

ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Валиев Р.З.

***Лаборатория механики объемных (массивных) наноматериалов,
Санкт-Петербургский государственный университет***

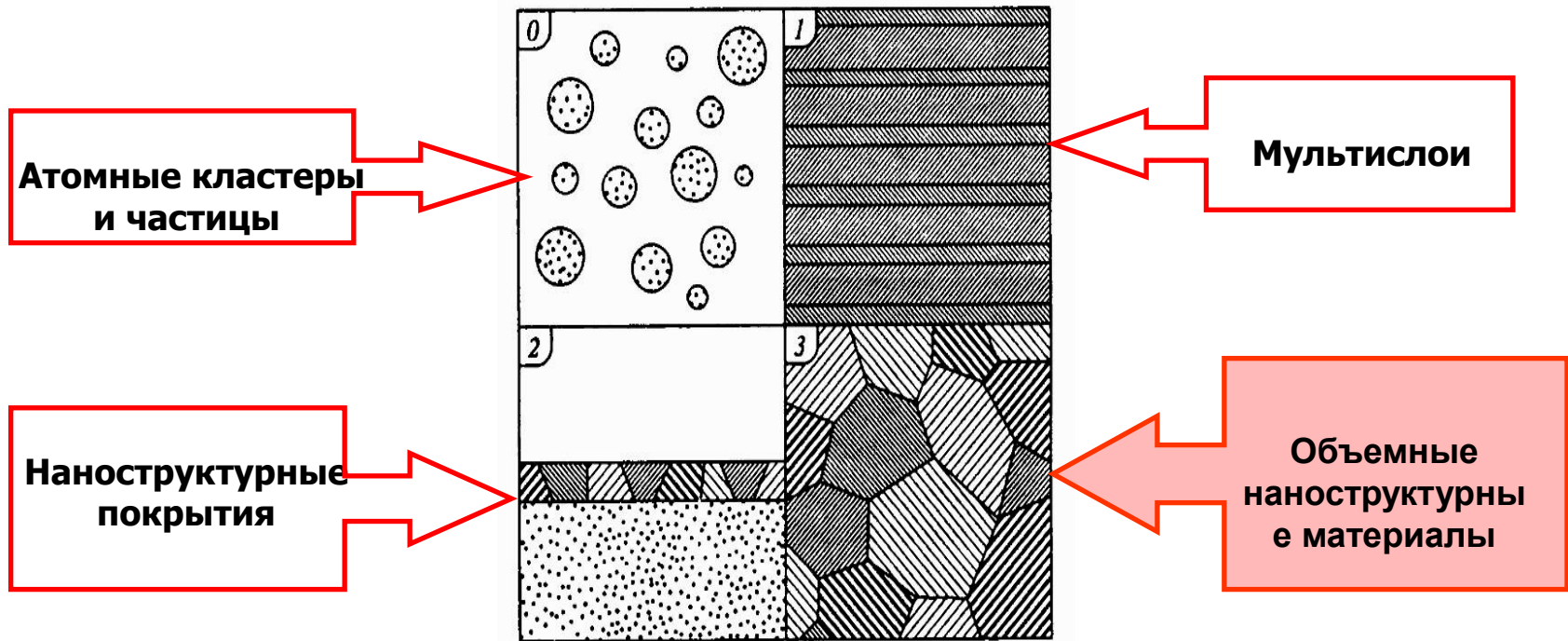
***Институт физики перспективных материалов,
Уфимский государственный авиационный технический университет***

RZValiev@mail.rb.ru

Содержание:

- **Введение**
- **Наноструктуры в металлах и сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации (ИПД)**
- **Механохимия в сплавах при ИПД**
- **Многофункциональные свойства наноматериалов**
- **Инновационный потенциал объемных наноматериалов в технике и медицине**

Основные виды наноструктурных материалов



Существующие подходы к получению объемных наноструктурных материалов

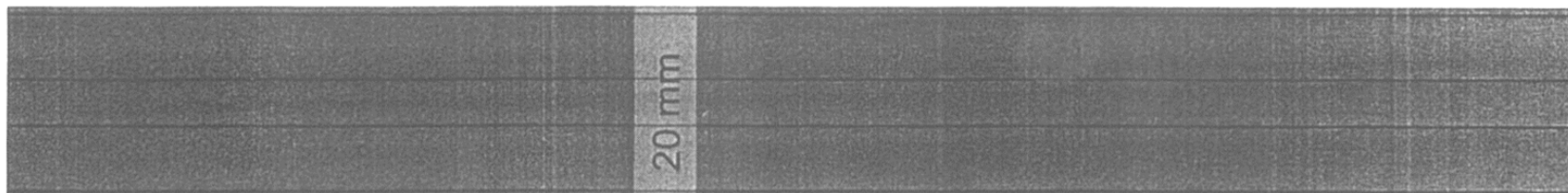
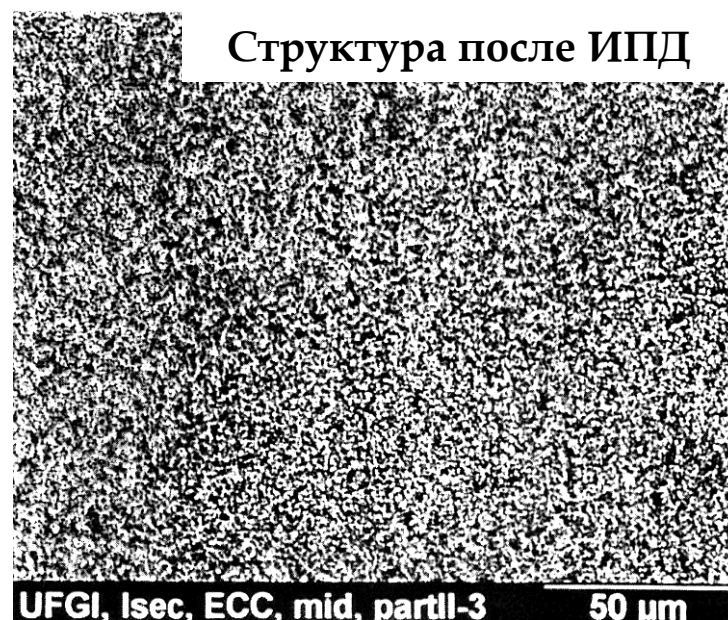
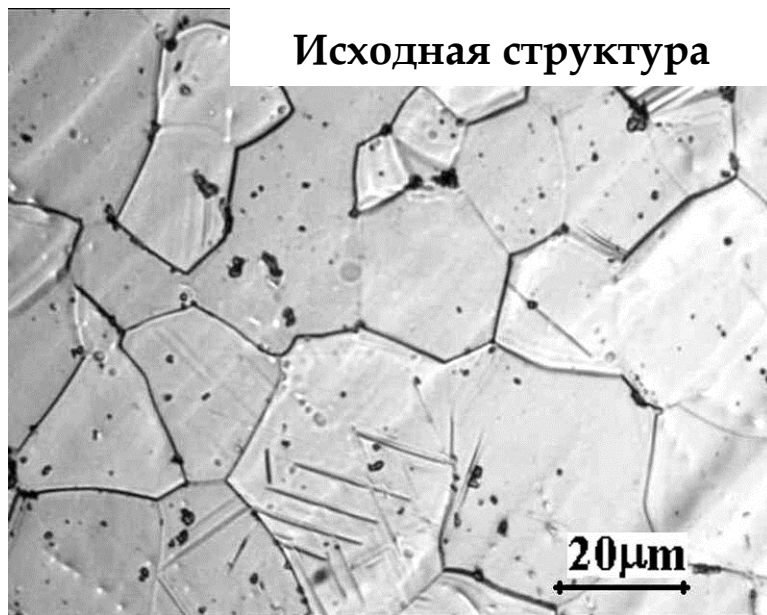
1. Bottom-up: консолидация атомов или кластеров

- Конденсация в инертном газе (Gleiter, 1984, Морохов и др., 87)
- Электроосаждение (Erb и др., 1989)
- Компактирование нанопорошков (Koch, 1990, Ermakov, 93)

2. Top-down: измельчение микроструктуры

- Взрывное нагружение
- Интенсивная пластическая деформация - ИПД (Валиев и др., 1991, 1993)

Первые работы по получению объемных наноматериалов, используя методы ИПД

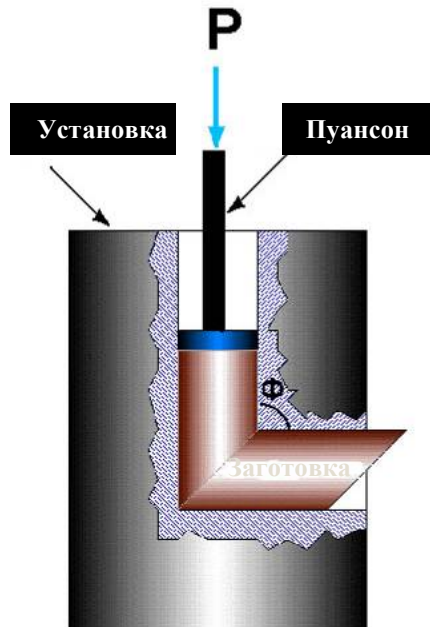


Уфа, 1991-1993

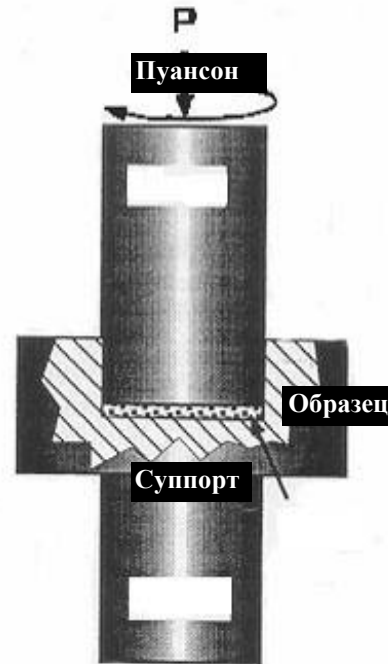
R.Z. Valiev, N.K. Tsenev, N.A. Krasilnikov, Mater. Sci. Eng., 1991

R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, Mater. Sci. Eng., 1993

Первые работы по получению объемных наноматериалов, используя методы ИПД



а) Равноканально-угловое прессование



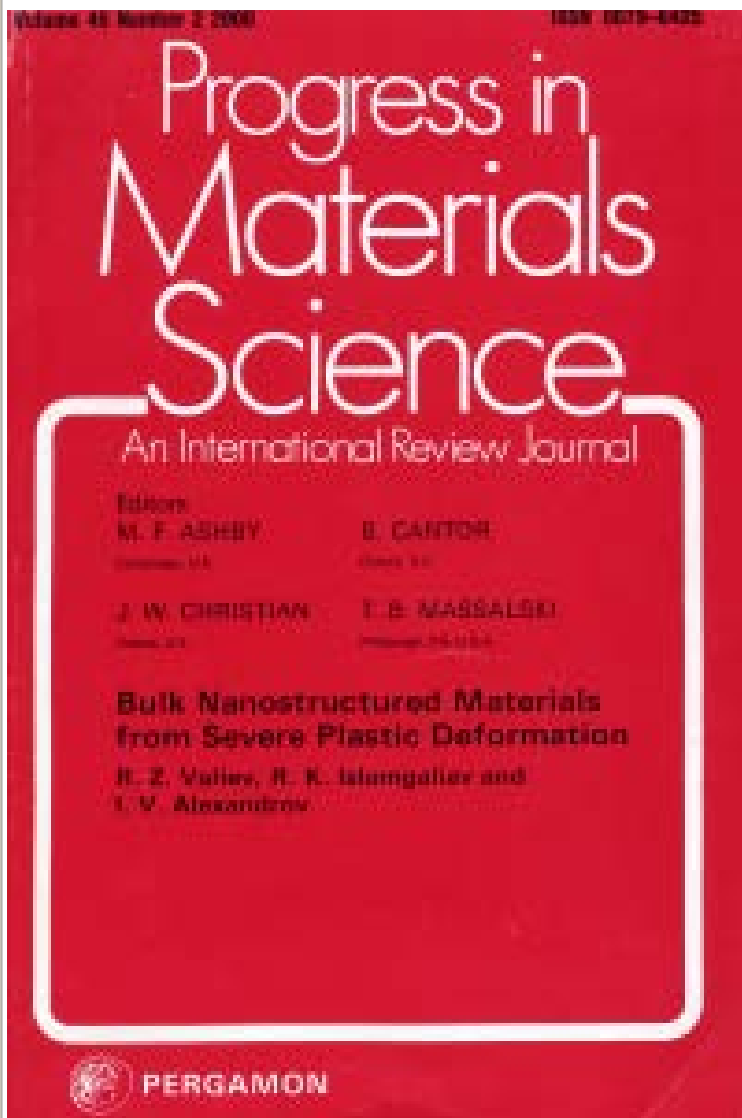
б) Схемы кручения под высоким давлением

Уфа, 1991-1993

Основные правила измельчения структур методами ИПД

Основные требования к маршрутам и режимам ИПД обработки и природе исследуемого материала:

1. $T_{\text{ипд}} \leq 0.4 T_{\text{плав.}}$
 $\rho > 10^{14} - 10^{15} \text{ м}^{-2}$
2. Накопленная деформация $\epsilon > 6-8$
Ультрамелкие зерна с высокоугловыми ГЗ
3. Гидростатическое давление $P > 1 \text{ ГПа}$
Повышенная деформационная способность
Затруднение аннигиляции дефектов кристаллической решетки
4. Турбулентность и немонотонность деформации металла
Равноосная УМЗ структура
5. Атомная структура материала – упорядочение сплавов и снижение энергии дефекта упаковки (ЭДУ)
Уменьшение размера зерна



PERGAMON

Progress in Materials Science 45 (2000) 103–189

Progress in
Materials
Science

Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation

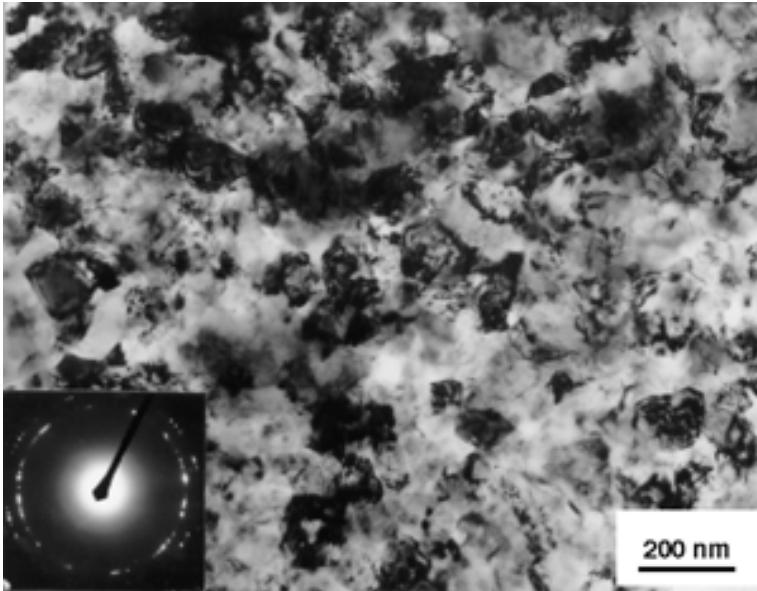
R.Z. Valiev*, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov

Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University, 12 K. Marx Street, 450000 Ufa, Russian Federation

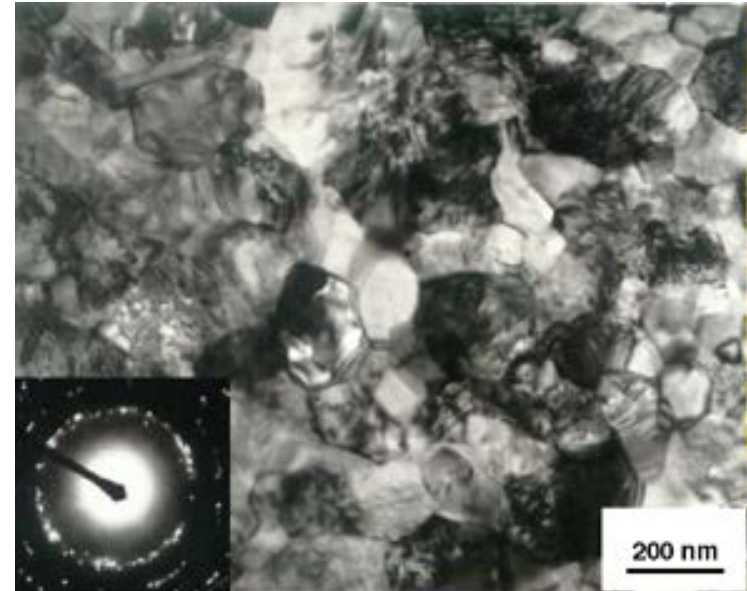
Received 4 January 1999; received in revised form 10 June 1999; accepted 25 August 1999

Согласно базе данных WoS
Количество ссылок на
июнь 2015 - 3635
1 место среди наиболее
цитируемых статей журнала Prog.
Mater. Sci.

Снимок ПЭМ (а) меди после РКУ прессования



a)



b)

a) (16 проходов),

(b) титана после интенсивной пластической деформации кручением (5 оборотов) и нагрева при 250 °С, 10 мин.

Доля высоко-угловых границ зерен – около 80%, в отличие от 30-40% после 2 РКУП проходов.

Оборудование

(атомная томография и
высокоразрешающая электронная
микроскопия)



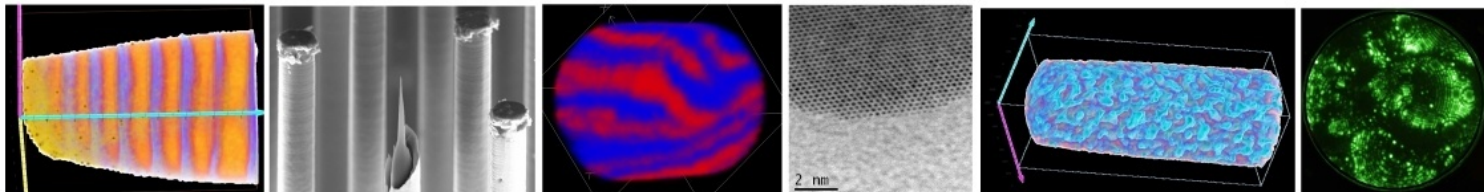
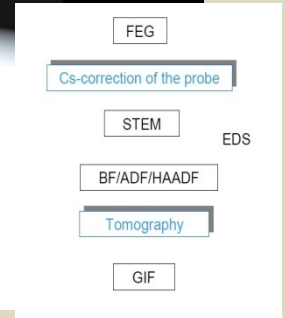
Атомная томография

X 4 for mat. Sci.

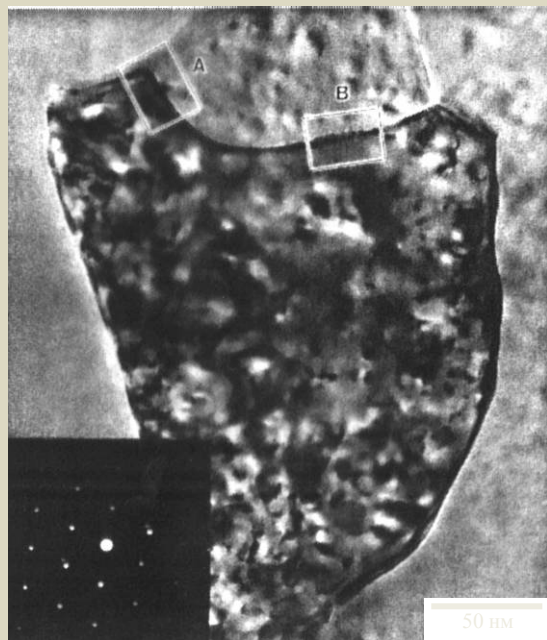
X 2 for instrum.



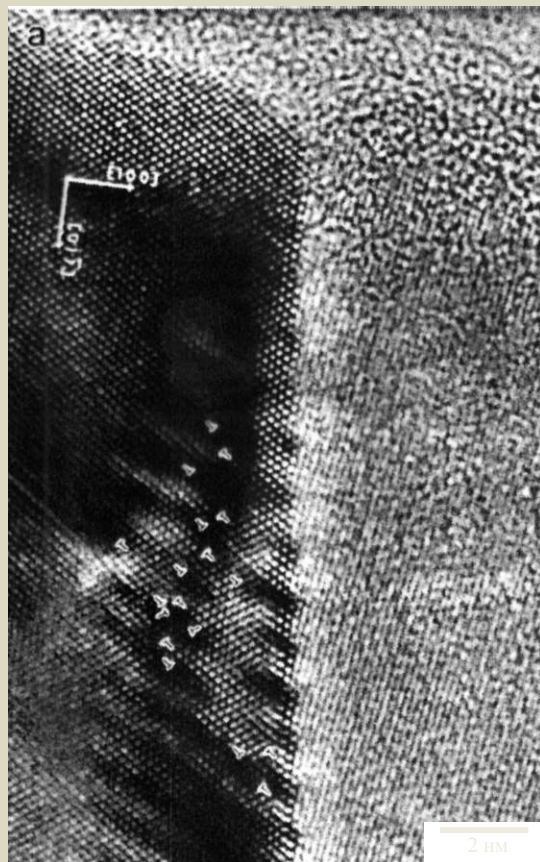
FIB-SEM dual beam (x 2)



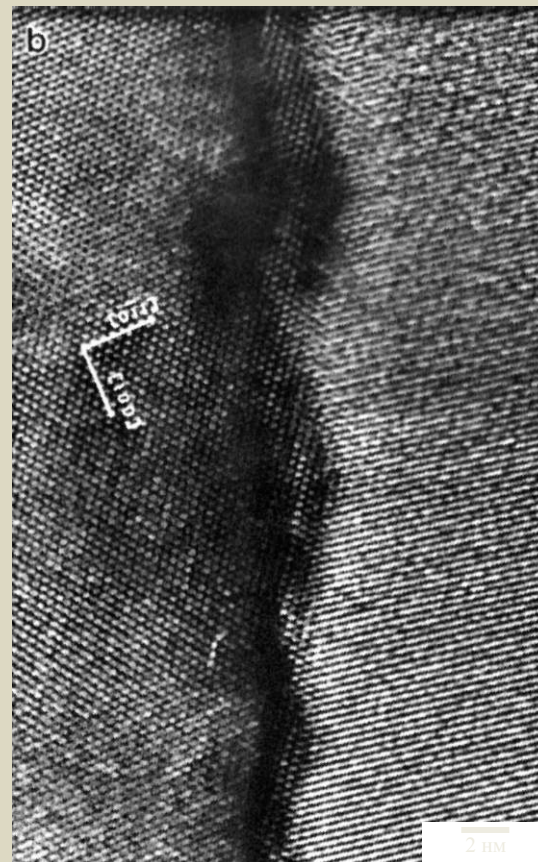
Наблюдения неравновесных границ зерен при помощи высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии



Al-3%Mg, $d=100$ нм

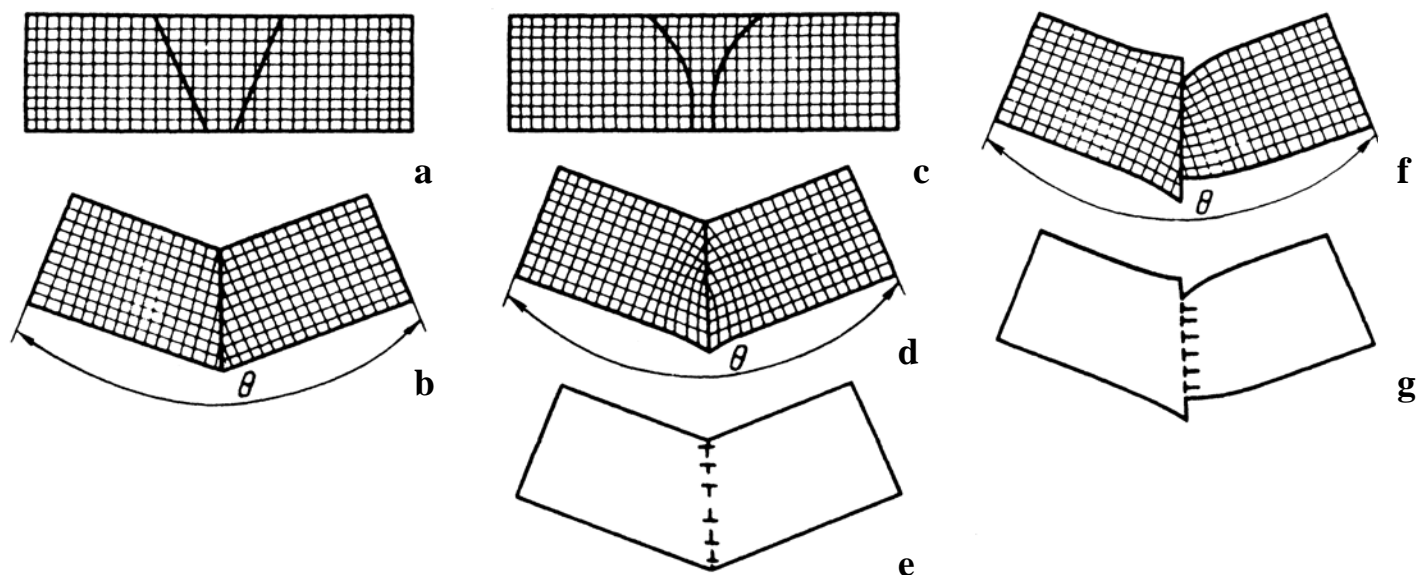


Участок А



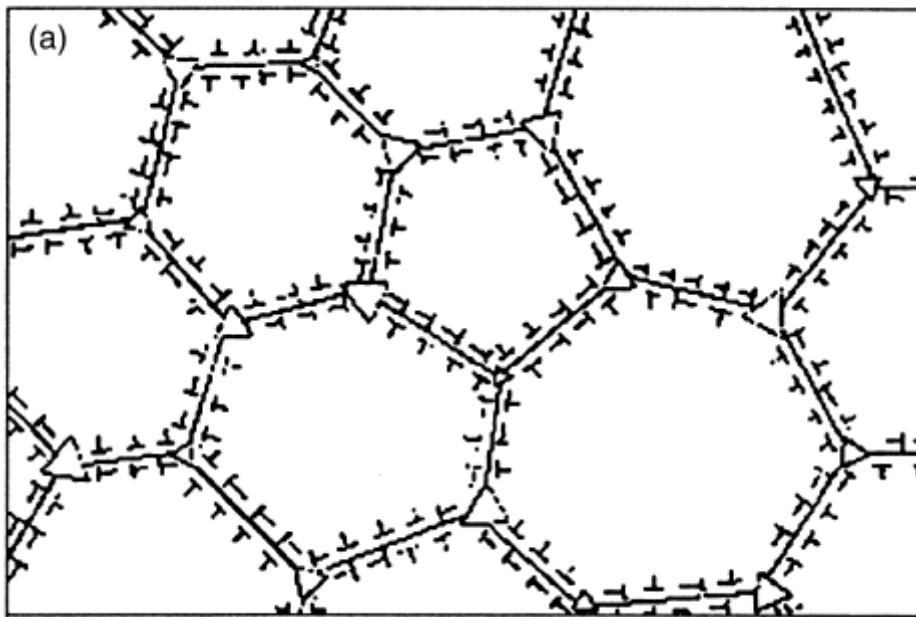
Участок В

О концепции неравновесных границ зерен

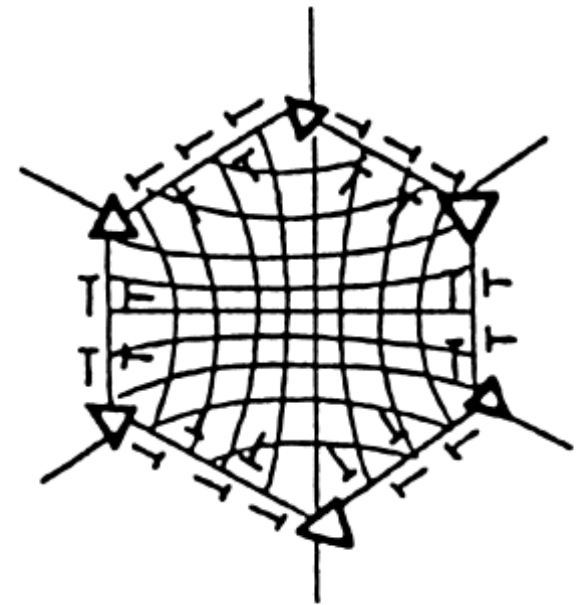


Инженерия границ зерен: a \rightarrow b – образование равновесной ГЗ (части кристалла соединены без напряжения); c \rightarrow d и a \rightarrow f – образование неравновесных ГЗ (деформация необходима для кристаллического соединения – изгиб и растяжение-сжатие соответственно); e, g – схемы ЗГ дислокаций, вызывающие упругое искривление как на рис. d, f

R.Z. Valiev et al, Progr. Mat. Sci., 2000



(b)

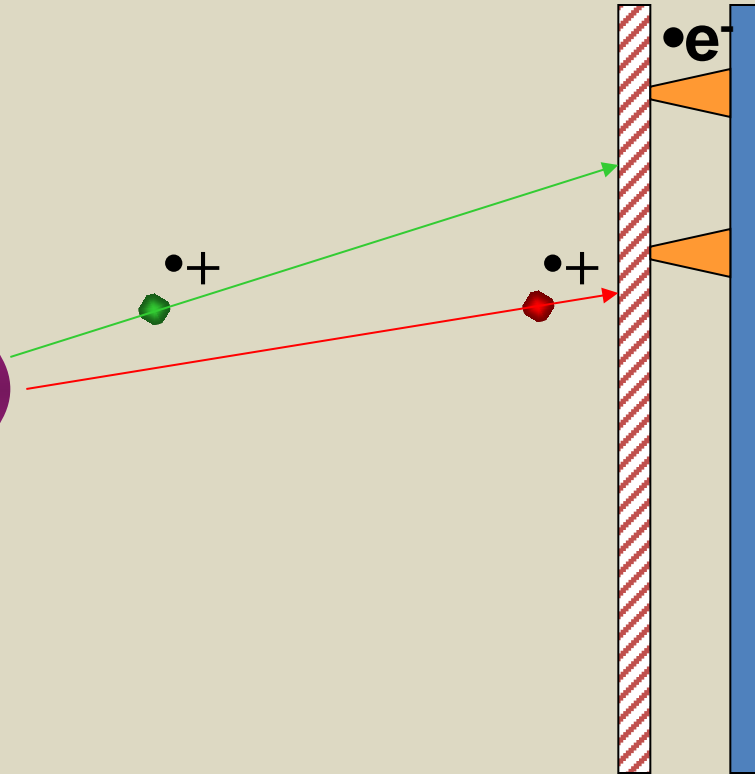
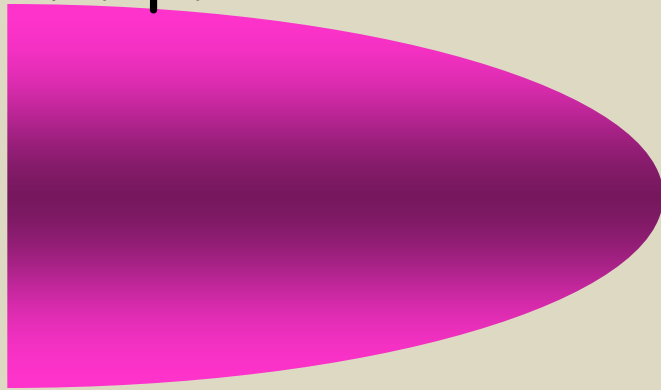


(a) Схематическое представление УМЗ металла с размером зерна около 100 нм. Треугольники разных размеров и ориентации обозначают дисклинации разных сил и знаков. (b) Схема наноструктурного псевдоаморфного кристалла, т.е. нанокристалла с 3Г дислокациями и сильно искаженной кристаллической решеткой.

R.Z. Valiev et al. PMS 45 (2000) 103.

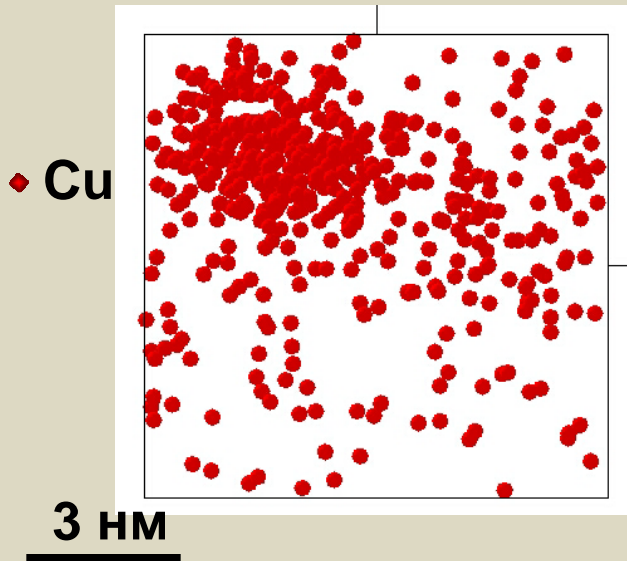
3D атомная томография

- $T < 100 \text{ K}$
- HV pulses



Детектор
положения

- A. Cerezo (1988)
- D. Blavette (1993)



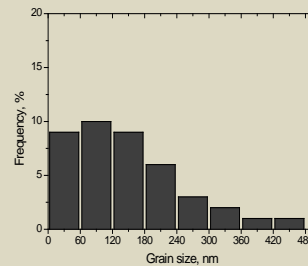
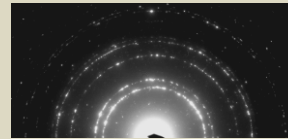
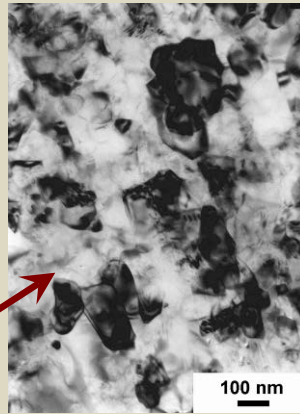
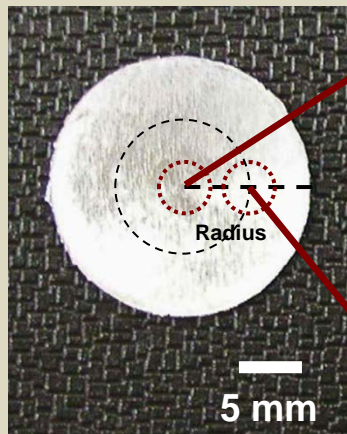
2D химическая карта
поверхности образца

Частицы меди в стали

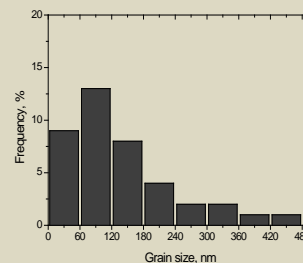
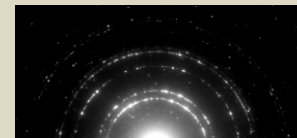
(показаны только атомы меди)

Сегрегации по границам зерен в сплаве 6061 Al (системы Al-Mg-Si) после ИПД обработки

ПЭМ анализ

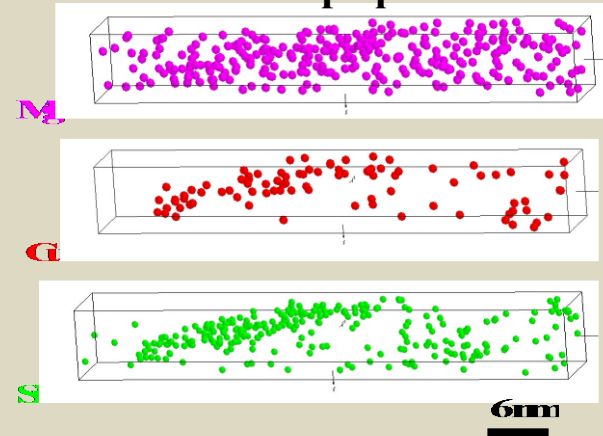


центральная часть образца



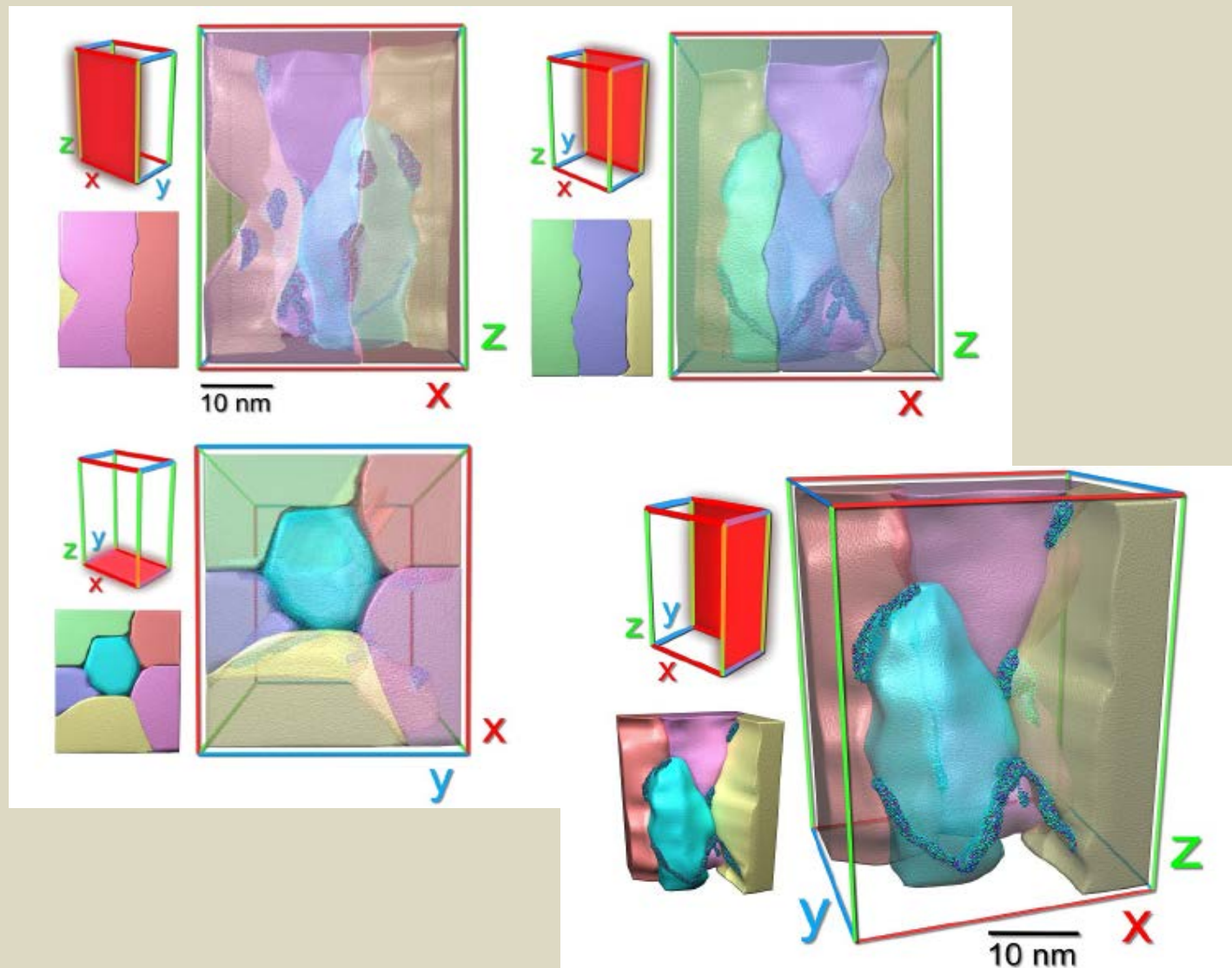
5 мм от центра образца

3D – атомная томография



Распределение Mg, Cu и Si в реконструированном объеме, анализированном в сплаве 6061 Al после обработки ИПДК ($6 \times 6 \times 40 \text{ нм}^3$).

Наблюдается появление сегрегаций по границам зерен.



Результаты атомной томографии для УМЗ сплава 7075. Сегрегации легирующих элементов наблюдаются по границам зерен и в тройных стыках.

P.V. LIDDICOAT, X.-Z. LIAO, Y. ZHAO, Y. ZHU, M.Y. MURASHKIN, E.J. LAVERNIA,

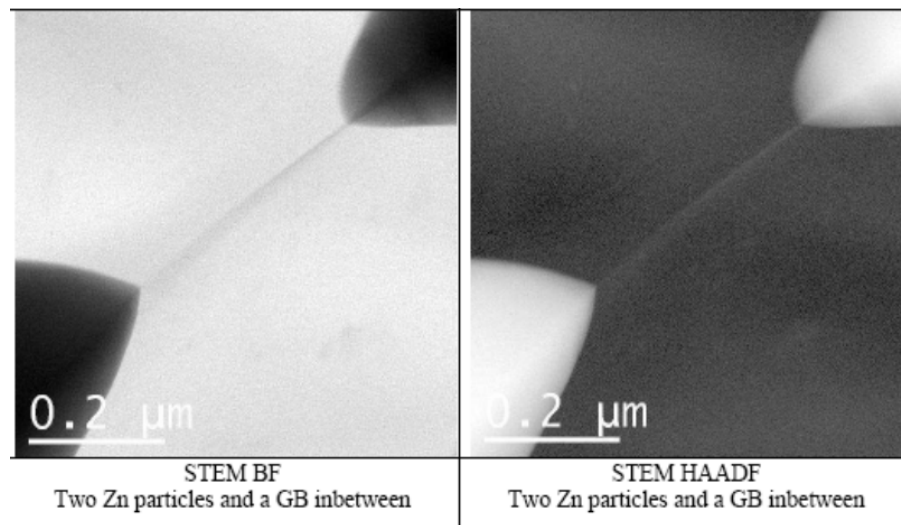
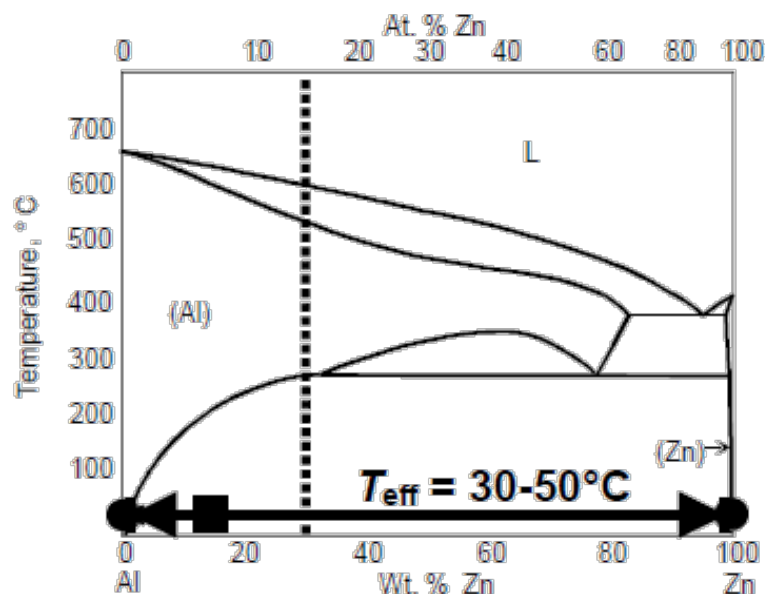
R. Z VALIEV, S.P. RINGER, 2010, NATURE COMMUN.

Границы зерен (ГЗ) в наноматериалах, полученных ИПД

1. Малоугловые и высокоугловые ГЗ
2. Специальные и произвольные ГЗ
3. Равновесные и неравновесные ГЗ
4. Зернограничные сегрегации и выделения

Механохимические эффекты при ИПД:

твердофазные превращения, растворение фаз, распад твердых растворов, выделение наночастиц, старение сплавов



Б.Б. Страумал и др., ИФТТ РАН, Химфак МГУ
X. Sauvage – GPM University of Rouen – CNRS, 2013

ЗГ инженерия

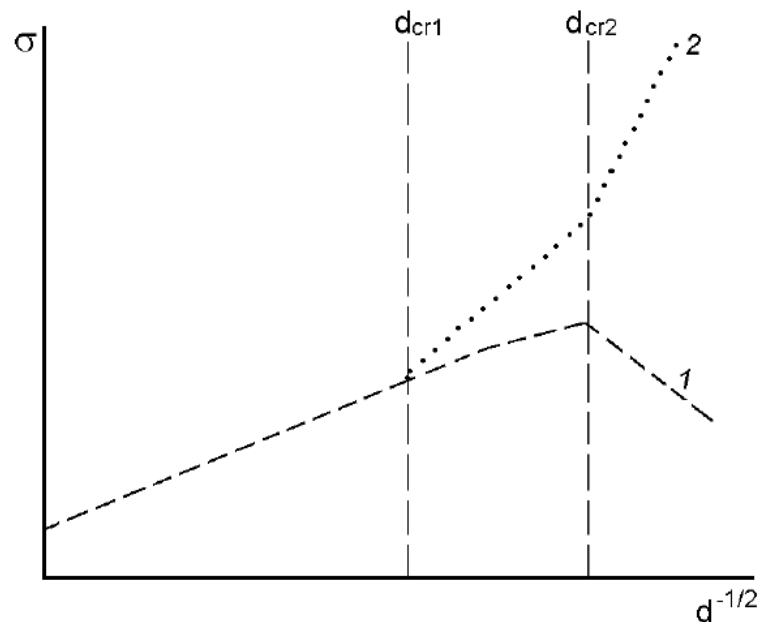
наноматериалов, полученных ИПД обработкой – это повышение свойств материалов путем изменения структуры границ зерен за счет варьирования режимов и маршрутов ИПД обработки.

R.Z. Valiev, Nature Materials 2004

Зернограничный дизайн методами ИПД для мультифункциональных перспективных свойств

1. Повышенная прочность и пластичность ОНМ для конструкционных применений
2. Повышенная прочность и электропроводимость для использования в проводниках
3. Повышенная прочность и коррозионная/радиационная стойкость
4. Нано титан и его сплавы для применений в биомедицине

Проявление сверхпрочности материалов при переходе от микроструктуры к наноструктуре



Схематическая зависимость предела текучести от размера зерна при переходе от микро- к нано-размерам. *Кривая 1* соответствует переходу от уравнения Холла-Петча к пониженной прочности в наноразмерном диапазоне (отрицательный наклон); *кривая 2* — переходу к новой зависимости в случае «прочных» границ.

Эксперименты:

- Электроосаждение Cr с наличием кислорода на границах зерен – Firstov, Rogul, Shut, *Functional materials*, 16 (2009)

- ИПД: Valiev et al, *Scripta Mater.*, 2010

Механизмы высокой прочности в УМЗ материалах

- Упрочнение от размера зерна:

$$\sigma = \sigma_0 + k * d^{-1/2}$$

- Дислокационное упрочнение:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\text{LAB}} + \sigma_{\text{NGB}} + \sigma_{\text{HAB}}$$

$$\sigma = \sigma_0 + M\alpha Gb \left(\left(\frac{1.5 S_V \theta}{b} \right)_{\text{LAB}} \right)^{1/2} + M\alpha Gb (\rho_{\text{NGBV}})^{1/2} + K_{\text{HP}} (D^{\text{HAB}})^{-1/2}$$

N. Krasilnikov, W. Lojkowski, Z. Pakiel, R. Valiev, MSEA, 2007, 397, 330-337

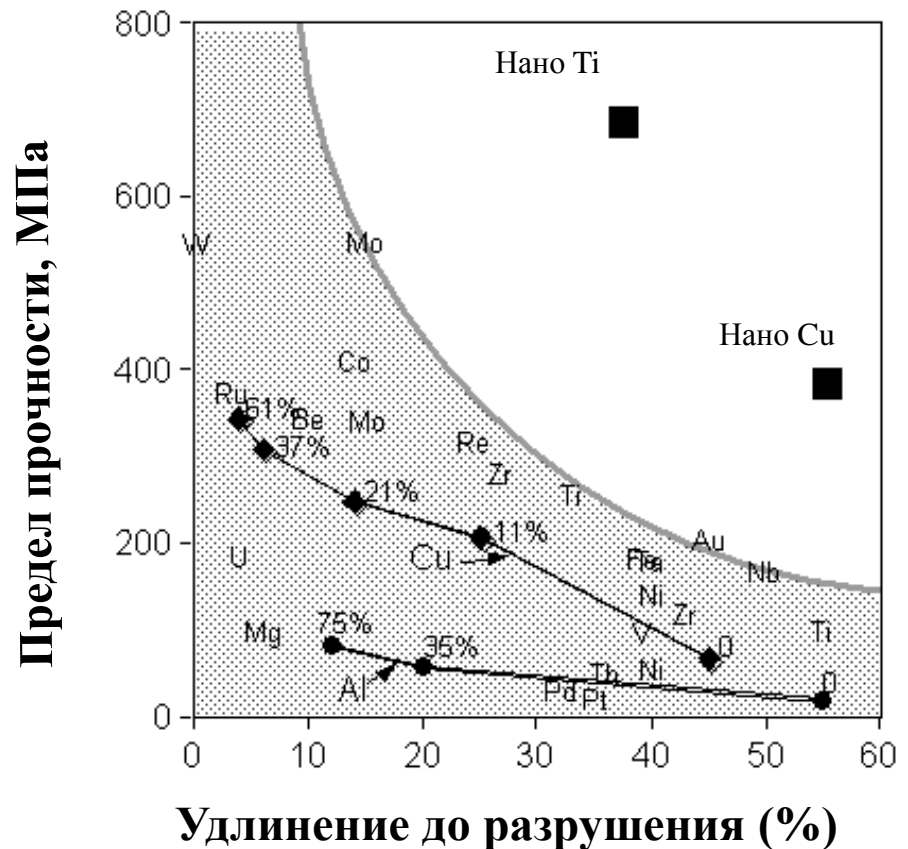
- Кластеры в растворе и ЗГ сегрегации

УНИКАЛЬНАЯ КОМБИНАЦИЯ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ ОБЪЕМНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Необычное сочетание высокой прочности и пластичности, обнаруженное в наноструктурных металлах (Cu и Al), принципиально отличает их от обычных металлов, а также от материалов, подвергнутых холодной прокатке с различными степенями деформации

R.Z. Valiev, И.В. Александров, Доклады РАН, т. 380, № 1, 2001

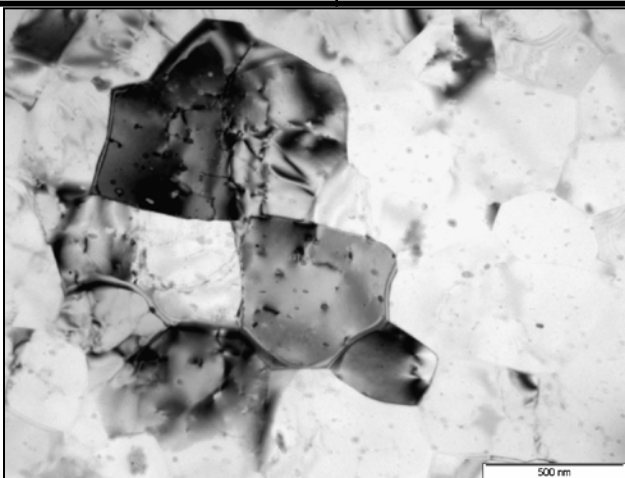
R.Z. Valiev, Nature, Oct. 31, 2002



Повышенные прочность и электропроводность наноструктурных алюминиевых сплавов

Механические свойства и электропроводность сплава 6060 Al

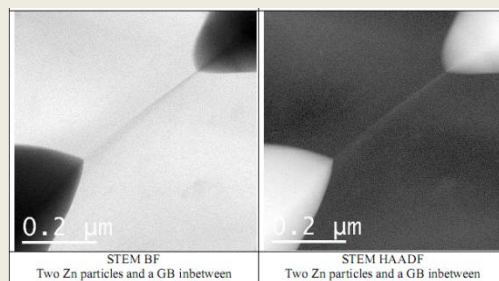
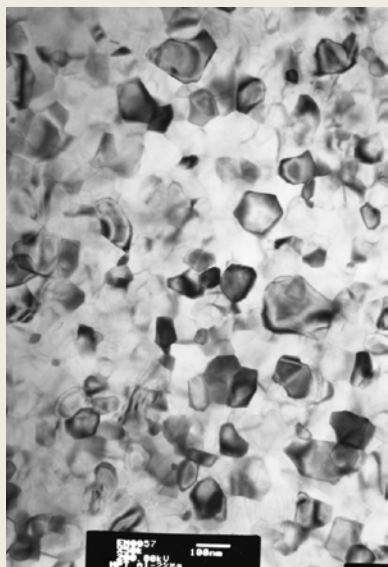
Обработка	$a, \text{Å}$	YS, МПа	UTS, МПа	El. %	$J_{20^\circ\text{C}}, \text{МСм/м}$	IACS, %
Закалка	4.0511 ± 0.0001	160	187	25	28.95768	49.9
Стандартная обработка T6	4.0506 ± 0.0001	230	250	8	29.74032	51.3
ИПД	4.0498 ± 0.0003	303	345	7	32.28390	55.7



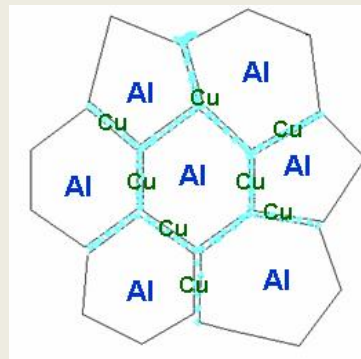
Наноструктура сплава 6060 как результат динамического старения при ИПД

Научные принципы создания Al проводников высокой прочности, проводимости и терморезистивности

D3 ~ 100 нм



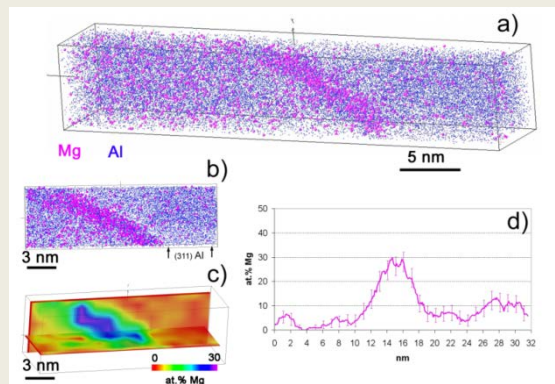
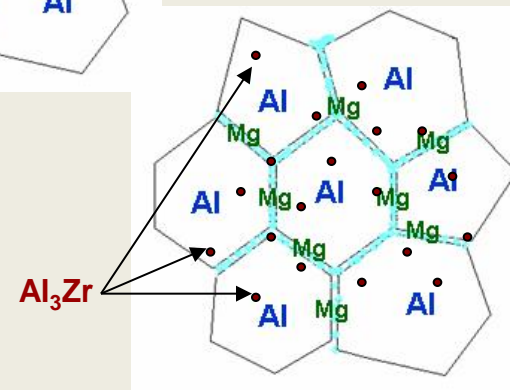
Сплавы Al-Cu



Сплавы Al-Mg



Сплавы Al-Mg-Zr



R.Z. Valiev, et al.// Scripta Mater. (2010) Vol.63, P.949–952;

Способы повышения прочности металлических материалов

	Способы	Упрочнение
1	Твердорастворное упрочнение	$\sigma_{ss} = HC^n$
2	Дисперсионное упрочнение	$\sigma_{or} = \frac{0.4MGb}{\pi L\sqrt{1-\nu}} \ln\left(\frac{D}{b}\right)$ $\sigma_{dis} = M\alpha Gb\sqrt{\rho_o + \rho_{dis}}$
3	Дислокационное упрочнение	$\sigma_{gb} = K d^{-1/2}$
4	ЗГ упрочнение	

Каждый способ упрочнения приводит к увеличению электрического сопротивления (деградация электропроводности)

$$\rho_{total} = \rho + \rho_{ss} + \rho_p + \rho_{dis} + \rho_{gb}$$

Алюминиевые сплавы для надземных линий электропередач



Выбор проводников - это компромисс между:

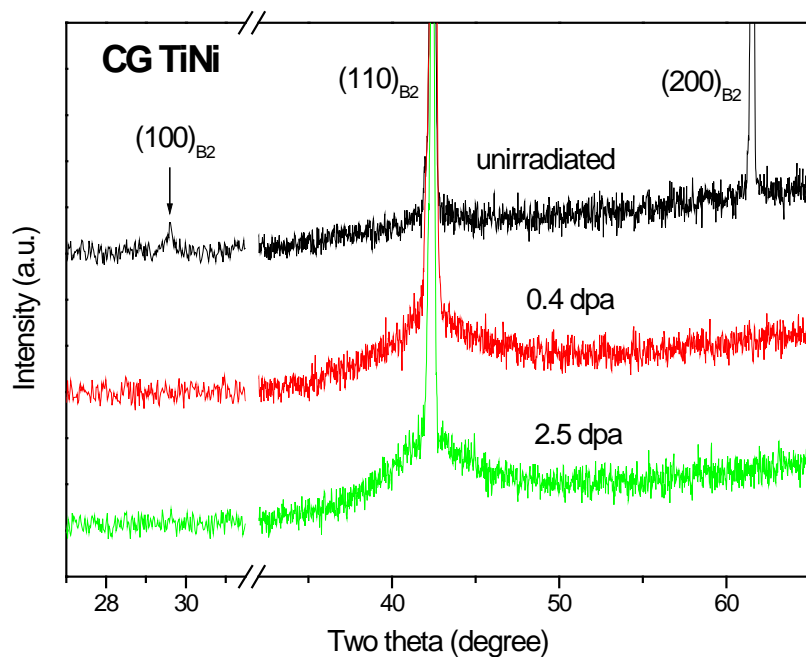
- механическими свойствами
- электрическими свойствами
- вложениями
- потерями в период эксплуатации
- воздействием на окружающую среду.

В настоящее время, сплавы Al-Mg-Si (серия ААбxxx) широко используются в качестве проводников для надземных линий электропередач.

F. Kiessling, P. Nefzger, J.F. Nolasco, U. Kaintzyk. Overhead power lines: Planning, Design, Construction. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 2003.

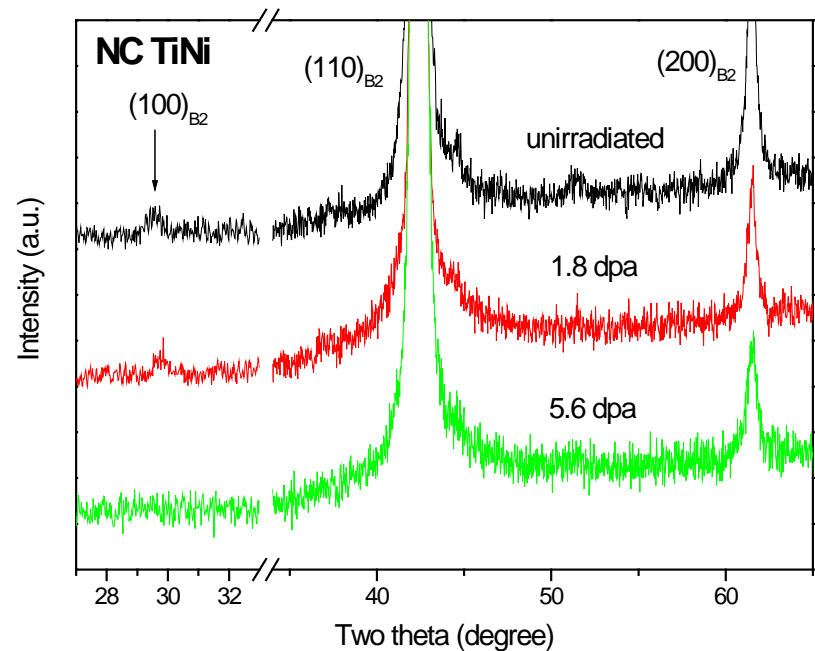
Повышенная радиационная стойкость наноматериалов

РСА анализ КЗ и НС TiNi в состояниях до и после облучения 1.5 MeV Ar с разными дозами



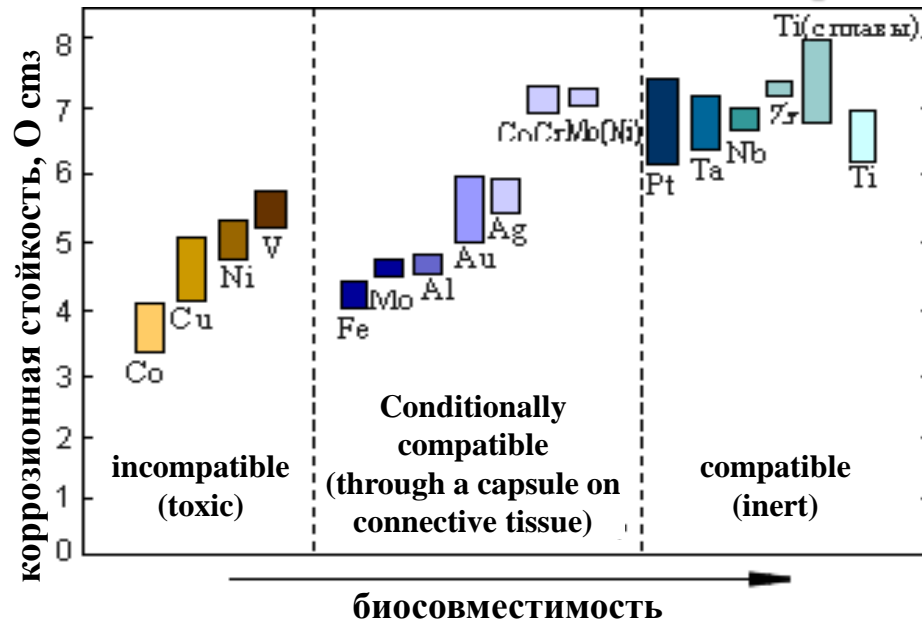
Размер зерна
~ 80 мкм

А. Кильмаметов и
др, 2008

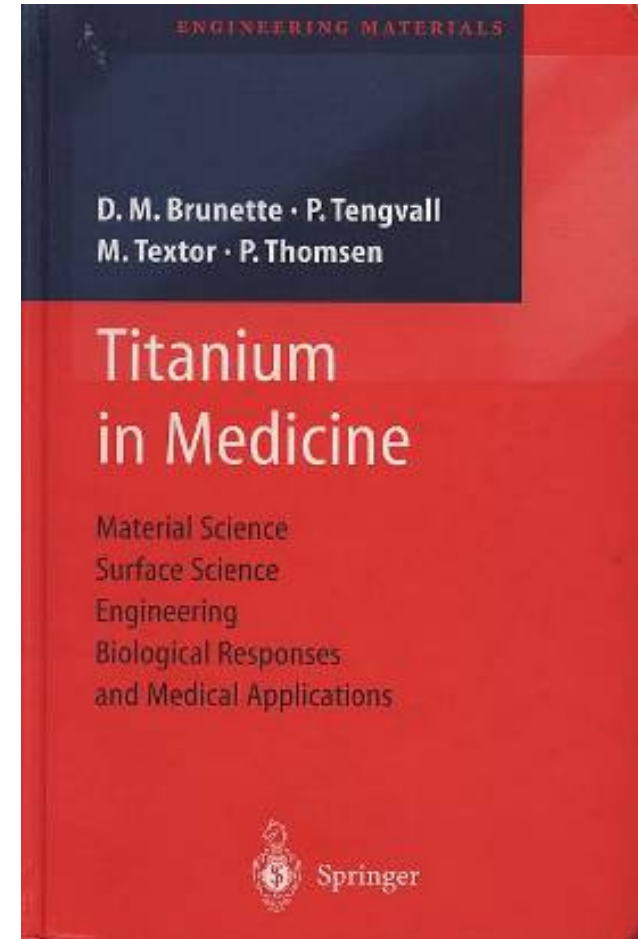
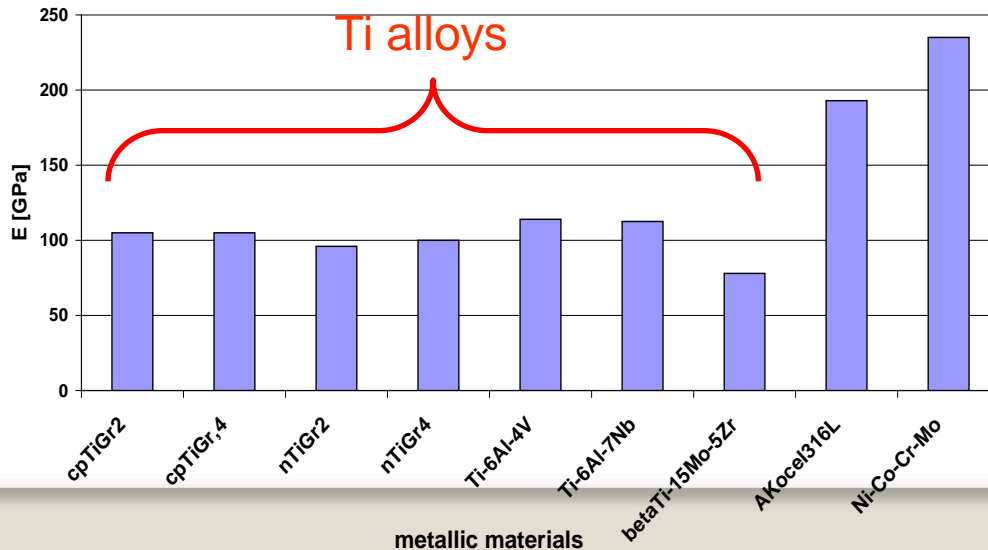


Размер зерна ~ 23 нм

Титан и его сплавы: применения в медицине



Модуль упругости



Примеры первых применений нанотитана в Европе



Doc. Dluhoš Ludek, Timplant, Ostrava, Czech Republic, Nanoimplant®

Nanoimplant®, Ø2.4 mm

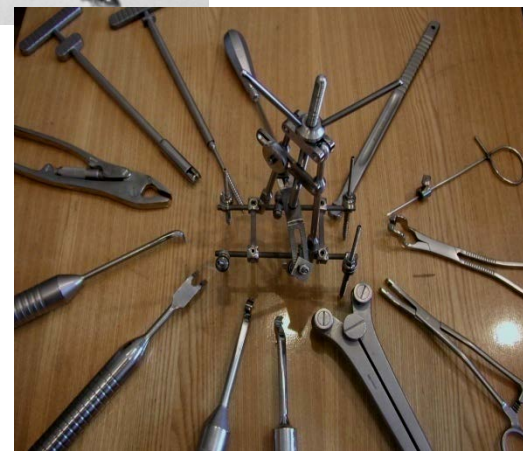
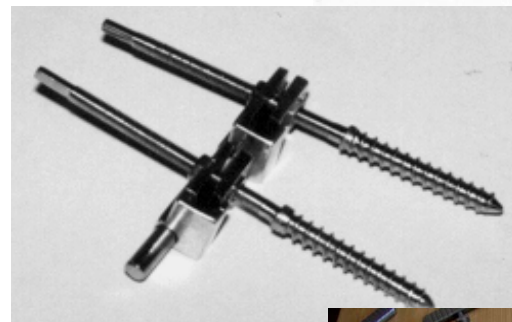
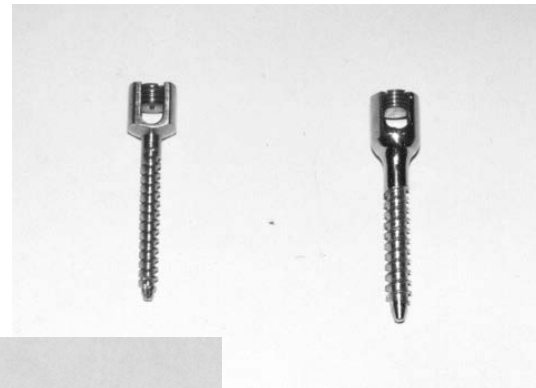
**изготовлен из нанотитана,
произведенного в Уфе**

“Timplant” Ostrava, Czech Republic

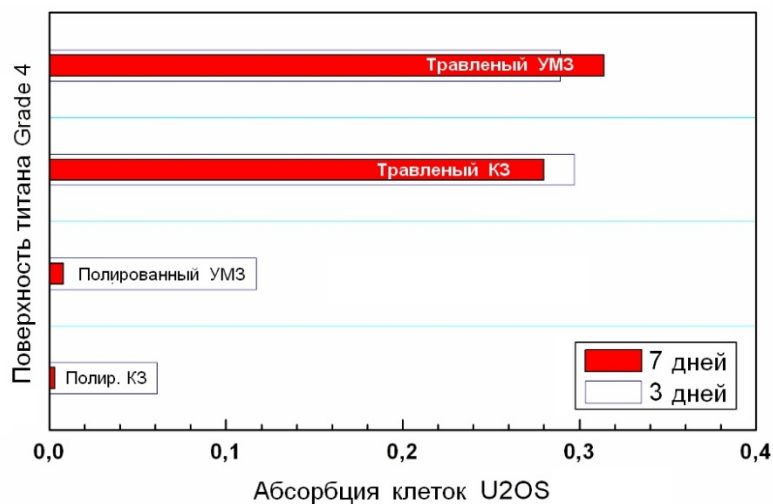
Наноструктурный титан и его сплавы для применений в медицине

Основные требования к титановым материалам для перспективных имплантатов:

- Повышение удельной прочности с целью снижения веса конструкций;
- Повышение усталостной прочности, ударной вязкости, биосовместимости изделий.



Преимущества медицинских изделий, изготовленных из УМЗ титана Grade 4, полученного с помощью РКУП-К



Тест на вкручивание
ASTM F543: 2007

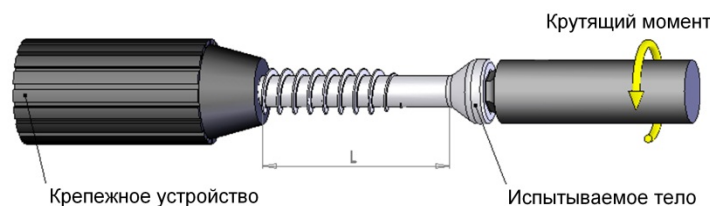


Таблица 3. Результаты испытаний на вкручивание образцов шурупов УМЗ Ti Grade 4 в сравнении с образцами шурупов изготовленных из сплава Ti-6Al-7Nb.

Материал образцов	Крутящий момент при разрушении (Н·м)	Угол деформации при разрушении (°)	Крутящий момент при 2° (Н·м)	Максимальный крутящий момент (Н·м)
КЗ Ti-6Al-7Nb	2,7	120,2	2,2	2,8
УМЗ Ti Grade 4	3.8	143.2	2.7	3.8

**Проект выполняемый в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»,
Соглашение 14.604.21.0084 от «30» июня 2014 г**

Приоритетное направление: *Индустрия наносистем*

Тема: Разработка научно-технологических основ получения композиционного наноматериала на основе наноструктурированной матрицы титана и поверхностного биоактивного нанопокрывтия для повышения механических и биомедицинских свойств имплантантов

Исполнители: Совместный проект двух подразделений СПбГУ

**1. Научная группа под руководством профессора, д. ф-м. н. Р.З. Валиева,
*Лаборатория механики объемных (массивных) наноматериалов.***

**2. Научная группа под руководством профессора, д.х.н. В.М. Смирнова,
*Институт Химии***

1. Получение нанотитана методом РКУП-Conform с повышенными механическими свойствами. Улучшение механических свойств материала позволит миниатюризировать конструкцию имплантанта, что приведёт к снижению раневой поверхности и ускоренному остеосинтезу.
2. Разработка комплексного подхода к синтезу нанопокрывтий на металле с регулируемыми биоактивными и биосовместимыми свойствами которые позволят значительно повысить скорость приживления имплантатов на основе нанотитана.

ДОСТИГНУТЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОЕКТА

По разработанной методике были изготовлены наноструктурированные прутки (наноструктурированная матрица) титана Grade 4, проведена аттестация структуры, прочностных и усталостной долговечности образцов.



Рис. 2. Экспериментальные образцы наноструктурированных прутков титана Grade 4 диаметром 6 мм и длиной 1 м.

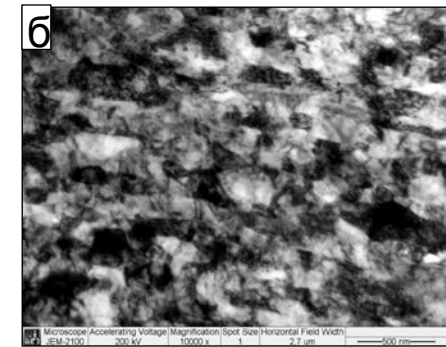
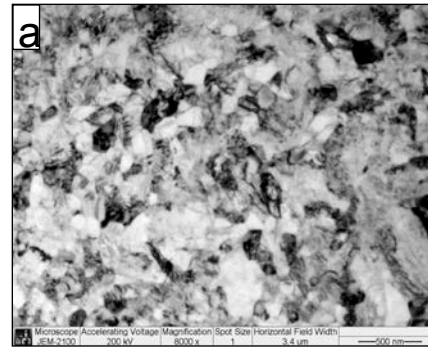


Рис. 3. Микроструктура наноструктурированного прутка титана Grade 4 $\varnothing 6$ мм в поперечном (а) и продольном сечении (б).

Механические свойства наноструктурированного прутка из титана Grade 4 $\varnothing 6$ мм:
 $\sigma_{0,2} = 1140$ МПа, $\sigma_B = 1240$ МПа, $\delta = 11\%$, $\sigma_{-1} = 590$ МПа

Изготовлены экспериментальные образцы наноструктурированной матрицы титана (НМТ) для исследования скорости пролиферации, адгезии и дифференцировки клеток остеобластов MC3T3-E1

Клетки полностью заселяют поверхность титана, когда толщина оксидной плёнки составляет 40 нм.

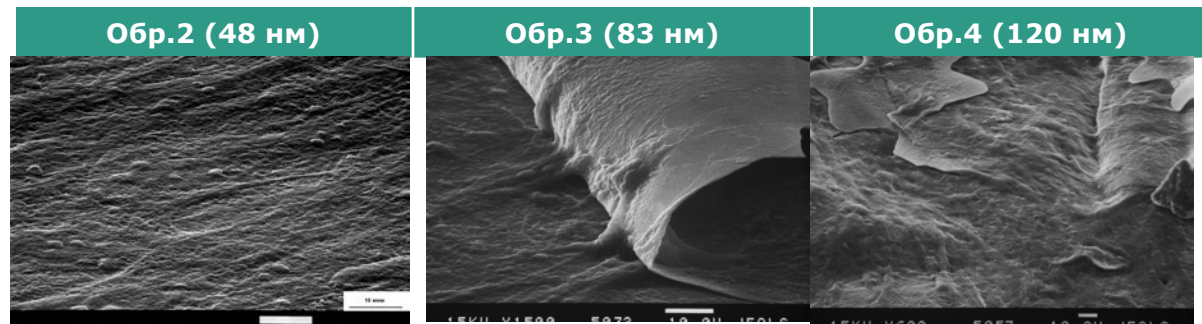
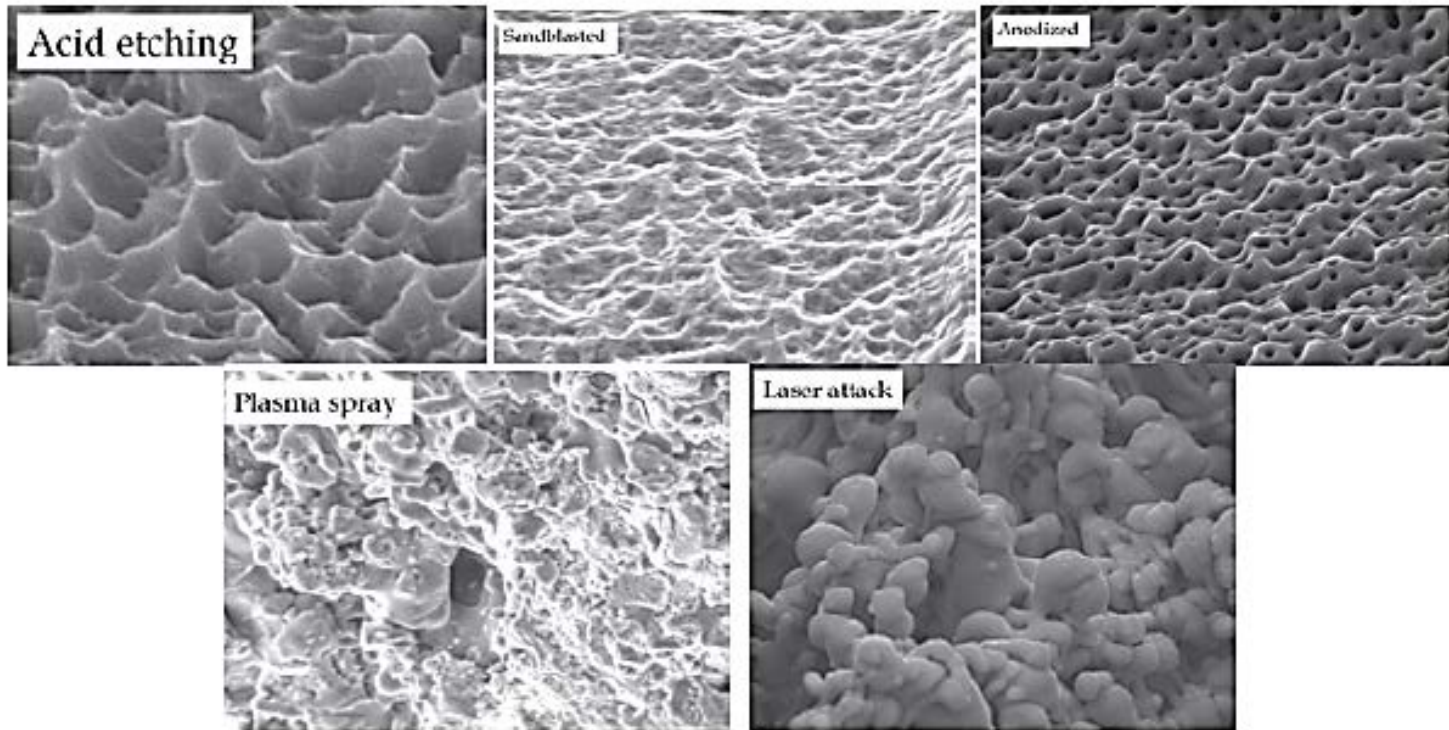


Рис. 4. Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов Ti с культивируемыми на их поверхности дермальными фибробластами человека: а – контроль; б-г – обр. 2, 3, 4, соответственно



Морфология поверхности зубного имплантата из титана: (a) кислотное травление; (b) Пескоструйная обработка; (c) анодирование; (d) покрытие плазменной струей TiO_2 ; (e) Лазерная обработка.

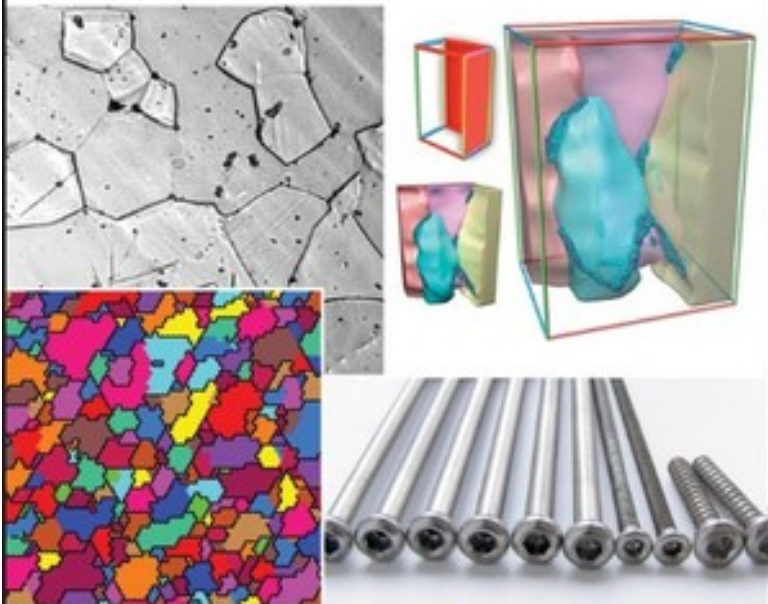
CN Elias, chapter 14 in: Implant Dentistry – A Rapidly Evolving Practice
(ed. I. Turkyilmaz, InTech Publ., 2011)

Already available

Bulk Nanostructured Materials:

Fundamentals and Applications

Ruslan Z. Valiev • Alexander P. Zhilyaev • Terence G. Langdon



TMS

WILEY

HELPS READERS MOVE FROM LABORATORY-SCALE RESEARCH TO INDUSTRIAL APPLICATIONS

In recent years, the development of bulk nanostructured materials has become one of the most promising research directions in materials science. Bulk nanostructured materials can provide new and unusual properties for a wide range of different metals and alloys, such as very high strength and ductility, record-breaking fatigue endurance, or increased superplastic forming capabilities and many others. With bulk nanostructured materials moving from laboratory-scale research to industrial applications, the full potential of this research area is beginning to emerge.

Bulk Nanostructured Materials sets the stage for further innovation by providing a single treatise that encapsulates the fundamentals as well as new and emerging applications based on severe plastic deformation (SPD) processing. The book presents and analyzes the most recent results in bulk nanostructured materials research as well as new trends in SPD developments. Special emphasis is placed on the mechanical properties, functional behavior, and innovative applications of bulk nanostructured materials formed by severe plastic deformation.

Bulk Nanostructured Materials is divided into five parts:

- Part One: Introduction, Definition and Concept of Bulk Nanomaterials
- Part Two: High Pressure Torsion Processing
- Part Three: Equal-Channel Angular Pressing
- Part Four: Fundamentals and Properties of Materials after SPD
- Part Five: Innovation Potential and Prospects for SPD Applications

Figures throughout the book clarify complex concepts and techniques. In addition, detailed examples help readers bridge the gap from theory to practical applications.

By drawing together the fundamentals and techniques in the field, *Bulk Nanostructured Materials* makes it possible for students and professionals in nanotechnology and materials research to create new bulk nanostructured materials with a broad range of useful industrial applications.

RUSLAN Z. VALIEV, PhD, is Professor and Director of the Institute of Physics of Advanced Materials at Ufa State Aviation Technical University. He is also Head of Laboratory on Mechanics of Bulk Nanomaterials at St. Petersburg State University and Chairman of the International NanoSPD Steering Committee (www.nanospd.org).

ALEXANDER P. ZHILYAEV, PhD, is Principal Research Scientist for the Institute for Metals Superplasticity at the Russian Academy of Sciences. He is also Senior Research Fellow on the Faculty of Engineering and the Environment at the University of Southampton.

TERENCE G. LANGDON, PhD, is Professor of Materials Science at the University of Southampton. He is also the William E. Leonhard Professor of Engineering at the University of Southern California and founding member of the International NanoSPD Steering Committee.

The authors, through their numerous pioneering studies, have played a major role in the development and use of SPD techniques to process bulk nanostructured materials.

Cover Design: Wiley

Cover Images (clockwise from upper left): Courtesy of Materials Science Engineering A; Courtesy of Nature Communications/Nature Publishing Group; Courtesy of Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University (IPAM USATU); Courtesy of Scripta Materialia



Also available as an e-book

Subscribe to our free Engineering eNewsletter at wiley.com/enewsletters

Visit wiley.com/engineering

WILEY | TMS

ISBN 978-1-118-09540-9



9 781118 095409

90000

XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) July 13-18, 2014 Moscow, Russia



Выступление проф. Герберта Гляйтера в СПбГУ



Герберт Гляйтер первым сформулировал концепцию *наноматериалов*.

Является признанным мировым авторитетом в области нанотехнологий и основателем нескольких крупных нанотехнологических институтов.



Семинар *“Can Nanoglasses open the Way to an Age of New Technologies?”*,
Институт Химии СПбГУ, **26 июня**

Лекция *“Nanoscience/Nanotechnology: The Door New Developments in Science and Technology”*
заседание ученого совета СПбГУ, **29 июня**

Круглый стол по международному сотрудничеству,
СПбГУ, **29 июня**

Спасибо за внимание!