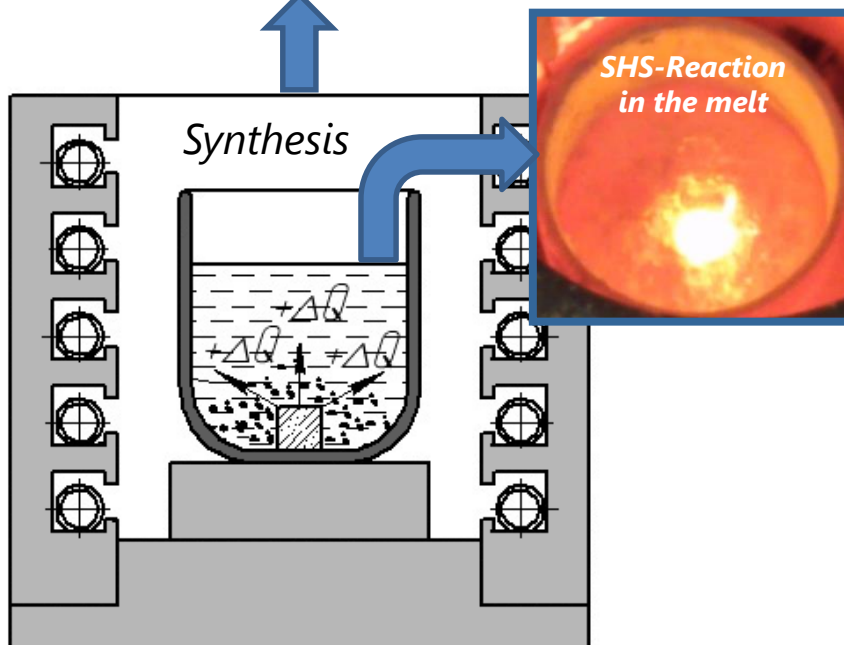
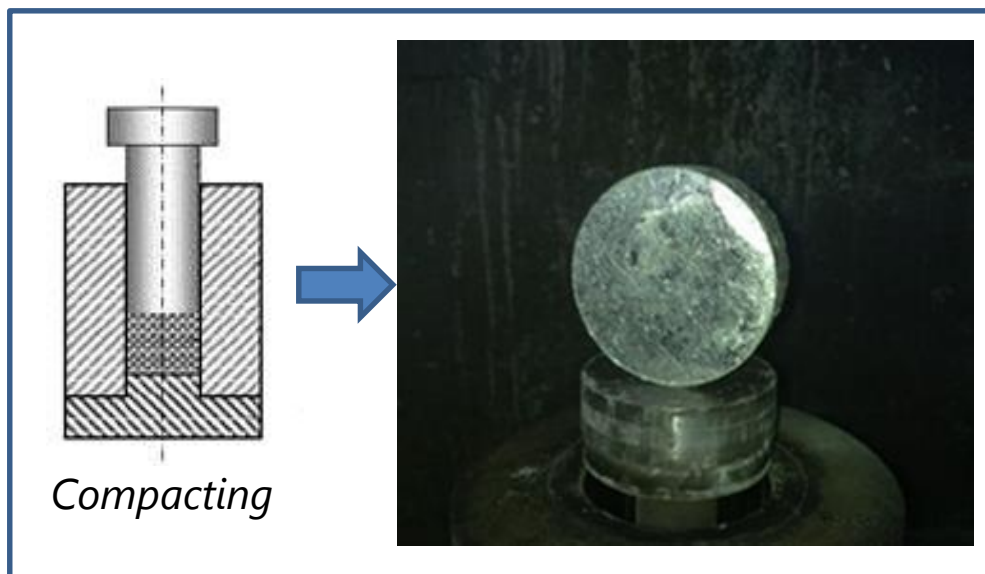
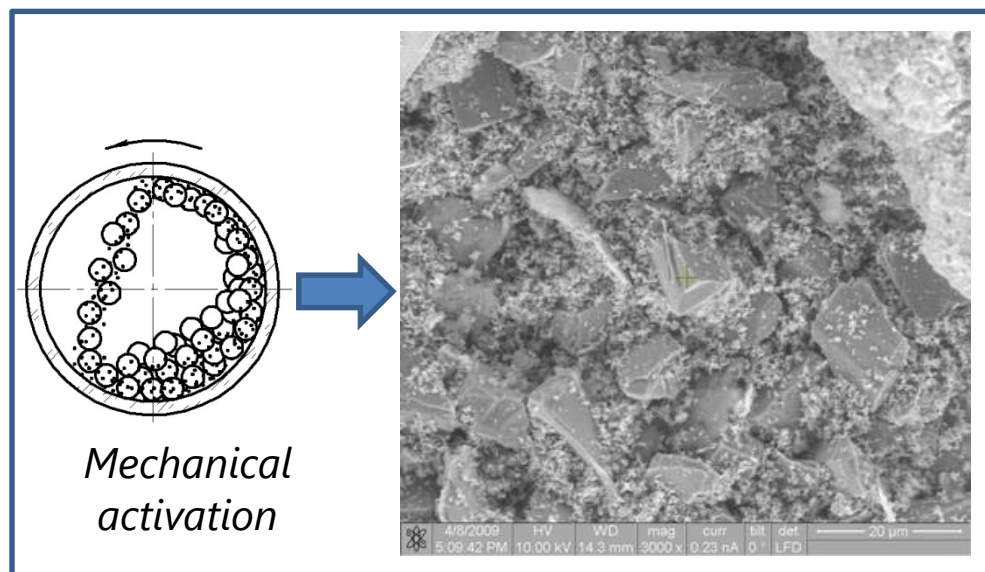
Схема типовой установки для ультразвуковой обработки композиционного расплава:

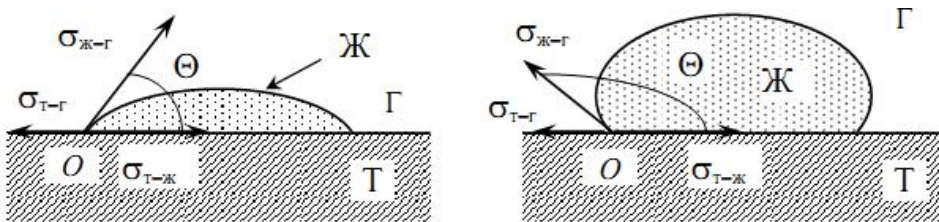
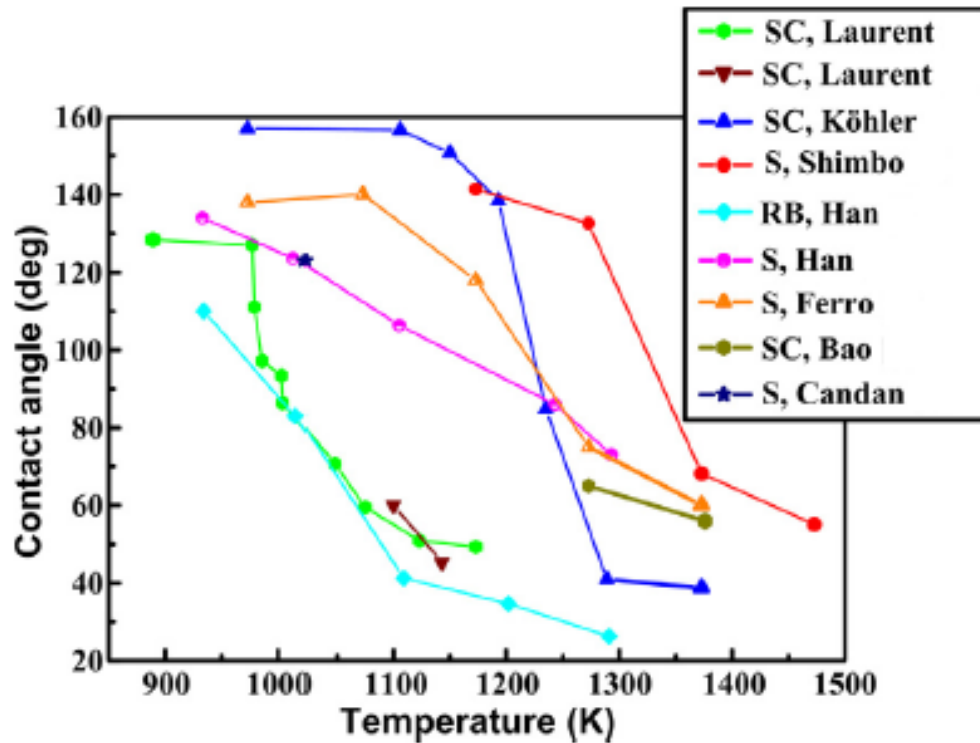
- 1 - излучающий волновод,
- 2 - магнитоstrictionный преобразователь,
- 3 - генератор ультразвуковых колебаний,
- 4 - подача наночастиц,
- 5 - баллон с инертным газом





Source: J. Nampootheri et al. Post in-situ reaction ultrasonic treatment for generation of Al-4.4Cu/ TiB_2 nanocomposite: A route to enhance the strength of metal matrix nanocomposites // *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, Vol. 683, pp. 370-378



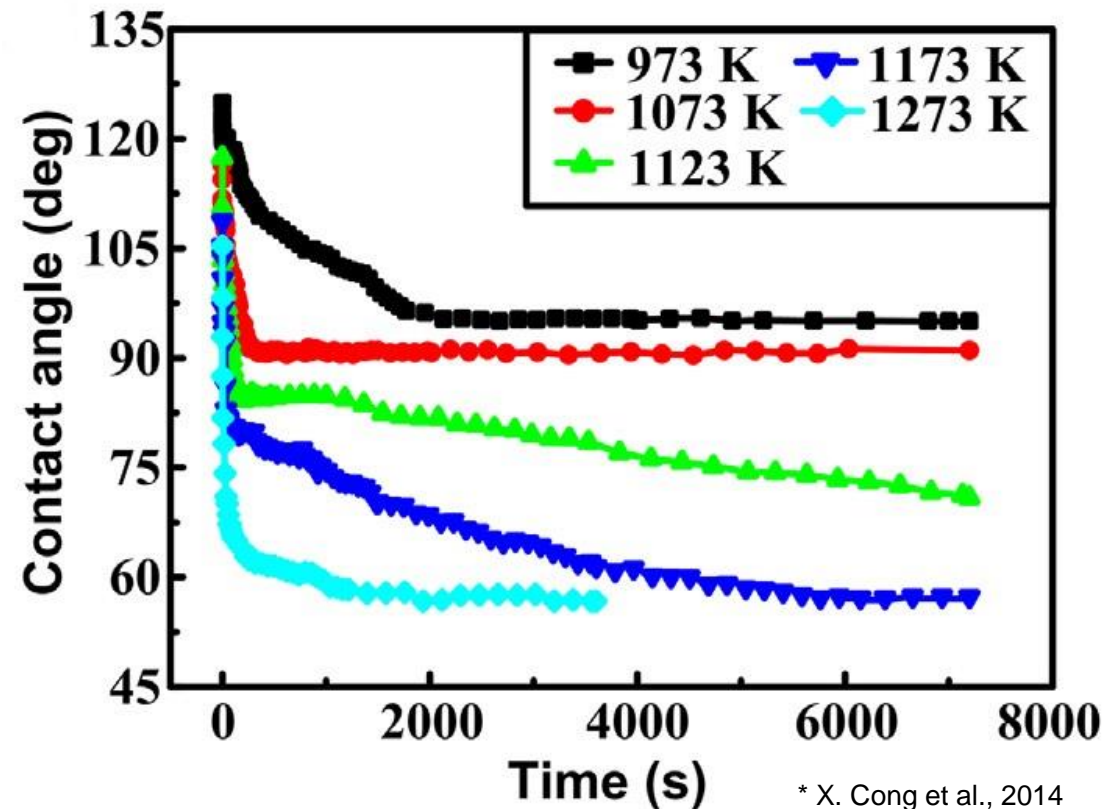


$$W_a = \sigma_{ж} (1 + \cos \theta)$$

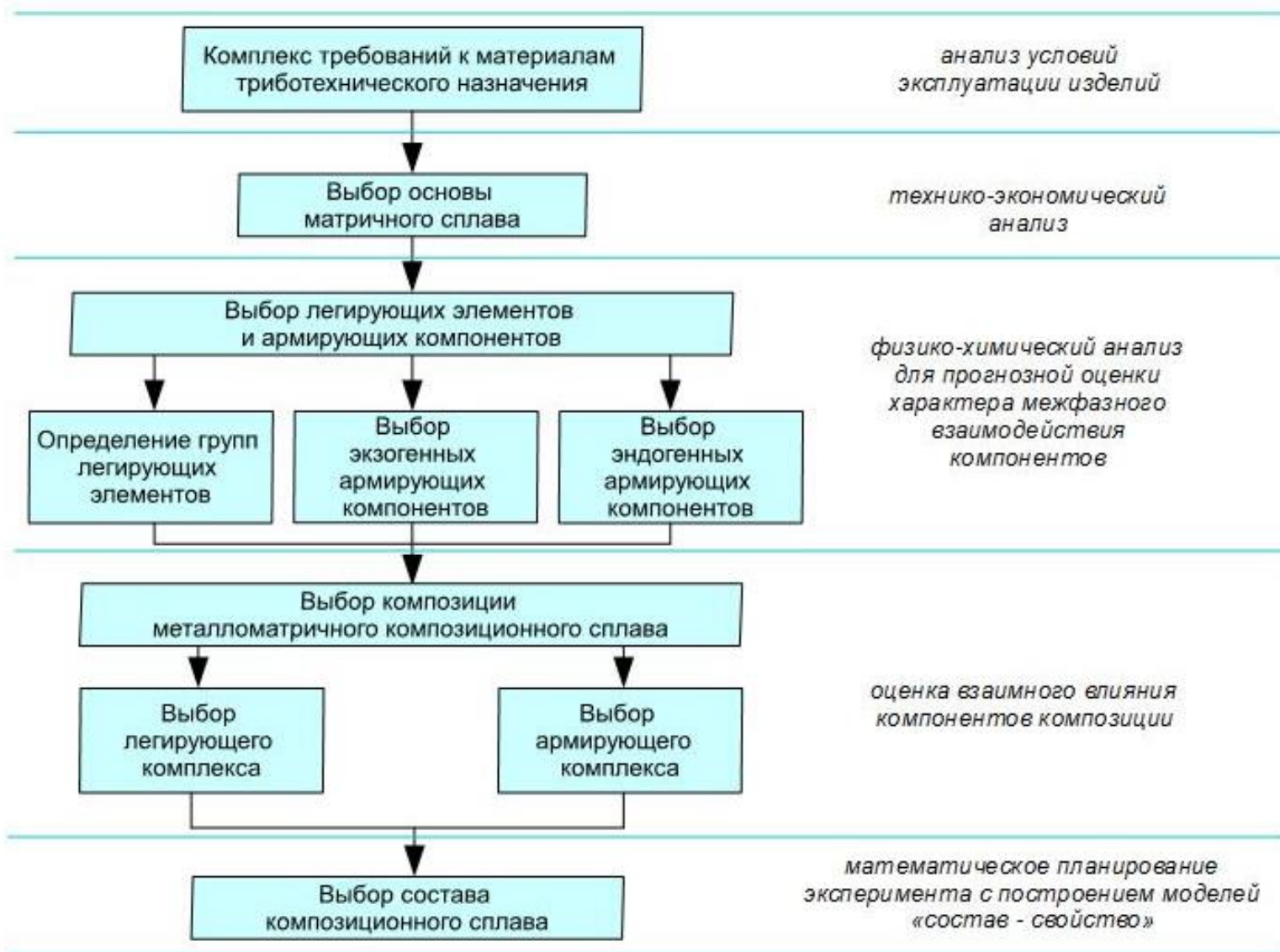
Классификация металлов по характеру взаимодействия с SiC

Тип	Схема взаимодействия	Металл
1	Отсутствие взаимодействия	Au, Ag, Sn, Pb, Ge
2	$Me + SiC \rightarrow Me_xSi_y + C$	Ni, Fe, Cu, Co
3	$Me + SiC \rightarrow Si + Me_xC_y$	Al , V, Nb
4	$Me + SiC \rightarrow Me_xSi_y + Me_xC_y$	Zr, Hf, Cr, Ta, W, Ti, Mo

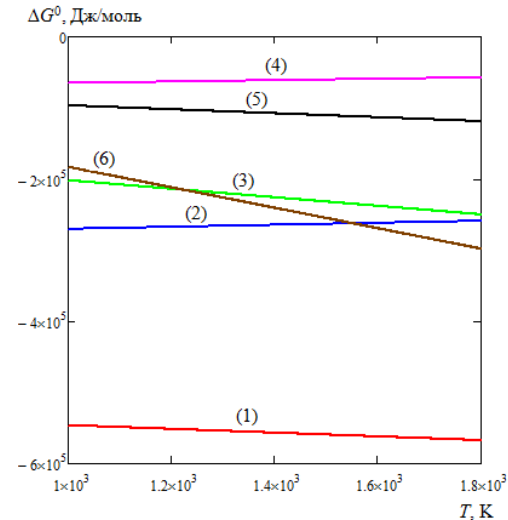
* G.W. Liu, 2010; S.J. Li, 2004; B.H. Rabin, 1991



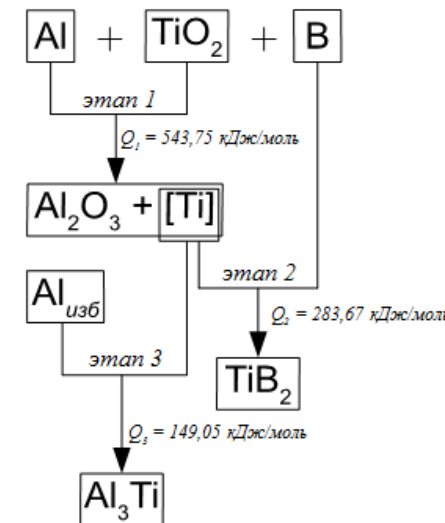
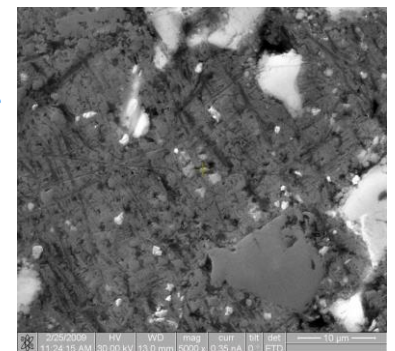
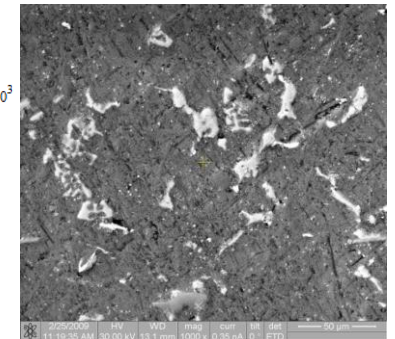
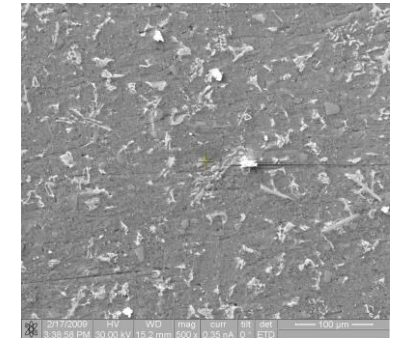
* X. Cong et al., 2014

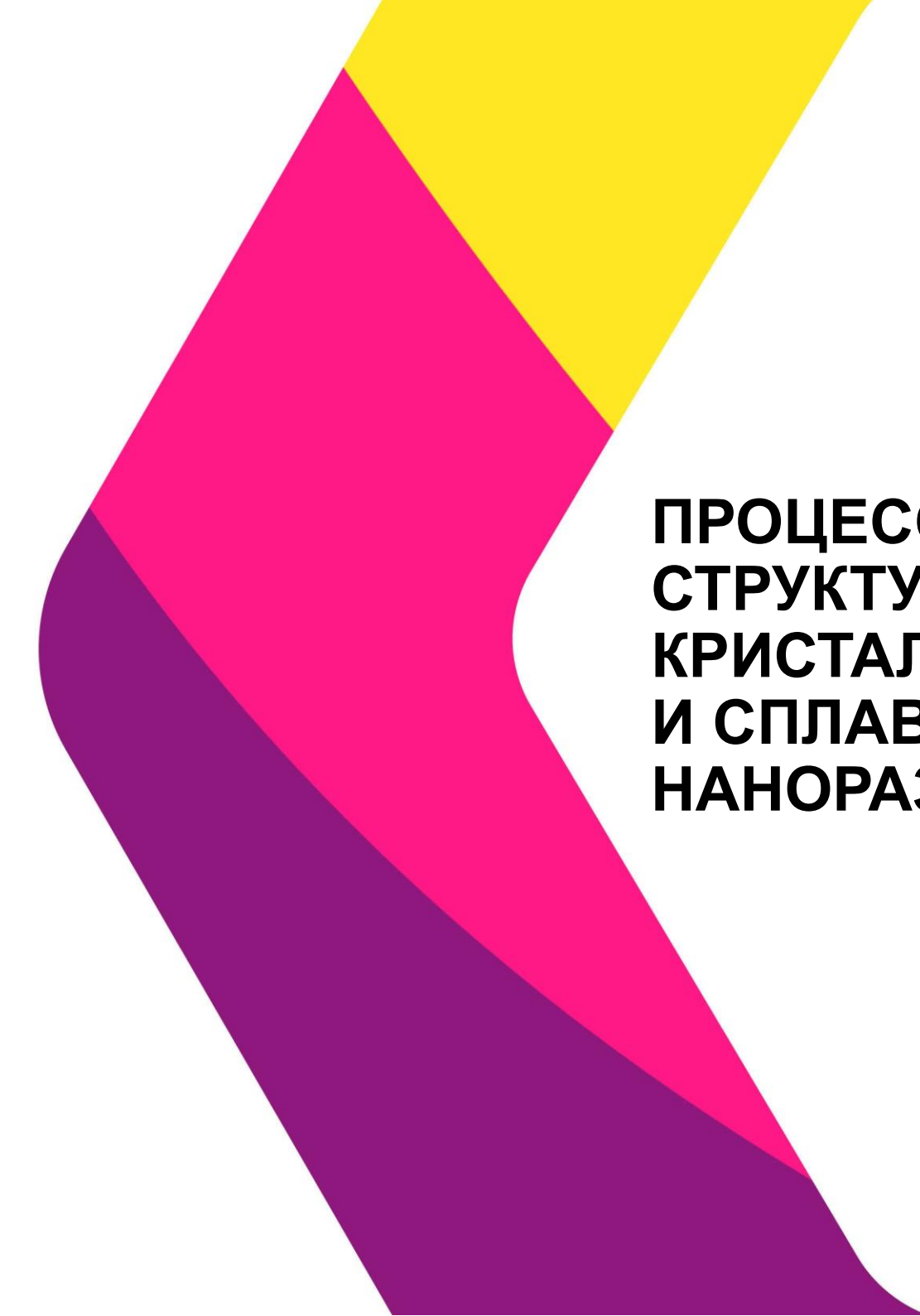


№ п/п	Реакция	ΔG^0_T , Дж/моль	lg K
1	$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	$-520071,2 - 26,409 \cdot T$	$113676,77/T + 5,772$
2	$\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$	$-284679,36 + 14,122 \cdot T$	$62224,997/T - 3,0868$
3	$\text{Ti} + 3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3$	$-142256 - 60,003 \cdot T$	$31094,208/T + 13,115$
4	$\text{Ti} + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl}$	$-75312 + 9,7608 \cdot T$	$16461,639/T - 2,134$
5	$\text{Al} + 2\text{B} \rightarrow \text{AlB}_2$	$-69119,68 - 27,869 \cdot T$	$15108,127/T + 6,092$
6	$3\text{TiO}_2 + 4\text{B} \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Ti}$	$269031,2 - 29,103 \cdot T$	$-58804,63/T + 6,361$
7	$4\text{Al} + 3\text{SiC} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Si}$	$-39748 - 143,725 \cdot T$	$8688,087/T + 31,415$
8	$\text{Ti} + \text{SiC} \rightarrow \text{TiC} + \text{Si}$	$-138490,4 + 2,802 \cdot T$	$30271,126/T - 0,613$
9	$\text{Ti} + 2\text{SiC} \rightarrow \text{TiSi}_2 + 2\text{C}$	$-31380 + 53,209 \cdot T$	$6859,016/T - 11,630$
10	$4\text{B} + \text{SiC} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + \text{Si}$	$10041,6 + 5,729 \cdot T$	$-2194,885/T - 1,252$
11	$\text{TiO}_2 + \text{SiC} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{TiC}$	$-74475,2 - 8,1609 \cdot T$	$16278,732/T + 1,784$
12	$\text{Ti} + 2\text{Si} \rightarrow \text{TiSi}_2$	$-135143,2 + 66,793 \cdot T$	$29539,497/T - 14,599$



Система Al-TiO₂-B-Ti-SiC





**ПРОЦЕССЫ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ
И СПЛАВОВ В ПРИСУТСТВИИ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ**

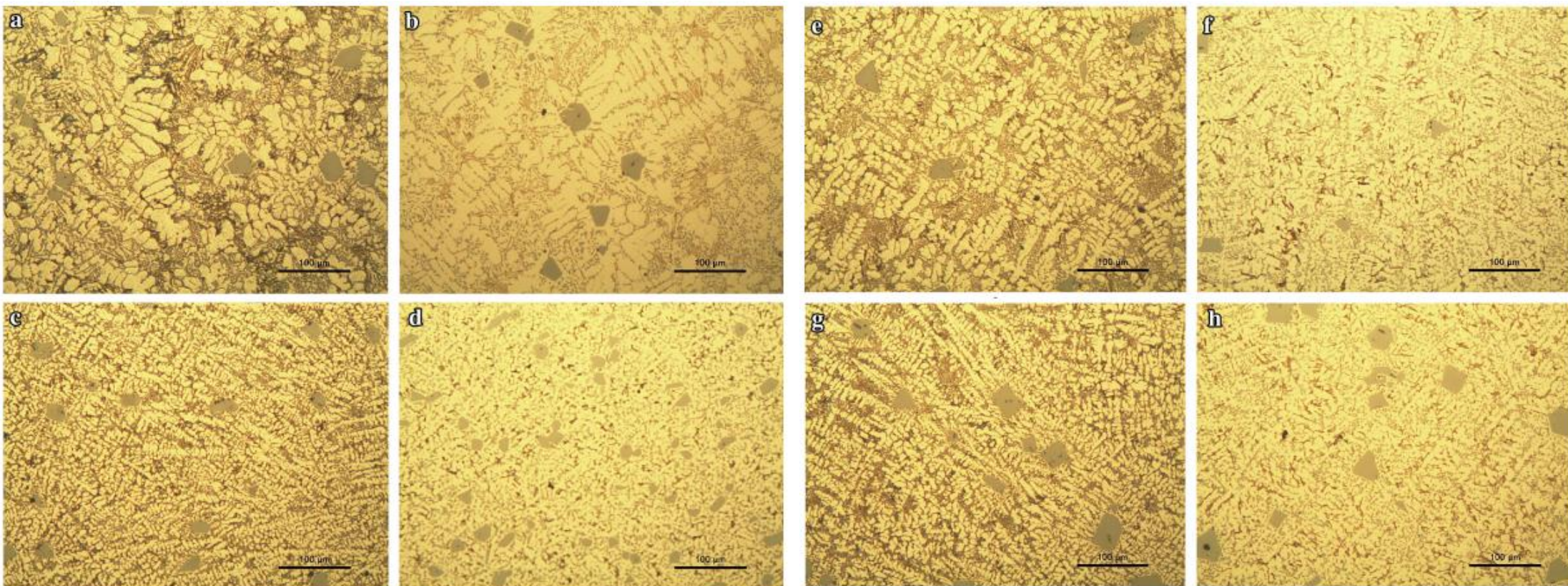


Figure 6. Microstructure of AlSi12Cu2MgNi alloy: (a, c, e, g) in as-cast stay and (b, d, f, h) after heat treatment. (a, b) Samples without NP; (c, d) samples with 0.1 % ND + Ag; (e, f) samples with 0.1 % SiC + Cu; and (g, h) samples with 0.1 % SiC + Cu + 0.03 % AlN + Al.

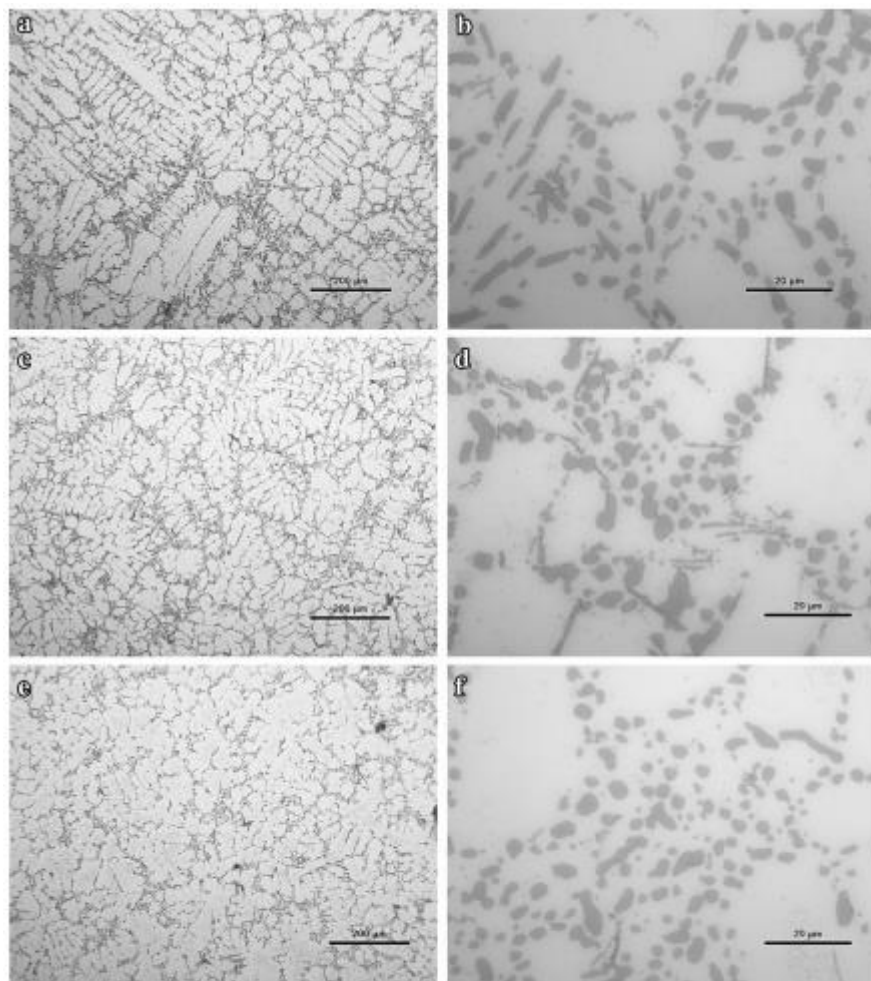


Figure 4. Microstructures of castings type "Boat" of AlSi7Mg after HT: (a, b) casting 1 without NP; (c, d) casting 2 refined with 0.05 % AlN + Al + Cu; (e, f) casting 3 refined with 0.1 % SiC + Cu; (a, c, e) general view of the microstructure; and (b, d, f) eutectic.

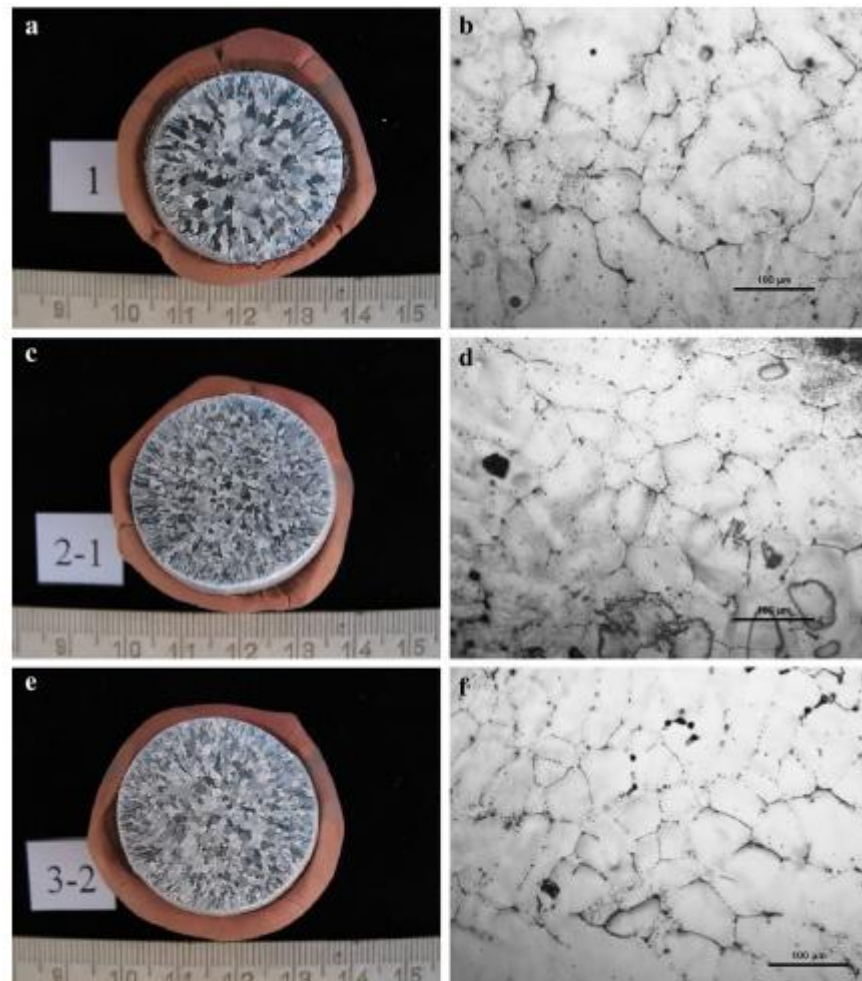


Figure 8. Macro- and microstructures of AlZn4 castings designed for protectors: (a) casting 1 without NP; (b) casting 2.1 refined with 0.05 % AlN + Al (USD); and (c) casting 3.2 refined with 0.1 % ND + Ag.

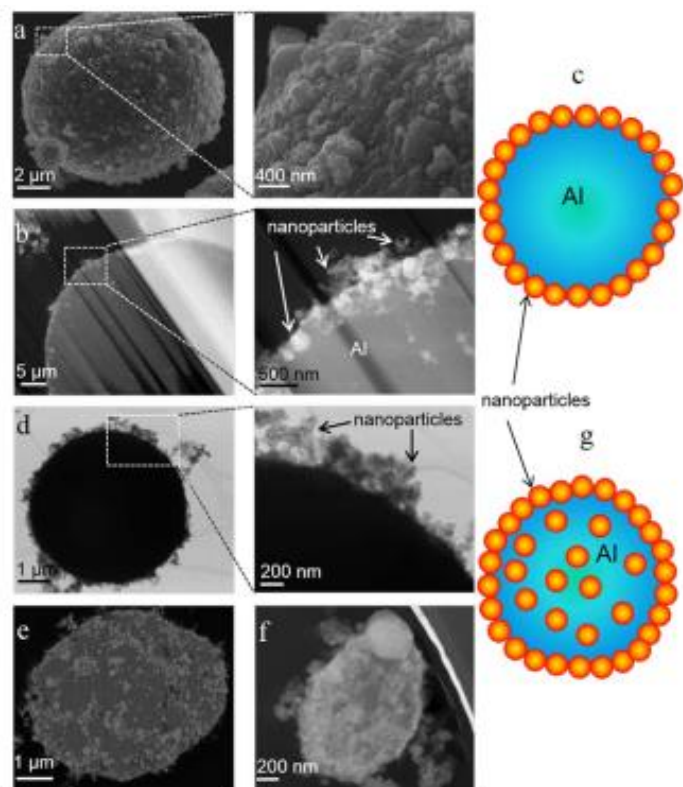


Figure 1 | Nanocomposite superstructures produced with $x < 1$: (a) Representative SEM images of samples with $x = 0.05$: the nanoparticles coated Al particle; (b) S/TEM images of the cross section of nanocomposite superstructures with $x = 0.05$. Most of the nanoparticles were on the surface and only a few inside the Al matrix; (c) Schematic of a Al-core/nanoparticle-shell superstructure; (d) TEM images of samples with $x = 0.25$: nanoparticles covered Al surface; (e) SEM image of the cross sections of samples with $x = 0.25$: nanoparticles covered Al sphere surface and distributed inside; (f) a S/TEM image of the cross-section of samples with $x = 1$: similar structure as $x=0.25$, but higher concentration of nanoparticles inside the matrix; (g) schematic of a nanocomposite-core/nanoparticle-shell superstructure.

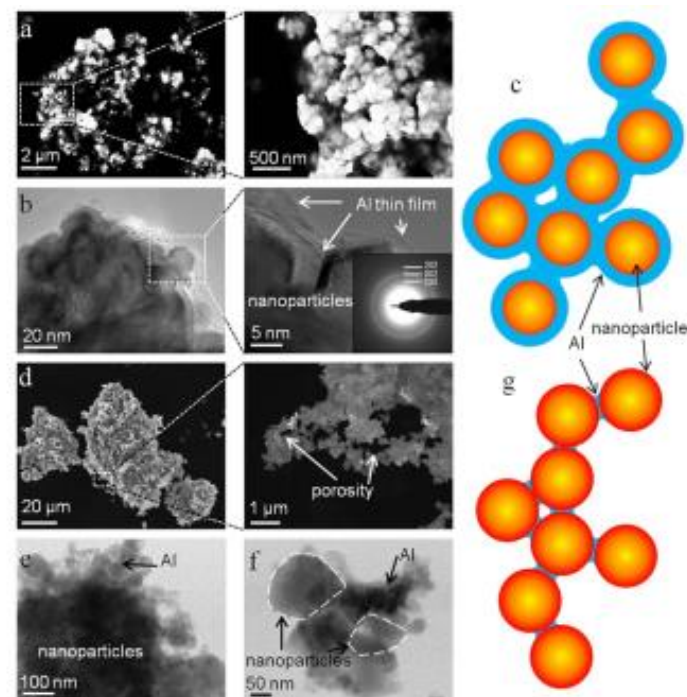
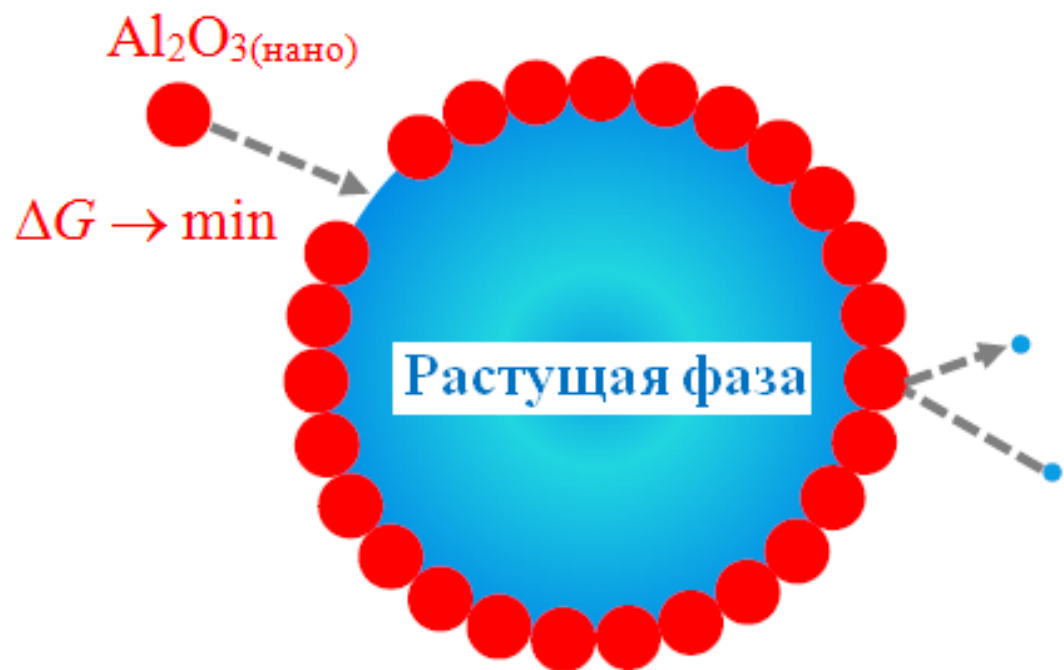
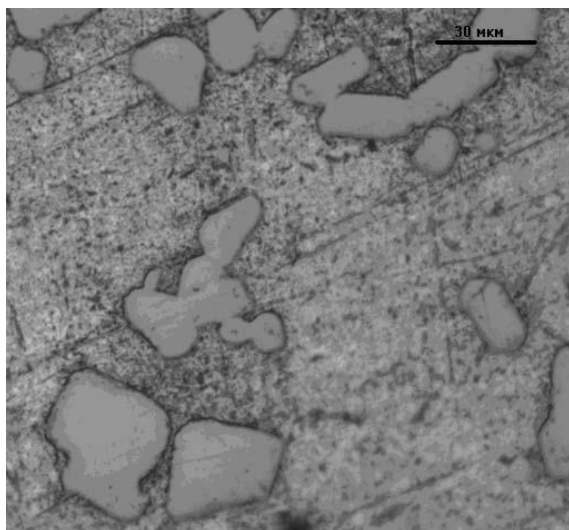


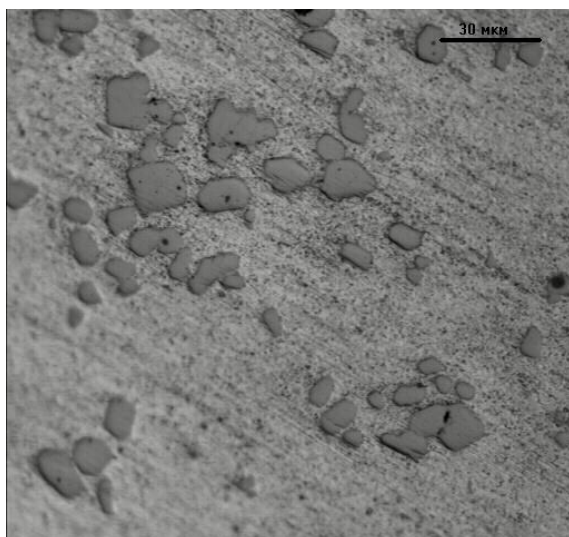
Figure 2 | Nanocomposites superstructures when $x > 1$: (a) SEM images of networks of a metal-linked core/shell nanostructure with $x = 1.5$; (b) TEM images of networks of a metal-linked core/shell nanostructure with $x = 1.5$, nanoparticles are covered and linked by Al thin film (Diffraction pattern of thin film was identified as AlOOH since Al thin film was exposed to the air. And AlOOH is parallel to (010) plane, only reflections from h0l planes were recognized.); (c) schematic of networks of metal-linked core/shell nanostructures; (d) SEM images of networks of metal-linked nanoparticles with $x = 10$; (e) and (f) TEM images of the Al meniscus between nanoparticles for $x = 20$ sample (nanoparticle outline marked by dash line in f, EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) of powders in f are in Figure S5 in the Supplementary Information); (g) schematic of networks of metal-linked nanoparticles.



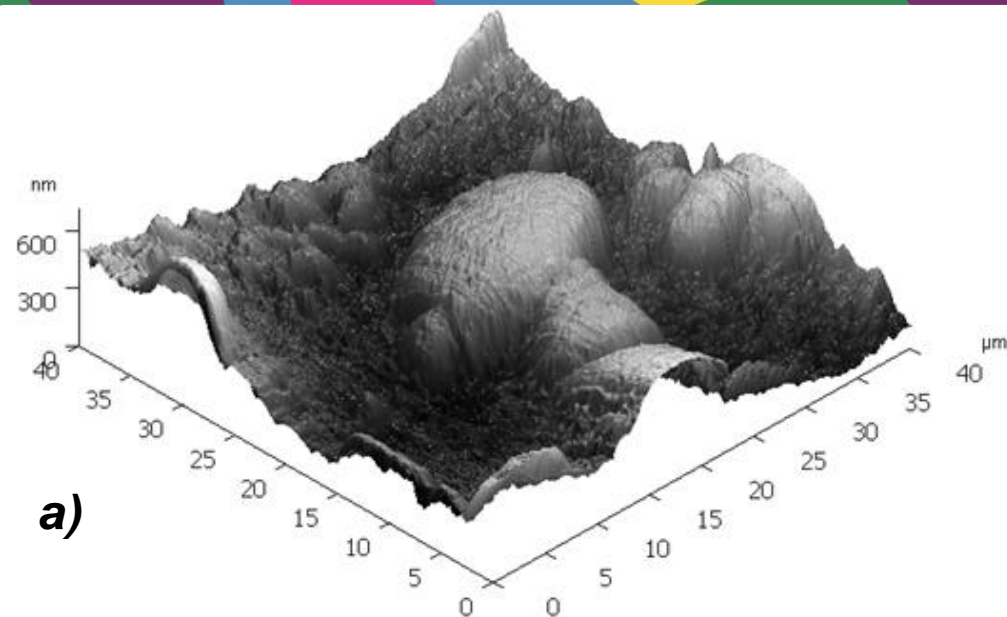
Влияние экзогенных алюмооксидных наночастиц на структуру алюмоматричных композитов системы Al-Ti



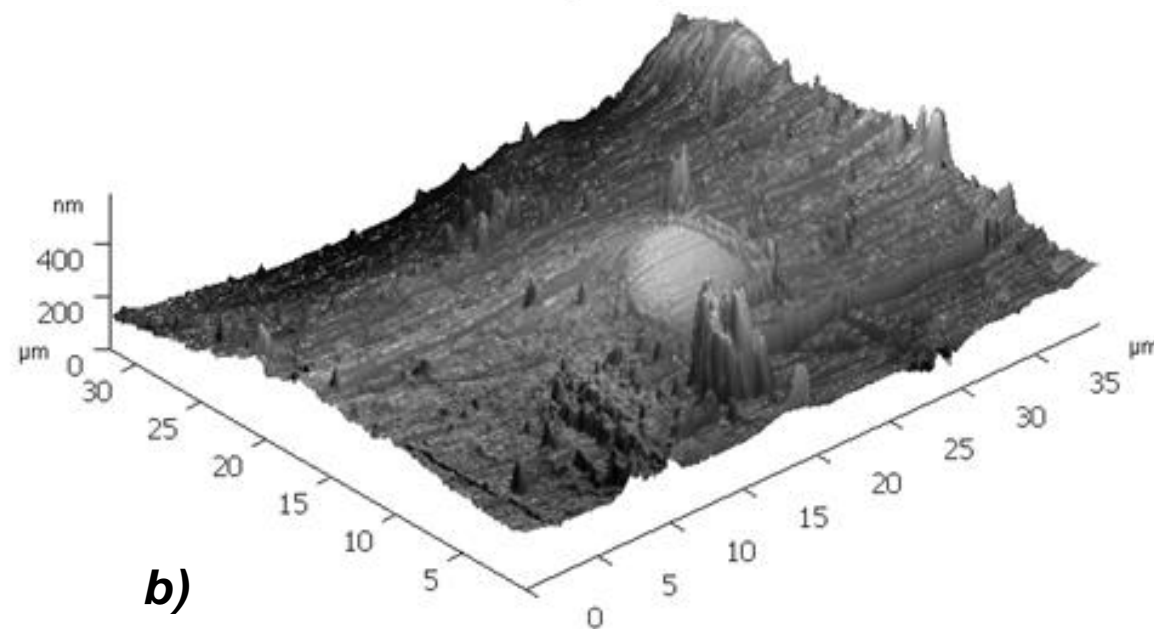
a) A99 + 3%Ti



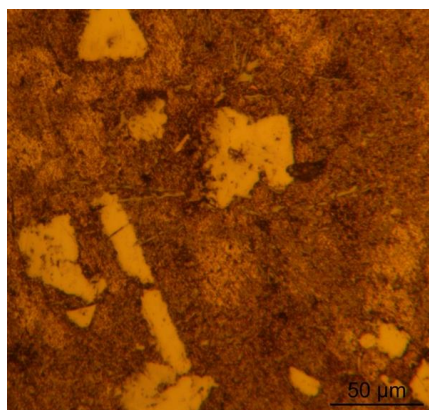
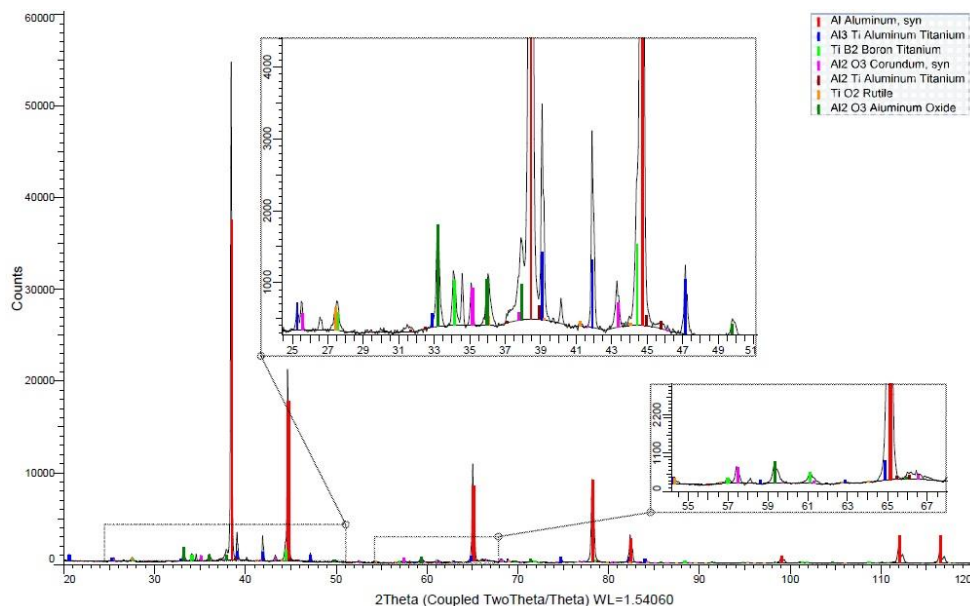
b) A99 + 3% Ti + 0,1% Al₂O₃ (15 nm)



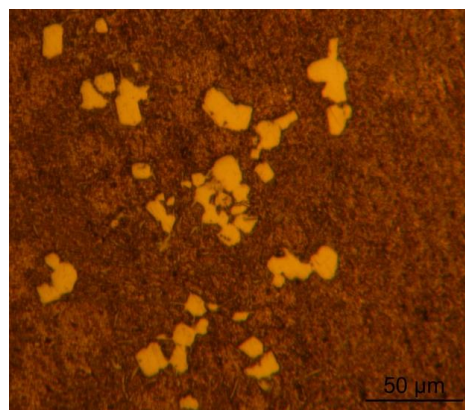
a)



b)



Al-5Ti-1B



Al-5Ti-1B-0.25Al₂O₃

Phase	Space group	Lattice parameters		
		Type	<i>a</i> , nm	<i>c</i> , nm
Al-5Ti-1B (initial system)				
α -Al	Fm-3m	cub.	0,4049	-
Al ₃ Ti	I4/mmm	tetr.	0,3854	0,8584
TiB ₂	P6/mmm	hex.	0,3030	0,3229
Al-5Ti-1B-0.25Al₂O₃(nano)				
α -Al	Fm-3m	cub.	0,4049	-
Al ₃ Ti	I4/mmm	tetr.	0,3854	0,8584
TiB ₂	P6/mmm	hex.	0,3030	0,3229
α -Al ₂ O ₃	R-3c	rhomb.	0,4759	1,2993
H-Al ₂ O ₃	P63/mmc	hex.	0,3112	0,4988
TiO ₂	P42/mnm	tetr.	0,4594	0,2958



**ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ
ЛИТЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ**

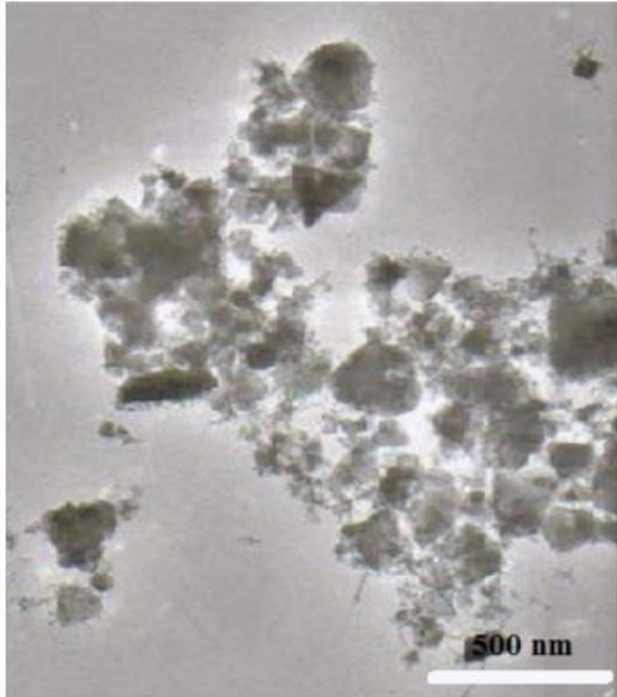


Fig. 1. TEM image of SiC nanoparticles used in the experiments.

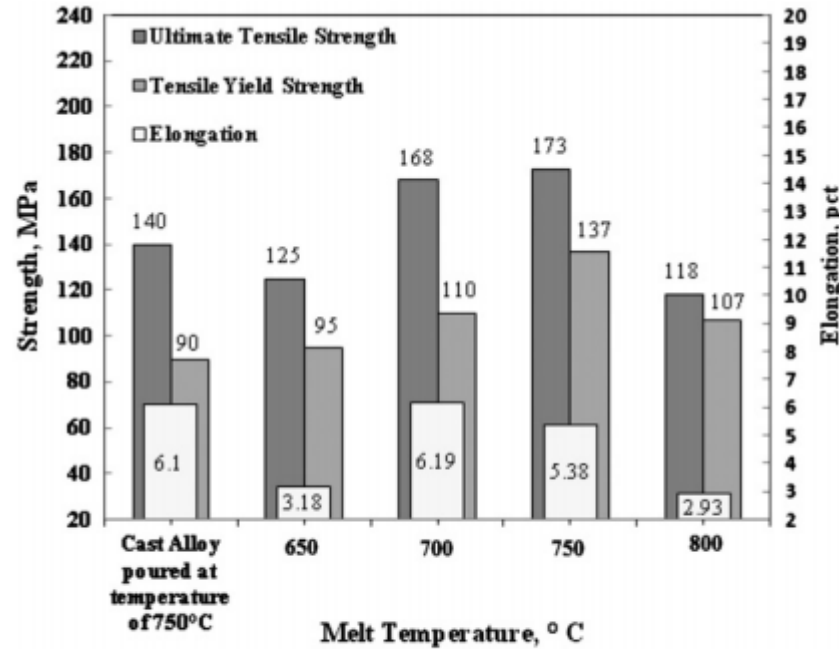


Fig. 3. Effect of stirring temperature on tensile properties of cast nanocomposites (these nanocomposites fabricated at stirring rate of 700 rpm and usage of master powder type A).

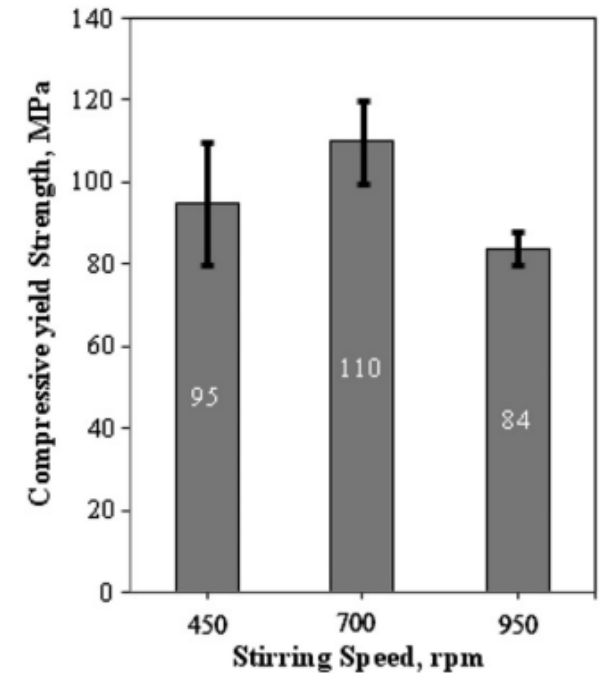
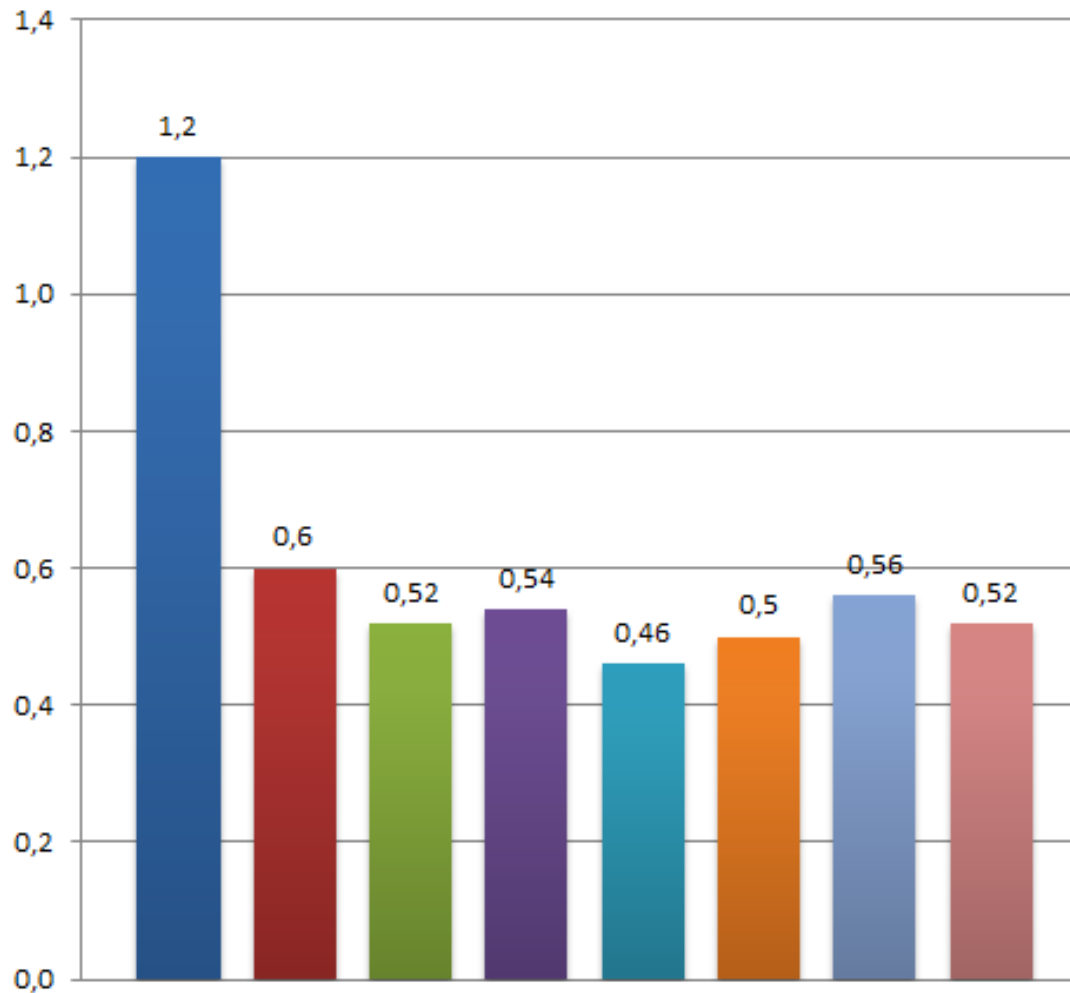


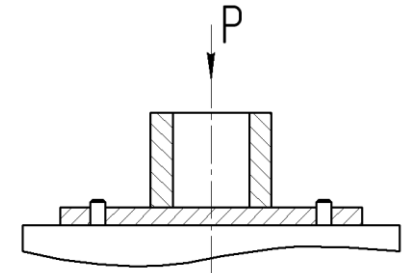
Fig. 4. Effect of stirring rate on the compressive yield strength of cast nanocomposites (these nanocomposites fabricated at stirring temperature of 750 °C and usage of master powder type A).

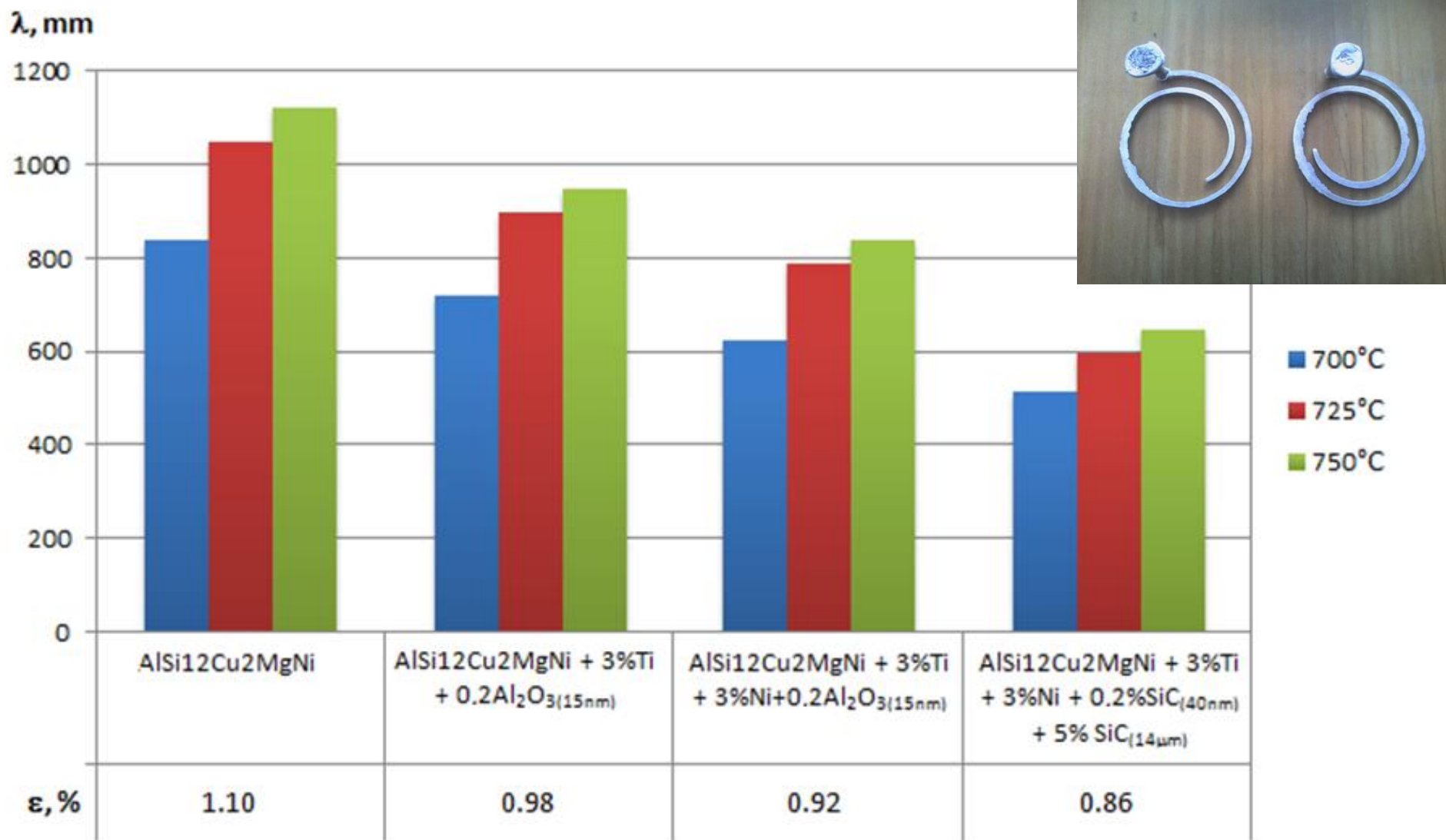
Material	Average size	Composition (wt%)						
		Al	Si or SiC	Mg	Fe	Cu	W	Na
SiC nanoparticles	25–50 nm	< 0.03	> 98.6	< 0.03	< 0.1	< 0.4	< 0.2	< 0.03
A356 alloy	Ingot	Balance	7.02	0.396	0.182	< 0.15	-	-
Al powder	45 μm	Balance	7.02	0.396	0.182	< 0.15	-	-

friction
coefficient, f



- AlSi12Cu2MgNi
- AlSi12Cu2MgNi + 3% Ti
- AlSi12Cu2MgNi + 3% Ti + 0.2% Al₂O₃ (15 nm)
- AlSi12Cu2MgNi + 3% Ti + 5% SiC (14 μm)
- AlSi12Cu2MgNi + 3% Ti + 3% Ni + 0.2% Al₂O₃ (15 nm)
- AlSi12Cu2MgNi + 3% Ti + 3% Ni + 5% SiC (14 μm)
- AlSi12Cu2MgNi + 3% Ti + 0.2% SiC (40 nm) + 5% SiC (14 μm)
- AlSi12Cu2MgNi + 3% Ti + 3% Ni + 0.2% SiC (40 nm) + 5% SiC (14 μm)





Source: Panfilov A.A., Prusov E.S., Kechin V.A. Cast Aluminum Matrix Nanocomposites for Functional Applications: Synthesis, Structure and Properties / Nano-, Bio, Information and Cognitive Technologies, Erevan, Armenia, 2015

$$ELF = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(\vec{r})}{D_h(\vec{r})}\right)^2} \quad (1)$$

$$D(\vec{r}) = \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}} \nabla_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}=\vec{r}'} - \frac{1}{8} \frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} \quad (2)$$

$$D_h(\vec{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n(\vec{r})^{5/3} \quad (3)$$

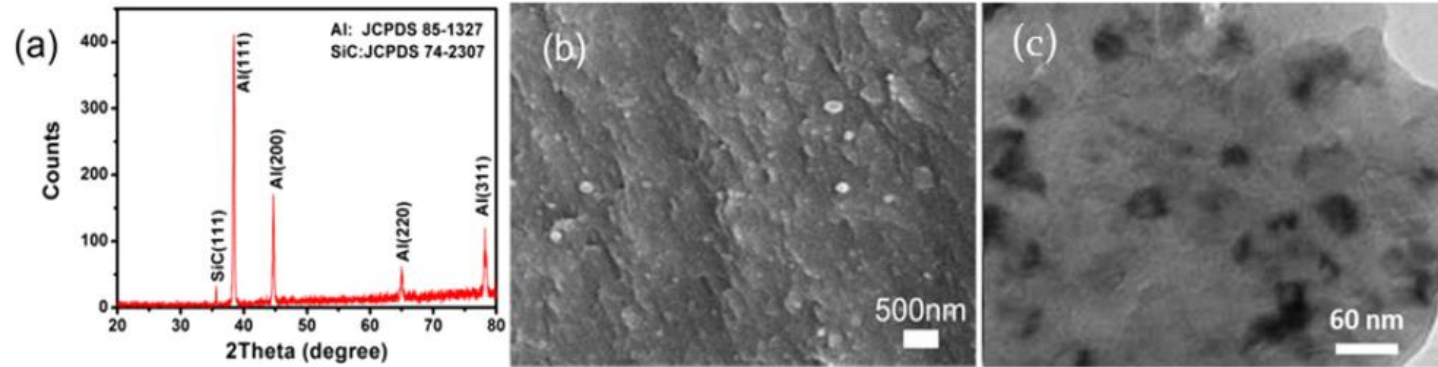


Figure 1. (a) XRD pattern, (b) SEM image, and (c) TEM image of Al-3%SiC nanocomposite.

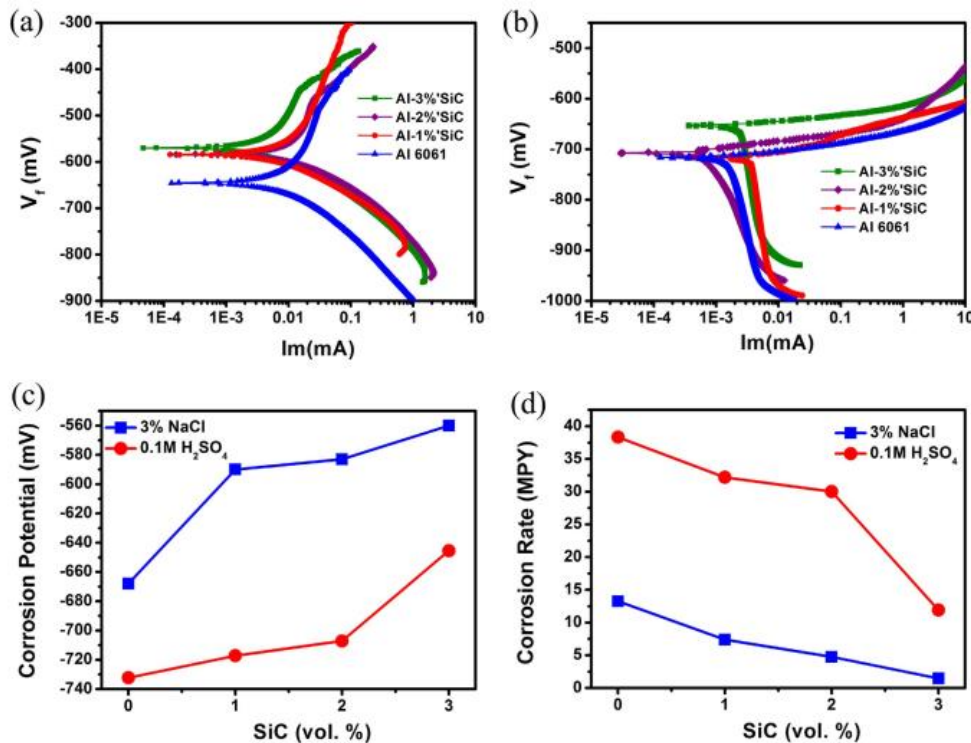


Figure 2. Polarization curves of Al-SiC nanocomposites in (a) 3%NaCl and (b) 0.1M H₂SO₄; (c) Corrosion potential versus the volume fraction of SiC nanoparticles in two corrosive solutions, respectively, and (d) Corrosion rate versus the volume fraction of SiC nanoparticles in the two corrosive solutions, respectively.

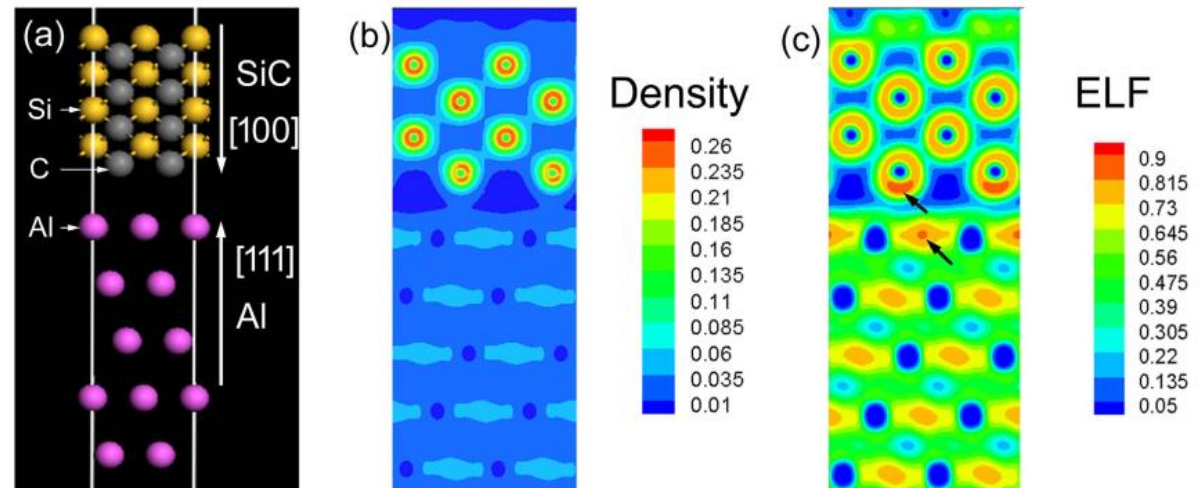
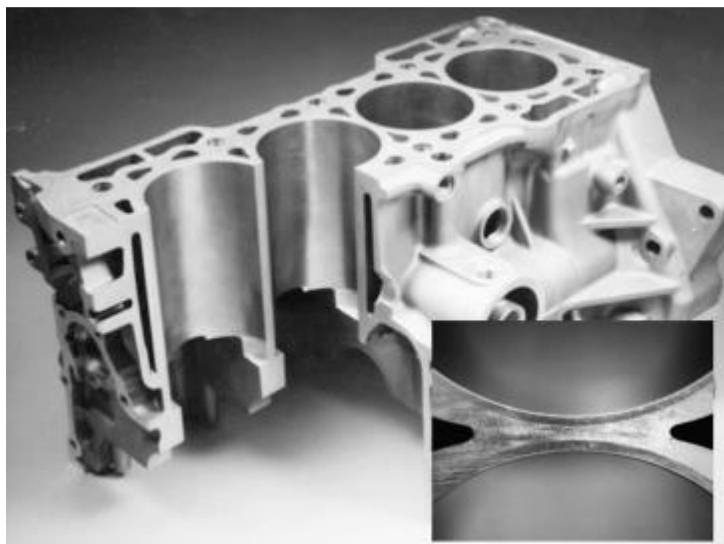


Figure 4. The atomic configuration at the Al-SiC interface (the grey atom is C, the yellow atom is Si, and the purple atom is Al), (b) the distribution of valence electron density, (c) ELF of valence electrons. As pointed by arrows, valence electrons in the interfacial region show higher localization, compared to those apart away from the interface.

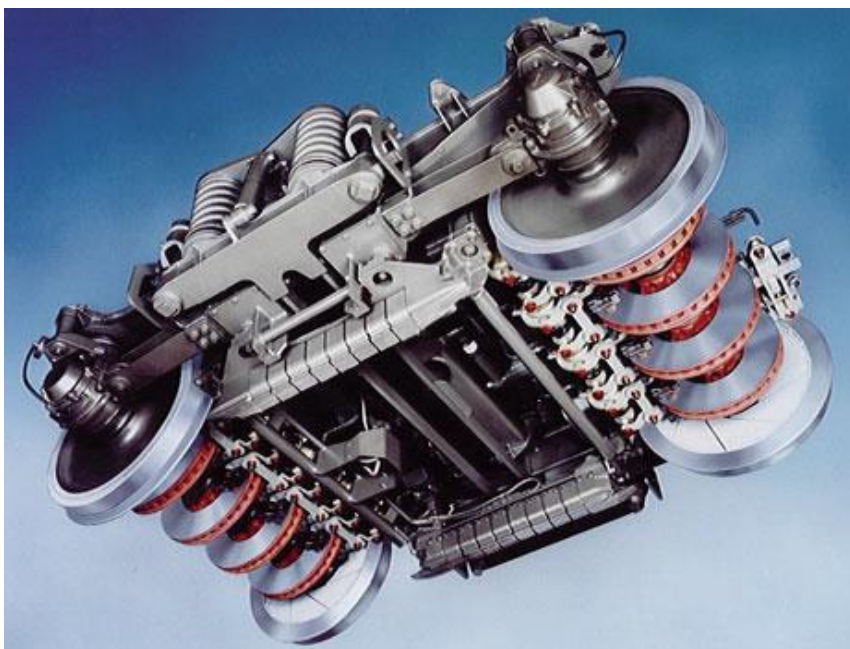


**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ
АЛЮМОМАТРИЧНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ
В ПРОМЫШЛЕННОСТИ**



- ▶ металлокомпозиционные поршни (Toyota, 1983);
- ▶ шатуны (Ferrari, 1995);
- ▶ гильзы цилиндров (Honda, 1990; Toyota, 2000; Lotus, 2005);
- ▶ безгильзовые блоки цилиндров (Porsche, 1996);
- ▶ тормозные диски и барабаны (VW Lupo, Audi A2)





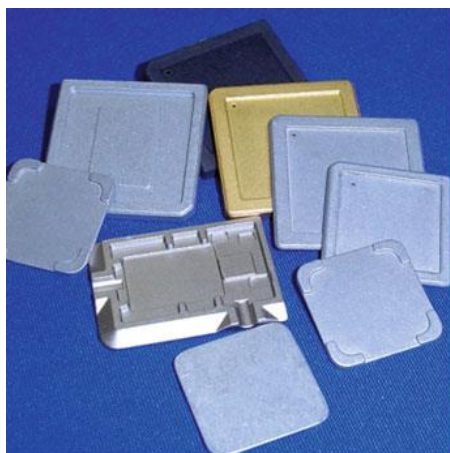
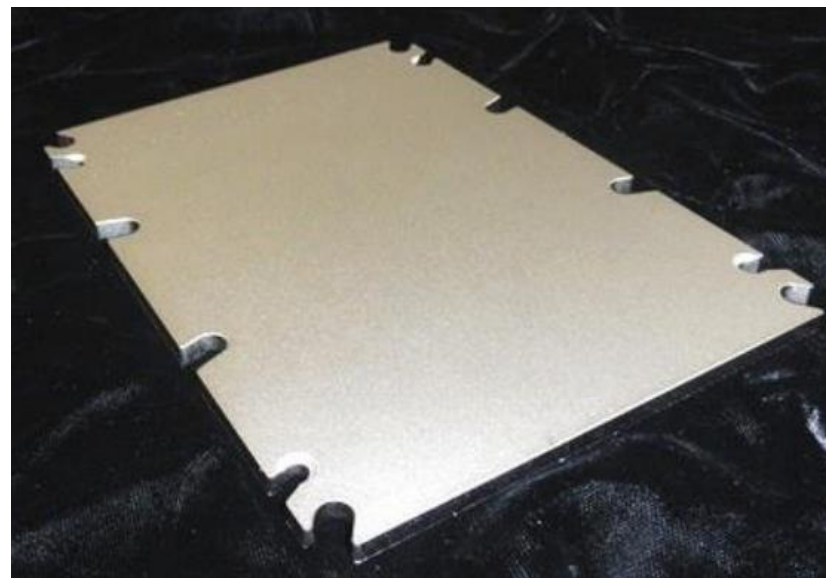
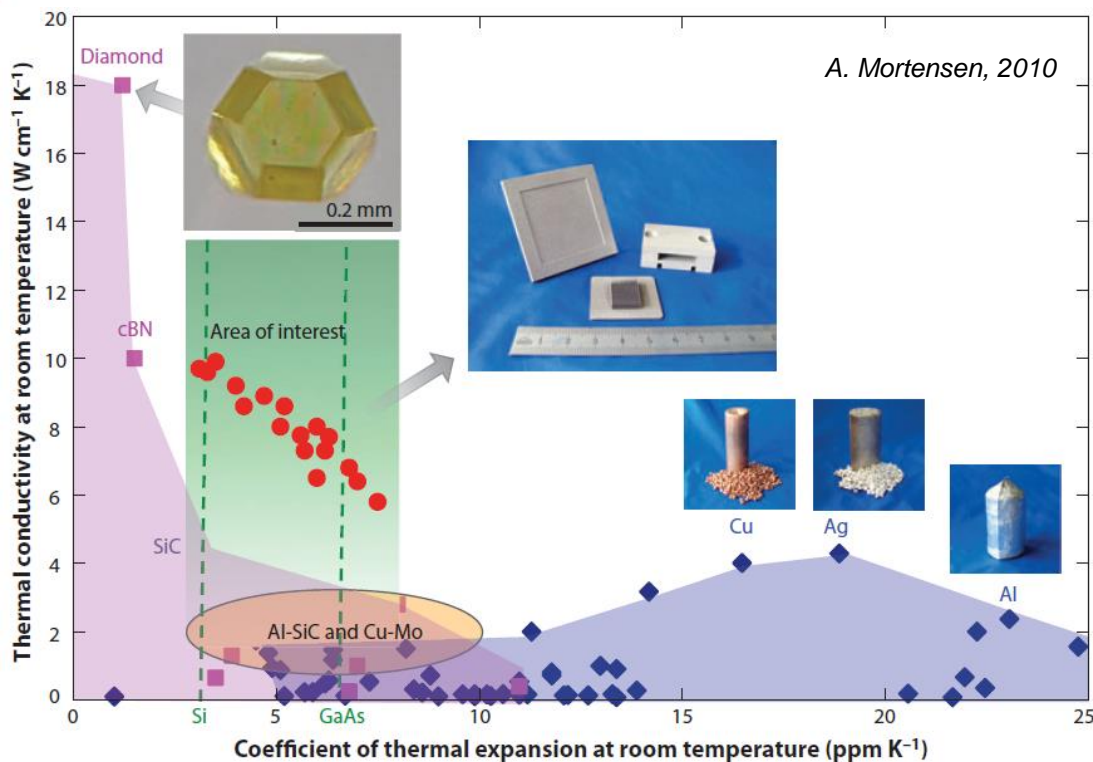
ICE - brake discs

material: MMC - A359/SiC/20p

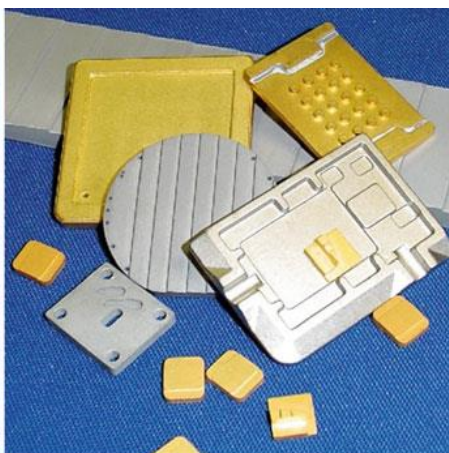
weight of disc: 74 kg (-38% vs cast iron)

total weight saving: 10 tons (192 discs)

successfully tested: over 1 Mio km



microprocessor



optoelectronic





Patent US 8550145 B2 (08.10.2013)

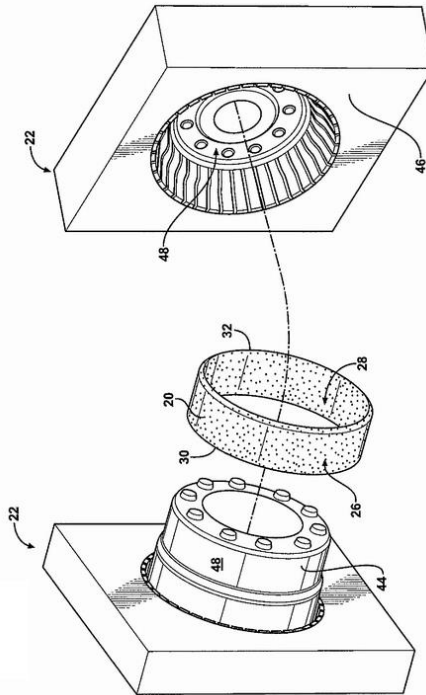


15 x 4 Cast Iron:
71 lbs.

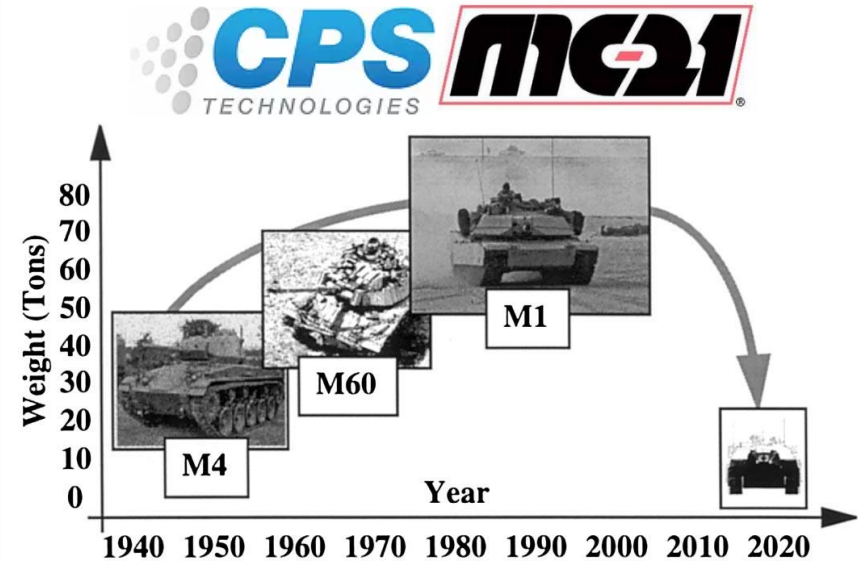


15 x 4 Al/MMC:
38.5 lbs.

**Влитая
композитная
вставка**



CENTURY, INC





Дополнительная профессиональная образовательная программа профессиональной переподготовки в области разработки, производства и применения литых алюмоматричных нанокompозитов функционального назначения

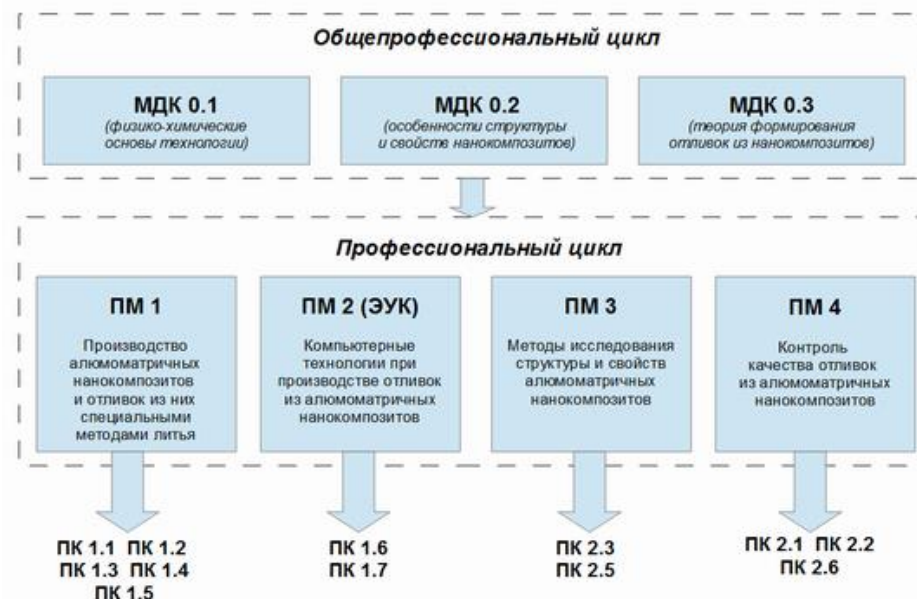


РОСНАНО
ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ

Цель программы: подготовка слушателей к осуществлению трудовых функций в области литых алюмоматричных нанокompозитов функционального назначения на основе изучения новейших мировых достижений в сфере материаловедения наноструктурированных композиционных материалов и освоения на практике технологических и аналитических решений, непосредственно связанных с текущими производственными задачами.

Целевая аудитория: разработчики технологических процессов получения алюмоматричных нанокompозитов жидкофазными методами и производства отливок из них специальными способами литья, включая разработчиков технологической документации по данному профилю; специалисты по контролю качества отливок из алюмоматричных нанокompозитов, изучению структуры, определению механических и эксплуатационных свойств.

Отдельные профессиональные модули программы могут быть использованы для автономного применения в рамках краткосрочного повышения квалификации специалистов.






eНано

ЭЛЕКТРОННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
ДЛЯ НАНОИНДУСТРИИ

БЛАГОДАРИЮ ЗА ВНИМАНИЕ!

-  117036, г. Москва, проспект
60-летия Октября, 10А,
-  Тел.: +7 495 988 53 88
-  E-mail: info@edunano.ru
-  www.edunano.ru