

Р. А. Андриевский

ОСНОВЫ НАНОСТРУКТУРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ



**Лаборатория
ЗНАНИЙ**

Р. А. Андриевский

ОСНОВЫ НАНОСТРУКТУРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ

4-е издание, электронное



Москва
Лаборатория знаний
2020

УДК [532.6+541.18+620.18+620.22+669.018]-022.532
ББК 30.3
А65

Серия основана в 2006 г.

Андриевский Р. А.

А65 Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы / Р. А. Андриевский. — 4-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 255 с. — (Нанотехнологии). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-906-0

В монографии изложены современные тенденции в наноструктурном материаловедении, сформулированы нерешенные проблемы. Систематизированы многочисленные данные о влиянии размерных эффектов и поверхностей раздела на физические, физико-химические и механические свойства наноматериалов, обобщены и проанализированы сведения о термической, радиационной, деформационной и коррозионной стабильности. Рассмотрены особенности наиболее характерных наноматериалов на основе соединений титана, кремния и их сплавов.

Для научных работников, преподавателей, инженеров, аспирантов и студентов, специализирующихся в области нанотехнологии и наноматериалов.

УДК [532.6+541.18+620.18+620.22+669.018]-022.532
ББК 30.3

Деривативное издание на основе печатного аналога: Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы / Р. А. Андриевский. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 252 с. : ил. — (Нанотехнологии). — ISBN 978-5-9963-0622-0.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Литература к предисловию	7
Введение	9
Литература к введению	15
Глава I. Размерные эффекты в наноматериалах	17
I.1. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах наноматериалов	17
I.1.1. Термодинамические свойства	21
I.1.2. Физические свойства	40
I.2. Прочность наноструктур	48
I.2.1. Соотношение Холла–Петча. Пластичность	49
I.2.2. Высокотемпературная деформация. Сверхпластичность	65
I.2.3. Другие механические свойства	72
I.2.4. Последние данные о прочности наноматериалов	81
Литература к главе I	89
Глава II. Стабильность наноструктур	100
II.1. Термическая стабильность	100
II.1.1. Экспериментальные результаты	102
II.1.2. Моделирование и теоретические подходы	114
II.2. Радиационная стабильность	117
II.2.1. Экспериментальные результаты	118
II.2.2. Моделирование и теоретические подходы	132
II.3. Деформационная и коррозионная стабильность	139
Литература к главе II	148

Глава III. Характерные наноматериалы, новые подходы и вызовы	157
III.1. Наноматериалы на основе титана и кремния	157
III.1.1. Металлические материалы	157
III.1.2. Оксиды, карбиды, нитриды и бориды титана	161
III.1.3. Карбид и нитрид кремния	164
III.1.4. Кремний	170
III.2. Новые подходы и возможности	174
III.2.1. Металлические стекла и аморфно-кристаллические нанокомпозиты	174
III.2.2. Нанокристаллические гидриды	191
III.2.3. Вызовы	199
Литература к главе III	213
Приложение I. Журналы в области нанотехнологии. Место России в мировом наносообществе	225
Литература к приложению I	242
Приложение II. Новые возможности в методах исследования наноматериалов	243
Литература к приложению II	250
Список сокращений	252

ПРЕДИСЛОВИЕ

Слова с приставкой «нано» (нанотехнология, нанонаука, наноматериалы, нанотехника, наноструктура и др.) уже прочно вошли в обиход научной и научно-технической деятельности, хотя устойчивая общепринятая терминология еще далека от совершенства и ее становление продолжается. Предлагаемая монография является продолжением и развитием учебного пособия [1], со времени публикации которого прошло уже несколько лет. За это время на русском языке появились и другие книги, в той или иной мере посвященные наноструктурным материалам (см., например, [2–12]). Пять изданий выдержала монография [13], не говоря о многих других зарубежных книгах, в том числе энциклопедического характера [14–17]. Все это свидетельствует о значительном интересе к материаловедческой тематике и о необходимости систематического обновления монографических и учебных сведений. Кроме того, побудительной причиной написания данной книги явилось и то, что в перечисленных изданиях фундаментальным аспектам наноструктурного материаловедения и новым возможностям (как и к вызовам со стороны нанотехнологии) уделяется, как правило, недостаточное внимание.

По мнению автора, эти вопросы являются очень важными как в обучении студентов и аспирантов, так и для пополнения знаний исследователей и инженеров. Они нашли отражение в ряде многих докладов автора на российских и зарубежных конференциях и школах (Москва, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Ижевск, Новосибирск, Белгород, Казань, Черноголовка, Сыктывкар, Киев, Донецк, Севастополь, Минск, Ереван, Херцег Нови, Дрезден, Колорадо Спрингс, Рио-де-Жанейро, Ейн Геди, Цукуба, Бангалор, Харбин, Лиссабон, Варшава, Барселона, Салоники и др.).

Авторские обзоры и статьи, относящиеся к области наноструктурного материаловедения, публиковались в таких журналах, как *Успехи физических наук*, *Успехи химии*, *Физика твердого тела*, *Физика металлов и металловедение*, *Российский химический журнал*, *Российские нанотехнологии*, *Известия РАН. Серия физическая*, *Наноструктурное материаловедение*, *Материаловедение*, *Композиты и наноструктуры*, *Journal Materials Science*, *Materials Science Forum*, *Surface & Coatings Technology*, *Reviews on Advanced Materials Science*, *Journal of Nano Research*, и других физико-химико-материаловедческих изданиях, у каждого из которых своя отдельная аудитория. Поэтому вполне очевидна и необходимость изложения предлагаемых основ наноструктурного материаловедения в объединенном и обобщенном виде.

В конце предисловия, введения и каждой главы этой монографии приведен список использованной литературы; цитирование носит выборочный характер, преимущественно относясь к последним 5–6 годам, поскольку информационный поток в области нанотехнологии и наноматериалов чрезвычайно велик (см. *Приложение I*) и кажется целесообразным осветить лишь последние публикации.

Следуя [1], изложение основных проблем наноструктурного материаловедения будет сосредоточено в основном применительно к консолидированным наноматериалам на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и частично полупроводников; полимеры рассматриваются в ограниченном объеме. Аудитория (студенты, аспиранты, преподаватели, исследователи и инженеры), для которой написана эта книга, может быть довольно широкой, включая как специалистов-нанотехнологов, так и собственно физиков, химиков, материаловедов, биологов, механиков, медиков, технологов и др.

Автор признателен многим своим друзьям и коллегам за поддержку в проведении исследований и подготовке статей, обзоров и докладов. Особенно хочется поблагодарить С.М. Алдошина, А.Г. Алексенко, М.В. Алфимова, М.И. Алымова, М.А. Ананяна, М.В. Астахова, А.Л. Бучаченко, Р.З. Валиева, В.Н. Варюхина, А.А. Винокурова, П.А. Витязя, Н.Н. Герасименко, А.М. Глезера, Ю.И. Головина, В.В. Гольцова, С.В. Добаткина, И.А. Домашнева, В.К. Егорова, А.Е. Ермакова, В.М. Иевлева, Г.В. Калининкова,

В.В. и С.В. Ключаревых, Ю.Р. Колобова, Т.Е. Константинову, И.И. Коробова, Е.А. Левашева, В.А. Лавренко, А.Г. Ланина, Ю.В. Левинского, А.Г. Мержанова, Ю.В. Мильмана, Ю.С. Нечаева, Н.И. Носкову, И.А. Овидько, С.С. Орданьяна, А.Д. Панасюк, В.Е. Панина, Л.Н. Патрикеева, В.Ф. Петрунина, А.Д. Помогайло, А.В. Рагулю, В.Ф. Разумова, Г.Б. Сергеева, В.В. Скорохода, И.П. Суздалева, Б.П. Тарасова, Д.И. Тетельбаума, Ю.Д. Третьякова, В.Н. Троицкого, Л.И. Трусова, В.С. Урбановича, С.А. Фирстова, А.В. Хачояна, В.Н. Чувильдеева, Е.Ф. Шеку, С.П. Шилкина, Д.В. Штанского, а также зарубежных коллег A. Beitollahi, A. Cavaleiro, R. Chaim, G.-M. Chow, M. Dariel, Z. Dashevsky, J. и M. Desmaison, M. Edirisinghe, N. Frage, H. Gleiter, Y. Gogotsi, H. Hahn, J. De Hosson, Zh.-Q. Hu, L. Hultman, V. Krstic, K. Lu, K. Ma, M. Mayo, S. Milonjic, Ch. Mitterer, M. Muhammed, A. Mukherjee, J. Musil, M. Ristich, M.C. Roco, V. Teixeira, Th. Tsakalakos, D. Uskokovich, S. и M. Veprek, S. Zhang и V. Zhitomirsky за неизменный интерес и эффективную помощь.

Следует также с благодарностью отметить субсидирование наших работ в 2005–2011 гг. со стороны РФФИ (инициативные научные проекты № 05-03-32248, 06-03-90566 БНТС, 08-03-00105 и 11-02-92471, 6 аналитических обзоров и 6 тревел-грантов) и программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 7 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и № 22 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

Автор надеется, что монография будет способствовать расширению и углублению исследований в области наноструктурного материаловедения.

Литература к предисловию

1. Андреевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие для высш. учеб. заведений. – М.: Изд. центр «Академия», 2005.
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007.
3. Рагуля А.В., Скороход В.В. Консолидированные наноструктурные материалы. – Киев: Наукова Думка, 2007.

4. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства. – М.: Академкнига, 2007).
5. *Алымов М.И.* Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. – М.: Наука, 2007.
6. *Сыздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (2-е изд.) – М.: Либроком, 2009.
7. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии (2-е изд.). – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
8. Наноструктурные материалы. Под ред. *Р. Ханника, А. Хилла*. – М.: Техносфера, 2009.
9. *Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л.* Наноматериалы. Учебное пособие (2-е изд.) – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
10. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
11. *Родунер Э.* Размерные эффекты в наноматериалах. Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Техносфера, 2010.
12. Наноструктурные покрытия. Под ред. *А. Кавалейро и Д. де Хоссона*. Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Техносфера, 2011.
13. *Пул мл. Ч.П., Оуэнс Ф.Дж.* Нанотехнологии (5-е изд.). Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина – М.: Техносфера, 2010.
14. *Nanomaterials. Handbook (ed. Y. Gogotsi).* – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006.
15. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения / Ред.: *Ч. Бай, О.О.Аваделькарим, С.П.Катица*. – М.: ЮНЕСКО, EOLSS, Магистр-Пресс, 2009.
16. *Nanostructured Materials (ed. G. Wilde).* – Kideigton Oxford: Elsevier, 2009.
17. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям. Под ред. *Б. Бхушана*. Пер. с англ. – М.: Техносфера, 2010.

Прежде чем приступить к рассмотрению основ наноструктурного материаловедения, обсудим некоторые общие вопросы, относящиеся к терминологии, особенностям современной науки о материалах, мульти- и междисциплинарному характеру нанотехнологии и наноматериалов, новым тенденциям конвергентных технологий.

«Нано или не нано» – под таким названием в 2007 г. была опубликована статья автора этой книги [В.1], посвященная вопросу, волновавшему многих ученых. Дискуссия на эту тему не прекращается и по сей день, особенно в связи с проблемами выделения грантов и оформления патентов, хотя многие общенаучные термины также не имеют четких определений. В американской литературе нанонауку определяют как совокупность знаний о свойствах вещества в нанометровом масштабе, а нанотехнологию – как умение целенаправленно создавать объекты (с заранее заданными размерами, составом и структурой) в диапазоне размеров приблизительно 1–100 нм [В.2]. Королевское общество Великобритании определяет нанотехнологию как создание, аттестацию, получение и применение структур, устройств и систем с контролируемыми размерами и формой нанометрового масштаба.

В отечественной литературе нанотехнологические термины и определения подробно обсуждаются в ряде источников (см., например, [В.3–В.6]). Предложены различные варианты определения нанотехнологий и отмечается, что этот термин, как и многие другие пока не имеет однозначного определения. Термин «нанотехнология» носит характер собирательного понятия. Часто в его смысл вкладывают и технологию, и фундаментальную науку, что создает трудности для однозначной трактовки. Наиболее удачными кажутся следующие определения, использованные в Программе развития nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 г. [В.4]:

- *нанотехнологии* – это технологии, направленные на создание и (или) эффективное практическое использование нано-

объектов и (или) наносистем с заданными свойствами и характеристиками;

- *нанообъект* – это объект, линейный размер которого хотя бы в одном направлении имеет величину порядка 1–100 нм;
- *наносистема* (в том числе наноматериал, наноустройство) – это система, которая в качестве структурных элементов содержит нанообъекты, определяющие ее основные свойства и характеристики.

Для общности и взаимосвязи многочисленных терминов в области нанотехнологии и нанонауки также используется понятие нанообъекта, который определяется [В.7] как вещество, материал, компонент, устройство или система с характерным размером, по крайней мере в одном измерении, в примерном интервале от долей нанометра до 100 нм. Нижний предел этого интервала определяется размерами атомов и молекул, а верхний не несет никакой физической или химической нагрузки и является чисто условным. Тогда нанотехнологию можно определить как технологию нанообъектов. Нанонаука – это наука о нанообъектах, наноматериал представляет собой материал на основе нанообъектов (одно-, двух- или трехразмерных; изолированных или скрепленных; кристаллических, аморфных или пористых), нанофизика – физика нанообъектов, нанобиология – биология нанообъектов и т. д. Такое определение позволяет, с одной стороны, избежать множественности определений для терминов в сфере «нано», а с другой стороны, объединяет эти термины с классическими энциклопедическими определениями науки, технологии, материаловедения, физики, химии и т. д. Однако формирование понятийного аппарата в нанотехнологии и нанонауке все еще продолжается, и далее будет использоваться терминология, наиболее часто употребляемая в международной и отечественной научной литературе в этих областях. Под наноструктурными (нанокристаллическими, нанокомпозитными, нанофазными, нановолокнистыми и т. д.) материалами будем понимать такие материалы, в которых основные структурные элементы (кристаллиты, волокна, поры, слои и др.) не превышают по размерам ~100 нм, по крайней мере в одном направлении.

Начиная с 2005 г., Институт проблем материаловедения Национальной Академии наук Украины (один из ведущих в мире материаловедческих центров, которому автор обязан своим становлением как научного работника) выпускает международный жур-

нал *Наноструктурное материаловедение*. Наноструктурное материаловедение – это наука о наноматериалах, изучающая взаимосвязь свойств с особенностями их наноструктуры и состава в тесной связи с технологией изготовления и использования с учетом экономического и экологического факторов. Таким образом, выбор оптимальной наноструктуры и состава проводится не только на основе соотношений типа *свойства—структура (состав)*, что практикуется в обычном материаловедении, но и с учетом оперативной взаимосвязи с нанотехнологией и условиями стабильной эксплуатации с точки зрения экономической и экологической эффективности.* Такое объединение материаловедческих, технологических, экологических и экономических подходов может дать обоснованные эффективные рекомендации для изготовления конкурентноспособных наноматериалов. Это многомасштабная задача, в решении которой эмпирические и интуитивные методы вытесняются системным анализом с использованием компьютерной техники.

Целесообразно подчеркнуть, что в последние 10–15 лет современное материаловедение в целом лишается чисто рецептурного характера и становится, по существу, самостоятельным естественнонаучным направлением, равноправным с физикой, химией, механикой, биологией и науками о Земле. Об этом свидетельствует опыт крупнейших университетов мира [В.8]. Например, в Кембридже студентам естественнонаучного факультета читаются лекции по физике, химии, биологии и материаловедению на младших курсах, а специализация по кафедрам начинается с 4 курса. В МГУ им. М.В. Ломоносова, благодаря инициативе акад. Ю.Д. Третьякова, был создан факультет наук о материалах и осуществляется подготовка специалистов по направлению «Химия, физика и механика материалов» с особым акцентом на наноматериалы. Для подготовки специалистов по нанотехнологии в МГУ создан научно-образовательный центр, объединяющий усилия химиков, физиков и биологов с разных факультетов.

Уместно также подчеркнуть, что термины «металл», «металловедение», «металлургия» за рубежом практически исчезли в названиях институтов и журналов, уступив место более общим

* Следует отметить, что на необходимость учета структуры в курнаковском соотношении *свойство—состав* обратил внимание акад. И.В. Тананаев еще в 80-х годах XX века.

понятиям – «материал», «материаловедение», «технология материалов». Не говоря о таких журналах, как *Acta Materialia* и *Scripta Materialia* (в которых слово «materialia» вытеснило «metallurgica»), фундаментальный оплот металловедения, журнал *Zeitschrift für Metallkunde*, имеющий вековую историю, недавно переименован в *International Journal of Materials Research*. Материаловедческая проблематика сейчас охватывает металлы, интерметаллиды, полупроводники, оксиды, карбиды и другие тугоплавкие соединения, полимеры и соединения углерода, а также гибридные композиты (содержащие неорганические и органические, «неживые» и «живые» компоненты). Это касается и работы многих исследовательских коллективов – институтов, кафедр, лабораторий и даже групп. Узкая металловедческая, керамическая и полимерная специализации постепенно исчезают, уступая место более широкому материаловедческому подходу. Такие же тенденции прослеживаются и в тематике крупных материаловедческих конференций, конгрессов и т. п. Широко известные американские организации – Общество минералов, металлов и материалов и Материаловедческое общество – ежегодно проводят по 1–2 мероприятия с представительством не только материаловедов, но и химиков, физиков, биологов, инженеров, технологов, специалистов в области информационных технологий и наук о Земле (каждое мероприятие состоит из 30–50 симпозиумов, а общее количество участников достигает 1–2 тысяч; по итогам издаются многотомные труды), не говоря уже о частных конференциях и семинарах. Такого же плана мероприятия, но в меньшем масштабе проводятся Федерацией европейских материаловедческих обществ.

Все отмеченное в максимальной степени характерно и для исследований самых различных наноматериалов, где границы между физикой, химией и биологией еще более стерты. Наноструктурное материаловедение сейчас выделилось в широкое междисциплинарное научное направление, которое является едва ли не авангардным. Это можно проследить по интенсивно увеличивающемуся информационному потоку (см. Приложение I), а также при анализе содержания и ссылочного аппарата статей, посвященных исследованиям в нанонауке и нанотехнологиях. Так, в работе [В.9] отмечается, что 151 фундаментальная предметная категория (из общего числа 175, т. е. более 85%) отражалась в содержании 30762 статей, опубликованных в течение 1-го

полугодия 2008 г. в более чем 6000 периодических изданий, которые входят в базу данных SCI (Science Citation Index – индекс цитирования научных статей). На основе этой же базы данных был составлен список из упоминавшихся выше 175 фундаментальных предметных категорий. Интересно, что опубликованные статьи содержали более 1 млн ссылок (т. е. в среднем примерно 33 ссылки на одну статью). В общем объеме публикаций по этим направлениям принадлежность к материаловедению и химии была доминирующей (соответственно 50% и 44%), но также были отмечены физическая, биомедицинская, инженерная, компьютерная и другие направленности (следует принимать во внимание относительность количественных показателей по принадлежности статей на основе ключевых слов, поскольку это отнесение проводится авторами статей). Тем не менее из результатов [В.9] хорошо виден мульти- и междисциплинарный характер нанотехнологий и наноматериаловедения, а также выявляется их взаимосвязь с общими естественнонаучными направлениями.

Эти особенности нанотехнологий и наноматериаловедения как нельзя лучше соответствуют идее конвергентных технологий, которая в последнее время получает все большее распространение (см., например, [В.10–В.13]). Эти технологии объединяют возможности нанотехнологии, биотехнологии, информационных и когнитивных технологий (аббревиатура НБИК; в английской версии NBIC: N – nano, B – bio, I – info, C – cogno). В основе когнитивных технологий лежит изучение процессов познания, исследование сознания и поведенческих особенностей личности. Отмечено 20 основных тенденций развития НБИК, которые в течение ближайших 10–20 лет должны быть реализованы [В.10]: коренные изменения в сенсорной и компьютерной технике; адаптирующиеся к внешним условиям материалы; новые методы защиты от биологического, ядерного и химического оружия; покорение дальнего космоса; новые медицинские и пищевые препараты, интерфейсы для прямого взаимодействия между человеческим мозгом и машинами; усиление творческих способностей с помощью новых инструментов и т. д.

Устраняя узкую специализацию современной науки, синергетическая конвергенция (т. е. взаимоусиливающее схождение, а не просто взаимодополнение) наиболее перспективных наукоемких направлений позволит, с одной стороны, создать принципиально новые системы (например, антропоморфные, т. е. имитирующие

и воспроизводящие живую природу), а с другой стороны, благодаря когнитивным наукам, учесть этические и социологические аспекты реализации таких систем, имея в виду и известные риски, относящиеся к экологии и безопасности. Признано целесообразным усилить роль гуманитарной составляющей НБИК привлечением специалистов по философии, социологии, этике и т. д., т. е. к четырем известным компонентам НБИК добавить социальные гуманитарные технологии (НБИКС), что позволит в большей степени консолидировать прогресс передовых конвергентных технологий с гуманистическим развитием человеческого общества в целом [В.13].

Ранее подчеркивалась необходимость многомасштабного моделирования при реализации новых наноматериалов. Конвергентные технологии НБИКС – это еще более высокая ступень объединенного синергетического подхода, который представляется совершенно необходимым при реализации крупных инноваций, направленных на существенное улучшение качества жизни и затрагивающих многие аспекты человеческого общества. В тенденциях НБИКС материаловедческая компонента довольно существенна, но необходимо использовать новые аналитические и образовательные методики, а также учитывать изменения парадигмы нанотехнологии в целом.

В работе [В.14] были предложены следующие четыре этапа развития нанотехнологии, отражающих характер производимых нанопродуктов:

- 2000–2005 гг. – пассивные наноструктуры, характеризующиеся макромасштабными характеристиками и функциями (металлы, керамика, полимеры в виде нанопорошков, покрытий и объемных наноматериалов);
- 2005–2010 гг. – активные наноструктуры, обладающие особыми физико-механическими, физико-химическими и биологическими свойствами и обычно интегрированные в макромасштабные устройства или системы (новые транзисторы, компоненты наноэлектроники, лекарства с направленной доставкой, искусственные мышцы, адаптивные структуры и др.);
- 2010–2015 гг. – системы наноструктур, использующие различные технологии направленной многостадийной самосборки для искусственных органов, сенсорных и самозалечивающихся устройств, наноэлектромеханических и конвергентных технологий;

- 2015–2020 гг. – молекулярные наносистемы – гетерогенные сети, в которых молекулярные и супрамолекулярные составляющие являются отдельными устройствами для создания биологических наносистем, разработки интерфейсов взаимодействия человека и машины на уровне тканевого или прямого нервного контроля и др.

Появление каждого нового поколения нанопродуктов характеризуется созданием первого коммерческого прототипа, произведенного с помощью использования характерных производственных процессов. Конечно, границы между отдельными периодами в этой классификации весьма условны и размыты. Например, хотя начальный этап пассивных наноструктур (чем меньше, тем лучше!) уже завершился (по этим данным) и эта проблематика по идее из фундаментальной должна переходить в разряд обычных инженерных задач, но, как будет видно из дальнейшего, здесь еще имеется немало слабо изученных вопросов, решение которых может значительно углубить наши знания и существенно продвинуть применение нанотехнологий. Тем не менее, для того чтобы быть востребованными, материаловеды, не упуская возможности существенной модернизации известных объектов, должны работать с опережением. Здесь уместно сослаться на рекомендации Г. Гляйтера (одного из основоположников наноструктурного материаловедения): создавать наноматериалы, не оглядываясь на прежние каноны [В.15, В.16].

В дальнейшем, излагая возможности наноструктурного материаловедения, автор будет предполагать, что основные сведения о нанотехнологиях и наноматериалах (см., например, литературу к предисловию и [В.17, В.18]) читателю уже знакомы.

Литература к введению

- В.1. Андриевский Р.А. Нано или не нано. О нашем месте в мировом высокотехнологическом сообществе // *Независимая газета*, 11 июля 2007 г.
- В.2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Мир, 2002.
- В.3. Нанотехнология, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях. Под ред. М.В. Ковальчука, П.А. Тодуа. – М.: Техносфера, 2009.

- В.4. <http://www.portalnano.ru>.
- В.5. Алфимов М.В., Гохберг Л.М., Фурсов К.С. Нанотехнологии: определения и классификация // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – Т. 5. – № 7–8. – С. 8–15.
- В.6. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов. Под ред. С.В. Калюжного. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
- В.7. Андриевский Р.А. Направления современных исследований наночастиц // *Порошковая металлургия*. – 2003. – № 11/12. – С. 96–101.
- В.8. Андриевский Р.А. Материаловедение в университетах Великобритании. – Пермь: РИТЦ по порошковой металлургии, 1997.
- В.9. Porter A.L., Youtie J. Where does nanotechnology belong in the map of science? // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – V. 4. – P. 534–536.
- В.10. Roco M.C., Bainbridge W.S. Converging Technologies for Improving Human Performance: Nanotechnology, Biotechnology, Information Technology and Cognitive Science. – Dordrecht: Kluwer Academic, 2003.
- В.11. Roco M.C. Possibilities of global governance of converging technologies // *J. Nanopart. Res.* – 2008. – V. 10. – P. 11–29.
- В.12. Ковальчук М.В. Нанотехнологии как новая технологическая революция. Индустрия наносистем и материалы. Сборник Министерства образования и науки РФ. 2008.
- В.13. Ковальчук М.В. Конвергенция наук и технологий – прорыв в будущее // *Российские нанотехнологии*. – 2011. – Т. 6. – № 1–2. – С. 13–23.
- В.14. Roco M.C. Nanotechnology's future // *Scientific American*. – 2006. – V. 295. – P. 39.
- В.15. Gleiter H. Are the ways to synthesize materials beyond the limits of today? // *Metall. Mater. Trans. A*. – 2009. – V. 40. – P. 1499–1509.
- В.16. Gleiter H. Nanoscience and nanotechnology: the key to new studies in areas of science outside of nanoscience and nanotechnology // *MRS Bull.* – 2009. – V. 34. – P. 456–464.
- В.17. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
- В.18. Богданов К.Ю. Что могут нанотехнологии? – М.: Просвещение, 2009.

Глава I

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОМАТЕРИАЛАХ

Благодаря разнообразным приемам нанотехнологии и новым методам изучения структуры и состава (см. *Приложение II*), спектр материаловедческих исследований значительно расширился и качественно видоизменился, что можно проиллюстрировать следующими примерами:

- при выявлении влияния особенностей структуры на свойства существенно увеличился диапазон размеров и формы кристаллитов (включений, блоков и т. д.);
- практически снялись ограничения по составу отдельных компонентов наноструктуры (т. е. появилась возможность изучения любых композитов);
- обнаружилось значительное влияние характеристик поверхностей раздела на свойства наноматериалов;
- большое распространение получили методы компьютерного моделирования.

Все перечисленное дало возможность углубить имеющиеся представления в области основных аспектов наноструктурного материаловедения – проблемы *размерных эффектов* и проблемы *стабильности наноструктур*. Изложенные далее результаты в основном базируются на обзорах [I.1–I.4] и некоторых новых данных.

I.1. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах наноматериалов

Проблема размерных эффектов (т. е. влияния характерных размеров зерен, частиц, фазовых составляющих, пор на свойства мате-

риалов и веществ) охватывает практически все разновидности наноматериалов (консолидированные объекты, нанопорошки и наночастицы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, нанопористые структуры, нанотубулярные объекты, катализаторы, супрамолекулярные структуры, наностекла и др.).

Размерные эффекты давно изучаются в химии, физике и материаловедении. Хорошо известны формулы Лапласа (I.1), Томсона (I.2, I.3), Толмена (I.4), Томпсона (I.5), Холла–Петча (I.6), Набарро–Херринга–Кобла (I.7) и Пинеса (I.8), отражающие влияние радиуса поры или частицы (r) на капиллярное давление (P), давление насыщенного пара (p), растворимость (C) и поверхностную энергию (σ), а также влияние размера зерна (L) на твердость (прочность (H , σ_f), скорость ползучести ($\dot{\epsilon}$), коэффициент вязкости (η) и влияние относительной толщины пленок (f) на проводимость (λ):

$$P = 2\sigma_0 / r; \quad (I.1)$$

$$p(r) = p_0 \exp \left[\frac{2\Omega\sigma_0}{rkT} \right]; \quad (I.2)$$

$$C = C_0 \exp \left[\frac{2\Omega\sigma_0}{rkT} \right] \quad (I.3)$$

$$\sigma(r) = \frac{\sigma}{1 + 2\delta/r}; \quad (I.4)$$

$$\lambda = 0,5\lambda_0 f [\ln(1/f) + 1,5]; \quad (I.5)$$

$$H(\sigma_f) = H_0(\sigma_{f0}) + AL^{-0,5}; \quad (I.6)$$

$$\dot{\epsilon} \sim 1/L^p; \quad (I.7)$$

$$1/\eta = Da^3/(L^2kT). \quad (I.8)$$


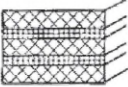
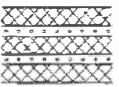
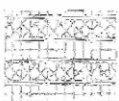


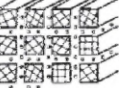

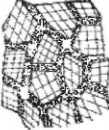
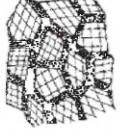

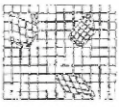
В формулах (I.1–I.8) Ω – атомный (молекулярный) объем; подстрочный знак «0» относится к значениям p , C , σ , H , σ_f и λ для плоских поверхностей и крупнозернистых образцов; k – постоянная Больцмана; δ – константа Толмена; $f = h/l$ ($f < 1$); l – длина свободного пробега электрона; a – период решетки; в формуле (I.7) $p = 2$ для случая диффузионной ползучести по Набарро–Херрингу,

а $p = 3$ – для диффузионной ползучести по Коблу; A – постоянная; D – коэффициент диффузии.

Насколько же применимы эти формулы для наномасштаба? Роль размерных эффектов весьма значительна в консолидированных наноматериалах, в которых нанозерна (нанокристаллиты) находятся не в изолированном или слабо скрепленном виде, а в консолидированном состоянии. Эти компакты (объемные консолидированные наноматериалы), пленки и покрытия получают методами порошковой и пленочной технологий, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния и другими способами. В таких (неполимерных) наноматериалах структура обычно рассматривается на основе известной классификации Г. Гляйтера, которая предусматривает четыре типа структур по химическому составу и распределению фаз, а также три разновидности по форме (табл. I.1).

Таблица I.1.

**Классификация консолидированных наноматериалов
по составу, распределению и форме
структурных составляющих [I.5]**

Форма	Однофазный состав	Многофазный состав		
		Статистическое распределение		Матричное распределение
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластиначатая				
Столбчатая				
Равноосная				

С учетом нанотрубок и других строительных блоков количество структурных типов предлагается увеличить до 36 разновидностей [I.6]. Однако отсутствие строгого стереологического базиса затрудняет количественный анализ размерных эффектов даже в случае 12 разновидностей, не говоря уже о 36 типах. Поэтому дальнейшее обсуждение основывается преимущественно на равноосных и пластинчатых наноструктурах.

В консолидированных наноматериалах размерные эффекты проявляются следующим образом:

- с уменьшением размера структурных составляющих значительно возрастает роль поверхностей раздела [нетрудно показать, что доля поверхностей раздела в общем объеме составляет $\sim 6b/L$, где $2b$ – ширина границы (приграничной зоны), обычно принимаемая около 1 нм; т. е. при величине кристаллитов 10^3 нм, 10^2 нм (условный верхний предел размера зерна L для наноматериалов) и 10 нм доля поверхностей раздела существенно возрастет – от 0,3 до 3 и 30% соответственно];
- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале отличаются от таковых для крупнокристаллических объектов [для наноматериалов кроме обычных границ зерен надо принимать во внимание и возрастающее количество тройных стыков, а разнообразие поверхностей раздела в гибридных наноматериалах (типа неорганические/органические объекты) также весьма велико];
- с уменьшением кристаллитов, частиц и т. д. их размер может стать соизмеримым с некоторым размерным параметром, характерным для некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в явлениях переноса);
- размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, если, например, размер зерна (или размер области локализации свободных носителей) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля; квантовые размерные эффекты для металлических наноматериалов могут проявляться в свойствах, связанных, например с проводимостью, лишь при размере кристаллитов менее ~ 1 нм; для полупроводников (в частности, для узкозонных соединений типа InSb) и для полуметаллов (Bi) длина волны де Бройля значительно больше – около 100 нм;

- в силу особенностей технологии и неравновесности наноматериалов влияние размерных эффектов часто маскируется другими факторами (остаточные напряжения, пограничные сегрегации, неравновесные фазы, распределение кристаллитов по размерам, текстура, состояние границ и др.), поэтому выделение роли размерных эффектов «в чистом виде» по сравнению с обычными крупнокристаллическими материалами является гораздо более сложной задачей.

Отмеченные особенности могут оказывать влияние на ход зависимостей типа *свойство — размер зерна*. Изучение влияния размера кристаллитов на свойства наноматериалов во многих случаях позволило выявить наличие на этих зависимостях особых точек типа перегибов, существование которых может быть связано с разными причинами (изменение механизма размерного влияния, прогрессирующее накопление межкристаллитных сегрегаций и др.), что далеко не всегда предсказуемо.

Далее будет проанализировано влияние размерных факторов на термодинамические, физические и механические свойства преимущественно консолидированных наноматериалов, хотя сведения об изолированных нанообъектах (особенно связанные с нанотрубками и нанопроволоками) будут тоже частично изложены. Размерные явления в изолированных наночастицах проанализированы в монографии [I.7], а роль размерных эффектов в образовании алмазных и графитоподобных наноаллотропов углерода, а также в процессах роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов рассматривается в работах [I.8, I.9].

I.1.1. Термодинамические свойства

Поверхностная энергия. Эта характеристика, помимо фундаментального значения, важна для многих материаловедческих и технологических приложений (расчет диаграмм состояния; оценки разрушения, размола, растворения, смачивания, образования зародышей; коагуляция и коалесценция при самоорганизации и др.). Поэтому выявление характера изменений поверхностной энергии в наноразмерном интервале приобретает особое значение. Начиная с работ Толмена (1949 г.), предложившего размерную зависимость поверхностной энергии (I.4), теоретически этот

вопрос рассматривался неоднократно с использованием различных химических и физических подходов, хотя во многих случаях это разделение, разумеется, носит условный характер. Не описывая детали расчетов, охарактеризуем в целом полученные результаты.

По А.И. Русанову [I.10], зависимость поверхностной энергии σ наночастицы от радиуса кривизны r ее поверхности имеет вид

$$\sigma(r) = -\frac{\pi \rho^2 \omega}{24} \left[1 - \frac{\ln(2r)}{r^2} - \frac{1}{16r^4} \right], \quad (\text{I.9})$$

где ρ – плотность; ω – постоянная Лондона.

Выражение (I.9) свидетельствует о монотонном возрастании поверхностной энергии наночастицы с увеличением ее размера. Поправка $g(r)$ к обычному значению σ , нормированная на величину капиллярного давления, определяется по формуле

$$g(r) = \frac{2 \ln(2r) - 1 + \frac{1}{4} r^2}{2r^2 - 2 \ln(2r) - \frac{1}{8} r^2}. \quad (\text{I.10})$$

Для больших частиц эта поправка очень мала и становится заметной (~10%) лишь при $r < 5$ нм.

В работе [I.11] размерная зависимость поверхностной энергии (поверхностного натяжения) нанокристаллов и нанокпель аппроксимируется двумя формулами:

$$\sigma(r) = Kr \text{ при } r < r_0,$$

и

$$\sigma(r) = \sigma_0 \text{ при } r > r_0,$$

где r_0 – критический радиус, составляющий 2–10 нм; K – коэффициент пропорциональности. Первая из этих формул совпадает с соотношением А.И. Русанова, предложенным еще в 60-х годах прошлого столетия.

По данным [I.12, I.13], для сферического изолированного нанокристалла диаметром $2r$ поверхностная энергия выражается уравнением

$$\sigma(r) = \sigma_0(1 - b/r), \quad (\text{I.11})$$

где b – толщина приповерхностного слоя, в котором локализована избыточная свободная энергия. Оценки показывают, что при разумных значениях $b \sim 0,35$ нм и $2r = 5$ нм снижение σ_0 составляет $\sim 14\%$, т. е. примерно совпадает с оценками по формуле (I.9).

В работах других исследователей (см., например, [I.14, I.15]) также отмечено снижение поверхностной энергии с уменьшением размера нанокристаллов и диаметра нанопроволок. Так, расчетные зависимости $\sigma = f(r)$ для Zn, Ni, Pd и Si свидетельствуют о снижении σ , начиная от размеров ≈ 10 нм. Изменение поверхностной энергии исследовано и для участков поверхности с отрицательной кривизной в нанопорах и внутренних полостях нанотрубок [I.16].

В работе [I.13] применительно к консолидированным наноматериалам предлагается использовать преобразованное соотношение

$$\sigma(r) = \sigma_0 [1 + b/(r - b)], \quad (\text{I.12})$$

что меняет характер размерной зависимости σ . Кроме того, ситуация осложняется необходимостью учитывать прогрессирующее влияние тройных стыков частиц и снижение роли межзеренных границ в наноструктуре при размере зерен менее ~ 6 нм. Компьютерное моделирование наноструктурных металлов с учетом вклада тройных стыков показало, что уменьшение размера нанозерен вызывает снижение избыточной граничной энтальпии [I.17], что качественно подтверждается опытными данными для селена в интервале их размеров 8–23 нм. Величины энергий границ зерен и тройных стыков на примере наноматериалов на основе меди и селена были проанализированы из условия локального термодинамического равновесия в тройных стыках [I.18]. Полученные расчетные результаты свидетельствуют о том, что удельные энергетические характеристики межзеренных границ и их тройных стыков не зависят от среднего размера зерен, что может быть признано действительным для размера зерен более нескольких нанометров, т. е. в интервале существования наноструктуры как статистической смеси.

Заслуживают внимания результаты расчета межфазной поверхностной энергии пленок в системе Ag—Ni нанометровой толщины [I.19]. В этой работе межфазную поверхностную энергию выражали в виде суммы химической компоненты, характеризующей энергию связи атомов Ag и Ni на поверхности раздела,

и упругой компоненты, обусловленной различием в упругих свойствах, несовпадением периодов решетки и ориентации. Расчеты показали, что уменьшение толщины пленок приводит к снижению химической компоненты и к повышению упругой компоненты, а в целом сопровождается снижением суммарной межфазной поверхностной энергии. При уменьшении толщины пленок от ~ 1 до $0,4$ нм величина σ снижается от $0,9$ до $\sim 0,7$ Дж/м².

Таким образом, согласно теоретическим данным для изолированных нанобъектов характерно снижение поверхностной энергии в области размеров менее 10 нм. Ситуация в случае консолидированных наноматериалов менее изучена и нуждается в дальнейших исследованиях. Надежные экспериментальные результаты для обоих случаев, насколько известно, отсутствуют, или во всяком случае крайне ограничены и не систематичны, поскольку опыты по выявлению размерных зависимостей поверхностных свойств нанобъектов достаточно сложны в связи с трудностью получения исходных образцов и возможных их изменений в ходе измерений.

Проиллюстрировать роль размерных эффектов в поверхностных процессах можно на примере смачивания. Как известно, степень смачивания характеризуется краевым углом θ , определяемым следующим соотношением (закон Юнга):

$$\cos\theta = (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}})/\sigma_{\text{жг}}, \quad (\text{I.13})$$

где $\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{тж}}$ и $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностные энергии на межфазных границах твердого тела с газом и жидкостью и поверхностное натяжение жидкости на границе с газом соответственно. При $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (соответственно $\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} > 0$) наблюдается случай ограниченного смачивания; при $\theta = 0^\circ$ – неограниченное или полное смачивание; при $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} < 0$) поверхность не смачивается.

В случае нанокapель в это уравнение, выражающее равновесие между составляющими поверхностной энергии, вводится дополнительное слагаемое:

$$\cos\theta^* = \cos\theta - n/\sigma_0\rho, \quad (\text{I.14})$$

где n – линейное натяжение (10^{-7} – 10^{-6} мН) [I.20]. Легко видеть, что эта поправка становится значимой при радиусе нанокapель r менее ~ 10 нм.

Шероховатость поверхности на уровне нановыступов также оказывает влияние на равновесный краевой угол. Рассмотрение процессов смачивания с учетом шероховатости поверхности и анализа явлений, происходящих на границе раздела твердая фаза—жидкость, содержится в обзоре [1.21]. Подчеркивается, что исследование смачивания – это не только эффективный метод получения фундаментальной информации о физикохимии поверхности, позволяющий устанавливать механизмы поверхностных явлений, но и весьма ценное основание для разработки различных прикладных технически важных процессов.

Проблемы смачивания играют важную роль при разработке многих типов наноматериалов – наноклеев, наножидкостей, наномодификаторов, нанэмульсий, гидрофобных и гидрофильных слоев и покрытий, поверхностно-активных веществ, а также в процессах пайки и пропитки.

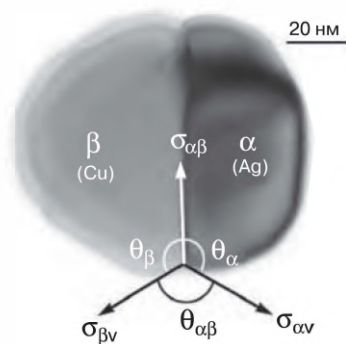
Условием проникновения или возникновения жидких прослоек на границах зерен (фаз) является выполнение соотношения

$$\sigma_{ij} \geq 2\sigma_{il} \cos\psi_{ij} / 2, \quad (1.15)$$

где σ_{ij} – поверхностная энергия соприкасающихся зерен ($i = j$) или фаз ($i \neq j$); σ_{il} ($\sigma_{тж}$) – поверхностная энергия на границе твердое—жидкое; ψ_{ij} – диэдральный (двугранный) угол.

На рис. 1.1 показано электронномикроскопическое светлорольное изображение двухфазной частицы Cu—Ag, используемое для измерения диэдрального угла $\Psi_{ij}(\theta_{\alpha\beta})$ в районе тройного стыка $\alpha(\text{Ag})$ — $\beta(\text{Cu})$ — v (газовая фаза). Частицы изготавливались высоко вакуумным испарением из двух источников на подложку

Рис. 1.1. Двухфазная наночастица Cu—Ag с поверхностью раздела $\{111\}$ [1.22]



из аморфного углерода (520 °C) и затем отжигались при той же температуре в течение 2 ч. Было установлено, что значения Ψ_{ij} и морфология частиц зависят от концентрации компонентов в двухфазной системе.

Температура плавления. Фазовые превращения. Диаграммы состояния. Уже давно было отмечено существенное понижение температуры плавления для наночастиц и тонких пленок как результат увеличения амплитуды атомных колебаний в поверхностных слоях. Для теоретического описания размерных эффектов при плавлении предложен ряд соотношений (см., например, [I.7, I.20, I.23, I.24]), часть из которых приведена ниже:

$$\frac{T_m(r)}{T_m} = \exp \left[-\frac{2S_m}{3R \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right)} \right]; \quad (I.16)$$

$$\frac{S_m(r)}{S_m} = 1 - \frac{1}{\frac{r}{r_0} - 1}; \quad (I.17)$$

$$\frac{H_m(r)}{H_m} = \exp \left[-\frac{2S_m}{3R \left(\frac{r}{r_0} \right)} \right] \left[1 - 1 / \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right]^{-1}; \quad (I.18)$$

$$\frac{T_m(h)}{T_m} \approx 1 + \frac{2(\sigma_{жс} - \sigma_T)}{H_m h}, \quad (I.19)$$

где T_m , S_m , H_m – температура, энтропия и энтальпия плавления; r – радиус частицы; h – толщина пленки; R – универсальная газовая постоянная; r_0 – радиус частицы, при котором ее свойства не отличаются от свойств массивного материала [I.20].

Практически для всех предложенных формул характерна зависимость температуры плавления от радиуса или толщины по закону $1/r$ ($1/h$). Последние работы расчетного плана были направлены на различные уточнения: влияние формы частиц и их изолированности по отношению к подложке, роль фрактальной структуры, влияние аморфного состояния и др. [I.1]. Показано,

в частности, что зависимости $T_m = f(r)$ могут иметь и немонотонный характер, хотя физическая причина таких отклонений и их экспериментальное подтверждение нуждаются в дополнительных исследованиях.

В работе [I.23] из простых геометрических соображений и с использованием общего выражения типа

$$T_m(r) = T_m(1 - N_s / 2N),$$

где N_s – число поверхностных атомов нанобъекта, N – общее число атомов, было оценено изменение T_m для сферической наночастицы, нанопроволоки и нанопленки с одинаковым характерным размером. Величины N_s/N для сферической частицы, проволоки и пленки равны, соответственно, $4d/D$, $8d/3l$ и $4d/3h$, где d – диаметр атома, D – диаметр частицы, l – диаметр проволоки и h – толщина пленки. При $D = l = h$ для одного и того же материала самое большое снижение T_m будет в случае наночастиц и несколько меньше у нанопроволок и нанопленок. Экспериментальные данные в основном подтвердили эти простые оценки – на рис. I.2 показаны опытные и расчетные результаты для нанопроволок и нанопленок индия.

Для наночастиц (нанопроволок и нанопластин), расположенных в матрице другого материала, уменьшение характерного

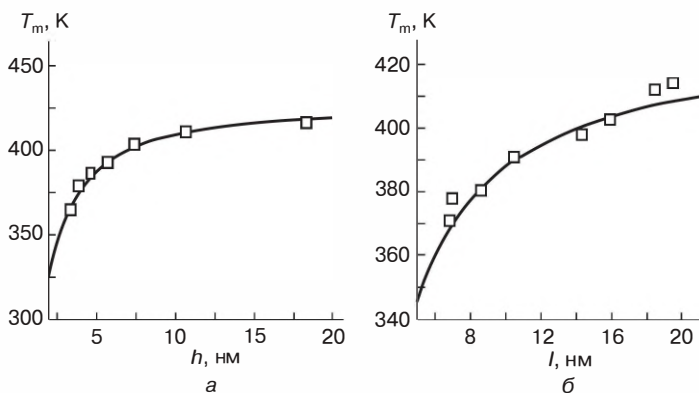


Рис. I.2. Влияние толщины пленок (а) и диаметра проволоки (б) на температуру плавления индия ($T_m = 430$ К). Точки соответствуют опытным данным, кривые – расчет по методу [I.23]

размера может проявляться не только в уменьшении, но и в увеличении температуры плавления (в английской литературе это явление называется *superheating*). Все определяется уровнем разориентации и напряженного состояния на межфазных границах нанокмпозитов. Определенную роль играют эффекты капиллярности, различие в коэффициентах термического расширения и значений плотности в твердом и жидком состоянии. Повышение T_m нанобъектов наблюдалось, например, в системах Ag — Ni (матрица), Ge — SiO₂ (матрица) и Pb(In) — Al (матрица) [I.25]. Для систем Pb(In) — Al (матрица) зафиксировано как понижение T_m (при получении объектов исследования методом высокоэнергетического размола), так и увеличение T_m (для тех же объектов, но после отжига). На основе электронно-микроскопических исследований в характере плавления этих систем отмечена доминирующая роль морфологии включений. В исходных неотожженных наночастицах отсутствует фасетирование на поверхности (на межфазных границах нет когерентности)

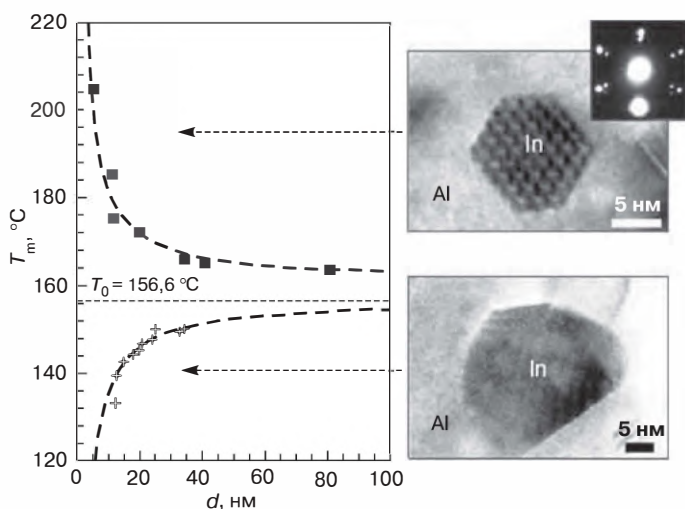


Рис. I.3. Зависимость температуры плавления нанобъектов системы In — Al (матрица) от диаметра d наночастиц In в случае когерентных (■) и некогерентных (+) границ раздела. Справа приведены электронно-микроскопические изображения частиц In [I.25].
 $T_0 = 156,6\text{ °C}$ — температура плавления индия

и, следовательно, характерны высокие значения межфазной поверхностной энергии, поэтому T_m понижена. Дополнительный отжиг приводил к появлению фасетирования, снижению межфазной поверхностной энергии и повышению T_m . Эти результаты показаны на рис. I.3.

В работе [I.26] предлагается соотношение для $T_m(l, h)$ нанопроволок и нанопластин в матрицах:

$$T_m(l, h)/T_m = 1 - 3c(2 - u - uq)/8, \quad (I.20)$$

где $c = N_s/N$; u – параметр межфазного взаимодействия в системе включение—матрица ($u = 1, 0,5$ и 0 для когерентных, полукogerентных и неkoгерентных поверхностей раздела соответственно); $q = E_M/E_I$ – отношение энергий когезии материалов матрицы и включений. При исследовании системы Pb — Al (матрица) получено неплохое соответствие расчетных и экспериментальных данных для случая снижения T_m свинцовых нанопроволок. Легко видеть, что качественно соотношение (I.20) также соответствует результатам [I.25]: температура плавления нанообъектов, когерентных с тугоплавкой матрицей, должна быть выше, чем у неkoгерентных.

Ранее уже отмечалось [I.3], что с помощью компьютерного моделирования было сделано предположение о снижении температур плавления и стеклования при уменьшении диаметра полиэтиленовых наночастиц. Проведенные эксперименты по изменению температуры плавления и модуля упругости полиэтиленовых волокон с уменьшением их диаметра подтвердили это (табл. I.2). Как видно из этих данных, с уменьшением диаметра волокон величины T_m и E меняются по-разному: температура плавления уменьшается, а модуль упругости наоборот, увеличивается. Последнее связывается с изменением ориентации структуры, что также наблюдается и для других полимерных волокон (см. разд. I.2.3).

Размерные эффекты, помимо температуры плавления, оказывают влияние и на другие фазовые превращения в наноматериалах (табл. I.3). Оксид циркония – это наиболее широко изученный объект. На рис. I.4 показаны опытные данные для ZrO_2 , стабилизированного небольшими добавками Y_2O_3 , в виде порошков и спеченных брикетов с различным размером наночастиц

Таблица I.2.

Температура плавления (T_m) и модуль упругости (E) частично закристаллизованных полиэтиленовых волокон, полученных методом электроспиннингования [I.27]

Диаметр волокон, нм	Кристалличность, %	T_m , С	E , ГПа
68 ± 12	31,9	31,9	$3,2 \pm 0,65$
232 ± 37	53,5	53,5	$2,2 \pm 0,5$
78 ± 30	62,0	62,0	$2,0 \pm 0,5$
1270 ± 300	62,1	62,1	$1,73 \pm 0,5$
Кристаллическая пленка	72,9	72,9	$0,65 \pm 0,2$

(80–200 нм) и нанокристаллитов (200–1000 нм), иллюстрирующие изменение температуры фазового перехода тетрагональной модификации этого соединения в моноклинную [I.29].

Таблица I.3.

Некоторые наноматериалы, имеющие нехарактерный для обычных материалов фазовый состав [I.1, I.3, I.28]

Объект	Тип решетки, структура	
	в обычных материалах при стандартных условиях	в наноматериалах
Co	ГПУ (α -Co)	ГЦК (β -Co)
Ti	ГПУ (α -Ti)	ОЦК (β -Ti)
Fe—Ni	Мартенсит	ГЦК (аустенит)
ZrO ₂	М	Т
TiO ₂	Рутил	Анатаз
Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Y ₂ O ₃	К (α -Y ₂ O ₃)	М (γ -Y ₂ O ₃)
CdSe, CdS	Вюрцит	NaCl
BaTiO ₃	К	Т
PbTiO ₃	К	Т

ГПУ – гексагональная плотноупакованная; ГЦК – гранецентрированная кубическая; ОЦК – объемноцентрированная кубическая; М – моноклинная; Т – тетрагональная; К – кубическая

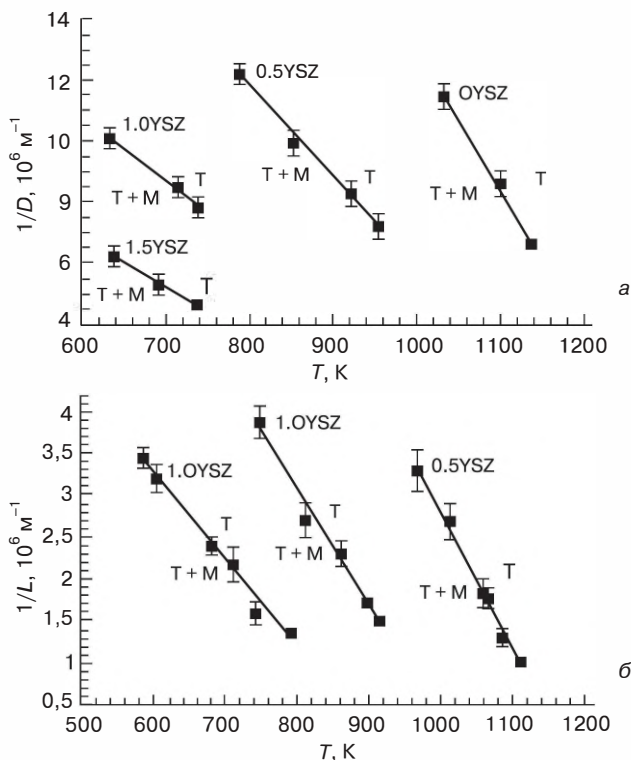


Рис. 1.4. Температуры перехода (Т + М) → Т в системе ZrO₂—Y₂O₃ для порошков (а) и спеченных брикетов (б) с различными параметрами наночастиц (D) и нанокристаллитов (L) [I.28].

0YSZ – ZrO₂ (без добавок); 0.5YSZ – 0,5 (мол.) % Y₂O₃;

1.0YSZ – 1,0 (мол.) % Y₂O₃; 1.5YSZ – 1,5 (мол.) % Y₂O₃ [I.29]

В рамках термодинамического подхода были получены [I.28, I.29] следующие соотношения, связывающие значения критических значений размеров наночастиц (D_c) и нанокристаллов (L_c) с температурой превращения (T):

$$\frac{1}{D_c} = \Delta H_b \frac{1 - T/T_b}{6\Delta\sigma}; \quad (I.21)$$

$$\frac{1}{L_c} = \Delta H_b \frac{1 - T/T_b}{6\Delta\Sigma} + \frac{\Delta U_d}{6\Delta\Sigma}, \quad (I.22)$$

где ΔH_b и T_b – энтальпия и температура превращения для крупнокристаллического образца; $\Delta\sigma$ и $\Delta\Sigma$ – разности поверхностных и граничных энергий для тетрагональной и моноклинной модификаций; ΔU_d – энергия деформации превращения.

Экстраполяция данных рис. I.4 в область низких температур позволила получить следующие значения критических значений D и L (нм) при комнатной температуре для разных составов:

	0YSZ	0.5Y CZ	1.0YSZ	1.5YSZ
D_c (частицы)	15	30	51	71
L_c (спеченные брикеты)	–	70	100	155

Тетрагональная модификация наблюдается в оксиде циркония, допированном оксидом иттрия, при менее характерных размерах, указанных выше. Более высокие значения L_c связаны с различиями в величинах поверхностных и граничных энергий, а также влиянием энергии деформации.

Уменьшение размера кристаллитов влияет и на характер мартенситного превращения в сплавах Fe—Ni и Ti—Ni—Co, снижая температуру при котором оно начинает осуществляться и подавляя этот переход в процессе охлаждения при определенных критических значениях L [I.30]. Если в объектах с размером кристаллитов более критического ($L > L_c$) мартенситный переход протекает по эстафетному механизму, то при $L \sim L_c$ происходит «запирание» превращения, а при $L < L_c$ превращение не реализуется, поскольку размер зародыша превышает размер кристаллита. Объемная доля мартенсита (M) от величины кристаллитов определяется соотношением

$$M = M_0 - K_M L^{-0,5}, \quad (I.23)$$

совпадающим по форме с формулой Холла–Петча (I.6). Здесь M_0 и K_M – некоторые постоянные.

В тонких пленках наличие неравновесных фаз было замечено давно. Более 50 лет назад из термодинамических соображений Б.Я. Пинес предложил условие фазового перехода при изменении

толщины тонких пленок [I.31]. При толщине менее критической (h_0) в пленках могут возникать нехарактерные фазы, что связано с влиянием вклада избыточной свободной энергии за счет поверхности. Величина h_0 определяется как

$$h_0 = (\sigma_1 - \sigma_2)/(F_2 - F_1), \quad (I.24)$$

где индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к равновесной и неравновесной фазам, а σ и F – поверхностная энергия и свободная энергия этих фаз. Оценки h_0 по формуле (I.24) приводили к вполне правдоподобным результатам ($h_0 \sim 10$ нм).

В принципе идея Пинеса, но с применением различных подходов для оценки влияния r (h) в случае наночастиц или тонких пленок на их общую свободную энергию (т. е. с учетом вклада поверхности) была использована во многих работах, в которых оценивалось значение критического размера нанообъектов. Так, конкретизация расчетов некоторых особенностей диаграмм состояния в ультрадисперсных системах была проведена в работе [I.32]. Результаты [I.31, I.32] сейчас практически забыты и, к сожалению, не цитируются ни в современных отечественных, ни тем более в зарубежных исследованиях.

Изучение фазового состава в тонких объектах получило особое распространение в связи с широким применением многослойных пленок (так называемых сверхрешеток), состоящих из сотен слоев в пределах общей толщины порядка нескольких микрометров (системы Ti—Al (Nb—Zr), TiN—AlN (NbN), Fe—Cr и др.). На рис. I.5 показаны три фазовые области, наблюдаемые в многослойных пленках Zr/Nb в зависимости от объемной концентрации и общей толщины индивидуальных слоев ($\lambda = t_{Nb} + t_{Zr}$).

Расчеты интегральной свободной энергии учитывали как различие в межфазной поверхностной энергии метастабильных и стабильных компонентов, так и энергию деформации, связанную с особенностями упругих свойств и дислокационного строения компонентов (результаты расчетов на рис. I.5 нанесены в виде линий). Опытные результаты (точки) были получены на основе рентгеноструктурных и микродифракционных данных, причем влияние содержания ниобия на величину λ является немонотонным. При концентрации Nb < 30 об. % в области малых значений λ наблюдается неравновесная фаза ГПУ-Nb (область 3), а для

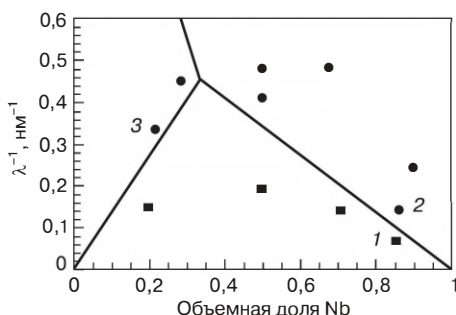


Рис. I.5. Диаграмма, иллюстрирующая фазовый состав многослойных пленок Zr/Nb в зависимости от объемной доли ниобия и обратной величины «шага» сверхрешетки (суммы толщин индивидуальных слоев $\lambda = h_{\text{Nb}} + h_{\text{Zr}}$) [I.33]. Точками на графиках нанесены опытные данные, линии – результаты расчетов. 1 – область существования фаз ГПУ-Zr и ОЦК-Nb; 2 – область существования фаз ОЦК-Zr и ОЦК-Nb; 3 – область существования фаз ГПУ-Zr и ГПУ-Nb

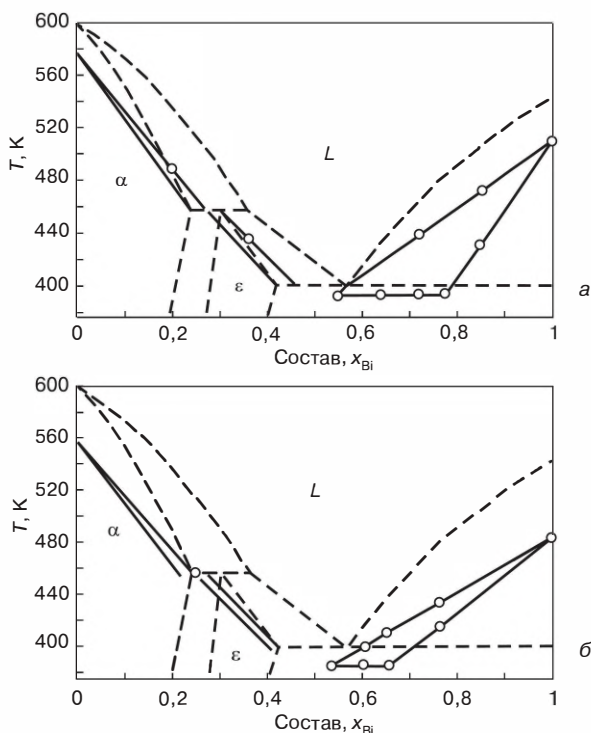


Рис. I.6. Диаграмма состояния Pb—Bi в равновесном состоянии (штриховые линии) для наночастиц радиусом 10 нм (а) и 5 нм (б) [I.34]. Точкам соответствуют экспериментальные значения

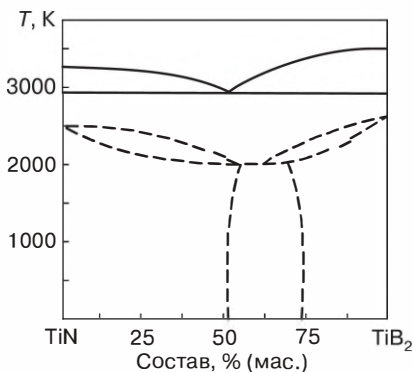
содержания Nb > 30 об. % выявляется неравновесная фаза ОЦК-Zr (область 2).

К настоящему времени описано несколько примеров по расчету и экспериментальным данным влияния размерных эффектов на диаграммы состояния в целом или, по крайней мере, на их отдельные части ($\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ [I.28], Pb—Bi [I.34], фазовая диаграмма углерода [I.35], $\text{TiB}_2\text{—TiN}$ [I.36], $\text{TiB}_2\text{—B}_4\text{C}$ [I.37], диаграммы состояния металл—водород [I.38] и др.).

На рис. I.6 показана эволюция диаграммы состояния Pb—Bi при переходе от крупнокристаллических равновесных объектов к наноматериалам с радиусом частиц 10 и 5 нм [I.34]. Вполне очевидно хорошее совпадение расчетных и опытных данных: общее снижение температур плавления, сужение и смещение двухфазных областей. Зафиксировано значительное увеличение растворимости в твердом состоянии, что отмечается также во многих других работах [I.1, I.3]. Псевдобинарная диаграмма состояния еще одной системы, $\text{TiB}_2\text{—TiN}$, приведена на рис. I.7; для нее характерна крайне малая растворимость компонентов друг в друге при комнатной температуре, что существенно меняется в наноструктурных пленках.

Значительное повышение растворимости и сужение двухфазных областей зафиксировано и в твердых растворах водорода в нанокристаллических металлах (Pd, Nb) и интерметаллидах (TiFe, LaNi_5). На рис. I.8 и I.9 показаны изотермы абсорбции водорода палладием и интерметаллидами для крупнокристаллического и нанокристаллического состояний, а также для аморфных интерметаллидов (см. обзор [I.38] и соответствующие ссылки в нем).

Рис. I.7. Диаграмма состояния TiN—TiB_2 для крупнокристаллических (сплошные линии) и пленочных (штриховые) образцов (размер зерна ~10 нм). Расчет эвтектической температуры выполнен в приближении регулярных растворов; области растворимости в твердом состоянии приведены на основе данных рентгенофазового анализа [I.36]



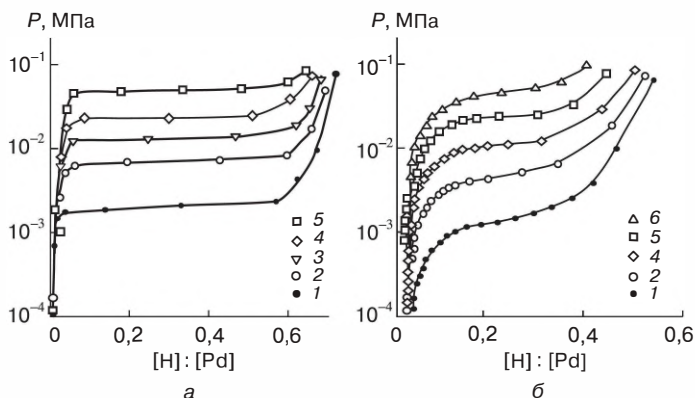


Рис. 1.8. Изотермы абсорбции водорода крупнокристаллическим (а) и нанокристаллическим (величина зерна ~ 10 нм) палладием (б) при различных температурах, К: (1) 298, (2) 323, (3) 338, (4) 353, (5) 373, (6) 398

Из этих изотерм отчетливо видно увеличение растворимости в нанокристаллических твердых растворах и особенно в аморфных образцах. Данные нейтроноструктурного анализа и ядерного маг-

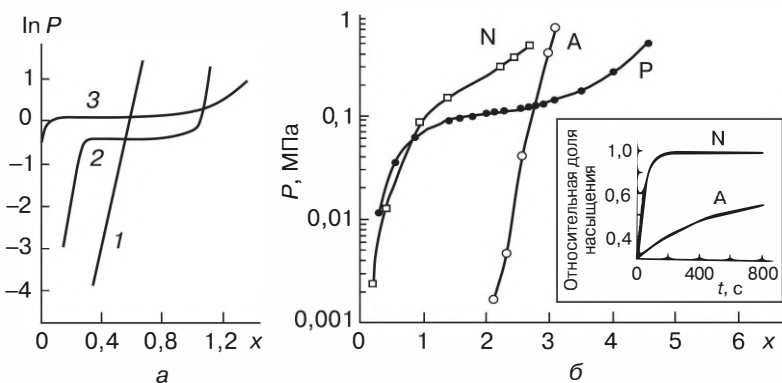


Рис. 1.9. Изотермы абсорбции водорода интерметаллидами FeTi (а) и $MmM_{5,2}$ (б) при комнатной температуре: А – аморфный образец; N – нанокристаллический образец (размер зерна 5–15 нм); P – крупнокристаллический образец. На врезке рис. 1.9, б показана кинетика насыщения водородом образцов N и А. Mm – так называемый мишметалл (смесь редкоземельных металлов на основе Ce); M – Ni, Mn, Al и Co; $x = H/FeTi$ (а) и $x = H/MmM$ (б) – количество атомов водорода на формульную единицу

нитного резонанса свидетельствуют о том, что водородные атомы, помимо своего стандартного расположения в тетраэдрических пустотах кристаллической решетки, в наноструктурах могут также размещаться в октаэдрических позициях и на межзеренных границах, за счет чего и повышается растворимость в наноматериалах. Высокая растворимость водорода в аморфных объектах связывается с отсутствием в них дальнего порядка и, соответственно, с наличием многих возможных позиций для размещения атомов внедрения.

Из рис. I.8 и I.9 можно заметить также и то, что двухфазная область на диаграммах $\text{FeTi}-\text{H}_2$, $\text{MmM}_{5,2}-\text{H}_2$ и $\text{Pd}-\text{H}_2$, которая, как известно, характеризуется постоянством давления водорода и определяется длиной плато на зависимостях $P_{\text{H}_2} = f(\text{H}/\text{M})$, для нанокристаллических образцов сужается, а для аморфных интерметаллидов FeTi и MmM_5 вообще исчезает.

Теоретическое и экспериментальное изучение фазовой диаграммы наноуглерода показало, что уменьшение размера частиц сопровождается смещением тройной точки, определяющей равновесие графита, алмаза и жидкой фазы, в сторону более низких температур и более высоких давлений [I.1, I.3]. Расчетные значения координат тройной точки (давление и температура) на фазовой диаграмме для наноалмазов и макрокристалла приведены ниже [I.35]:

Диаметр частиц, нм	1	1,2	1,5	2	3	4	6	$>10^4$
Давление, ГПа	15,2	16,5	16,1	15,6	15,2	14,8	14,5	13,5
Температура, К	2210	3160	3550	3820	4090	4190	4300	4470

Интересные возможности увеличения механических свойств наноматериалов и повышения их термической стабильности могут быть реализованы при осуществлении спинодального распада твердых растворов, в результате чего образуется устойчивая двухфазная наноструктура. Теоретически влияние размера зерен на распад твердых растворов рассмотрен в работе [I.39]. Установлено, что в случае образования пограничных сегрегаций степень распада возрастает.

Особый интерес представляет псевдобинарная система $\text{TiN}-\text{AlN}$, образованная металлоподобным нитридом титана (ГЦК структура типа NaCl) и ковалентным нитридом алюминия

(гексагональная вюрцитная структура типа ZnS). Однофазный твердый раствор ($\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x$)N с кубической структурой существует при $x \leq 0,7$ и распадается при $T \sim 973$ К. Расслоение сопровождается повышением твердости, что используется при создании термически устойчивых инструментальных материалов. Обнаружено, что вариации вкладов поверхностной и деформационной энергии оказывают влияние на кинетику спинодального распада в этой системе [I.40].

Отмеченная ранее значительная роль уровня когерентности на межфазных поверхностях раздела (см. рис. I.3) также может оказывать существенное влияние на метрику наноразмерных диаграмм состояния и их стабильность во времени. Анализ двухфазного равновесия в легированных наночастицах выявил возможность дегенерации эвтектики и больших изменений в диаграммной топологии [I.41]. Все это свидетельствует о необходимости дальнейших исследований в области наноразмерных диаграмм состояния.

Диффузионные характеристики. При анализе многих диффузионно-контролируемых процессов (например, гомогенизации, сегрегации, спекания, рекристаллизации, ползучести, сверхпластичности, коррозии, образования покрытий, поведения радиационных и других дефектов), а также формирования последующих свойств информация о диффузионных характеристиках играет важную, если не определяющую роль. Прогрессирующий вклад поверхностей раздела в структуру наноматериалов с уменьшением размера зерен уже был отмечен выше. Этот эффект прекрасно иллюстрирует рис. I.10, на котором показано изменение

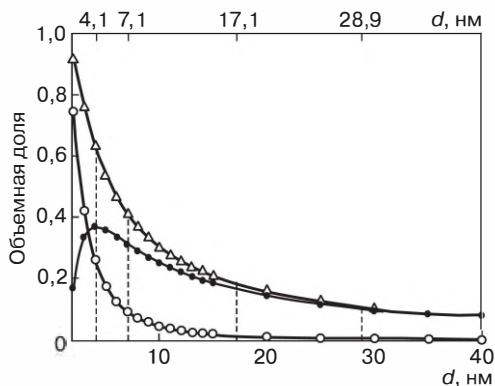


Рис. I.10. Влияние размера зерна на суммарное (Δ) объемное содержание поверхностей раздела: межзеренных границ (\bullet) и тройных стыков (\circ) [I.2]

доли различных поверхностей раздела с уменьшением размера кристаллитов. Обилие поверхностей раздела в наноматериалах стимулирует развитие интенсивного диффузионного переноса по межзеренным границам и тройным стыкам, тем самым повышая общий диффузионный поток.

Сведения о параметрах диффузии в наноматериалах отражены в монографии [I.42] и в ряде работ (см., например, [I.43–I.45]). В основном экспериментальные данные получены на образцах, изготовленных методом интенсивных пластических (или мегапластических) деформаций (ИПД), что, помимо разнообразных структурных составляющих (см. рис. I.10), добавляет еще необходимость учета разнообразных деформационных дефектов. В работе [I.43] высокую диффузионную подвижность в наноматериалах предлагается относить к влиянию тройных стыков. Результаты компьютерного моделирования диффузии в наномате-

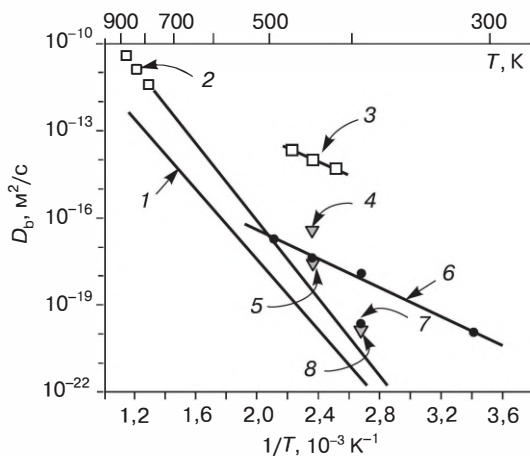


Рис. I.11. Температурные зависимости самодиффузии и гетеродиффузии ($\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$) никеля [I.44]: 1 – самодиффузия в крупнозернистых образцах; 2 – гетеродиффузия в крупнокристаллических образцах; 3 – гетеродиффузия в наноструктурных образцах с величиной зерна $L = 0,3$ мкм; 4 – то же в электроосажденном образце ($L = 0,04$ мкм); 5 – то же в отожженном наноструктурном образце ($L = 0,3$ мкм); 6 – самодиффузия ^{63}Ni в нанокристаллических образцах ($L = 0,07$ мкм – данные Б.С. Бокштейна и др.); 7 – гетеродиффузия в электроосажденном образце ($L = 0,04$ мкм); 8 – то же в наноструктурном образце ($L = 0,2$ мкм)

риалах также подтвердили значительную роль тройных стыков [I.44]. В работе [I.45] подробно обсуждается иерархия дефектов, возникающих в металлах и сплавах после ИПД; отмечена роль нано- и микропор, образующихся при этом.

На рис. I.11. показана температурная зависимость коэффициента самодиффузии никеля и гетеродиффузии никеля в меди для различных образцов. Для сравнения приведены данные для самодиффузии в крупнокристаллическом никеле (экстраполяция из высокотемпературного интервала). Из этих результатов отчетливо видно существенное повышение диффузионных коэффициентов в низкотемпературном интервале для наноструктурных образцов.

Энергия активации диффузии в наноматериалах обычно ниже энергии активации объемной и зернограничной диффузии в крупнокристаллических материалах (в 3–5 и 1,5–2 раза соответственно), и примерно совпадает с энергией активации поверхностной диффузии в последних. Следует иметь в виду высокую структурную и примесную чувствительность параметров само- и гетеродиффузии, что обуславливает довольно большой разброс полученных к настоящему времени экспериментальных результатов. Поэтому влияние размерных эффектов на энергию активации диффузии и предэкспоненциальный множитель обычно обсуждается лишь на сугубо качественном уровне.

I.1.2. Физические свойства

Исследование влияния размерных эффектов на колебательные, электронные и сверхпроводящие свойства нанокompозитов Cu—Nb и Cu—Pb, полученных закалкой из жидкого состояния, было предпринято в работах [I.46, I.47]. Эти данные представлены в табл. I.4, где помещены опытные результаты для композитов, и рассчитанные из них значения для ниобиевых и свинцовых нановключений. Анализ данных выявляет снижение температуры сверхпроводящего перехода, температуры Дебая и электронной теплоемкости этих нановключений в композитах Cu₉₀Nb₁₀, Cu₈₅Pb₁₅ и Cu₅₀Pb₅₀. Снижение электронной теплоемкости свидетельствует о том, что плотность электронных состояний в нанокристаллическом состоянии снижается. Из данных спектров неупругого рассеяния нейтронов следует, что плотность низкоэнергетических колебаний для нанокompозита Cu₉₀Nb₁₀ выше, чем для крупнокристаллического образца.

Таблица I.4.

**Электронная теплоемкость (γ), температура перехода
в сверхпроводящее состояние (T_C) и характеристическая
дебаевская температура (θ) нанокompозитов
 $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$, $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ [I.46, I.47]**

Состав и характеристика	Размер кристаллитов, нм	γ , мДж/(моль \cdot К ²)	T_C , К	θ , К
$\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ (исходный)	~20 (Nb)	1,2	3–7	328
$\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ (отжиг, 477 °C)	~30 (Nb)	1,68	7,0	348
$\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ (отжиг, 770 °C)	Крупнозернистый образец	1,4	8,8	319
Nb (в нанокompозите)		3,0	3–7	240
Nb (массивный образец)		8,5	9,2	252
Cu (массивный образец)		0,73	–	334
$\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$	~26,3 (Pb)	2,2	6,0	167
Pb (наночастицы) в $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$		2,5	6,2	89
$\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$	Крупнозернистый образец	1,7	7,1	170
$\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$	~45,7 (Pb)	2,1	6,8	114
Pb (наночастицы) в $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$		2,7	6,8	91
$\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$	Крупнозернистый образец	4,2	6,9	115
Pb (массивный образец)		3,0	7,2	95

Уменьшение величины T_C со снижением размера кристаллитов наблюдается также и для пленочных образцов. В табл. I.5 приведены зависимости сверхпроводящих характеристик от размера кристаллитов в ниобиевых пленках толщиной ~0,5 мкм. Как видно из этих данных, значения T_C и отношения остаточных сопротивлений при 300 К и 10 К монотонно понижаются с умень-

Таблица I.5.

Изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_C), второго критического поля (H_{c2}) и отношения величин остаточного электросопротивления при 300 К и 10 К в ниобиевых пленках с различной величиной кристаллитов (L) [I.48]

L , нм	T_C , К	H_{c2} , Т	ρ (300 К) / ρ (10 К)
60	9,4	2,8	8,4
45	9,4	2,8	6,4
28	9,2	3,4	4,2
19	7,8	6,6	2,3
17	7,2	5,1	1,88
11	5,9	5,1	1,49

шением L , а повышение значения второго критического поля носит немонотонный характер. Не все из отмеченных экспериментальных результатов к настоящему времени получили исчерпывающее теоретическое истолкование и требуется более подробное изучение структуры и состава межзеренных границ в нанометаллах.

Измерение электросопротивления и теплопроводности нанопористых тонких пленок золота (пористость ~60%; средний размер контактов ~20 нм) при температурах 93–300 К показало, что в указанном температурном интервале соотношение этих характеристик следует классическому закону Видемана–Франца и величина константы Лоренца практически совпадает со значением для крупнокристаллического золота [I.49].

Интересны результаты работы [I.50], в которой, с одной стороны, было обнаружено, что границы двойниковых нанопрослоек в меди по своему влиянию на механические свойства аналогичны межзеренным границам в нанометаллах, а с другой стороны, границы нанодвойников прозрачны для носителей проводимости (электронов); такие образцы, обладая высокими показателями прочности и пластичности в отличие от обычных нанокристаллических объектов, по характеристикам электропроводности не отличаются от обычной крупнокристаллической и малопрочной меди. Обнаруженное явление обещает уникальные возможности:

Таблица I.6.

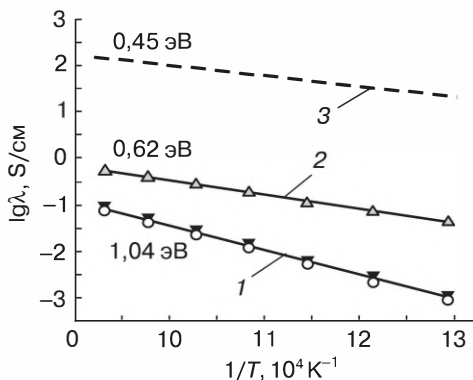
**Электропроводность некоторых оксидных материалов
в крупно- и нанокристаллическом состоянии**

Оксид	Величина зерна L , нм	Температура T , К	Проводимость λ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	Энергия активации Q , эВ
TiO ₂ (рутил) [I.51]	50	713	$4 \cdot 10^{-3}$	0,96
	260	713	$1,4 \cdot 10^{-6}$	1,23
ZrO ₂ + 10% Y ₂ O ₃ [I.52]	15	873	10^{-1}	0,62
	Монокристалл	873	$6 \cdot 10^{-3}$	1,04
CeO _{2-x} [I.53]	10	773	$(1-6) \cdot 10^{-5}$	0,99
	5000	773	$2,5 \cdot 10^{-7}$	2,45

получение высокопрочной и пластичной меди с высокой проводимостью, что важно для изготовления высокоизносостойких контактных электротехнических материалов.

Для ряда оксидных объектов выявлено существенное изменение проводимости при переходе от крупнокристаллического состояния к нанокристаллическому (табл. I.6). Как видно из этих данных [I.51–I.53], для нанокристаллических образцов наблюдается значительное повышение электропроводности и снижение энергии активации, что связывается с особенностями проводимости по границам раздела. Особенно отчетливо это заметно на рис. I.12, на котором показано изменение температурных зависимостей λ при переходе от проводимости монокристалла и тол-

Рис. I.12. Температурная зависимость электропроводности образцов ZrO₂ + 10% Y₂O₃: 1 – монокристалл и пленка толщиной более 60 нм; 2 – пленка толщиной 15 нм; 3 – поверхность раздела ZrO₂ + 10% Y₂O₃ / MgO (расчетная зависимость) [I.52]



стых пленок, лимитируемой только объемной диффузией, до расчетной проводимости границы раздела, ограниченной параметрами граничной диффузии. Энергия активации проводимости при этом уменьшается более чем вдвое — от 1,04 эВ до 0,45 эВ, а проводимость возрастает на несколько порядков, причем экспериментальные результаты для пленки толщиной 15 нм ($Q = 0,62$ эВ) лежат в промежутке между этими данными.

Следует обратить внимание и на работу [I.54], в которой на примере образцов ZrO_2 — 3% Y_2O_3 был обнаружен обратный эффект — снижение проводимости примерно на два порядка и повышение энергии активации при переходе от крупнокристаллических образцов к нанобъектам, что пока не поддается непротиворечивому объяснению.

В связи с развитием исследований по изучению свойств нанопроволок интерес к их электрическим свойствам также растет. Измерение температурной зависимости электросопротивления нанопроволок Вi выявило их полупроводниковый характер [I.55]. Влияние размерного фактора можно проследить на примере следующих данных:

Ширина прямоугольного сечения, нм	70	120	200
Электросопротивление при 300 К, мОм · см	4,05	2,87	2,30

Длина свободного пробега у Вi составляет около 100 нм. Оценки, проведенные авторами, показали, что наблюдаемый рост электросопротивления с уменьшением сечения в большей степени связан с рассеянием носителей на границах зерен, а рассеяние на поверхности нанопроволок имеет второстепенное влияние.

Возможность регулирования параметрами тепло- и электропроводности за счет наноструктуры представляет большой интерес для создания эффективных термоэлектрических материалов, эффективность которых характеризуется добротностью

$$z = a^2 \lambda / \chi,$$

где a — термоэдс, χ — теплопроводность, λ — электропроводность. Переход к наноматериалам приводит к росту добротности, поскольку снижение (или незначительное изменение) числителя в

этом выражении ($a^2 \lambda$) компенсируется уменьшением χ , что показано в приводимой ниже табл. I.7 на примере многослойных композиций (так называемых сверхрешеток) на основе теллуридов $\text{PbTe} - \text{PbSeTe}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ [I.56].

Таблица I.7.

Значения параметра $a^2 \lambda$ и теплопроводности χ для многослойных и обычных крупнокристаллических теллуридных сплавов [I.56]

Параметр	$\text{PbTe} - \text{PbSeTe}$		$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$	
	Сверх-решетка	Обычный сплав	Сверх-решетка	Обычный сплав
$a^2 \lambda$, $\text{мкВт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$	32	28	40	50,9
χ , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	0,6	2,5	0,5	1,26

Как видно из этих данных, за счет снижения теплопроводности при переходе от обычных крупнокристаллических образцов к наноструктурам добротность ($a^2 \lambda / \chi$) увеличивается от 2 до 5 раз.

Влияние величины зерна на гальваномагнитные и электрические характеристики наноструктурных пленок TiN было изучено в работе [I.57]. Результаты, приведенные в табл. I.8, свидетельствуют о том, что уменьшение величины зерна почти в 3 раза приводит только к значительному уменьшению проводимости (почти в 10 раз), но не сказывается на величине коэффициента Холла, т. е. концентрация носителей (преимущественно электронов) в пленках с различной величиной кристаллитов практически одинакова, а различие в подвижности носителей обусловлена их рассеянием на межкристаллитных границах. Исследованные пленки содержали значительное количество примесей кислорода и углерода, т. е. существовала вероятность их пограничных сегрегаций в виде TiO и TiC , которые по концентрации носителей значительно отличаются от TiN . Равенство значений концентрации носителей для этих пленок объясняется примерно равномерным распределением кислорода и углерода (т. е. в объеме кристаллитов и на их границах) в исследуемом интервале размера L .

Магнитные свойства наноматериалов интересны в практическом плане как для создания новых магнитотвердых и магнитомяг-

Таблица I.8.

Электрические и гальваномагнитные свойства пленок TiN [I.57]

Образец	Размер кристаллитов L , нм	Проводимость λ , $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$		Коэффициент Холла, $\text{см}^3/\text{Кл}$	Концентрация носителей, см^{-3}	Подвижность носителей, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
		$T = 300 \text{ К}$	$-Q$, эВ			
Пленка I	29 ± 15	250	0,21 ($>150 \text{ К}$)	$-2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{22}$	0,065
Пленка II	$8,8 \pm 2,2$	26,5	0,09 ($<150 \text{ К}$)			0,007

ких материалов с высоким уровнем эксплуатационных характеристик, так и для сенсорных устройств, а также систем хранения памяти. Как и механические свойства, магнитные характеристики в значительной степени зависят не только от размера кристаллитов, но и от многих других факторов (состояние границ, текстура, остаточные напряжения и др.), поэтому выделение «в чистом виде» роли размерных эффектов всегда требует тщательного анализа. В этой связи расширяется изучение пленок, что позволяет более детально разобраться в ряде особенностей структуры и свойств наноматериалов (см., например, [I.58–I.61]).

Исследование коэрцитивной силы (H_C) и намагниченности насыщения (M_S) пленок Ni с величиной зерна 3–10 нм показало, что в этом диапазоне с уменьшением величины зерна H_C растет, а M_S снижается, что отвечает, с одной стороны, увеличению межкуристаллитного взаимодействия, а с другой стороны, связано с ослаблением спин-спинового взаимодействия и увеличением количества атомов с низким координационным числом (т. е. расположенных на межкуристаллитных границах) [I.59]. Эволюция магнитных свойств пленок UN детально прослежена в зависимости от температуры осаждения (от 73 К до 673 К), которая оказывает влияние на величину зерна, текстуру, остаточные напряжения и решеточную деформацию [I.60]. Отмечено, что при низких температурах

осаждения размер кристаллитов составляет в среднем около 17 нм и имеют место значительные сжимающие остаточные напряжения и решеточные искажения, а также наличие преимущественной ориентации $\langle 111 \rangle$. Для этих условий осаждения пленок их температурная зависимость магнитной восприимчивости проявляется как более крутая по сравнению с крупнокристаллическими образцами UN, а антиферромагнитное превращение (температура Нееля), размываясь, смещается в интервал более низких температур. Антиферромагнетизм крупнокристаллического UN в нанокристаллическом состоянии трансформируется в слабый паулиевский парамагнетизм.

Значительные изменения коэрцитивной силы (H_C) при изменении толщины железных слоев были выявлены в многослойных пленках Fe/Zr (рис. I.13). Толщина циркониевых слоев в этих опытах была одинаковой и составляла 2 нм. Как видно из рис. I.13, величина H_C меняется от значений 2,1–2,6 кА/м, т. е. от величин, характерных для высококоэрцитивных поликристаллических фаз, до величины 0,2–0,3 кА/м, которая присуща магнитомягким материалам. Такое изменение связывается с влиянием размерного эффекта, когда решающее влияние на H_C начинает оказывать обменное взаимодействие (характерная длина магнитного обмена составляет менее 15 нм).

Примерно аналогичное поведение магнитных свойств наблюдается и в других многослойных пленках (сверхрешетках) типа Co/Ti и Co/Zr, состоящих из магнитных и немагнитных слоев, что представляет большой интерес для разработки сенсорных и других систем с гигантским магниторезистивным эффектом.

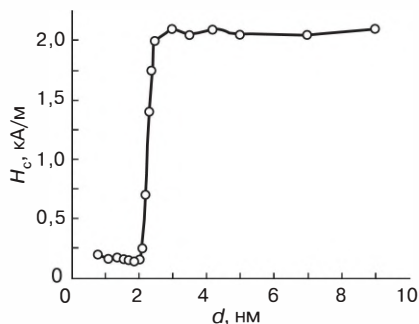


Рис. I.13. Изменение коэрцитивной силы в зависимости от толщины слоя железа d в многослойных пленках Fe/Zr [I.61]

Получение, а также магнитные и другие физические свойства ферроиксов (ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и ферроэластиков – ферромагнитных металлов и соединений типа титанатов, ферритов, карбонатов, манганитов, оксидов, галогенидов и др.) применительно к наноструктурному интервалу подробно проанализированы в монографии [I.62].

Особый интерес проявляется в последнее время к магнитным свойствам наночастиц, что связано с универсальным проявлением ферромагнетизма в этих объектах и возможностью создания ферромагнетиков нового поколения из диамагнитных веществ [I.63, I.64]. Благодаря большой доле поверхности, магнитные моменты внутренних атомов (ионов) в наночастицах не компенсируются поверхностными моментами и возникает ферромагнетизм, что обнаружено на примере ряда немагнитных в обычном состоянии оксидов (CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , SnO_2) и других веществ (GaN , CdS , BaTiO_3 , GaS), включая металлы, интерметаллиды и сверхпроводники (Cr , Au , CoRu , CoRh , PtPd , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$).

I.2. Прочность наноструктур

Проблема прочности материалов – одна из важнейших в материаловедении. Она занимает главенствующее положение применительно к конструкционным и инструментальным материалам, но также важна и для функциональных материалов, поскольку и в этом случае надежная эксплуатация последних требует обеспечения достаточной несущей способности.

Интенсивные разработки в области наноструктурного материаловедения, начавшиеся около 15–20 лет назад, сопровождались широким изучением прочности наноматериалов, поскольку сразу же было обнаружено значительное повышение прочности (твердости) и уменьшение пластичности этих объектов. Оказалось, что традиционный дислокационный подход для объяснения этих данных требует значительных корректив. Выяснению закономерностей и механизма влияния наноструктуры на параметры прочности и пластичности в последние годы были посвящены обширные исследования, результаты которых отражены в многочисленных статьях, обзорах и монографиях. Только за последние 10 лет список наиболее значимых публикаций насчитывает

свыше 25 источников (см. обзор [I.2]). Однако несмотря на столь обширную информацию, всестороннее рассмотрение проблемы прочности наноструктур, содержащее анализ данных не только о прочности и пластичности, но и о вязкости разрушения, ползучести и сверхпластичности как для металлических наноматериалов, так и включая хрупкие фазы, требует дополнительного анализа.

I.2.1. Соотношение Холла–Петча. Пластичность

Изучению механических свойств наноструктур посвящены сотни работ. Многие из них были направлены на выяснение применимости для наноматериалов известного соотношения Холла–Петча (ХП), связывающего предел текучести (σ_y) и твердость (H) для поликристаллических материалов с величиной зерна (L). Приводимое ранее соотношение ХП (I.6) перепишем в виде

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y L^{-1/2}; \quad H = H_0 + K_H L^{-1/2}, \quad (\text{I.25})$$

где K_y и K_H – коэффициенты ХП, а величины σ_0 и H_0 – константы материала, которые могут ассоциироваться с пределом текучести и твердостью монокристалла.

Наиболее распространенная теоретическая трактовка эмпирических соотношений (I.25) основывается на рассмотрении границ как барьеров для передачи сдвига от зерна к зерну. В наноразмерных зернах не только ощущается недостаток количества дислокаций, но и невозможность образования их скоплений для осуществления эстафетного механизма.

Далее будут преимущественно анализироваться лишь те из последних данных (ссылки см. в обзорах [I.2, I.4]), в которых отчетливо прослеживается влияние размера кристаллитов на прочность и пластичность материалов при комнатной температуре.

На рис. I.14 и I.15 приведены экспериментальные данные (в координатах ХП, за исключением рис. I.14, z и I.15, a), иллюстрирующие результаты, полученные на объемных наноматериалах, пленках, слоях и небольших компактах. На графиках рис. I.14 обобщены данные для трех металлов (Ni, Au, Ag), полученные многими исследователями; рис. I.15 содержит сведения о сверхтвердых нанокompозитах на основе BN, алюминиде никеля и нитридных пленок.

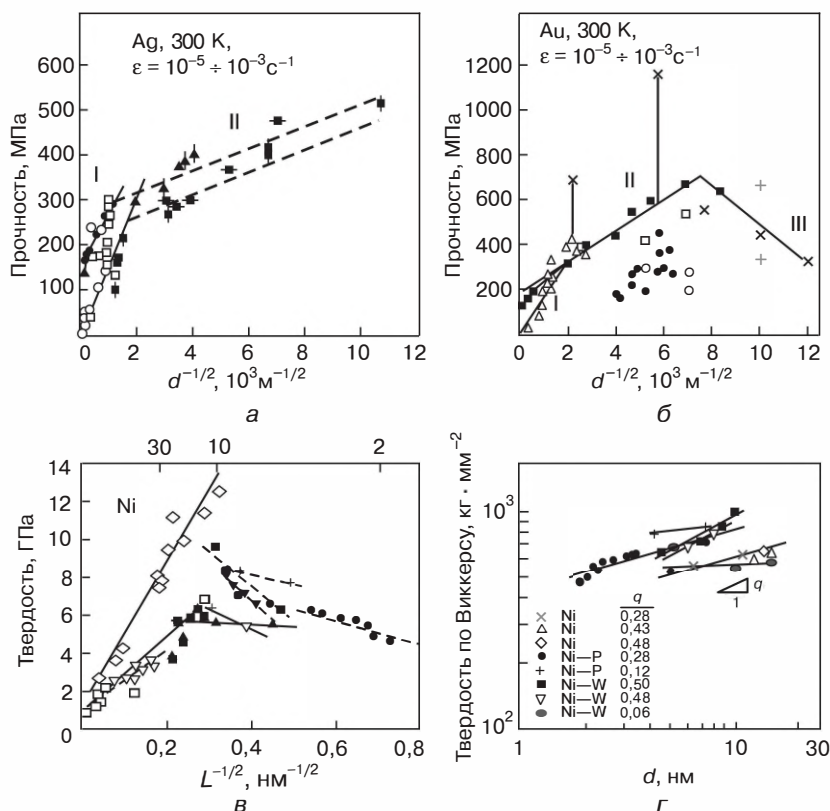
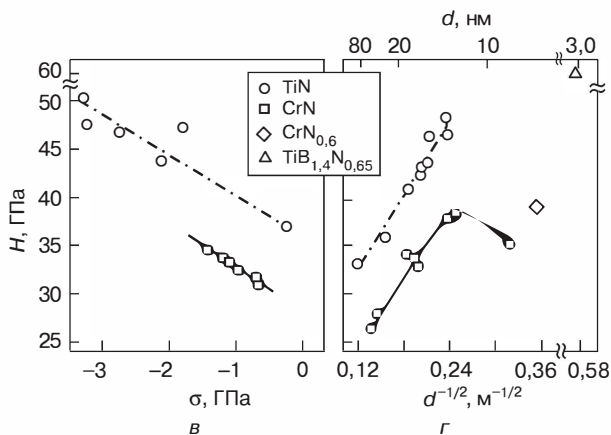
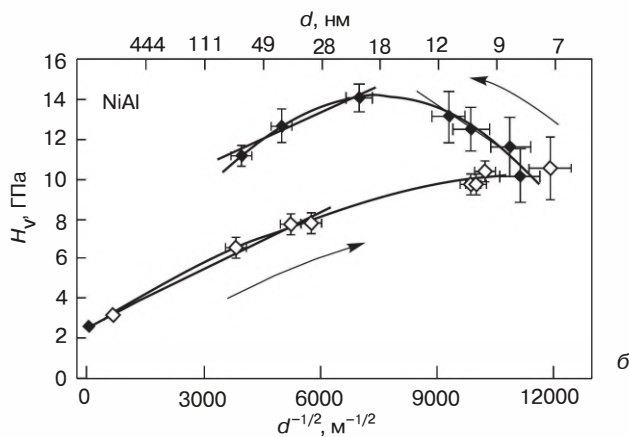
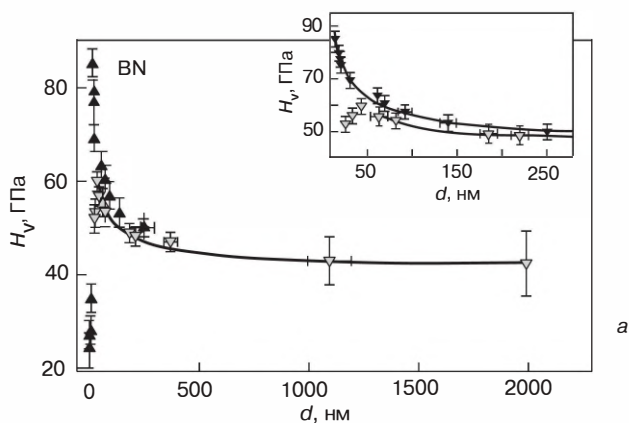


Рис. I.14. Влияние величины зерна на прочность серебра (а) и золота (б), а также твердость никеля в интервале размеров частиц свыше 2 нм (в) и ниже 10 нм (з). q – показатель степени в соотношении $H \sim L^{-q}$. Различные маркеры, соответствующие экспериментальным значениям, отражают данные, полученные разными авторами

Рис. I.15. ► Влияние на твердость размера зерна (а, б, з) и сжимающих остаточных напряжений (в).

а – нитрид бора: агрегированные нанокомпозиты, смесь вюрцитной и кубической модификаций BN (\blacktriangle), кубический BN (\blacktriangledown и \blacksquare); H_V – твердость по Виккерсу; б – алюминид никеля: до отжига (\diamond), после отжига (\blacklozenge); в и з – нитридные пленки: σ — двукратное напряжение



Как видно из этих рисунков, практически во всех случаях в нанометровом диапазоне размеров ($L^{-1/2} > 0,1 \text{ нм}^{-1/2}$ или $L < 100 \text{ нм}$) имеются отклонения от стандартной зависимости ХП (I.25). Это проявляется в изменении коэффициентов ХП и наиболее детально изучено на примере металлов. Подробный анализ соотношений (I.25), исследованных на образцах, полученных преимущественно методами ИПД, содержат монографии [I.65, I.66]. Интервал, характеризующийся насыщением изменения предела текучести (твердости) и даже переменной знака коэффициентов ХП и спадом $\sigma_y(H)$ с уменьшением размера кристаллитов, получил название инверсионной (обратной) зависимости ХП или анти-ХП. Считается, что в этом размерном интервале дислокационная активность отсутствует или, во всяком случае, значительно снижается, а деформация обусловлена другими механизмами. Наличие перегиба на зависимостях $\sigma_y = f(L^{-1/2})$ связывают также с влиянием пограничных сегрегаций, возникающих при отжиге наноструктур. Следует отметить, что обсуждение графиков на рис. I.14 и I.15 должно сопровождаться анализом того, насколько эти данные отражают влияние размерного эффекта «в чистом виде» (не включают ли эти результаты влияние и других факторов, например, наличия остаточных напряжений, распределения зерен по размерам и др.). Например, на рис. I.15 показано влияние как остаточных сжимающих напряжений (ϵ), так и величины кристаллитов (z) на твердость пленок TiN и CrN. Вполне очевидно совместное влияние этих параметров.

Теоретически природа пластического течения наноматериалов рассмотрена во многих работах, авторы которых использовали разные приближения (атермическое зернограничное проскальзывание, дислокационно-кинетический подход, гетерогенное и гомогенное скольжение дислокаций и др.). Подробный анализ этих попыток представлен в обзоре [I.2].

Большую роль в формировании свойств наноматериалов играет распределение кристаллитов по размерам. Предполагается, что распределение нанокристаллитов имеет логнормальный вид

$$f(L, S) = \frac{1}{(2\pi)^{0,5} SL} \exp \left[-0,5 \left(\frac{\ln(L/L_M)}{S} \right)^2 \right], \quad (\text{I.26})$$

где L_M – медианный размер распределения, S – стандартное отклонение или дисперсия распределения (среднеквадратичная ошибка

распределения зерен по размерам). На рис. I.16 приведены плотности распределения зерен по размерам при значениях S от 0,1 до 0,8 [I.67]. Вполне очевидно, что с расширением распределения по размерам (т. е. с увеличением S) происходит и его сдвиг в сторону меньших размеров.

Кроме диффузионной ползучести в работе [I.67] были рассмотрены и другие возможные механизмы зернограницного разупрочнения, а также было проанализировано влияние S не только на предел текучести, но и на предел прочности и величину равномерной деформации до образования шейки. Весьма интересно, что согласно этим данным, с ростом дисперсии возрастает устойчивость наноматериалов к образованию шейки, достигая при $S > 0,8$ значений 5–10%, вполне приемлемых для практических приложений. Таким образом, несмотря на некоторый спад прочности, более широкое распределение зерен по размерам может способствовать улучшению пластических характеристик.

Оптимизация структуры наноматериалов с целью придания им высоких показателей прочности при удовлетворительной пластичности (т. е. способности деформироваться без разрушения) является квинтэссенцией постоянных поисков в области наноструктурного материаловедения. Для многих металлов (Ni, Fe, Ti и др.) характерны весьма низкие показатели относительного удлинения в нанокристаллическом состоянии и, по существу, отсутствие пластичности наряду с высокой прочностью.

Помимо отмеченной ранее малой дислокационной активности, характерной для наноструктур при $L < 10$ нм, снижению прочности и пластичности способствует наличие и развитие трещин

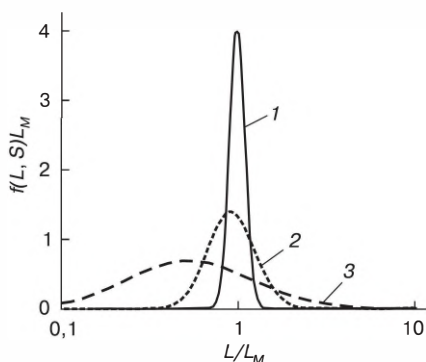


Рис. I.16. Изменение плотности распределения кристаллитов $f(L, S)L_M$ при разных значениях дисперсии S : 0,1 (1), 0,3 (2) и 0,8 (3) [I.67]

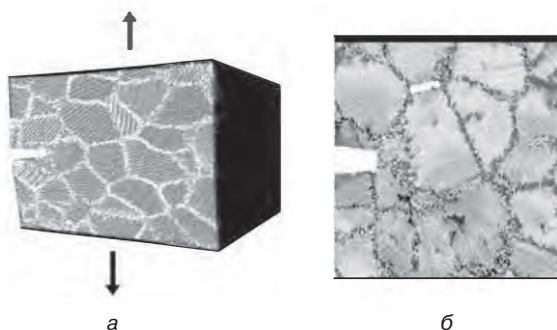


Рис. I.17. Общий вид схемы нагружения объекта с развивающейся трещиной (*а*) и наноструктура образца (средний размер зерен ~ 8 нм), подвергнутого 5%-й деформации при 300 К (*б*) [I.68]

(пор) на поверхностях раздела. На рис. I.17, *а* показана схема нагружения объекта в ходе проведения компьютерного эксперимента, выполненного методом молекулярной динамики* (МД). Модели включали 125 нанокристаллитов размером 5 и 8 нм (с содержанием $1,2 \cdot 10^6$ и $4,6 \cdot 10^6$ атомов). Полученные диаграммы деформации свидетельствуют о том, что с уменьшением размера зерна в указанных пределах (т. е. с 8 до 5 нм) наблюдается снижение напряжения течения с 4,5 ГПа до 3,5 ГПа, что качественно совпадает с экспериментальными результатами (см. рис. I.14, *в* и *г*) и проявляется в локализации нанотрещин на межзеренных границах (рис. I.17, *б*).

В работе [I.71] отмечаются восемь основных приемов повышения пластичности наноматериалов на основе металлов и сплавов:

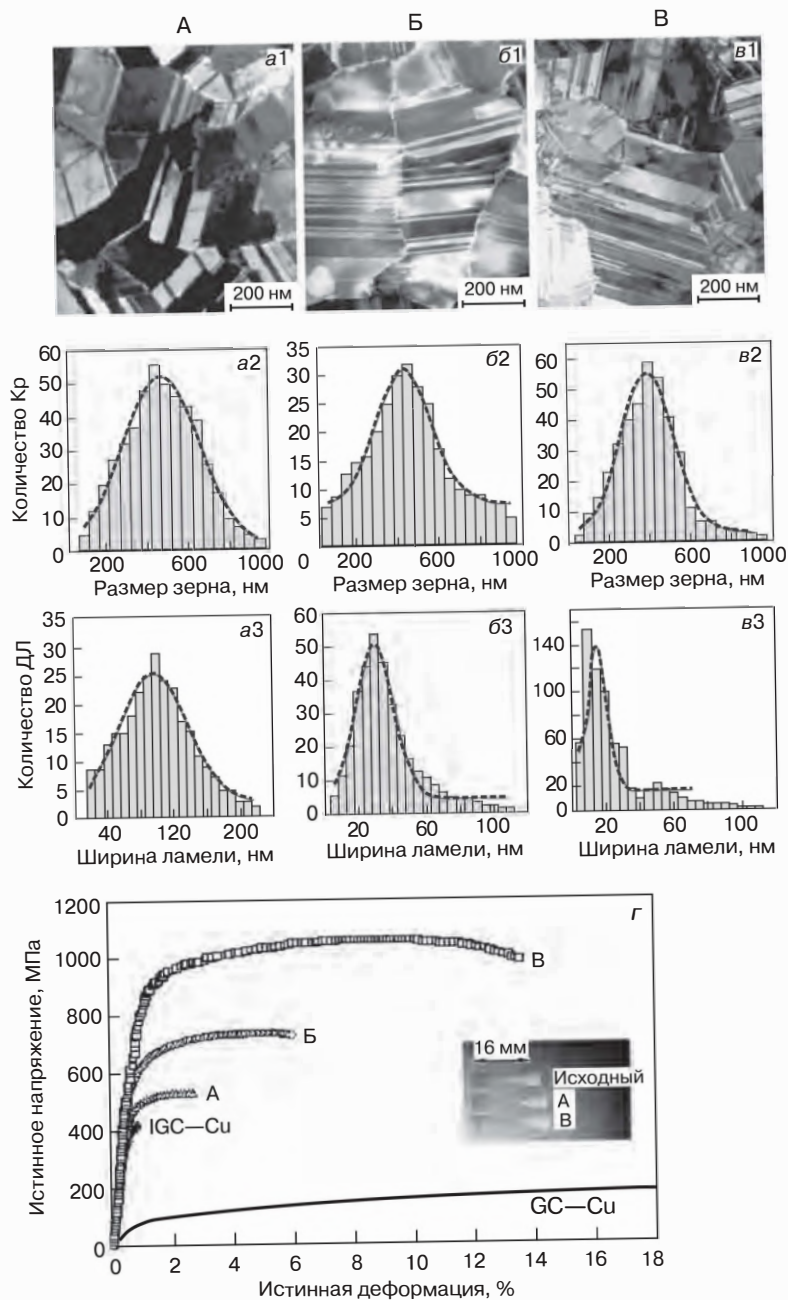
- 1) создание бимодальных структур, в которых нанокристаллическая матрица обеспечивает высокую прочность, а наличие более крупных включений способствует приемлемой пластичности;
- 2) получение многофазных композиций;
- 3) образование двойниковых структур;

* Методом МД прослеживается эволюция поведения системы частиц путем интегрирования уравнений их движения (см., например, [I.69, I.70]).

- 4) получение дисперсно-упрочненных сплавов;
- 5) использование эффектов «пластичность, индуцированная превращением» и «пластичность, индуцированная двойникованием»;
- 6) динамический отжиг при низких температурах;
- 7) повышение коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения* m вплоть до значений, присущих сверхпластичным сплавам ($m \sim 1$), в том числе и путем многократной обработкой ИПД;
- 8) применение методов консолидации наноматериалов, обеспечивающих полное отсутствие пор и несплошностей, которые за счет возникновения концентраторов напряжений нивелируют положительное влияние наноструктуры.

Не все варианты из этого перечня представляются безусловно реальными для наноматериалов, но для способов 1, 3, 7 и 8 уже получено экспериментальное подтверждение. Так, медные образцы на основе наноструктурной матрицы с размером зерен 80–200 нм (75 об. %) с включениями размером 1–3 мкм (25 об. %) проявили хорошие показатели прочности ($\sigma_y = 400$ МПа) и пластичности (относительное удлинение $\delta = 65\%$). Ранее уже отмечалась высокая прочность и пластичность медных образцов, содержащих двойниковые нанопрослойки. Наноструктура трех образцов, у которых средний размер зерна был практически одинаков (~ 500 нм), но средняя ширина двойниковых ламелей была разной (~ 15 нм, ~ 30 нм и ~ 100 нм) и их деформационные характеристики представлены на рис. 1.18. Отчетливо виден значительный рост прочности и пластичности с уменьшением ширины ламелей, что выявляет преимущество этих образцов по сравнению с нанокристаллическим образцом, полученным по обычной порошковой технологии (IGC–Cu), и крупнокристаллической медью (CG–Cu). Изменение прочности в зависимости от толщины двойниковых наноламелей следует соотношению ХП (1.26), т. е. результаты для образцов с двойниковой структурой и образцов

* Величина коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения оценивается из деформационных характеристик: $m = (\partial \ln \tau / \partial \ln \dot{\epsilon}) T$, где τ – напряжение течения, $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации. Для пластической деформации $m = 0,5$, для диффузионной ползучести $m = 1$.



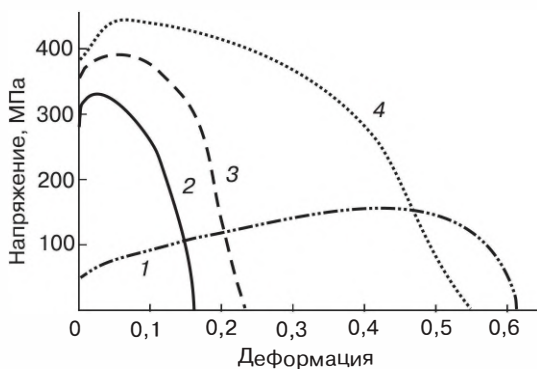


Рис. I.19. Зависимость напряжения от деформации для медных образцов: 1 — исходный образец крупнозернистой меди; 2 — после холодной прокатки; 3 и 4 — после 2 и 16 проходов равноканального углового прессования [I.66]

типа IFG—Cu укладываются на одну прямую в координатах прочность — размер зерна (ширина ламели).

Увеличение числа проходов при равноканальном угловом прессовании (РКУП) в режиме ИПД способствует повышению прочности и пластичности образцов (рис. I.19). При этом повышается коэффициент m , а также существенно расширяется и распределение зерен по размерам, способствуя повышению пластичности, как отмечалось в работе [I.72].

В ряде работ (см., например, [I.72, I.73]) теоретически рассмотрены закономерности прочности и пластичности бимодальных структур наноматериалов (нанокристаллическая матрица с микровключениями более крупных размеров). Деформационное поведение при растяжении этих объектов, принимаемых за двух-

◀ **Рис. I.18.** Структура и механические свойства медных образцов А, Б и В с нанодвойниковой структурой: светлопольные изображения в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) ($a1$, $b1$ и $в1$), распределения кристаллитов (Кр) по размерам зерен ($a2$, $b2$ и $в2$) и двойниковых ламелей (ДЛ) по ширине ($a3$, $b3$ и $в3$); диаграмма одноосного растяжения образцов А, Б и В, а также обычной нанокристаллической (IGC—Cu) и крупнокристаллической (CG—Cu) меди ($з$) [I.50]

фазные образования, рассчитывалось из аддитивных соображений в соответствии с правилом смесей

$$\sigma = (1 - f) \sigma^n + f \sigma^m, \quad (I.27)$$

где f – объемная доля микровключений, σ^n и σ^m – прочность одномодалых нано- и микроструктур. Двухфазный подход (тело зерна + поверхности раздела) весьма распространен в наноструктурном материаловедении и подробно проанализирован на примере пластических и упругих свойств в монографии [I.74].

Сравнение эффективности подходов, предложенных в [I.72, I.73] довольно затруднительно в связи со многими допущениями. Различие в этих подходах заключается в предполагаемых механизмах деформации одномодалых наноструктур и распределении пластической деформации между структурными составляющими. Хотя качественно эти подходы дают адекватные оценки, их количественная априорная предсказательность нуждается в дальнейшем совершенствовании.

Что касается прочности и пластичности изначально хрупких материалов типа нитридов, карбидов, оксидов, интерметаллидов и др., то как можно видеть из данных рис. I.15, характер зависимостей *твердость* — *размер зерна* для BN, NiAl и нитридов переходных металлов в основном аналогичен таковому для металлов и сплавов (см. рис. I.14). Однако если в случае последних переход к нанокристаллическому состоянию сопровождается повышением твердости в 3–5 раз, то для хрупких тугоплавких соединений это различие составляет 1,5–2 раза.

Тем не менее, высокая твердость этих фаз в обычном крупнокристаллическом состоянии (до 20–30 ГПа и более) послужила хорошим мотивом для создания на их основе новых типов сверхтвердых материалов (условная граница между твердыми и сверхтвердыми материалами соответствует твердости на уровне ~50 ГПа) с использованием наноструктурного подхода. На рубеже 90-х годов прошлого столетия несколькими научными группами в США, Швеции, бывшем СССР, ФРГ и Австрии независимо и практически одновременно были получены одно- и многослойные пленки на основе нитридов, карбидов и боридов с твердостью 50–80 ГПа [I.2, I.4] (см. также гл. III). На рис. I.20 проиллюстрировано влияние количества слоев в многослойных

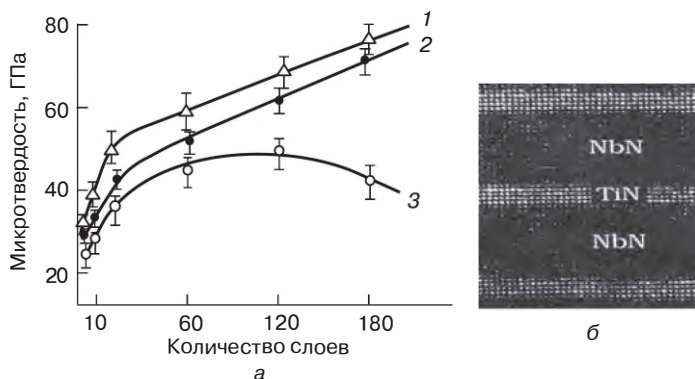


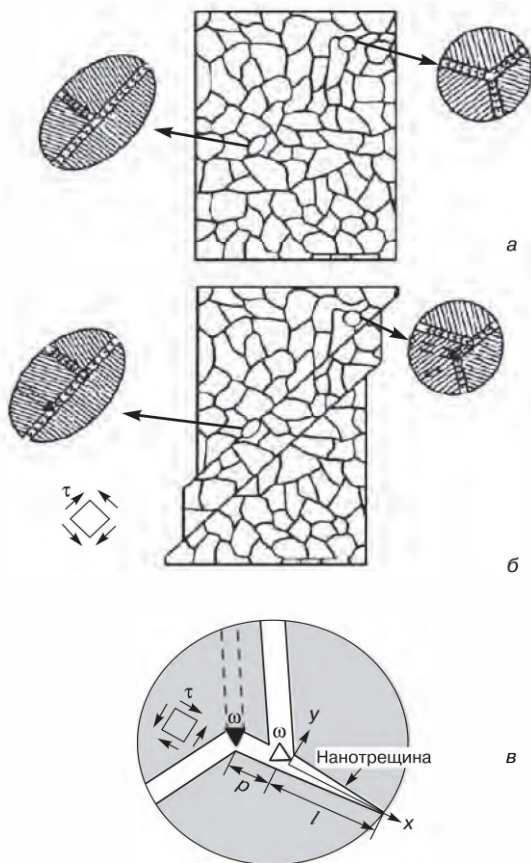
Рис. I.20. Изменение твердости многослойных нитридных пленок с увеличением количества слоев: 1 – TiN—NbN, 2 – TiN—ZrN, 3 – TiN—CrN (а) и ВРПЭМ-изображение (б) пленки TiN—NbN (толщина слоев: TiN ~ 1 нм, NbN ~ 4 нм) [I.4, I.75]

нитридных пленках (общая толщина всех пленок была одинаковой и составляла 2 мкм) на твердость образцов. Рядом приведено изображение пленки TiN—NbN, полученное с помощью высоко-разрешающей просвечивающей электронной микроскопии (см. обзоры [I.4, I.75] и ссылки в них).

С ростом количества слоев (и, соответственно, с уменьшением их толщины) наблюдается значительное увеличение твердости образцов, что объясняется затруднением распространения дислокаций и трещин из-за увеличения количества поверхностей раздела. Немонотонное изменение твердости в случае пленок TiN—CrN связано с образованием твердого раствора (Ti,Cr)N в системе TiN—CrN (как наиболее низкотемпературной по сравнению с системами TiN—NbN и TiN—ZrN), что определялось на основе данных рентгенофазового анализа (РФА) и подтверждает решающую стопорную роль поверхностей раздела. Твердорастворное упрочнение оказывается менее эффективным в повышении твердости по сравнению с влиянием межфазных границ раздела.

Отличаясь высокой твердостью, наноматериалы на основе тугоплавких соединений не проявляют пластичности и разрушаются хрупко. Это связано как с хрупкой природой карбидов, оксидов,

Рис. I.21. Образование дисклинационных диполей при зернограничном проскальзывании (*а* — исходное состояние, *б* — проскальзывание) и геометрия возникающей трещины (*в*) [I.76]



боридов и нитридов самих по себе, так и с наличием в их структуре трещин, пор и несплошностей технологического происхождения. Кроме этого, как показано в работе [I.76] на примере корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и кубического карбида кремния ($\beta\text{-SiC}$), нанотрещины могут зарождаться в приграничных областях при деформации. Рис. I.21 иллюстрирует предполагаемую схему образования дисклинационных диполей при зернограничном проскальзывании и геометрию возникающей трещины. Исходное состояние соответствует двум конфигурациям тройного стыка; зернограничное проскальзывание приводит к появлению дисклинационных диполей, способных инициировать зарождение нанотрещины.

Изучение изломов наноматериалов свидетельствует о том, что их разрушение происходит преимущественно по границам зерен; это связано с отмеченным наличием трещин на межзеренных границах. Кроме того, транскристаллитный излом (разрушение по телу зерен) не реализуется и по той причине, что размер кристаллитов в наноматериалах намного меньше зародыша хрупкой трещины Гриффитса, критическая длина (L_G) для которой может быть оценена из следующего известного выражения:

$$L_G \sim \frac{2E\gamma^*}{\pi\sigma_f^2}, \quad (I.28)$$

где E – модуль Юнга; γ^* – эффективная энергия разрушения; σ_f – разрушающее напряжение на растяжение.

Задаваясь разумными значениями для металлов ($E = 100$ – 200 ГПа, $\gamma^* \sim 10$ Дж/м², $\sigma_f = 200$ – 400 МПа) и для тугоплавких соединений ($E = 400$ – 500 ГПа, $\gamma^* \sim 15$ Дж/м², $\sigma_f = 400$ – 600 МПа), получаем величину L_G порядка десяти микрометров [I.2].

На рис. I.22 показаны изломы образцов нитрида титана, свидетельствующие о переходе от механизма интеркристаллитного распространения трещины к транскристаллитному при увеличении размера частиц с ~ 80 нм до ~ 2 мкм (излом по плоскостям куба $\{100\}$ в крупном включении), что примерно совпадает с приведенной выше оценкой L_G .

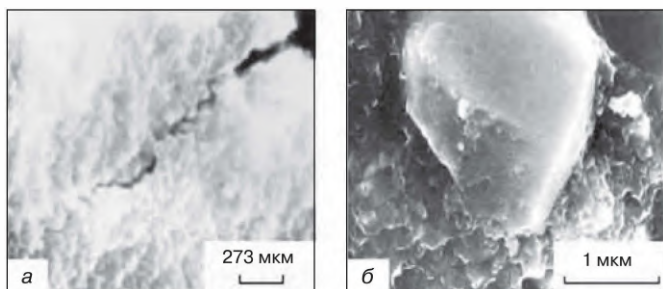


Рис. I.22. Изломы образцов нитрида титана, спеченных из нанопорошка при давлении 4 ГПа (1200 °C): *а* – исходный порошок с частицами размером ~ 18 нм; *б* – исходный порошок с частицами размером ~ 80 нм и отдельными крупными частицами размером ~ 2 мкм [I.2, I.4]

Изучение с помощью ВРСЭМ поверхности отпечатков, образовавшихся при индентировании наноструктурных пленок, позволило выявить два типа деформации: неоднородную, с образованием полос сдвига со ступеньками (для TiB_2) (рис. I.23, а, б), и однородную (в случае TiN ; рис. I.23, в, г). В первом случае очевидна локализация сдвигов в направлении усилия при индентировании, высота и ширина ступенек составляет от ~ 100 нм до нескольких сот нанометров. При увеличении нагрузки индентирования (с 1 Н до 5 Н) на отпечатках TiN появляются трещины (рис. I.23, г), но ступенек не наблюдается. Скорее всего, однородная гомогенная деформация обусловлена столбчатой структурой, характерной для пленок TiN (столбики скользят друг относительно друга). Негомогенная деформация аналогична наблюдаемой для аморфных объектов и пока не получила объяснения.

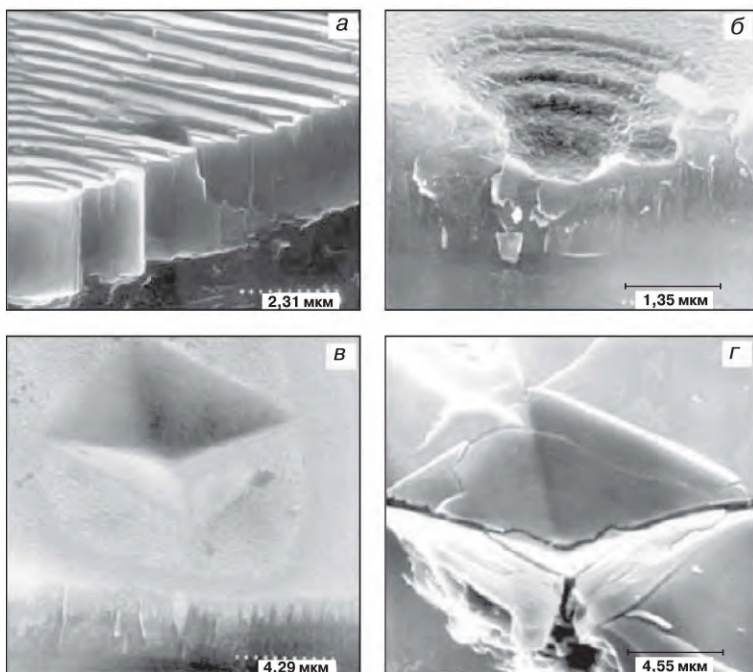


Рис. I.23. Поверхности отпечатков после индентирования пленок TiB_2 (а, б) и TiN (в, г) [I.2]

Кажется целесообразным обратить особое внимание на проявление пластической деформации в хрупких нанобъектах. На рис. I.24 показаны изломы в районе отпечатков при индентировании пленки TiN с ярко выраженной столбчатой структурой. Отчетливо виден изгиб отдельных столбиков в условиях объемного неравномерного сжатия (рис. I.24, *а*), хотя во многих случаях такая деформация сопровождается хрупким отколом (рис. I.24, *б*). Отмеченное различие следует связать с условиями скольжения столбиков друг относительно друга, т. е. со свойствами их поверхностей раздела. С другой стороны, проявление пластической деформации может быть также обусловлено присутствием дислокаций внутри столбиков (рис. I.24, *в*).

Наличие пластической деформации и даже сверхпластичности зафиксировано для монокристаллических нанопроволок карбида кремния диаметром менее 70–100 нм при наблюдении их изгиба и растяжения *in situ* в колоннах ПЭМ и СЭМ [I.77, I.78]. На

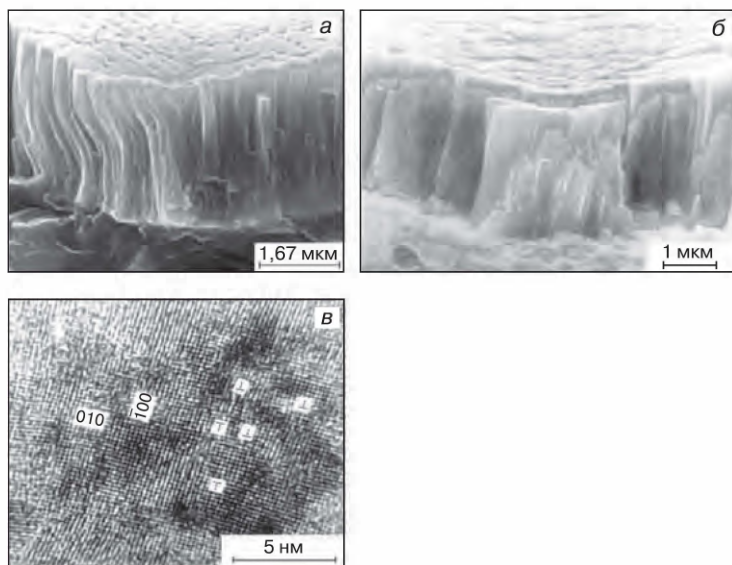


Рис. I.24. Фрактограммы излома пленки TiN в районе укола индентора (*а* – остаточная пластическая деформация части столбиков TiN; *б* – хрупкий откол) и поперечное-ВРПЭМ изображение пленки TiN (*в*, \perp – краевая дислокация) [I.2]

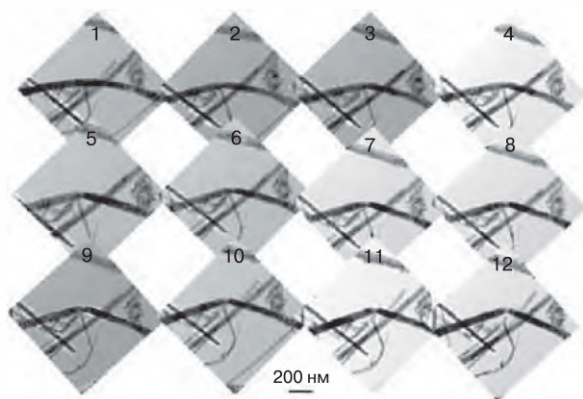


Рис. I.25. ПЭМ-изображения *in situ* карбидокремниевой нанопроволоки при изгибе [I.77]

рис. I.25 показано поведение нанопроволок SiC при изгибе. Пластическая деформация начинает быть заметной со 2-го кадра (интервал между первым и вторым кадром – примерно 30 мин; общая продолжительность деформации при температуре, близкой

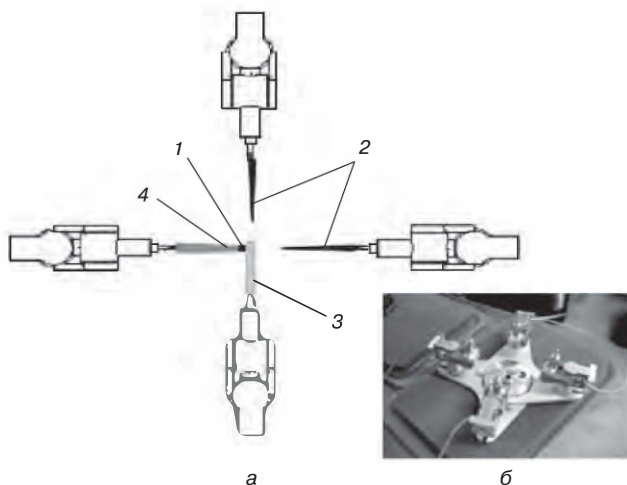


Рис. I.26. Схема (а) и общий вид (б) приспособления для ковки микрозаготовок Ni_3Al : 1 – заготовка размером 0,3–0,5 мкм; 2 – манипуляторы; 3 – наковальня; 4 – молот [I.79]

к комнатной, составляет около 3 ч). Выявленная система скольжения $\langle 110 \rangle \{111\}$ оказалась типичной для ГЦК-структур, а увеличение длины при растяжении доходило до 200% и более, что соответствует уровню сверхпластичных деформаций.

Следует отметить, что значение температуры хрупко-вязкого перехода для обычного крупнокристаллического карбида кремния находится в интервале 900–1200 °С и даже выше, т. е. снижение этой величины при переходе к наноматериалам может быть довольно значительным.

Уникальная операцияковки при комнатной температуре описана для микропорошков Ni_3Al (размер 0,3–0,5 мкм), полученных электрохимическим травлением жаропрочного сплава Ni с добавками Al, Cr, Ta, W и Mo [1.79]. На рис. 1.26 показана условная схема такого процесса, проводимого для контроля в камере СЭМ с помощью манипуляторов и вольфрамового микромолота (диаметром 1–5 мкм) при усилии до $2 \cdot 10^{-3}$ Н. Полученные таким способом пластины толщиной около 100 нм используются при изготовлении микро- и наноэлектромеханических систем.

1.2.2. Высокотемпературная деформация.

Сверхпластичность

Обилие поверхностей раздела и их деформативность обуславливают увеличение скорости высокотемпературной деформации и более раннее наступление сверхпластичности в наноматериалах. Под сверхпластичностью понимают проявление металлическими и керамическими материалами высоких деформационных характеристик (на уровне сотен процентов и более), наблюдаемых при температурах обычно не менее $\sim 0,5 T_m$ и скорости деформации около 10^{-4} с^{-1} . На рис. 1.27 показаны диаграммы деформации для нанокристаллических образцов Ni ($L \sim 20$ нм) и MgO ($L \sim 37$ нм). Отчетливо видно изменение механического поведения в обоих случаях и переход от ограниченной пластичности (для Ni при < 200 °С) или от почти полного отсутствия таковой (для крупнокристаллического MgO при 800 °С) к ярко выраженному проявлению пластичности. Для наночастиц Ni коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения m при температуре испытаний 25 и 330 °С составил 0,02 и 0,3–0,4 соответственно.

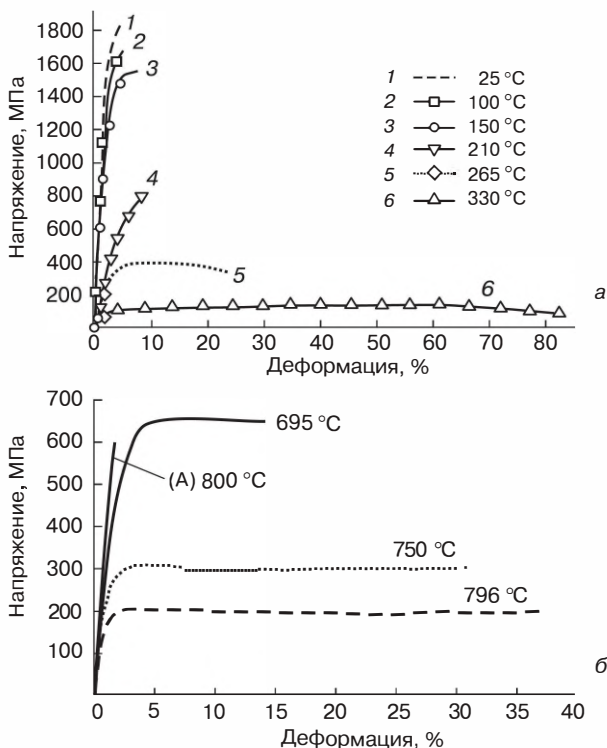


Рис. I.27. Диаграммы деформации наночастиц Ni (а) и MgO (б) при различных температурах. Кривая А относится к образцу MgO с величиной зерна ~1 мкм [I.80, I.81]

Выражение для скорости ползучести обычно записывается в виде

$$\dot{\epsilon} = AGbkT \left(\frac{b}{L} \right)^p \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \left(D^{об} + \frac{\pi \xi D^{гп}}{L} \right), \quad (I.29)$$

где A – численный коэффициент, G – модуль сдвига, k – постоянная Больцмана, $D^{об}$ и $D^{гп}$ – коэффициенты объемной и зернограничной диффузии, b – вектор Бюргерса, ξ – ширина границы, p и n – показатели степени в зависимостях $\dot{\epsilon} \sim (1/L)^p$ и $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$ (n – параметр, обратный m : $n = 1/m$), σ – напряжение течения. При $p = 0$ и $n > 3$ реализуется дислокационная ползучесть; при $p \geq 1$ и $n \leq 3$

наблюдается зернограничное скольжение (по Коблу, $p = 3$ и $n = 1$) и диффузионная ползучесть (по Набарро–Херрингу, $p = 2$ и $n = 1$), а также ряд комбинированных механизмов. Применительно к наноматериалам рассматривается не только вклад граничной диффузии, но и диффузионный поток по тройным стыкам, доля которых, как отмечалось ранее, существенно прогрессирует, начиная с размера зерен ≤ 10 нм (см. рис. I.10). Модифицированное выражение для скорости ползучести с учетом коэффициента диффузии по тройным стыкам ($D^{\text{тс}}$) имеет вид:

$$\dot{\epsilon}_{\text{тс}} = A^{\text{тс}} D^{\text{тс}} \Omega \xi^2 \sigma / (kTL^4), \quad (\text{I.30})$$

где Ω – атомный объем.

Анализ экспериментальных результатов исследования ползучести нанокристаллов показывает, что спектр наблюдаемых значений n довольно широк. Так, для наночастиц Ni: $n = 1, 2, 5$ (25 °C; $L = 6, 20, 40$ нм); $n = 1, 6$ (25, 100 °C; $L = 30$ нм); $n = 8, 10, 12$ (100 °C; $L = 40$ нм) [I.2]. Хотя эти различия в определенной степени связаны с неодинаковыми условиями опытов (интервал напряжений, скорость деформации, продолжительность нестационарной ползучести, рост зерен и др.), они отражают и комплексный характер механизма – осуществление деформации не только за счет процессов на границах нанозерен (о чем в том числе свидетельствует и низкое значение энергии активации), но и в результате дислокационного вклада.

В пользу механизма диффузионной ползучести по Набарро–Херрингу–Коблу свидетельствуют результаты компьютерного эксперимента, выполненного применительно к наночастицам Pd ($L = 3,8\text{--}15,2$ нм; $T = 900\text{--}1300$ К) и обнаружившего линейную зависимость $\dot{\epsilon}$ от напряжения, а также переход от показателя при L , равного $p = 3$, к $p = 2$ (т. е. переход к чисто диффузионной ползучести), при величине зерна менее 7 нм [I.81]. Величины энергий активации объемной и граничной самодиффузии в никеле составляют ~ 280 кДж/моль и ~ 60 кДж/моль соответственно, а энергия активации ползучести наноникеля – примерно 120 кДж/моль, что свидетельствует о значительном вкладе зернограничных процессов в деформацию наноструктур при высоких температурах [I.42, I.82].

Роль диффузионной подвижности в деформационных процессах велика и в случае сверхпластичности, т. е. проявления высо-

ких деформационных характеристик (на уровне сотен процентов и более). Это так называемая структурная сверхпластичность, которая наблюдается в случае размера зерен менее 10 мкм. Но само по себе мелкое зерно еще не есть достаточное условие проявления сверхпластичности. Кроме этого необходимо обеспечить сдвиги по границам зерен и аккомодацию этих сдвигов в тройных стыках, что существенно зависит от уровня диффузионной подвижности на границах раздела [I.42, I.82].

Изучение сверхпластичности наноматериалов, стимулируемое возможностью снижения температуры этого процесса для практического использования, было предпринято во многих работах применительно к металлам, сплавам, интерметаллидам и тугоплавким соединениям. Некоторые из этих данных приведены в табл. I.9 (см. обзоры [I.2, I.4] и ссылки там). Для ряда наносплавов, в том числе и трехфазной оксидной композиции, за счет наноструктуры удалось снизить температуру проявления сверхпластичности и повысить скорость деформации вплоть до параметров так называемой высокоскоростной сверхпластичности. Полезно указать, что практически приемлемыми скоростями деформации считаются скорости $\geq 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при невысоких температурах и напряжениях течения, а также при условии гомогенного осуществления деформации без образования шейки и отсутствия кавитационных явлений.

По сравнению с микрокристаллическим Ni_3Al температура проявления сверхпластичности для нанокристаллического Ni_3Al ($L \sim 50 \text{ нм}$) снизилась примерно на 400°C , но напряжение течения оказалось очень высоким (около $1,5 \text{ ГПа}$) [I.83]. Как видно из рис. I.28, при исследованных температурах наблюдается существенное деформационное упрочнение. Обращает на себя внимание значительная температурная зависимость напряжения течения, сопровождающаяся, правда, переходом от более или менее равномерного удлинения при 650°C к образованию шейки и неравномерному удлинению до разрыва при 725°C .

Интересные возможности сверхпластичной деформации хрупких материалов были выявлены в работах [I.84, I.85]. Предлагается совмещать в одном процессе этапы синтеза трехфазного оксидного нанокompозита на основе шпинели ($\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$) и сверхпластичной обработки; диаграмма деформации и общий вид

Таблица 1.9.

Параметры сверхпластичности некоторых наноматериалов

Материал	Размер зерна, нм	Температура, °С; напряжение, МПа	Параметры n и p ($\dot{\epsilon} \sim \sigma^n/L^p$)	Максимальная деформация, %	Скорость деформации, с ⁻¹
Ni	20	350; ~400	–	300	$1 \cdot 10^{-3}$
Ni	65	450	$n = 2$	550	$2 \cdot 10^{-3}$
Ti + 6% Al + 4% V	100–600	500–800	–	360–516	10^{-2}
Ni ₃ Al	50	650; 1500	–	375	$1 \cdot 10^{-3}$
ZrO ₂ · 3Y + Al ₂ O ₃ + MgAl ₂ O ₄	~100	1300–1450; 10–100	$n \sim 2$	–	10^{-4} – 10^{-2}
Si ₃ N ₄ · (2% Al ₂ O ₃ + 5% Y ₂ O ₃)	68	1450–1600; 100–400	$n = 2; p \sim 1$ $n = 1; p \sim 3$	50	10^{-5} – 10^{-3}
ZrO ₂ · 3Y + 30% Al ₂ O ₃ + 30% MgAl ₂ O ₄	280–450	1500–1650	–	390–2500	10^{-2} –1

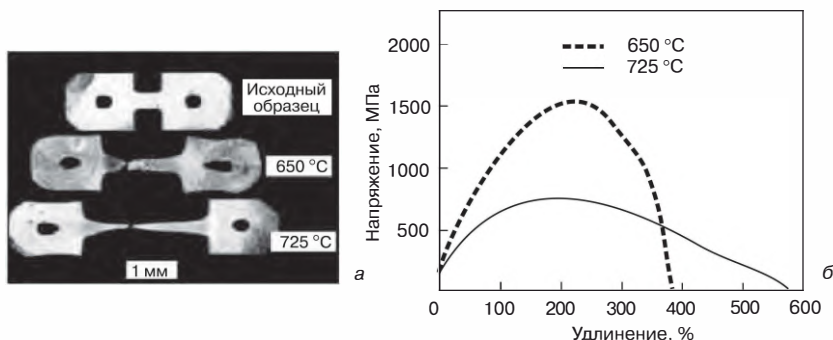


Рис. I.28. Общий вид нанокристаллических образцов Ni_3Al до и после испытаний (а) и диаграмма их деформации (б). Скорость деформации в испытаниях составляет $1 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ [I.83]

образцов показаны на рис. I.29. Скорость деформации этих образцов (величина зерна около 100 нм) была весьма значительной.

Существенное влияние на высокотемпературную деформацию оксида алюминия и нитрида кремния оказывают небольшие добавки нанотрубок BN (рис. I.30). Без добавок размер зерна в образцах Al_2O_3 составлял от 3–12 мкм; добавки 0,5–2,5% (мас.) BN (диаметр трубок 60 нм, длина ~50 мкм) уменьшали размер зерна примерно в 10 раз, значительно понижая температуру хрупко-вязкого перехода. Известно, что нитрид бора обладает самосма-

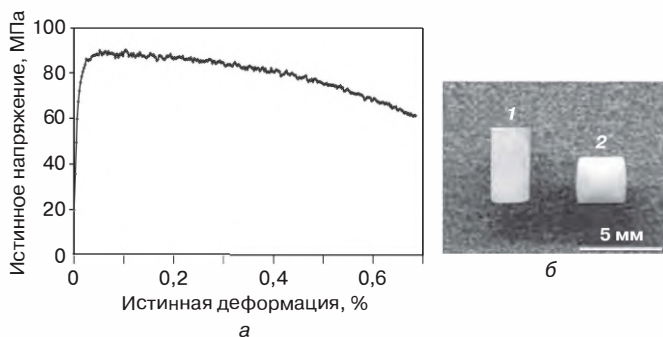


Рис. I.29. Испытание образцов нанокompозита $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$: а – диаграмма деформации (1400 °C, скорость деформации $3,16 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$); б – и общий вид образцов до деформации (1) и после (2) [I.84]

зывающими свойствами, тем не менее, добавки нанопорошка BN к нитриду кремния (рис. I.30, б; кривые 2 и 3) практически не оказывали влияние на характер деформации; эффективной оказалась лишь небольшая добавка трубок BN (кривая 4).

Однако несмотря на ободряющие результаты, которые представлены в табл. I.9 и рис. I.28–I.30, температуры проявления сверхпластичности у хрупких соединений все же велики для практического применения. Если данные для металлов и сплавов относятся к условиям растяжения, то результаты для тугоплавких соединений получены при сжатии, т. е. для более мягкого напряженного состояния. Кроме этого, в ряде работ отмечается наличие пор и полостей в структуре деформированных образцов. Протекание динамической рекристаллизации, сопровождающее сверхпластичную обработку и проявляющееся в росте исходных зерен, естественно сказывается на ухудшении параметров сверхпластичности. Например, деформация наночастиц Ni и оксида алюминия с добавками нанотрубок BN приводила к росту нанозерен примерно в десять раз [I.83, I.85]. Динамическая рекристаллизация наносплавов во время сверхпластичной обработки подробно обсуждается в монографиях [I.86, I.87].

Еще одно осложнение, с которым следует считаться при разработке сверхпластичных наноматериалов – рост напряжения те-

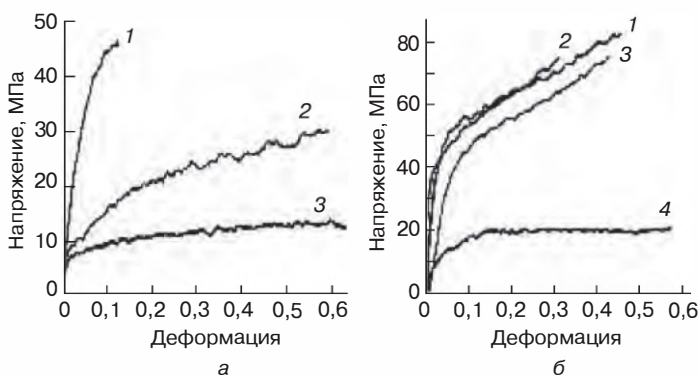


Рис. I.30. Диаграммы деформации оксида алюминия (а) с добавками трубок BN: 1 – Al_2O_3 ; 2 – Al_2O_3 + 0,5 % (мас.) BN; 3 – Al_2O_3 + 2,5 % (мас.) BN, и нитрида кремния (б) с добавками трубок и нанопорошков (нп) BN: 1 – Si_3N_4 ; 2 – Si_3N_4 + 0,5% нп BN; 3 – Si_3N_4 + 5% нп BN; 4 – Si_3N_4 + 0,5 % (об.) BN [I.85]

чения со снижением температуры (см. рис. I.28). Таким образом, вполне очевидно, что многие из достигнутых результатов, отраженных в табл. I.9 и на рис. I.28–I.30, нуждаются в дальнейшей оптимизации как в отношении определения подходящих условий обработки, так и в плане выбора оптимальной наноструктуры с выявлением общих закономерностей механизма сверхпластичности.

I.2.3. Другие механические свойства

На примере наноструктурных образцов $\text{Ni} + 2 \text{ \% (мас.) P}$ ($L = 4\text{--}29 \text{ нм}$) [I.88] и $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ \% (мас.) Y}_2\text{O}_3$ ($L = 23\text{--}130 \text{ нм}$) [I.89] показано, что заметное уменьшение модуля Юнга проявляется при размере зерен $\sim 30 \text{ нм}$ и $\sim 55 \text{ нм}$ соответственно (рис. I.31).

В работе [I.88] применительно к наночастицам никеля благодаря разделению доли влияния границ зерен и тройных стыков на основе аддитивных соображений и данных рис. I.10 удалось оценить значения упругих характеристик для границ зерен ($E_{\text{гр}} = 184 \text{ ГПа}$) и тройных стыков ($E_{\text{тс}} = 143 \text{ ГПа}$); значение E для тела зерна (204 ГПа) было близким к таковому для крупнокристаллического никеля (207 ГПа). Более низкие величины $E_{\text{гр}}$ и $E_{\text{тс}}$ объясняют повышением свободного объема и межатомных расстояний на этих границах раздела.

Для железа с размером зерен 6, 9 и 12 нм на основе расчетов методом молекулярной динамики был сделан прогноз о сниже-

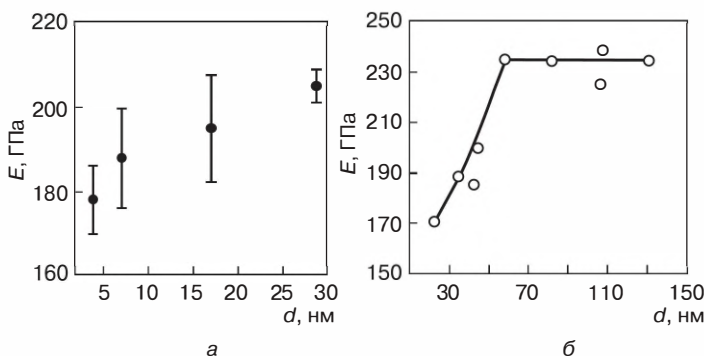


Рис. I.31. Влияние размера зерен на модуль Юнга для образцов: $\text{Ni} + 2 \text{ \% (мас.) P}$ [I.88] (а) и $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ \% (мас.) Y}_2\text{O}_3$ [I.89] (б)

нии модуля Юнга на 70–80% от значения для крупнокристаллического Fe [I.90], что было подтверждено некоторыми опытными данными. Дело в том, что во многих экспериментальных работах не учитывалось влияние пористости на упругие характеристики наноматериалов. В этом отношении результаты [I.88] и [I.89] представляются вполне надежными, поскольку, с одной стороны, они были получены ультразвуковым методом и с поправками на роль пористости и фазового состава [I.89], а с другой стороны, использовался метод наноиндентирования, на результаты измерения которым пористость практически не оказывает влияния [I.88].

Однако вид зависимостей $E = f(L)$ в случае сплавов типа нитинола NiTi [I.91] и полимерных волокон [I.92] имеет противоположный характер – упругие характеристики повышаются с уменьшением размера зерна и диаметра волокон (см. также табл. I.2). В первом случае такая зависимость связана с подавлением мартенситного превращения при уменьшении размера зерна (см. разд. I.1.1), а наблюдаемый экспериментально значительный рост E при уменьшении диаметра нейлоновых нановолокон связывают с постепенным упорядочением супрамолекулярной структуры [I.92].

В связи с развитием работ по синтезу нанопроволок и нанотрубок получают распространение исследования упругих свойств этих объектов. Для золотых проволок, диаметр которых варьируется от 40 до 250 нм, величина модуля Юнга не проявляет размерной зависимости и составляет 70 ± 11 ГПа, что близко к табличному значению ($E_{Au} = 78$ ГПа) [I.93]. В то же время предел текучести для диаметров 200 и 40 нм составил $3,5 \pm 1,1$ и $5,6 \pm 1,4$ ГПа соответственно (последняя величина близка к теоретической прочности $E/10$), что значительно выше обычно приводимых для крупнокристаллического золота значений (55–200 МПа). Отмечается также, что деформация сопровождается значительным упрочнением, т. е. дислокационная активность наблюдается во всем исследуемом интервале размеров.

Из-за непростой методики измерений результаты определения модуля Юнга для нанообъектов не всегда однозначны. Так, для нанопроволок ZnO в литературе приведена информация противоречивого характера: по данным [I.94], начиная с диаметра 120 нм, происходит значительное повышение E с уменьшением размера;

с другой стороны, оценки [I.95] и некоторые опытные данные свидетельствуют о наличии обратной зависимости – понижение E при уменьшении диаметра, начиная с ~ 80 нм. Этот вопрос требует дополнительного изучения, связанного как с уточнением методики измерений, так и теоретических посылок.

Большое распространение применительно к измерению твердости и упругих характеристик пленок и поверхностных слоев получило наноиндентирование. Подробное описание этого метода приведено в монографии [I.96]. Общую диаграмму нагружения—разгрузки при наноиндентировании иллюстрирует рис. I.32.

В этих опытах рассчитываются: твердость $H = P_{\max}/B$, $S = dP/dh$, величина модуля упругости системы «пленка + индентор» (приведенного модуля) $E^* = S/2(\pi/B)^{0,5}$ и величина так называемого упругого возврата $Y = (h_{\max} - h_f)/h_{\max}$, где B – площадь проекции отпечатка, определяемая из максимальной глубины проникновения индентора h_{\max} , h_f – глубина остаточного отпечатка (после снятия нагрузки). В свою очередь, модуль упругости пленки E_{film} определяется из соотношения

$$1/E^* = (1 - \nu_{\text{ind}}^2)/E_{\text{ind}} + (1 - \nu_{\text{film}}^2)/E_{\text{film}},$$

где ν_{ind} и ν_{film} – коэффициенты Пуассона индентора и пленки, E_{ind} – модуль упругости индентора. Следует, однако, иметь в виду, что на результаты данных измерений влияет выбор оптимальной нагрузки и состояние поверхности измеряемых объектов.

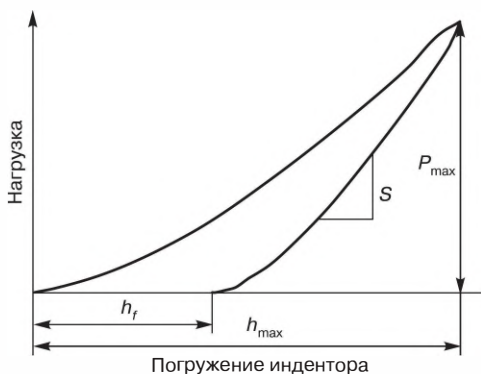


Рис. I.32. Зависимость нагрузки от глубины погружения индентора в циклических процессах нагружения—разгрузки (обозначения в тексте).

На рис. I.33 показана зависимость деформационных характеристик для двух нитридоборидных пленок: *I* – с гексагональной структурой, $\text{Ti}(\text{B}_{0,73}\text{N}_{0,2}\text{O}_{0,05}\text{C}_{0,02})_{1,56}$ ($L = 4\text{--}8$ нм, толщина 1,7–1,8 мкм) и *II* – с кубической структурой, $\text{Ti}(\text{N}_{0,49}\text{B}_{0,34}\text{O}_{0,12}\text{C}_{0,05})_{1,49}$ ($L = 3\text{--}6$ нм, толщина 1,2–1,3 мкм). Как видно из этих данных, в области малых нагрузок ($P = 5\text{--}30$ мН) только для твердости наблюдается независимость значений H от P (это отражение известного в дюрометрии влияния нагрузки). Величины E и Y в исследованном интервале нагрузок продолжают повышаться. Причем если по характеристике упругого возврата (т. е. по весьма условному параметру хрупкости: $Y = 0$ – полная пластичность; $Y = 1$ – полный упругий возврат) эти пленки близки, то отличие в показателях H и E довольно значительное. Сравнение этих значений с экспериментальными результатами, полученными другими методами, свидетельствует о том, что результаты определения H и E различными методами сопоставимы только для пленки *I*, а для пленки *II* метод индентирования приводит к более низким показателям. При-

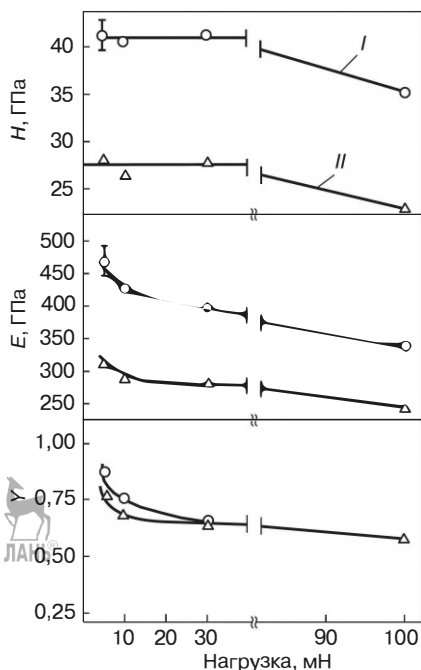


Рис. I.33. Влияние нагрузки при наноиндентировании на твердость (*а*), модуль Юнга (*б*), и упругий возврат (*в*) для нитридоборидных пленок *I* и *II* (см. характеристики в тексте) [I.97]

чины этого различия (в том числе и роль шероховатости) подробно обсуждаются в работе [I.97], но здесь важно отметить, что сопоставление и сравнение данных по твердости и упругим свойствам, полученных разными авторами, требует очень детального рассмотрения условий эксперимента. В этой связи использование критерия H^3/E^2 для оценки сопротивления наноструктурных пленок пластической деформации и прогнозирования представляется малопродуктивным [I.2].

Тем не менее, несмотря на некоторую неопределенность с получаемыми абсолютными значениями, метод наноиндентирования очень полезен для оптимизации режимов изготовления наноматериалов и наблюдения особенностей деформации в них в пределах одного исследования. На рис. I.34 показано изменение твердости и модуля Юнга в многослойных пленках $\text{ZrN}-(\text{Ti,Al})\text{N}$ в зависимости от периода модуляции (сумма толщин индивидуальных слоев $\Lambda = h_{\text{ZrN}} + h_{(\text{Ti,Al})\text{N}}$) и отношения $h_{\text{ZrN}}/h_{(\text{Ti,Al})\text{N}}$ [I.98]. Зависимости немонотонны – максимальные значения H и E составляют, соответственно, ~ 30 ГПа и ~ 360 ГПа при $\Lambda = 6$ и $h_{\text{ZrN}}/h_{(\text{Ti,Al})\text{N}} = 2 : 3$. Для таких пленок характерна слоевая текстура (111), низкие остаточные сжимающие напряжения и высокая нагрузка для царапания (т. е. высокое сопротивление разрушению). Отметим также, что абсолютные значения E и H для исходных пленок ZrN и $(\text{Ti,Al})\text{N}$ (также показанные на рис. I.34) отличаются от величин других авторов, что подтверждает высказанные выше соображения о наноиндентировании.

Информация о механических свойствах нанообъектов, получаемая в опытах по наноиндентированию, важна применительно к созданию микро- и нанoeлектромеханических систем. В этом отношении представляют интерес результаты, полученные моделированием с использованием метода МД по наноиндентированию никелевых нанопроволок и тонких пленок различной структуры (табл. I.10). Из этих данных следует, что в случае нанокристаллической структуры проволок и пленок различие в их механических свойствах практически отсутствует (все четыре значения контактного напряжения лежат в пределах ошибки измерений) и только размер зерен (а не толщина пленок или диаметр проволок) определяет прочность. Для монокристаллических нанообъектов наблюдается иная картина: наиболее прочными оказываются пленки, а влияние диаметра и толщины немонотонно.

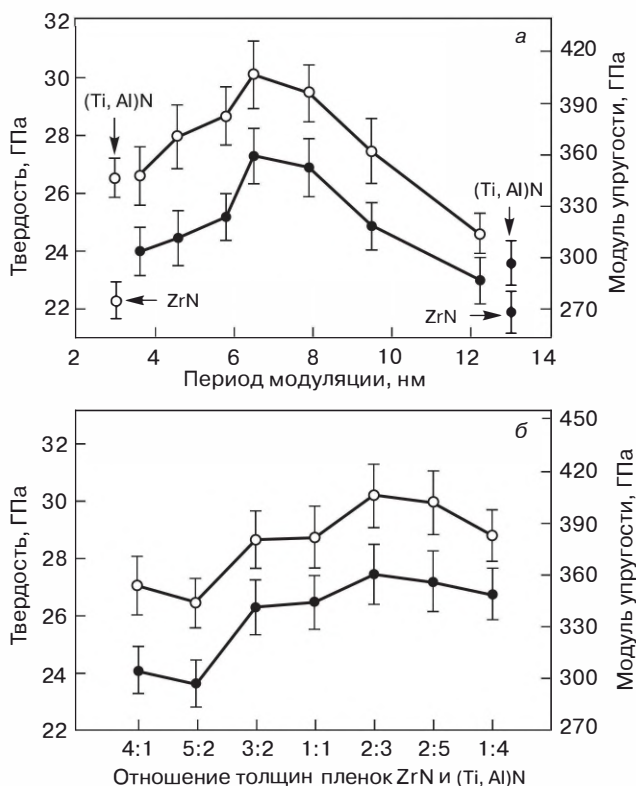


Рис. 1.34. Изменение твердости (○) и модуля Юнга (●) в многослойных пленках ZrN—(Ti,Al)N в зависимости от периода модуляции и соотношения толщин [1.98]

Таблица 1.10.

Сравнение свойств нанопроволок и нанопленок Ni с моно- и нанокристаллической структурой [1.99]

Структура	Отношение диаметра к толщине, нм	Контактное напряжение, ГПа	
		Нанопроволока	Нанопленка
Монокристаллическая	30	18,0	19,9
	12	13,8	21,4
Нанокристаллическая	30	16,5 ± 1,4	15,8 ± 1,1
	12	15,4 ± 1,6	14,0 ± 0,7

Интересны результаты сравнения свойств нанокристаллических и аморфных пленок, предпринятые на примере системы Ta—W (табл. I.11). Наиболее удивительным в этих результатах являются значительно более высокие показатели значений E и H_V для аморфных пленок, что проверялось и подтверждалось авторами для объектов, полученных и при других температурах осаждения. Предполагается, что это может быть связано с особенностями перехода из кристаллического состояния в аморфное в системе Ta—W.

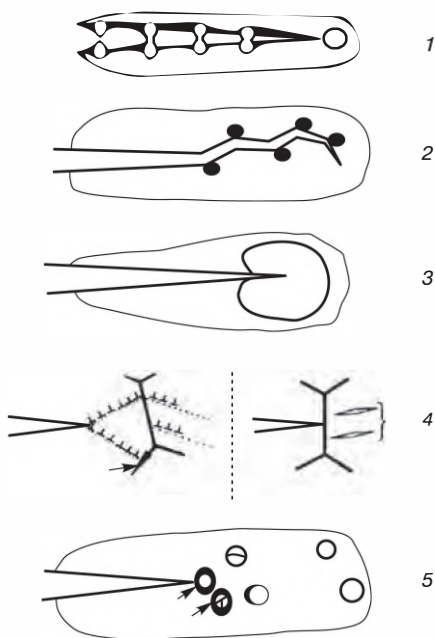
Таблица I.11.

**Модуль упругости (E) и твердость (H_V)
нанокристаллических и аморфных пленок Ta—W
и нанокристаллической пленки Ta [I.100]**

Объект	Размер зерна, нм	E , ГПа	H_V , ГПа
Ta	76,5	178	11,6
Ta + 8% (ат.) W	36	181,7	14,3
Ta + 9% (ат.) W	Аморфная	200,5	17,1

Важную роль в определении работоспособности хрупких материалов вообще и хрупких наноматериалов в частности играют особенности распространения трещин и, соответственно, такая характеристика, как коэффициент трещиностойкости, или вязкость разрушения K_{IC} . На рис. I.35 показаны схемы распространения трещин и их взаимодействия с различными элементами структуры: перерезание и огибание включений, гашение движения за счет инициирования фазовых превращений во включениях, взаимодействие с границами зерен, формирование пор. Эти схемы достаточно условны (не учитывается, например, роль поля напряжений) и далеко не всегда позволяют провести априорные сравнения различных вариантов сопротивления распространению трещин для выбора более или менее надежного метода изготовления изделий. Поэтому разработка материалов на основе тугоплавких соединений с целью повышения их трещиностойкости проводится преимущественно экспериментальным путем.

Рис. 1.35. Схемы распространения трещин и их взаимодействия с различными элементами матричной структуры: 1 – перерезание включений и мостикообразование в хрупкой матрице; 2 – огибание нановключений в хрупкой матрице; 3 – препятствие движению трещины в результате инициирования фазового превращения во включении; 4 – различные варианты взаимодействия трещины с межзеренной границей; 5 – формирование, рост и коалесценция пор вокруг включений, плохо связанных с матрицей [1.101]



В табл. 1.12 представлены сведения о характеристиках твердости и вязкости разрушения для нанокompозитов на основе тугоплавких соединений и включений (см. обзоры [1.2, 1.102] и ссылки в них). Анализ этих данных (для сравнения в таблице приведена информация и для индивидуальных фаз) показывает, что практически только для композитов на основе WC с добавками MgO и Al_2O_3 наблюдается заметное повышение K_{IC} и одновременно уменьшение твердости. Причины такого влияния подлежат уточнению с учетом высокой структурной чувствительности и необходимости рассмотрения многих факторов влияния. В случае других объектов изменение вязкости разрушения не очень значительно. Основные механизмы возможного изменения прочности (твердости) и вязкости разрушения в керамических нанокompозитах сводятся к обсуждению роли напряженного состояния, изменения длины критической трещины, дислокационной активности, зернограницного упрочнения за счет внедренных нановключений; особенно подробно это изучено применительно к системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiC}$.

Таблица I.12.

Твердость и вязкость разрушения нанокompозитов на основе TiN, WC и Al₂O₃ [I.102]

Композит	Относительная плотность, %	Размер зерен, нм	Твердость, ГПа (нагрузка, Н)	K _{IC} , МПа · м ^{0,5}
TiB ₂ + TiN (25–75 мас. %)	97–99	400 (TiB ₂); 80 (TiN)	26–32 (0,5)	4,7–5,2
TiN	98	80	23 (0,5)	3,8 ± 1,8
WC + 18MgO	99,2	<50	15 (500)	14
WC	99,3	~25	23 (500)	4
WC + 32Al ₂ O ₃	99,2	<50	16 (500)	15
WC + 6ZrO ₂	~100	350 (WC); 100 (ZrO ₂)	23–24 (100)	~6
WC + 6Co	~100	Обычный	~17 (100)	~14
Al ₂ O ₃	–	~2 · 10 ²	σ _f = 462 МПа	3,7
Al ₂ O ₃ + 5Ni	–	–	σ _f = 462 МПа	4
Al ₂ O ₃ + 3SiC	99,2	–	σ _f = 760 МПа	5,05
Al ₂ O ₃	97,7	~5 · 10 ³	17,5 (500)	3,25
Al ₂ O ₃ + 5SiC	98,4	3,5 · 10 ³ (Al ₂ O ₃); 12 (SiC)	17,8 (500)	3
Al ₂ O ₃ + 5SiC	98	4 · 10 ³ (Al ₂ O ₃); 55 (SiC)	18,3 (500)	2,75
Al ₂ O ₃ + 5SiC	99	2 · 10 ³ (Al ₂ O ₃); 90 (SiC)	18,5 (500)	3,05
Al ₂ O ₃ + 5SiC	99,8	Al ₂ O ₃ (3,5 · 10 ³); 115 (SiC)	18,8 (500)	3,45
α-Al ₂ O ₃	99,6		–	3,30 ± 0,14
Al ₂ O ₃ + 7,5BaTiO ₃	99,9	349 ± 10	–	5,36 ± 0,38
		256 ± 13	–	
Al ₂ O ₃ + 15BaTiO ₃		326 ± 18	–	4,34 ± 0,39

σ_f – прочность разрушения.

Некоторые характеристики наноструктурных образцов тетрагональной модификации оксида циркония, модифицированного небольшими добавками оксида иттрия (1,5% и 3%) [I.103] приведены ниже:

Оксид	τ , %	L , нм	H_V , ГПа	K_{IC} , МПа \cdot м ^{0,5}
1,5YSZ	99,6	85	~11	15,5 \pm 0,7
3YSZ	94,3	850	9,7	5,9 \pm 0,2

Хотя повышение K_{IC} для наноструктурных спеченных образцов (табл. I.13) может быть связано и с более высоким значением их относительной плотности (τ), роль десятикратного снижения размера зерна кажется превалирующей. Для повышения K_{IC} перспективны также и наноаморфные композиты типа TiC/ α -C, которые кроме высокой вязкости отличаются низким коэффициентом трения [I.104] (подробнее композиты этого типа описаны в гл. IV). В работе [I.105] теоретически рассмотрен вопрос о влиянии зернограничного скольжения на трещиностойкость наноструктурных керамических материалов. Показано, что зернограничное скольжение может частично снимать высокие упругие напряжения, действующие у вершин трещин и повышать их критическую длину (выше которой начинается катастрофический рост трещин и разрушение). На примере кубической модификации SiC оценки показали, что уменьшение величины зерен с 50 нм до 5 нм может сопровождаться ростом критической длины трещин в несколько раз. Таким образом, как и во многих ранее анализируемых примерах, природа поверхностей раздела играет важнейшую роль в формировании свойств наноматериалов.

I.2.4. Последние данные о прочности наноматериалов

В дополнение к сведениям, изложенным в обзорах [I.2–I.4], следует обратить внимание на некоторые новые результаты. Продолжаются исследования, направленные на выяснение роли размерных эффектов в наноматериалах и возможности одновременного повышения их прочности и пластичности. Применительно к микрорекристаллическим объектам, полученных методами ИПД, отмечается, что согласие теоретических данных, основанных на соотношении ХП, с экспериментальными результатами для стали, меди и сплавов на основе алюминия и магния может быть улучшено,

если учесть вклад, создаваемый на межзеренных границах деформационными дефектами [I.106].

Теоретический анализ размерных эффектов при пластической деформации микро- и нанокристаллов показал, что важно учитывать конкуренцию двух процессов – генерацию дислокаций из поверхностных источников (что приводит к значительному деформационному упрочнению) и уход дислокаций из кристалла через его поверхность (это сопровождается уменьшением деформационного упрочнения для тонких кристаллов) [I.107].

Конкуренция различных процессов рассмотрена и для случая сверхпластичности алюминиевых и магниевых микрокристаллических сплавов. Показано, что немонотонный ход зависимости деформации от размера зерна (рис. I.36) может быть объяснен с учетом неравновесности межзеренных границ и интенсивности аккомодации зернограничного проскальзывания [I.108]. Расчетное значение оптимального размера зерна ($L_{\text{опт}}$), нормированного на вектор Бюргерса (b), имеет вид

$$L_{\text{опт}} / b = Z D_{\text{гр}}^{0,5} / \dot{\epsilon}^{0,5}, \quad (\text{I.31})$$

где Z – константа, зависящая от свойств материала; $D^{\text{гр}}$ – коэффициент зернограничной диффузии; $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации. В ра-

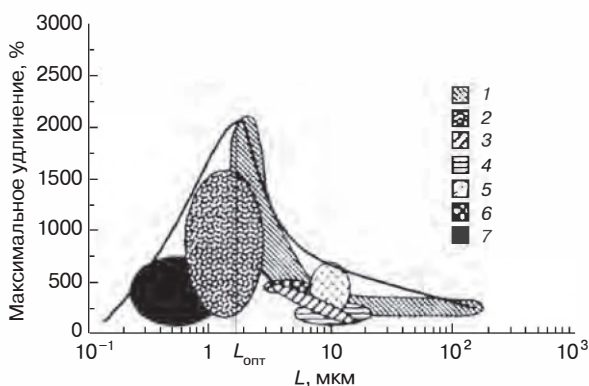


Рис. I.36. Зависимость относительного удлинения до разрушения от размера зерна для материалов, полученных разными методами: горячая экструзия литого материала (1) или порошкового материала (2), горячая экструзия после механической обработки (3), горячая прокатка (4), теплая прокатка и отжиг (5), интенсивная холодная прокатка (6), ИПД (7) [I.108]

боте [I.108] подчеркивается, что конкуренция процессов измельчения зерен (способствующего зернограничному проскальзыванию) и замедления их роста (т. е. поддержания стабильности их неравновесности) обуславливает наличие оптимального значения L . Сопоставление расчетных по формуле (I.31) значений $L_{\text{опт}}$ с экспериментальными результатами для сплавов Mg и Al, полученных методами ИПД, обнаружило удовлетворительное согласие.

В последнее время получают распространение исследования прочности с использованием образцов в виде микро- и наностолбиков (micro-, nanopillars; диаметр от ~ 100 нм до 1 мкм, высота – несколько микрометров), которые образуются в процессе обработки поверхности более крупных образцов сфокусированным электронным лучом (см. также гл. III). Деформационные эксперименты проводятся на сжатие и растяжение с применением прецизионной аппаратуры, включая опыты *in situ* в СЭМ и ПЭМ. Опытное изучение размерных эффектов применительно к ванадиевым и никелевым наностолбикам предпринято в работах [I.109, I.110]. Для ванадия было показано, что повышение предела текучести при сжатии с уменьшением диаметра монокристаллических столбиков в интервале от 10^3 до 10^2 нм следовало экспоненциальной зависимости с показателем 0,79, а критическая температура, выше которой наблюдалось легкое скольжение дислокаций, составила 380 К [I.109].

Изучение деформации столбиков нанокompозита Ni + 4,4%W (размер зерна ~ 60 нм) при сжатии и растяжении выявило снижение предела текучести с уменьшением их диаметра [I.110]. Аналогичным образом вели себя столбики в интервале диаметров от $\sim 10^3$ нм до 10^2 нм, что противоречит многочисленным результатам для наноструктурного никеля, следовавших в основном правилу «чем мелкозернистее, тем прочнее». Электронно-микроскопические исследования обнаружили изменение характера деформации при диаметре столбиков менее ~ 100 нм – переход от традиционных дислокационных сдвигов к вращению зерен, зернограничному скольжению и появлению двойников, в то время как для обычных образцов наноструктурного никеля наблюдалось при размере зерен около 10–20 нм (см. рис. I.14 в, г). Предполагается, что наблюдаемая специфика поведения столбиков связана с влиянием дислокационных процессов на их свободных поверхностях.

Оживленно продолжает обсуждаться стратегия одновременного повышения прочности и пластичности для металлических наноматериалов (см., например, [I.111–I.117]). Для нано- и микрокристаллических металлов и сплавов, изготавливаемых методами ИПД, описана модель, предполагающая сохранение высокого уровня неравновесности исходных межзеренных границ с оценкой значения предельных деформаций и стационарной величины напряжения течения [I.111, I.112].

Высокие показатели прочности и пластичности (предел текучести около 1 ГПа, равномерное относительное удлинение 5%, общее удлинение до разрушения 9%) реализованы для сплава Al 7075 (Al—Zn—Mg—Cu—Si—Cr—Ti), полученные его кручением при высоких давлениях (КВД; 10 оборотов при 6 ГПа) [I.113]. Считается, что сочетание высокой прочности и пластичности достигнуто за счет малой величины зерна (~26 нм), высокой плотности дислокаций $\sim 3,6 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$, наличия субнанометровых кластерных выделений на межзеренных границах и двухпараметрической по размерам иерархии кластеров в твердом растворе. Аттестация наноструктуры, кроме традиционных методов рентгеноструктурного и высокоразрешающего методов анализов, осуществлялась с помощью атомно-зондового томографа, что позволило выявить обогащение межзеренных границ и тройных стыков цинком, магнием и медью, а также обнаружить иерархию кластеров в твердом растворе. Высокая пластичность микрокристаллических сплавов Al, полученных методами ИПД, связывается с развитием зернограницного скольжения благодаря сегрегациям цинка на межзеренных границах, способствующих проявлению эффекта смачивания (см. также *Приложение I*) [I.114].

Данные по сравнению прочности и пластичности образцов меди с двойниковой наноструктурой (см. рис. I.18) с различной величиной зерна, но примерно одинаковыми двойниками (табл. I.14) послужили основанием для рекомендации стремиться к уменьшению ширины двойниковых прослоек и к одновременному увеличению размера зерна, что может обеспечить оптимальное сочетание высоких показателей прочности и пластичности [I.115].

Роль методов синтеза нанопорошков, различные комбинации методов ИПД, а также влияние условий испытаний и размера об-

Таблица I.14.

**Некоторые характеристики образцов Cu
с разным размером частиц [I.115]**

Размер зерна, нм	Ширина двойниковых ламелей, нм	Предел текучести, МПа	Истинная деформа- ция, %	Плотность дислока- ций, м^{-2}
460 ± 50	57 ± 10	525	3,1	$6,9 \cdot 10^{13}$
1510 ± 130	62 ± 10	510	12	$3,7 \cdot 10^{14}$

разцов применительно к выбору стратегии улучшения пластичности объемных наноматериалов подробно обсуждаются в обзорах [I.116, I.117].

Электронно-микроскопически *in situ* прослежены механизмы деформации и разрушения структуры ряда чистых металлов (Ni, Cu, Mo и Ti) и сплавов на основе Al и Fe, что позволило установить реализацию деформации дислокационными и дислокационно-ротационными модами в интервале зеренных размеров 70–100 нм (ротационные моды преобладают для зерен размером 20–60 нм) [I.118]. Исследование локализации пластической деформации в алюминии с зерном от $8 \cdot 10^{-3}$ до 5 мм выявило наличие двух участков для зависимостей типа соотношения ХП (наличие перегиба при $L \sim 0,1$ мм), что связывается с возможным перераспределением примесей при рекристаллизационных отжигах [I.119]. Эволюция структуры чистого железа при низкотемпературной ($T = 80$ К) деформации методом КВД ($P = 6$ и 10 ГПа, число оборотов — до 10) была детально исследована в работе [I.120]. Отмечена большая неоднородность структуры, наличие двойников, образование деформационных полос и сохранение малоугловых разориентировок. При максимальной степени деформации твердость оказалась равной $\sim 5,5$ ГПа (средний и наиболее вероятный размер зерна 0,09 и 0,04 мкм соответственно).

Подробное изучение процессов ползучести и сверхпластичности было предпринято в ряде последних работ (см., например, [I.121–I.123]). На рис. I.37 показана обобщенная диаграмма ползучести-сверхпластичности, построенная в нормированных координатах $L/b—\tau/G$ и разделенная полями для отдельных механизмов: 1 — ползучесть, индуцируемая тройными стыками; 2 — ползу-

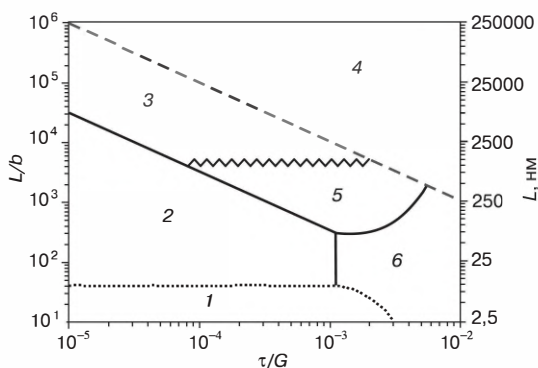


Рис. I.37. Диаграмма деформации в нормированных координатах (L – размер зерна, b – вектор Бюргерса, τ – напряжение сдвига, G – модуль сдвига) [I.123]. Пояснение см. в тексте

честь мелкозернистых материалов (зернограничный крип Кобле); 3 – сверхпластичность (зигзагообразная линия отделяет обычную сверхпластичность для сплавов Pb + 26Sn и Zn + 22Al от высокоскоростной сверхпластичности (5) для сплавов Al5083 и Zn + 22Al); 4 – дислокационная ползучесть; 6 – деформация для наночастиц Cu и Ni [I.123]. Границы между полями установлены на основе известных представлений о механизмах ползучести и сверхпластичности с привлечением результатов о зернограничной диффузии. Данные рис. I.37 свидетельствуют о том, что информация о ползучести нанокристаллических образцов Cu и Ni, а также сверхпластичности микrokристаллических сплавов Al и Zn, включая переход от деформации нанокристаллов к высокоскоростной сверхпластичности, получаемая опытным путем, не входит в противоречие с теорией. Экспериментальная проверка других областей этой диаграммы (например, относящихся к влиянию тройных стыков) еще ожидает своей реализации.

Повышенный интерес к механизму диффузионно-контролируемых процессов в наноматериалах предполагает широкое изучение зернограничной диффузии (см., например, [I.124–127]). Теоретически показано, что зернограничная гетеродиффузия генерирует появление поля упругих напряжений в окрестности границ зерен, что при определенных условиях в случае растягивающих напряжений может приводить к зернограничной хрупкости

[I.125]. Исследование диффузии изотопа ^{59}Fe при 423–820 К в ферритной стали 14YWT ($\text{Fe} + 14\text{Cr} + 3\text{W} + 0,4\text{Ti} + 0,25\text{Y}_2\text{O}_3$; величина зерна ~ 200 нм), порошки которой изготавливались методом механохимического синтеза с последующей консолидацией путем горячей экструзии, оказалось сложным для выявления закономерностей. Эти результаты искажены влиянием остаточной пористости, примесей и нановключений, и определенной ясности в трактовку данных по ползучести этой стали, важной для практических приложений в атомной технике (см. гл. II), пока не внесли [I.126].

Применительно к повышению вязкости разрушения для хрупких наноматериалов могут оказаться полезными данные, относящиеся к слоистым нанокомпозитам (табл. I.15). Достигнутые показатели механических свойств по крайней мере в 2–3 раза выше аналогичных показателей для однослойных составляющих, что связано с усложнением путей распространения трещин [I.127–I.130].

Из краткого анализа некоторых последних публикаций [I.106–I.130] вполне очевидно, что проблема прочности наноматериалов и смежных вопросов продолжает активно исследоваться, причем возникают новые вопросы, требующие дальнейшего изучения и выяснения.

В заключение главы следует отметить, что рассмотренные выше разновидности наноматериалов определяются, в основном, научными интересами автора, но отнюдь не исчерпывают всего спектра наноматериалов – углеродные наноструктуры (фуллериты, трубки, графен), биологические, полимерные и аморфные объекты практически не вошли в круг изложения. С проблемами прочности этих разновидностей наноматериалов читатель может ознакомиться, используя несколько фундаментальных обзоров (см., например, [I.131–I.134]).

Таблица 1.15.

**Прочность на изгиб (σ_n), вязкость разрушения (K_{IC}), твердость (H_V) и модуль Юнга (E)
некоторых слоистых наноккомпозитов**

Материал	h , нм	σ_n , МПа	K_{IC} , МПа \cdot м ^{0,5}	H_V , ГПа	E , МПа
ZrB ₂ —SiC [I.127]	300 (ZrB ₂ + 30SiC) 200 (ZrB ₂ + 20SiC)	960 ± 84	8,8 ± 0,3	н/о	н/о
TiC—(W,Ti)C _{0,83} [I.128]	10 (TiC) 55 ((W,Ti)C _{0,83})	н/о	н/о	52	н/о
TiO ₂ /полимер [I.129]	100 (TiO ₂) 5–20 (полимер)	н/о	~2,2	~2	~28
Nb ₄ AlC ₃ [I.13 ⁰]	Атомные слои, соответствующие Nb ₄ AlC ₃	1185 ± 283 1219 ± 109	17,9 ± 5,2 11,5 ± 1,4	н/о	н/о

н/о – не определялось; h – толщина слоя.

Величины σ_n и K_{IC} приведены для взаимно перпендикулярных направлений a и c .

Литература к главе I

- I.1. Андриевский Р.А., Хачоян А.В. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов // *Росс. хим. журн.* – 2009. – Т. LIII. – № 2. – С. 4–14.
- I.2. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // *Усп. физ. наук.* – 2009. – Т. 179. – С. 337–358.
- I.3. Andrievski R.A. Size-dependent effects in properties of nanostructured materials // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2009. – V. 21. – P. 107–133.
- I.4. Андриевский Р.А. Хрупкие наноматериалы: прочность и сверхпластичность // *Изв. РАН. Сер. физич.* – 2009. – Т. 73. – С. 1290–1294.
- I.5. Gleiter G. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Mater.* – 2000. – V. 48. – P. 1–29.
- I.6. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2007. – V. 27. – P. 990–993.
- I.7. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Техносфера, 2010.
- I.8. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. Size dependent phase stability of carbon nanoparticles: nanodiamond versus fullerenes // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – P. 5094–5097.
- I.9. Дубровский В.Г., Цирлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применение // *Физ. техн. полупр.* – 2009. – Т. 43. – С. 1585–1628.
- I.10. Русанов А.И. Условие фазового равновесия растворимых наночастиц // *Коллоид. журн.* – 2006. – Т. 68. – С. 368–374.
- I.11. Самсонов В.М. О проблеме фазового состояния наночастиц // *Изв. РАН. Сер. физич.* – 2005. – Т. 69. – С. 1036–1038.
- I.12. Weissmuller J. Thermodynamics of nanocrystalline solids // *Nanocrystalline Metals and Oxides: Selected Properties and Applications* / Eds. P. Knauth, J. Schonman. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2001, p. 1–39.
- I.13. Weissmuller J. Grain boundaries and their impact on thermodynamic equilibrium // *Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys Structure, Properties and Modelling* / Eds. A.R. Dinesen, M. Eldrup, D.J. Jensen et al. – Roskilde, Denmark: Riso National Laboratory, 2001, P. 155–175.

- I.14. *Ouyang G., Li X.L., Tan, G.W.* Surface energy of nanowires // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – P. 045709 (1–6).
- I.15. *Jang Q., Hu H.M.* Size dependent interface energy and its applications // *Surf. Sci. Rep.* – 2008. – V. 63. P. 427–464.
- I.16. *Ouyang G., Wang C.X., Yang G.W.* Surface energy of nanostructured materials with negative curvature and related size effects // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – P. 4221–4247.
- I.17. *Caro A., Van Swygenhoven H.* Grain boundary and triple junction enthalpies in nanocrystalline metals // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – P. 134101 (1–15).
- I.18. *Липницкий А.Г.* Энергия границ зерен и тройных стыков в нанокристаллических материалах // *Материаловедение*. – 2009. – № 2. – С. 2–9.
- I.19. *Ouyang G., Liang L.H., Wang C.X., Yang G.W.* Surface energy and shrinkage of a nanocavity // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 091914 (1–3).
- I.20. *Сумм Б.Д.* Основы коллоидной химии. Учеб. пособие для высш. учеб. заведений. – М.: Изд. центр «Академия», 2006.
- I.21. *Емельяненко А.М., Войнович Л.Б.* Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов (обзор) // *Зав. лаборатория. Диагностика материалов*. – 2010. – Т. 76. – № 9. – С. 27–36.
- I.22. *Howe J.M., Mebed A.M., Chatterjee K. et al.* Effect of phase fraction on the triple junction in two-phase nanoparticle systems // *Acta Mater.* – 2003. – V. – 51. – P. 1359–1372.
- I.23. *Qi W.H.* Size effect on melting temperature of nanosolids // *Physica B.* – 2005. – V. 368. – P. 46–51.
- I.24. *Guisbiers G., Buchaillot L.* Modelling the melting enthalpy of nanomaterials // *J. Phys. Chem.C.* – 2009. – V. 113. – P. 3566–3568.
- I.25. *Mei Q.S., Lu K.* Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // *Progr. Mater. Sci.* – 2007. – V. 52. – P. 1175–1262.
- I.26. *Qi W.H.* Size- and coherence-dependent thermodynamic properties of metallic nanowires and nanofilms // *Mod. Phys. Lett.* – 2006. – V. 20. – P. 1943–1951.
- I.27. *Wang W., Barber A.H.* Diameter-dependent melting behaviour in electrospun polymer fibres // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – P. 225701 (1–6).

- I.28. Suresh A., Mayo M.J., Porter W.D. Thermodynamics of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in fine and nanocrystalline yttria-stabilized zirconia powders // *J. Mater. Res.* – 2003. – V. 18 – P. 2912–2921.
- I.29. Suresh A., Mayo M.J., Porter W.D. et al. Crystallite and grain-size-dependent phase transformations in yttria-doped zirconia // *J. Amer. Cer. Soc.* – 2003. – V. 86. – P. 360–362.
- I.30. Глезер А.М., Блинова Е.Н., Поздняков В.А. Мартенситное превращение в микрокристаллических сплавах железо-никель // *Изв. АН. Сер. физич.* – 2002. – Т. 66. – С. 1263–1275.
- I.31. Гегузин Я.Е. Борис Яковлевич Пинес // *Порошковая металлургия.* – 2006. – № 5/6. С. 109–124.
- I.32. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Кац Е.И. и др. Термодинамический и микроскопический анализ диаграмм состояния ультрадисперсных систем // *Докл. АН.* – 1981. – Т. 261. – С. 850–853.
- I.33. Thompson G.B., Banerjee R., Dregia S.A. et al. Influence of interfaces on the phase stability in nanostructured thin film multilayers // *Nanostructured Interfaces* / Eds. J.M. Plitzko, G. Duscher, Y. Zhu et al. V. 727. Warrendale: MRS, 2002. P. R5.8.1 (1–6).
- I.34. Jesser W.A., Shneck R.Z., Gile W.W. Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 144121 (1–13).
- I.35. Даниленко В.В. Фазовая диаграмма наноуглерода // *Физ. гор. взрыва.* – 2005. – Т. 41. – С. 110–116.
- I.36. Андриевский Р.А., Калинин Г.В. Структура и фазовые особенности в наноструктурных пленках на основе тугоплавких соединений // *Физ. хим. стекла.* – 2007. – Т. 33. – С. 483–489.
- I.37. Калинин Г.В., Андриевский Р.А., Копылов В.Н. и др. Свойства наноструктурных и аморфных пленок системы $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ // *Физ. тв. тела.* – 2008. – Т. 50. – С. 359–363.
- I.38. Андриевский Р.А. Водород в наноструктурах // *Усп. физ. наук.* – 2007. – Т. 177. – С. 721–735.
- I.39. Gornostyrev Yu.N., Razumov I.K., Ermakov A.Ye. Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39. – P. 5003–5009.

- I.40. *Mayrhofer P.H., Fischer F.D., Bohm H.J. et al.* Energetic balance and kinetics for the decomposition of supersaturated $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ // *Acta Mater.* – 2007. – V. 55. – P. 1441–1446.
- I.41. *Weissmuller J., Bunzel P., Wilde G.* Two-phase equilibrium in small alloy particles // *Scr. Mater.* – 2004. – V. 51. – P. 813–818.
- I.42. *Kolobov Yu.R., Valiev R.Z., Grabovetskaya G.P.* Grain Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials. – Cambridge: Cambridge Int. Science Publishing, 2007.
- I.43. *Chen Y., Chuh Ch.S.* Contribution of triple junctions to the diffusion anomaly in nanocrystalline materials // *Scr. Mater.* – 2007. – V. 57. – P. 253–256.
- I.44. *Колобов Ю.Р., Литницкий А.Г., Неласов И.В. и др.* Исследования и компьютерное моделирование процесса межзеренной диффузии в субмикро- и нанокристаллических металлах // *Изв. вузов. Физика.* – 2008. – Т. 51. – № 4. – С. 47–61.
- I.45. *Divinski S., Wilde G., Rabkin E., Estrin Y.* Ultra-fast atomic transport in severe deformed materials – a pathway to applications // *Adv. Eng. Mater.* – 2010. – V. 12. – P. 779–785.
- I.46. *Землянов М.Г., Панова Г.Х., Сырых Г.В. и др.* Колебательные и электронные свойства нанокристаллического композита $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ // *Физ. тв. тела.* – 2005. – Т. 47. – С. 350–357.
- I.47. *Землянов М.Г., Панова Г.Х., Сырых Г.В. и др.* Влияние размерного эффекта на колебательные и электронные свойства нанокompозитов Cu-Nb // *Физ. тв. тела.* – 2006. – Т. 48. – С. 128–132.
- I.48. *Bose S., Raychaudhuri P., Banerjee R. et al.* Upper critical Field in nanostructured Nb: competing effects of the reduction in density states and the mean free path // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 224502 (1–5).
- I.49. *Xia R., Wang J.L., Wang R. et al.* Correlation of the thermal and electrical conductivities of nanoporous gold // *Nanotechnology.* – 2010. – V. 21. – P. 085703(1–5).
- I.50. *Shen Y.F., Lu L., Lu Q.H. et al.* Tensile properties of copper with nano-scale twins // *Scr. Mater.* – 2005. – V. 52. – P. 989–992.
- I.51. *Demetry C., Shi X.* Grain size-dependent electrical properties of rutile (TiO_2) // *Solid State Ionics.* – 1999. – V. 118. – P. 271–279.

- I.52. Guo X., Zhang X. Grain size dependent grain boundary defect structure: case of doped zirconia // *Acta Mater.* – 2003. – V. 51. – P. 2539–2547.
- I.53. Kosacki I., Rouleau Ch.M., Becher P.B. et al. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. – P. 1319–1326.
- I.54. Chiang Y.-M., Lavik E.B., Bloom D.A. Defect thermodynamics and electrical properties of nanocrystalline oxides: pure and doped CeO₂ // *Nanostruct. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 633–642.
- I.55. Chiu P., Shih I. A study of the size effect on the temperature-dependent resistivity of bismuthnanowires with rectangular cross-section // *Nanotechnology.* – 2004. – V. 15. – P. 1489–1492.
- I.56. Chen G., Narayanaswamy A., Dames C. Engineering nanoscale phonon and photon transport for direct energy conversation // *Superlattices and Microstr.* – 2004. – V. 35. – P. 161–172.
- I.57. Андриевский Р.А., Дашевский З.М., Калинин Г.В. Проводимость и коэффициент Холла наноструктурных пленок нитрида титана // *Письма в ЖТФ.* – 2004. – Т. 30 (22). – С. 1–7.
- I.58. Андриевский Р.А. Пленки как характерные консолидированные наноматериалы // *Наноструктурное материаловедение.* – 2006. – №1. – С. 41–49.
- I.59. Zhong W.H., Sun Ch.Q., Li S. Size effect on the magnetism of nanocrystalline Ni films at ambient temperature // *Sol. State Comm.* – 2004. – V. 130. – P. 603–606.
- I.60. Rafaja D., Havela L., Kuzel R. et al. Real structure and magnetic properties of UN thin films // *J. All. Comp.* – 2005. – V. 386. – P. 87–95.
- I.61. Smardz L. Structure and magnetic properties of Fe/Zr multilayers // *J. All. Comp.* – 2005. – V. 395. – P. 17–22.
- I.62. Глинчук М.Д., Рагуля А.В. Наноферроики. Киев: Наукова Думка, 2010.
- I.63. Бучаченко А.Л. Нанохимия и магнетизм // *Журн. физ. химии.* – 2009. – Т. 83. – С. 1817–1823.
- I.64. Sundaresan A., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles // *Nano Today.* – 2009. V. 4. – P. 96–106.
- I.65. Чувильдеев В.Н. и др. Стабильность структуры нано- и микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2006.

- I.66. *Вашев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: Академкнига, 2007.
- I.67. *Малыгин Г.А.* Влияние дисперсии распределения зерен по размерам на прочность и пластичность нанокристаллических металлов // *Физ. тв. тела.* – 2008. – Т. 50. – С. 1013–1017.
- I.68. *Farkas D.* Fracture resistance of nanocrystalline Ni // *Metal. Mater. Trans. A.* – 2007. – V. 38A. – P. 2168–2173.
- I.69. *Покропивный В.В., Роговой Ю.И., Огородников В.В., Лисенко А.А.* Атомистическое моделирование материалов. – Киев: Наукова Думка, 2008.
- I.70. *Ибрагимов И.М., Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф.* Основы компьютерного моделирования наносистем. Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во «Лань», 2010.
- I.71. *Ma E.* Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured metals and alloys // *JOM.* – 2006. – V. 58. – № 4. – P. 49–53.
- I.72. *Поздняков В.А.* Пластичность нанокристаллических материалов с бимодальной зеренной структурой // *Письма в ЖТФ.* – 2007. – Т. 33. – № 23. – С. 36–42.
- I.73. *Малыгин Г.А.* Прочность и пластичность нанометаллов с бимодальной зеренной структурой // *Физ. тв. тела.* – 2008. – Т. 50. – С. 990–996.
- I.74. *Гуткин М.Ю., Овидько И.А.* Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1. Нанокристаллические материалы. – СПб: Янус, 2003.
- I.75. *Andrievski R.A.* The state-of-the-art of high-melting point compounds / *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides.* Eds. Y.G.Gogotsi, R.A. Andrievski. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 1–19.
- I.76. *Овидько И.А., Шейнерман А.Г.* Зарождение дисклинационных диполей и наноскопических трещин в деформируемых нанокерамиках // *Физ. тв. тела.* – 2008. – Т. 50. – С. 1002–1006.
- I.77. *Han X.D., Zhang Y.F., Zheng K. et al.* Low-temperature in situ large strain plasticity of ceramic SiC nanowires and its atomic-scale mechanism // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P. 452–457.

- I.78. Zhang Y., Han X., Zheng K. et al. Direct observation of super-plasticity of beta-SiC nanowires at low temperature // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – V. 17. – P. 3445–3440.
- I.79. Rosler J., Mukherji D., Schock K. et al. Forging of metallic nano-objects for the fabrication of submicron-size components // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. – P. 125303(1–5).
- I.80. Dalla Torre F., Van Swygenhoven H., Schaublin R. et al. Mechanical behaviour of nanocrystalline electrodeposited Ni above room temperature // *Scr. Mater.* – 2005. – V. 53. – P. 23–27.
- I.81. Dominguez-Rodriguez A., Gomez-Garcia D., Zapata-Solvas E. et al. Making ceramics ductile at low homologous temperatures // *Scr. Mater.* – 2007. – V. 56. – P. 89–91.
- I.82. Kolobov Yu.R., Ivanov K.V. Grain boundary diffusion-controlled processes and properties of bulk nanostructured alloys and steels // *Mater. Sci. Forum.* – 2006. – V. 503–504. – P. 141–148.
- I.83. McFadden S.X., Mishra R.S., Valiev R.Z. et al. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys // *Nature.* – 1999. – V. 398. – P. 684–686.
- I.84. Mukherjee A.K. High strain rate superplasticity of oxide ceramics / Report at the International Conference NANO 2008. Rio de Janeiro, Brazil, June 2008.
- I.85. Huang Q., Bando Y., Xu X. et al. Enhancing superplasticity of engineering ceramics by introducing BN nanotubes // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. – P. 485706(1–7).
- I.86. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 2005.
- I.87. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: Физматлит, 2004.
- I.88. Zhou Y., Erb U., Aust K.T. et al. The effect of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P // *Scr. Mater.* – 2003. – V. 48. – P. 825–830.
- I.89. Chaim R., Hefetz M. Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline $\text{ZrO}_2 + 3\text{wt.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ ceramics // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39. – P. 3057–3061.
- I.90. Latapie A., Farkas D. Effect of grain size on the elastic properties of nanocrystalline α -iron // *Scr. Mater.* – 2003. – V. 48. – P. 611–615.

- I.91. Mei Q.S., Zhang L., Tsuchiya K. et al. Grain size dependence of the elastic modulus in nanostructured NiTi // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 63. – P. 977–980.
- I.92. Arinstein A., Burman M., Gendelman O., Zussman E. Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity // *Nature Nanotechnology*. – 2007. – V. 2. – P. 59–62.
- I.93. Wu B., Heidelberg A., Boland J. J. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires // *Nature Mater.* – 2005. – V. 4. – P. 525–529.
- I.94. Chen C.Q., Shi Y., Zhang Y.S. et al. Size dependence of Young's modulus in ZnO nanowires // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 075505 (1–4).
- I.95. Wang G., Li X. Size dependency of the elastic modulus of ZnO nanowires: surface stress effect // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 231912 (1–30).
- I.96. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. – М.: Машиностроение, 2009.
- I.97. Андриевский П.А., Калинин Г.В., Hellgren N. и др. Наноиндентирование и деформационные характеристики наноструктурных боридонитридных пленок // *Физ. тв. тела*. – 2000. – Т. 42. – С. 1624–1627.
- I.98. Li D.J., Cao M., Deng X.Y. et al. Multilayered coatings with alternate ZrN and TiAlN superlattices // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 251908 (1–3).
- I.99. Sansoz F., Dupont V. Nanoindentation and plasticity in nanocrystalline Ni nanowires: a case study in size effect mitigation // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 63. – P. 1136–1139.
- I.100. Wang C.I., Zhang M., Chu J.P., Nieh T.G. Structure and nanoindentation properties of nanocrystalline and amorphous Ta–W thin films // *Scr. Mater.* – 2007. – V. 58. – P. 195–198.
- I.101. Kumar Sh., Curtin W.A. Crack interaction with microstructure // *Materialstoday*. 2007. – V. 10. – № 9. – P. 34–43.
- I.102. Андриевский П.А. Нанокompозиты на основе тугоплавких соединений: состояние разработок и перспективы // *Материаловедение*. – 2006. – № 4. – С. 20–26.
- I.103. Trunec M., Chlup Z. Higher fracture toughness of tetragonal zirconia ceramics through nanocrystalline structure // *Scr. Mater.* – 2009. – V. 61. – P. 56–59.

- I.104. *Pei Y.T., Huizenga P., Galvan D., De Hosson J.Th.M.* Breakdown of the Coulomb friction law in TiC/ α -C:H nanocomposite coatings // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100. – P. 114309 (1–9).
- I.105. *Овидько И.А., Скиба Н.В., Шейнерман А.Г.* Влияние зернограницного скольжения на трещиностойкость нанокристаллических керамик // *Физ. тв. тела* – 2008. – Т. 50. – С. 1211–1215.
- I.106. *Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Пирожкова О.Э. и др.* Условия применения соотношения Холла–Петча для нано- и микрокристаллических металлов, полученных методом ИПД // *Деформ. разр. матер.* – 2009. – № 12. – С. 2–12.
- I.107. *Малыгин Г.А.* Размерные эффекты при пластической деформации микро- и нанокристаллов // *Физ. тв. тела.* // 2010. – Т. 52. – С. 48–55.
- I.108. *Чувильдеев В.Н., Щавлева А.В., Нохрин А.В. и др.* Влияние размера зерна и структурного состояния границ зерен на параметры низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности нано- и микрокристаллических сплавов // *Физ. тв. тела.* – 2010. – Т. 52. – С. 1026–1033.
- I.109. *Hahn S.M., Bozorg-Grayeli T., Groves J.R., Nix W.D.* Size effects on strength and plasticity of vanadium nanopillars // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 63. – P. 1153–1136.
- I.110. *Jang D., Greer J.R.* Size-induced weakening and grain boundary-assisted deformation in 60 nm grained Ni nanopillars // *Scr. Mater.* – 2011. – V. 64. – P. 77–80.
- I.111. *Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Копылов В.И. и др.* Эффект одновременного повышения прочности и пластичности при комнатной температуре нано- и микрокристаллических металлов, полученных методами ИПД. Модель расчета предельной прочности и пластичности при комнатной температуре. Часть 1 // *Деформ. разр. матер.* – 2010. – № 12. – С. 2–10.
- I.112. *Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Копылов В.И. и др.* Эффект одновременного повышения прочности и пластичности при комнатной температуре нано- и микрокристаллических металлов, полученных методами ИПД. Модель расчета предельной прочности и пластичности при комнатной температуре. Часть 2 // *Деформ. разр. матер.* – 2011. – № 1. – С. 2–6.

- I.113. Liddicoat P.V., Liao X.-Z., Zhao Y. et al. Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys // *Nature Commun.* – 2010. – V. 1. – № 6.
- I.114. Valiev R.Z., Murashkin M.Yu., Kilmametov A. et al. Unusual super-ductility at room temperature in an ultrafine-grained aluminium alloy // *Nature Commun.* – 2010. – V. 45. – P. 4718–4724.
- I.115. Chen X.H., Lu L., Lu K. Grain size dependence of tensile properties in ultrafine-grained Cu with nanoscale twins // *Scr. Mater.* – 2011. – V. 64. – P. 311–314.
- I.116. Zhao Y., Zhu Y., Lavernia E. Strategies for improving tensile ductility of bulk nanostructured materials // *Adv. Eng. Mater.* – 2010. – V. 12. – P. 769–778.
- I.117. Ivanisenko Y., Darbandi A., Dasgupta S. et al. Bulk nanostructured materials: non-mechanical synthesis // *Adv. Eng. Mater.* – 2010. – V. 12. – P. 666–676.
- I.118. Носкова Н.И. Механизмы деформации и разрушения нанокристаллических металлов и сплавов с различным распределением нанозерен по размерам // *Деформ. разр. мет.* – 2009. – № 4. – С. 17–24.
- I.119. Зуев Л.Б., Зариковская Н.В., Федосова М.А. Соотношение Холла–Петча и локализация пластической деформации в алюминии // *Деформ. разр. мет.* – 2010. – № 5. – С. 1–6.
- I.120. Пилюгин В.П., Воронова Л.М., Дегтярев М.В. и др. Эволюция структуры чистого железа при низкотемпературной деформации под высоким давлением // *Физ. мет. металловед.* – 2010. – Т. 110. – С. 590–599.
- I.121. Gollapudi S., Rajulapati K.V., Charit I. et al. Creep in nanocrystalline materials: role of stress assisted grain growth // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2010. – V. 527. – P. 5773–5781.
- I.122. Arab B., Sanjabi S., Shokuhfar A. Size dependence of self-diffusion and creep behavior of nanostructured metals // *Mater. Lett.* – 2011. – V. 65. – P. 712–715.
- I.123. Mohamed F.A. Deformation mechanism maps for micro-grained, ultrafine-grained, and nanograined materials // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2011. – V. 528. – P. 1431–1435.
- I.124. Divinski S., Rosner H., Wilde G. Functional nanostructured materials – microstructure, thermodynamic stability and atomic mobility // *Frontiers of Nanoscience.* – 2009. – V. 1. – P. 1–50.

- I.125. Klinger L., Rabkin E. Theory of the Kirkendall effect during grain boundary interdiffusion // *Acta Mater.* – 2011. – V. 59. – P. 1389–1399.
- I.126. Singh R., Schneibel J.H., Divinski S., Wilde G. Grain boundary diffusion of Fe in ultrafinegrained nanocluster-strengthened ferritic steel // *Acta Mater.* – 2011. – V. 59. – P. 1346–1353.
- I.127. Zhou P., Hu P., Zhang X., Han W. Laminated ZrB₂-SiC ceramic with improved strength and toughness // *Scr. Mater.* – 2011. – V. 64. – P. 276–279.
- I.128. Zhang Sh., Byon E., Li M. et al. Realization of superhard nanocomposites with sufficient toughness: superlattice nanocrystal-TiN/amorphous-(W,Ti)C_{0.83} films // *Thin Solid Films.* – 2011. – V. 519. – P. 1901–1906.
- I.129. Burghard Z., Zini L., Srot V. et al. Toughening through nature-adapted nanoscale design // *NanoLetters.* – 2009. – V. 9. – P. 4103–4108.
- I.130. Hu Ch., Sakka Y., Grasso S. Bio-inspired machinable nanolayered ceramic: the unprecedented fracture toughness and strength // *NIMS Now. International.* – 2010. – V. 8. – № 9. – P. 4–5.
- I.131. Bao G., Suresh S. Cell and molecular mechanics of biological materials // *Nature Materials.* – 2003. – V. 2. – P. 715–725.
- I.132. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // *Усп. физ. наук.* – 2007. – Т. 177. – С. 233–274.
- I.133. Schuh Ch.A., Hufnagel T.C., Ramamurty U. Mechanical behavior of amorphous alloys // *Acta Mater.* – 2007. – V. 55. – P. 4067–4109.
- I.134. Buehler M.J. Nano- and micromechanical properties of hierarchical biological materials and tissues // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42. – P. 8765–8770.

Глава II

Стабильность наноструктур

Особенности наноструктуры определяет то обстоятельство, что практически все наноматериалы, за исключением супрамолекулярных, по своей природе неравновесны. Такое неравновесное состояние обусловлено как наличием избыточной свободной поверхностной энергии, так и присутствием неравновесных фаз, сегрегаций, микро- и нанопор и т. д. Вполне очевидно, что при термических воздействиях, а также в силовых, коррозионных и радиационных полях могут иметь место рекристаллизационные, сегрегационные, гомогенизационные и релаксационные процессы; фазовые переходы; распад и образование фаз, аморфизация, спекание и заплывание микро- и нанопор (нанокапилляров). Все это может приводить к большей или меньшей эволюции наноструктуры, а иногда и к ее аннигиляции, сопровождаясь изменением физических, химических, механических и других свойств. Поэтому изучение закономерностей стабильности наноструктур приобретает особую актуальность, ведь эта проблема имеет не только фундаментальное, но и немаловажное прикладное значение, определяя как создание надежных методов предсказания стабильности наноматериалов, так и их экономическую эффективность [II.1–II.5].

II.1. Термическая стабильность

Многие из конструкционных и функциональных наноматериалов предназначены для использования при высоких температурах (например, жаропрочные и инструментальные нанокомпозиты, материалы для узлов трения и электроконтактных агрегатов, катализаторы, фильтры, эмиттеры, сенсоры и др.), и знание их термической стабильности очень важно. Влияние температуры на

структуру и свойства объемных наноматериалов, полученных методом ИПД, подробно описано в монографиях [II.6–II.8]. Поэтому далее анализируется влияние температуры на структуру и свойства наноматериалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов и тугоплавких соединений применительно, главным образом, к другим типам наноматериалов, включая пленки и нанопроволоки.

Основной стимул для процесса роста зерен – это уменьшение свободной энергии за счет сокращения её зернограницной составляющей. Как известно, структуры сотового типа с углами при тройных стыках 120° (так называемые уравновешенные тройные стыки) состоят из зерен с числом соседей, равным шести; считается, что такие структуры могут быть термически стабильными как угодно долго [II.8]. Кривизна границ зерен и число соседей, отклоняющееся от 6 в большую или меньшую сторону, задают основную движущую силу для роста зерен. С другой стороны, этот рост зависит также от подвижности границ.

Теоретические основы роста зерен в обычных крупнокристаллических материалах и наноматериалах рассмотрены в обзоре [II.3]. Для первых характерно в большинстве случаев кооперативное гомогенное перемещение границ зерен и их слияние, когда сохраняется логнормальное или нормальное распределение зерен по размерам (рис. II.1, б и II.2). В наноматериалах же рост зерен

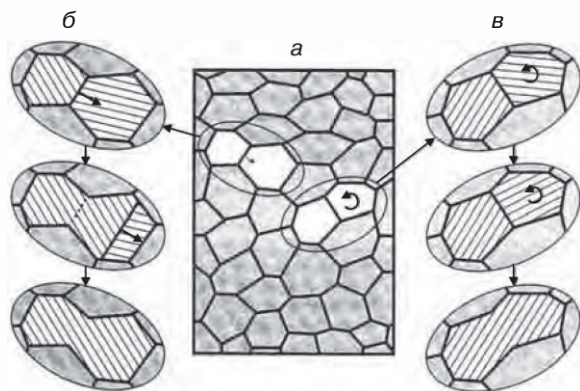


Рис. II.1. Схемы механизма роста зерен: общий вид начального состояния (а); миграция и слияние (б); ротация и слияние (в) [II.3]

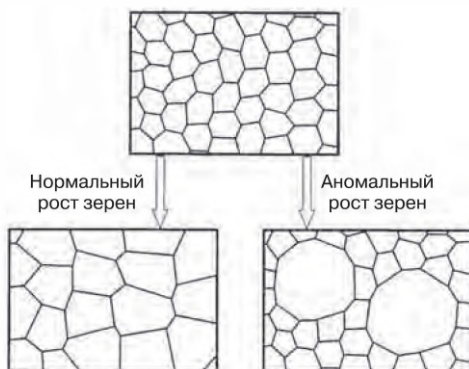


Рис. II.2. Схемы нормального и аномального роста зерен [II.3]

может осуществляться путем их ротации (рис. II.1, в) и чаще встречается так называемый аномальный рост зерен, сопровождаемый появлением очагов крупных зерен, поглощающих своих мелких соседей (рис. II.2). В этом случае распределение зерен по размерам может быть бимодальным.

II.1.1. Экспериментальные результаты

Теоретически и экспериментально показано, что кинетика роста зерен подчиняется степенной параболической зависимости типа $L^2 \sim t$, которая наблюдается и в случае наноматериалов, но с различными значениями показателя степени. На значения этого показателя влияют состав, пористость, характер межзеренных границ и другие начальные или меняющиеся в процессе роста факторы ($L^{1; 3; 4} \sim t$ и другие соотношения). Так, нагрев при 476–605 °С порошковых частиц Fe размером более 50 мкм, каждая из которых состояла из нанозерен со средним размером ~35 нм, обнаружил наличие линейной зависимости роста нанозерен от времени на начальном периоде, а при достижении размера ~150 нм зависимость становилась нелинейной [II.9]. В этих опытах размер зерен фиксировался рентгенографически с помощью синхротрона, что позволило наблюдать кинетику с высоким разрешением (менее 2 мин). Энергия активации роста зерен на начальном этапе составила 330 ± 15 кДж/моль. Эта величина существенно выше энергии активации зернограницной диффузии в

железе (~ 175 кДж/моль), и это позволило авторам [II.9] сделать вывод о том, что рост нанозерен контролируется не зернограничной диффузией, а процессами перераспределения избыточного объема, локализованного на межзеренных границах.

На рис. II.3–II.8 приведены некоторые примеры влияния температуры и длительности отжига на рост зерен и изменение твердости различных наноматериалов (см. также обзоры [II.1, II.2] и ссылки в них). Подчеркнем некоторые общие закономерности, которые можно сформулировать на основе приведенных данных и других результатов изучения роста зерен (рекристаллизации) в нанокристаллических объектах.

Логнормальные или нормальные распределения зерен по размерам остаются практически неизменными для исходных и отожженных образцов. Многочисленные исследования кинетики выявили большое разнообразие результатов. Так, отмечается, что хотя степенной закон кинетики роста зерен в принципе оправдывается, но отдать предпочтение какому-либо определенному соотношению типа $L^n \sim t$ часто бывает довольно трудно. В опытах по изотермическому отжигу нанокристаллов NbAl_3 , полученных механическим легированием, а также сплавов $\text{Fe}_{33}\text{Zr}_{67}$ и $(\text{Fe},\text{Co})_{33}\text{Zr}_{67}$, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, было обнаружено наличие соотношений $L^3 \sim t$. Показатели степеней (n) в этих зависимостях могут зависеть не

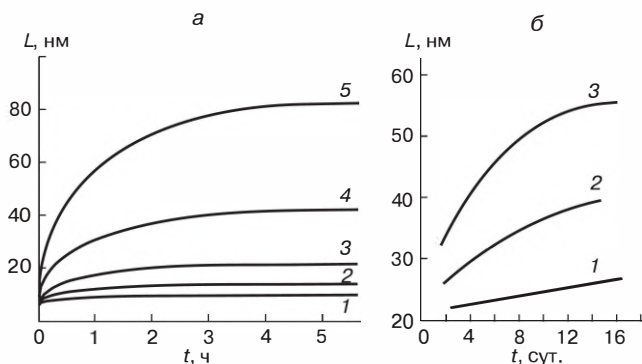


Рис. II.3. Кинетика роста нанозерен: *a* – алюминид рутения (1 – температура 873 К, 2 – 973 К, 3 – 1073 К, 4 – 1173 К, 5 – 1273 К); *б* – медь при 298 К (1 – пористость образцов 7%, 2 – 4%, 3 – 3%) [II.1, II.2]

только от объектов исследования, но и от интервала температур ($1/n = 0,05-0,5$). Детальное исследование кинетики роста нанозерен при отжиге порошков моноалюминида рутения выявило хорошее соответствие опытных данных следующей зависимости:

$$\frac{L_t^2 - L_{\max}^2}{L_0^2 - L_{\max}^2} = \exp\left[-\frac{2qt}{L_{\max}^2}\right], \quad (\text{II.1})$$

где q – кинетическая константа; индексы t и 0 относятся к текущему и начальному моментам времени; L_{\max} – максимальный размер зерен при данной температуре отжига, определяемый факторами, ограничивающими рост зерен, например, пограничными выделениями (см. рис. II.1, *a*).

Подробное исследование роста зерен ($L_0 \sim 8$ нм) в железных порошках, обработанных в высокоэнергетическом атриторе и отожженных при $350-600$ °С в динамическом вакууме ($\sim 10^{-3}$ Па) в течение от 5 мин до 142 ч, обнаружило наличие зависимости показателя степени от температуры и соответствие опытных кинетических данных как зависимости типа $\sim t^n$, так и соотношению типа (II.1).

Длительные выдержки даже при комнатной температуре сопровождаются ростом зерен (рис. II.3, *б*); отчетливо видно влияние наличия пор на замедление роста зерен. Энергии активации роста зерен в наноматериалах близки по значениям к энергии активации зернограничной диффузии. В широком интервале температур исследования выявлено повышение энергии активации роста границ с увеличением температуры; например, для нанокристаллов RuAl в интервалах 873–1073 К, 1073–1173 К и 1073–1273 К значения энергий активации составили, соответственно, 39 кДж/моль, ~ 72 кДж/моль и 213,5 кДж/моль, что связывают с прогрессирующим температурным влиянием пограничных сегрегаций на замедление роста зерен. Значение энергии активации роста нанозерен в железе для низких температур составило 125 кДж/моль (это близко к энергии активации зернограничной самодиффузии в железе), а для более высоких температур – 248 кДж/моль (что примерно соответствует энергии активации объемной самодиффузии). Полученные результаты трактуют как наличие различных механизмов роста в низко- и высокотемпературном интервалах.

Низкотемпературный размол порошков Fe—Al снижает склонность к рекристаллизации. Такой факт объясняют образованием тонких частиц FeAl_2O_4 и пограничных сегрегаций. Примеси внедрения (кислород, азот и др.) и образующиеся оксиды и нитриды сдвигают начало роста зерен в интервал более высоких температур, как обнаружено для систем Ag—O, Ti—N и Mo—N. На примере двухфазных наносистем Cu—Ag и TiN— Si_3N_4 выявлена их термостабильность.

Рост зерен при отжиге (500–1100 °C) нанокристаллических сплавов Fe—Cr и Fe—Zr, порошки которых были получены методом механосинтеза, исследовался в работах [II.10, II.11]. Для сплава Fe + 10% Cr, интенсивное увеличение зерна наблюдалось при температурах 600 °C и 700 °C (после выдержек 90 мин и 30 мин соответственно). Рис. II.4 иллюстрирует температурную зависимость размера зерна для различных нанокристаллических сплавов на основе железа. Видно, что наиболее эффективно задерживают рост зерен добавки циркония, а растворимые добавки (Ni и Cr) оказывают незначительное влияние. Электронно-микроскопические исследования выявили образование бимодальной на-

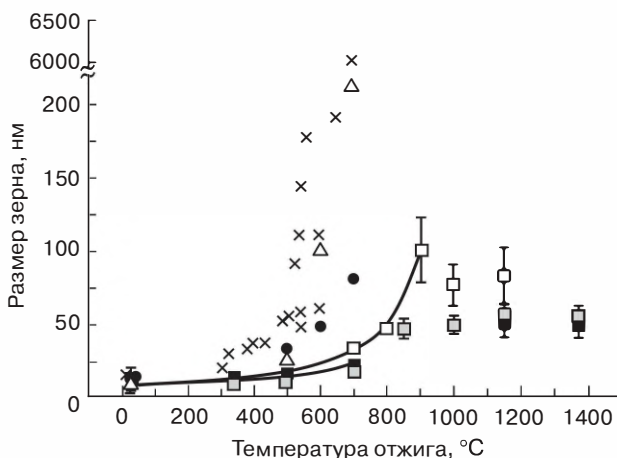


Рис. II.4. Влияние температуры отжига ($t = 1$ ч) на рост зерна нанокристаллических сплавов на основе железа: \times — железо без добавок; \square — 0,33% (ат.) Zr; \blacksquare — 1% (ат.) Zr; \boxtimes — 4% (ат.) Zr; \bullet — 10% (ат.) Cr; \triangle — 1% (ат.) Ni [II.11].

ноструктуры в образцах Fe—Zr, отожженных при высоких температурах; отмечена необходимость выявления зернограницных сегрегаций [II.11].

В пленках размер кристаллитов гораздо меньше толщины пленки, но корреляция между этими величинами имеется (рис. II.5). Уменьшение толщины пленок способствует росту зерен (рис. II.5, *а* и *б*). Однако в многослойных пленках с уменьшением толщины слоев термическая стабильность повышается (рис. II.5, *в*).

Рост зерен при отжиге сопровождается изменением физико-механических свойств, хотя при этом меняются и другие параметры структуры (микроискажения, степень порядка и др.). Отмеченные особенности были зафиксированы как электронно-

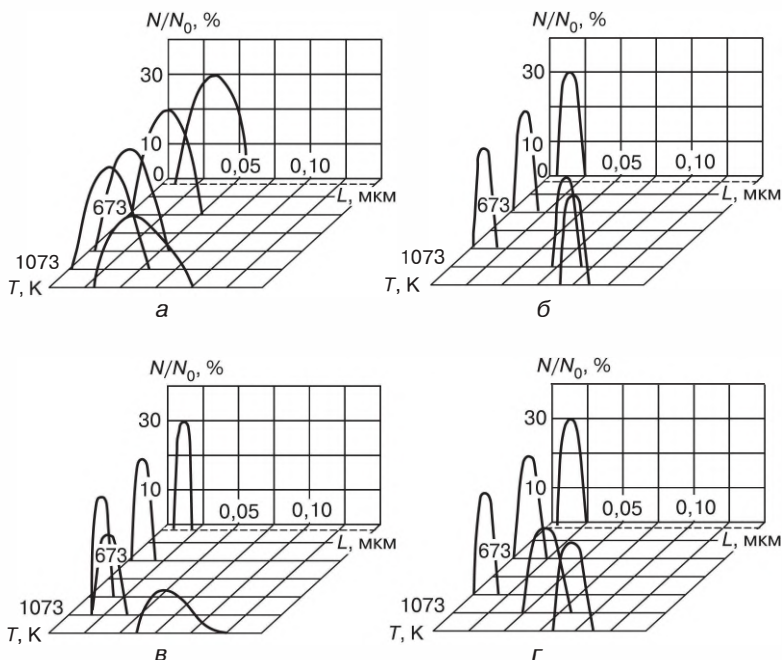


Рис. II.5. Распределение зерен по размерам в нитридных пленках после отжига при различных температурах: *а* – пленка ZrN толщиной 2 $\mu\text{м}$; *б* – пленка ZrN толщиной 0,1 $\mu\text{м}$; *в* – двадцатислойная пленка ZrN—TiN толщиной 2 $\mu\text{м}$; *г* – пленка легированного нитрида (Ti,Zr)N толщиной 1 $\mu\text{м}$ [II.12]

микроскопическими и рентгеноструктурными методами измерения размера зерен, так и с использованием калориметрических приемов.

Проблема сохранения наноструктуры служит предметом многостороннего рассмотрения. Считается, что наличие нано- и микропор (см. рис. II.3, б), пограничные сегрегации, двух- или многофазные наноструктуры, уменьшение зернограничной поверхностной энергии, образование пересыщенных твердых растворов, соответствующая морфология зерен и однородность их распределения по размерам – все это способствует термической стабильности наноматериалов.

Интересные возможности в этом плане возникают и в случае высокотемпературного спинодального распада, когда образуется двухфазная наноструктура. На рис. II.6 показано изменение микротвердости после отжига пленок на основе нитрида титана (TiN—ZrN и TiN—AlN). В первом случае (пленки TiN—ZrN), начиная с 1000°C с увеличением температуры отжига наблюдается значительное повышение твердости легированных пленок $(\text{Ti,Zr})\text{N}$, обусловленное распадом твердого раствора и выделением ультрадисперсных продуктов спинодального распада, что фиксировалось методом РФА. В случае системы TiN—AlN

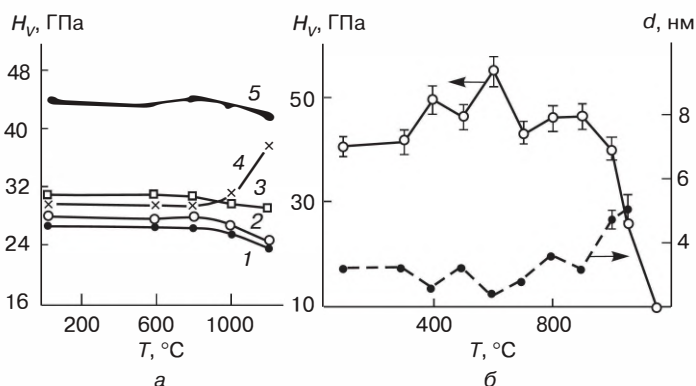


Рис. II.6. Влияние температуры отжига на микротвердость пленок: а – система TiN—ZrN (1 – ZrN ; 2 – TiN ; 3 – десятислойная пленка TiN—ZrN ; 4 – легированная пленка $(\text{Ti, Zr})\text{N}$; 5 – двадцатислойная пленка TiN—ZrN); б – система TiN—AlN в аморфной матрице Si_3N_4 . H_v – микротвердость, d – размер зерна [II.13]

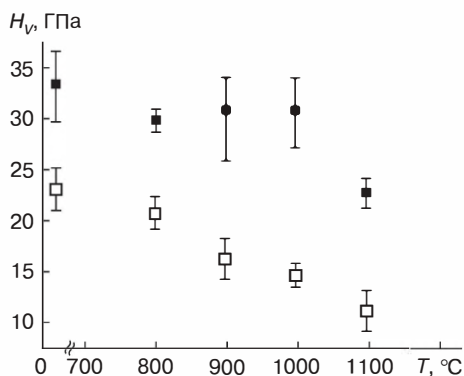


Рис. II.7. Зависимость микротвердости многослойных пленок TiN—AlN от температуры отжига (в атмосфере аргона в течение 2 ч). Общая толщина пленки 300 нм; суммарная толщина индивидуальных слоев 2,9 нм (■) и 16 нм (□) [II.15]

(рис. II.6, б; см. также разд. I.1.1) также имеет место повышение твердости с последующим спадом в результате прогрессирующего роста зерен. Пленки на основе систем со спинодальным распадом — пример своеобразных «интеллектуальных» материалов (smart materials), свойства которых в процессе эксплуатации могут не только не ухудшаться, но даже улучшаться, адаптируясь к окружающим условиям.

Довольно интересны указания на возможную большую термическую стабильность мелкозернистых структур по сравнению с крупнозернистыми. Повышение структурной стабильности нанокристаллических образцов Au и Cu, полученных газофазным методом, с уменьшением величины начального зерна с 40 нм до 10 нм после отжига при 500–900 К было отмечено в опытах [I.14]. На рис. II.7 приведены данные о влиянии температуры отжига на твердость многослойных пленок TiN/AlN с различной суммарной толщиной индивидуальных слоев, из которых (как и из рис. II.5, в) вполне очевидна превалирующая стабильность образцов с меньшей общей толщиной индивидуальных слоев.

Однако прямая корреляция твердости и других физико-химических свойств наноматериалов с размером зерен или толщиной пленок наблюдается далеко не всегда. В табл. II.1 приведена информация о влиянии отжига на твердость и размер зерна боридонитридных пленок до и после отжига.

Эти данные свидетельствуют о том, что отжиг при 700 °C практически не влияет на твердость пленок; после отжига при 1000 °C твердость уменьшается (за исключением пленки TiN), но

Таблица II.1.

**Влияние отжига на средний размер зерен (L , нм)
и микротвердость (H_V , ГПа) пленок $\text{TiB}_2\text{—TiN}$ [II.16]**

Состав мишени для напыления	Исходная пленка		Отжиг при 700 °C		Отжиг при 1000 °C	
	L	H_V	L	H_V	L	H_V
TiB_2	3–5	41–46	н/о	40–46	н/о	35–39
$\text{TiB}_2 + 25\% \text{ TiN}$	$2,3 \pm 1,1$	40–46	$4,4 \pm 1,4$	40–45	н/о	32–38
$\text{TiB}_2 + 50\% \text{ TiN}$	$2,9 \pm 1,1$	46–52	$3,7 \pm 1,2$	47–54	$3,4 \pm 1,9$	38–45
$\text{TiB}_2 + 75\% \text{ TiN}$	$5,4 \pm 4,0$	53–59	$8,1 \pm 4,4$	52–58	$7,9 \pm 3,8$	32–42
TiN	$9,9 \pm 8,8$	36–40	$13,0 \pm 6,6$	38–42	$10,2 \pm 7,0$	33–40

н/о — не определено.

корреляция с размером зерен довольно слабая из-за многопланового влияния других факторов (например, остаточных напряжений, содержания примесей и т. д.).

При нагреве наноматериалов важную роль играют релаксационные и диффузионные процессы. Применительно к нитридным пленкам это подробно обсуждено в работе [II.17]. Остаточные сжимающие напряжения в нитридных нанопленках могут достигать нескольких ГПа (см. рис. I.15, в) и их вклад в создание препятствий для движения дислокаций и трещин может быть довольно заметным. Соответственно, и процессы релаксации напряжений при нагреве, состоящие в миграции, перераспределении и аннигиляции разного рода дефектов, также оказывают влияние на эволюцию свойств. Энергии активации релаксации напряжений (Q_p) и температурные интервалы проявления этого процесса для пленок некоторых тугоплавких соединений представлены ниже:

Соединение	TiN	TiN	Ti(C,N)	CrN
T , °C	250–430	400–900	450–900	240–670
Q_p , кДж/атом	~120	~200	200–400	200–300

По абсолютной величине приведенные значения Q_p близки к энергиям активации самодиффузии азота в нитридах (скорее зернограничной, чем объемной). При сравнении релаксации напряжений в пленках TiN и Ti(C,N) было обнаружено, что одинаковый уровень сжимающих напряжений в карбонитридных пленках достигается при температурах на ~ 200 °С более высоких, чем в случае пленок TiN. Соответственно и высокотемпературная твердость Ti(C,N) была более высокой.

Информация о гетеродиффузионных процессах важна для анализа термостабильности многослойных пленок. Изучение взаимной диффузии в монокристаллических многослойных пленках TiN—NbN (толщина индивидуальных слоев 4,4 и 12,3 нм при общей толщине ~ 1 мкм; изотермические выдержки при 750–875 °С, неизотермический нагрев до 1200 °С) выявило преимущественную диффузию титана, а величина энергии активации диффузии (Q , кДж/атом) оказалась зависящей от температурного интервала:

$T, ^\circ\text{C}$	<830	830–875	885–930
Q	115	250	430

Рост Q с повышением температуры связан с постепенным уменьшением вклада диффузионных процессов на границах зерен и переходом к объемно-диффузионным процессам. Последнее значение Q близко к величине энергии активации самодиффузии металлических атомов в карбидах и нитридах переходных металлов. Оценочные расчеты показали, что продолжительность гомогенизации в многослойных пленках TiN—NbN (и, соответственно, примерный ресурс работы этих нанокмпозитов с толщиной индивидуальных слоев ~ 2 нм) при 750 °С будет составлять около 10 ч, а при 850 °С – примерно 2 ч [П.17].

Проблемы стабильности металлических одно- и многослойных пленок рассматриваются во многих работах (см., например, [П.18–П.20]. Опыты, проведенные с растягивающими нагрузками на индивидуальных пленках Al и Pt толщиной 160–180 нм, обнаружили (особенно в случае алюминия) сильное влияние условий вакуумного осаждения на характер деформации и рост зерен при комнатной температуре; для деформированной платины отмечен рост зерна с 20 нм до 33 нм [П.19, П.20].

Значительная термостабильность и устойчивость к рекристаллизации обнаружена для нанодвойниковой структуры (см. рис. I.18). В табл. II.2 приводятся данные о влиянии отжига на твердость и толщину двойниковых ламелей медных пленок, а также (для сравнения) сведения для обычной нанокристаллической меди.

Таблица II.2.

Влияние отжига на структуру и твердость медных образцов с различной наноструктурой [II.21]

Объект	Толщина ламели, нм	Размер зерна, нм	Твердость, ГПа	
Нанодвойниковая структура	до отжига	4	50	3,5
	после отжига при 800 °С	20	500	2,2
Обычная наноструктура	до отжига	—	~170	~2
	после отжига при 500 °С	—	$\geq 5 \cdot 10^3$	~0,7

Термостабильность нанодвойниковых структур связывают со значительно меньшей зернограничной энергией для малоугловых межламельных границ по сравнению с высокоугловыми границами для обычных нанокристаллических образцов. Оценки показывают, что избыточная поверхностная энергия (как своеобразная движущая сила рекристаллизации) в случае нанодвойниковых структур примерно в 5 раз меньше, чем в обычных нанокристаллических объектах.

Таким образом, имеется довольно много экспериментальных фактов, свидетельствующих как о термической стабильности наноструктур, так и об их активной рекристаллизации даже при комнатных температурах. Большой массив экспериментальных данных о температурной стабильности наноматериалов различных типов, включая покрытия и пленки, содержится в обзоре [II.22]. Однако особого внимания заслуживают результаты [II.23, II.24], выявившие значительный аномальный рост зерен в наноматериалах на основе палладия и меди. На рис. II.8, а показана кинетика роста зерен и уменьшения микронапряжений при комнатной температуре для образцов нанокристаллического палладия, полученного при высоковакуумном прессовании нанопо-

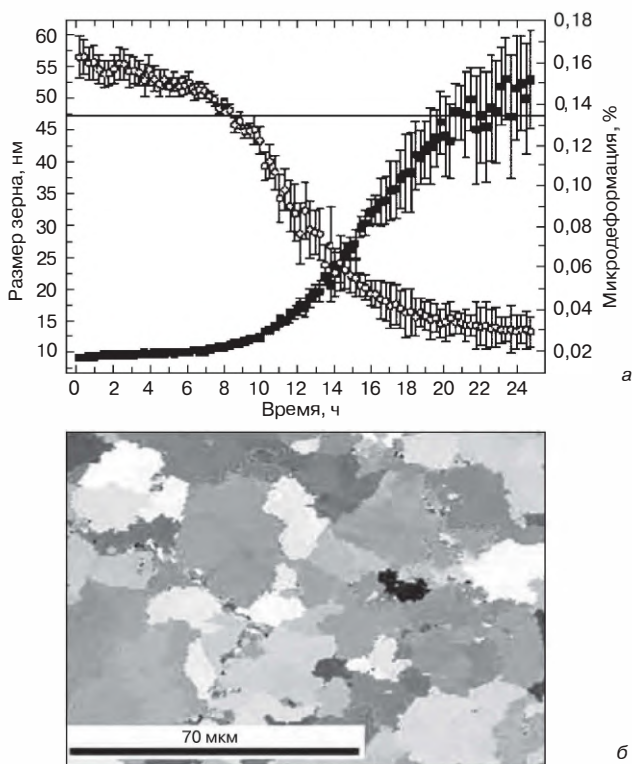


Рис. II.8. Кинетика изменения величины зерен (■) и микроискажений (○) наноструктурного палладия (а) и микроструктура после выдержки при комнатной температуре в течение 54 дней (б) [II.23]

рошков под давлением 1,9 ГПа (температура 20 °С; длительность 30 с; пористость 4%).

Размер зерен и микронапряжения фиксировались рентгенографически вплоть до размера зерен около 47 нм (на рис. II.8, а этот предел показан в виде горизонтальной линии); эти данные представляются вполне надежными и достоверными. Рис. II.8, б иллюстрирует микроструктуру образца после выдержки в течение 54 дней (изображение получено методом дифракции обратных электронов в СЭМ), что свидетельствует о развитии в этих условиях интенсивного аномального роста зерен, несмотря на оста-

точную пористость и наличие примесей в исходных образцах (0,1% (ат.) O, 0,2% (ат.) N и 0,4% (ат.) H).

Аномальный рост зерен при комнатной температуре был зафиксирован и для медных образцов (содержание кислорода 0,05% (мас.); остальные примеси — на уровне тысячных долей процента), деформированных при температуре жидкого азота многократным кручением при давлении 4,5 ГПа [II.24]. На рис. II.9 показаны изображения структур после выдержки при комнатной температуре в течение 2 недель и 11 месяцев после ИПД. Хорошо видно, как прогрессирует аномальный рост зерен с течением времени и как меняется их текстура. После двухнедельной выдержки размер зерна оставался на уровне $\sim 0,3$ мкм (причем, зерна с высокоугловыми границами ($>15^\circ$) составляли примерно 40% от общей площади), хотя и в этом случае наблюдались отдельные очаги аномального роста зерен, отмеченные на рис. II.9, б. После длительной выдержки микроструктура становится бимодальной (зерна размером ~ 10 мкм в матрице с размером зерен $\sim 0,4$ мкм). Было установлено также, что крупные зерна практически не имеют малоугловых границ, но зафиксировано наличие двойников. В работе [II.24] сделан вывод о том, что кри-

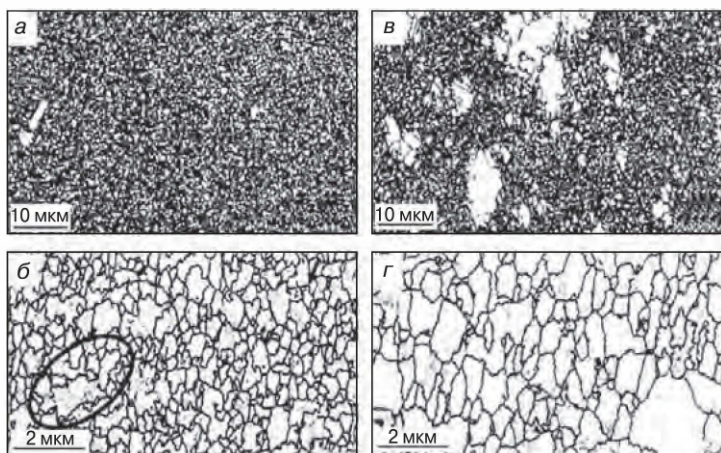


Рис. II.9. Изображения микроструктур, полученные методом обратной дифракции электронов в СЭМ: а и б – выдержка 2 недели; в и г – выдержка 11 месяцев [II.24]

огенные режимы ИПД для получения наноструктур по своим возможностям ограничены. Из результатов [II.23, II.24] вытекает также необходимость дальнейшего изучения закономерностей аномального роста зерен в наноматериалах с тем, чтобы выявить пути предсказания и предотвращения этого явления.

II.1.2. Моделирование и теоретические подходы

В работах [II.25–II.27] теоретически и на основе моделирования методом МД показано, что тройные стыки, рассматриваемые как своеобразные примеси на границах, эффективно противодействуют росту зерен. Ранее экспериментально было выявлено, что сама по себе подвижность межзеренных границ с тройными стыками гораздо ниже, чем подвижность собственно границ зерен (см. обзоры [II.1, II.2] и соответствующие ссылки на оригинальные результаты). Это особенно заметно при низких температурах: с повышением температуры происходит инверсия и границы со стыками оказываются более подвижными. Важный результат заключается и в том, что задерживающая роль тройных стыков возрастает с уменьшением величины зерна, т. е. особенно существенна для наноматериалов. Моделирование также показало, что тройные стыки эффективнее противодействуют росту зерен, границы которых характеризуются более существенной дезориентацией. Таким образом, описанные ранее экспериментальные результаты, свидетельствующие о более высокой термической стабильности материалов с меньшим размером зерна [II.14, II.15], находят теоретическое подтверждение.

Термодинамический анализ способствовал уточнению значения и знака линейного натяжения тройных стыков, оказавшегося равным $(6,0 \pm 3,0) \cdot 10^{-9}$ Дж/м и положительным по знаку [II.27]. Это позволило оценить поправку, вносимую тройными стыками, в известное выражение для движущей силы роста зерен в лапласовском приближении.

На рис. II.10 показаны экспериментальные и теоретические данные по кинетике роста зерен в нанокристаллическом палладии. Как видно из этого сопоставления, согласие расчетных [II.27] и экспериментальных [II.23] результатов выглядит достаточно удовлетворительным до наступления аномального роста зерен ($t > 38000$ с). С другой стороны, если не учитывать задерживающий эффект тройных стыков, то расхождение между теорией и экспериментом довольно значительно.

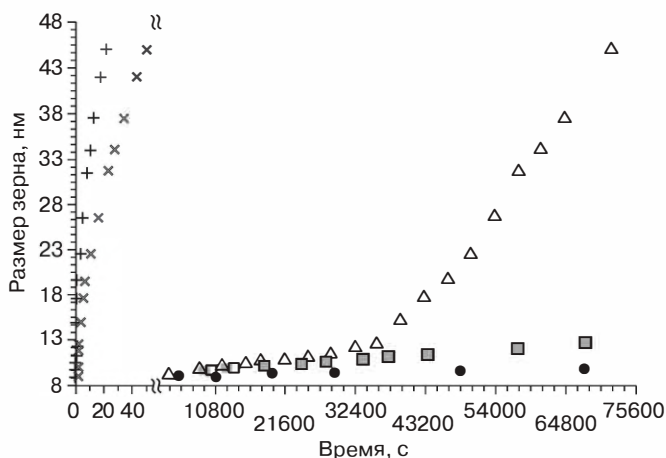


Рис. II.10. Кинетика роста зерен нанокристаллического Pd ($T = 293$ K): Δ – опытные данные [II.23]; \blacksquare , \bullet – расчетные данные с учетом тройных стыков; $+$, \times – расчетные данные без учета тройных стыков [II.27]

Термодинамический анализ взаимодействия планарной межзеренной границы со сферическим включением с учетом энергетических параметров тройного стыка для меди показал, что критический размер частиц, задерживающих рост зерен, составляет порядка 15–50 нм, а более крупные частицы обволакиваются границами [II.28].

Термодинамический анализ стабильности наноструктур в работах [II.25, II.27, II.28] основан на энергетическом подходе, опирающемся на строгий учет всех вкладов в свободную энергию наносистемы.

Следует отметить и другие работы по оценке роли размерного фактора в термической стабильности наноструктур. Движение межзеренных границ часто связывают с ликвидацией свободного объема в виде несплошностей на поверхностях раздела, вакансии при этом как бы «впрыскиваются» в тело зерен и, повышая свободную энергию системы, затрудняют движение границ (см. обзор [II.1] и ссылки на оригинальные работы). Предложены соотношения для оценки критического размера зерен, ниже которого избыточные вакансии тормозят движение границ (например, для алюминия этот размер составляет около 100 нм).

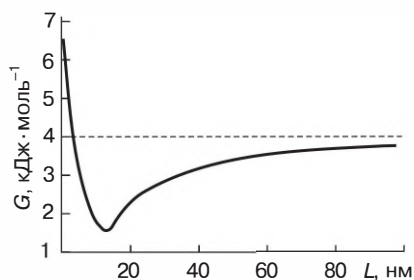


Рис. II.11. Влияние размера зерна на свободную энергию сплава со средней концентрацией 5% (ат.) при 600 К. Штриховая линия — свободная энергия макроскопического поликристалла (4 кДж/моль) [II.29]

Как показано в работе [II.29], свободная энергия в бинарных наносплавах в зависимости от размера кристаллитов может меняться немонотонно, причем, минимум этой зависимости лежит в наноразмерном интервале (рис. II.11). Такой характер изменения предполагает, что увеличение размера кристаллитов при $L \lesssim 15$ нм термодинамически невыгодно, т. е. в этом интервале может наблюдаться термическая стабильность.

Затухающий характер кинетических кривых роста зерен (см. рис. II.3, а) предлагается рассматривать с учетом эволюции сегрегаций на межзеренных границах, что подтверждается рядом опытных результатов, полученных на нанокристаллических сплавах Ni—O и Pd—Zr [II.30].

Индукцируемый растягивающими напряжениями рост зерен в никелевых нанопроволоках (размер зерна 5 нм) при 300 К смоделирован методом МД в работе [II.31]. Уровень деформации достигал 36%, а интервал ее скорости составлял от $3 \cdot 10^7$ с⁻¹ до 10^9 с⁻¹. Анализ полученных результатов показал, что деформация протекает за счет зернограницного скольжения, которое связано с движением межзеренных границ и ротацией зерен. Теоретическое рассмотрение совместных процессов межзеренного скольжения и роста зерен, стимулируемого напряжениями, показало, что такая кооперация энергетически выгодна и может привести к повышению пластичности металлических и керамических наноматериалов [II.32].

Переходя к общей оценке состояния исследований в области термической стабильности наноматериалов, следует отметить, что несмотря на широкий фронт этих работ (см. также более подробный обзор [II.3]), такие вопросы, как использование классической термодинамики в интервале размеров менее 10 нм, срав-

нение различных методов стабилизации наноструктуры, выявление закономерностей аномального роста зерен и др., нуждаются, безусловно, в дополнительном теоретическом и экспериментальном изучении.

II.2. Радиационная стабильность

Информация о поведении наноматериалов под облучением очень важна применительно к созданию перспективных компонентов для реакторов деления и синтеза нового поколения (реакторы на быстрых нейтронах, высокотемпературные газовые реакторы, термоядерные реакторы и др.). Условия работы материалов в этих устройствах предполагают длительную эксплуатацию в радиационных полях, при высоких температурах и значительных нагрузках, а также в коррозионных средах. В этой связи понятно значение обеспечения высокой стабильности новых материалов для ядерной и термоядерной энергетики.

Простейшая картина возникновения радиационных дефектов в обычном металле предполагает, что при его бомбардировке высокоэнергетическими частицами и нейтронами образуются каскады смещений атомов со своих мест, т. е. возникают как френкелевские пары в виде межузельных атомов и вакансий (МAB), так и их комплексы (кластеры) в виде петель, а также вакансионных нанопор. Точечные радиационные дефекты могут аннигилировать при встрече, а также удаляться по границам раздела, которые в данном случае функционируют как стоки. Основные осложнения, связанные с влиянием радиационного облучения: снижение пластичности (радиационный наклеп) и охрупчивание (а также возможное увеличение скорости ползучести при высоких температурах) в результате повышения содержания дефектов; увеличение объема (распухание) из-за некомпенсированности вакансионных стоков; трансмутация как результат ядерных реакций либо радиоактивного распада.

Сведения о природе радиационных процессов в нанобъектах, по сравнению с информацией для обычных крупнокристаллических материалов (см., например, [II.33]), пока ограничены, а свойства радиационных дефектов в наноматериалах лишь начинают изучаться [II.4, II.5, II.34, II.35].

Из общих соображений и имеющихся экспериментальных данных следуют, по крайней мере, три сценария поведения наноматериалов под облучением: 1 – радиационные дефекты будут способствовать аннигиляции наноструктуры и её превращению в аморфное состояние; 2 – наличие значительного количества поверхностей раздела (типа границ зерен и тройных стыков), способных функционировать как стоки для удаления радиационных дефектов, приведет к повышению стабильности наноматериалов по сравнению с таковой для обычных крупнозернистых материалов; 3 – облучение может приводить к рекристаллизационным процессам, что будет накладывать свой отпечаток на описанные выше первый и второй варианты развития событий. Как будет видно из дальнейшего изложения, все три сценария имеют место и требуют дифференцированного подхода. Кроме этого, следует принимать во внимание и возможность нанокристаллизации в облучаемых аморфных объектах (см. разд. III.2.1).

II.2.1. Экспериментальные результаты

Насколько известно, впервые более высокая по сравнению с крупнокристаллическими объектами радиационная стойкость нанокристаллических образцов ZrO_2 и Pd при облучении ионами Kr была отмечена в работах [II.36, II.37], в которых отчетливо проявилась роль поверхностей раздела как стоков для радиационных дефектов. На рис. II.12 показана зависимость плотности радиационных дефектов, фиксируемых по деформационному контрасту в ПЭМ, от размера зерен в облученных образцах ZrO_2 и Pd. Как видно из этих данных, при размере зерен менее 15 нм (ZrO_2) и 30 нм (Pd), дефекты не обнаруживаются, т. е. они выходят по межзеренным границам за пределы образцов и (или) регенерируют на границах зерен. Различие в размерах бездефектных зерен ZrO_2 и Pd отражает более высокую диффузионную подвижность точечных дефектов в палладии по сравнению с оксидом циркония.

К настоящему времени исследования облученных наноматериалов расширились, включив не только использование ускорителей, но и облучение нейтронами в реакторных условиях. В табл. II.3 собраны некоторые из таких данных. Для сравнения в этой таблице также приведена информация по облучению крупнокристаллических материалов.

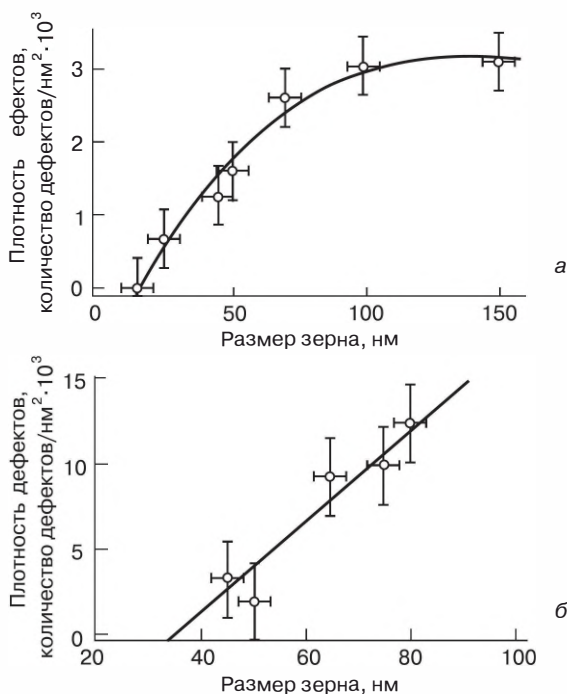


Рис. II.12. Влияние размера нанокристаллитов на концентрацию радиационных дефектов в оксиде циркония (а) и палладии (б), облученных ионами Kr (для ZrO_2 – энергия $E = 4$ МэВ, доза 3–8 сна (число смещений на атом); для Pd – $E = 0,24$ МэВ, доза 110–210 сна) [II.37]

Как следует из данных таблицы, для различных по природе связи консолидированных нанообъектов (сложный оксид MgCa_2O_4 , интерметаллид TiNi , кубическая модификация карбида кремния, дисперсноупрочненный вольфрам, наноструктурная хромистая сталь) зафиксировано положительное влияние наноструктуры на результаты облучения ионами и нейтронами: отсутствует аморфизация и радиационное упрочнение, в меньшей степени проявляется блистеринг (шелушение поверхности). Аналогичные результаты получены для нанокристаллических образцов никеля, меди и хромоникелевой нержавеющей стали (см., например, [II.43, II.44]).

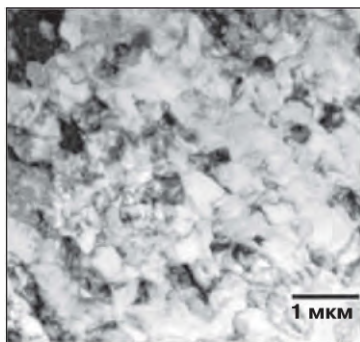
Наиболее полно изменение механических свойств при облучении изучено для сталей ODS-EUROFER и 14YWT [II.45]. Первая из

Таблица II.3.

**Влияние на наноматериалы облучения ионами на ускорителях и нейтронами
в реакторных условиях (сна – смещения на атом)**

Объект	Размер зерна, нм	Условия облучения			Результат
		Частица	Энергия, МэВ; температура, К	Доза (сна); флюэнс (ион/см ² ; н/см ²)	
MgCa ₂ O ₄ [II.38]	4–12	Kr	0,3; 100	12–96 сна	Нанокристаллы устойчивы к аморфизации
	~10 ⁴				Аморфизация начинается при дозе 12 сна
TiNi [II.39]	31 ± 6	Ar	1,5; 293	0,2–5,6 сна	Аморфизация не наблюдается
	8 · 10 ⁴				Аморфизация начинается при дозе 0,4–2,5 сна
3C + SiC [II.40]	36	Au	4; 293	10 ¹³ –10 ¹⁵ ион/см ²	Аморфизация начинается при дозе 10 ¹⁴ ион/см ²
	~10 ³				Аморфизация начинается при дозе 10 ¹³ ион/см ²
W + 0,3% TiC [II.41]	50–200	He	3; 823	до 2 · 10 ¹⁹ ион/см ²	Блистеринг наблюдается при дозе 2 · 10 ¹⁹ ион/см ²
	Стандартный W				Блистеринг наблюдается при дозе 2 · 10 ¹⁸ ион/см ²
W + 0,5% TiC [II.41]	50–200	Нейтроны	>1; 873	2 · 10 ²⁰ н/см ²	Радиационное упрочнение не наблюдается
	Стандартный W				Твердость повышается на 20%
Наноструктурная ферритная сталь 14YWT [II.42]	~500 (зерна); 2–5 (включения)	Нейтроны	>0,1; 573–900	1,5 сна	Незначительный радиационный наклеп и небольшое уменьшение пластичности

Рис. II.13. Светлопольное ПЭМ-изображение структуры стали 14YWT [II.42]



них — это усовершенствованный европейский вариант дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО; в английском обозначении ODS) ферритно-мартенситных сталей, изготавливаемых совместным размолом распыленного порошка EUROFER97 с добавками оксида иттрия (0,2–0,3% (мас.)) с последующей консолидацией путем горячего изостатического прессования с горячей прокаткой при 1100 °C и закалкой. Сталь 14YWT – это разработанная в Национальной лаборатории Окридж (США) наноструктурная ферритно-мартенситная сталь (Fe + 14% (мас.) Cr + 3W + 0,4% (мас.) Ti), порошки которой совместно с добавкой 0,3% (мас.) наночастиц Y_2O_3 также подвергаются высокоэнергетическому размолу, но консолидируются путем горячей экструзии при 850 °C с последующей многократной горячей прокаткой. За счет режимов консолидации удалось создать матричную структуру с субмикронным размером зерен, близкую к нанокристаллической (рис. II.13: размер зерен варьируется от 100 до 1000 нм, отношение длины зерен к их ширине составляет примерно 1–5, размер оксидных включений – 2–5 нм).

В табл. II.4 приведены результаты испытаний исходных и облученных образцов. Отчетливо видно преимущество в механических свойствах наноструктурных образцов 14YWT по сравнению с более крупнокристаллическими объектами ODS-EUROFER (как в исходном, так и в облученном состоянии). Особенно важным кажется малое влияние облучения на температуру хрупко-пластичного перехода и высокое значение вязкости разрушения, что связывают с хорошей когезией оксидных нановключений типа $Y_2Ti_2O_7$ и Y_2TiO_5 с матрицей. Содержание этих

Таблица II.4.

Предел текучести (σ_T), предел прочности (σ_B), относительное общее удлинение (δ), вязкость разрушения (K_{IC}) при комнатной температуре и температура хрупко-пластичного перехода ($T_{ХП}$) сталей ODS-EUROFER и 14YWT в исходном и облученном состоянии ($E > 0,1$ МэВ, доза 1,5 сна, $T = 573$ К) [II.45]

Сталь	Состояние	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	K_{IC} , МПа · м ^{0,5}	$T_{ХП}$, °С
ODS-EUROFER	исходное	966	1085	11,7	160	–115
	облученное	1243	1254	7,1	180	–30
14YWT	осходное	1435	1564	12,0	180	–188
	облученное	1560	1641	7,4	225	–175

включений составляет $1,4 \cdot 10^{-24}$ м^{–3}, они характеризуются и высокой термической стабильностью (вплоть до 1000 °С) [II.46]. Облучение при температурах до 900 К и исследование свойств в широком интервале температур (от азотных до 900 К) также выявило высокую радиационную стойкость стали 14YWT [II.45].

Детальный обзор технологии и свойств японских наноструктурных ферритных сталей MA957 и J12YWT опубликован авторами [II.47]. Кроме отмеченной выше высокой термической стабильности стали MA957 (Fe + 14Cr + 0,9Ti + 0,3Mo + 0,25Y₂O₃; экструзия при 1150 °С; размер зерен от 200 до 1000 нм, отношение длины зерен к их ширине примерно 1–5; средний диаметр оксидных включений $2,1 \pm 0,4$ нм), внимание привлекают результаты радиационных испытаний. Нейтронное облучение при 370–750 °С (дозы до 40 сна) и 500–750 °С (дозы до 100 сна), а также облучение тяжелыми ионами при 670 °С (дозы до 150 сна) выявили незначительные изменения в дислокационной и зеренной структуре стали MA957. Радиационное изучение ползучести этой стали при 400–600 °С обнаружило атермический характер. Кроме того, отмечено наличие радиационного упрочнения, снижающегося с ростом температуры испытаний. Подробное изучение поведения гелиевых пор показало, что концентрация He в облученных наноструктурных сталях (и, соответственно, хрупкое разрушение) может регулироваться за счет

поверхностей раздела. При одинаковых дозах облучения концентрация He примерно в три раза меньше в стали МА957 по сравнению со сталью EUROFER97. В целом, исследования привели к выводу о приемлемой радиационной стойкости стали МА957, хотя облучение и сопровождается некоторым накоплением радиационных дефектов [II.47].

В изучении структуры облученных материалов вообще и, в особенности, сталей все большее распространение получают томографические атомно-зондовые исследования, позволяющие проследить поведение и сегрегацию легирующих элементов при воздействии радиации (см., например, [II.35, II.48, II.49] и *Приложение II*). Обнаружено обеднение границ зерен хромом и обогащение границ никелем и кремнием при облучении наноструктурной хромоникелевой стали 316 ионами железа ($E = 0,16$ МэВ, доза 5–10 сна) [II.49]. В исходных образцах отечественной ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER ЕК-181; Fe + 12Cr + W + V + Ta + В + С + N) выявлено наличие наноразмерных кластеров, обогащенных ванадием, хромом и азотом, а также обеднение твердого раствора по Ta, В, Cr, V и N [II.50]. Радиационно-индуцированные сегрегации хрома и кремния обнаружены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на поверхности образцов ферритно-мартенситной стали ЭП-823 (16Х12МВСФБР) после облучения ионами Ni ($E = 7$ МэВ) и He ($E = 30\text{--}70$ кэВ) [II.51]. В исследовании радиационно-индуцированных сегрегаций в наноматериалах сделаны лишь первые шаги и дальнейшие работы должны заложить основу для понимания эволюции прочности и коррозионных характеристик при облучении.

Следует отметить, что ДУО-стали разрабатываются давно, в том числе в бывшем СССР, России и Украине (см., например, [II.51–II.53]). Опыты по электронному ($E = 5$ МэВ) и нейтронному ($E > 0,1$ МэВ) низкотемпературному облучению ДУО-стали К5 (13Cr + Ti + Mo + Y_2O_3) и модельных ферритных сталей (Fe + 2, 13 и 20Cr) показали, что поведение радиационных дефектов в этих объектах качественно не отличается [II.53]. Облучение при $T = 77$ К приводит к значительному радиационному охрупчиванию и резкому падению характеристик пластичности. Изучение электрических и механических свойств облученных образцов

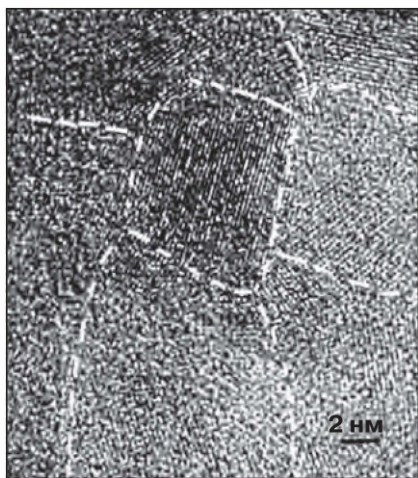


Рис. II.14. ВРПЭМ-изображение пленки нитрида титана, осажденной и облученной при комнатной температуре ионами гелия [II.56]

позволило выявить перекрытие каскадов смещений, которое наблюдалось при флюенсе нейтронов более $1,5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^{-2}$. Сравнение результатов отжига образцов, облученных нейтронами и электронами, обнаружило совпадение закономерностей поведения дефектов при каскадном и бескаскадном (электронном) облучении.

Однако созданию и закономерностям поведения матричной наноструктуры все же уделяется недостаточное внимание, хотя более 20 лет назад была отмечена возможность нетрадиционного сдерживания радиационного распухания за счет речечной структуры с высокой плотностью межфазных границ в аустенитно-мартенситных сталях X16H9M3 и X13Г7B2 [II.54, II.55].

Интересные научные результаты были получены при исследовании пленок, облученных на ускорителях. На рис. II.14 показано ВРПЭМ-изображение наноструктурной пленки TiN, облученной ионами He ($E = 12 \text{ кэВ}$, общий флюенс $4 \cdot 10^{16} \text{ ионов/см}^2$; $T = 293 \text{ К}$) [II.56]. Как видно, на границах кристаллитов размером $L \sim 8 \text{ нм}$ признаки аморфизации отсутствуют, и авторы [II.56] справедливо считают, что это свидетельствует о функционировании границ зерен как стоков для радиационных дефектов. Измерение электросопротивления пленок обнаружило весьма небольшое увеличение в результате облучения, что опять-таки свидетельствует о значительном удалении радиационных дефек-

тов. Рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования (включая изучение поверхности методом атомно-силовой микроскопии) пленок TiN (толщина 240 нм; $L = 13\text{--}16$ нм; осаждение на Si при $T = 293$ К и 423 К) показали, что облучение ионами аргона ($E = 120$ кэВ) с ростом флюенса с 10^{11} ионов/ м^2 до 10^{12} ионов/ м^2 сопровождается уменьшением периода решетки, размера зерен и шероховатости поверхности. Вместе с тем отмечено частичное исчезновение столбчатой структуры пленок, что связывают с особенностями удаления радиационных дефектов [II.57].

Весьма показательны результаты [II.58], полученные при исследовании облучения ионами гелия при комнатной температуре ($E = 50$ кэВ, флюенс $6 \cdot 10^{20}$ ионов/ м^2) многослойных пленок Cu—V с различной толщиной индивидуальных слоев (от 1 до 200 нм; общая толщина пленок 1,5–2 мкм). Медь и ванадий образуют несмешивающуюся систему, и это удобный объект для того, чтобы проследить влияние поверхностей раздела, меняя количество монослоев в пленках.

Из рис. II.15, *а* видно, что распределение концентрации гелиевых нановключений по толщине пленки Cu—V, т. е. набухание (свеллинг), существенно зависит от толщины монослоев h . С другой стороны, уменьшение толщины индивидуальных слоев пленки Cu—V (рис. II.15, *б*) приводит к снижению изменения твердости, а при $h = 1\text{--}2,5$ нм радиационный наклеп исчезает. Оценки этих величин из аддитивных соображений для индивидуальных слоев Cu и V привели к гораздо большим значениям по сравнению с опытными данными для многослойных пленок. В целом, данные рис. II.15 однозначно свидетельствуют о снижении набухания и радиационного наклепа при уменьшении толщины индивидуальных слоев многослойных пленок, т. е. при увеличении количества межфазных поверхностей раздела, действующих в качестве стоков для радиационных дефектов.

Особенности изменения твердости и содержания гелиевых пор в облученных многослойных пленках Fe—W, Al—Nb и Cu—Nb подробно исследованы и обсуждены в работах [II.35, II.59–II.61].

Закономерности стабильности наноструктуры облученных пленочных сплавов на основе меди были изучены в работах [II.62, II.63]. На рис. II.16 демонстрируется температурное изменение

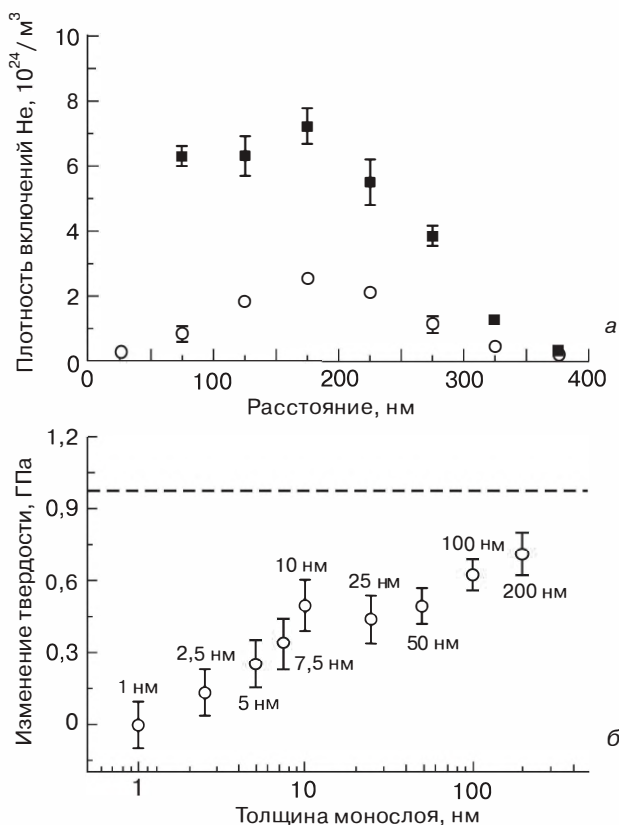


Рис. II.15. Изменение плотности гелиевых включений по сечению пленок Cu—V с толщиной монослоев 50 нм (■) и 2,5 нм (○, *а*) и влияние толщины монослоя на изменение твердости (*б*) [II.58]

размера нановключений Mo и W в исходных и облученных пленочных наноккомпозитах $\text{Cu}_{90}\text{Mo}_{10}$ и $\text{Cu}_{90}\text{W}_{10}$, а также рост зерна в медной матрице (эти данные отражают как влияние дополнительного отжига, так и влияние температуры облучения) [II.62]. Облучение осуществлялось ионами Kr с энергией 1,8 МэВ, пробег которых составлял ~ 300 нм (толщина пленок ~ 200 нм). Доза облучения была ~ 75 сна (флюенс $3 \cdot 10^{12}$ ионов/ м^2).

Как видно из полученных результатов (рис. II.16, *а*), нановключения Mo и W начинают зарождаться и расти при температурах

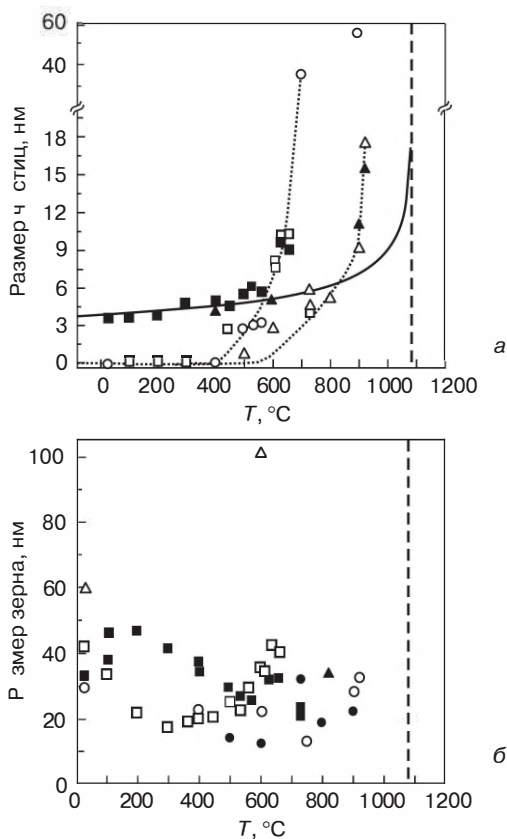


Рис. 11.16. Влияние температуры на рост нановключений (а) Мо и W (Δ – Cu—Мо (отжиг); \circ – Cu—Мо (размол + отжиг); \blacksquare – Cu—Мо (облучение); \square – Cu—W (отжиг); \blacktriangle – Cu—W (облучение), а также на увеличение размера зерен (б) медной матрицы (Δ – Cu без добавок; \blacksquare – Cu—Мо (отжиг); \square – Cu—Мо (облучение); \bullet – Cu—W (отжиг); \circ – Cu—W (облучение) [11.62]. Сплошная кривая на рис. 11.16, а отражает расчеты роста нановключений Мо под действием термических пиков; вертикальной штриховой линией обозначена температура плавления меди

~ 400 °C и ~ 500 °C соответственно, а значительное их укрупнение наблюдается при $\sim 0,65T_m$ и $\sim 0,85T_m$ (T_m – температура плавления меди). При повышении температуры облучения от комнатной до

550 °С размер включений увеличивается от ~3 до ~5 нм, и для Мо дальнейшее укрупнение размеров происходит довольно быстро, тогда как для W оно наблюдается при $T > \sim 800$ °С. Авторы [II.62] теоретически оценили зарождение и рост нановключений Мо под действием термических пиков в каскадах радиационных смещений и получили удовлетворительное согласие с опытными данными в температурном интервале до ~600 °С (сплошная кривая на рис. II.16, а).

Наличие нановключений способствует стабильности матричной медной наноструктуры, размер зерен в которой на уровне менее 40 нм остается практически неизменным вплоть до температур отжига 900 °С (рис. II.16, б). В то же время отжиг чистой нанокристаллической меди при 600 °С приводит к росту зерен до размера ~100 нм.

Закономерности влияния облучения ионами Kr на распад плечных сплавов $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x$ ($0,1 < x < 0,15$; М – Ag, Co, Fe, Мо и Nb), изменение взаимной растворимости, а также изменение размеров нановключений и матричной наноструктуры проанализированы в работе [II.63].

Рост зерен в наноструктурных металлических пленках (Au, Pt, Cu, Zr и Zr—Fe) под действием облучения ионами Ar ($E = 0,5$ МэВ) и Kr ($E = 0,5\text{--}1$ МэВ) детально исследовали в работе [II.64]. На рис. II.17 показана эволюция наноструктуры с ростом флюенса облучения при комнатной температуре; увеличение размера кристаллитов наблюдалось в широком диапазоне температур, включая и низкие (20–773 К).

Эти данные хорошо иллюстрируют различие в поведении золота, платины и меди, что связываются с неодинаковыми температурами плавления. Предлагается в температурном диапазоне выделять три интервала: чисто термический (когда влияние температуры на рекристаллизацию доминирует); термически-индуцируемый (сумма термических и радиационных воздействий); низкотемпературный (термическое воздействие незначительно). Температура перехода от низкотемпературного интервала к смешанному интервалу зависит от объекта, но в среднем по гомологической шкале колеблется от $0,15T_m$ до $0,20T_m$.

Теория радиационно-индуцируемого роста зерен предполагает образование термических пиков в каскадах и субкаскадах при об-

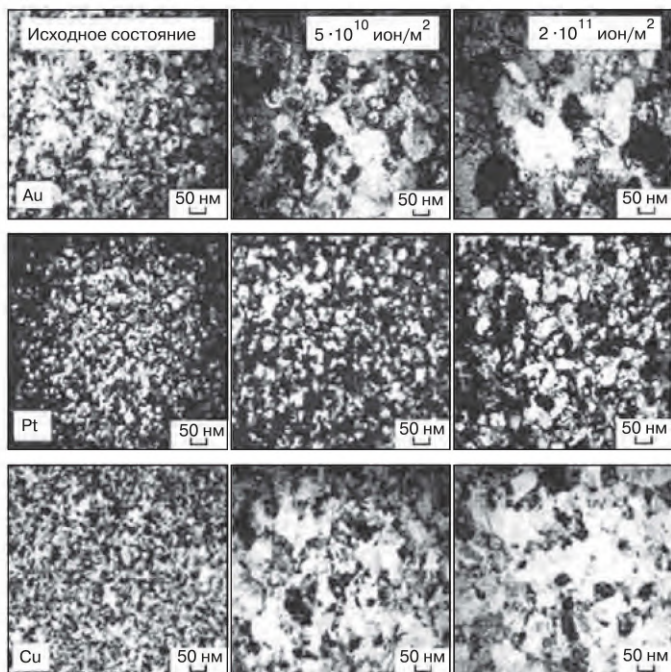


Рис. II.17. Светлопольные ПЭМ-изображения пленок Au, Pt и Cu в исходном состоянии и после облучения ионами Ar (золото и платина) и Kr (медь 35)

лучении. На этой основе радиационно-индуцируемый рост зерен может быть описан соотношением типа L^n :

$$L_0^n \sim K(Ft),$$

где $n \sim 3$; F – интенсивность пучка, $\text{ион}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; t – время; K – константа, зависящая от подвижности зерен и движущей силы; L_0 – начальный размер зерен.

Следует отметить, что в некоторых исследованиях наблюдалось не только повышение размера зерна в результате облучения, но и уменьшение размеров зерен. Так, последнее отмечено при облучении образцов никеля, исходная наноструктура которых достигалась путем интенсивных пластических деформаций ($L_0 = 115 \text{ нм}$), а после облучения протонами и ионами никеля

при комнатной температуре ($E_H = 590$ МэВ; доза 0,56 сна; $E_{Ni} = 590$ кэВ) средний размер зерна составил 38 нм [II.43, II.65]. Те же авторы наблюдали увеличение размера зерен с $L_0 = 178$ нм до $L = 493$ нм при облучении образцов $Cu-0,5Al_2O_3$. Можно еще добавить, что облучение при 350 °С наноструктурной нержавеющей стали 316 ионами Fe ($E = 0,16$ МэВ, доза 5–10 сна) сопровождалось ростом зерен ($L_0 \sim 40$ нм и $L \sim 60$ нм) [II.48]. В то же время облучение высокоэнергетическими электронами ($E \sim 1$ МэВ) пленок Zr показало, что даже при 180 размер зерен не меняется [II.64]. Это можно объяснить преимущественно бескаскадным характером генерации дефектов при облучении электронами и недостаточным их количеством, образующемся при этом (и то лишь преимущественно в виде MAB), в отличие от облучения на ускорителях и в реакторных условиях.

Дальнейшее уточнение закономерностей влияния облучения на поведение наноструктур (в том числе с учетом каскадного перекрытия и других факторов) важно и с другой точки зрения. Как отмечалось выше (см. разд. II.1.1), рекристаллизация наноматериалов может сопровождаться аномальным ростом зерен, что приводит к деградации наноструктуры (см. рис. II.8 и II.9) и потере ее преимуществ в радиационной стойкости и в других физико-механических свойствах. Вполне очевидно, что применение наноматериалов в качестве радиационностойких изделий, учитывая возможность проявления в этих объектах склонности к аномальному росту зерен, должно располагать методами предсказания и предотвращения этого явления.

Рассмотрим данные, свидетельствующие об аморфизации наноструктур под влиянием радиации. На примере кристаллических наночастиц ZrO_2 , Si, Cu, Co и Ge было замечено, что их облучение в инертных матрицах типа аморфного оксида кремния приводит к аморфизации (см., например, [II.66–II.72]). Некоторые из этих результатов, которые были получены с использованием нанокристаллов, имплантированных в аморфные слои SiO_2 толщиной ~ 2 мкм, проиллюстрированы в табл. II.5. Определение состояния и состава исходных и облученных нанокристаллов проводилось с привлечением нескольких методов (ВРПЭМ, спектроскопия обратного резерфордского рассеяния, малоугловое рассеяние, абсорбционная рентгеновская спектроскопия и др.) с использованием моделирования приемами методов МД.

Таблица II.5.

**Влияние облучения на различные нанокристаллы
в аморфной матрице SiO₂**

Объект	Размер нано- кристал- ла, нм	Условия облучения			Результат
		Ион	<i>E</i> , МэВ	Доза, сна (флюенс, ионов/м ²)	
ZrO ₂ /SiO ₂ [II.66] ZrO ₂ [II.73]	~3	Xe	1	~0,8	Аморфизация
	Моно- кристалл	Xe	0,4	680	Кристалличе- ское состояние
Cu/SiO ₂ [II.67, II.68]	~2,5	Sn	5	0,16	Аморфизация
	~8	Sn	5	(10 ¹⁹)	Кристалличе- ское состояние
Au/SiO ₂ [II.66, II.69]	3	Xe	1	~0,8	Кристалличе- ское состояние
	3–5	Sn	2,3	(10 ^{19÷20})	Кристалличе- ское состояние
Ge/SiO ₂ [II.70, II.71]	4–8	Si	5	(10 ^{15÷19})	Более ранняя аморфизация нанокристал- лов
Co/SiO ₂ [II.72]	3,7 ± 1,0	Au	9	(10 ¹⁷)	Аморфизация

Наиболее характерные результаты табл. II.5 относятся к влиянию облучения на оксид циркония, который в монокристаллическом состоянии не обнаруживает аморфизации даже при очень высоких дозах облучения [II.73], а также к облучению неаморфизирующихся нанокристаллов золота и 8-нанометровых нанокристаллов меди. Как видно из данных [II.66, II.68, II.69], размерный фактор (в случае меди) и природа облучаемого нанокристалла (золото) оказывают значительное влияние на превращение из нанокристаллического состояния в аморфное под действием облучения. Подробное исследование облученных нанокристаллов меди выявило также роль образования Si₂O в процессе аморфизации [II.68]. Детальное изложение поведения облученных наночастиц – как расположенных в матрицах, так и незакрепленных

объектов – содержится в обзоре [II.74], где также анализируются случаи, отличные от результатов табл. II.5 (например, в случае облучения кобальтовых нанокристаллов) и отмечается необходимость дальнейших исследований.

II.2.2. Моделирование и теоретические подходы

Для описания поведения наноматериалов при облучении широко используются методы МД (см., например [II.71, II.72, II.74–II.85], в том числе многомасштабные [II.77, II.80]). Моделировались следующие ситуации, возникающие при бомбардировке наноструктур высокоэнергетическими ионами и нейтронами: аморфизация облучаемых нанокристаллов в аморфных матрицах [II.71, II.72]; каскады смещений в нанозернах Ni ($L = 5$ и 12 нм) для частиц с энергией бомбардировки 5 , 20 и 30 кэВ [II.75]; радиационно-стимулированный рост зерен в наночастицах Ni ($L = 5$ и 10 нм) для каскада, возбуждаемого ударом частицы энергией 5 кэВ [II.76]; поведение межузельных атомов и тетраэдрических ошибок упаковки в каскадах повреждений [II.77]; эволюция морфологии нанокристаллических пленок при облучении [II.78, II.79]; поведение при облучении наноматериалов с ОЦК- и ГЦК-структурой [II.80]; зарождение и рост вакансионных кластеров в кубической модификации карбида кремния [II.81]; поведение границ зерен в наноструктурах как стоков и источников дефектов [II.82] и др. В этих работах была продемонстрирована важная роль междолинных границ и тройных стыков как стоков для радиационных дефектов; прослежены радиационно-стимулированные процессы роста зерен, изменения шероховатости поверхностей и напряженного состояния в пленках; выяснено, что при облучении нанокристаллических ОЦК- и ГЦК-структур преобладание вакансионных кластеров наблюдается в более рыхлых (ОЦК) кристаллических решетках.

На рис. II.18 показано ВРПЭМ-изображение германиевого нанокристалла в аморфной матрице SiO_2 и рассчитанные методом молекулярной динамики модельные изображения системы Ge—SiO_2 в исходном и облученных состояниях, отражающие прогрессирующую аморфизацию.

Еще один пример применения метода МД приведен на рис. II.19, где демонстрируется ситуация у междолинной границы

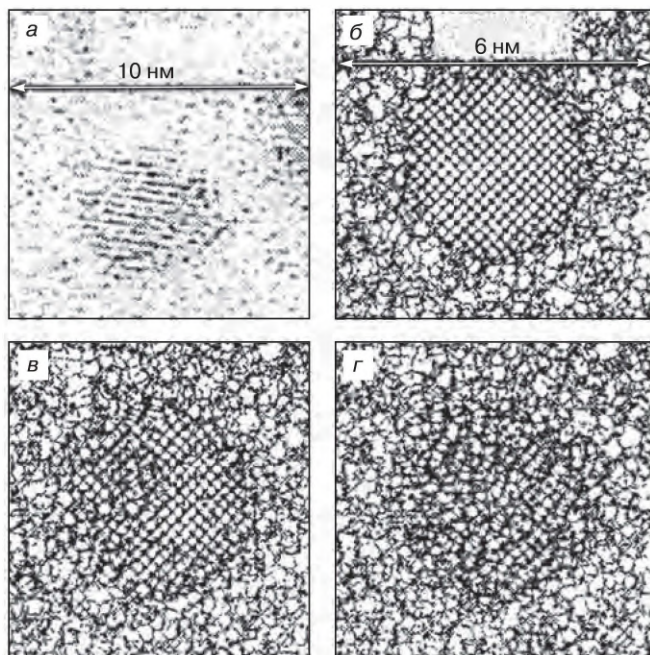
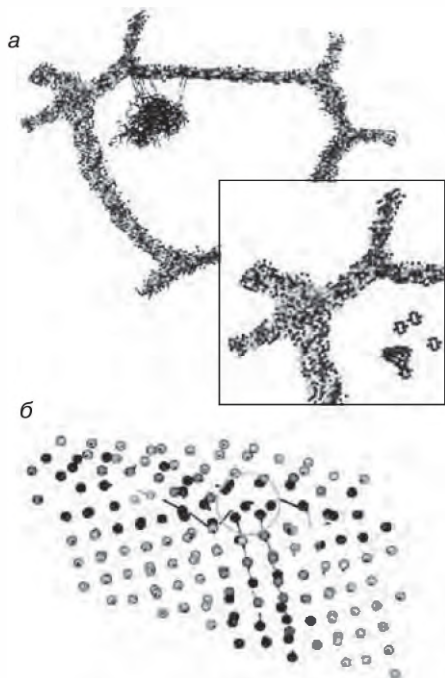


Рис. II.18. ВРПЭМ-изображение нанокристалла Ge в аморфной матрице SiO_2 (а) и модельные изображения Ge— SiO_2 в исходном состоянии (б) и после облучения дозами 1,7 эВ/атом (в) и 4,0 эВ/атом (г) [II.71, II.74]

в наноструктурированном никеле во время возникновения каскада и после ухода части радиационных дефектов по границе.

Остановимся подробнее на последних результатах моделирования каскадов в ванадии [II.83] и меди [II.84, II.85]. В случае ОЦК-структуры ванадия кристаллиты содержали наклонные симметричные границы $\Sigma 13$ $\langle 320 \rangle [001]$ и $\Sigma 17$ $\langle 410 \rangle [001]$; число атомов в расчетной ячейке составляло от 65000 до 450000 в зависимости от энергии первично выбитого атома (ПВА) – от $<0,5$ кэВ до $>0,5$ кэВ ($T = 10$ К) [II.83]. Эволюция каскадов рассматривалась в зависимости от длительности трех этапов – баллистического (распространение энергии, переданной ПВА, по всему объему моделируемого объекта, достижение максимума числа дефектов и возникновение термических пиков), рекомбинационного (уменьшение количества дефектов до некоторой стабильной величины) и диф-

Рис. II.19. Каскад атомных смещений при бомбардировке наноструктурного никеля ($L \sim 12$ нм) частицей с энергией 5 кэВ (а) и межзеренная граница со свободным объемом как сток для межузельных атомов (б). На врезке показан дефектный район у границы после охлаждения [II.75]



фузионного (дальнейшее снижение количества дефектов, лимитируемое процессами их взаимодействия и переноса). Результаты моделирования показали, что наличие протяженных границ раздела оказывает значительное влияние на развитие каскадов смещения: границы аккумулируют существенную долю радиационных дефектов и препятствуют распространению каскадов, становясь иногда (в зависимости от энергии ПВА) даже непроницаемым барьером на пути каскадов.

Моделирование взаимодействия френкелевских пар МАВ с границами зерен для ГЦК меди позволило выдвинуть следующий механизм рекомбинации этих дефектов: сначала границы насыщаются легкоподвижными межузельными атомами, а потом, после насыщения, происходит их обратная эмиссия и поглощение вакансиями в приграничных зонах [II.84]. Представляя поверхности раздела в виде специальных симметричных наклонных границ $\Sigma 11 <110> \{131\}$ и моделируя ситуацию для 15 каскадов (кинетическая энергия ПВА 4 кэВ; общее количество атомов в сис-

теме около 160000, количество движущихся атомов ~ 130000), для меди было оценено влияние температуры на длительность удаления вакансий и межузельных атомов по границам зерен, а также в случае обратной эмиссии межузельных атомов. Расчеты показали, что в интервале температур 10–15 К длительность процесса очень велика ($t > 10^{10}$ с) и ни один из механизмов не работает, при 70–100 К ($t < 1$ с) главную роль играют межузельные атомы, а при $T = 300$ К – осуществимы все механизмы.

Эти результаты помогают объяснить опытные данные по изменению электросопротивления при облучении Au-фольги (ширина, длина, высота – $0,5 \times 10 \times 5,3 \cdot 10^{-3}$ мм) при разных температурах (рис. II.20). Как видно из рисунка, судя по приросту электросопротивления, нанобразцы ($L \sim 23$ нм) оказались более

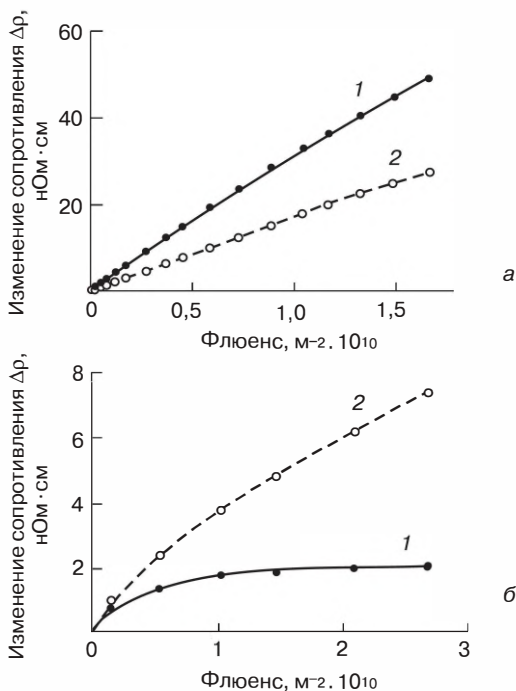


Рис. II.20. Влияние флюенса углеродных ионов ($E = 60$ МэВ) на изменение электросопротивления при облучении нанокристаллического (1) и крупнокристаллического (2) образцов золота: $T = 15$ К (а); $T = 300$ К (б) [II.86]

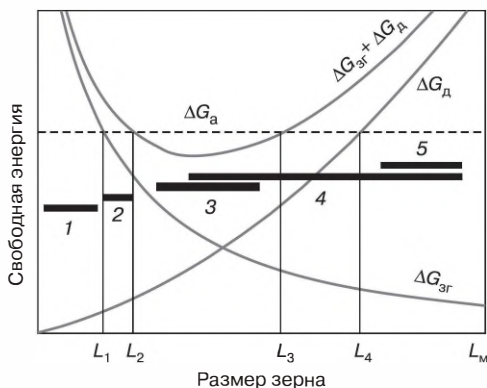
подвержены облучению при низких температурах (когда, по оценкам [II.84], ни один из механизмов удаления радиационных дефектов не работает), по сравнению с их крупнокристаллическими аналогами. Однако при комнатной температуре за счет функционирования всех трех механизмов удаления радиационных дефектов наноструктура обнаружила более высокую радиационную стойкость.

Моделирование конкуренции поглощения радиационных дефектов границами зерен и их объемной рекомбинации показало, что для бескасадного облучения меди электронами с уменьшением величины зерна (в интервале от 40 нм до 15 нм) аккумулярование вакансий из френкелевских пар МАВ на границах прогрессирует при малых временах, затем же начинает превалировать поглощение вакансий большими зернами [II.86].

Микроскопические подходы к оценке влияния облучения на наноструктуры развиты в работах [II.87–II.89]. Образование френкелевских пар МАВ рассматривалось для случаев высоко- и низкоэнергетического взаимодействия: первый вариант предусматривал образование МАВ как на границах нанозерен, так и внутри них, по второму варианту вакансии возникали только на границах, а межузельные атомы появлялись внутри нанозерен [II.87]. Эволюция поведения дефектов анализировалась для следующих этапов: 1) радиационно-индуцируемая генерация дефектов; 2) абсорбция дефектов межзеренными границами; 3) аннигиляция МАВ; 4) образование стабильных кластеров точечных дефектов. В случае высокоэнергетических воздействий этапы 1 и 2 предполагали преобладающими. В зависимости от размера нанозерен на основе энергетических соображений была выделена область преимущественной аморфизации. Развитая сетка поверхностей раздела (межзеренных границ), с одной стороны, обеспечивает повышение избыточной свободной энергии и снижает энергетический барьер для аморфизации, а с другой стороны, способствует удалению радиационных дефектов и предотвращает аморфизацию.

Энергетический подход был развит и в работе [II.88], в которой предложена качественная картина изменения свободной энергии в зависимости от размера зерен и сделан вывод о том, что для каждого материала существует свой оптимальный размер

Рис. II.21. Схема влияния размера зерен на величины зернограницной энергии ($\Delta G_{\text{зг}}$), энергии дефектов ($\Delta G_{\text{д}}$) и их суммарное значение ($\Delta G_{\text{зг}} + \Delta G_{\text{д}}$). $\Delta G_{\text{а}}$ – энергетический барьер аморфизации [II.88]. Пояснение см. в тексте



зерен, обеспечивающий сопротивление аморфизации и удаление радиационных дефектов (рис. II.21). На этой условной схеме с учетом соотношения суммы свободных энергий межзеренных границ и точечных дефектов, а также энергетического барьера аморфизации (перехода из кристаллического состояния в аморфное) можно выделить пять энергетических зон:

- 1) $L < L_1$ – переход в аморфное состояние возможен и без облучения, что наблюдается, например, для кремниевых наночастиц размером менее ~ 3 нм;
- 2) $L_1 < L < L_2$ – переход в аморфное состояние инициируется под действием слабого облучения;
- 3) $L_2 < L < L_3$ – облучение не может приводить к аморфизации;
- 4) $L_3 < L < L_4$ – облучение может приводить к аморфизации;
- 5) $L_4 < L < L_m$ – величина свободной энергии дефектов является доминирующей, и роль границ в удалении дефектов мала. При $L > L_m$ аннигиляция дефектов путем объемной рекомбинации является преобладающей.

Изменение свободной энергии с размером зерен в зонах 4 и 5 подтверждаются описанными ранее результатами облучения ZrO_2 и Pd (рис. II.12 [II.37]).

Особенности радиационного дефектообразования в нанокристаллах, внедренных в инертную твердотельную матрицу, проанализированы в работе [II.89]. Показано, что аморфизация кристаллического нанокластера в инертной матрице может быть либо ускоренной (радиационная повреждаемость), либо замедленной

(радиационная стойкость). Осуществление этих вариантов зависит от ситуации на границе раздела нанокластер/матрица, которая может быть по сравнению с крупнокристаллическими объектами или сжатой (ускоренная аморфизация), или растянутой (замедленное дефектообразование). Качественно эти результаты соответствуют данным, приведенным в табл. II.5, однако получение более точной информации, как и в случае оценок [II.87, II.88], затруднительно в связи с многообразием факторов влияния и сделанными допущениями.

Из изложенных данных совершенно очевидна решающая роль поверхностей раздела в консолидированных наноматериалах в повышении их радиационной стабильности, что является важным ориентиром в практических разработках новых материалов для ядерной и термоядерной техники. Однако несмотря на усилившийся интерес исследователей к проблеме радиационной стойкости наноматериалов, многие аспекты, как отмечалось выше, нуждаются в дополнительном исследовании. Прежде всего – это природа радиационных дефектов и их эволюция под влиянием дозы облучения, температуры отжига, напряженного состояния и окружающей среды. В этой связи, играющие огромную роль конкурирующие радиационные процессы стабилизации, аморфизации и рекристаллизации наноструктуры (равно как и нанокристаллизации при облучении аморфных объектов – см. разд. III.2.1) требуют четкого понимания для их предсказания и регулирования.

Несомненна исключительно важная роль технологии изготовления радиационностойких наноматериалов. Дальнейшее совершенствование технологических режимов должно обеспечить создание стабильных наноструктур с высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами с учетом их экономичности.

Следует отметить, что проанализированные в данном разделе вопросы отнюдь не исчерпывают весь комплекс проблем, связанных с радиационной стабильностью наноматериалов. Здесь уместно упомянуть о некоторых родственных проблемах: поведение водорода в облученных наноструктурах и их эрозия (см., например, [II.90, II.91]), влияние облучения на нанокристаллизацию в металлических стеклах [II.92, II.93] и формирование нанодоменов при облучении метастабильных сплавов [II.94, II.95]. Кроме того, в повышении радиационной стойкости нуждаются не только

основные материалы ядерной и термоядерной техники, но и такие объекты, как сцинтилляционные счетчики, сенсорные устройства, узлы космического назначения и т. д. Рамки данного раздела не позволяют остановиться на полном комплексе проблем, но целесообразность общего подхода к пониманию поведения радиационных дефектов в наноструктурах различного назначения и родственных объектах вполне очевидна.

II.3. Деформационная и коррозионная стабильность

Информация об этих видах стабильности наноматериалов не столь многочисленна и исчерпывается разрозненными данными об усталости, циклической и длительной прочности, а также об окислении и коррозионной стойкости. Наиболее полно поведение в деформационных полях проанализировано для объемных наноматериалов, получаемых методом ИПД [II.7], однако и для этих объектов остается немало слабо выясненных вопросов (роль размерного фактора, закономерности образования и поведения трещин и др.).

Изучение усталостной прочности никелевых образцов, полученных методом импульсного электрохимического осаждения, с размером зерен 20–40 нм и 300 нм, а также обычного крупнокристаллического Ni ($L = 10$ мкм) показало, что уменьшение размера зерна сопровождается ростом напряжения разрушения во всем интервале исследуемого интервала циклов (до 10^7 циклов при частоте 10 Гц). Хотя различие в результатах для 30- и 300-нанометровых размеров зерен не столь значительно, но те же показатели для обычного Ni существенно ниже [II.96]. Исследование характера трещин в образцах после испытаний выявило значительно большую длину последних в нанообразцах и, соответственно, большую скорость роста трещин в них. Аналогичная картина была обнаружена и при динамических испытаниях сплава Al + 7,5% (мас.) Mg ($L \sim 300$ нм), полученного низкотемпературным размолотом с последующей консолидацией. Таким образом, по этим данным усталостные характеристики наноматериалов могут снижаться в силу более активного развития и слияния трещин.

С другой стороны, известно, что деформация поверхностных слоев в металлах и сплавах с созданием сжимающих напряжений и нанесение покрытий способствуют повышению сопротивления усталости. Структурные уровни деформации и возникающие дефекты в поверхностных и объемных слоях детально обсуждаются в монографии [II.97].

Анализ индивидуальных вкладов нанокристалличности, упрочнения поверхностных слоев и остаточных сжимающих напряжений, возникающих при обработке поверхности жаропрочного никель-хром-молибденового сплава HASTELLOY C-2000, в параметры усталостной прочности был предпринят в работе [II.98]. На рис. II.22 показано влияние числа циклов до разрушения на разрушающее напряжение исходного сплава (величина зерна ~ 30 мкм) и подвергнутого поверхностной обработке, которая состояла в силовом воздействии шаров диаметром 5–10 мм и обеспечивала наноструктуру ($L \sim 20$ нм) в поверхностном слое толщиной ~ 5 мкм (общая толщина воздействия обработки ~ 800 мкм).

Как видно из этих данных, влияние обработки поверхностных слоев для случая высокоциклового усталости довольно значительно, причем анализ вкладов показал, что роль нанокристалличности и упрочнения поверхностных слоев является преобладающей, а сжимающие напряжения имеют второстепенное значение.

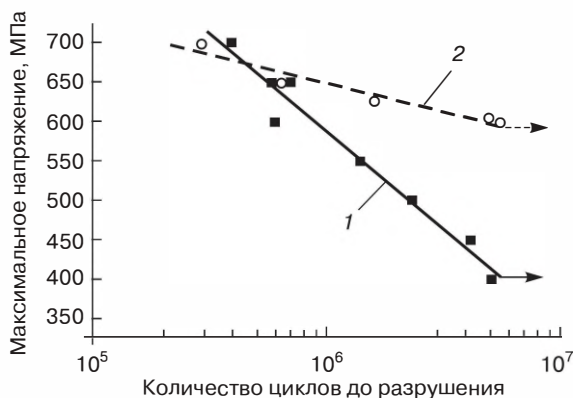


Рис. II.22. Диаграммы усталости жаропрочного сплава Ni—Cr—Mo до (1) и после поверхностной обработки в течение 30 мин (2) [II.98]

ние. Различие в результатах влияния наноструктуры в случае малоцикловой и высокоцикловой усталости еще предстоит выяснению.

Подробный анализ экспериментальных результатов в области усталости нанокристаллических металлов и сплавов дан в обзоре [II.99], в котором с привлечением данных о закономерностях прочности и пластичности наноматериалов обсуждаются следующие важные вопросы:

- увеличивается ли сопротивление усталости одновременно с увеличением прочности наноматериалов или же при уменьшении размера зерна, начиная с некоторого значения L , эта симбатность исчезает?
- каков механизм разрушения при усталости, когда в наноматериалах не наблюдается сдвиговая деформация?
- каково соотношение между видами монотонной и циклической пластичности в наноматериалах?
- какие подходы в теории и моделировании могут прояснить механизмы усталостной прочности наноматериалов.

Учитывая сложность самой по себе проблемы прочности и пластичности наноматериалов (см. разд. I.2) и отсутствие некоторых данных, авторы [II.99] справедливо приходят к выводу о необходимости дальнейших детальных экспериментальных и теоретических исследований.

Данные о коррозионной стойкости различных наноматериалов на основе Ni, Co, Zr, аустенитных сталей и магнитных материалов приводятся в одной из глав монографии [II.100]. Однако как отмечают авторы, закономерности влияния особенностей наноструктуры на коррозионные свойства (например, применительно к данным табл. I.1 и рис. I.10) практически не изучены. С общей точки зрения, наличие большого количества границ зерен и тройных стыков должно отрицательно сказываться на коррозионных свойствах, поскольку эти участки с разупорядоченной структурой наиболее подвержены селективному взаимодействию с окружающей средой. Но, с другой стороны, диффузионное образование защитных поверхностных пленок (т. е. пассивация поверхности) может проходить в связи со структурной разупорядоченностью активнее, и это будет препятствовать дальнейшему распространению коррозии. В обзорах [II.22, II.101, II.102] подчер-

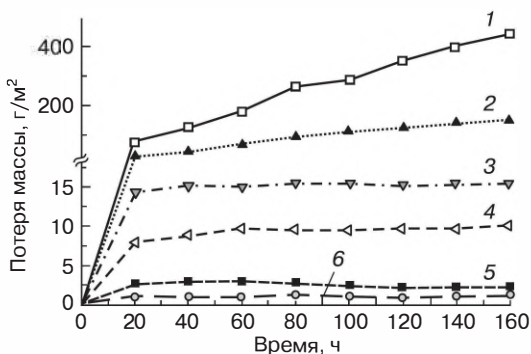


Рис. II.23. Влияние длительности воздействия на изменение массы углеродистой стали ASTM 1020 в парах сульфатов: 1 — сталь без покрытия, 650 °C; 2 — сталь без покрытия, 550 °C; 3 — обычное покрытие, 650 °C; 4 — нанопокр., 650 °C; 5 — обычное покрытие, 550 °C; 6 — нанопокр., 550 °C [II.103]

кивается наличие противоречивых результатов при сравнении коррозионной стойкости наноматериалов и их крупнозернистых аналогов, тем не менее, имеются рекомендации по использованию эффективных наноструктурных покрытий для высокотемпературных коррозионных условий.

На рис. II.23 показана кинетика изменения массы углеродистой стали при высоких температурах в сульфатной среде ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 30\% \text{K}_2\text{SO}_4$) для исходных образцов и образцов с обычными покрытиями и нанопокр. Наноструктура ($L = 30\text{--}50 \text{ нм}$) никель-хром-углеродного покрытия толщиной около 530 мкм обеспечивает длительную термостабильность, превосходя по коррозионной стойкости обычное крупнозернистое покрытие. Отмечаются также более высокая твердость и вязкость разрушения нанопокр., наносимого методом высокоскоростного плазменного распыления. Средний размер зерна после выдержки 160 ч при 550 и 650 °C оказался равным ~60 нм и ~80 нм соответственно.

Пластическая деформация металлов и сплавов обычно снижает сопротивление коррозии. Коррозионная стойкость образцов титана и титанового сплава ВТ6, подвергнутых ИПД путем РКУП (размер зерен, соответственно, 150 и 600 нм), была повышена за счет химической и электрохимической полировки по-

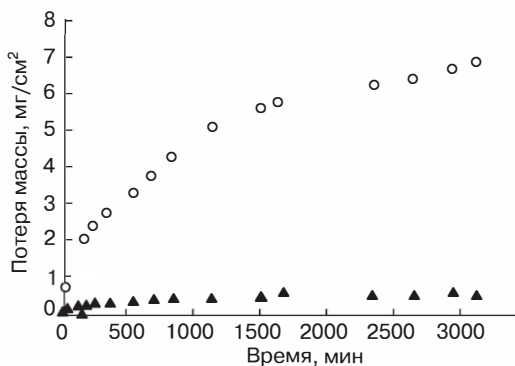


Рис. II.24. Кинетика окисления нано- (▲) и микрокристаллического (○) образцов Fe + 10% Cr при 400 °C [II.105]

верхности, что фиксировалось электрохимическим и гравиметрическим методами [II.104].

Детальное исследование окисления и коррозионного поведения (в растворе 0,5 н. H_2SO_4) нано- и микрокристаллических сплавов Fe + Cr (10 и 20%) было предпринято в работах [II.105, II.106]. Образцы для исследований изготавливались из порошков Fe и Cr, подвергнутых механохимическому синтезу с последующим отжигом, прессованием при 3 ГПа и спеканием при 600 °C и 840 °C, что обеспечивало полное отсутствие пористости, но различный размер зерна — 52–55 нм и 1,5 мкм соответственно. На рис. II.24 показаны результаты исследования окисления этих образцов.

Ниже приведены характеристики катодных и анодных поляризационных кривых ($E_{\text{корр}}$ — коррозионный потенциал, $E_{\text{пп}}$ — потенциал старта пассивации, $E_{\text{пт}}$ — потенциал старта транспассивации, $i_{\text{п}}$ — плотность тока начала пассивации, $i_{\text{кр}}$ — критическая плотность тока; испытания проводились в 0,5 М растворе H_2SO_4), полученных раздельной поляризацией рабочего электрода в отрицательном и положительном направлении [II.106]:

	$E_{\text{корр}}$, мВ	$E_{\text{пп}}$, мВ	$E_{\text{пт}}$, мВ	$i_{\text{п}}$, мкА/см ²	$i_{\text{кр}}$, мА/см ²
Наночастица Fe + 20% Cr	-545 ± 5	-300	900	79,3	13
Микрочастица Fe + 20% Cr	-540 ± 5	-65	900	215	33,5

Как видно из этих данных, различие в поведении нано- и микрокристаллических образцов весьма значительное, особенно в случае окисления. Обращает на себя внимание и то, что значение плотности тока начала пассивации и величина критической плотности тока существенно ниже для нанообъектов, а более протяженная область пассивации характерна для микрокристаллических образцов. Значительно большее сопротивление окислению для нанокристаллических образцов связывают с увеличенным содержанием хрома в поверхностных слоях (за счет более активного диффузионного потока в разупорядоченной области), в результате чего образование непрерывной защитной (пассивирующей) пленки Cr_2O_3 происходит намного быстрее, чем в случае микрокристаллических образцов. Экспериментальное изучение содержания хрома и кислорода в поверхностных слоях окисленных нано- и микрокристаллических образцов подтвердило эти соображения. Отмечается и возможная роль таких факторов, как более активное зарождение центров кристаллизации Cr_2O_3 и лучшие условия для адгезии [II.105, II.106].

С учетом изменения диффузионной подвижности в защитной пленке ZrO_2 оценки скорости окисления циркония привели к предложению о том, что уменьшение размера зерен в области наномасштаба может повышать сопротивление окислению этого металла при температурах 20–500 °C [II.107].

Электрохимическое изучение коррозионного поведения тонких пленок TiB_2 в 3%-м растворе NaCl показало, что сопротивление коррозии аморфных пленок толщиной ~100 нм примерно в 4000 раз выше по сравнению с обычными порошковыми образцами диборида титана и в 8–10 раз выше коррозионной стойкости аморфно-кристаллических пленок [II.108].

На рис. II.25 приведены кривые дифференциального термического и термографического анализов (ДТА и ТГА) окисления пленок, полученных магнетронным неактивным напылением с использованием мишеней следующих составов: $\text{AlN} + 50\%$ (мас.) TiN (пленка I), $\text{AlN} + 50\%$ (мас.) TiB_2 (пленка II) и $\text{AlN} + 10\%$ (мас.) $\text{TiB}_2 + 20\%$ SiC (мас.) (пленка III) [II.109]. Видно, что начало заметного окисления в исследованных условиях нагрева (15 °C/мин) для пленок I, II и III фиксируется, соответственно, при ~750, ~950 и ~1020 °C. В аналогичном порядке расположены и температуры начала интенсивного окисления (~1100, ~1200 и

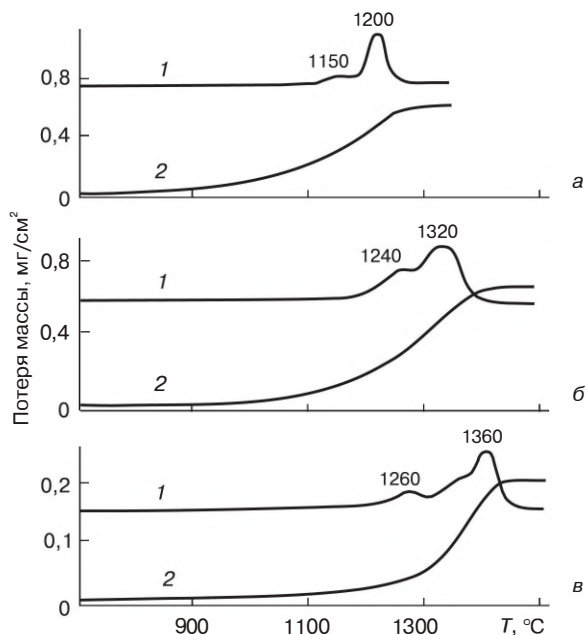


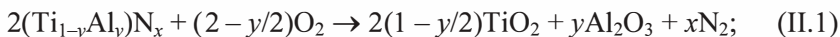
Рис. II.25. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) окисления пленок AlN—TiN (I, а), AlN—TiB₂ (II, б) и AlN—TiB₂—SiC (III, в) [II.109]

~1300 °C). Очевидно также, что наибольшим сопротивлением окислению обладает пленка III.

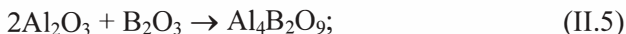
Сравнение этих результатов с данными для крупнокристаллических образцов, окисленных в тех же условиях, показало, что по величине удельного прироста массы при окислении пленочные образцы характеризуются в 4–5 раз более низкими значениями. Этот интересный вывод заслуживает отдельного обсуждения.

Ниже в общем виде записано несколько основных реакций, которые могут иметь место при окислении пленок I–III.

Пленка I:

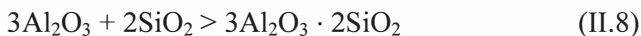
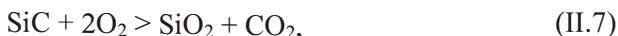


Пленка II:



и реакция (II.2).

Пленка III:



и реакции (II.2–II.6).

В этом перечне реакций не принимаются во внимание возможное влияние примесей (например, железа, присутствие которого связано с размолом порошков при изготовлении мишеней), образование нестехиометрических фаз и реакции с азотом.

Из общих соображений очевидно, что процесс высокотемпературного взаимодействия исследованных пленок с воздухом является многостадийным. Начальная стадия окисления практически всех пленок связана с образованием слоев рутила и (в случае пленок II и III) оксида бора. С учетом известных данных по окислению крупнокристаллических объектов аналогичного состава, пик на кривой ДТА при температуре 1200 °С (пленка I) можно отнести к реакции (II.2), а пики при 1240 и 1320 °С (пленка II), вероятнее всего, соответствуют реакциям (II.5), (II.6) и (II.2). Для пленки III пики при 1260 и 1390 °С обязаны реакциям (II.7) и (II.4) с образованием, соответственно, β -кристобалита и α -оксида алюминия; пик при 1390 °С соответствует также твердофазным реакциям (II.2) и (II.8) с образованием, соответственно, титаната алюминия и муллита. Последние две реакции, по всей вероятности, определяют состав защитного слоя на пленке III. Поскольку толщина пленок мала, а количество образовавшихся фаз, например, по реакциям (II.5) и (II.6), невелико, то фазовый состав лишь частично подтверждается данными РФА.

Данные микрорентгеноспектрального анализа, полученные сканированием участков поверхности пленок длиной 0,2 мм, подтверждают в окисленных пленках I–III наличие фазы, близкой по со-

ставу к титанату алюминия. Энергодисперсионный анализ выявил обогащение поверхностных слоев алюминием и обеднение титаном, а фрактографическое изучение пленок методом сканирующей электронной микроскопии обнаружило образование столбчатых нановыделений в нанокристаллической матрице с характерными размерами на уровне ~ 100 нм. Причем, последнее наблюдалось только в пленках III. В пленках I и II столбчатые включения не наблюдались, и размер структурных составляющих после окисления варьировался в диапазоне значений 300–600 нм.

Таким образом, высокие показатели окислостойкости, обнаруженные для пленки III, можно объяснить обогащением поверхности алюминием и образованием устойчивого защитного слоя. При этом кристаллизация столбчатых нановыделений способствует сохранению нанокристаллической структуры и более интенсивной диффузионной подвижности. Можно обоснованно предполагать, что наноструктура, как и в случае результатов [II.105] (см. рис. II.24), обеспечила мобильное создание устойчивого защитного слоя.

Детальное сравнение сопротивления окислению пленок на основе простых и сложных тугоплавких соединений (TiC , TiN , TiAlN , TiAlCrN , $(\text{Mo}, \text{N})\text{Si}$, $(\text{Ti}, \text{N})\text{Si}$ и др.) было проанализировано в работе [II.110]. Если для нанокристаллических пленок на основе соединений титана верхний температурный предел применения находится на уровне ~ 1000 °C, то для аморфных пленок на кремниевой основе предельная температура увеличивается примерно на 500 °C, а пленки на основе Si—B—C—N на подложках из сапфира и карбида кремния оказываются стабильными при 1700 °C. В инертных средах эти пленки, как и порошки, термически тоже стабильны вплоть до 1700 °C [II.111].

Таким образом, результаты многих цитированных выше работ (см., например, [II.101–II.111]) свидетельствуют о том, что ряд наноматериалов обладает высокой коррозионной стойкостью, однако все же полная ясность о роли в этом границ зерен, тройных стыков, внутренних областей зерен и других особенностей наноструктуры, пока отсутствует. Соответственно и разработки коррозионностойких наноматериалов пока находятся на эмпирическом уровне.

Литература к главе II

- II.1. Андреевский Р.А. Термическая стабильность наноматериалов // *Усп. химии.* – 2002. – Т. 71. – С. 967–981.
- II.2. Andrievski R.A. Review. Stability of nanostructured materials // *J. Mater. Sci.* – 2003. – V. 38. – P. 1367–1375.
- II.3. Овидько И.А. Теории роста зерен и методы его подавления в нанокристаллических и поликристаллических материалах // *Физ. мех. матер.* – 2009. – Т. 8. – С. 174–199.
- II.4. Андреевский Р.А. Влияние облучения на свойства наноматериалов // *Физ. мет. металловед.* – 2010. – Т. 110. – С. 243–254.
- II.5. Андреевский Р.А. Радиационная стойкость наноматериалов // *Росс. нанотехнологии.* – 2011. – Т. 6. – № 5–6.
- II.6. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004.
- II.7. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
- II.8. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов – М.: МИСИС, 2005.
- II.9. Krill III E., Helfen L., Michels D. et al. Size-dependent grain-growth kinetics observed in nanocrystalline Fe // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86. – P. 842–845.
- II.10. Gupta R., Raman R.K.S., Koch C.C. Grain growth behaviour and consolidation of ball-milled nanocrystalline Fe–19Cr alloy // *Mater. Sci. Eng. A* – 2008. – V. 494. – P. 253–256.
- II.11. Darling K.A., VanLeeuwen B.K., Koch C.C., Scattergood R.O. Thermal stability of nanocrystalline Fe-Zr alloys // *Mater. Sci. Eng. A* – 2010. – V. 527. – P. 3572–3580.
- II.12. Andrievski R.A., Anisimova I.A., Anisimov V.P. and al. // Recrystallization of alloyed and multilayer nitride films // *Thin Sol. Fims.* – 1995. – V. 261. – P. 83–86.
- II.13. Андреевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // *Усп. химии.* – 2005. – Т. 74. – С. 1163–1175.
- II.14. Okuda S., Kobiyama M., Inami T., Takamura S. Thermal stability of nanocrystalline gold and copper prepared by gas deposition method // *Scr. Mater.* – 2001. – V. 44. – P. 2009–2012.

- II.15. Kim D.-G., Seong T.-Y., Baik Y.-J. Effect of annealing on the microstructures and mechanical properties of TiN/AlN nano-multilayer films prepared by ion-beam assisted deposition // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – V. 153. – P. 79–83.
- II.16. Андреевский Р.А., Калинин Г.В., Облезов А.С., Штанский Д.В. Эволюция наноструктурных ансамблей в боридонитридных пленках // *Доклады АН.* – 2002. – Т. 384. – С. 1–3.
- II.17. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films // *Vacuum.* – 2000. – V. 57. – P. 1–30.
- II.18. Lewis A.C., Josell D., Weihs T.P. Stability in thin film multilayers and microlaminates: the role of free energy, structure, and orientation at interfaces and grain boundaries // *Scr. Mater.* – 2003. – V. 48. – P. 1079–1085.
- II.19. Gianola D.S., Mendis B.G., Cheng X.M., Hemker K.J. Grain-size stabilization by impurities and effect on stress-coupled grain growth in nanocrystalline Al thin films // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – V. 483–484. – P. 637–640.
- II.20. Sharon J.A., Su P.C., Prinz F.B., Hemker K.J. Stress-driven grain growth in nanocrystalline Pt thin films // *Scr. Mater.* – 2011. – V. 64. – P. 25–28.
- II.21. Anderoglu O., Misra A., Wang H. et al. Thermal stability of sputtered Cu films with nanoscale growth twins // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 103. – P. 094322 (1–6).
- II.22. Padmanabhan K.A., Balasivanandha Prabu S. Reliability of nanostructured materials // *Frontiers of Nanoscience.* – 2009. – V. 1. – P. 51–126.
- II.23. Ames M., Markmann J., Karos R. et al. Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials // *Acta Mater.* – 2008. – V. 56. – P. 4255–4266.
- II.24. Konkova T., Mironov S., Korznikov A., Seminian S.L. Microstructure instability in cryogenically deformed copper // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 63. – P. 921–924.
- II.25. Gottstein G., King A., Shvindlerman L.S. The effect of triple-junction drag in grain growth // *Acta Mater.* – 2000. – V. 48. – P. 397–403.
- II.26. Upmanyu M., Srolovitz D.J., Shvindlerman L.S., Gottstein G. Molecular dynamics simulation of triple-junction migration // *Acta Mater.* – 2002. – V. 50. – P. 1405–1420.

- II.27. *Gottstein G., Shvindlerman L.S., Zhao B.* Thermodynamics and kinetics of grain boundary triple junctions in metals: recent developments // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 62. – P. 914–917.
- II.28. *Gottstein G., Shvindlerman L.S.* On the retardation of grain boundary motion by small particles // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 63. – P. 1089–1091.
- II.29. *Weissmuller J.* Alloy thermodynamics in nanocrystalline structures // *J. Mater. Res.* – 1994. – V. 9. – P. 4–9.
- II.30. *Gong M.M., Liu F., Zhang K.* A thermokinetic description of nanoscale grain growth: analysis of initial grain boundary excess amount // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 63. – P. 989–992.
- II.31. *Monk J., Farkas D.* Strain-induced grain growth and rotation in nickel nanowires // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. P. 045414.
- II.32. *Bobylev S.V., Morozov N.F., Ovid'ko I.A.* Cooperative grain boundary sliding and migration process in nanocrystalline solids // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 105. – P. 005504.
- II.33. *Трушин Ю.В.* Радиационные процессы в многокомпонентных материалах. Теория и компьютерное моделирование. – СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2002.
- II.34. *Wurster S., Pippin R.* Nanostructured metals under irradiation // *Scr. Mater.* – 2009. – V. 60. – P. 1083–1087.
- II.35. *Demkowicz M.J., Bellon P., Wirth B.D.* Atomic-scale design of radiation-tolerant nanocomposites // *MRS Bull.* – 2010. – V. 35. – P. 992–998.
- II.36. *Rose M., Gorzawski G., Miehe G. et al.* Phase stability of nanostructured materials under heavy ion irradiation // *Nanostr. Mater.* – 1995. – V. 6. – P. 731–734.
- II.37. *Rose M., Balogh A.G., Hahn H.* Instability of irradiation induced defects in nanostructured materials // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 1997. – V. 127–128. – P. 119–122.
- II.38. *Shen T.D., Feng Sh., Tang M. et al.* Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa_2O_4 // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90 – P. 263115(1–3).
- II.39. *Kilmametov A.R., Gunderov D.V., Valiev R.Z. et al.* Enhanced ion irradiation resistance of bulk nanocrystalline TiNi alloy // *Scr. Mater.* – 2008. – V. 59. – P. 1027–1030.
- II.40. *Leconte Y., Monnet I., Levalois M. et al.* Comparizon study of structural damage under irradiation in SiC nanostructured and conventional ceramics / *Mater. Res. Soc. Symp.Proc.* Vol. 981. Warrendale: MRS, 2007. P. JJ07–11.

- II.41. Kurushita H., Kobayashi S., Nakai K. et al. Development of ultra-fine grained W—(0,25–0,8)wt.% TiC and superior resistance to neutron and 3 MeV He-ion irradiations // *J. Nucl. Mater.* – 2008. – V. 377. – P. 34–40.
- II.42. McClintock D.A., Hoezler D.T., Sokolov M.A. et al. Mechanical properties of neutron irradiated nanostructured ferritic alloy 14YWT // *J. Nucl. Mater.* – 2009. – V. 386–388. – P. 307–311.
- II.43. Nita N., Schaeublin R., Victoria M., Valiev R.Z. Effect of radiation on the microstructure and mechanical properties of nanostructured materials // *Phil. Mag.* – 2005. – V.85. – P. 723–735.
- II.44. Matsuoka H., Yamasaki T., Zheng Y.J. et al. Microstructure and mechanical properties of neutron-irradiated ultra-fine-grained SUS316L stainless steels and electrodeposited nanocrystalline Ni and Ni—W alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – V. 449–451. – P. 790–793.
- II.45. McClintock D.A., Sokolov M.A., Hoelzer F., Nanstad R.K. Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT // *J. Nucl. Mater.* – 2009. – V. 392. – P. 353–359.
- II.46. Miao P., Odette G.R., Yamamoto T. and al. Thermal stability of nano-structured ferritic alloy // *J. Nucl. Mater.* – 2008. – V. 377. – P. 59–64.
- II.47. Odette G.R., Alinger M.J., Wirth B.D. Recent developments in irradiation resistant steels // *Ann. Rev. Mater. Res.* – 2008. V. 38. – P. 471–503.
- II.48. Radiguet B., Etienne A., Pareige P. et al. Irradiation behavior of nanostructured 316 austenitic stainless steel // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V. 43. – P. 7338–774343.
- II.49. Рогожкин С.В., Агеев В.Г., Алев А.А. и др. Томографическое атомно-зондовое исследование жаропрочной 12%-ной ферритно-мартенситной хромистой стали ЭК-181 // *Физ. мет. металловед.* – 2009. – Т. 108. – С. 612–618.
- II.50. Лысова Г.В., Биржевой Г.А. Кинетика радиационно-индуцированной сегрегации в стали после облучения ионами Ni^{++} и He^{+} // *Изв. РАН. Сер. физич.* – 2010. – Т. 74. – № 2. – С. 135–138.
- II.51. <http://www.bochvar.ru>.
- II.52. Иванова И.И., Демидик А.Н. Ферритные диспесноупрочненные стали для горячей зоны реакторов на быстрых нейтронах // *Порошковая металлургия.* – 2010. – № 7/8. – С. 96–107.

- II.53. Арбузов В.Л., Гощицкий Б.Н., Сагарадзе В.В. и др. Накопление и отжиг радиационных дефектов при электронном и нейтронном низкотемпературных облучениях в ДУО-стали и сплавах Fe—Cr // *Физ. мет. металловед.* – 2010. – Т. 110. – С. 384–395.
- II.54. Сагарадзе В.В., Павлов В.А., Алябьев В.М. и др. Радиационное набухание сталей с речной мартенситно-аустенитной структурой // *Физ. мет. металловед.* – 1987. – Т. 64. – С. 966–970.
- II.55. Сагарадзе В.В., Латин С.С. Нетрадиционные подходы к сдерживанию радиационного набухания // *Физ. мет. металловед.* – 1997. – Т. 83. – С. 129–144.
- II.56. Wang H., Araujo R., Swadener J.G. et al. Ion irradiation effects in nanocrystalline TiN coatings // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2007. – V. 261. – P. 1162–1166.
- II.57. Popović M., Novaković M., Bibić N. Structural characterization of TiN coatings on Si substrates irradiated with Ar ions // *Mater. Character.* – 2009. – V. 60. – P. 1463–1470.
- II.58. Fu E.G., Misra A., Wang H. et al. Interface enabled defect reduction in helium ion irradiated Cu/V nanolayers // *J. Nucl. Mater.* – 2010. – V. 407. – P. 178–188.
- II.59. Li N., Fu E.G., Wang H. et al. He ion irradiation damage in Fe/W nanolayer films // *J. Nucl. Mater.* – 2009. – V. 389. – P. 233–238.
- II.60. Li N., Martin M.S., Anderoglu O. et al. He ion irradiation damage in Al/Nb multilayers // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 105. – P. 123522.
- II.61. Misra A., Demkowicz M.J., Zhang X., Hoagland R.G. The radiation damage tolerance of ultrahigh strength nanolayered composites // *JOM.* – 2007. – V. 52. – № 9. – P. 62–65.
- II.62. Vo N.Q., Chee S.W., Schwen D. et al. Microstructural stability of nanostructured Cu alloys during high-temperature irradiation // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 63. – P. 929–932.
- II.63. Chee S.W., Stumphy B., Vo N.Q. et al. Dynamic self-organization in Cu alloys under ion irradiation // *Acta Mater.* – 2010. – V. 58. – P. 4088–4099.
- II.64. D. Kaoumi, A.T. Motta, R.C. Birtcher. A thermal spike model of grain growth under irradiation // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 104. – P. 073525.
- II.65. Nita N., Schaeublin R. R., Victoria M. Impact of radiation on the microstructure of nanocrystalline materials // *J. Nucl. Mater.* – 2004. – V. 329–333. – P. 953–957.

- II.66. Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. Nanocrystalline Zirconia can be amorphized by ion irradiation // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88. – P. 025503.
- II.67. Johannessen B., Kluth P., Llewellyn D.J. et al. Amorphization of embedded Cu nanocrystals by ion irradiation // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 073119.
- II.68. Johannessen B., Kluth P., Llewellyn D.J. et al. Ion-irradiation-induced amorphization of Cu nanoparticles embedded in SiO₂ // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 184203.
- II.69. Kluth P., Johannessen B., Foran G.I. et al. Disorder and cluster formation during ion irradiation of Au nanoparticles in SiO₂ // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 014202.
- II.70. Ridgway M.C., Azevedo G.M., Elliman R.G. et al. Ion-irradiation-induced preferential amorphization of Ge nanocrystals in silica // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 094107.
- II.71. Djurabekova F., Backman M., Pakarinen O.H. et al. Amorphization of Ge nanocrystals embedded in amorphous silica under ion irradiation // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2009. – V. 267. – P. 1235–1238.
- II.72. Sprouster D.I., Giulian R., Araujo L.L. et al. Ion-irradiation-induced amorphization of cobalt nanoparticles // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 155414.
- II.73. Sickafus K.E., Matzke H.J., Hartman Th. et al. Radiation damage effects in zirconia // *J. Nucl. Mater.* – 1999. – V. 274. – P. 66–77.
- II.74. Krashennnikov A.V., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – P. 071301.
- II.75. Samaras M., Derlet P.M., Van Swygenhoven H., Victoria M. Computer simulation of displacement cascades in nano crystalline Ni // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88. – P. 125505.
- II.76. Voegeli W., Albe K., Hahn H. Simulation of grain growth in nanocrystalline nickel induced by ion irradiation // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2003. – V. 202. – P. 230–235.
- II.77. Samaras M., Derlet P.M., Van Swygenhoven H., Victoria M. SIA activity during irradiation of nanocrystalline Ni // *J. Nucl. Mater.* – 2003. – V. 323. – P. 213–219.
- II.78. Mayr S.G., Averbach R.S. Evolution of morphology in nanocrystalline thin films during ion irradiation // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – P. 075419.

- II.79. Mayr S.G., Ashkenazy Y., Averbach R.S. Evolution of thin-film morphologies in metals during ion beam bombardement // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2003. – V. 212. – P. 246–252.
- II.80. Samaras M., Derlet P.M., Van Swygenhoven H., Victoria M. Atomic scale modelling of the primary damage state of irradiated fcc and bcc nanocrystalline metals // *J. Nucl. Mater.* – 2006. – V. 351. – P. 47–55.
- II.81. Morishita K., Watanabe Y., Kohyama A. et al. Nucleation and growth of vacancy-clusters in β -SiC during irradiation // *J. Nucl. Mater.* – 2009. – V. 386–388 – P. 30–32.
- II.82. Millet P.C., Aidhy D.C., Desai T. et al. Grain-boundary source/sink behavior for point defect: an atomistic simulation study // *Int. J. Mater. Res.* – 2009. – V. 100. – P. 550–555.
- II.83. Псахье С.Г., Зольников К.П., Крыжевич Д.С. и др. Развитие каскадов атомных соударений в кристалле ванадия с внутренней структурой // *Кристаллография.* – 2009. – Т. 54. – С. 1053–1062.
- II.84. Bai X.-M., Voter A.F., Hoagland R.G. et al. Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission // *Science.* – 2010. – V. 327. – P. 1631–1534.
- II.85. Yang Y., Huang H., Zinkle S.J. Anomaly in dependence of radiation-induced vacancy accumulation on grain size // *J. Nucl. Mater.* – 2010. – V. 405. – P. 261–265.
- II.86. Chimi Y, Iwase A., Ishikawa N. et al. Accumulation and recovery of defects in ion-irradiated nanocrystalline gold // *J. Nucl. Mater.* – 2001. – V. 297. – P. 355–357.
- II.87. Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G. Irradiation-induced amorphization processes in nanocrystalline solids // *Appl. Phys. A.* – 2005. – V. 81. – P. 1083–1088.
- II.88. Shen T.D. Radiation tolerance in a nanostructure: is smaller better? // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2008. – V. 266. – P. 921–925.
- II.89. Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Максимов С.Е., Джурабеева Ф.Г. Особенности радиационного дефектообразования в нанокристаллах, внедренных в твердотельную матрицу // *Журн. exper. теорет. физ.* – 2010. – Т. 138. – С. 469–475.
- II.90. Арбузов В.Л., Гоцицкий Б.Н., Данилов С.Е. и др. Радиационные дефекты и водород в аустенитной и аустенитно-мартенситной сталях при низкотемпературном нейтронном облучении // *Физ. мет. металловед.* – 2010. – Т. 109. – С. 326–335.

- П.91. Крауз В.И., Мартыненко Ю.В., Свечников Н.Ю. и др. Наноструктуры в установках управляемого термоядерного синтеза // *Усп. физ. наук.* – 2010. – Т. 180. – С. 1055–1080.
- П.92. Carter J., Fu E.C., Bassiri G. et al. Effects of ion irradiation in metallic glasses // *Nucl Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2009. – V. 267. – P. 1518–1521.
- П.93. Андриевский Р.А. Наностекла и аморфно-нанокристаллические материалы: некоторые новые подходы // *Изв. РАН. Сер. физич.* – 2012. – Т. 76. – № 1.
- П.94. Хмелевская В.С., Накин А.В., Малышкин В.Г. Структуры в облученных металлических материалах, армированные икосаэдрическими кластерами // *Изв. высш. учеб. завед. Физика.* – 2001. – № 6. – С. 33–37.
- П.95. Колотушкин В.П., Вотинов С.Н., Никулин С.А. Особенности структурного состояния радиационно-стойких конструкционных материалов // *Металлы.* – 2009. – № 3. – С. 74–82.
- П.96. Hanlon T., Kwon Y.N., Suresh S. Grain size effects on the fatigue response of nanocrystalline metals // *Scr. Mater.* – 2003. – V. 49. – P. 675–680.
- П.97. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008.
- П.98. Dai K., Shaw L. Analysis of fatigue resistance improvements via surface severe plastic deformation // *Int. J. Fatigue.* – 2008. – V. 30. – P. 1398–1408.
- П.99. Padilla II H.A., Bloyce B.L. A review of fatigue in nanocrystalline metals // *Exper. Mechanics.* – 2010. – V. 50. – P. 5–23.
- П.100. Koch C.C., Ovid'ko I.A., Seal S., Veprek S. Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications. – Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- П.101. Koch C.C. Structural nanocrystalline materials: an overview // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42. – P. 1403–1414.
- П.102. Saji V.V., Thomas J. Nanomaterials for corrosion control // *Current Science.* – 2007. – V. 92. – P. 51–55.
- П.103. Tao K., Zhou X., Cui H. et al. Preparation and properties of a nanostructured NiCrC alloy coating for boiler tubes protection // *Mater. Trans.* – 2008. – V. 49. – P. 2159–2162.
- П.104. Амирханова Н.А., Валиев Р.З., Черняева Е.Я. и др. Коррозионное поведение титановых материалов с ультрамелкозернистой структурой // *Металлы.* – 2010. – № 3. – С. 101–107.

- II.105. Gupta R.K., Singh Raman R.K., Koch C.C. Fabrication and oxidation resistance of nanocrystalline Fe—10Cr alloy // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V. 45. – P. 4884–4888.
- II.106. Gupta R.K., Singh Raman R.K., Koch C.C. Processing and electrochemical corrosion resistance of a nanocrystalline Fe—20Cr alloy. In: TMS 2010. 139th Annual Meeting and Exhibition, Supplementary Proceedings, V. 1. Materials Processing and Properties. P. 703 – 710.
- II.107. Zhang X.Y., Shi M.H., Li C. et al. The influence of grain size on the corrosion resistance of nanocrystalline zirconium metal // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – V. 448. – P. 259–263.
- II.108. Драненко А.С., Лавренко В.А., Талаш В.Н. Коррозионная стойкость наноструктурированных пленок пленок TiB_2 в 3%-ном растворе NaCl // *Порошковая металлургия.* – 2010. – № 3–4. – С. 63–68.
- II.109. Андриевский Р.А., Лавренко В.А., Демизон Ж. и др. Высоко-температурное окисление пленок на основе нитрида алюминия // *Доклады АН.* – 2000. – Т. 373. – С. 60–62.
- II.110. Musil J., Vlcek J., Zeman P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 °C // *Appl. Adv. Ceram.* – 2008. – V. 107. – P. 148–154.
- II.111. Zeman P., Capek J., Cerstvy R., Vlcek J. Thermal stability of magnetron sputtered Si—B—C—N materials at temperatures up to 1700 °C // *Thin Solid Films.* – 2010. – V. 519. – P. 306–311.

Глава III

Характерные наноматериалы, новые подходы и вызовы

Предмет рассмотрения в данной главе – наноматериалы на основе титана и кремния – в значительной степени отражает некоторые общие тенденции в сфере наноструктурного материаловедения и, кроме того, обусловлен научными интересами автора. Эти материалы отличаются широким спектром физико-химических и физико-механических свойств, реальным и потенциальным применением и используются в разнообразных технологических методах. Ниже будут охарактеризованы некоторые новые подходы в создании наностекол, аморфных нанокристаллических композитов и водородсодержащих материалов. В дополнение к отмеченным выше проблемам будет обращено внимание на необходимость решения и других общих наноматериаловедческих задач.

III.1. Наноматериалы на основе титана и кремния

Роль титана и кремния, их сплавов и соединений в современной науке, технике и медицине общеизвестна. Это связано с высоким и разнообразным уровнем их механических, коррозионных, электрических и биологических свойств, низкой плотностью, освоенностью технологических приемов изготовления и довольно широкой распространенностью в природе.

III.1.1. Металлические материалы

Формирование субмикроструктуры и наноструктуры в титане и сплавах на его основе осуществляется преимущественно с использованием методов ИПД в различных вариантах: КВД, РКУП, свободная всесторонняя многоступенчатая ковка со сменой оси деформации, винтовая экструзия и др. Подробное описание этих методов с изложением особенностей структуры титановых

материалов содержится в работах [III.1–III.3]. Одна из идей этих исследований состояла в замене сплавов Ti (типа BT6, Ti + 6Al + 4V) нелегированным титаном (типа BT1-0), что по предположению должно было значительно повысить биосовместимость и усилить механические свойства BT1-0 за счет существенного измельчения структуры. Применительно к созданию прутковых заготовок (диаметр 6–8 мм, длина до 3 м) для изготовления медицинских имплантов описаны две технологии: РКУП с последующей термомеханической обработкой [III.2] и радиально-сдвиговая и винтовая прокатка в сочетании с традиционными методами термомеханической обработки [III.3]. Оба приема обеспечивают получение структуры со средним размером зерна примерно 100–150 нм. В табл. III.1 представлены механические свойства образцов титана, полученных по этим технологиям, в сравнении со стандартными сплавами BT1-0 и BT6.

Как видно из приведенных данных, эти технологии позволяют повысить механическую прочность BT1-0 в 2–2,7 раза, хотя пластичность несколько снижается; полученные опытные образцы по свойствам не уступают легированному титану. Правда, по уровню повышения прочности данные результаты значительно уступают приведенным в разд. I.2 (см. рис. I.14), однако для медицинских целей при сохранении приемлемой пластичности достигнутый прирост вполне достаточен. Важно и то, что показатели усталостной прочности в условиях мало- и многоцикловых испытаний также оказались более высокими по сравнению с обычными титановыми сплавами BT1-0 и BT6. Наноструктурирование

Таблица III.1.

Предел прочности (σ_B), предел текучести ($\sigma_{0,2}$) и удлинение образцов BT1-0 и BT6

Образец	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	Удлинение, %
BT1-0 [III.2]	1240–1250	1100–1150	11–13
BT1-0 [III.3]	950	>700	18
BT1-0 (стандартный)	460	340	20–27
BT6 (стандартный)	970	840	17

способствовало и повышению биосовместимости. Для модификации поверхности титана предложено наносить биопокрyтия на основе гидроксилapatита методом микродугового оксидирования [III.3].

На рис. III.1 показаны примеры изделий из субмикрoкристаллического BT1-0 для прикладной медицины. Использование ИПД в зубoврачебной практике привело к существенному уменьшению размера дентальных имплантов (и, соответственно, к облегчению состояния пациентов при операциях).

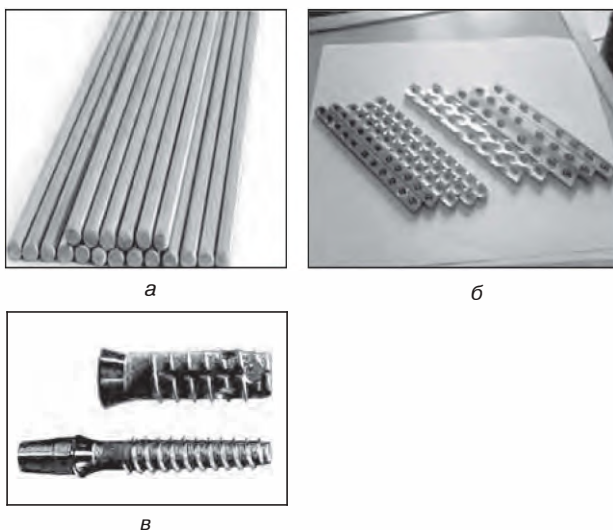


Рис. III.1. Изделия из субмикрoкристаллического титана BT1-0 медицинского назначения: *а* – прутки-полуфабрикаты для изготовления имплантов [III.3]; *б* – пластины для травматологии [III.3]; *в* – дентальные импланты (*вверху* – из обычного сплава BT1-0, диаметр 3,5 мм; *внизу* – из субмикрoкристаллического BT1-0, диаметр 2,4 мм) [III.2]

В настоящее время проводится широкое апробирование технологий [III.2, III.3] для применения субмикрoкристаллического BT1-0 в медицинской практике как в нашей стране, так и за рубежом. Ведется исследования наноструктурирования других сплавов титана (BT6, BT15) для автомобилестроения и других областей техники [III.1].

Из интерметаллидных соединений титана наибольший интерес для наноструктурирования представляют никелид (TiNi), алюминиды (Ti_3Al и TiAl) и интерметаллид FeTi . Благодаря термоупругим мартенситным превращениям сплавы на основе TiNi обладают эффектом памяти формы, т. е. способностью к обратимому при определенных условиях изменению формы. Рабочие узлы эндоскопов, фиксаторы и скобы для суставов, экстракторы для извлечения камней из мочеточников – вот некоторые примеры медицинского применения этого уникального свойства. На рис. III.2 показано действие экстрактора для извлечения камней. Наноструктурирование интерметаллида TiNi позволяет повысить механические свойства в 1,5–2,5 и более раз, увеличивая долговечность устройств на их основе. Сравнение эффективности различных приемов ИПД для этих интерметаллидных наноматериалов подробно обсуждается в монографии [III.1].

Другие нанокристаллические интерметаллиды титана (алюминиды и FeTi) обладают интересными механическими [III.5] и водородосорбционными (см. рис. I.9, *а* и обзор [III.6]) свойствами, но за рамки исследовательских работ пока еще не вышли.

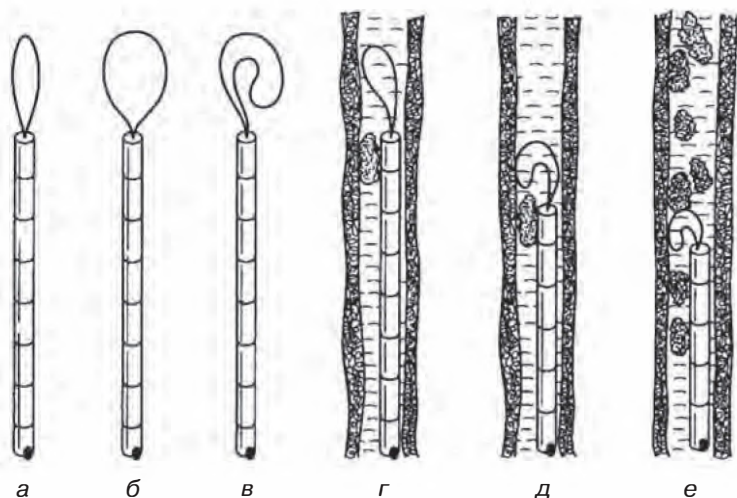
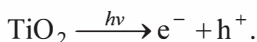


Рис. III.2. Экстрактор в виде петли: *а, б* – исходное состояние; *в* – рабочее состояние; *г* – подвод петли выше камня; *д, е* – захват одного и двух камней соответственно [III.4]

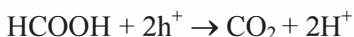
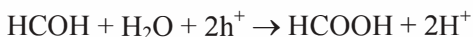
III.1.2. Оксиды, карбиды, нитриды и бориды титана

Диоксид титана (TiO_2) – это полупроводник (ширина запрещенной зоны составляет около 3 эВ), фотокаталитические свойства которого широко исследуются. При взаимодействии полупроводников со светом (в большинстве случаев используется ультрафиолетовое излучение) поглощение фотонов приводит к образованию в полосе проводимости электронов (e^-) и дырок (h^+):



Адсорбированные на поверхности кислород и углеродосодержащие газы захватывают, соответственно, электроны и дырки, образуя радикалы, которые в конечном счете приводят к деструкции загрязнителей и образованию CO_2 и H_2O .

Так, в случае паров формальдегида фотокаталитические реакции окисления–восстановления могут быть записаны следующим образом:



(окисление);



(восстановление).

Вполне естественно, что с уменьшением размера частиц (кристаллитов) фотокаталитическая активность, измеряемая, например, по скорости окисления органических соединений, повышается. Обычно используемый интервал размеров – от нескольких нанометров до 20–30 нм. Оптимальными по отношению, например, к окислению бутена-1 являются частицы TiO_2 анатазной модификации размером 5–6 нм (удельная поверхность 100–160 $\text{м}^2/\text{г}$) [III.7]. Частицы TiO_2 диаметром < 5 –6 нм менее активны в связи с появлением в структуре аморфной составляющей. Отмечается, что на рост фотокаталитической активности с уменьшением размера частиц влияет не только геометрический фактор, но и меньшая вероятность рекомбинации электронов и дырок, поскольку последние в случае малых частиц успевают скорее продиффундировать на каталитические поверхности раздела, нежели рекомбинировать.

С практической стороны изучение фотокаталитических процессов интересно для создания устройств очистки воздуха и воды

от органических примесей, а также использования в системах преобразования солнечной энергии, в микроэлектронике, в светодиодной технике. Фотокаталитические наноматериалы на основе TiO_2 (преимущественно анатазная модификация) применяются в виде покрытий, пористых фильтров, мембран и т. д., изготавливаемых различными приемами (жидкофазной технологией, химическими и физическими методами осаждения из газовой фазы, золь-гель технологией и др.). Подробный анализ синтеза и стабилизации нанопорошков и золей TiO_2 содержится в обзоре [III.8].

Существенно расширяются исследования в области нанотрубок и нанопроволок из оксида титана (см., например, [III.9–III.11]). Фотокаталитические характеристики нанотрубчатых слоев TiO_2 выше по сравнению с порошковыми слоями [III.9]. Кроме отмеченных ранее сфер применения консолидированных наноматериалов на основе TiO_2 , нанопорошковые и нанотрубчатые объекты представляют интерес для биологии, медицины, косметики, производства пигментов и керамики.

Сложные оксиды титана – титанат бария (BaTiO_3), титанат-цирконат свинца ($\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$) и титанат висмута ($\text{Bi}_4\text{TiO}_{12}$) – это сегнетоэлектрики, которые играют, благодаря своим высоким диэлектрическим характеристикам, важную роль в миниатюризации конденсаторной и компьютерной техники. Наноструктурный подход, проявляющийся в уменьшении толщины диэлектрических слоев и в снижении величины зерна, позволяет получить конденсаторы с удельной емкостью, в 10–50 раз превосходящей существующие модели (рис. III.3).

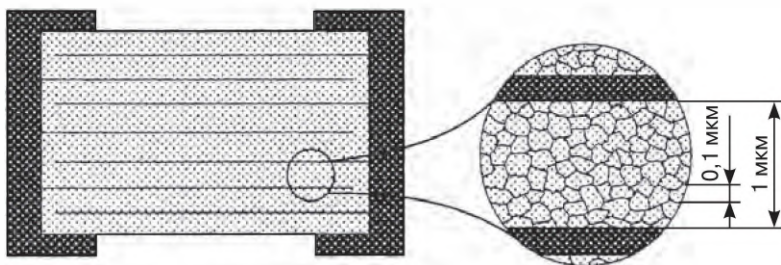


Рис. III.3. Структура одного диэлектрического слоя в керамическом конденсаторе нового поколения [III.12]

Наноструктурные тугоплавкие соединения титана (TiC , TiN , TiB_2 и их тройные фазы) в виде порошков, пленок (покрытий) и компактов, характеризуются высокой твердостью и износостойкостью и используются в качестве инструментальных и конструкционных материалов, а также в узлах трения (см., например, [III.13, III.14]). Как уже отмечалось в разд. I.2.1, наноструктурирование этих соединений привело к получению нового типа сверхтвердых материалов с характеристиками твердости на уровне классических аналогов — алмаза и плотных модификаций нитрида бора (более 50 ГПа; табл. III.2).

Таблица III.2.

Одно- и многослойные пленки на основе тугоплавких соединений, твердость которых не уступает сверхтвердым материалам [III.15]

Соединение	Микротвердость, ГПа	Автор, год
<i>Однослойные пленки</i>		
Ti(B,C)_x	~70	О. Кнотек и др., 1990
Ti(B,N)_x	~60	Х. Миттерер и др., 1990
B_4C	50–70	С. Вепрек, 1992
<i>Многослойные пленки</i> (h – толщина монослоя, нм; общая толщина пленок 2–3 мкм)		
TiN—VN	54 ($h = 3$)	У. Хельмерсон и др., 1987
TiN—NbN	~50 ($h = 100$) ~78 ($h = 11$)	Р.А. Андриевский и др., 1991, 1992
TiN—NbN	48	М. Шин и др., 1992
TiN—ZrN	~44 ($h = 100$) ~70 ($h = 11$)	Р.А. Андриевский и др., 1991, 1992

Выше, на рис. I.15, в и з, I.20, I.22–I.24, II.36–II.38, II.48, а также в табл. I.9 и II.2, приводились сведения о твердости, трещиностойкости, деформации и разрушении, стабильности и коррозионной стойкости наноматериалов на основе TiN , TiC и TiB_2 . Отмечена также возможность введения оксида кальция в пленки этих соединений, что повышает их биосовместимость и дает возможность применять такие высокоизносостойкие нанокомпозитные покрытия в медицинских целях [III.14].

III.1.3. Карбид и нитрид кремния

Информация о наноматериалах на основе карбида и нитрида кремния обобщена в обзорах [III.13, III.16]. Среди многих тугоплавких соединений фазы SiC и Si_3N_4 , благодаря широкому спектру физико-химических и физико-механических свойств и, соответственно, обширному применению, занимают особое место и давно привлекают к себе внимание. Нанопорошки SiC и Si_3N_4 изготавливаются рядом фирм несколькими методами (карботермический синтез, плазмохимия, лазерный синтез и т. д.). Получает распространение имплантационный (ионно-лучевой) синтез наночастиц SiC путем имплантации ионов углерода в подложки Si или SiO_2 с последующим отжигом или совместной имплантацией ионов C и Si (см., например, [III.17]).

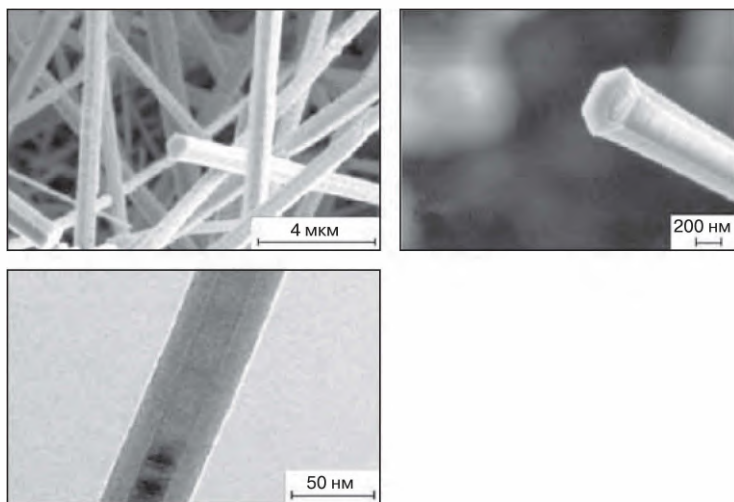


Рис. III.4. СЭМ-изображения нанопроволок SiC [III.16]

В настоящее время значительное внимание исследователей сосредоточено на синтезе нанопроволок и нанотрубок. Нанопроволоки карбида кремния, имеющие гексагональное и округлое сечения показаны на рис. III.4. Основной метод изготовления этих структур состоит в испарении при 1600°C в атмосфере аргона разных исходных компонентов: кремния и графитового тигеля

(или подложки); смеси порошков кремния и графита; смеси моноксида кремния и сажи.

Для получения пленок используют газофазное осаждение в различных физических и химических вариантах: магнетронное осаждение, электронно-лучевое испарение, лазерный синтез, плазмо-активируемые процессы и др. Разработан метод твердофазной эпитаксии SiC на кремнии, заключающийся в обработке монокристаллического кремния оксидом углерода (1100–1400 °C) [III.18]. Считается, что в результате взаимодействия этих соединений в поверхностных слоях кремния за счет образования и удаления газообразного SiO формируются вакансии и поры, способствующие релаксации напряжений, которые возникают из-за несоответствия решеток Si и SiC. Это, в свою очередь, приводит к эпитаксиальному росту пленок карбида кремния на основе гексагонального и кубического полиморфов (толщина 20–100 нм).

Полученные методами химического и физического осаждения пленки SiC большей частью аморфны. Для их кристаллизации либо повышают температуру подложки, либо используют дополнительный отжиг. На рис. III.5 показаны ВРПЭМ-изображения поперечных сечений (включая микродифракционную информацию на вставках) и инфракрасные спектры (ИКС) пленок SiC, нанесенных методом магнетронного распыления в водородно-аргонной плазме при различных температурах кремниевой подложки. Видно, что с повышением температуры прогрессирует кристаллизация нановключений SiC (гексагональные и кубические полиморфы $6H + SiC$ и $3C + SiC$), фиксируемая и в эволюции ИКС.

В отличие от синтеза наноразмерных пленок SiC и Si_3N_4 попытки получить объемные наноматериалы пока менее успешны. Интенсивная рекристаллизация нанопорошков в условиях консолидации затрудняет сохранение наноструктуры. Даже с помощью техники высоких давлений и высоких температур (спекание при давлениях более 1 ГПа), получить образцы с величиной зерна менее 20 нм трудно.

Пленочная технология оказалась весьма подходящей для получения высокотвердых кремний-титановых нитридных наноконкомпозитов. Рекордные показатели твердости (80–100 ГПа) описаны для наноструктурных пленок (Ti,Si)N, напыленных по плазмо-активируемому режиму методом химического осаждения [III.20]. Однако

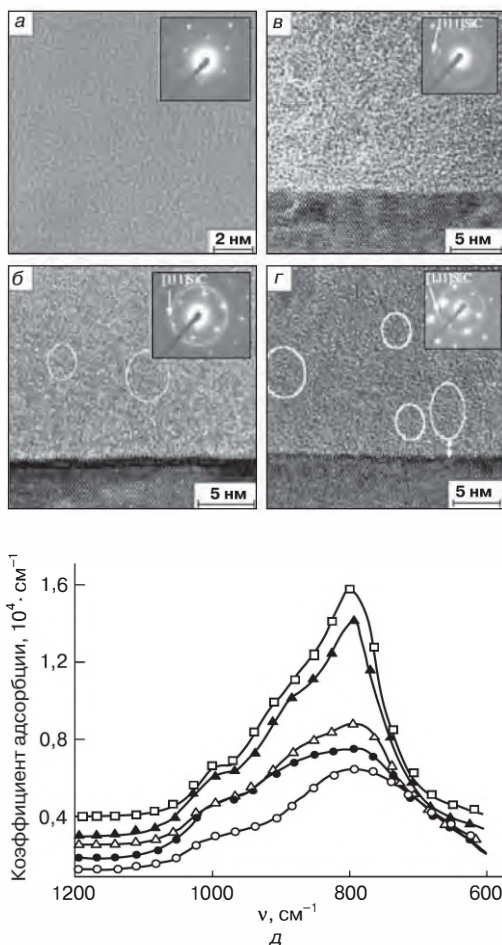
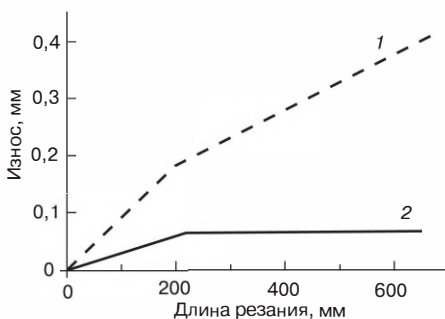


Рис. III.5. Влияние температуры кремниевой подложки на кристаллизацию аморфной пленки SiC. Данные ВРПЭМ: а – 200 °С; б – 300 °С; в – 400 °С; г – 600 °С; ИКС (д): ○ – 200 °С; ● – 300 °С; △ – 400 °С; ▲ – 500 °С; □ – 600 °С [III.19]

эти результаты мало кому удалось воспроизвести. Авторы работы [III.20] объясняют это необходимостью очень точного поддержания режимов нанесения пленок и их возможной деградацией под влиянием примесей кислорода. Предложенные высокотвердые и высокоизносостойкие наноккомпозиты $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ по струк-

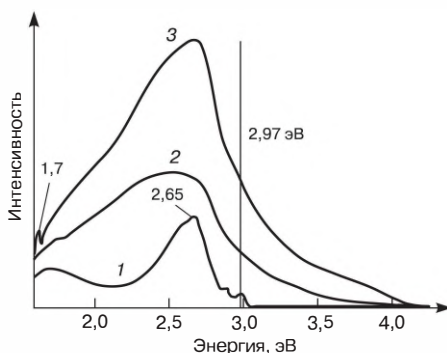
Рис. III.6. Изменение износа резцов в зависимости от длины резания при обработке жаропрочного никелевого сплава типа Инконель 718 для стандартных (1) и нанокompозитных покрытий (2) [III.21]



туре представляют аморфную матрицу нитрида кремния, в которой расположены нановключения титан-алюминиевого нитрида (размером 3–4 нм). Сравнение износа резцов с покрытием из этого нанокompозита и стандартных покрытий типа TiN, Ti(C,N) и (Ti,Al)N показано на рис. III.6; преимущество нанокompозитных покрытий очевидно.

Проявление пластичности и сверхпластичности в наноматериалах на основе SiC и Si_3N_4 уже обсуждалось в разд. I.2 (см. рис. I.25 и I.30, б). Интересным эффектом наноструктурирования SiC является усиление фотолюминесценции (ФЛ). Низкотемпературные спектры ФЛ для карбидокремниевой подложки, пористого слоя SiC и наночастиц SiC размером менее 10 нм представлены на рис. III.7. Видно, что для пористого образца и, особенно, для изолированных наночастиц интенсивность пика ФЛ и его ширина значительно увеличиваются, что связывается с

Рис. III.7. ФЛ-спектры стандартной карбидокремниевой подложки (гексагональная модификация 6H + SiC, 1), нанопористого слоя SiC (2) и наночастиц SiC (3), полученных интенсивным измельчением нанопористого слоя [III.22]. На рисунке обозначены также ширина запрещенной зоны (2,97 эВ) для прототипа 6H + SiC и значения энергии пиков ФЛ



влиянием квантово-размерного эффекта (эффекта размерного квантования).

Многие примеры изменения люминесценции и оптических свойств наноструктурного SiC (наночастиц, нанопроволок, нанотрубок, квантовых точек и нанопленок) можно найти в обзоре [III.23], в котором также анализируются теоретические результаты исследования данной явления. Теория изменения спектров ФЛ и расширения запрещенной зоны в связи с квантово-размерным эффектом основана на анализе зонной структуры с учетом конечности размеров нанокристаллов. Как известно, энергия электронного возбуждения в наноструктурных полупроводниках превосходит энергию межзонного перехода в соответствующих макроскопических полупроводниках. Применительно к нанокремнию этот эффект подробно описан в монографии [III.24]. Теоретические оценки показали, что расширение запрещенной зоны для гексагонального политипа 6H + SiC происходит при радиусе нанобъектов менее ~ 7 нм (крутое восхождение от размеров < 3 нм); для кубического политипа 3C + SiC эти величины составляют < 4 нм и $< 1,5$ нм соответственно [III.23]. Наиболее полно исследован кубический политип: величины запрещенной зоны для частиц диаметром 3,9 и 8,8 нм оказались равными $\sim 2,7$ и $\sim 2,3$ эВ соответственно.

Роль размерных эффектов в показателях твердости и модуля упругости иллюстрирует табл. III.3. (Для крупнокристаллических образцов SiC $H = 15\text{--}25$ ГПа, $E = 440\text{--}470$ ГПа [III.25].) Видно, что уменьшение размера кристаллитов приводит к увеличению твердости, что можно объяснить прогрессирующим влиянием межкристаллитных границ как барьеров для распространения дислокаций и трещин (см. также разд. I.2).

Имеются результаты [III.26], свидетельствующие о повышении вязкости разрушения (коэффициента трещиностойкости) K_{IC} : для пленок SiC с величиной кристаллитов 10–15 нм (ширина межкристаллитных границ 1–2 нм) значение K_{IC} составляет $9,2 \pm 2$ МПа \cdot м^{0,5} (для обычных карбидокремниевых материалов $K_{IC} = 2\text{--}6$ МПа \cdot м^{0,5} [III.25]).

Менее отчетливы пока результаты определения упругих свойств пленок SiC. В самом общем виде свойства наночастиц SiC должны зависеть не только от размера кристаллитов, но и от

Таблица III.3.

**Влияние размера зерен (L) на твердость (H)
и модуль упругости (E) образцов SiC [III.16]**

L , нм	H , ГПа	E , ГПа	Условия получения образцов
~10	~50	~515	Пленки получены в водородо-силановой плазме на подложках Мо при ~1200 °С; доля кристалличности ~85%; остаточные напряжения 0,25 ГПа
~13	55,0 ± 10,5	425 ± 84	Пленки получены электронно-лучевым испарением на подложках из нержавеющей стали при 900 °С
~20	~37	—	Пленки получены в сверхзвуковой плазме
~70	24–25	—	Компакты получены горячим изостатическим прессованием нанопорошков

фазового состава (содержания кубического и гексагональных полиморфных модификаций и доли кристалличности), количества примесей и характера поверхностей раздела (межзеренных) границ. Все это требует очень детальной аттестации объектов исследования, что в достаточной мере реализуется не во всех работах и свидетельствует о необходимости продолжения данных исследований.

Не подлежит сомнению важность полученной в последнее время информации о высокой радиационной стойкости наноструктурных материалов на основе SiC (см. табл. II.3) и о их хорошей биологической совместимости [III.27].

Таким образом, в дополнение к хорошо известным традиционным областям применения карбидокремниевых материалов (абразивы, нагреватели, огнеупоры, ультрадисперсные порошки и волокна, некоторые полупроводниковые устройства, добавки к композитам и др.) изучение свойств наноструктуры SiC дает импульс для значительного расширения этого спектра, открывает новые возможности их использования в качестве покрытий и сенсоров в атомной и космической технике, для флуоресцирующей диагностики и в качестве замены изношенных суставов в медицине, в микро- и нанoeлектромеханических системах и др.

III.1.4. Кремний

Хорошо известно, что кремний – это базовый элемент микроэлектроники и солнечной энергетики. Использование кремниевых транзисторов с уменьшением длины канала проводимости с 10 мкм до 50–50 нм позволило значительно увеличить быстродействие транзисторов. Обстоятельное обсуждение закономерностей синтеза, структуры, свойств и областей применения нанокремния содержат монографии [III.24, III.28].

На рис. III.8 приведены расчетные данные для квантово-размерного эффекта в кремниевых нанокристаллах различной конфигурации. Штриховой линией обозначена ширина запрещенной зоны для обычного поли- или монокристаллического кремния. Вполне очевидно ощутимое расширение запрещенной зоны в нанокристаллах Si. Энергия запрещенной зоны сдвигается в область больших энергий, непрямозонные полупроводники превращаются в прямозонные и начинают излучать.

Нанокристаллы Si характеризуются оптическими свойствами, значительно отличающимися от таковых для обычного Si. Реализация квантово-размерных эффектов в нанокремнии сделала перспективным его использование для развития новых направлений в светоизлучательной оптоэлектронике и в системах преобразования энергии, а также в биологии и медицине (лечение раковых опухолей, доставка лекарств и др.). Ниже излагаются некоторые недавно полученные результаты изучения синтеза и свойств нанокремния.

Значительное внимание уделяется двухфазным кремниевым пленкам, синтезируемым плазмохимическим осаждением из газовой фазы ($\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ или $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$), в том числе стимулированным высокочастотным тлеющим разрядом, и состоящим из нанокрис-

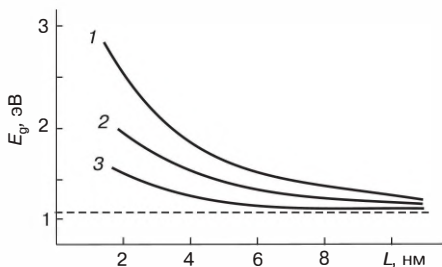
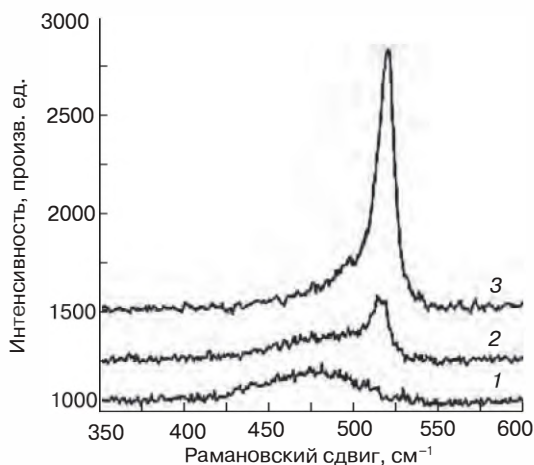


Рис. III.8. Влияние размера нанокристаллов Si на ширину запрещенной зоны (E_g):

- 1 – квантовые точки;
- 2 – нанопроволоки;
- 3 – нанопластины [III.29]

Рис. III.9. Спектры КР пленок, полученных при различном объемном содержании водорода в смеси $H_2 + SiH_4$: 5% (1), ~17% (2) и 40% (3) [III.31]



таллов Si в аморфной кремниевой матрице (см., например, [III.30–III.32]). Аттестация фазового и структурного состава пленок проводится несколькими методами (РФА, ПЭМ, ВРПЭМ, СЭМ, АСМ, комбинационное рассеяние (КР) и др.). Детальное сравнение различных методов аттестации тонких пленок Si выявило удовлетворительное совпадение результатов [III.33].

На рис. III.9 показаны спектры КР, полученные на пленках, осажденных при разложении водородсилановых смесей различного состава. Спектры КР аморфно-нанокристаллических пле-

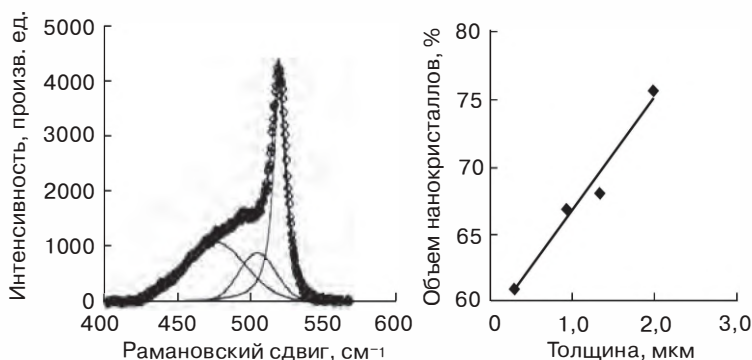


Рис. III.10. Схема декомпозиции спектра КР (а) и влияние толщины пленок на содержание нанокристаллов (б) [III.32]

нок формируются из трех гауссовых линий, соответствующим: нанокристаллам Si (сдвиг КР $\Delta\nu = 510\text{--}520\text{ см}^{-1}$), аморфной кремниевой матрице ($\Delta\nu = 480\text{ см}^{-1}$) и поверхностям раздела ($\Delta\nu = 500\text{ см}^{-1}$). Для определения доли нанокристаллов используют метод декомпозиции (разложения) спектров (рис. III.10), а размер нанокристаллов, который обычно составляет 3–9 нм [III.31, III.32], оценивается из данных РФА и ПЭМ.

Способность к люминесценции в видимой и ближней инфракрасной областях спектра при комнатной температуре повышается с ростом нанокристаллизации аморфных кремниевых пленок. В опытах [III.30] наиболее интенсивная ФЛ наблюдалась для пленок, выращенных на кремниевой подложке, с размером зерен 6–9 нм (рис. III.11); смещение максимума в сторону более высоких энергий связывали с ролью квантово-размерных эффектов.

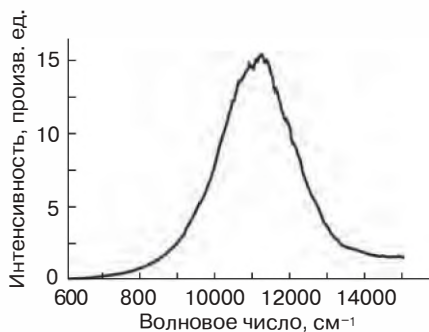
Аморфные нанокристаллические пленки Si считаются перспективными кандидатами для нового поколения эффективных устройств солнечной энергетики [III.32, III.33].

Рост интенсивности ФЛ и проводимости наблюдается также при облучении слоев SiO₂, содержащих нанокристаллы Si размером 1–5 нм, высокоэнергетическими ионами (Kr, Xe и Bi), что связывают с формированием вертикально упорядоченных квантовых точек вдоль ионных треков [III.34].

Выше, в разд. I.1.2, уже отмечались преимущества наноматериалов для термоэлектрических устройств (см. табл. I.6). Переход от крупнокристаллического кремния к нанокристаллическим образцам Si также сопровождается увеличением добротности – основной характеристики термоэлектрических материалов [III.35, III.36]:

Образец, размер, нм	Добротность (K^{-1}) при 300 К
Обычный Si, $L > 10^4$	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$
Проволока Si, 10 x 20	$\sim 10^{-3}$
Проволока Si, 20 x 20	$\sim 7 \cdot 10^{-4}$
Проволока Si, $\varnothing \sim 50$	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$

Приведенные результаты однозначно свидетельствуют в пользу наноструктурных объектов. Причем, для нанопроволок Si этот выигрыш гораздо выше, чем в случае многослойных компо-



	Положение максима, эВ	Ширина полосы на половине высоты, эВ
Крупнокристал- лический Si	~1,09	~0,1
Нанокристал- лический Si	1,39	~0,23

Рис. III.11. Спектр ФЛ для пленки, полученной осаждением смеси $\text{H}_2 + \text{SiF}_4$ на кремниевую подложку. Получено при 293 К [III.30]

зиций на основе теллуридов PbTe — PbSeTe и Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 , для которых улучшение добротности не выходит за рамки одного порядка (см. для сравнения табл. I.6). Данный факт связан со значительным снижением теплопроводности в нанопроволоках Si при вполне приемлемых параметрах неблагоприятного изменения электрических характеристик [III.35, III.36].

Еще одна перспективная область потенциального применения кремниевых нанокристаллов в виде герметизированных нанотрубок — изготовление анодов для литиевых перезаряжаемых батареек с высокой емкостью и длительной эксплуатационной стабильностью [III.37].

III.2. Новые подходы и возможности

III.2.1. Металлические стекла и аморфно-кристаллические нанокompозиты

Как известно, концепция наноструктурных материалов металлического типа была впервые сформулирована Гляйтером в 1981–1986 гг. [III.38–III.43]*; им же был введен термин «нанокристаллические» материалы, позже стали использоваться и другие обозначения: «наноструктурные», «нанофазные», «нанокompозитные», «наноструктурированные» и т. д., которые с небольшими смысловыми оттенками являются в определенной степени синонимическими. В работах [III.38–III.40] был предложен метод получения наноматериалов, заключающийся в изготовлении нанопорошков путем испарения–конденсации с их последующей *in situ* вакуумной консолидацией. Дискообразные образцы имели диаметр до 10–20 мм и толщину 0,1–0,5 мм. Этот метод был взят на вооружение во многих странах, и разнообразная информация о свойствах наноматериалов начала накапливаться лавинообразно.

Главная роль в концепции Гляйтера отводилась поверхностям раздела (межзеренным и межфазным границам), как фактору, позволяющему существенно изменять свойства твердых тел путем модификации структуры и электронного строения, а также за счет легирования химическими элементами независимо от размера их атомов и типа химической связи. Поскольку свойства границ зерен и их внутренних областей отличаются, то уменьшение размера зерен и повышение доли поверхностей раздела (см. рис. I.10) может значительно менять свойства наноматериалов, что подробно обсуждалось в гл. I. Как пример такого существенного изменения, в работе [III.45] приводятся данные о коэффици-

* Следует отметить, что в нашей стране одна из первых работ в этом направлении была опубликована в 1983 г. [III.44], т. е. практически одновременно с работами Гляйтера. Используя метод высоких давлений для консолидации ультрадисперсных порошков, авторы [III.44] под руководством В.Н. Лаповка и Л.И. Трусова получили нанокристаллические образцы Ni, твердость которых более чем в два раза превосходила твердость обычного поликристаллического никеля. К сожалению, эта работа оказалась практически незамеченной ни в нашей стране, ни за рубежом.

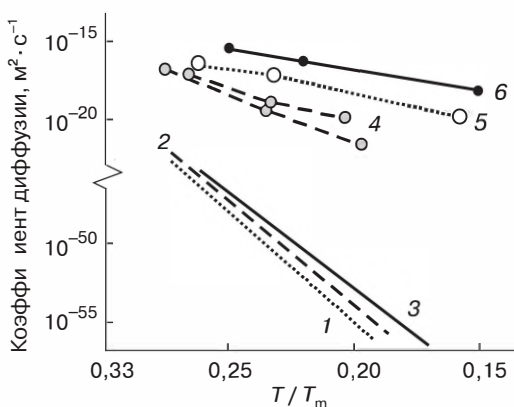


Рис. III.12. Коэффициенты самодиффузии в моно- (1–3) и нанокристаллических (4–6) образцах Cu, Ni и Pd: 1, 5 – Ni; 2, 4 – Cu; 3, 6 – Pd [III.45]

ентах самодиффузии в моно- и нанокристаллических образцах меди, никеля и палладия (рис. III.12).

С учетом неодинаковой температуры плавления (T_m) меди, никеля и палладия, эти данные приведены при одинаковых относительных температурах (T/T_m). Доля поверхностей раздела для всех нанокристаллических металлов была одинаковой и составляла $\sim 50\%$, что, по данным [III.45], может приводить к различию в диффузионной подвижности в моно- и нанокристаллических образцах в 10^{30} раз (!).

Ранее, в гл. I, уже отмечались значительные изменения взаимной растворимости и диаграмм состояния в наносистемах. В работе [III.46] повышение взаимной растворимости связывается с изменением электронной структуры как результат увеличения доли поверхностей раздела в двухфазных наносистемах. На рис. III.13 показаны схема системы Fe—Ag, состоящей из нерастворимых компонентов, и структурная модель растворимости в этом нанокompозите. Уменьшение размера зерен до нескольких нанометров в такой структуре (примерно до 3 нм) сопровождается перераспределением зарядов и повышением взаимной растворимости, что наблюдалось экспериментально по данным РФЭС и мёссбауэровской спектроскопии.

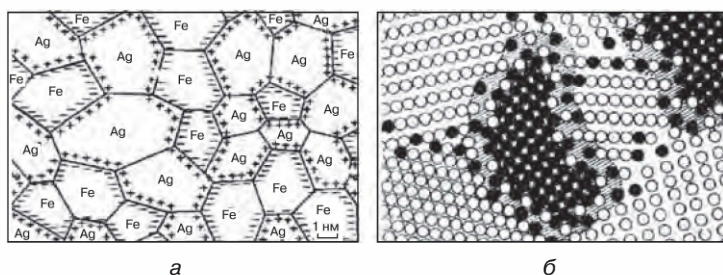


Рис. III.13. Распределение зарядов на границах зерен (*а*) и структурная модель растворимости в нанопазной системе Fe (черные кружки) — Ag (белые кружки) (*б*) [III.46]. Заштрихованные части соответствуют областям твердых растворов

Рис. III.14 иллюстрирует варианты образования нанокомпозитных структур, содержащих фазы различного заряда [III.47], в том числе металл-полупроводниковые наноматериалы, перспективные для усиления оптических свойств (например, для создания эффективных светоизлучающих приборов).

Следует отметить, что идеи о возможности создания нанокомпозитов с «перенастраиваемой электронной структурой» (tunable electronic structure) и «неограниченного легирования» пока, насколько известно, не получили реального воплощения. Вместе с

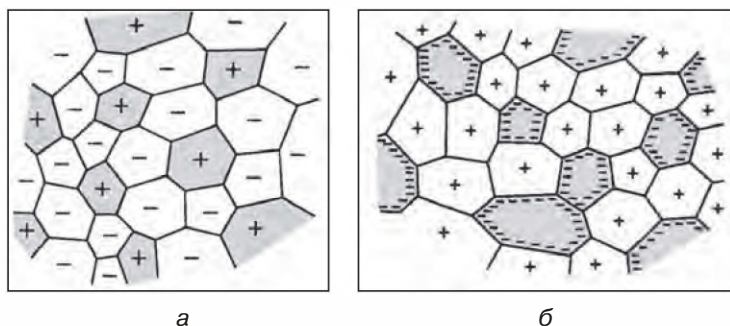


Рис. III.14. Варианты образования нанокомпозитных структур, состоящих из различно заряженных кристаллитов: *а* — р- (белого цвета) и п- (серого цвета) допированные полупроводниковые нанокристаллиты; *б* — металлические (серого цвета) и полупроводниковые (белого цвета) нанокристаллиты

тем, работы [III.38–III.40] в значительной степени стимулировали исследования и разработки в области синтеза и свойств наноматериалов, что привело к современному состоянию коммерциализации наноматериалов и нанотехнологий.

В развитие соображений о важности поверхностей раздела в работах [III.45, III.46] рассматривается новый тип наноматериалов с перенастраиваемой структурой – наностекла (nanoglasses with tunable atomic structures). Рис. III.15 иллюстрирует разные варианты температурной делокализации поверхностей раздела между четырьмя аморфными областями А, В, С и D. Отжиг наностекол сопровождается расширением границ раздела и увеличением свободного объема (ситуации *а* и *б*), что на заключительной стадии приводит к полной делокализации (ситуация *в*). Приведенная схема в корне отличается от поведения поверхностей раздела при отжиге кристаллических наноматериалов, который сопровождается уменьшением свободного объема и совершенствованием границ зерен.

Экспериментальные исследования ряда аморфных наночастиц Au—Si, Au—La, Fe—Si, La—Si, Pd—Si, Ni—Ti, Ni—Zr и Ti—P с использованием методов РФЭС и мёссбауэровской спектроскопии [III.46, III.48] подтверждают правдоподобность схемы, изображенной на рис. III.15. Поведение 32 сферических аморфных наночастиц Ge (диаметр 5 нм) под давлением 5 ГПа при 300 К рассматривалось методом МД [III.49]. В ходе этого изучения было также выявлено расширение поверхностей раздела между наночастицами при консолидации.

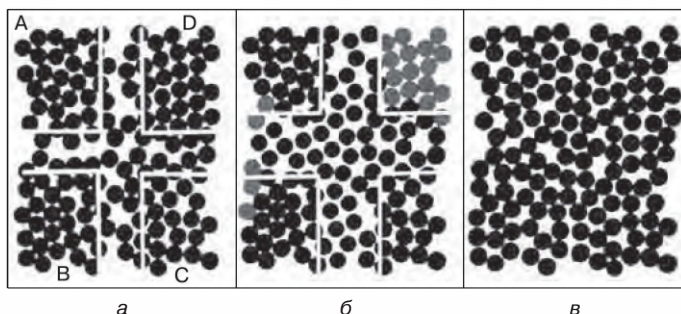


Рис. III.15. Схема поверхностей раздела в наностеклах (обозначения см. в тексте) [III.46]

Таким образом, делокализация поверхностей раздела в образцах, полученных консолидацией аморфных наночастиц, позволяет ввести в эти объекты много вакансий (дефектов), что в случае кристаллических материалов недостижимо. Так, при пластической деформации обычная плотность дислокаций составляет около 10^{12} см^{-2} , и это соответствует примерно 1% дислокационных ядер, рассматриваемых как дефекты [III.50]. В то же время, применительно к металлическим наностеклам Cu—Zr оценки показывают, что их относительная плотность может составлять ~85% от начальной плотности, т. е. содержание вакансий в этом случае будет примерно на три порядка больше, чем в обычных металлических кристаллах [III.49, III.50]. Подчеркивается и важность того, что эти дефекты, включая дислокации, рассредоточены по всему объему.

Сведения о свойствах наностекол пока ограничены и исчерпываются некоторыми данными о явлениях переноса. Так, в обзоре [III.50] сообщается, что диффузионная подвижность ^{57}Fe в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ увеличилась примерно на порядок при изменении плотности на 0,8%. Делокализация дефектов в ионных нанообъектах и переход от кристаллических структур к аморфным также сопровождается ростом ионной проводимости [III.50, III.51].

На рис. III.16 показано изменение проводимости, подвижности и концентрации ионов Ag^+ в аморфном ионном проводнике на основе системы $x\text{Ag}_2\text{S} - (1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ [III.51]. Видно, что увеличение концентрации сульфида серебра далеко не аддитивным образом повышает проводимость, подвижность и концентрацию ионов серебра, причем, это различие больше выражено в случае образцов, полученных методом высокоэнергетического размола (ММ), который обеспечивает более мелкозернистую структуру материала, по сравнению с обычным спиннингованием (МҚ).

В работе [III.52] описано использование интенсивной пластической деформации для получения наностекол. На примере образцов $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$ показано, что кручение при высоких давлениях (5 оборотов при 6 ГПа) приводит к образованию большого количества полос сдвига и значительного свободного объема, а также существенно сказывается на изменении функции радиального распределения и уменьшении степени ближнего порядка. Циклические аморфно-кристаллические фазовые переходы

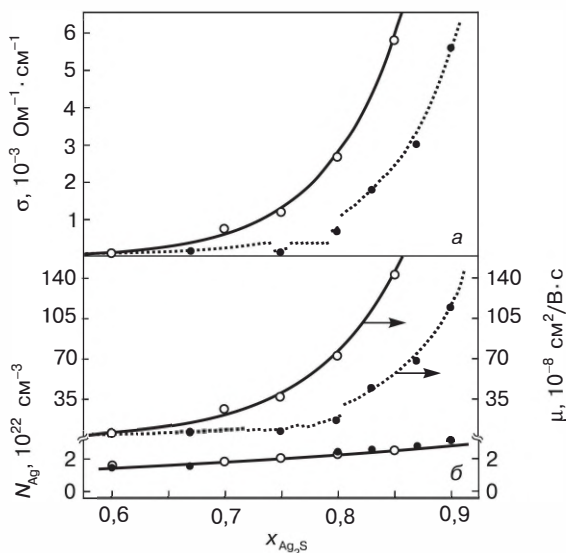


Рис. III.16. Изменение проводимости (σ), подвижности (μ) и концентрации ионов Ag^+ (N_{Ag}) в системе $xAg_2S - (1-x)Sb_2S_3$: ○ – образцы, полученные высоко энергетическим размолом; ● – образцы, полученные спиннингованием [III.51]

с образованием и растворением нанокристаллов наблюдались при деформации аморфного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в камере Бриджмена (давление 4 ГПа при числе оборотов до 9) [III.53]. Есть основания надеяться, что метод интенсивных пластических (мегапластических) деформаций, весьма распространенный в исследованиях наноматериалов металлического типа, будет способствовать расширению накопления информации о свойствах наностекол.

Обычные металлические стекла также могут быть отнесены к категории наностекол, если их характерные размеры (диаметр волокон, толщина пленок и размер включений в объемных композитах) находятся на уровне 100 нм. Применительно к металлическим стеклам появились исследования, свидетельствующие о возможности за счет размерного эффекта перейти от присущей им хрупкости к вполне приемлемой пластичности.

Проблема придания пластичности объемным металлическим стеклам как материалам с высокими показателями прочности и

коррозионной стойкости обсуждается давно (см., например, [III.54, III.55]). Считается, что при обычных температурах для этих объектов характерна негомогенная деформация с образованием локализованных полос сдвига, сопровождаемая их быстрым распространением и разрушением. Таким образом, в условиях растяжения металлические стекла ведут себя как хрупкие материалы, хотя иногда при сжатии наблюдается и некоторая пластичность. Гомогенная деформация проявляется при невысоких напряжениях как предшествующая образованию полос сдвига, а также в случае высоких температур – в районе или выше температуры стеклования.

Тщательные исследования гомогенной и негомогенной деформации при испытаниях металлических стекол на сжатие, растяжение и изгиб были проведены *in situ* в ПЭМ и СЭМ с использованием образцов в виде микростолбиков (micropillars) диаметром 10^2 – 10^3 нм (высота несколько микрометров), которые выращивались в процессе травления поверхности более крупных образцов фокусированным электронным лучом [III.56, III.57]. На рис. III.17 показаны СЭМ-изображение столбика, испытываемого на растяжение, и диаграммы деформации, а рис. III.18 демонстрирует влияние диаметра столбиков на предел текучести металлических стекол на основе циркония $Zr_{35}Ti_{30}Co_6Be_{29}$ [III.56], $Zr_{50}Ti_{16,5}Cu_{15}Ni_{18,5}$ [III.57] и меди $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_6Sn_2Si_1$ [III.57].

Как видно из данных рис. III.17, б, в и рис. III.18, а, уменьшение диаметра столбиков приводит к повышению напряжения течения при испытаниях на растяжение, значительному изменению диаграмм деформации, а для образца диаметром 100 нм обнаруживается типичная для металлов картина (см. рис. III.17, в): небольшое деформационное упрочнение и наличие пластичности на уровне 25% истинной деформации, что примерно соответствует 7% измеряемого относительного удлинения при разрушении (истинное разрушающее напряжение при этом составляло около 2,8 ГПа). В работе [III.57] отмечено также, что в отличие от более толстых образцов с диаметром 200 нм и выше, разрушавшихся хрупко с образованием негомогенных полос сдвига, образец диаметром 100 нм деформировался гомогенно. Все это дало основание авторам [III.57] считать последний размер районом хрупко-пластического перехода с сохранением высокой прочности (transition from a strong-yet-brittle to a strong-yet-ductile state).

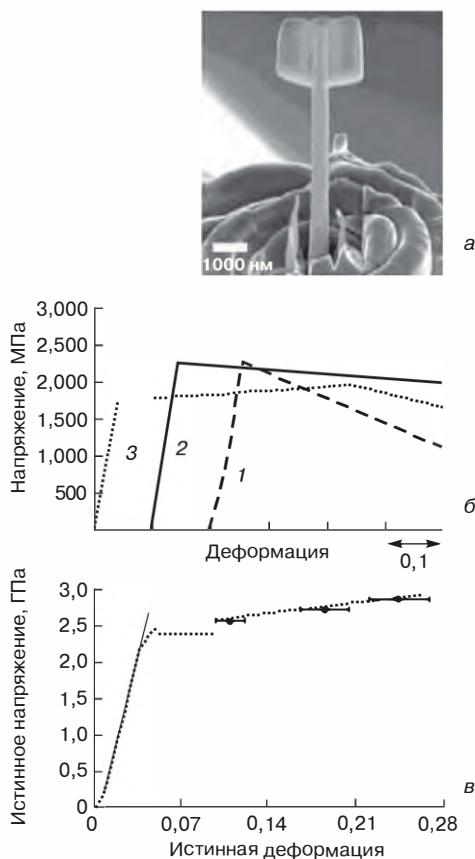


Рис. III.17. СЭМ-изображение микростолбика при испытаниях на растяжение (а), диаграммы деформации столбиков диаметром 330 нм (1), 568 нм (2) и 875 нм (3) (б) и диаграмма истинных напряжений и деформаций столбика диаметром 100 нм (в) (металлическое стекло на основе Zr [III.56])

В опытах по сжатию негетерогенная деформация наблюдалась для столбиков диаметром 93–645 нм, а в экспериментальных на изгиб переход от негетерогенной деформации к гетерогенной фиксировался при диаметре столбиков около 200 нм; влияние размерного эффекта на величину напряжения течения при этом не фиксировалось (см. рис. III.18, б) [III.57]. Отличие в результатах

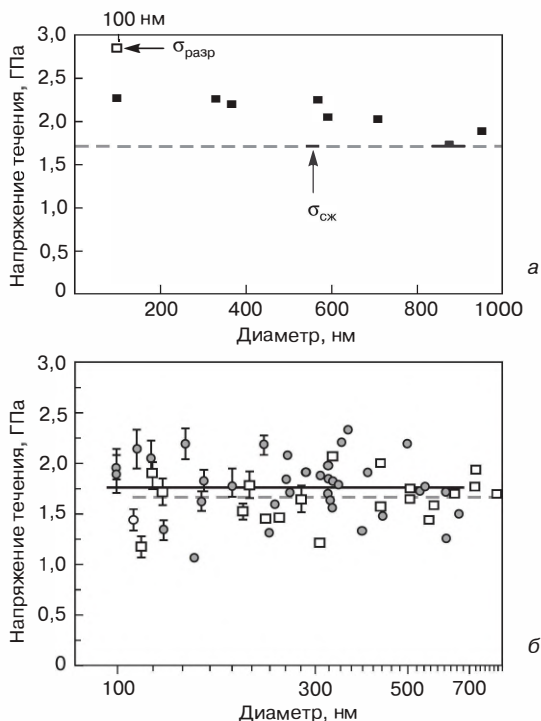


Рис. III.18. Влияние диаметра столбиков на напряжение течения при растяжении стекол на основе Zr (*а*; на рисунке также показано значение разрушающего напряжения и напряжение течения при сжатии объемных образцов) [III.56] и при сжатии стекол на основе Cu (●) и Zr (□) (*б*) [III.57]

(рис. III,18, *а* и *б*) [III.56, III.57] может быть связано с неодинаковым составом исследованных образцов.

В работе [III.56] хрупко-пластичное поведение при деформации рассматривается как конкуренция процессов негомогенного и гомогенного распространения сдвиговых полос. В случае негомогенной деформации, сопровождающейся распространением трещин, использовался подход Гриффитса [см. также разд. I.2.1, выражение (I.28)], с помощью которого оценивалось влияние диаметра столбиков на напряжение, необходимое для распространения трещин. Оценки показали, что величина критического диаметра столбиков, при котором может наблюдаться гомогенная де-

формация, должна находиться в диапазоне значений 30–100 нм, что удовлетворительно совпадало с описанными выше опытными данными.

Наблюдения [III.57], сделанные при анализе поверхности испытуемых образцов, свидетельствовали о том, что с уменьшением диаметра столбиков деформация, контролируемая зарождением негомогенных полос сдвига, сменяется гомогенной деформацией.

Таким образом, эксперименты [III.56, III.57] показали, что характер деформации хрупких аморфных столбиков с уменьшением их диаметра от 1000 нм до 100 нм меняется от негомогенного вида к гомогенному, а в отдельных случаях (при диаметре 100 нм) образцы при высокой прочности обнаруживают заметную пластичность. В разд. I.2.1 (см. также работу [III.58]) уже обращалось внимание на проявление пластичности в случае наноразмерных хрупких кристаллических наноматериалов на основе тугоплавких соединений (см. рис. I.24, *a* и I.25). В этой связи кажется вполне вероятным, что влияние размерного эффекта на проявление пластичности в хрупких аморфных и нанокристаллических объектах имеет примерно аналогичный характер.

Следует отметить, что некоторые случаи обнаружения пластичности металлических стекол в результате отжига и кристаллизации нановыделений, характеризующихся как «области с повышенной (относительно аморфной матрицы) корреляцией в расположении атомов», отмечались давно (см., например, [III.54]). Результаты экспериментов, проведенных в последнее время, дополняют эту информацию. Так, индуцируемая кристаллическими нановключениями деформация, составляющая около 10%, была отмечена в испытаниях на сжатие металлических объемных стекол на основе Zr—Cu при комнатной температуре [III.59]. Появление нановключений (размером ~2 нм) при отжиге фиксировалось через каждые 3 секунды с помощью синхротронного излучения. Предполагается, что при проявлении пластичности сдвиговые полосы генерируют свободный объем и повышение температуры, снижающее вязкость.

Сообщается также о высоких механических и термических свойствах объемных аморфных сталей $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{14}\text{Mo}_{14}\text{C}_{14}\text{B}_6\text{M}_2$ (здесь М – Y или Dy), при отжиге (600–850 °C) которых в аморфной матрице появлялись нановключения аустенита и карбиды

хрома [III.60]. Показатели твердости (H_V) и модуля упругости (E) отожженных образцов, исследованные методом наноиндентирования, были на уровне 21–22 ГПа и 320–340 ГПа соответственно, а упругий возврат (см. разд. 1.2.3 и рис. I.32) составлял 31–32%. Отмечается, что эти характеристики, полученные на образцах диаметром 3–5 мм, существенно выше аналогичных показателей для многих объемных металлических стекол. Температурный интервал переохлаждения (интервал от температуры кристаллизации до температуры стеклования) оказался особенно значительным для стали, легированной диспрозием ($\Delta T = 70$ К), что делает возможным эффективно осуществлять термопластическую обработку для формообразования в этом интервале.

Исследование влияния концентрации кремния и олова в стеклах Ti—Zr—Cu—Ni—Sn—Si на деформацию сжатием выявило оптимальный состав, для которого деформация была на уровне 5%, а разрушающее напряжение – 2 ГПа (при величине $\Delta T = 35$ К) [III.61]. Отмечено, что на поверхности этих образцов было много сдвиговых полос, а в наноструктуре посредством высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии выявлено наличие нанокристаллических включений размером ~ 5 нм.

Влияние дозы облучения ионами никеля (энергия 2,5–15 МэВ; дозы 10 и 100 смещений на атом, сна) на величину шероховатости поверхности (среднеквадратичной высоты выступов R_{rms}) и напряжения течения ($\sigma_{тек}$) образцов $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (диаметр ~ 1 мкм; испытания на сжатие *in situ* в СЭМ) характеризуют следующие данные [III.62]:

Доза, сна	R_{rms} , нм	$\sigma_{тек}$, ГПа
0 (исх. сост.)	5	$2,05 \pm 0,19$
10	10	$1,97 \pm 0,09$
100	120	$1,42 \pm 0,04$

Видно, что облучение значительно снижает напряжение течения и повышает шероховатость поверхности, способствуя проявлению пластичности.

Нанокристаллизация интерметаллидных фаз типа $NiZr_2$ (размером 5–10 нм и 50–100 нм) наблюдалась после облучения ионами

меди (1 МэВ; флюенс до 10^{16} ионов/см²) металлического стекла $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ [III.63].

Интересно сопоставление поведения при изгибе аморфных, нанокристаллических и аморфно-нанокристаллических образцов сплава Zr—Cu—Al—Ni—Nb, выявившее большое преимущество в прочности и пластичности композита, содержащего около 30% (об.) нановключений типа Zr_2Cu [III.64].

Далеко не все из описанных выше экспериментальных фактов получили однозначное объяснение, что связано с общим состоянием теории строения и механических свойств металлических стекол [III.54, III.55]. Основные модели деформации этих объектов, основанные на представлениях о зоне сдвиговых превращений и о локальных атомных перемещениях за счет свободного объема, продолжают активно дискутироваться и сопоставляться с многочисленными (и часто противоречивыми) экспериментальными данными. Тем не менее, вполне очевидно, что образование нанокристаллов в аморфных объектах во многих случаях сопровождается повышением их прочности и пластичности, но конкретный механизм данного явления нуждается в дополнительном комбинированном изучении.

В этой связи следует обратить внимание на предложенную композитную модель пластического течения аморфных ковалент-

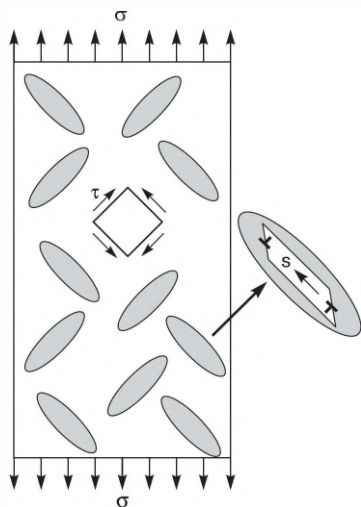


Рис. III.19. Схема зарождения пластического течения в аморфном объекте [III.65]

тных материалов [III.65]. Опираясь на данные компьютерного моделирования, для описания пластического течения аморфных тел была предложена теоретическая схема, предполагающая, что под действием внешних растягивающих напряжений в аморфной матрице появляются области локального пластического сдвига в виде эллипсовидных включений, содержащих дислокационные прямоугольные петли скольжения с вектором Бюргерса s (рис. III.19). На примере аморфного кремния как модельного объекта были установлены режимы безбарьерного зарождения включений и влияния температуры на этот процесс, выявлены области гомогенного и гетерогенного пластического течения материала.

Значительное внимание в последнее время уделяется аморфно-кристаллическим пленочным нанокомпозитам. На рис. III.20 показаны ВРПЭМ поперечные изображения структуры пленок на основе аморфных углеродных и карбидоборидных матриц с нановключениями TiC и TiB₂ размером ~4 и ~2 нм соответственно.

Применительно к космическим приложениям с большим диапазоном температур эксплуатации (от криогенных до 800 °C) разработан обширный класс нанокомпозитных покрытий на основе WC, WS₂, MoS₂ в различных матрицах с низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью [III.68, III.69]. На рис. III.21 показана схема наноструктуры трибологического покрытия типа YSZ/Au/MoS₂/DLC (YSC – легированный оксидом иттрия оксид

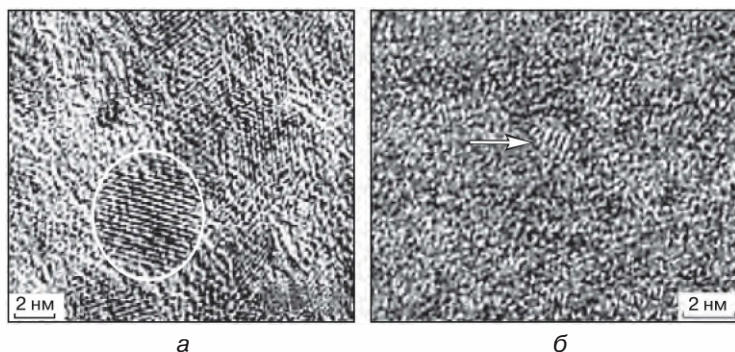


Рис. III.20. Кристаллические нановключения TiC (*а*; обведено белым кружком) и TiB₂ (*б*; показано стрелкой) в углеродной и боридокарбидной аморфных матрицах соответственно [III.66, III.67]

циркония; DLC – алмазоподобный углерод) [III.68]. Это многофазный нанокомпозит, в структуре которого имеются оксидные (карбидные, нитридные) нанокристаллы, благодаря высокой твердости обеспечивающие высокую износостойкость, и аморфные включения дисульфидов (WS_2 или MoS_2), функционирующие как твердые смазки для условий вакуума и сухого трения. С другой стороны, аморфная матрица на основе углерода (с преимущественной координацией sp^2) характеризуется низким коэффициентом трения (0,1–0,15) и предназначена для влажных условий; добавки оксидов и золота обеспечивают работу при высоких температурах. Можно добавить, что дисульфиды вольфрама и молибдена могут претерпевать фазовые превращения, переходя из аморфного состояния в нанокристаллическое; коэффициент трения при этом может снижаться до $\sim 0,01$. Высокая адаптивность таких покрытий толщиной 1–2 мкм к условиям эксплуатации и их износостойкость эффективно используются для покрытий в узлах трения космической техники, а сами покрытия, благодаря возможности обратимо менять свой состав и морфологию в зависимости от внешних условий, получили условное название хамелеонов [III.68].

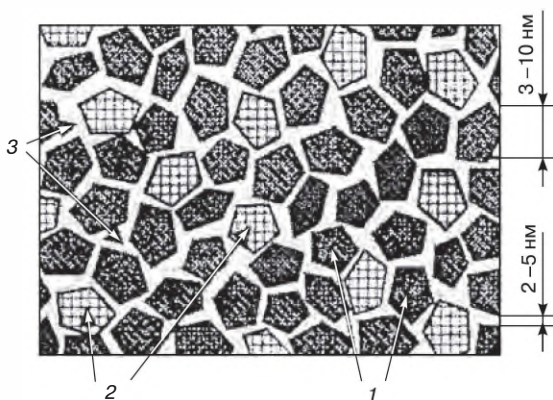


Рис. III.21. Схематическое изображение наноструктуры трибологического покрытия: 1 – твердые нанокристаллы оксидов (нитридов, карбидов); 2 – аморфные или нанокристаллические включения сульфидов Mo или W; 3 – аморфная матрица (оксиды, золото или углерод) [III.68]. Справа показаны оптимальные размеры кристаллитов и межкристаллитных границ

В наибольшей степени свойства аморфных нанокристаллических пленок изучены для наноккомпозитов на основе аморфной углеродной матрицы и нанокристаллических включений TiC, т. е. пленок типа TiC—*a*-C (*nc*-TiC—*a*-C:H – английское обозначение с указанием на наличие водорода в углеродной матрице). Такие пленки получают различными методами: лазерной абляцией графитовых и графито-полимерных мишеней [III.70], электродуговым плазменным распылением титановых мишеней в углеводородных средах [III.71], магнетронным распылением графитовых и титановых мишеней [III.72, III.73]. Участие водорода в этих процессах приводит к насыщению им углеродных матриц; в зарубежной литературе такие матрицы получили обозначения H:DLC или *a*-C:H (алмазоподобный углерод, насыщенный водородом или аморфный углерод, насыщенный водородом; содержание последнего может достигать до 25% (ат.) [III.70]).

В табл. III.4 приведены некоторые механические свойства наноккомпозитов типа TiC—*a*-C, исследованных с помощью метода наноиндентирования. Для сравнения в таблицу включена информация о свойствах однофазных алмазных и карбидных пленок. Как видно из этих данных, спектр полученных значений H_v , E и W весьма широк. Следует иметь в виду, что сравнение результатов наноиндентирования, приводимых различными авторами, весьма затруднительно или даже невозможно как из-за методических особенностей (например, неодинаковых нагрузок при измерениях [III.58]), так и в силу технологической и индивидуальной аттестационной специфики. Тем не менее, из анализа данных табл. III.4 можно сделать некоторые выводы:

1. Величины твердости и модуля упругости наноккомпозитных пленок TiC—*a*-C по сравнению с аналогичными результатами для исходных компонентов не следуют аддитивному правилу [III.70].
2. Судя по результатам измерения упругого возврата U , практически все объекты, за исключением однослойной наноккомпозитной пленки TiC—*a*-C [III.70], оказались весьма хрупкими.
3. Ряд данных (например, эффект размера нанокристаллитов TiC [III.73]) не поддается непротиворечивому объяснению, что очевидно, связано с влиянием многих факторов на измеряемые свойства.

Механические свойства пленочных нанокомпозитов TiC — α -C
(H_V – твердость; E – модуль упругости; Y – упругий возврат; L – размер кристаллитов TiC)

Объект; авторы	Толщина, мкм	H_V , ГПа	E , ГПа	Y , %
Однослойная пленка TiC — α -C	0,5	32	370	40
Однослойная пленка α -C:H	0,5	15	180	н/о
Однослойная пленка TiC	0,5	27	310	н/о
Однослойная алмазная пленка	0,5	65	550	80–90
Однослойная пленка алмаз — α -C:H	0,5	20	270	н/о
Многослойная пленка TiC — α -C; [III.70]	3,2	30	350	н/о
Однослойная пленка TiC — α -C:H (36,6 ат. % Ti)	1,3	43,6	352	~75
Однослойная пленка TiC — α -C:H (41 ат. % Ti); [III.71]	1,4	66,4	510	~80
Однослойная пленка TiC — α -C (35 ат.% Ti)	1,5	27,5	262	н/о
Многослойная пленка TiC — α -C (15 ат. % Ti); [III.72]	1,3	19,1	195,2	н/о
Однослойная пленка α -C (2,5 ат. % Ti)	3,1	15,4	124	70
Однослойная пленка α -C (10 ат. % Ti)	3,2	15,5	138,2	66
Однослойная пленка TiC — α -C (22 ат. % Ti; $L \sim 1$ нм)	3,0	18,2	150,8	70
Однослойная пленка TiC — α -C (29 ат. % Ti; $L \sim 2$ нм)	3,1	21,8	162,8	77
Однослойная пленка TiC (40 ат. % Ti; $L \sim 12$ нм)	2,7	25,6	191,0	76
Однослойная пленка TiC (54 ат. % Ti; $L \sim 35$ нм); [III.73]	2,7	16,4	230,6	52

н/о — не определено.

4. В работе [III.73], кроме изучения показателей механических свойств, исследовались также трибологические характеристики – коэффициент трения и износ покрытий. Попытка связать последние с критериями типа H/E и H^3/E^2 оказалась не очень удачной, особенно в последнем случае: минимальные значения коэффициента трения и износа были обнаружены для пленок с отнюдь не максимальными величинами этих критериев (см. также разд. I.2.3).

Более информативным оказалось изучение деформации одно- и многослойных пленок при наноиндентировании *in situ* в ВРПЭМ [III.72]. Исследование морфологии пленок и вида отпечатков (наличие или отсутствие трещин) обнаружило вязкий характер поведения и наличие пластической деформации. Индентирование многослойных пленок вызывает гомогенную деформацию с последующим зарождением сдвиговых полос. Наличие нанокристаллов TiC в аморфной углеродной матрице эффективно способствует диссипации и отклонению трещин. Все это приводит к проявлению пластичности при сохранении высоких значений твердости и модуля упругости [III.72].

Давно известна важная роль аморфных нанокристаллических структур в технологии современных магнитно-мягких материалов типа FINEMET, NANOPERM и HITPERM (см., например, [III.74, III.75]). Отжиг быстрозакаленных сплавов на основе железа с добавками кремния, бора, меди, циркония, кобальта и ниобия приводит к выделению в аморфных матрицах ферромагнитных нановключений типа α -Fe, FeSi, FeCo и др., что определяет высокий уровень магнитных свойств, но в то же время предъявляет жесткие требования к параметрам наноструктуры.

В последние годы получил распространение еще один метод введения нанокристаллов в аморфные матрицы – ионная имплантация. Главным образом его используют при изготовлении светопрозрачных полупроводников применительно к задачам опто- и наноэлектроники (создание светодиодов, лазеров, энергонезависимой памяти и др.). Большинство работ в данной области связано с формированием нанокристаллов Si и SiC в аморфных слоях SiO₂. Так, двойная имплантация ионов кремния и углерода в слой аморфного кремнезема и дополнительный отжиг при 1000 °C приводит к синтезу люминесцирующих нанокристаллов SiC размером около 5 нм [III.17].

Высокая твердость (около 100 ГПа) и термическая стабильность (вплоть до 1100–1200 °С) характерна для двухфазных композитов на основе нанокристаллов TiN размером 3–4 нм и аморфной матрицы, состоящей из нитрида кремния и дисилицида титана [III.20, III.76]. Используя теорию функционала плотности, авторы [III.77] в первом приближении рассчитали диаграммы сдвиговой прочности для различных поверхностей раздела и систем скольжения в квазибинарной нанокompозитной системе $\text{TiN}-a\text{-Si}_3\text{N}_4$ и пришли к выводу, что высокие значения твердости, наблюдаемые экспериментально, для этих наноматериалов вполне допустимы.

Изложенные сведения о наностеклах и аморфных нанокристаллических композитах свидетельствуют о широких перспективах этих объектов; дальнейшее подробное изучение их физико-механических и других свойств позволит выявить новые области потенциального применения этих материалов.

III.2.2. Нанокристаллические гидриды

Водородсодержащие материалы – еще один класс материалов, на который обращено повышенное внимание в изучении наноструктур. Поведение водорода в наноструктурах, помимо чисто фундаментальных аспектов (фазовые диаграммы и переходы, диффузия и колебательный спектр, структурная локализация и электронное строение), представляет интерес для многих приложений: системы хранения водорода и энергоносители, электрохимические источники тока, сенсоры, катализ и др. (см., например, [III.6, III.78–III.81]). Взаимодействие водородной плазмы с наноматериалами и продуктами их эрозии привлекает все большее внимание специалистов в области термоядерного синтеза [III.82].

Наноструктурный подход применительно к созданию эффективных водородсодержащих материалов интересен с точки зрения активного использования процессов сорбции и десорбции, а также в целях регулирования их физико-химическими свойствами.

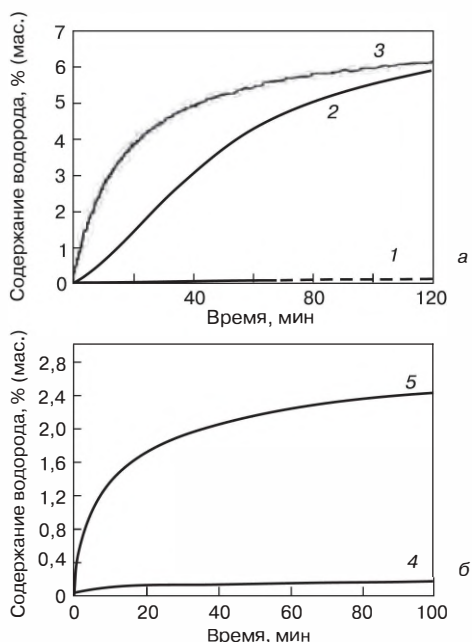
К основным методам синтеза нанокристаллических гидридов (в дальнейшем для краткости – наногидридов) относятся механосинтез, гидрирование наноструктурных пленок и гидрирование объемных наноструктурных материалов. Механосинтез осуществляется высокоэнергетическим размолом в инертных средах либо

в водороде. Основы этого метода были заложены в работах, проведенных в Новосибирске [III.83, III.84] и в Канаде [III.85, III.86]. Принципиальные результаты [III.83], впервые продемонстрировавшие эффективность механосинтеза для получения магниевых сплавов как материалов для водородной энергетики, сейчас практически забыты и мало цитируются в отечественной и тем более в зарубежной литературе. Широкие исследования механосинтеза были предприняты в канадском университете Макгилла и в других организациях [III.80, III.86]. Объектом изучения во многих работах являются сплавы и соединения магния, гидрид которого характеризуется высоким содержанием водорода (7,66 мас. %), однако кинетические характеристики насыщения магния водородом и десорбции водорода из гидрида для практического применения требуют, как выяснилось, существенного улучшения.

Магниевые объекты будут преимущественным предметом и нашего дальнейшего анализа синтеза наногидридов. На рис. III.22 приведены кинетические кривые насыщения водородом различных по размеру порошков Mg и Mg_2Ni [III.86]. Вполне очевидно большое преимущество в показателях насыщения нанокристаллических частиц, полученных высокоэнергетическим размолотом. Особенности успешного реактивного высокоэнергетического размолот порошков Mg в водородной среде, введения каталитических добавок (Pd, Ni, C, Mg_2Ni , Nb_2O_5 , V_2O_5 и др.) и получения нанокомпозитов различного состава (MgH_2 — $LiBH_4$, $CeCl_3$ — $NaAlH_4$ и др.) описаны в книге [III.80].

Из общих соображений можно полагать, что размол приводит к значительному измельчению частиц, уменьшению размеров зерен и увеличению дефектности (дислокаций, ошибок упаковки и т. п.) внутри самих частиц и, естественно, к разрушению трудно проникаемой поверхностной оксидной пленки (хотя она вновь образуется на поверхности измельченных частиц). Попытка дифференцировать вклады этих факторов в параметры десорбции была принята в работах [III.80], в которых было обращено внимание и на то, что при размолот стандартных порошков MgH_2 наблюдается прогрессирующее образование высокотемпературной модификации фазы γ - MgH_2 , отличающейся высоким давлением диссоциации. Было отмечено также, что корреляция между параметрами десорбции и размером частиц имеет место только для интервала раз-

Рис. III.22. Кинетика насыщения водородом порошков Mg (*а*, 300 °С) и Mg₂Ni (*б*, 200 °С). Радиус частиц: 500 нм (1); 25 нм (2); 15 нм (3); 4 – крупнозернистый порошок; 5 – нанопорошок [III.86]



меров от 400 до 36000 нм и практически не наблюдается для нанокристаллитов в интервале 6–6,7 нм. Авторы [III.80] полагают, что основное влияние на характеристики сорбции–десорбции водорода магниевыми порошками оказывает присутствие γ -фазы, а размерный фактор играет второстепенную роль.

Подробнее влияние размерных эффектов было прослежено на примере изучения сорбционных свойств магниевых нанопроволок, полученных методом испарения–конденсации в атмосфере аргона (при температурах 1203 К и 503 К соответственно) [III.87]. За счет изменения скорости инертного газа удалось синтезировать проволоки диаметром 30–50 нм (партия 1), 80–100 нм (партия 2) и 150–170 нм (партия 3), результаты исследования абсорбции и десорбции водорода для которых при температурах 373–573 К показаны на рис. III.23. Из этих данных видно, что диаметр оказывает значительное влияние на кинетику поглощения и выделения, причем, с изменением температуры это влияние различно, что особенно заметно по взаимному расположению кинетических кривых при 573 К.

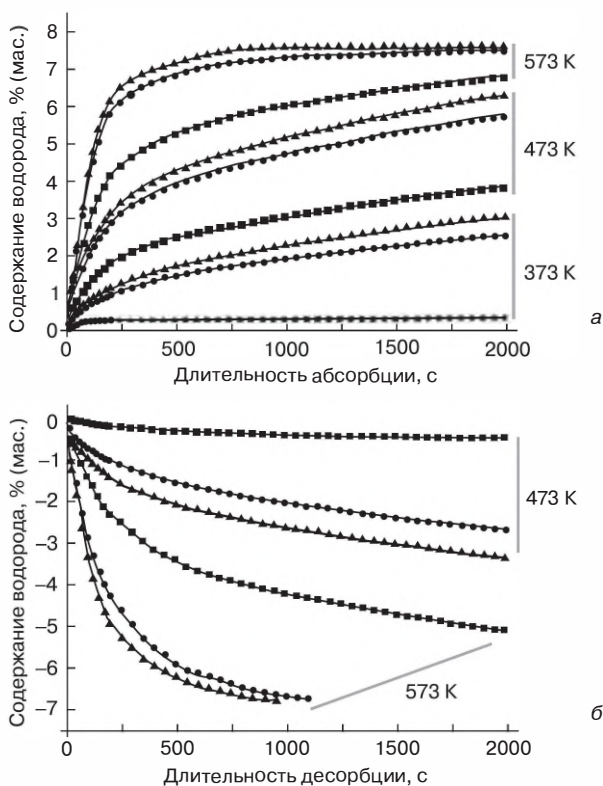


Рис. III.23. Кинетика поглощения (а) и выделения (б) водорода из магневых нанопроволок различного диаметра:

▲ – 30–50 нм (1); ● – 80–100 нм (2); ■ – 150–170 нм (3) [III.87]

Обработка результатов показала, что энергии активации гидрирования–дегидрирования для партий 1, 2 и 3 составляли, соответственно, 33,5/38,8, 38,7/46,5 и 70,3/81,1 кДж/моль H_2 , что значительно меньше соответствующих значений для размолотых порошков MgH_2 (120–142 кДж/моль H_2). Было отмечено также, что нанопроволоки партии 1 разрушаются после 10 циклов гидрирования–дегидрирования, хотя их состав не менялся и после 50 циклов. Для гидридных образцов было выявлено наличие только традиционной тетраэдрической модификации $\beta\text{-MgH}_2$, но к сожалению, размер нанокристаллитов в нанопроволоках в работе [III.87] не сообщался.

В последнее время появился ряд работ по изучению магнелиевых наночастиц размером менее 5–10 нм [III.88–III.91]. В исследованиях наноразмерного композита $\text{MgH}_2\text{—}0,5\text{TiH}_2$ использовался высокоэнергетический размол исходных гидридов в водороде под давлением 13,8 МПа (длительность 4 ч; соотношение шары/смесь составляло 35 : 1) [III.88, III.89]. По данным РФА, размер частиц составлял около 5 нм, а методы ПЭМ и СЭМ выявили интервал размеров 5–10 нм.

Частицы магния размером 5 нм, стабилизированные бромидом тетрабутиламония, были получены методом электрохимического синтеза [III.90]. Гидрирование этих частиц осуществлялось при 60 °С водородом под давлением 2 МПа. Коллоидный синтез был использован для получения наночастиц размером $2,8 \pm 0,2$ нм, которые затем насыщались водородом под давлением 3,3 МПа при 118 °С; размер гидридных частиц, по данным РФА, был равен 5 нм [III.91]. Фазовый состав частиц после гидрирования в работах [III.88–III.91] был представлен $\beta\text{-MgH}_2$ (в композитах [III.88, III.89] также фазой TiH_2); содержание водорода составляло ~6,3 мас. % [III.88, III.89] и ~7,6 мас. % [III.90, III.91]. Эти результаты и предыдущие данные [III.86, III.87] можно обобщить следующим образом:

1. Положительное влияние высокоэнергетического размола и уменьшения размера наночастиц Mg и MgH_2 на параметры поглощения и выделения водорода совершенно очевидно и подтверждается во многих работах.
2. Небольшие добавки наночастиц TiH_2 способствуют повышению скорости абсорбции и десорбции, а также снижению начальной температуры выделения водорода (примерно на 100 °С, т. е. с 280 до 180 °С). Кроме того, важно, что эти добавки, помимо каталитического влияния, делают нанокompозит весьма устойчивым при многократном термодублировании (состав образцов практически не меняется после 80 циклов гидрирования–дегидрирования, что существенно превышает характеристики нано- и микрочастиц нелегированного MgH_2). Данный эффект связывают с их блокирующим влиянием на рост нанозерен в матрице MgH_2 .
3. Возможность выделения водорода из наночастиц MgH_2 при 85 °С весьма показательна – это наиболее низкие характе-

ристики десорбции, обнаруженные для наночастиц размером ~ 5 нм [III.90]. При этом отмечается, что процесс выделения водорода определяется стадией зарождения и роста зародышей α -фазы (твёрдого раствора водорода в магнии) на границе MgH_2/Mg , а диффузионная кинетика играет подчиненную роль.

4. По данным [III.91], температура начала выделения водорода из наночастиц MgH_2 примерно аналогичного размера (~ 5 нм) снижается, по сравнению с обычным гидридом магния, примерно на $160\text{--}250^\circ\text{C}$, но в целом эти результаты уступают данным [III.90]. Четко проанализировать причину различия результатов [III.90, III.91] довольно трудно, поскольку многие особенности условий синтеза в этих опытах (например, строение поверхностей раздела, содержание примесей и их сегрегаций, наличие остаточных напряжений и т. д.) не сообщаются.

Исследования пленок получают все большее распространение в наноструктурном материаловедении, поскольку эти объекты позволяют во многих случаях исключить влияние некоторых факторов и последовательнее изучить роль размерных эффектов [III.6]. Анализ структуры и свойств гидридных пленок на основе металлов представлен в обзорах [III.6, III.92].

В работе [III.93] исследовалась десорбция водорода из тонких нанокристаллических пленок MgH_2 , которые для предотвращения окисления были покрыты тонкой ($\delta \sim 10$ нм) пленкой палладия, хорошо проницаемой для водорода. Результаты этого исследования, в котором изучались пленки толщиной 380 ± 20 нм (размер нанокристаллитов $\sim 80 \pm 20$ нм) и 135 ± 15 нм (размер нанокристаллитов $\sim 30 \pm 10$ нм), показали, что если полная десорбция водорода из тонких пленок при комнатной температуре осуществляется на воздухе примерно за 2000 мин, то толстые пленки за это время теряют только около 40% исходного содержания водорода. Оценка величины коэффициента диффузии водорода в α -Mg при комнатной температуре составляет $\sim 2 \cdot 10^{-12}$ $\text{см}^2/\text{с}$, что гораздо ниже имеющихся литературных данных. Поэтому был сделан вывод: процессом, определяющим десорбцию водорода из пленок MgH_2 , является зарождение и рост зародышей на поверхности раздела MgH_2/Mg , и это совпадает с отмеченными ранее выводами

[III.90]. При анализе термодесорбционных спектров величины энергии активации десорбции и температуры пиков оказались для толстых и тонких пленок практически идентичными (соответственно 135 ± 20 кДж/моль H_2 и ~ 148 °C) и, следовательно, не зависящими в изученных пределах ни от толщины пленок, ни от размера нанокристаллитов.

Накапливается информация о гидрировании объемных наноматериалов, полученных методами ИПД. Как известно, ИПД в вариантах КВД, РКУП, экструдирования, пакетной прокатки и др., способствует измельчению микроструктуры и накоплению деформационных дефектов (см., например, [III.1]). В работе [III.94] было отмечено, что РКУП магниевого сплава ZK60 (~ 5 мас. % Zn и $\sim 0,7$ мас. % Zr) в комбинации с высокоэнергетическим размолом приводит к измельчению размера зерен до 20–30 нм, что сопровождается поглощением водорода при 300 °C до 6,2 мас. %, повышает давление диссоциации в двухфазной области и улучшает кинетику десорбции водорода при 300 °C, приводя к исчезновению гистерезиса в цикле гидрирование–дегидрирование. Дополнительные сведения о РКУП этого сплава были получены в работе [III.95], в которой была выявлена положительная роль добавки 1% Cr и обнаружена стабильность характеристик после 1000 циклов сорбции–десорбции.

Ускорение абсорбции водорода при 300–350 °C эвтектическими сплавами Mg—Ni и Mg—Mm*—Ni после РКУП отмечено в работах [III.96, III.97]. Исследование пакетной прокатки для получения многослойных образцов (ламинатов) на примере слоев Mg/Ni и Mg/Cu показало перспективность этого метода для улучшения сорбционных свойств (см., например, [III.6, III.98, III.99]). Важным преимуществом многослойных гидридных нанокомпози́тов может быть и возможность сохранения макроскопической формы.

Значительное уменьшение размера зерен (вплоть до нескольких нанометров) продемонстрировано в случае палладия и его гидрида при использовании методов КВД и повторяющихся операций экструдирования–сжатия [III.100, III.101].

* Mm — мишметалл, содержащий Ce, La и некоторые другие редкоземельные металлы.

Наиболее полно метод КВД изучен для крупнокристаллического Mg, а также порошков MgH_2 и $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ Fe}$ в работе [III.102]. Показано, что даже многократные циклы КВД при давлении 5 ГПа не приводят к измельчению крупнокристаллических зерен до размеров менее 2 мкм. Только использование гидридных порошков, предварительно обработанных в условиях высокоэнергетического размола, после их прессования дает возможность получения небольших дисковых образцов (диаметр 7 мм, высота 0,3 мм) с размером кристаллитов 10–20 нм; отмечено и наличие текстуры (101). При этом, по данным РФА, как и при размоле (см. [III.80]), фиксируется образование $\gamma\text{-MgH}_2$ с тем же размером кристаллитов. Аналогично поведение порошковых смесей $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ Fe}$, но для них, по данным СЭМ, отмечено наличие трещин в спрессованных дисках. Исследование кинетики сорбции и десорбции водорода выявило значительное улучшение этих характеристик при 300–350 °С. Сообщается также, что операцииковки и прокатки стандартных порошков MgH_2 при комнатной температуре приводят к получению образцов с размером кристаллитов 26 и 10 нм соответственно [III.103]. Эффективность холодной прокатки промышленных порошков MgH_2 (чистота 96%, размер частиц менее 40 мкм) была продемонстрирована в работе [III.104]. Кинетические параметры сорбции и десорбции при 350 °С (давление водорода, соответственно, 2 и 0,06 МПа) оказались вполне приемлемыми и сравнимыми с таковыми для порошков MgH_2 , полученных высокоэнергетическим размолотом в инертной атмосфере.

Изложенная выше информация о синтезе гидридных наночастиц и использовании методов ИПД свидетельствует о перспективности наноструктурного подхода для улучшения характеристик сорбции–десорбции магния и его сплавов. Методы ИПД по уровню влияния на эти характеристики уступают возможностям наноструктурирования частиц, но технологически легче осуществимы. Несмотря на интересную информацию, полученную в опытах с нанопроволоками и пленками [III.87, III.93], совокупность этих результатов не позволяет пока детально описать влияние различных факторов в размерных эффектах для широкого интервала размеров (примерно от 100 нм до 1–2 нм) применительно к сорбционным свойствам металлов и их гидридов. Таким образом,

выяснение оптимальных методов реализации описанных технологических приемов, в том числе и механизма влияния индуцируемых дефектов на сорбционные свойства наногидридов, еще ожидает своей реализации.

Следует иметь в виду, что поиск новых объектов для аккумуляции водорода сейчас ведется широким фронтом, и в орбиту внимания исследователей кроме традиционных «металлических» гидридов включены и такие объекты, как гидрид алюминия, углеродные наноструктуры (нанотрубки, нановолокна, фуллерены, фуллериты, графитовая пена, графены), аланаты, боргидриды, металлоорганические каркасные фазы, нанотрубки, декорированные водородными адсорбентами и т. д. (см., например, [III.78, III.81, III.105–III.107]). Разработки в области водородосодержащих наноматериалов требуют не только углубления фундаментального уровня для лучшего понимания многих особенностей (роли размерных эффектов и поверхностей раздела) и создания оптимизированных технологических режимов, но и учета достижений в исследовании материалов-«конкурентов».

III.2.3. Вызовы

В предыдущих разделах неоднократно обращалось внимание на многие слабо изученные вопросы наноматериаловедения и необходимость дальнейших исследований. Тем не менее, кажется целесообразным изложить некоторые дополнительные проблемы более подробно.

Наноструктурный алмаз. Известны замечательные свойства монокристаллического алмаза: самые высокие характеристики твердости, упругости ($H \sim 100$ ГПа, $E \sim 1150$ ГПа) и теплопроводности, низкий коэффициент трения и др. [III.108]. В разд. I.2.1 на рис. I.15, *a* была продемонстрирована резкая зависимость твердости от размера зерна агрегированного нитрида бора (композита из вюрцитной и кубической модификаций BN). При $L = 14 \pm 2$ нм значение твердости достигало максимума 80 ± 5 ГПа, т. е. было на уровне твердости монокристаллического алмаза [III.109]. Дальнейшее уменьшение размера зерна приводило к спаду твердости, вплоть до 25 ГПа. Природу этого немонотонного изменения предстоит еще уточнить, но восходящая ветвь этой зависимости наводит на вопрос: как аналогичная зависимость будет вы-

глядеть в случае алмаза и могут ли наноструктурные алмазные образцы быть тверже монокристаллического алмаза?

Наиболее подробно размерные эффекты применительно к алмазу изучены пока только на пленках, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы (в английской транскрипции – CVD). В табл. III.5, по данным обзора [III.110], обобщившего результаты многих исследований вплоть до 2008 г., представлены эти характеристики.

Таблица III.5.

Свойства алмазных пленок [III.110]

Характеристика	Ультрананокристаллический алмаз	Нанокристаллический алмаз
Размер зерна, нм	2–5	5–100
Температура осаждения, °С	400–800	450–950
Состав исходных газов	Ar—CH ₄	H ₂ (N ₂)—CH ₄
Шероховатость поверхности, нм	5–10	5–25
Содержание sp^2 , %	2–5	<0,1
Плотность, кг/м ³	3,300	3,510
Остаточные напряжения, МПа	100	От –100 до +300
Твердость, ГПа	98	–
Модуль Юнга, ГПа	980	1120
Коэффициент трения	0,02–0,05	0,02–0,05
Вязкость разрушения, МПа · м ^{0,5}	4,7–7,2	–
Теплопроводность, Вт/(м · К)	12	1370

В добавление к информации табл. III.5 в работе [III.111] сообщается, что лучшие данные по твердости нанокристаллических пленок с величиной зерна 50–100 нм находятся на уровне 80 ГПа. Таким образом, по характеристикам твердости и модуля упругости алмазные пленки уступают или, во всяком случае, не превосходят свойства монокристаллического алмаза. Это связывают с наличием в структуре алмазных пленок за счет насыщения водородом некоторой доли графитизированной фазы (с электронной конфигурацией sp^2), что фиксируется обычно из анализа ра-

Таблица III.6.

**Характеристика пленок, свойства которых
показаны на рис. III.24 [III.111]**

Партия образцов	Средний размер зерна, нм	Средняя шероховатость, нм	Содержание sp^2 , %	Содержание водорода, %
I	60	41 ± 7	6–7	1,5
II	16 ± 14	$20,2 \pm 2,2$	5	3,2
III	11 ± 10	$16,4 \pm 1,3$	5–6	4,0
IV	9 ± 8	$18,4 \pm 2,5$	3–4	4,3

мановских спектров рассеяния (спектров комбинационного рассеяния света) и другими методами. Для чистого алмаза характерна электронная конфигурация sp^3 . Наличие на межзеренных границах примесей графита ослабляет стопорные свойства границ и снижает значение твердости.

Информация о свойствах алмазных пленок непрерывно обновляется. Рассмотрим некоторые последние данные. Влияние размера зерен на свойства алмазных пленок толщиной ~ 6 мкм, осажденных методом CVD, иллюстрируют рис. III.24 и табл. III.6, из которых видно, что по твердости и модулю упругости эти пленки уступают алмазным монокристаллам. Обращает на себя внимание и отличный от данных табл. III.5 харак-

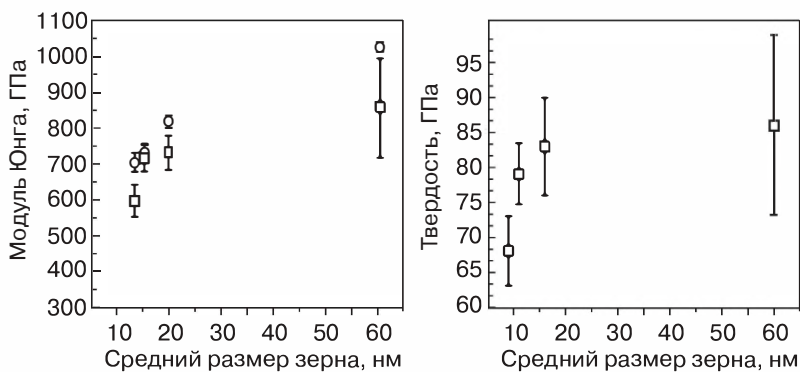


Рис. III.24. Влияние размера зерна на модуль Юнга и твердость алмазных пленок (○ – акустические измерения; □ – наноиндентирование) [III.111]

тер зависимостей состава и свойств пленок. Такое отличие можно обосновать неодинаковой толщиной пленок, возможным влиянием подложек осаждения, условиями измерения твердости (см. разд. I.2.3), различием в содержании водорода и модификации sp^2 и т. д. Нельзя не заметить и большой разброс результатов измерений на рис. III.24.

Осаждение алмазных пленок на кремнии с использованием пульсирующего лазера и мишеней из фуллеренов C_{60} характеризовалось следующими показателями толщины (h), шероховатости (R_{rms}), содержания фазы с конфигурацией sp^3 и твердости (H) в зависимости от температуры осаждения [III.112]:

$T_{\text{осажд}}, ^\circ\text{C}$	h , мкм	R_{rms} , нм	sp^3 , %	H , ГПа
30	$0,6 \pm 0,1$	9–14	46	80 ± 15
300	$0,5 \pm 0,1$	25	38	35 ± 6
500	$0,5 \pm 0,1$	20–50	31	29 ± 6

Температура осаждения оказывает влияние и на остаточные напряжения в пленках, что подробно исследовалось в работе [III.113] и показано на рис. III.25.

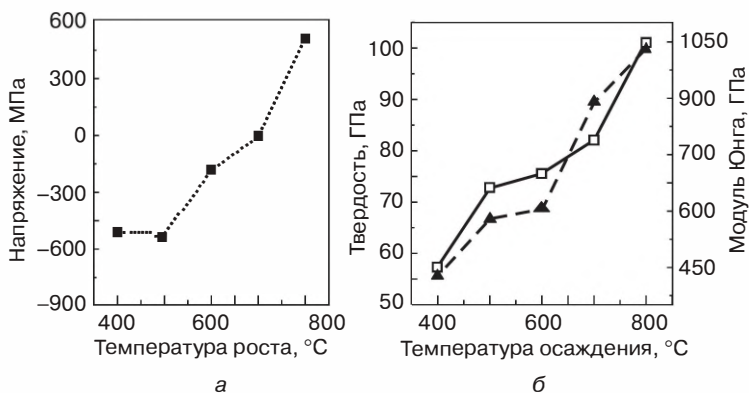


Рис. III.25. Влияние температуры роста и осаждения на остаточные напряжения (а); твердость (□) и модуль Юнга (▲) (б) алмазных пленок, осажденных на кремнии в высокочастотной аргонной плазме с добавками 1% CH_4 и 5% H_2 [III.113]

Вполне очевидно, что результаты табл. III.5 и III.6, а также рис. III.24 и III.25 не вполне совпадают друг с другом (а иногда даже противоречат друг другу – например, по влиянию величины зерна и температуры осаждения на твердость и модуль упругости), но в целом можно констатировать, что оптимальные условия синтеза алмазных пленок (а также получения компактов при высоких давлениях и высоких температурах), превосходящих по свойствам монокристаллические алмазы, пока не разработаны.

Имея в виду ниспадающий характер зависимости $H_V = f(L)$ в области малых зерен для нитрида бора (рис. I.15 *a*), имеет смысл выяснить, могут ли сверхтвердые материалы типа алмаза и плотных модификаций BN переходить в сверхпластичное состояние и подвергаться обработке давлением. Вполне очевидно, что успех диаметрально противоположных разработок (получение сверхтвердых материалов с характеристиками «супертвердости» и сверхпластичности) во многом зависит от понимания природы границ зерен в этих объектах и знания закономерностей их модификации. Выяснение этого вопроса находится не только в чисто фундаментальной сфере, но и имеет большое практическое значение. По данным [III.112], западноевропейский рынок сбыта алмазных пленок в 2006 г. оценивался примерно в 30 миллионов евро, имея в виду их применение в качестве высокоизносостойких покрытий с малым коэффициентом трения для режущих инструментов и узлов трения, а также перспективы в биомедицинской технике (например, покрытия для скальпелей, предназначенных для удаления катаракты) и в электронике.

Следует отметить, что поиски материалов с более высокими, по сравнению с алмазом, характеристиками ведутся широко не только с использованием наноструктурного подхода для однофазных нанообъектов. Развиваются работы по синтезу новых сверхтвердых фаз в условиях высоких давлений и высоких температур [III.114, III.115], уточняются теоретические оценки упругих характеристик [III.116, III.117], исследуются физико-механические свойства многослойных нанокомпозитов [III.118] и др. Уместно подчеркнуть необходимость разработки эффективной методики для измерения твердости материалов, более твердых чем алмаз, из которого, как известно, изготавливаются все инденторы для измерения твердости.

Структурное многообразие и иерархия. Выше, в гл. I и II, уже обращалось внимание на широкое разнообразие структур в нанообъектах (см. табл. I.1 и рис. I.18) и подчеркивалось, что обсуждение роли размерных эффектов проводится лишь на примере простейших типов (равноосных и пластинчатых – см. рис. I.3, I.17 и I.20). Было отмечено также, что в дополнение к 12 типам наноструктур, предложенных Гляйтером (см. табл. I.1) [III.41], рассматривается наноструктурная классификация с учетом элементарных размерных блоков, учитывающих фуллерены, нанотрубки, нанопластины и их комбинации, в результате чего количество типов увеличилось до 36 (рис. III.26) [III.119, III.120]. В этой классификации верхней предельной границей наномира принимается размер 500 нм и в качестве основных строительных блоков рассматриваются 0D (нульмерные структуры), 1D (одномерные структуры), 2D (двумерные структуры) элементы, а также 3D-матрица, в которой могут быть размещены 0D, 1D и 2D элементарные строительные блоки. Анализ показал, что из максимального количества возможных размещений можно полагать наличие 3 нульмерных структурных класса (№ 1, 4 и 5 – см. рис. III.26), 9 одномерных классов (например, № 2, 6–10), 19 двумерных классов (например, № 3, 11–20) и бесчисленное множество тройных, четвертных и т. д. классов (например, № 21–36). Авторы [III.119, III.120] ограничились рассмотрением 5 основных классов тройных структур и в результате получили классификацию, включающую 36 классов. Для их идентификации было введено обозначение

$$kDlmn,$$

где k – размерность наноструктуры, l, m, n – размерности строительных единиц; причем $k \geq l, m, n$; $k, l, m, n = 0, 1, 2, 3$. Показано, что классификация Гляйтера (см. табл. I.1), являясь частным случаем более общей схемы, изображенной на рис. III.26, может выглядеть следующим образом:













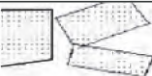

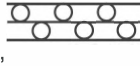




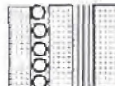
3D2	3D22	3D22	3D322
3D10	3D100	3D102	3D311
2D0	3D00	3D200	3D300

В работах [III.119, III.120] в общем виде проанализированы топологические особенности предложенной классификации: изотропность, структурная неоднородность, химическая неоднородность, связанность, состояние межкристаллитных границ, сплошность. Классификация может быть полезной для прогноза синтеза новых микро- и нанокомпозитов, а также для анализа возможной роли размерных и резонансных эффектов. Подчеркивается, что описанная классификация, тем не менее, не является исчерпывающей и полной, нуждаясь в учете других признаков, относящихся, например, к специфике металлов, полупроводников, полимеров, биологических объектов и т. д.

Морфологическое разнообразие в наноразмерном мире неорганических веществ обсуждается в обзорах [III.121, III.122]. Ситуация с многообразием структур в наноматериалах других типов тоже довольно сложная [III.123–III.126] – это и полимерные нанокомпозиты, и гибридные нанообъекты на основе неограниченных и органических (биологических) компонентов, и широкий спектр нанопористых структур с разнообразным поверхностным декорированием, не говоря уже о природных биологических и биомиметических (т. е. подражающих природным аналогам) наноматериалах.

Наиболее сложные структуры, отвечающие нескольким требованиям, характерны, прежде всего, для природных биоматериалов, для которых еще в прошлом веке было введено понятие иерархии структур, относящихся к разным диапазонам размеров (см., например, [III.123–III.125]). На рис. III.27 показано упрощенное строение костного остова, который состоит из первичных коллагеновых волокон в виде тройных спиралей диаметром 1,5 нм, скрепленных гидроксиапатитными нанометровыми прокладками (диаметр 70–100 нм, толщина ~1 нм), расположенными на расстоянии 300 нм, и остеонов (костных структурных блоков) диаметром 100–500 мкм [III.125]. В костном композите объемное соотношение между органическими (коллагены – белковые соединения) и неорганическими (гидроксиапатит – фосфат кальция) компонентами, которые имеют разномасштабную структуру, составляет 60 : 40.

Примерно аналогичная иерархия стабильных структур, обнаруживающих сочетание высоких физико-химических, механических

№1. 0D  Молекулы, кластеры, фуллерены, меткарбы, шварцоны, частицы, порошки, зерна, домены, чешуйки, кольца, тороиды		№2. 1D  Нанотрубки, волокна, нити, спирали, проволоки, усы, ленты, ремни, пружины, рупоры, прутки, колонны, иглы, столбы		№3. 2D  Слои
0D-наноструктуры:		№4. 0D0  Скопления частиц	№5. 0D00 Скопления разных частиц, ионы, дендримеры «корпус-оболочка» 	
1D-наноструктуры:		№6. 1D0  Молекулярные цепи, полимеры		
№7. 1D00  Гетерополимеры	№8. 1D1  Жгуты, связки канаты, кораллы	№9. 1D11  Гетероцепи, гетерокабели, пилы, гетерожгуты, соединения, гребешки		№10. 1D10  Бусы, стручки, фуллерено-волокна
2D-наноструктуры:		№11. 2D0  Пленки фуллеренов	№12. 2D1  Наносолама, ФК, пленки волокон	
№13. 2D2  Слоистые пленки, черепица, мозаика	№14. 2D00  Гетеропленки фуллерено-порошков	№15. 2D10  Пленки стручков, фуллерено-волокон		№16. 2D11  Пленки нанотрубок и волокон, ФК-волноводы
№17. 2D20  Фуллерено-пластинчатые пленки	№18. 2D21  Мосты, пленки волоконно-слоистые	№19. 2D22  Гетеро-слои МОП-структуры		№20. 2D210  Пленки фуллерено-волоконно-слоистые

3D-наноструктуры:

<p>№21. 3D0 Фуллериты, клатраты, каркасы порошков, туманы</p> 	<p>№22. 3D1 Каркасы волокон, нанотрубок</p> 	<p>№23. 3D2 Слоистые каркасы, дома, пены, соты</p> 	<p>№24. 3D00 Композиты гетерочастиц золи, коллоиды, смоги</p> 
<p>№25. 3D10 Интеркалянты, каркасы фуллерено- волоконные</p> 	<p>№26. 3D11 Каркасы нанотрубо- волоконные</p> 	<p>№27. 3D20 Каркасы слоев, фуллеренов, порошков</p> 	<p>№28. 3D21 Каркасы слоисто- волоконные</p> 
<p>№29. 3D22 Гетерослои</p> 	<p>№30. 3D30 Частицы, поры, фуллерены в матрице, опалы, дисперсии</p> 	<p>№31. D31 Волоконные композиты, мембраны, ФК волноводы</p> 	<p>№32. 3D32 Пары трения, контакты, границы, интерфейсы, резонаторы</p> 
<p>№33. 3D210 Композиты фуллерено- волоконно- слоистые</p> 	<p>№34. 3D310 Фуллерено- волоконные композиты, мембраны + примеси</p> 	<p>№35. 3D320 Композиты фуллерено- слоистые</p> 	<p>№36. 3D321 Композиты волоконно- слоистые, VCSEL</p> 

Рис. III.26. Классификация наноструктур на основе блоков 0D, 1D, 2D и 3D [III.119, III.120]

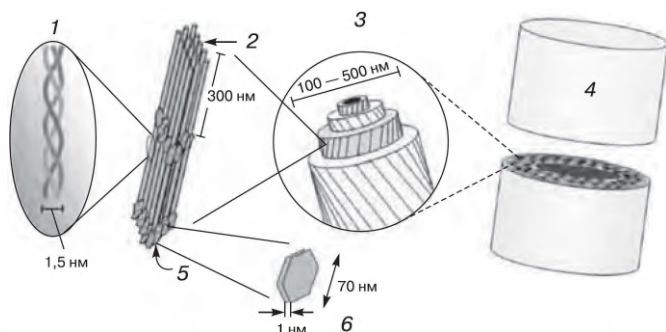


Рис. III.27. Строение кости: 1, 2 – спирали коллагеновых волокон; 3 – остеоновый блок; 4 – кость; 5 – кристаллы гидроксиапатита; 6 – микрофибрилла [III.125]

и биологических свойств, наблюдается во многих других природных материалах – сухожилиях, хрящах, зубной эмали, панцырях насекомых и млекопитающих, дереве, паутине, шелке и т. д. [III.123–III.125].

Представляется важным анализ структурной иерархии для полимерных наноматериалов; закономерности регулирования их наноструктуры лишь начинают разрабатываться (см., например, [III.127–III.130]). Как видно из рис. III.28, даже в пределах одного иерархического интервала выявление роли размерных эффектов

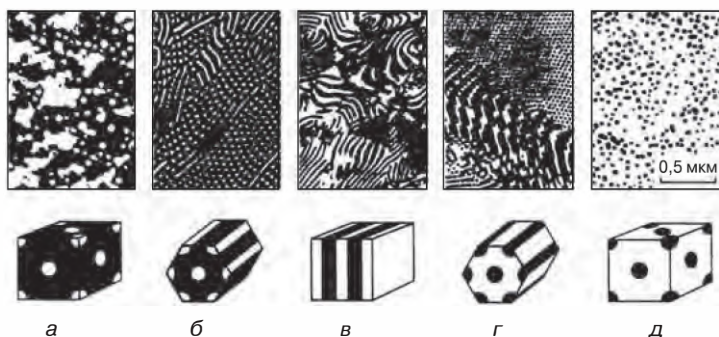


Рис. III.28. ПЭМ-изображения сополимеров, состоящих из блоков полистирола и полибутадиена, при содержании полистирола менее 15% (а), 25–35% (б), 35–65% (в), 65–85% (г) и более 85% (д). Ниже показана схема распределения компонентов в пространственной решетке [III.41]

довольно затруднительно, не говоря уже об оптимизации всей наноструктуры.

Столь же непростая ситуация наблюдается с описанием и прогнозированием наноструктуры и в случае объектов, синтезируемых методами самосборки и самоорганизации (т. е. процессов самопроизвольного образования упорядоченных надмолекулярных структур за счет различных сил взаимодействия [III.121, III.130, III.131]). Модели биомимикрии и биоминерализации считаются весьма полезными и необходимыми при создании новых материалов со свойствами, не уступающими их природным аналогам [III.131]. Применительно к полимерным наноматериалам, схемы наноструктур, получаемых самосборкой, представлены в монографии [III.132]. Неясно, однако, насколько получаемые при самосборке и самоорганизации наноструктуры оптимальны в плане их свойств и стабильности.

В работе [III.123] отмечается, что в ряде случаев механические свойства иерархических структур могут быть объяснены на основе механики многофазных систем, но для сложной иерархической картины часто трудно выявить, какая из структур ответственна за те или иные характеристики и особенно важна для биомиметической имитации. В связи с этим представляется важной разработка методов стереологического анализа наноструктур с учетом их разнообразия и иерархии. Это непростая задача, поскольку даже для обычных поликристаллических материалов стереологические методы пока используются в ограниченном масштабе [III.133].

Практически все изложенные выше вызывающие возможности (и многие из нерешенных вопросов, отмеченных в гл. I, II) тесно связаны с проблемой поверхностей раздела в наноматериалах. В то же время, применительно и к обычным крупно- и мелкокристаллическим материалам [III.134, III.135] природа границ зерен содержит еще немало «темных пятен». Избыточная зернограницная энергия собственно межкристаллитных и межфазных границ в наноструктурах, а также энергетические характеристики тройных и четвертных стыков, закономерности диффузионной подвижности в этих объектах и их способность сегрегировать примеси, проводимость, стопорные особенности и взаимодействие с дефектами, подвижность и стабильность —

все это нуждается в тщательном экспериментальном изучении и теоретическом описании и будет способствовать углублению представлений в общем фундаментальном материаловедении. От того, насколько развиты будут методы сознательного управления поверхностями раздела в наноструктурах, во многом зависят и практические успехи в создании наноматериалов со стабильным высоким уровнем эксплуатационных характеристик и, соответственно, в широком продвижении методов нанотехнологии.

Термодинамика, диффузия, диффузионно-контролируемые и родственные процессы. Это большой блок проблем, которые в той или иной степени излагались ранее. От уровня понимания особенностей этих явлений на наноуровне зависят как осознанные подходы к оптимизированным технологическим процессам, так и возможности прогнозирования и создания устойчивых в эксплуатации наноматериалов.

В последнее время рассмотрению термодинамики наноструктур посвящен ряд монографий и обзоров (см., например, [III.136–III.144]), в которых приведены различные подходы к описанию термодинамических свойств нанообъектов. Подробный анализ этих подходов выходит за рамки нашего изложения и далее будут подчеркнуты лишь наиболее важные направления необходимых исследований.

Ранее, в гл. I, отмечалось, что по теоретическим данным многих исследователей уменьшение величины поверхностной энергии наночастиц должно происходить при размере менее ~ 10 нм. По всей вероятности, можно полагать, что при характерных размерах более ~ 10 нм основные положения и формулы классической термодинамики и термодинамики необратимых процессов вполне применимы для описания и нанообъектов. Несомненно, что это утверждение требует разностороннего экспериментального подтверждения изучением в широком температурном интервале интегральных и парциальных термодинамических свойств, избыточных термодинамических функций, фазовых равновесий и превращений с сопоставлением опытных данных с расчетными результатами. К настоящему времени экспериментальная информация такого рода, за исключением некоторых сведений, приведенных в гл. I (температура плавления наночас-

тиц, давление диссоциации нанокристаллических гидридов и др.), практически отсутствует.

Механохимические эффекты испарения (растворения) малых наночастиц с учетом роли кривизны проанализированы в монографии [III.138]. Ограничения классической термодинамики и сложности, которые возникают при переходе к нанообъектам с малым числом атомов, включая потерю концепций фазовых состояний и фазовых переходов, подробно обсуждаются в монографии [III.140]. Отмечено, что наиболее сложным является вопрос о том, до каких размеров остаются справедливыми и разумными основные понятия и принципы классической термодинамики, не говоря уже о трудностях экспериментальных исследований на наноуровне.

Однако выше шла речь лишь об изолированных малых наночастицах, а ситуация, относящаяся к консолидированным наноматериалам, практически не затрагивалась. На рис. III.29 показано распределение зерен по размерам в пленках Ti(B,N) до и после наложения дополнительного внешнего магнитного поля, в результате чего средний размер зерна снизился более чем в полтора раза (от $2,9 \pm 1,5$ до $1,8 \pm 0,3$ нм) и существенно уменьшилось стандартное отклонение (т. е. кривая распределения по размерам сузилась) [III.145].

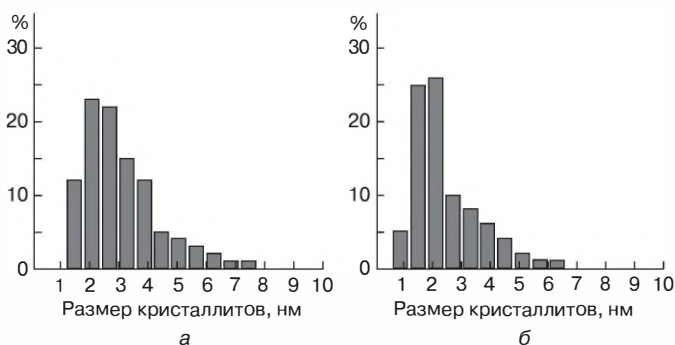


Рис. III.29. Распределение зерен по размерам в боридонитридных пленках (по данным темнопольных изображений ПЭМ): *а* – магнетронное напыление без дополнительного магнитного поля; *б* – то же с наложением дополнительного магнитного поля (индукция 0,04 Т) [III.145]

Эти данные демонстрируют возможность получения консолидированных наноматериалов в виде пленок с весьма малой величиной зерна, что отмечено и в других работах (см., например, [III.146, III.147]). Такие объекты являются, по существу, кластерноконсолидированными, поскольку, например, в нанокристаллите боридонитрида титана (структура типа NaCl с периодом решетки $\sim 0,42$ нм) размером 2 нм содержится всего лишь около 125 (5^3) элементарных ячеек [III.148]. Эти пленочные объекты доступны и удобны для термодинамических и других исследований в низкой области наноинтервала и ожидают своего применения для углубления наших представлений о природе наноматериалов.

Изучение диффузии и диффузионно-контролируемых, а также родственных процессов (ползучести, сверхпластичности, рекристаллизации, спекания и др.) пока находится на стадии накопления разнообразных экспериментальных данных. Здесь важно оперировать с надежными и хорошо аттестованными объектами исследований, детально отслеживая возможные изменения наноструктуры в процессе термических и других воздействий, чему не всегда уделяется достаточное внимание.

Ситуация в области спекания нанопорошков (одном из наиболее сложных диффузионно-контролируемых процессов) проанализирована в обзоре [III.149]. Современные возможности нанотехнологических исследований (ВРПЭМ, ВРСЭМ, методы МД и др.) при изучении, например, поведения дислокаций и других дефектов используются пока в ограниченном объеме. Проявление пластической деформации в процессах уплотнения при обычном спекании простых наноразмерных объектов, не говоря уже о плазменно-активированном и лазерном вариантах спекания сложных наноконкомпозитов, нуждается в широком изучении.

В заключение следует подчеркнуть, что в наноструктурном материаловедении трактовка экспериментальных результатов и построение теоретических моделей должны учитывать многообразное влияние конкурирующих факторов, роль которых, как отмечалось ранее, в наноразмерном интервале весьма существенна. Особенно это важно для наноматериалов, откликающихся на различные внешние воздействия и обладающих эффектом перекрестного взаимодействия. Так, в мультиферроиках

(типа $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$), могут сочетаться два типа упорядочений (магнитное и сегнетоэлектрическое) и, помимо характерных отдельных свойств магнетиков и сегнетоэлектриков, могут появляться новые эффекты, связанные с взаимодействием магнитной и электрической подсистем (магнитоэлектрический и магнитодиэлектрический эффекты) (см., например, [III.150]). Роль наноструктуры в проявлении этих свойств может быть неодинаковой и должна быть детально изучена.

Литература к главе III

- III.1. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства. – М.: Академкнига, 2007.
- III.2. *Валиев Р.З., Семенова И.П., Латыш В.В. и др.* Наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – Т. 3. – № 9–10. – С. 106–115.
- III.3. *Колобов Ю.Р.* Технология формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантов с биоактивными покрытиями // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4. – № 9–10. – С. 19–31.
- III.4. *Журавлев В.Г., Пушин В.Г.* Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2000.
- III.5. *Chen Y., Chen L., Kong F. et al.* Fabrication and processing of gamma titanium aluminides // *Mater. Sci. Forum*. – 2010. – V. 638–642. – P. 1281–1287.
- III.6. *Андреевский Р.А.* Водород в наноструктурах // *Усп. физ. наук*. – 2007. – Т. 177. – С. 721–736.
- III.7. *Cao L., Huang A., Spiess F.-J. et al.* Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO_2 photocatalysts // *J. Catalysis*. – 1999. – V. 188. – P. 48–57.
- III.8. *Исмаилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В. и др.* Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана // *Усп. химии*. – 2009. – Т. 78. – С. 942–955.
- III.9. *Macak J.M., Zlamal M., Krysa J. et al.* Self-organized TiO_2 nanotube layers as highly efficient photocatalysts // *Small*. – 2007. – V. 3. – P. 300–304.

- III.10. Inoue Y., Noda I., Torikai T. et al. TiO₂ nanotube, nanowire and rhomoid-shaped particle thin films on a titanium metal plate // *J. Sol. State Chem.* – 2010. – V. 183. – P. 57–64.
- III.11. Bjursten L.M., Rasmusson L., Oh S. et al. Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2010. – V. 92. – P. 1218–1224.
- III.12. Рагуля А.В., Скороход В.В. Консолидированные наноструктурные материалы. – Киев: Наукова Думка, 2007.
- III.13. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // *Усп. химии.* – 2005. – Т. 74. – С. 1163–1175.
- III.14. Левашев Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурированные пленки // *Усп. химии.* – 2007. – Т. 76. – С. 501–509.
- III.15. Андриевский Р.А. Хрупкие материалы: твердость и сверхпластичность // *Изв. РАН, сер. физич.* – 2009. – Т. 73. – С. 1290–1294.
- III.16. Андриевский Р.А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // *Усп. химии.* – 2009. – Т. 78. – С. 889–900.
- III.17. Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н., Белов А.И. и др. Люминесценция и структура наноразмерных включений, формирующихся в слоях SiO₂ при двойной имплантации ионов кремния и углерода // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2009. – № 9. – С. 1–8.
- III.18. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент // *Физ. тв. тела.* – 2008. – Т. 50. – С. 1188–1195.
- III.19. Colder H., Rizk R., Morales M. et al. Influence of substrate temperature on growth of nanocrystalline silicon carbide by reactive magnetron sputtering // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98. – P. 024313 (1–10).
- III.20. Veprek S., Veprek-Heijman M.J.G., Karvankova P. et al. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films.* – 2005. – V. 476. – P. 1–29.
- III.21. Veprek S., Veprek-Heijman M.J.G. Industrial application of superhard nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Techn.* – 2008. – V. 202. – P. 5063–5073.
- III.22. Botsoa J., Bluet J.M., Lysenko V. et al. Photoluminescence of 6H—SiC nanostructures fabricated by electrochemical etching // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 102. – P. 083526 (1–8).

- III.23. *Fan J.Y., Pan X.L., Chu P.K.* Low-dimensional SiC nanostructures: fabrication, luminescence and electrical properties // *Progress Mater. Sci.* – 2006. – V. 51. – P. 983–1031.
- III.24. *Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н.* Кремний – материал нанoeлектроники. Учеб. пособие для вузов. – М.: Техносфера, 2007.
- III.25. *Андреевский Р.А., Стивак И.И.* Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. – Челябинск: Metallurgy, 1989.
- III.26. *Zhao X., He X., Sun Y. et al.* Superhard and tougher SiC/diamond-like-carbon composite films produced by electron beam physical vapour deposition // *Acta Mater.* – 2009. – V. 57. – P. 893–902.
- III.27. *Yakimova R., Petoral Jr. R.M., Yazdi G.R. et al.* Surface functionalization and biomedical applications based on SiC // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. – P. 6435–6442.
- III.28. *Драгунов В.П., Неизвестный И.Г.* Наноструктуры: физика, технология, применение. Учеб. пособие. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010.
- III.29. *Тимошенко В.Ю.* Квантовая механика наносистем. – Межфакультетский курс лекций «Фундаментальные основы нанотехнологии». МГУ, 2009.;
<http://nano.msu.ru/education/courses/basics/materials2009>.
- III.30. *Сенников П.Г., Голубев С.В., Шашкин В.И. и др.* Получение слоев нанокристаллического кремния плазмохимическим осаждением из газовой фазы тетрафторида кремния // *Физ. техн. полупров.* – 2009. – Т. 43. – С. 1002–1006.
- III.31. *Казанский А.Г., Теруков Е.И., Форш П.А. и др.* Фотопроводимость пленок гидрированного кремния с двухфазной структурой // *Физ. техн. полупров.* – 2010. – Т. 44. – С. 513–516.
- III.32. *Yan B., Yue G., Xu X. et al.* High efficiency amorphous and nanocrystalline silicon solar cells // *Phys. Stat. Sol. A* – 2010. – V. 207. – P. 671–677.
- III.33. *Anbarasan P.M., Senthilkumar P., Manimegalat S. et al.* Spectral and morphological studies of nanocrystalline silicon thin films synthesized by PECVD for solar cells // *Silicon*. – Published on-line in Springer Science + Business Media B.V. 2010, 20 March.

- III.34. Антонова И.В., Скуратов В.А., Jedrzejewski J., Balberg I. Упорядоченные массивы нанокристаллов кремния в SiO_2 : структурные, оптические, электронные свойства // *Физ. техн. полупр.* – 2010. – Т. 44. – С. 501–506.
- III.35. Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D. et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires // *Nature*. – 2007. – V. 451. – P. 163–167.
- III.36. Boukai A.I., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J. et al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials // *Nature*. – 2007. – V. 451. – P. 168–171.
- III.37. Song T., Xia J., Lee J.-H. et al. Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries // *Nano Letters*. – V. 10. – P. 1710–1716.
- III.38. Gleiter H. Materials with ultrafine grain size. In: *Proceedings of 2-nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science* (Eds. N. Hansen, T. Leffers, H. Lithold). – Roskilde, RISO Nat. Lab., 1981. – P. 15–21.
- III.39. Birringer R., Gleiter H., Klein H.-P., Marquard P. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? // *Phys. Lett. B*. – 1984. – V. 102. – P. 365–369.
- III.40. Birringer R., Herr U., Gleiter H. Nanocrystalline materials – a first report // *Trans. Jap. Inst. Met. Suppl.* – 1986. – V. 27. – P. 43–52.
- III.41. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Mater.* – 2000. – V. 48. – P. 1–20.
- III.42. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и основные проблемы // *Росс. хим. журн.* – 2002. – Т. IVL – № 5. – С. 50–56.
- III.43. Андриевский Р.А. Наностекла и аморфно-нанокристаллические материалы: некоторые новые подходы // *Изв. РАН. Сер. физич.* – 2012. – Т. 76. – №1.
- III.44. Яковлев Е.Н., Грязнов Г.М., Сербин В.И. и др. Получение поликристаллического никеля с повышенной твердостью путем прессования ультрадисперсных порошков // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1983. – № 4. – С. 138–141.
- III.45. Gleiter H. Nanoscience and nanotechnology: the key to new studies in areas of science outside of nanoscience and nanotechnology // *MRS Bull.* – 2009. – V. 34. – P. 456–464.

- III.46. Gleiter H. Are the ways to synthesize materials beyond the limits of today? // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2009. – V. 40. – P. 1499–1509.
- III.47. Gleiter H., Weissmuller J., Wollersheim O. et al. Nanocrystalline materials: a way to solids with tunable electronic structure // *Acta Mater.* – 2001. – V. 48. – P. 737–745.
- III.48. Weissmuller J., Birringer R., Gleiter H. Nanocrystalline and amorphous solids // *Key Eng. Mater.* – 1993. – V. 77–78. – P. 161–170.
- III.49. Şopu D., Albe K., Ritter Y., Gleiter H. From nanoglasses to bulk massive glasses // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 191911 (1–3).
- III.50. Gleiter H. Our thoughts are ours, their ends none of our own: are there ways to synthesize materials beyond the limitations of today? // *Acta Mater.* – 2008. – V. 56. – P. 5875–5893.
- III.51. Tiwari J.P., Shahi K. Mechanochemically synthesized $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ amorphous fast ionic conductors // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2007. – V. 141. – P. 8–15.
- III.52. Wang X.D., Cao Q.P., Jiang J.Z. et al. Atomic-level structural modifications induced by severe plastic shear deformation in bulk metallic glasses // *Scr. Mater.* – 2011. – V. 64. – P. 81–84.
- III.53. Носова Г.И., Шалимова А.В., Сундеев Р.В. и др. Наблюдение аморфно-кристаллических фазовых переходов при мегапластической деформации сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ // *Кристаллография.* – 2009. – Т. 54. – С. 1111–1118.
- III.54. Глезер А.М., Молотилев Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. – М.: Металлургия, 1992.
- III.55. Schuh C.A., Hufnagel T.C., Ramamurty U. Mechanical behavior of amorphous alloys // *Acta Mater.* – 2007. – V. 55. – P. 4067–4109.
- III.56. Jang D., Greer J.R. Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses // *Nature Mater.* – 2010. – V. 9. – P. 215–219.
- III.57. Chen C.Q., Pei Y.T., De Hosson J.T.M. Effects of size on the mechanical response of metallic glasses investigated through *in situ* TEM bending and compression experiments // *Acta Mater.* – 2010. – V. 58. – P. 189–200.
- III.58. Андриевский Р.А. Хрупкие наноматериалы: твердость и сверхпластичность // *Изв. РАН. Сер. физич.* – 2009. – Т. 73. – № 9 – С. 1290–1294.

- III.59. Hajlaoui K., Yavari A.R., LeMoulec A. et al. Plasticity induced by nanoparticle dispersions in bulk metallic glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2007. – V. 353. – P. 327–331.
- III.60. Igbal M., Akhter J.I., Zhang H.F., Hu Z.Q. Synthesis and characterization of bulk amorphous steels // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2008. – V. 354. – P. 3284–3290.
- III.61. Yin E., Zhang M., Pang S. et al. Formation of Ti—Zr—Cu—Ni—Sn—Si blk metallic glasses with good plasticity // *J. All. Comp.* – 2010. – V. 504S. – P. 510–513.
- III.62. Raghavan R., Boopathy K., Ghisleni R. et al. Ion irradiation enhances the mechanical performance of metallic glasses // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 62. – P. 462–465.
- III.63. Carter J., Fu E.C., Martin M. et al. Ion irradiation induced nanocrystal formation in amorphous $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ alloy // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2009. – V. 267. – P. 2827–2831.
- III.64. Inoue A. Amorphous-nanocrystalline composites // *Acta Mater.* – 2000. – V. 48. – P. 279–284.
- III.65. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Композитная модель пластического течения аморфных ковалентных материалов // *Физ. тв. тела.* – 2010. – Т. 52. – С. 56–62.
- III.66. Galvan D., Pei Y.T., De Hosson J.Th.M. Influence of deposition parameters on the structure and mechanical properties of nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201 – P. 590–598.
- III.67. Калинин Г.В., Андриевский Р.А., Копылов В.Н., Louzguine D. Свойства наноструктурных и аморфных пленок системы TiB_2 — B_4C // *Физ. тв. тела.* – 2008. – Т. 50. – С. 359–363.
- III.68. Voevodin A.A., Zabinski J.S. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications // *Compos. Sci. Technol.* – 2005. – V. 65. – Spec. Issue 5. – P. 741–748.
- III.69. Muratore C., Voevodin A.A. Chameleon coatings: adaptive surfaces to reduce friction and wear in extreme environments // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 2009. – V. 39. – P. 297–324.
- III.70. Voevodin A.A., Zabinski J.S. Superhard, functionally gradient, nanolayered and nanocomposite diamond-like carbon coatings for wear protection // *Diam. Rel. Mater.* – 1998. – V. 71. – P. 463–467.
- III.71. Wang Y., Zhang X., Wu X. et al. Structural and mechanical properties of nc-TiC/a-C:H nanocomposite film prepared by dual plasma technique // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008 – V. 488. – P. 112–116.

- III.72. *Chen C.Q., Pei Y.T., Shaha K.P., De Hosson J.Th.M.* Nanoscale deformation mechanism of TiC/a-C nanocomposite thin films // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. – 105. – P. 114314.
- III.73. *Musil J., Novak P., Cerstvy R., Soukup Z.* Tribological and mechanical properties of nanocrystalline-TiC/a-C nanocomposite thin films // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2010. – V. 28. – P. 244–249.
- III.74. *McHenry M.E., Laughlin D.E.* Nano-scale materials development for future magnetic applications // *Acta Mater.* – 2000. – V. 48. – P. 223–238.
- III.75. *Глезер А.М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // *Росс. хим. журн.* – 2002. – Т. XLVI – № 5. – С. 50–56.
- III.76. *Вепрек С., Вепрек-Хейнман М.Г.Д.* Концепция создания сверхтвердых наноккомпозитов с высокой термической устойчивостью: получение, свойства, промышленное применение // *Наноструктурные покрытия* / Под ред. А. Кавалейро и Д.Т.М. де Хоссона. Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Техносфера, 2011. С. 412–480.
- III.77. *Veprek, Argon A.S., Zhang R.F.* Origin of the hardness enhancement in Superhard nc-TiN/a-Si₃N₄ and ultrahard nc-TiN/a-Si₃N₄/TiSi₂ nanocomposites // *Phil. Mag. Lett.* – 2007. – V. 87. – P. 955–966.
- III.78. *Тарасов Б.П.* Хранение водорода: способы, материалы и устройства. В сб. «Наноструктурированные материалы для запасаания и хранения энергии» (Под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева). – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2009. – С. 6–83.
- III.79. *Андриевский Р.А.* Водород в металлических наноматериалах // *Успехи химии.* – 2011. – Т. 80. – №9. – с. 890–904.
- III.80. *Varin R.A., Czuiko T., Wronski Z.S.* Nanomaterials for solid state hydrogen storage. New York: Springer, 2009.
- III.81. *Fichtner M.* Nanoscale materials foe hydrogen and energy storage // *Frontiers of Nanoscience.* – 2009. – V. 1. – P. 270–297.
- III.82. *Крауз В.И., Мартыненко Ю.В., Свечников Н.Ю. и др.* Наноструктуры в установках управляемого термоядерного синтеза // *Усп. физ. наук.* – 2010. – Т. 180. – С. 1055–1072.
- III.83. *Констанчук И.Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В.* Механосинтезированные сплавы магния – новые материалы для водородной энергетики // *Доклады АН.* – 1986. – Т. 286. – С. 385–386.
- III.84. *Констанчук И.Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В.* Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных

- механохимическими методами // *Успехи химии*. – 1998. – Т. 67. – С. 75–86.
- III.85. *Zaluski L., Zaluska A., Strom-Olsen J.O.* Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *J. All. Comp.* – 1999. – V. 288. – P. 217–225.
- III.86. *Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O.* Structure, catalysis and atomic reactions on the nanoscale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage // *Appl. Phys. A*. – 2001. – V. 72. – P. 157–165.
- III.87. *Li W., Li Ch., Ma H. et al.* Magnesium nanowires: enhanced kinetics for hydrogen absorption and desorption // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 6710–6711.
- III.88. *Lu J., Choi Y.J., Fang Zh.Z. et al.* Hydrogen storage properties of nanosized MgH_2 – $0,1\text{TiH}_2$ prepared by ultrahigh-energy – high-pressure milling // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 15843–15852.
- III.89. *Lu J., Choi Y.J., Fang Zh.Z. et al.* Hydrogenation of Mg at room temperature in the presence of TiH_2 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 6616–6617.
- III.90. *Aguey-Zinsou K.-F., Ares-Fernandez J.-R.* Synthesis of colloidal magnesium: a near room temperature store for hydrogen // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 376–378.
- III.91. *Kalidindi S.B., Jagirdar B.R.* Highly monodisperse colloidal magnesium nanoparticles by room temperature digestive ripening // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 4524–4529.
- III.92. *Pundt A., Kirchheim R.* Hydrogen in metals: microstructural aspects // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2006. – V. 36. – P. 555–608.
- III.93. *Ares J.R., Leardini F., Diaz-Chao P. et al.* Hydrogen desorption in nanocrystalline MgH_2 thin films at room temperature // *J. All. Comp.* – 2010. – V. 495. – P. 650–654.
- III.94. *Skripnyuk V.M., Rabkin T., Estrin Y., Lapovok R.* The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg alloy ZK60 // *Acta Mater.* – 2004. – V. 52. – P. 405–414.
- III.95. *Krystian M., Zehenbauer M.J., Kropik H. et al.* Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by equal channel angular pressing // *J. All. Comp.* – 2011. – в печати.

- III.96. *Skripnyuk V.M., Buchman E., Rabkin T.* The effect of channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg—Ni alloy // *J. All. Comp.* – 207. – V. 436. – P. 99–106.
- III.97. *Loken S., Solberg J.K., Maehlin J.P. et al.* Nanostructured Mg—Mn—Ni hydrogen storage alloy: structure-properties relationship // *J. All. Comp.* – 2007. – V. 447. – P. 114–120.
- III.98. *Ueda T.T., Tsukahara M., Kamiya Y., Kikuchi Sh.* Preparation and hydrogen storage properties of Mg—Ni—M₂Ni laminate composites // *J. All. Comp.* – 2005. – V. 386. – P. 253–257.
- III.99. *Tanaka K., Kiyobayashi T., Takeichi N. et al.* Micro/nano-structures and hydrogen absorption/desorption properties of Mg/Cu super-laminates // *Mater. Sci. Forum.* – 2010. – V. 638–642. – P. 1143–1147.
- III.100. *Теплов В.А., Пулюгин В.П., Гавико В.С. и др.* Интенсивная пластическая деформация палладия // *Физ. мет. металловед.* – 1997. – Т. 84. – С. 525–530.
- III.101. *Kuji T., Matsumura Y., Uchida H., Aizawa T.* Hydrogen absorption of nanocrystalline palladium // *J. All. Comp.* – 2002. – V. 330–332. – P. 718–722.
- III.102. *Leiva D.R., Jorge A.M., Ishikawa T.T. et al.* Nanoscale grain refinement and H-sorption properties of MgH₂ processed by high-pressure torsion and other mechanical routes // *Adv. Eng. Mater.* – 2010. – V. 12. – P. 786–792.
- III.103. *Leiva D.R., Floriano R., Huot J. et al.* Nanostructured MgH₂ prepared by cold rolling and cold forging // *J. All. Comp.* – 2011. – в печати.
- III.104. *Lang J., Huot J.* A new approach to the processing of metal hydrides // *J. All. Comp.* – 2011. – V. 509. – P. L18–L22.
- III.105. *Pommerin A., Weidenthaler C., Schuth F.* Direct synthesis of pure complex aluminium hydrides by cryomilling // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 62. – P. 576–578.
- III.106. *Yu J., Nechaev S., Alexeeva O.K., Ochsner A.* Analytical review on the hydrogen multilayer intercalation in carbonaceous nanostructures: relevance for development of super-adsorbents for fuel-cell-powered vehicles // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2009. – V. 9. – P. 3949–3958.
- III.107. *Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G. et al.* Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphene // *Science.* – 2009. – V. 323. – P. 610–513.
- III.108. *Физические свойства алмаза. Справочник под ред. Н.В. Новикова.* – Киев: Наукова Думка, 1987.

- III.109. Dubrovinskaia N., Solozhenko V.L., Miyajima N. et al. Superhard Nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: noncarbon material has reached diamond hardness // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 101912.
- III.110. Butler J.E., Sumant A.V. The CVD of nanodiamond materials // *Chem. Vap. Deposition.* – 2008. – V. 14. – P. 145–160.
- III.111. Wiora W., Bruehne K., Floeter A. et al. Grain size dependent mechanical properties of nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD // *Diam. Rel. Mater.* – 2009. – V. 18. – P. 927–930.
- III.112. Rau J.V., Teghil R., De Bonis A. et al. Pulsed deposition of hard and superhard carbon thin films from C₆₀ targets // *Diam. Rel. Mater.* – 2010. – V. 19. – P. 7–14.
- III.113. Xiao X., Sheldon B. W., Qi Y., Kothari A.I. Intrinsic stress evolution in nanocrystalline diamond thin films with deposition temperature // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 131908.
- III.114. Sumiya H., Irifune T. Microstructure and mechanical properties of high hardness nanopolycrystalline diamonds // *Sci Techn. Rev.* – 2008. – No 66. – P. 85–91.
- III.115. V. Solozhenko. High-pressure synthesis of novel Superhard phases in the B-C-N system: recent achievements // *High Press. Res.* – 2009. – V. 29. – P. 612–617.
- III.116. Zhang R.F., Veprék S., Argon A.S. Mechanical and electronic properties of hard rhenium diboride of low compressibility studied by first-principles calculation // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 201914.
- III.117. Pan Z., Sun H., Zhang Y., Chen C. Harder than diamond: superior indentation strength of wurtzite and lonsdaleite // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – P. 055503.
- III.118. Li H.Q., Leung K.M., Ma K.L. et al. Nanocubic nitride/nanodiamond multilayer structures // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 201918.
- III.119. Pokropivny V.D., Skorokhod V.V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2007. – V. 27. – P. 990–993.
- III.120. Pokropivny V.D., Skorokhod V.V. New dimensionality classifications of nanostructures // *Physica E.* – 2008. – V. 40. – P. 2521–2525.

- III.121. *Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А.* Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // *Успехи химии.* – 2009 – Т. 78. – С. 867–888.
- III.122. *Третьяков Ю.Д.* Морфологическое многообразие в наноразмерном мире неорганических веществ и материалов // *Вестник РАН.* – 2010. – Т. 80. – С. 591–601.
- III.123. *Ball Ph.* Natural strategies for the molecular engineer // *Nanotechnology.* – 2002. – V. 13. – P. R15–R28.
- III.124. *Buehler M.J.* Nano- and micromechanical properties of hierarchical biological materials and tissues // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42. – P. 8765–8770.
- III.125. *Meyers M.A., Chen P.-Y., Li A.Y.-M. et al.* Biological materials: structure and mechanical properties // *Progr. Mater. Sci.* – 2008. – V. 53. – P. 1–206.
- III.126. *Kharisov B.I.* A review for synthesis of nanoflowers // *Rec. Pat. Nanotechn.* – 2008. – V. 2. – P. 190–200.
- III.127. *Помогайло А.Д.* Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // *Росс. хим. журн.* – 2002. – Т. IVL – № 5. – С. 64–73.
- III.128. *Polymer Nanocomposites.* Eds. *Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu.* – Boca Raton: CRC Press, 2006.
- III.129. *Иванчев С.С., Озеров А.Н.* Наноструктуры в полимерных системах // *Высокомол. соед. Сер. Б.* – 2006. – Т. 48. – С. 1531–1544.
- III.130. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Замков Г.Е.* Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. – М.: Наука, 2009.
- III.131. *Третьяков Ю.Д.* Процессы самоорганизации в химии материалов // *Усп. химии.* – 2003. – Т. 72. – С. 731–763.
- III.132. *Рамбиди Н.Г., Березкин А.В.* Физические и химические основы нанотехнологий. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
- III.133. *Чернявский К.С.* Стереология в металловедении. – М.: Металлургия, 1977.
- III.134. *Чувильдеев В.Н.* Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004.
- III.135. *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М.* Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 2005.
- III.136. *Шоршоров М.Х.* Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов. – М.: Наука, 2001.
- III.137. *Булер П.* Нанотермодинамика. – СПб.: Изд-во «Янус», 2004.

- III.138. *Русанов А.И.* Термодинамические основы механохимии. – СПб.: Наука, 2006.
- III.139. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
- III.140. *Родунер Э.* Размерные эффекты в наноматериалах. Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Техносфера, 2010.
- III.141. *Weissmuller J.* Thermodynamics of nanocrystalline solids // *Nanocrystalline Metals and Oxides: Selected Properties and Applications* / Eds. P. Knauth, J. Schonman. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2001, p. 1–39.
- III.142. *Roduner E.* Size matters: why nanomaterials are different // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – V. 35. – P. 583–592.
- III.143. *Панин В.Е., Егорушкин В.Е.* Наноструктурные состояния в твердых телах // *Физ. мет. металловед.* – 2010. – Т. 110. – С. 486–496.
- III.144. *Parida S.Ch. (Ed.)* Thermal and Thermodynamic Stability of Nanomaterials // *Mater. Sci. Forum.* – 2010. – V. 653. – P. 1–142.
- III.145. *Andrievski R.A., Kalinnikov G.V.* Synthesis and properties of TiB_2/TiN and $\text{TiB}_2/\text{B}_4\text{C}$ films // *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*, Eds. A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, J.J. Moore. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 175–182.
- III.146. *Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Штанский Д.В.* Высоко-разрешающая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия боридонитридных пленок // *Физ. тв. тела.* – 2000. – Т. 42. – С. 741–746.
- III.147. *Штанский Д.В.* Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях // *Рос. хим. журн.* – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 81–89.
- III.148. *Андриевский Р.А.* Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Рос. хим. журн.* – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 50–56.
- III.149. *Андриевский Р.А.* Мой опыт в изучении проблемы спекания и родственных явлений // *Порошковая металлургия.* – 2011. – № 1–2. – С. 5–22.
- III.150. *Kleemann W.* Switching magnetism with electric fields // *Physics.* – 2009. – V. 2. – P. 105–110.

Приложение I

Журналы в области нанотехнологии.

Место России в мировом наносообществе

Интенсивное развитие нанотехнологических исследований и разработок сопровождается стремительным увеличением информации в этой области [П.1.1]. В информационном потоке принято различать журнальные публикации, нежурнальную составляющую (книги, сборники и статьи в них, репринты, авторефераты, отчеты и т. д.), а также патентную информацию. В последнее время к этим традиционным составляющим информационного потока добавился еще один мощный источник – интернет-сайты и электронные носители.

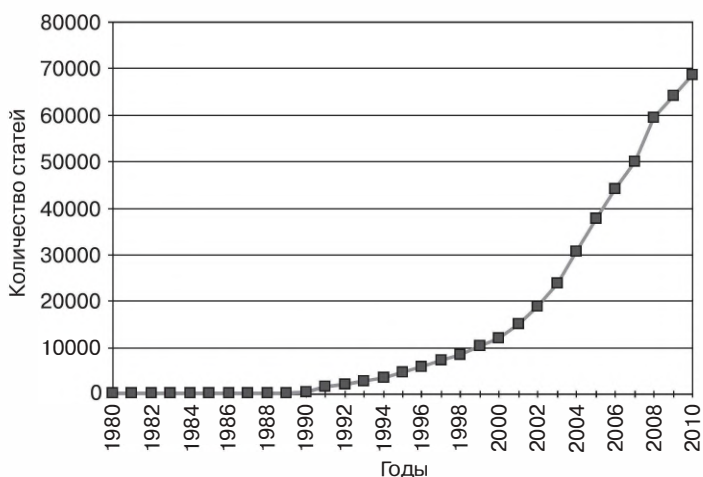


Рис. П.1.1. Рост количества публикаций, в заголовках которых либо в реферате, или в ключевых словах встречалось слово с приставками «нано» или «бионано» (график построен В.В. и С.В. Ключаревыми по данным поисковой системы *Web of Science*)

Для исследовательской работы основной источник информации – это журнальные публикации. И по темпам роста, и по общему количеству статей, начиная примерно с 2000 г., информация в области нанотехнологии значительно опережает информацию по полупроводникам и общему материаловедению (рис. П.1.1) [П.1.1–П.1.3].

В 2010 г. ежедневно в мире публиковалось в среднем около 200 статей, относящихся к разным направлениям нанотехнологии. Эти данные включают только те публикации, которые отражаются в системе SCI, где анализируются далеко не все международные и, тем более, региональные журналы, т. е. общий журнальный поток еще больше, но он, к сожалению, не поддается оценкам.

Быстрое накопление и обновление информации накладывает отпечаток не только на деятельность исследователей и разработчиков, но и на образовательный процесс, подготовку и переподготовку кадров. Всем, кто работает над исследованиями в сфере «нано», важно оперативно знакомиться с новыми быстро обновляющимися результатами. Для более полного знакомства читателей с информационными проблемами представляется полезным осветить ситуацию с журналами в области нанотехнологии и наноматериалов.

Принято выделять специализированные журналы, содержание которых целиком или в весьма значительной степени посвящено тому или иному вопросу. В табл. П.1.1 приведен алфавитный список зарубежных журналов на английском языке, в название которых входит приставка «нано», с информацией о периодичности и первом годе их издания, а также об импакт-факторе (IF) за 2009 г. (IF – это важный наукометрический показатель, отражающий степень воздействия и использования журналов; он равен отношению числа ссылок в текущем году на статьи, опубликованных в данном журнале за два предшествующих года, к общему количеству опубликованных за эти 2 года статей). Как видно из таблицы, лишь 49 журналов из 100 имеют импакт-фактор, так как многие журналы стали издаваться совсем недавно – только за последние два года (2009–2010 гг.) появилось более 20 новых журналов, и в 2011 г. этот поток продолжает расширяться. Некоторые из издателей старых журналов в связи с растущей популярностью нанотехнологий стали добавлять в свои прежние названия слово «нано» и для них в табл. П.1.1 приводятся две даты появления первого номера.

Один из самых старых журналов в сфере «нано» – *Nanotechnology* – издается в Великобритании с 1990 г., причем его начальная периодичность составляла лишь 2 номера год, в 1991 г. – 4 номера, а с 2007 г. журнал выходит еженедельно. Высоко цитируемый журнал *Nano Letters* увеличил, начиная с 2002 г. свой импакт-фактор более чем вдвое (в 2002 г. – 5,03; в 2010 г. – 12,186). Самые высоко цитируемые журналы *Nano ToDay* (IF 11,750) и *Nature Nanotechnology* (IF 30,306) организовались лишь в 2006 г. Все это свидетельствует о большой популярности и высокой цитируемости журналов, освещающих состояние нанонаук, и нанотехнологий.

На русском языке издается 14 журналов (табл. П.1.2), причем семь из них появилось в 2009 г., а один увидел свет в 2010 г. Два журнала (*Наноструктурное материаловедение* и *Журнал нано- и электронной физики*) выходят в Украине, а остальные – в России (включая два интернет-издания). Все это – молодые журналы и ни один из них пока что не отражается в SCI, но журнал *Российские нанотехнологии* уже издается на английском языке (*Nanotechnologies in Russia*), а *Журнал нано- и электронной физики*, издающийся университетом г. Сумы и печатающий статьи на русском, украинском и английском языках, полностью переводится редакцией на английский язык и находится в открытом доступе.

Кроме журналов, перечисленных в табл. П.1.1 и П.1.2, информация в областях нанонауки и нанотехнологии отражается еще в двух типах изданий – журналах, хотя в названии которых и не фигурирует приставка «нано», но традиционно освещающих нанообъекты (табл. П.1.3), и известных классических физических, химических и материаловедческих журналах, публикующих значительное количество статей по тематике «нано» (табл. П.1.4). Нередко подобного рода статьи появляются и в таких высоко рейтинговых журналах, как *Nature* (IF 34,48; 80 статей в 2008 г.) и *Science* (IF 29,747; 130 статей в 2008 г.).

Анализ табл. П.1.1–П.1.4 показывает, что основное количество статей по нанотехнологиям и нанообъектам печатается в «классических» естественно-научных журналах. Самые плодотворные в этом отношении – *Applied Physics Letters*, *Langmuir*, *Physical Review B* и *Journal of Applied Physics* (более 1200–1300 статей в год), но в общей массе среди естественно-научных журналов преобладают материаловедческие издания. Лишь 8 специализи-

Специализированные в области «нано» зарубежные журналы

Полное название журнала	IF	Периодичность	Первый год издания
<i>ACS Nano</i>	9,855	12	2007
<i>Advances in Natural Science: Nanoscience and Nanotechnology</i>	—	*	2010
<i>Applied Nanoscience</i>	—	*	2005
<i>Beilstein Journal of Nanotechnology</i>	—	*	2010
<i>Biomedical Microdevices. BioMEMS and Biomedical Nanotechnology</i>	3,386	4	1998
<i>Cancer Nanotechnology</i>	—	*	2010
<i>Current nanoscience</i>	1,879	4	2005
<i>Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures</i>	2,079	4	2006
<i>e-Journal of Surface Science and Nanotechnology</i>	—	1	2003
<i>Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures</i> (ранее <i>Fullerene Science and Technology</i>)	0,631	6	2002 (1993)
<i>IEEE Nanotechnology Magazine</i>	—	4	2007
<i>IEEE Transaction on Nanobioscience</i>	1,712	4	2002
<i>IEEE Transaction on Nanotechnology</i>	1,864	6	2002
<i>IET Nanobiotechnology</i>	1,857	6	2007
<i>Integrative Biology: Quantitative Bioscience from Nano to Macro</i>	4,439	12	2009
<i>International Journal of Green Nanotechnology: Biomedicine</i>	—	2	2009

Звёздочкой отмечены журналы, которые выходят по мере накопления статей, без определенной периодичности

Полное название журнала	IF	Периодичность	Первый год издания
<i>International Journal of Green Nanotechnology: Materials Science and Engineering</i>	–	2	2009
<i>International Journal of Green Nanotechnology: Physics and Chemistry</i>	–	2	2009
<i>International Journal of Nano and Biomaterials</i>	–	2	2007
<i>International Journal of Nanomanufacturing</i>	–	4	2006
<i>International Journal of Nanomedicine</i>	4,976	1	2006
<i>International Journal of Nanoparticles</i>	–	4	2008
<i>International Journal of Nanoscience</i>	–	6	2002
<i>International Journal of Nanotechnology</i>	1,329	12	2004
<i>International Journal of Nanotechnology and Molecular Computation</i>	–	4	2009
<i>International Journal of Smart and Nanomaterials</i>	–	4	2010
<i>Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology</i>	–	2	2010
<i>Journal of Biomedical Nanotechnology</i>	2,626	6	2005
<i>Journal of Bionanoscience</i>	–	2	2007
<i>Journal of Cluster Science Including Nanoparticle Materials</i>	0,966	4	1990
<i>Journal of Computational and Theoretical Nanoscience</i>	0,843	12	2004
<i>Journal of Experimental Nanoscience</i>	0,955	4	2006
<i>Journal of Geoethical Nanotechnology</i>	–	2	2006
<i>Journal of Laser Micro/Nanoengineering</i>	1,024	3	2006

Полное название журнала	IF	Периодичность	Первый год издания
<i>Journal of Micro-Nano Mechatronics</i>	–	4	2008
<i>Journal of Micro-Nanolithography MEMS and MOEMS</i>	1,194	4	2002
<i>Journal of Nano Education</i>	–	2	2009
<i>Journal of Nano Energy and Power Research</i>	–	*	2011
<i>Journal of Nano Research</i>	0,492	4	2008
<i>Journal of Nanobiotechnology</i>	–	*	2003
<i>Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics</i>	0,900	3	2006
<i>Journal of Nanoengineering and NanoManufacturing</i>	–	*	2011
<i>Journal of Nanoengineering and Nanosystems</i>	–	4	2004
<i>Journal of Nanomaterials</i>	1,675	1	2006
<i>Journal of Nanomechanics and Micromechanics</i>	–	*	2011
<i>Journal of Nanoparticle Research</i>	3,250	8	1999
<i>Journal of Nanophotonics</i>	1,854	1	2007
<i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i>	1,351	12	2001
<i>Journal of Nanostructure in Chemistry</i>	–	*	2010
<i>Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine</i>	–	4	2010
<i>Journal of Physical Chemistry C: Nanomaterials, Interfaces, and Hard Matter</i>	4,520	52	2007
<i>Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures – Processing, Measurement, and Properties</i>	1,268	6	1983 (1991)

Полное название журнала	IF	Периодичность	Первый год издания
<i>Lab on a Chip – Microfluidic and Nanofluidic Technologies for Chemistry, Physics, Biology, and Bioengineering</i>	6,250	24	2001
<i>Micro and Nano Letters</i>	0,836	4	2006
<i>Micro and Nanosystems</i>	–	3	2009
<i>Microchimica Acta. An International Journal on Analytical Micro- and Nanochemistry</i>	2,578	4	1937
<i>Microelectronic Engineering. Micro and Nano Fabrication</i>	1.569	12	1983
<i>Microfluidics and Nanofluidics</i>	3,504	12	2004
<i>Microsystem Technologies. Micro and Nanosystems. Information Storage and Processing Systems</i>	1,069	12	1994
<i>Nano Biomedicine and Engineering</i>	–	2	2009
<i>NANO: Brief Reports and Reviews</i>	1,106	6	2006
<i>Nano Communication Network</i>	–	4	2010
<i>Nano Letters</i>	12,186	12	2000
<i>Nano LIFE</i>	–	2	2010
<i>Nano-Micro Letters</i>	–	*	2009
<i>Nano Research</i>	5,071	12	2008
<i>Nano Reviews</i>	–	*	2010
<i>Nano Science and Nano Technology: An Indian Journal</i>	–	2	2007

Продолжение табл. П.1.1.

Полное название журнала	IF	Периодичность	Первый год издания
<i>Nano Today</i>	11,750	6	2006
<i>NanoEthics: Ethics for Technologies that Converge at Nanoscale</i>	–	3	2007
<i>Nanomechanics Science and Technology: An International Journal</i>	–	3	2010
<i>Nanomedicine</i>	6,202	6	2006
<i>Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine</i>	4,882	4	2005
<i>NanoRISK</i>	–	6	2006
<i>Nanoscale</i>	–	12	2010
<i>Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering</i> (ранее <i>Microscale Thermophysical Engineering</i>)	1,903	4	2006 (1997)
<i>Nanoscale Research Letters</i>	2,557	1	2006
<i>Nanoscience and Nanotechnology Letters</i>	–	4	2009
<i>Nanotechnologies in Russia</i>	–	6	2006
<i>Nanotechnology and Nanoscience</i>	–	2	2010
<i>Nanotechnology</i>	3,664	50	1990
<i>Nanotechnology Business Journal</i>	–	50	2007
<i>Nanotechnology Law and Business</i>	–	4	2004
<i>Nanotechnology Perceptions</i>	–	3	2005
<i>Nanotechnology, Science and Applications</i>	–	1	2008
<i>Nanotoxicology</i>	3,880	4	2007

Полное название журнала	IF	Периодичность	Первый год издания
<i>NanoTrends: A Journal of Nanotechnology and its Application</i>	–	3	2006
<i>Nature Nanotechnology</i>	30,306	12	2006
<i>The Open Nanomedicine Journal</i>	–	2	2008
<i>The Open Nanoscience Journal</i>	–	2	2007
<i>Photonics and Nanostructures. Fundamentals and Applications</i>	2,750	4	2003
<i>Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures</i>	1,304	10	1998
<i>Precision Engineering: Journal of the International Society for Precision Engineering and Nanotechnology</i> (ранее <i>Precision Engineering: Journal of the American Society of Precision Engineering</i>)	1,619	4	2000 (1986)
<i>Recent Patents on Nanotechnology</i>	0,949	3	2007
<i>Small. Nano Micro</i>	7,333	12	2005
<i>Smart Nanocomposites</i>	–		2011
<i>Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal-Organic and Nano-Metals Ghemistry</i> (ранее <i>Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry</i>)	0,504	1	2005 (1971)
<i>The Virtual Journal of Nanotechnology Environment, Health and Safety</i>	–	12	2007
<i>Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology</i>	1,604	6	2009
<i>World Journal of Nano Science and Engineering</i>	–	4	2011

Таблица П.1.2.

Журналы в области «нано», издающиеся на русском языке

Полное название журнала	Периодичность	Первый год изд.
<i>Журнал нано- и электронной физики</i>	4	2009
<i>Композиты и наноструктуры</i>	4	2009
<i>Нано- и микросистемная техника</i> (ранее <i>Микросистемная техника</i>)	12	2005 (1999)
<i>Наноиндустрия</i>	6	2007
<i>Наноматериалы и наноструктуры</i>	*	2010
<i>Наносистемы: физика, химия, математика</i>	*	2010
<i>Наноструктурное материаловедение</i>	4	2005
<i>Наноструктуры. Математическая физика и моделирование</i>	4	2009
<i>Нанотехника</i>	4	2004
<i>Нанотехнологии в строительстве</i> (интернет-журнал)	*	2009
<i>Нанотехнологии и охрана здоровья</i>	4	2009
<i>Нанотехнологии. Науки и производство</i>	6	2009
<i>Нанотехнологии. Экология. Производство</i>	*	2009
<i>Российские нанотехнологии</i>	6	2006

рованных изданий из табл. П.1.1 (*Nanotechnology*, *NanoLetters*, *J. Phys. Chem. C* и некоторые другие) могут соперничать с журналами из табл. П.1.4 по ежегодному количеству публикаций (более 200).

Многие российские академические журналы (например, *Физика твердого тела*, *Успехи физических наук*, *Физика и техника полупроводников*, *Поверхность*, *Физика металлов и металловедение*, *Коллоидный журнал*, *Успехи химии*, *Физика и химия стекла*, *Неорганические материалы* и др.) также активно публикуют статьи по нанотехнологиям, но по количеству этих публикаций они значительно уступают зарубежным изданиям.

Наибольшее количество статей по тематике «нано» публикуется в США (23% от общего количества), но судя по высоким темпам роста Китай (22%), обогнавший Японию и ФРГ (по 8%), может со временем занять ведущее место [П.1.4]. К сожалению, пуб-

Таблица П.1.3.

Специализированные в области «нано» зарубежные научные журналы, в названии которых не фигурирует приставки «nano-» и «bionano-», а также некоторые из журналов, традиционно освещающие наноразмерные объекты под другими названиями (аэрозоли, сверхрешетки и т. д.)

Полное название журнала	Доля статей по проблематике «нано»	IF	Периодичность	Первый год издания
<i>ACS Applied Materials and Interfaces</i>	0,63	2,925	12	2009
<i>Applied Surface Science</i>	0,4	1,793	24	1985
<i>Carbon</i>	0,78	4,893	15	1964
<i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects</i>	0,46	2,130	60	1993
<i>Colloids and Surfaces B: Biointerfaces</i>	0,46	2,78	14	1993
<i>Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences</i>	0,4	6,143	4	1970
<i>Diamond and Related Materials</i>	0,53	1,822	12	1991
<i>Journal of Aerosol Science</i>	0,33	2,529	12	1970
<i>Journal of Sol-Gel Science and Technology</i>	0,48	1,200	12	1990
<i>Microporous and Mesoporous Materials</i>	0,33	2,652	30	1998
<i>Plasmonics</i>	0,71	3,723	4	2006
<i>Superlattices and Microstructures</i>	0,30	0,910	12	1985

Таблица П.1.4.

**Наиболее продуктивные «классические» естественно-научные журналы,
опубликовавшие в 2010 г. более 200 статей по проблематике «нано»**

Полное название журнала	IF	Количество статей по проблематике «нано»	Их доля в общем числе статей
<i>Applied Physics Letters</i>	3,820	1387	0,3
<i>Advanced Functional Materials</i>	8,486	315	0,64
<i>Advanced Materials</i>	10,857	451	0,56
<i>Advanced Materials Research</i>	–	516	0,34
<i>Analytical Chemistry</i>	5,874	382	0,27
<i>Angewandte Chemie. International Edition</i>	12,730	406	0,23
<i>Applied Physics A – Materials Science and Processing</i>	1,760	229	0,41
<i>Biomaterials</i>	7,882	393	0,39
<i>Biosensors and Bioelectronics</i>	5,361	318	0,55
<i>Chemical Communications</i>	5,787	794	0,33
<i>Chemical Physics Letters</i>	2,280	256	0,25
<i>Chemistry – An European Journal</i>	5,476	321	0,2
<i>Chemistry of Materials</i>	6,397	458	0,54
<i>Crystal Growth and Design</i>	4,389	225	0,3
<i>Electrochimica Acta</i>	3,642	558	0,42
<i>Electrochemical Society (ECS) Transactions</i>	–	439	0,24

Полное название журнала	IF	Количество статей по проблематике «нано»	Их доля в общем числе статей
<i>Electrochemistry Communications</i>	4,282	213	0,46
<i>International Journal of Hydrogen Energy</i>	4,053	316	0,2
<i>International Journal of Pharmaceutics</i>	3,607	220	0,34
<i>Japanese Journal of Applied Physics</i>	1,018	355	0,20
<i>Journal of Alloys and Compounds</i>	2,134	898	0,37
<i>Journal of American Chemical Society</i>	9,019	777	0,24
<i>Journal of Applied Physics</i>	2,064	1215	0,31
<i>Journal of Applied Polymer Science</i>	1,240	506	0,28
<i>Journal of Chemical Physics</i>	2,920	261	0,12
<i>Journal of Crystal Growth</i>	4,162	227	0,25
<i>Journal of Hazardous Materials</i>	3,723	220	0,13
<i>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</i>	1,689	284	0,38
<i>Journal of Materials Chemistry</i>	5,099	852	0,62
<i>Journal of Materials Science</i>	1,855	322	0,36
<i>Journal of Physical Chemistry B</i>	3,603	365	0,18
<i>Journal of Physical Chemistry Letters</i>	–	248	0,37
<i>Journal of Physics D: Applied Physics</i>	2,105	248	0,29
<i>Journal of Physics: Condensed Matter</i>	2,332	239	0,2

Полное название журнала	IF	Количество статей по проблематике «нано»	Их доля в общем числе статей
<i>Journal of Physics: Conference Series</i>	–	202	0,08
<i>Journal of Power Sources</i>	4,283	319	0,27
<i>Journal of the American Ceramic Society</i>	2,167	220	0,3
<i>Journal of the Electrochemical Society</i>	2,42	320	0,28
<i>Key Engineering Materials</i>	–	330	0,16
<i>Langmuir</i>	4,268	1356	0,51
<i>Macromolecules</i>	4,837	366	0,26
<i>Materials Chemistry and Physics</i>	2,353	408	0,52
<i>Materials Letter</i>	2,117	502	0,63
<i>Materials Research Bulletin</i>	2,145	214	0,58
<i>Materials Science and Engineering: A Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing</i>	2,090	221	0,2
<i>Materials Science and Engineering: B</i>	1,560	211	0,47
<i>Materials Science Forum</i>	–	366	0,22
<i>Optics Express</i>	3,749	521	0,18
<i>Physica B – Condensed Matter</i>	0,856	207	0,2
<i>Physica Status Solidi B – Basic Solid State Physics</i>	1,344	210	0,41
<i>Physical Chemistry. Chemical Physics</i>	3,453	433	0,25

Продолжение табл. П.1.4.

Полное название журнала	IF	Количество статей по проблематике «нано»	Их доля в общем числе статей
<i>Physical Review B</i>	3,772	1244	0,2
<i>Physical Review Letters</i>	7,621	372	0,11
<i>Polymer</i>	3,828	296	0,39
<i>Sensors and Actuators B: Chemical</i>	3,368	339	0,44
<i>Soft Matter</i>	4,457	289	0,4

ликационный вклад нашей страны снижается: в 1997 г. он составлял 8,1%, а в 2008 г. уменьшился более чем в два раза (3,7% – по данным [П.1.5] и 3% – по данным [П.1.4]; это 12 место в мире).

По темпам роста публикаций наша страна отстает от других стран. В табл. П.1.5 приводятся данные о динамике роста статей в Китае, России и Индии [П.1.6].

Таблица П.1.5.

Динамика роста статей, посвященных исследованиям в области «нано» (отраженных в SCI) в Китае, Индии и России [П.1.6]

Страна	Количество статей	
	2000 г.	2007 г.
Китай	1670	11313
Россия	816	1790
Индия	303	2291

Неутешительны сведения и по индексу цитирования наших статей. По данным [П.1.7], среднее количество ссылок на нашу одну публикацию составляет около 10, и по этому показателю Россия находится в четвертом десятке стран.

Общий библиометрический анализ отечественных и мировых публикаций в области нанотехнологии и наноматериалов представлен в работах [П.1.5, П.1.8].

Конечно, публикационная активность лишь частично отражает состояние развития нанотехнологий в целом. Однако интересно, что 12 место по числу статей, отмеченное в работе [П.1.4] для нашей страны, совпадает с результатами рейтинга 19 стран мира в области нанотехнологии по данным известной аналитической фирмы *Lux Research, Inc.* [П.1.9, П.1.10]. На схеме (рис. П.1.2) по оси Y отложен уровень активности в области наноразработок (научно-технический потенциал), по оси X – уровень технологического развития и возможности коммерциализации. Эти уровни оценивались по многим параметрам (Y – государственное и частное финансирование, научные публикации и патенты, количество компаний и центров и др.; X – затраты на научно-технологические разработки, выпуск высокотехнологической продукции по отношению к ВВП страны, количество работающих исследователей, уровень инфраструктуры, «утечка мозгов» и т. д.). Анализируемые страны



Рис. П.1.2. Схема, иллюстрирующая рейтинг 19 стран в области нанотехнологических исследований, разработок и коммерциализации [П.1.9]

были разбиты на четыре группы: 1 группа – *доминирующие лидеры* (Япония, Южная Корея, ФРГ, Тайвань); 2 группа – *страны из «Башины слоновой кости»* («слоновая кость» – высокая активность разработок, но скромная реализация достижений); 3 группа – *игроки ниши* (страны с высоким уровнем технологического развития и с небольшим сектором научных разработок); 4 группа – *младшая лига*.

На схеме показано положение стран в 2007, 2008 и 2009 гг. Цифры 1, 3 и 5 по осям X и Y – это баллы, которыми оцениваются страны по описанным выше уровням. Суммы этих баллов определяют место страны в рейтинге. По этим данным, Россия, совершив заметный рывок в 2007–2009 гг., все еще остается в младшей лиге, занимая 12 место в общем списке.

Многие из стран (например, Швеция, Бразилия) снизили свои показатели – очевидно, в связи с влиянием экономического кризиса. При этом интересно отметить, что по сравнению с 2007 г. США, оставаясь лидером в области наноразработок, переместились из высшей лиги во вторую группу за счет относительно невысокого нормированного выпуска продукции. Япония является лидером в развитии нанотехнологии, хотя и в этой стране, как и в

Южной Кореи, отмечено снижение технологического уровня. Китаю пока не удалось перейти в группу лидеров, но его научно-технический потенциал заметно повысился.

Конечно, не следует переоценивать анализ [П.1.9], поскольку в рейтингах не всегда учитывается полнота всех факторов и придаваемый им вес в суммарных показателях, но эти данные кажутся полезными в качестве информации к размышлению и выявлению «болевых точек». Можно обосновано надеяться, что нашей стране, благодаря принятой «Стратегии развития наноиндустрии» и значительному заделу [П.1.11], удастся переломить некоторые отрицательные тенденции и войти в лидирующую группу.

Литература к приложению I

- П.1.1. Андреевский Р.А. Информационные потоки в области нанотехнологии // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2. – № 11–12. – С. 6–10.
- П.1.2. Андреевский Р.А. Информация в области нанотехнологии // *Наноструктурное материаловедение*. – 2007. – № 1. – С. 109–116.
- П.1.3. Eaglesham D.J. The Nano Age? // *MRS Bulletin*. – 2005. – V. 30. – P. 260–261.
- П.1.4. Shapira Ph., Wang J. Follow the money // *Nature*. – 2010. – V. 468. – P. 627–628.
- П.1.5. Терехов А.И. Количественные оценки развития нанотехнологии // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4. – № 11–12. – С. 52–55.
- П.1.6. Liu X., Zhang P., Li X. et al. Trends for nanotechnology development in China, Russia and India // *J. Nanoparticle Research*. – 2009. – V. 11. – P. 1845–1866.
- П.1.7. Терехов А. Что на выходе? // *Поиск*. – 2010. – № 51 (17 декабря 2010 г.). – С. 7.
- П.1.8. Зибарева И.В., Зибарев А.В., Бузник В.М. Российская нанонаука: библиометрический анализ на основе баз данных STN International // *Химия уст. разв.* – 2010. – Т. 18. С. 215–227.
- П.1.9. Нано Дайджест. 6 сентября 2010 г.
- П.1.10. Андреевский Р.А. Конференция по наноструктурным материалам NANO-2010 // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – Т. 5. – № 11–12. – С. 23–25.
- П.1.11. Ковальчук М.В. Конвергенция наук и технологий – прорыв в будущее // *Российские нанотехнологии*. – 2011. – Т. 6. – № 1–2. – С. 13–23.

Приложение II

Новые возможности в методах исследования наноматериалов

Методы изучения структуры и свойств наноматериалов многообразны; они изложены во многих источниках (см., например, [П.2.1–П.2.3]). Такое многообразие очень помогает для подробной аттестации наноматериалов. Необходимость использования нескольких независимых методов исследования вызвано сложной спецификой наноструктуры (малый размер зерен, пор, включений с широким разнообразием их форм и распределением по размерам, возможное наличие сегрегаций и остаточных напряжений). В этой связи целесообразно обратить внимание на некоторые новые возможности в методах исследования наноматериалов.

Центральное место в изучении наноматериалов занимает аттестация их структуры. Наряду с электронно-микроскопическим методом, рентгеноструктурный анализ – один из распространенных приемов в исследовательской практике. Однако при размере кристаллитов около 2–3 нм рентгеновские рефлексы оказываются достаточно широкими и размытыми, что затрудняет анализ их интенсивности и формы. Для преодоления этих трудностей предлагается использовать синхротронное излучение, которое, благодаря высокой интенсивности, позволяет значительно уменьшить объемы исследуемых нанообъектов и существенно увеличить скорость структурных измерений с наблюдением динамики быстроразвивающихся процессов (см., например, [П.2.4–П.2.6]). Учитывая определенный дефицит синхротронной аппаратуры, отмечена также целесообразность применения рентгеновских трубок с молибденовым или серебряным анодом (мощность которых в 2–3 раза больше по сравнению с обычно используемыми трубками с медным анодом), однако экспозиция в этом случае составляет десятки часов [П.2.6].

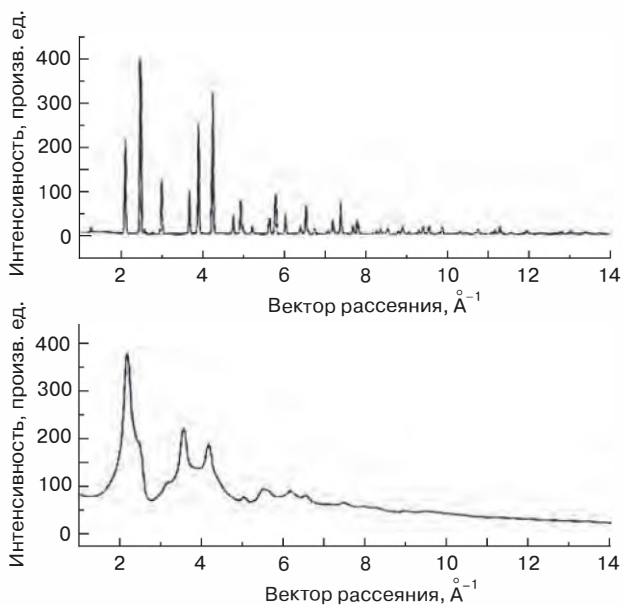


Рис. П.2.1. Дифрактограммы крупнокристаллического (а) и нанокристаллического (б) объектов [П.2.6]

На рис. П.2.1 приведены для сравнения дифрактограммы обычного крупнокристаллического и нанокристаллического образцов. Для последнего заметно значительное расширение рефлексов и наличие существенного диффузного рассеяния, что, естественно, затрудняет не только определение размерных показателей, но и фазовый анализ, а также наличие упорядочения. Для расшифровки подобных дифрактограмм используется методика функций парного атомного распределения (APDF – atomic pair distribution function), дающая представление о вероятности нахождения атомов на определенных расстояниях и позволяющая извлечь подробную структурную информацию из экспериментальных данных.

На рис. П.2.2 показаны результаты структурного исследования наночастиц рутения размером $3,8 \pm 0,38$ нм и $1,7 \pm 0,34$ нм с использованием синхротрона Аргоннской национальной лаборатории (энергия излучения 90,48 кэВ). Анализ полученной структурной информации показал, что частицы Ru величиной ~ 4 нм, как и

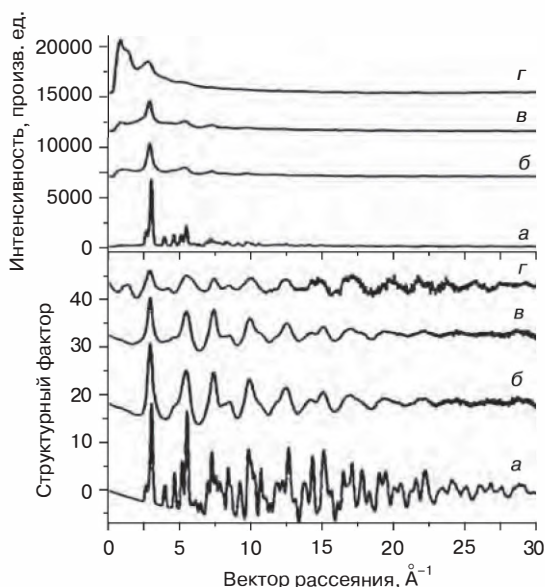


Рис. П.2.2. Дифракционные картины поликристаллического Ru с размером зерна ~ 1000 нм (*а*); наночастиц Ru размером ~ 4 нм, полученных из ацетатных растворов (*б*); наночастиц Ru размером ~ 4 нм и ~ 2 нм, полученных из тиольных растворов (*в* и *г* соответственно). Верхний снимок – экспериментальные дифрактограммы, полученные в синхротроне; нижний снимок – преобразованные данные [П.2.7]

крупнокристаллический Ru, кристаллизуются в ГПУ-решетке, а структура частиц размером ~ 2 нм весьма разупорядочена и не может быть отнесена к ГПУ- или ГЦК-фазам. Эти частицы состоят из ядра и оболочки, содержащей атомы серы, перешедшие из тиольных растворов при синтезе. Полученные данные оказались полезными при трактовке каталитических свойств наночастиц Ru.

Примеры использования синхротронного излучения и методики APDF в структурных исследованиях нанообъектов на основе ZrO_2 , WS_2 , MoS_2 , TiO_2 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{TiO}_3$, BaTiO_3 , V_2O_5 , Au, PdFe, GaN, C_{60} и др. можно найти в обзоре [П.2.5]. Подробное обсуждение различий в определениях размера наночастиц Pd (2–6 нм) методами ВРПЭМ и синхротронного излучения с анализом растворимости водорода проведено в работе [П.2.8].

Важную роль в материаловедческих исследованиях нанообъектов играет выявление наличия сегрегаций на поверхностях раздела. Энергодисперсионный анализ, приставки для которого имеются в электронных микроскопах, оже-спектроскопия и спектроскопия обратного резерфордского рассеяния в силу недостаточной локальности дают лишь общую информацию о химическом составе.

В последнее время для изучения структурно-фазового состояния получают распространение томографические атомно-зондовые исследования. На рис. П.2.3 показана принципиальная схема работы оптического томографического атомного зонда SAMECA. Траектория полета атомов (ионов), испаряемых с острия исследуемого образца, зависит от массы, энергии и точки испарения; наличие рефлектрона способствует улучшению разрешения по массе ($M/\Delta M > 600$). При попадании атомов

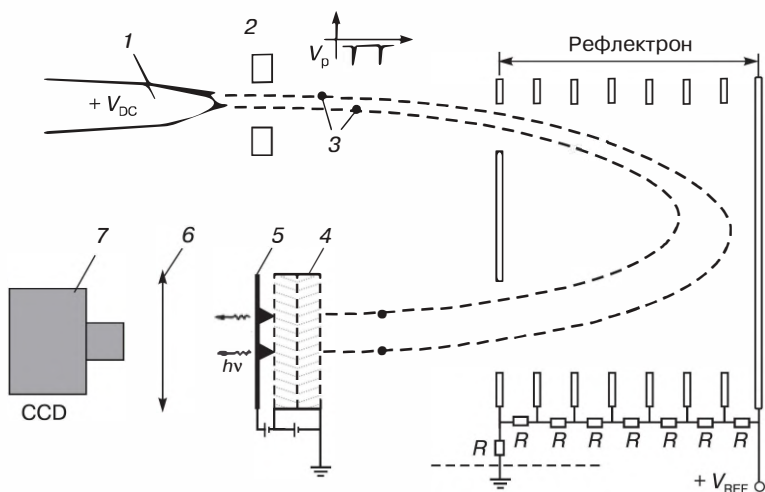


Рис. П.2.3. Схема оптического томографического атомного зонда: 1 – образец, имеющий форму острия диаметром ~ 50 нм; 2 – кольцо, на которое подается импульсное напряжение; 3 – испаряемые атомы (ионы); (4–7) – чувствительный детектор, включающий микроканальные пластины (4), люминесцентный экран (5), линзы (6) и CCD-камеру для обработки сигналов (7). V_{DC} – постоянное напряжение, подаваемое на образец; V_p – импульсное напряжение, подаваемое на кольцо; V_{REF} – напряжение на рефлектроне [П.2.9]

на детектор происходит определение времени пролета и места попадания, на основе чего устанавливается химическая природа атома и его положение в момент отрыва от поверхности образца. Опыты проводятся в глубоком вакууме ($\sim 10^{-10}$ торр) при низких температурах (45–75 К). Описаны также установки этого типа, оборудованные фемтосекундным импульсным лазером (Laser Assisted Tomographic Atom Probe – LATAP) [П.2.10]. Размеры анализируемого объекта составляют $10 \times 10 \times 100$ нм.

На рис. П.2.4 показаны полученные с помощью атомно-зондовой томографии 3D-реконструкции объемного содержания примесных и легирующих элементов наноструктурной хромоникелевой нержавеющей стали UFG-CW 316SS (наноструктурирование осуществлялось методом РКУП; величина зерна ~ 40 нм) до облучения и после облучения на ускорителе ионами Fe^+ (350 °С, $E = 160$ кэВ; доза – 10 сна). Как видно из этих данных, распределение кремния и никеля в исходных образцах практически равномерно (соответственно в среднем $\sim 1,6$ ат. % и $\sim 8,5$ ат. %), хотя обнаруживается небольшое наличие фосфорных сегрегаций. В облученных образцах наблюдаются сегрегации, обогащенные кремнием (до ~ 4 ат. %) и никелем (до ~ 18 ат. %). В то же время содержание хрома в этих областях снизилось с 18,9 до 14 ат. %. Облучение активизировало сегрегации фосфора и особенно углерода (содержание последнего повысилось примерно на порядок,

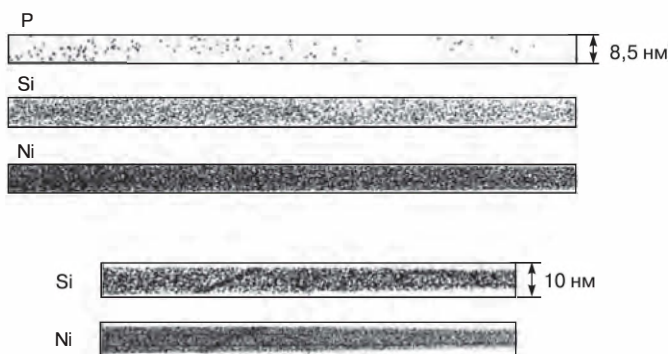


Рис. П.2.4. Атомно-зондовые изображения распределения фосфора, кремния и никеля в исходных (а) и облученных (б) образцах наноструктурной нержавеющей стали UFG-CW 316SS [П.2.10]

вплоть до 2 ат. %). Отмеченные результаты относятся к ширине приграничных областей около 2 нм.

Разработана специальная процедура поиска и определения размеров областей с повышенным содержанием того или иного элемента (кластеров) в общей матрице материала [П.2.9, П.2.11]. Такие кластеры для ферритно-мартенситной хромистой стали ЭК-181 показаны на рис. П.2.5.

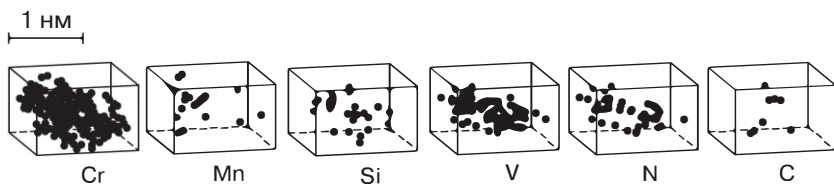


Рис. П.2.5. Атомно-зондовые изображения распределения элементов в кластерах стали ЭК-181 [П.2.9]

Сведения о содержании элементов (ат. %) в кластерах и в матрице дают представление об уровне сегрегируемости в этой стали:

	Cr	V	Si	N	C
Среднее в матрице	7 ± 1	$0,24 \pm 0,04$	$1,04 \pm 0,06$	н/о	$0,02 \pm 0,01$
Кластер	$11,0 \pm 0,1$	5 ± 1	$1,1 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,8$	$0,2 \pm 0,1$

Как видно из этих результатов, наибольшую сегрегируемость в стали ЭК-181 обнаружили ванадий и азот (последний не фиксировался в матрице, но обнаружен в кластерах).

Данные трехмерной атомной томографии оказались очень полезными при объяснении высоких значений прочности для ультрамелкозернистых ($L \sim 100$ нм) алюминиевых сплавов (Al—Mg—Si—Cu), полученных методом ИПД кручением [П.2.12, П.2.13]. Величина предела текучести этих сплавов была более чем в два раза выше значения этой характеристики, следующей из соотношения ХП. Подобное превышение связывается с сегрегациями магния и других легирующих элементов в приграничных областях.

Информация, получаемая в томографических атомно-зондовых исследованиях, важна также для анализа изменения свойств при облучении и поведения поверхностей раздела как стоков для радиационных дефектов (см. разд. II.2).

Российская компания НТ-МДТ уже свыше 20 лет успешно разрабатывает исследовательское оборудование для нанотехнологий (АСМ, наноэдюкаторы, нанофабы, многофункциональные зондовые нанолаборатории и др.) [П.2.14]. За это время этой организацией реализовано более 2000 приборов, которые успешно эксплуатируются не только в России, но и в крупнейших научных и промышленных центрах Европы, Азии и Америки. Новейшие разработки основаны на идее создания комбинированных установок, сочетающих, например, возможности атомно-силовой микроскопии и пьезокварцевых микровесов, что позволяет проводить одновременную регистрацию эволюции поверхности исследуемых образцов и изменения их массы в сорбционных процессах. Комплексные исследования с участием АСМ расширяются также за счет комбинации с рентгенофлуоресцентным анализом, позволяющим идентифицировать химический состав объектов. Комбинация АСМ и рентгенофлуоресцентного метода дает возможность изучения топографии поверхности образца и исследования его элементного состава. Кроме того, создан модуль для работы в режиме сканирующей термальной микроскопии. Этот модуль в комплекте с АСМ предназначен для распознавания участков с аморфной и нанокристаллической структурой, получения термических характеристик наноматериалов, визуализации распределения температур и теплопроводности на поверхности исследуемых образцов и решения других теплофизических задач.

Как отмечалось выше (см. разд. I.2.3), при изучении характеристик твердости, упругости и ползучести наноматериалов широко применяется метод наноиндентирования, позволяющий исследовать эти характеристики в поверхностных слоях. Подробное изложение этого метода можно найти в монографии [П.2.15].

Литература к приложению II

- П.2.1. Андреевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие для высш. учеб. заведений. – М.: Изд. центр «Академия», 2005.
- П.2.2. Ягодкин Ю.Д., Добаткин С.В. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2007. – Т. 73. – С. 28–49.
- П.2.3. Образцов А.Н. Методы исследования и диагностики нанобъектов и наносистем. – Межфакультетский курс лекций «Фундаментальные основы нанотехнологии». МГУ, 2009; <http://nano.msu.ru/education/courses/basics/materials2009>.
- П.2.4. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ (под ред. Л.А. Асланова). – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
- П.2.5. Petkov V. Nanostructure by high-energy X-ray diffraction // *Materials Today*. – 2008. – V. 11. – № 11. – P. 28–38.
- П.2.6. Gateshki M., Nijenhuis H., Fransen M. Structural characterization of nanocrystalline and amorphous materials using high-energy X-ray diffraction on a laboratory system. Pair distribution function analysis. Report at the 3rd Advanced Materials Characterization Workshop (June 3–4, 2009) // <http://cmm.mrl.edu/workshop2009>.
- П.2.7. Bedford N., Dablemont C., Viau G. et al. 3-D structure of nanosized catalyst by high-energy X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations: study of Ru. // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111. – P. 18214–18219.
- П.2.8. Suleiman M., Borchers C., Guerdane M. et al. Size and structure of Pd clusters determined by XRD and HREM // *Z. Phys. Chem.* – 2009. – V. 223. – P. 169–181.
- П.2.9. Рогожкин С.В., Агеев В.С., Алеев А.А. и др. Томографическое атомно-зондовое исследование жаропрочной 12%-ной ферритно-мартенситной хромистой стали ЭК-181 // *Физ. мет. металлов*. – 2009. – Т. 108. – С. 612–618.
- П.2.10. Pareige P., Etienne A., Radiguet B. Experimental atomic scale investigation of irradiated effects in CW 316SS and UFG-CW 316SS // *J. Nucl. Mater.* – 2009. – V. 389. – P. 259–264.

- П.2.11. *Russel K.F., Miller M.K.* Embrittlement of RPV steels: an atom probe tomography perspective // *J. Nucl. Mater.* – 2007. – V. 371. – P. 145–160.
- П.2.12. *Nurislamova G., Sauvage X., Murahkin M. et al.* Nanostructure and related mechanical properties of an Al—Mg—Si alloy processed by severe plastic deformation // *Phil. Mag. Lett.* – 2008. – V. 88. – P. 459–466.
- П.2.13. *Валиев Р.З., Еникеев Н.А., Мурашкин М.Ю. и др.* Сверхпрочность ультрамелкозернистых алюминиевых сплавов, полученных интенсивной пластической деформацией // *Доклады АН.* – 2010. – Т. 432. – С. 757–760.
- П.2.14. *Быков В.* Новейшие разработки в области приборостроения для нанотехнологий // *Наноиндустрия.* – 2010. – № 2. – С. 18–24.
- П.2.15. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и его возможности. – М.: Машиностроение, 2009.

Список сокращений

АСМ	– атомно-силовая микроскопия
ВРПЭМ	– высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия
ВРСЭМ	– высокоразрешающая сканирующая электронная микроскопия
ГПУ	– гексагональная плотноупакованная
ГЦК	– гранецентрированная кубическая
ДТА	– дифференциальный термический анализ
ДУО	– дисперсное упрочнение оксидами
ИКС	– инфракрасные спектры
ИПД	– интенсивная пластическая деформация
КВД	– кручение при высоких давлениях
КР	– комбинационное рассеяние
МАВ	– межузельные атомы и вакансии
МД	– молекулярная динамика
НБИК	– нанотехнология, биотехнология, информационная технология, когнитивная технология
ОЦК	– объемноцентрированная кубическая
ПВА	– первично выбитый атом
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
РКУП	– равноканальное угловое прессование
РФА	– рентгенофазовый анализ
РФЭС	– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ТГА	– термогравиметрический анализ
ФЛ	– фотолюминесценция
ХП	– Холл–Петч
CVD	– chemical vapour deposition (химическое осаждение из газовой фазы)
IF	– impact factor (импакт-фактор)
SCI	– Science Citation Index (индекс цитирования научных статей)

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Научное электронное издание

Серия: «Нанотехнологии»

Андриевский Ростислав Александрович

**ОСНОВЫ НАНОСТРУКТУРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ.
ВОЗМОЖНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор канд. хим. наук *А. Е. Симонов*

Художник *С. Инфантэ*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *Е. А. Голубова*

Подписано к использованию 24.03.20.

Формат 125×200 мм

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Андриевский Ростислав Александрович – профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник Института проблем химической физики РАН. Иностранный член-корреспондент Национальной академии наук Кыргызстана. Действительный член Международного института наук о спекании (Сербия) и член Американского общества по исследованию материалов (Material Research Society, MRS). Член редакционных коллегий 8 научных международных и отечественных журналов.

Автор 400 научных работ, включая 11 монографий и 60 обзоров. Согласно базе данных *Scopus*, индекс цитирования 147 статей в 1996–2011 гг. составил 850; индекс Хирша – 17. Подготовил 33 кандидата и 6 докторов наук.

Область научных интересов – наноструктурное материаловедение, порошковая металлургия, технология тонких пленок, тугоплавкие соединения и гидриды.