

PACS numbers: 61.46.+w, 62.25.+g, 81.07.Bc, 81.07.Bx, 81.16.-c, 83.80.-k

## **Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства**

С. В. Шевченко, Н. Н. Стеценко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Наноструктурные металлические материалы, обладающие уникальными свойствами благодаря характерному структурному размеру, сопоставимому с межатомными расстояниями в кристалле, нашли широкое применение и являются основой многих современных технологий. Цель данного обзора — представить общую картину исследований наноструктурных состояний в компактных металлах, сплавах и интерметаллидах, охарактеризовать основные методы получения компактных наноструктурных материалов, особенности их структуры и свойств. Также кратко представлены основные модели, объясняющие особенности строения и аномальные свойства металлов и сплавов в нанокристаллическом состоянии.

Наноструктурні металічні матеріали, що мають унікальні властивості завдяки характерному структурному параметру, співставимому із міжатомними відстанями у кристалі, знайшли широке застосування та є основою багатьох сучасних технологій. Мета цього огляду — представити загальну картину досліджень наноструктурних станів у компактних металах, сплавах та інтерметалічних сполуках, дати характеристику основних методів отримання компактних наноструктурних матеріалів, їх властивостей та структурних особливостей. Також стисло представлено основні моделі, що пояснюють особливості будови та аномальні властивості металів та сплавів у нанокристалічному стані.

Nanocrystalline metallic materials have been recognized as perspective materials for a wide range of modern technologies due to their unique properties, occurring because of their mainly structural parameters, which are comparable with the interatomic distances. This review objective is to characterize the current state of art in investigation of the nanoscale metals, alloys, and intermetallic compounds. Basic methods for preparing compact nanocrystalline materials are discussed. Recent results

concerning the influence of the nanocrystalline state on the mechanical, thermal, and magnetic properties as well as microscopic structure of metals and condensed compounds are reviewed. The models presenting the structural features and anomalous properties of compact nanoscale materials are briefly analyzed.

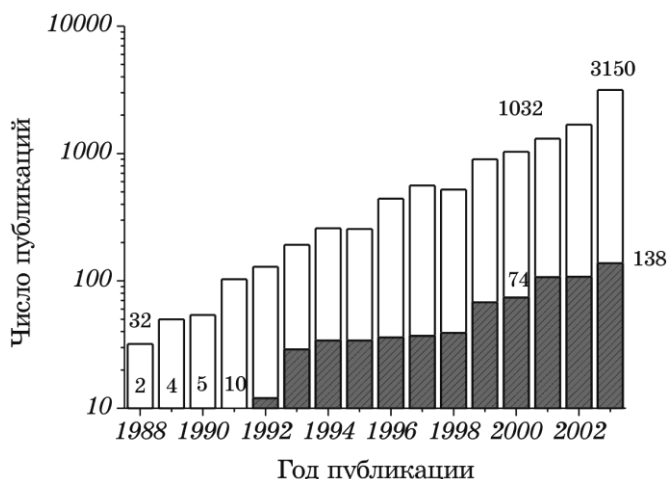
**Ключевые слова:** нанокристаллические материалы, микроструктура, механические свойства, физические свойства, сплавы, интерметаллические соединения.

*(Получено 22 ноября 2003 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря интенсивным исследованиям последнего десятилетия (первая международная конференция по наноструктурным материалам прошла в Канкуне, Мексика, в 1992 году), представления об эффектах, связанных с малыми, не превышающими 100–150 нм, размерами зерен (кристаллитов) твердого тела, существенно расширены (информацию о первых трех международных конференциях см. в [1]). В базе данных Science Direct [2], поддерживаемой издательством Elsevier Science Ltd., зафиксировано 2 работы [3, 4], в которых содержатся упоминания о наноструктурных интерметаллических соединениях, опубликованные в 1988 году (среди 32 работ по наноструктурным материалам). В 2003 году число материаловедческих работ по наноструктурным материалам превысило 3100, из них 138 было посвящено наноструктурным интерметаллидам. Представление о динамике роста интереса к наноструктурным состояниям (и в частности, в интерметаллических соединениях) в материаловедении по годам дает рис. 1. Можно констатировать, что создание многочисленных методов получения компактных материалов, обладающих тонкозернистой, с характерными размерами от единиц до десятков нанометров, микроструктурой, позволило перейти от изучения малых частиц — нанокластеров, к изучению структуры и свойств твердых тел в нанокристаллическом состоянии.

Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала давно известно и широко используется, например, в катализаторах [5, 6], присадках к моторным маслам, смазочных материалах [7, 8], микроэлектронике [9, 10]. Теперь показано, что уменьшение размеров кристаллитов в металлах ниже некоторой пороговой величины приводит, как правило, к значительному изменению свойств [11–16]. Здесь следует отметить часто наблюдаемое повышение твердости, аномалии теплоемкости при низких температурах, снижение коэрцитивной силы и повышение магнитной проницаемости



**Рис. 1.** Общее количество публикаций по наноструктурным материалам и, в частности по наноструктурным интерметаллидам, по годам (по материалам [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)).

(для ферромагнитных сплавов). Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и особенно заметны при размере зерна менее 10 нм.

В настоящее время имеется большой потенциал в практическом использовании наноструктурных состояний металлов, сплавов, интерметаллических соединений и сплавов на их основе. Так, сплавы на основе гамма алюминидов титана рассматриваются [17–20] в качестве замены суперсплавов на основе никеля в различных двигателях и системах термической защиты. Нанокристаллические жаропрочные сплавы могут быть использованы, к примеру, как конструкционный материал лопаток турбин турбореактивных двигателей, что обеспечивает в среднем на 10% большую прочность и твердость, до 20% большую вязкость разрушения до 50% лучшую износостойкость, а нанокристаллические ферромагнитные сплавы систем Fe–Cu–M–Si–B (где M — переходной металл) находят применение в качестве магнитомягких трансформаторных материалов с превосходными магнитными свойствами [21–24].

Анализ накопленных в последние годы результатов показывает, что в нанокристаллическом твердом теле важную роль играет не только размер зерна, но и структура и состояние границ раздела (границ зерен). Это влияние особенно заметно для наноматериалов, в которых границы раздела находятся в неравновесном напряженном состоянии. Релаксация таких границ в наноструктурных интерметаллических соединениях часто происходит са-

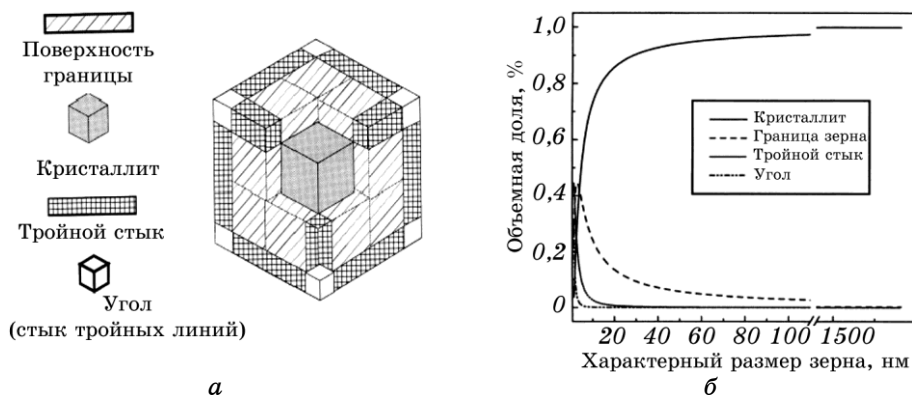
мопроизвольно даже при комнатной температуре, и, как правило, сопровождается некоторым ростом зерен [25, 26].

Сравнимый с межатомными расстояниями размер зерен обуславливает большую развитость и протяженность границ раздела. При толщине границы раздела равной 3–4 монослоям, или 0,8–2 нм, и среднем размере зерна 10–20 нм на поверхностный слой приходится до 50% всего вещества. Условно выделяя как компоненты зерна собственно кристаллит (КР), поверхностный слой (границу зерна — ГР), тройные стыки зерен (ТС) и угловые области (У) (рис. 2, а), объемные доли каждой компоненты можно оценить как:

$$\begin{aligned} f_{\text{КР}} &= (d - w)^3/d^3; & f_{\text{ГР}} &= 6(d - w)^2(w/2)/d^3; \\ f_{\text{ТС}} &= 12(d - w)^2(w/2)^2/d^3; & f_{\text{У}} &= w^3/d^3, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $d$  — средний размер зерна, а  $w$  — ширина границы (рис. 2, б). Кроме того, сами зерна могут содержать различные дефекты, например вакансии и комплексы вакансий, дисклинации и дислокации, количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах. Компактные нанокристаллические материалы, таким образом, существенно отличаются по свойствам от обычных поликристаллов. Необходимо отметить, что влияние компактного нанокристаллического состояния на электронную структуру изучено пока в малой степени (см. например [28, 29]), хотя электронная структура нанокластеров и изолированных наночастиц изучается довольно интенсивно.

Основными методами получения компактных нанокристалли-



**Рис. 2.** Трехмерная модель нанокристаллического материала (а) и объемные доли кристаллита, границы зерна, тройного стыка и угловых областей как функции среднего размера зерна (б) [27].

ческих интерметаллидов являются интенсивная пластическая деформация и кристаллизация аморфных сплавов. В меньшей степени используются осаждение из растворов и компактирование нанокластеров (холодное и горячее прессование полученных специальными методами ультрадисперсных порошков). Обсуждению проблем, связанных с получением компактных наноструктурных интерметаллидов и сплавов на их основе, затрагивающему научные и технологические аспекты проблемы, посвящена первая часть данного обзора.

Во второй части обсуждаются особенности микроструктуры компактных наноматериалов, ее стабильности, состояния межзеренных границ и процессы зернограничной релаксации. Наконец, третья часть работы посвящена обзору современного понимания природы особых механических и магнитных свойств наноструктурных материалов.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Компактные нанокристаллические материалы научились получать сравнительно недавно — пионерские работы в этой области [30–32] относятся к 1981–1986 годам. В начале 90-х годов [33–35] было освоено и получение нанокристаллических твердых сплавов, таких как WC–Co, а так же наноструктурных интерметаллических соединений, например, Ni<sub>3</sub>Al [36] и Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> [37], различными методами. В данной части обзора кратко рассмотрены основные методы получения наноструктурных металлических материалов.

### 2.1. Кристаллизация аморфных сплавов

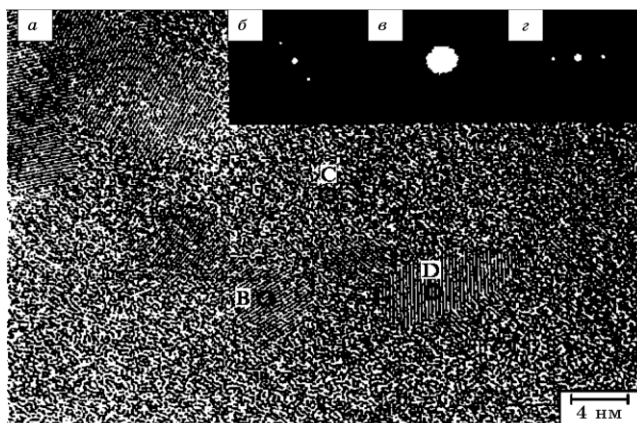
Нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем контролируемой кристаллизации. Для создания требуемой структуры аморфный материал (как правило, аморфная лента, полученная методом спиннингования) отжигается таким образом, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста зародышей была, возможно, более низкой [38].

Интерметаллидную нанокристаллическую ленту удается получать и непосредственно спиннингованием. Например, в работе [37] была получена лента Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub>. Лента состояла из кристаллов интерметаллида NiAl со средним размером зерна в 2 мкм; в свою очередь, эти кристаллы обладали совершенной субмикроструктурой с характерными размерами в несколько десятков нанометров. Такая структура повышает пластичность и вязкость хрупкого NiAl, поскольку препятствует распространению микротрещин.

В последние годы особенно активно изучаются возможности создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов систем Fe–Cu–M–Si–B (M — Nb, Ta, W, Mo, Zr), имеющих очень низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость, т. е. мягких магнитных материалов. Показано, [39] что мягкие магнитные свойства улучшаются при уменьшении эффективной магнитокристаллической анизотропии. Это достигается увеличением числа зерен, участвующих в обменном взаимодействии в тонких магнитных пленках, при формировании наноструктурного состояния. В работе [40] впервые было показано, что введение в аморфный сплав Fe–Si–B добавок меди и переходных металлов IV–VII групп позволяет при кристаллизации получить нанокристаллическую структуру. Так, однородная нанокристаллическая структура возникает в аморфном сплаве Fe–Cu–Nb–Si–B в результате кристаллизации при температуре 700–900 К, причем применение предварительной деформации совместно с низкотемпературным отжигом [41, 42] позволяет довести средний размер зерна до 5 нм.

В результате кристаллизации быстро затвердевающих аморфных алюминиевых сплавов Al–Cr–Ce–M (Me = Fe, Cu, Co, Ni) с содержанием алюминия более 92 атомных процентов образуется структура, в которой имеются аморфная фаза и выделившиеся в аморфной фазе икосаэдрические наночастицы, богатые алюминием (рис. 3) [43]. Эти сплавы обладают высокой прочностью на растяжение, близкой к прочности сталей (до 1340 МПа).

В настоящее время получение нанокристаллических сплавов



**Рис. 3.** Микрофотография быстро твердеющего сплава  $\text{Al}_{94.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}$  [43]: в аморфной матрице С распределены икосаэдрические наночастицы В, D со средним размером 5–10 нм. б, в, г — дифрактограммы с участков диаметром 1 нм, принадлежащих соответствующим областям.

методом кристаллизации закаленного аморфного состояния развивается и увеличивается число сплавов [44–48] с нанокристаллической структурой, полученных этим методом.

## 2.2. Интенсивная пластическая деформация

В основе этого метода получения субмикрокристаллических (СМК) и наноструктурных материалов лежит формирование посредством сверхбольших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, прокатка, всесторонняя ковка, равноканальное угловое прессование. Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов, при этом достигается истинная логарифмическая степень деформации  $e = 4-7$ . Использование интенсивной пластической деформации позволяет получить массивные нанокристаллические материалы практически с беспористой структурой, чего невозможно достичь, к примеру, компактированием высокодисперсных порошков (см. разд. 2.3). Первые обзорные работы, посвященные методам получения и изучению структуры и свойств СМК материалов, опубликованы в середине девяностых годов [25, 49].

Основной особенностью СМК материалов, полученных деформационными методами, является наличие неравновесных границ зерен (и большого количества тройных стыков (рис. 2, б), которые служат источником больших упругих напряжений. Свидетельством неравновесности являются диффузионный контраст границ и изогнутые контуры экстинкции в зернах, наблюдаемые на электронно-микроскопических изображениях таких материалов. Ширина межзеренных границ в СМК материалах составляет, по разным оценкам, от 2 до 10 нм. Неравновесные границы зерен содержат большое количество дислокаций, а в тройных стыках существуют некомпенсированные дисклинации. Плотность дислокаций достигает  $3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ , однако плотность дислокаций внутри зерен значительно ниже. Дислокации и дисклинации создают дальнедействующие поля напряжений, являющиеся причиной избыточной энергии границ зерен. Например, для СМК меди со средним размером зерен около 200 нм избыточная энергия межзеренных границ достигает  $0,5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ . Необходимо отметить, что существует круг материалов, в которых размер зерен, формирующихся при пластической деформации, составляет 10–20 нм. К этим материалам относятся сплавы металл–металлоид, интерметаллидные соединения и сплавы с взаимно нераствори-

мыми элементами и положительной энтальпией смешения [50–52].

Интенсивная пластическая деформация в последнее время используется так же для получения перспективных наноструктурных сплавов неравновесных составов. Например, растворимость железа в решетке алюминия не превышает 0,03% ат. [53]. Литые сплавы состава Al–5–16% вес. Fe имеют классическую дендритную микроструктуру, состоящую из ГЦК алюминиевой матрицы с включениями частиц моноклинной  $Al_{13}Fe_4$  фазы. Интенсивной пластической деформацией (кручением) удается получить чрезвычайно мелкозернистую ГЦК алюминиевую матрицу с гомогенно распределенными частицами  $Al_{13}Fe_4$ . Твердость по Виккерсу ( $H_v$ ) такого нанокompозита повышается до 175, что 2,3 раза превышает твердость литого состояния [17]. Последующим отжигом (5 часов при 100°C) твердость может быть доведена до  $H_v = 302$ , что говорит о возможности термомеханической обработки таких сплавов. В то же время к литым сплавам системы алюминий–железо обычная термомеханическая обработка неприменима.

Метод интенсивной пластической деформации применяется для получения СМК структур таких металлов, как медь [54], титан [55] и других, а так же сплавов и интерметаллических соединений на основе алюминия [56–58], магния и титана [59, 60]. Формирование деформационными методами СМК структуры позволяет создавать удобные модельные объекты для экспериментальных исследований межкристаллитных границ благодаря применимости к ним апробированных методов металлофизики и физики твердого тела [61, 62].

### 2.3. Компактирование порошков

Данный метод можно условно разделить на две стадии: приготовление ультрадисперсных порошков (механический размол; испарение и конденсация наночастиц на холодной поверхности) и их компактирование (холодное и горячее прессование, спекание и пр.). В настоящее время эти методы используются в различных сочетаниях, в зависимости от требований к получаемому материалу.

Например, при сочетании методов конденсации и холодного изостатического прессования в вакууме при больших, до 10 ГПа, давлениях [30–32, 63, 64] получают цилиндрические пластинки диаметром 5–10 мм и толщиной 0,2–3 мм с плотностью до 97 процентов от теоретической (для металлов и интерметаллидов) и до 85 процентов для нанокерамики. Полученные таким способом компактные нанокристаллические материалы в зависимости от условий испарения и конденсации состоят из частиц со средним



размером  $d$  от 1–2 до 800–100 нм. Распределение частиц по размерам является логарифмически нормальным и описывается функцией:

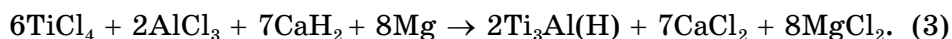
$$p(d) = \frac{\log e}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp\left(-\frac{(\log d - d_c)^2}{2\sigma^2}\right); \quad \sigma = 0,28 \pm 0.05; \quad (2)$$

( $d_c$  — средний размер частицы) для большинства распределений наночастиц, полученных методом испарения и конденсации.

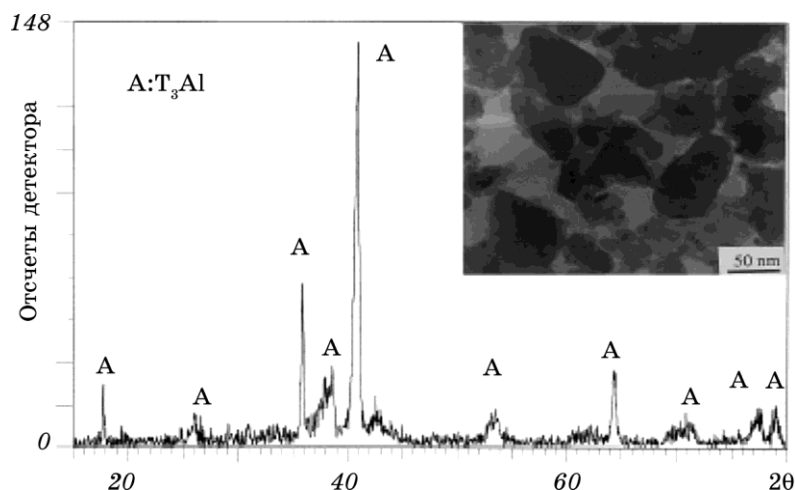
Для получения компактных нанокристаллических материалов перспективно так же прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. При реализации этого способа стараются избегать укрупнения зерен на стадии спекания. Это возможно при высокой плотности прессовок, когда процессы спекания протекают достаточно быстро и при относительно низкой температуре. Проблемой здесь часто является получение плотных прессовок. Для сохранения малого размера зерен в компактных наноматериалах помимо снижения температуры спекания достаточно эффективны легирующие добавки, препятствующие быстрому росту зерен [65–67].

Для компактирования нанокристаллических порошков используется так же магнитно-импульсный метод [68]. За счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе уплотнения при прохождении импульсных волн сжатия процесс сопровождается сильным разогревом порошка. Метод магнитно-импульсного прессования позволяет генерировать волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа длительностью до нескольких микросекунд. В настоящее время используется для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев готовые изделия не требуют дополнительной обработки.

В настоящее время используется так же механико-химический способ приготовления нанопорошков для компактирования (the mechanochemical process—MCP [17]). Метод использует механическую энергию размола для инициации при низких температурах химических реакций, обычно эффективно протекающих при высоких температурах [69–71]. Продукты реакции представляют собой ультратонкие порошки с широким распределением частиц по размерам: от нескольких нанометров до одного микрона. Например, базовой реакцией для получения нанокристаллических алюминидов титана является:



Такая реакция может быть инициирована в процессе механического размола исходных компонент. Продуктом реакции (после



**Рис. 4.** Дифрактограмма нанокристаллического  $Ti_3Al$  [17]. Дано электронно-микроскопическое изображение наночастиц.

выщелачивания) является порошок  $Ti_3Al(H)$  в котором водород размещен в виде атомов внедрения в структуре  $Ti_3Al$  [72, 73]. На рис. 4 представлена дифракционная картина и микроструктура интерметаллида  $Ti_3Al$ , полученного методами МСР.

В настоящее время подобные процессы разработаны для многих металлов, сплавов и неорганических соединений [74–80].

#### 2.4. Осаждение на подложку

Осаждением на подогретую или холодную поверхность подложки получают пленки и покрытия, т. е. непрерывные слои нанокристаллического материала. В этом способе образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки, следовательно, отпадает необходимость прессования. Осаждение на подложку может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора. При осаждении из паров металл испаряется в вакууме, в кислород- или азотсодержащей атмосфере, и пары металла или соединения конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и температурой подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические пленки металлов [81, 82].

При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда используется инертный газ. Непрерывность и толщину пленки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давления газа и параметров разряда. В качестве источников металлических ионов при осаждении из плазмы используют

металлические катоды, обеспечивающие высокую степень ионизации (до 100%), скорость осаждения достигает 0,05 микрон в секунду. Основные недостатки ионно-плазменного дугового распыления — образование капель металла из-за частичного плавления катода и возможность попадания металлических капель в осаждаемые пленки.

Разновидностью осаждения из плазмы является магнетронное распыление, которое позволяет использовать катоды не только из металлов и сплавов, но и из различных соединений при низких температурах подложки. Например, в работе [36] с помощью магнетронного распыления мишени  $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$  и осаждения металлических паров на ионную подложку получены интерметаллические пленки  $\text{Ni}_3\text{Al}$  со средним размером кристаллов около 20 нм. Используются так же и традиционные методы нанесения пленок — химическое и физическое осаждение из газовой фазы. Обычно кристаллиты в таких пленках имеют довольно большие размеры, но в многослойных или многофазных пленках удается получать и наноструктуры [12, 83].

### *2.5. Синтез наноструктурных металлов осаждением из сверхкритических жидкостей*

В настоящее время совершенствуется новый метод синтеза наноструктурных металлов и их оксидов с использованием сверхкритических жидкостей (газов), в англоязычной научной литературе получивший название «supercritical fluid processing» (SCFP) [17,



Рис. 5. Лабораторный реактор для осуществления SCFP процесса [87].

84–86]. Этот процесс включает растворение органического соединения, содержащего ионы металла, в жидкости при температурах и давлениях превышающих критические. В области  $P$ – $T$  диаграммы, лежащей выше и правее трикритической точки жидкость приобретает экзотические свойства: значительно (иногда на несколько порядков) возрастают коэффициенты диффузии при одновременном падении вязкости. В сочетании с низким поверхностным натяжением это позволяет получить характерную для газов способность к массопереносу в сочетании с высокой способностью к растворению органометаллических соединений. С точки зрения способности к окислительно-восстановительным реакциям наиболее подходящим соединением на роль закритической жидкости является углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ). Он недорог, нетоксичен, его критическая температура составляет  $31,1^\circ\text{C}$ , а реактор отличается простотой конструкции и небольшими габаритами [87]. Примером применения такой технологии может служить получение нанокристаллической меди путем восстановления растворенного в закритическом углекислом газе соединения  $\text{Cu}(\text{HFA})_2$  (соoper hexafluoroacetylacetone) в присутствии молекулярного водорода. Благодаря высокой растворимости HFA в закритической углекислоте, это соединение остается в растворе, тогда как атомы меди осаждаются на подложку при температуре около  $250^\circ\text{C}$ , образуя нанокристаллическую пленку [17]. Хорошие результаты получены так же для серебра [88], ведутся разработки реакций для получения пленок алюминидов титана и многослойных интерметаллических нанопленок с использованием SCFP процессов. Последние японские и американские исследования показали перспективность метода для получения тонких покрытий, применяемых в микроэлектронике и химической промышленности [89–91].

### 3. СТРУКТУРА КОМПАКТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Необычные физические и механические свойства компактных наноматериалов, как уже было отмечено, во многом обусловлены масштабными эффектами, возникающими из-за малого размера зерна и, соответственно, значительной объемной доли границ раздела, в том числе границ зерен (рис. 2) [92–95]. Электронно-микроскопические исследования компактных наноструктурных металлов и интерметаллических соединений указывают на отсутствие дислокаций в объеме зерен, либо на их пренебрежимо малую плотность [96]. Когда размер зерна становится меньше некоторого предельного (10–20 нм) подвижные дислокации обнаруживаются ни при каких деформациях [93, 97]. Таким образом, наиболее важным элементом структуры наноматериалов, во мно-

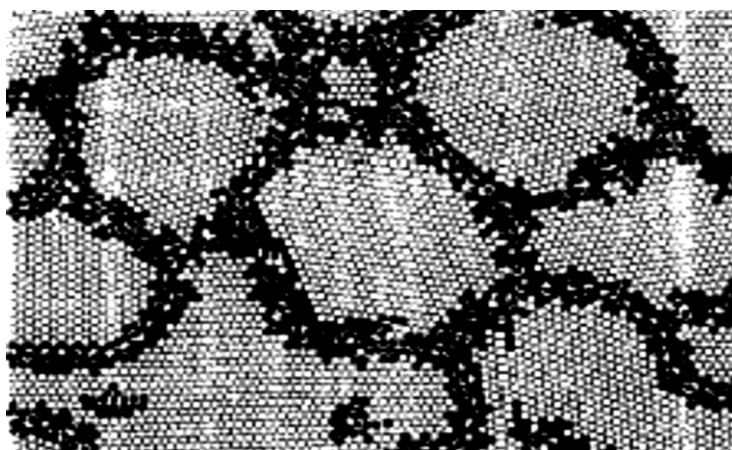
гом определяющим их макроскопические свойства, являются границы раздела, а для гетерофазных наноструктурных материалов дополнительно и межфазные границы. В зависимости от способа получения в нанокристаллическом материале может формироваться зеренная структура с различной степенью структурной неравновесности, спектром межкристаллитных разориентировок, дефектностью и химическим составом границ [96]. Ниже детально рассмотрены некоторые структурные особенности компактных нанокристаллических металлов и сплавов.

### *3.1. Границы раздела (компактированные наноматериалы)*

Плотность нанокристаллических материалов, полученных различными методами компактирования нанопорошков, составляет от 80 до 97 процентов теоретической плотности [98–100]. Ширина границ раздела, определенная различными методами на различных наноматериалах, составляет от 0,4 до 1,0 нм [101–103]. При теоретическом рассмотрении границ раздела в нанокристаллических металлах и однофазных соединениях и их моделировании обычно принимают следующие допущения: а) все кристаллиты имеют одинаковую структуру и отличаются только размерами и кристаллографической ориентировкой; б) структура границ раздела определяется типом межатомных взаимодействий и взаимной ориентацией (разориентировкой) соседних кристаллитов. При этом рентгено- и нейтронографическими исследованиями показано [11, 104], что атомы, принадлежащие границам раздела, имеют иное ближайшее окружение, чем атомы в кристаллитах. Так, в нанокристаллическом Pd плотность вещества границ раздела на 20–40% меньше плотности обычного Pd, а координационное число атома, принадлежащего границе раздела, меньше координационного числа атома внутри кристаллита [105] (рис. 6).

Согласно первоначальным модельным представлениям [64, 106, 107] структура межкристаллитного вещества характеризуется произвольным размещением атомов и отсутствием как ближнего, так и дальнего порядка. Такое состояние границ раздела, как правило, называли газоподобным («gas-like structure»), имея в виду не подвижность атомов, а только их взаимное расположение. Такие представления сложились на основе данных рентгеновских исследований.

Затем, однако, было показано [26, 108–111], что структура границ раздела в наноматериалах близка к структуре границ обычных поликристаллах, и степень порядка во взаимном расположении атомов значительно выше. Применение электронной микроскопии высокого разрешения показало, что в нанострук-

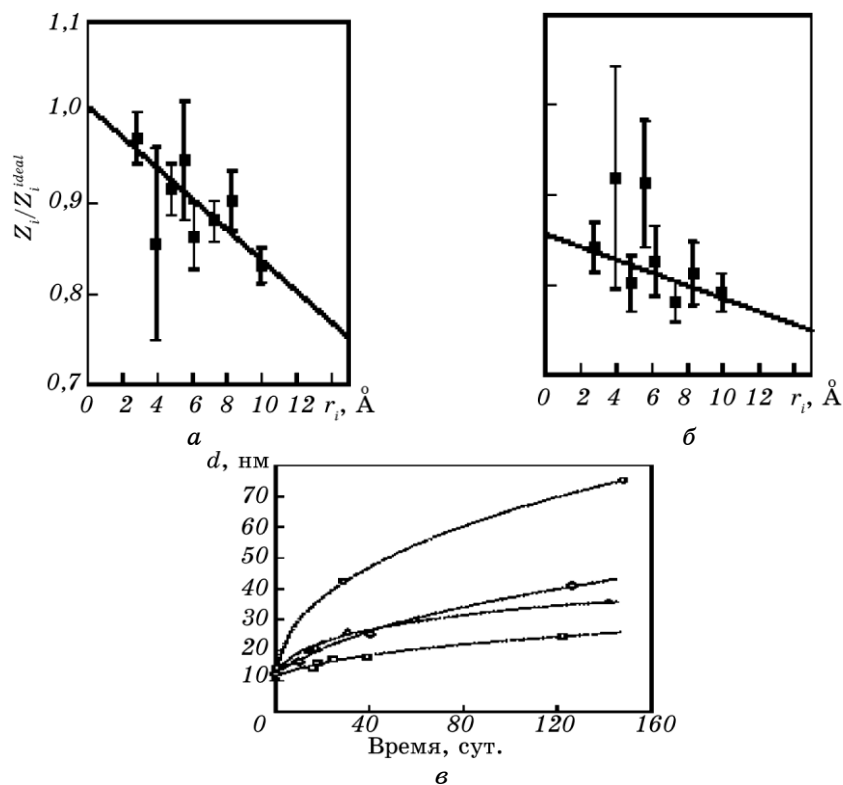


**Рис. 6.** Двумерная модель атомной структуры нанокристаллического материала, рассчитанная с применением потенциала Морзе [105]. Темными кружками изображены атомы, смещенные относительно узлов идеальной кристаллической решетки более чем на 10%.

турных металлах атомы границ раздела находятся под влиянием только двух соседних кристаллитов. Поры были обнаружены только в тройных стыках, плотность принадлежащего границе вещества оказалась практически такой же, что и в кристаллитах [26, 110, 112]. При этом во многих случаях сразу после компактирования границы находятся в неравновесном состоянии с малым ближним порядком, и релаксируют при комнатной температуре в течение 30–150 суток (рис. 7). Так для нанокристаллического палладия размер зерна может увеличиться с 12–15 до 30–80 нм [26]. Аналогичные эффекты наблюдались для нанокристаллических железа [113] и кобальта [114].

Существенный вклад в понимание процессов, происходящих при формировании границ раздела компактируемых наноструктурных металлов сделан в последние годы благодаря активному развитию трехмерного моделирования с использованием методов молекулярной динамики [115, 116]. Основной проблемой при этом является моделирование реальной трехмерной сетки границ зерен в исходном состоянии. В настоящее время предложены несколько способов моделирования исходного размещения атомов в модельном объеме. Один из них состоит в моделировании набора отдельных кластеров, затем подвергаемых «виртуальному пресованию» [117, 118].

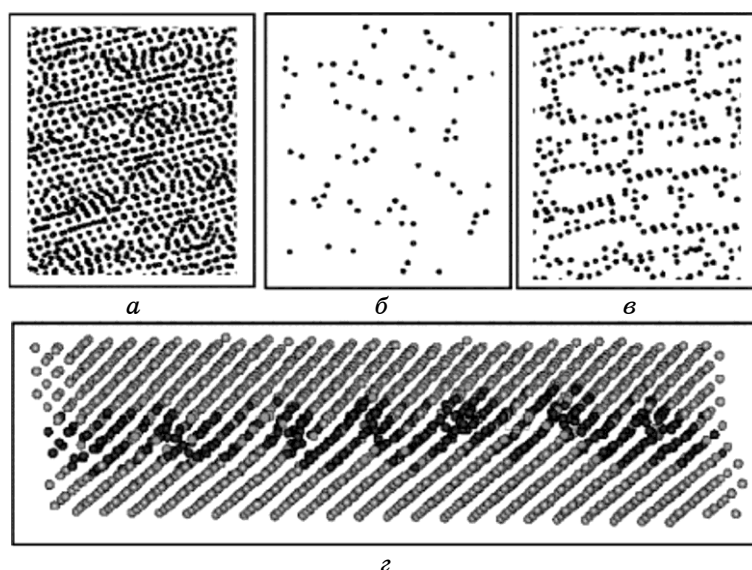
Так же используются модели охлаждения расплава с предопределенным месторасположением зародышей [115, 119] и заполнением пространства полигонами на основе построения, впер-



**Рис. 7.** Зависимость относительного координационного числа в нанокристаллическом Pd от межатомного расстояния: (а) свежеприготовленный (исходный) образец, (б) выдержанный при комнатной температуре в течение 120 дней [112]; (в) рост зерна в нанокристаллическом Pd (старение при комнатной температуре) [26].

вые описанного в [120], со случайно ориентированными зародышами [116, 121, 122] когда необходимо моделирование наибольшего количества общих (с большими разориентировками) границ, либо с ограничениями на возможные кристаллогеометрические ориентировки зародышей для моделирования текстурированных наноструктурных материалов [123]. Максимальный модельный объем, имитирующий трехмерную сетку межкристаллитных границ ( $27000 \text{ нм}^3$ ), использован в работе [121]. Очевидным результатом работ в данном направлении является то, что характер исходного неравновесного состояния, полученного по различным методикам, существенно отличается. В рамках одного подхода структура границ раздела оказывается зависимой от температуры и характерного времени релаксации.

В целом работы по компьютерному моделированию, выполнен-



**Рис. 8.** Структура межкристаллитной границы (кристаллиты имеют ОЦК решетку) по результатам молекулярно-динамического моделирования [124]: черным выделены атомы (*a*) вокруг которых нарушен ближний порядок; (*б*) расположенные не в узлах кристаллической решетки; (*в*) атомы, обладающие избыточной энергией. (*г*) — сечение, демонстрирующее степень когерентности модельной границы.

ные в последние три года, показали, что степень упорядоченности границы компактированного наноструктурного металла сильно зависит от критерия, по которому атом относят к разряду упорядоченно или неупорядоченно расположенных [124] (рис. 8), а так же то, что на атомном уровне не находит подтверждения гипотеза о принципиальном отличии границ зерен в наноструктурных (компактированных) и традиционных крупнозеренных металлах.

Границы раздела компактированных нанокристаллических металлов могут содержать три типа дефектов [126]: отдельные вакансии, вакансионные агломераты (кластеры, нанопоры) а так же большие поры на месте отсутствующих кристаллитов. Именно наличие таких структурных дефектов является причиной существования границ раздела с пониженной плотностью. В работах [126–128] показано, что при изучении нанокристаллических материалов методами малоуглового рассеяния нейтронов рассеивающим объектом являются поры, а не границы раздела. В настоящее время для изучения свободных объемов в нанокристаллических материалах используют метод позитронной аннигиляции [126, 129–134].



### 3.2. Структурные особенности СМК металлов

Электронная микроскопия показывает, что основная особенность нанокристаллических металлов, полученных методом интенсивной пластической деформации (СМК металлов) состоит в наличии произвольно разориентированных неравновесных границ зерен. Для неотожженных СМК металлов и сплавов характерно наличие контуров экстинкции вдоль границ зерен, что свидетельствует о больших упругих напряжениях [25, 49, 58, 135–138]. Неравновесные границы раздела являются основным источником упругих напряжений, поскольку плотность дислокаций внутри зерен значительно меньше, чем на границах раздела. При отжиге происходит релаксация границ, многие зерна отчищаются от дислокаций, экстинкционные контуры исчезают, а на границах появляется полосчатый контраст, типичный для равновесного состояния. Исследование СМК железа с помощью мессбауэровской спектроскопии [61] показало, что экспериментальный спектр является суперпозицией двух спектров, соответствующих двум различным состояниям атомов железа. Одно из них (железо в кристаллитах) совпадает с состоянием атомов железа в обычном крупнозернистом  $\alpha$ -Fe. Вторая составляющая экспериментального спектра отражает особое состояние атомов железа в границах раздела, при этом кристаллические структуры зерен и границ сходны. Согласно [65, 66] различие параметров мессбауэровских спектров СМК железа обусловлено относительно высокой подвижностью атомов границ раздела.

При изучении СМК материалов, полученных различными методами интенсивной пластической деформации, предложена модель, основанная на представлении о неравновесных границах раздела, обладающих повышенной энергией из-за наличия дислокаций непосредственно в границах раздела и некомпенсированных дисклинаций в тройных стыках [25, 49, 139–142]. Дальнедействующее поле напряжений неравновесных границ раздела характеризуется тензором деформации, компоненты которого внутри зерна пропорциональны корню квадратному расстояния от границы. Таким образом, поле напряжений приводит к возникновению упругих искажений кристаллической решетки, величина которых максимальна вблизи границ. В работе [143] показано, что микроструктуры СМК металлов и наноструктурных металлов, полученных методом прессования порошков, во многом сходны.

По сравнению с крупнозернистыми материалами рентгенограммы нанокристаллических материалов отличаются большей шириной дифракционных отражений, некоторым изменением их формы, а так же смещением линий. Уширение дифракционных отражений обусловлено малым размером зерен и микродеформа-

циями кристаллической решетки. Важные сведения об особенностях структуры дает фон, являющийся результатом теплового диффузионного рассеяния, отсутствия дальнего порядка в границах раздела и диффузного рассеяния. Тепловое диффузное рассеяние вызывает монотонный рост интенсивности фона с ростом угла отражения  $\theta$ , а отсутствие порядка в расположении атомов — монотонное убывание фона. Наличие ближнего порядка типа упорядочения или расслоения приводит к периодическим изменениям интенсивности фона [144].

Уменьшение размера зерен нанокристаллических материалов может приводить как к уменьшению [145–147], так и к увеличению параметров [148–150] кристаллической решетки.

Уширение дифракционных отображений наблюдается для всех нанокристаллических материалов. Различают уширение, связанное с малым размером ( $d$ ) кристаллитов и дефектами упаковки:

$$\beta_{\text{size}}(2\theta) = \frac{k\lambda}{d \cos \theta}; \quad \beta_{\text{def.}}(2\theta) = 2A(\varepsilon^2)^{1/2} \tan \theta, \quad (4)$$

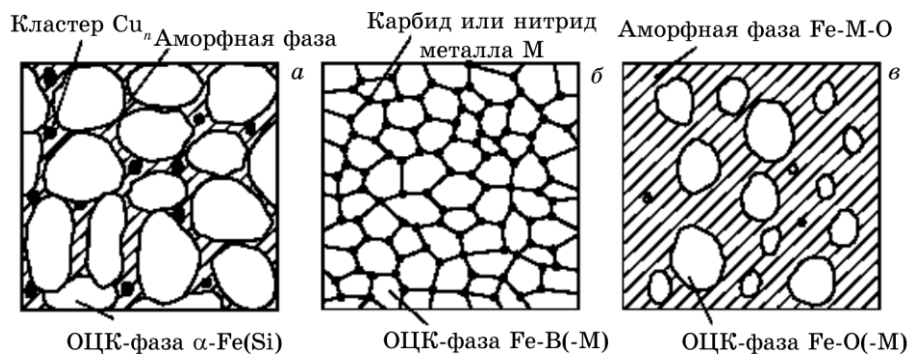
где  $k$  — форм-фактор кристаллита,  $A$  — константа, примерно равная 1 при равномерном распределении дислокаций в кристаллите,  $\varepsilon$  — среднее квадратичное напряжение (отнесенное на единицу площади поверхности кристаллита), уширение определяется в радианах.

Благодаря различной зависимости размерного и деформационного уширения от порядка отражения можно разделить эти вклады, используя пары дифракционных отражений ( $h, k, l$ ), отличающиеся только порядком отражения и выражение:

$$\beta \approx 0,5 \left[ \beta_{\text{size}} + (\beta_{\text{size}}^2 + \beta_{\text{def}}^2)^{1/2} \right], \quad (5)$$

где  $\beta$  — полное уширение дифракционного отражения. Разделение размерного и деформационного уширения показывает, что среднее квадратичное напряжение в нанокристаллических Al, Ru, Pd, Cu, AlRu [108, 146, 151, 152] — составляет 1–3% и заметно выше аналогичной величины в крупнозернистых материалах. Рентгеновскими методами так же показано, что влияние упругих напряжений границ раздела на микроструктуру и состояние кристаллической решетки наноматериалов понижается при уменьшении размеров кристаллитов.

Подробный анализ результатов рентгеновских дифракционных исследований нанокристаллических металлов и сплавов можно найти в [153], а результаты моделирования рентгеновской картины нанокристаллических материалов с учетом размера, искажений кристаллической решетки, толщины и структуры границ раздела [154–157].



**Рис. 9.** Микроструктура (схема) типичных нанокристаллических Fe–Cu–M–Si–B (а); Fe–M–C(N) (б); Fe–M–O (с), получаемых кристаллизацией аморфного состояния [158].

### 3.3. Формирование наноструктурных состояний при отжиге аморфных сплавов

В последнее десятилетие особый интерес вызывают ферромагнитные аморфные сплавы (металлические стекла) на основе железа с добавками Nb, Cu, Si, В и на основе Co или Fe–Co с добавками Si и В. Путем кристаллизации таких аморфных сплавов получают нанокристаллические материалы с размером зерна 8–25 нм, обладающие уникальными магнитными свойствами. В англоязычной литературе нанокристаллические сплавы Fe–Cu–Nb–Si–B ( $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ ) называют «finemet». Эти сплавы являются мягкими магнитными материалами с очень низкой коэрцитивной силой, сравнимой с  $H_c$  аморфных сплавов на основе кобальта, и высоким магнитным насыщением, близким к магнитному насыщению в аморфных сплавах на основе железа [40, 158].

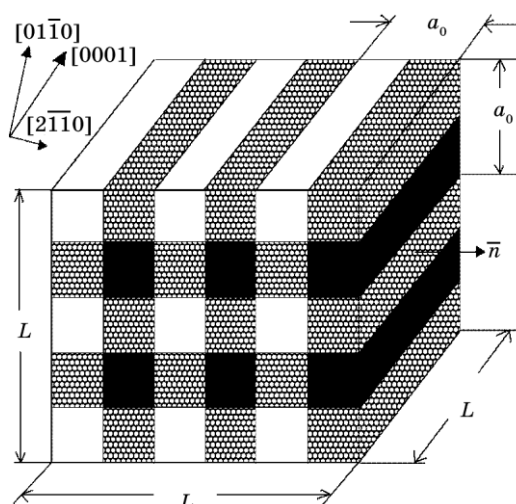
Развитие наноструктуры в аморфном сплаве предполагает сочетание высокой скорости образования центров кристаллизации и малой скорости их роста. В сплавах Fe–Cu–Nb–Si–B наличие Cu способствует увеличению числа центров кристаллизации и их равномерному распределению в объеме, Nb замедляет рост кристаллитов, а Si способствует образованию ОЦК фазы  $\alpha\text{-Fe(Si)}$ . Отжиг аморфного сплава при 430–510°C вызывает выделение кристаллитов упорядоченного твердого раствора  $\alpha\text{-Fe(Si)}$ , имеющим средний размер 10–15 нм и содержанием кремния до 13–19%; кристаллиты  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  разделены тонким слоем аморфной фазы (рис. 9) [158, 159]. Наличие меди снижает энергию активации кристаллизации и облегчает зарождение ОЦК-фазы  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  [160]. Кристаллизация при более высокой температуре отжига ведет к образованию боридных фаз. Выделение тех или иных фаз

зависит от соотношения между температурой и временем отжига: количество ОЦК-фазы растёт, а аморфной фазы уменьшается при увеличении температуры и времени отжига. Наибольшими магнитной проницаемостью  $\mu$  и магнитным насыщением обладают сплавы с высоким содержанием ОЦК-фазы, получаемые отжигом при 430–510°C в течение одного часа.

Кристаллизация аморфных сплавов позволяет получать не только магнитомягкие, но и магнитожёсткие нанокристаллические материалы с высокой коэрцитивной силой. В [41] показано, что отжиг в течение 1 часа при 550°C аморфных мягких магнитных сплавов  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ ,  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_7\text{Si}_x\text{B}_{15-x}$  ( $x = 3$  или 5) приводит к увеличению  $H_c$  от 125 до 700 раз. Быстрая кристаллизация в течение 10 секунд при 750°C аморфного мягкого магнитного сплава  $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  с  $H_c = 1 \text{ Ам}^{-1}$ , позволяет получить нанокристаллический сплав со средним размером зерен 15–50 нм,  $H_c = 8800 \text{ Ам}^{-1}$  и повышенной остаточной намагниченностью; медленно закристаллизованный сплав такого состава имеет  $H_c = 3000 \text{ Ам}^{-1}$  [161, 162]. Высококоэрцитивное состояние сплава, полученного быстрой кристаллизацией, термически стабильно и сохраняется неизменным после отжига при 400°C. Согласно [161, 162] повышение коэрцитивной силы быстро закристаллизованного сплава по сравнению с медленно закристаллизованным является следствием выделения анизотропных однодоменных частиц ОЦК  $\alpha$ -Fe с большой намагниченностью насыщения, а так же уменьшения размера зерен  $\alpha$ -Co. Увеличение остаточной намагниченности наноструктурного состояния может быть вызвано обменным взаимодействием между намагниченностью зерен, размер которых меньше ширины междоменной границы [163]. Отметим, что данные сплавы в настоящее время нашли широкое практическое применение (например, в качестве сердечников первичных преобразователей сигнала [164]) и работы по их исследованию и усовершенствованию активно продолжаются.

#### *3.4. Пространственно модулированные когерентные наноструктуры в металлах*

Задолго до получения первых компактных наноструктурных материалов при электронно-микроскопических исследованиях однофазных закаленных состояний и мартенситных фаз некоторых сплавов (см., например, [165–167]) исследователи обнаруживали пространственно модулированные (по концентрации) когерентно связанные структуры с периодом от 2,5 до 10 нм. Эти результаты были объяснены в рамках теории спинодального распада, представляющего собой частный случай распада пересыщенного твердого раствора. В результате спинодального распада образуются

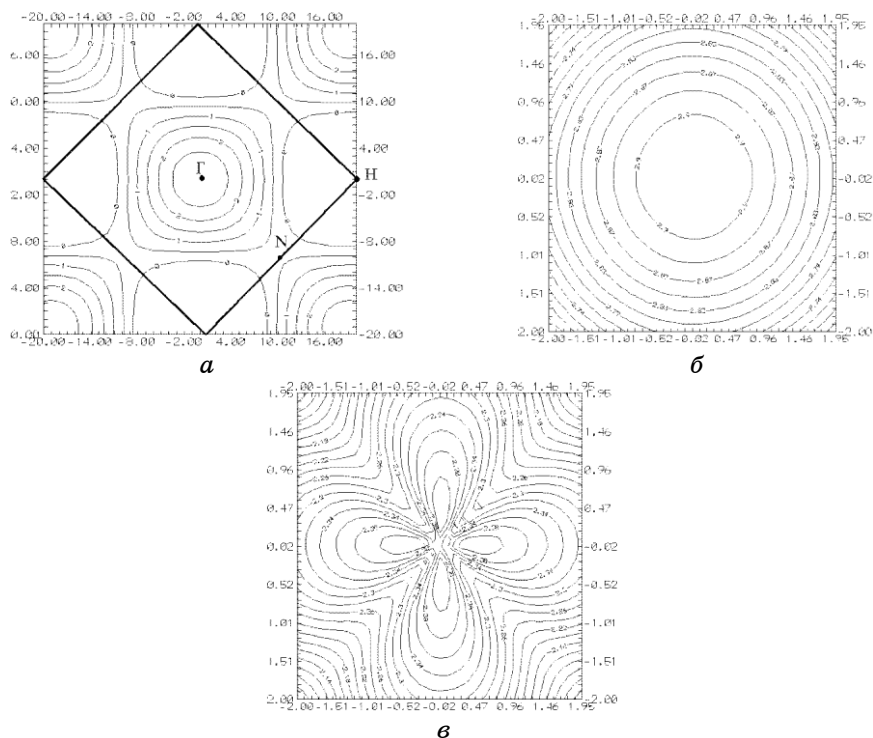


**Рис. 10.** Модель двумерной модулированной структуры гексагонального твердого раствора: серые стержни—матричная фаза; сплошные стержни—обогащенная фаза; белые стержни—обедненная фаза [168].

когерентные изоморфные фазы, при этом фазовое превращение осуществляется непрерывным образом, а дефекты кристаллического строения типа дислокаций или границ зерен в нем не участвуют (рис. 10).

Спинодальный распад наблюдался так же в стареющих сплавах Al–Li; Al–Zn; Au–Pt; Au–Ni; Cu–Ti; Fe–Al; Fe–Cr; Ni–Ti,  $\beta$ -Ti–(Cr, Nb, Mo); Cu–Ni–Fe и других. Подробно теория спинодального распада (с описанием возможных изоморфных и неизоморфных модулированных структур, при этом возникающих) изложена в монографии [169].

Применение компьютерной техники и методов моделирования позволило количественно описать процессы спинодального распада в сплавах на основе титана [170–173]. Известно, что однородный твердый раствор устойчив по отношению к бесконечно малым флуктуациям концентрации  $c$  в случае, если характеристическая функция  $b(\mathbf{k}, T, c)$ , рассчитываемая на основе фурье-компонент энергий смещения атомов замещения в твердых растворах, принимает положительные значения для любых волновых векторов  $\mathbf{k}$  [174] (рис. 11). Потеря устойчивости возникает при условии, что  $b(\mathbf{k}, T, c) < 0$ . Значения волновых векторов, при которых выполняется такое условие, составляют область неустойчивости в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Поскольку рост амплитуд концентрационных волн, значения волновых векторов которых принадлежат области неустойчивости, приводит к снижению свободной



**Рис. 11.** Изоэнергетические линии фурье-компонент энергий смещения атомов замещения в твердых растворах ОЦК-Ti-Nb (а), Ti-Nb (б), Ti-Fe (в) (а — по всей зоне Бриллюэна; б, в — в ближайшей окрестности центра  $\Gamma$  первой зоны Бриллюэна обратного пространства ОЦК-решетки) [170].

энергии твердого раствора, амплитуды таких концентрационных волн спонтанно увеличиваются. С другой стороны, амплитуды всех концентрационных волн, не удовлетворяющих условию  $b(\mathbf{k}, T, c_{Me}) < 0$ , уменьшаются. Результатом же абсолютной неустойчивости в области  $\mathbf{k}_0 = \mathbf{0}$  является спинодальный распад, в то время как абсолютная неустойчивость в областях вблизи  $\mathbf{k}_0 \neq \mathbf{0}$  должна приводить к атомному упорядочению.

Полученные в работах [171–173] результаты обобщены в обзоре [175]. В частности, показано, что механические свойства мартенсита, содержащего когерентные наноструктурные модуляции, во многом сходны со свойствами полученных позднее компактных наноструктурных титановых сплавов; например, они тоже имеют повышенную твердость. Когерентные модулированные наноструктуры создают дальнедействующие поля упругих напряжений в объеме материала [174], сходные с упругими остаточными напряжениями в нанокристаллических материалах [176].

#### 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПАКТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Понятие наноструктурного материала можно определить так же по физическому признаку [96], как материал, размер зерен которого соизмерим с характерным корреляционным масштабом некоторого физического процесса и/или при котором происходит смена механизма физического процесса. Тогда в отношении механических (деформационных) свойств наноматериалами можно называть поликристаллы с размерами кристаллитов меньше некоторого критического размера, соответствующей схеме дислокационного механизма пластической деформации, к примеру, на зернограничный. Смена механизма деформации непосредственно сказывается на микротвердости (рис. 12) и других механических свойствах. То же справедливо и в отношении теплофизических, электрических и магнитных свойств нанокристаллических металлов и сплавов.

##### 4.1. Аномалии механических свойств наноструктурных материалов

Как уже было отмечено, плотность дислокаций в объеме кристаллитов наноструктурного материала либо пренебрежимо мала, либо они отсутствуют вовсе. Когда размер зерна меньше некото-

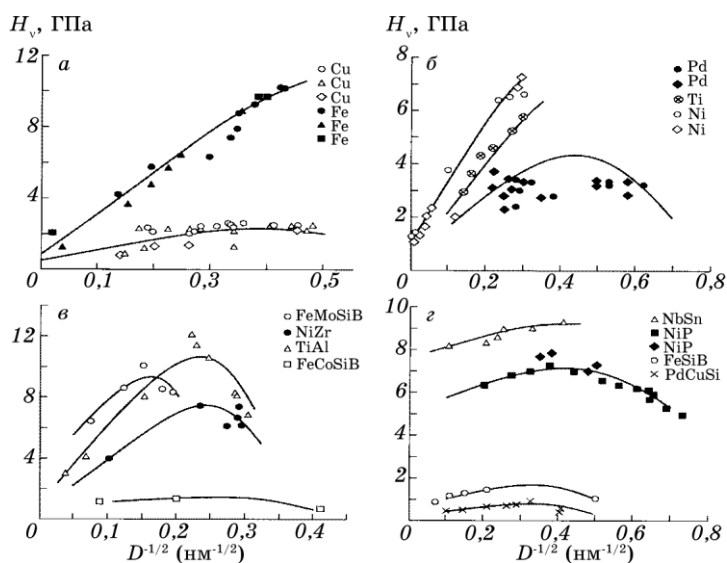


Рис. 12. Экспериментальные данные зависимости микротвердости от размера зерна нанокристаллических материалов (по материалам обзора [96]).

рого предельного (обычно 10–15 нм) подвижные дислокации не обнаруживаются даже после пластической деформации с разрушением образца [93, 97]. Вследствие подавления процессов генерации и движения дислокаций наноструктурные материалы обладают низкой пластичностью. Твердость характеризует сопротивление материала упругой и пластической деформации при вдавливании и в значительной мере определяется пределом текучести. Размер зерен оказывает заметное влияние на предел текучести: согласно закону Холла–Петча в обычных металлах:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (6)$$

где  $\sigma_0$  — внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокаций;  $k_y$  — константа. При температурах, не превышающих 1/2 температуры плавления, микротвердость (по Виккерсу) связана с пределом текучести  $\sigma_y$  эмпирическим соотношением  $H_v/\sigma_y \approx 3$  [177]. Таким образом, размерная зависимость твердости может быть в первом приближении записана:

$$H_v \approx H_0 + k d^{-1/2}, \quad (7)$$

где  $H_0$  и  $k$  — константы. Если деформация осуществляется диффузионным скольжением, то, согласно [178] при невысоких температурах скорость деформации составляет:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{B\sigma\Omega\delta D}{k_B T d^3}, \quad (8)$$

где  $B$  — коэффициент пропорциональности,  $\sigma$  — внешнее напряжение,  $\delta$  — толщина границы раздела,  $\Omega$  — атомный объем,  $D$  — коэффициент зернограничной диффузии.

Из уравнений (6)–(8) следует, что уменьшение размера зерен приводит к заметному изменению механических свойств — в частности, упрочнению материала. Одновременно из (7) следует, что при нанометровом размере зерен диффузионное скольжение приобретает важную роль даже при комнатной температуре, заметно увеличивая скорость деформации. Таким образом, влияние размера зерен на прочностные свойства нанокристаллического материала неоднозначно и зависит от соотношения между изменениями предела текучести и скорости деформации. Кроме этого, нужно принять во внимание возможное увеличение коэффициента зернограничной диффузии при уменьшении размера зерен. Действительно, при комнатной температуре микротвердость нанокристаллических материалов от 2 до 7 раз выше, чем у крупнозернистых.

Опубликованные данные по размерной зависимости микро-

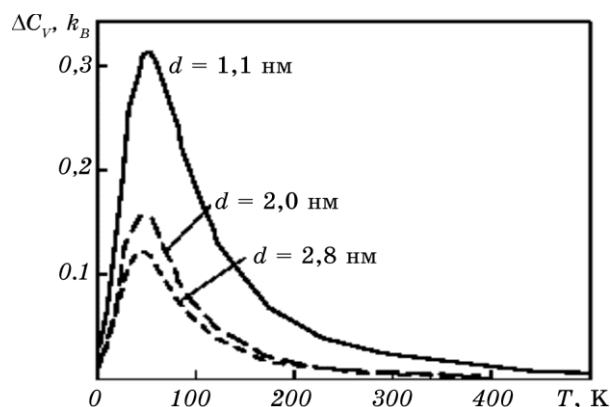


твердости нанокристаллических материалов достаточно противоречивы. Впервые влияние размера зерен на микротвердость нанокристаллических металлов было исследовано в [179]. Размер зерен Cu и Pd изменяли с помощью отжига. Было установлено, что уменьшение зерен крупнозернистой меди до 16 нм приводит к увеличению твердости в 2,5 раза. Однако при уменьшении размера зерен нанокристаллической меди от 16 до 8 нм твердость понижалась на 25%. Снижение твердости наблюдалось и для палладия при уменьшении зерен от 13 до 7 нм. Снижение микротвердости нанокристаллических сплавов Ni-P; TiAlNb, TiAl и NbAl<sub>3</sub> при уменьшении размера зерна от 60–100 до 6–10 нм обнаружено в [180–183]. По мнению авторов, этот эффект вызван ростом вклада диффузионной подвижности в процесс деформации при уменьшении размера зерна.

В целом при измерении микротвердости интерметаллидов и сплавов на образцах, изначально имеющих различный размер зерна, твердость монотонно повышается вплоть до 4 нм, если же измерения проводятся на одном образце, размер зерна в котором изменяется отжигом, твердость с ростом зерна сначала увеличивается, а потом монотонно падает [184]. В работе [185] сходный результат был получен при лазерном нанесении нанопорошка Zr<sub>65</sub>Al<sub>7,5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>17,5</sub> на подложку из технически чистого титана. При этом возник переходной аморфизованный слой у поверхности подложки, наноструктурная область с увеличивающимся в сторону поверхности размерным параметром и область поверхности с относительно крупнозернистой структурой. Измерение профиля микротвердости по толщине слоя Zr<sub>65</sub>Al<sub>7,5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>17,5</sub> показало наличие максимума твердости в середине наноструктурного слоя и ее снижение как в сторону подложки (уменьшение характерного структурного параметра), так и в сторону поверхности (его увеличение).

Необходимость в глубоком понимании физических причин такого механического поведения наноструктурных металлов привела к необходимости разработки теоретических моделей структурных дефектов в них [95, 186]. В работах [7–10] анализируется влияние полей изображения 11 на поведение дислокаций в наноструктурных материалах, а в 12, 13 обсуждается работа источников дислокаций. Многочисленные модели предложены для описания механического поведения компактных наноструктурных материалов. Недавно (в работе [96]) была предложена следующая схема их классификации:

1. дислокационные модели, в которых рассматриваются процессы образования скоплений дислокаций в нанозернах [187–189] с привлечением аппарата теории скоплений дислокаций [190–193], а так же кинетика развития дислокаци-



**Рис. 13.** Зависимость избыточной теплоемкости от температуры и размера зерна модельного компактного нанокристалла [226].

- онной структуры [194];
2. дисклинационно-дислокационные модели [140, 195–198], в которых рассматриваются не столько механизмы пластической деформации, сколько проводится дисклинационно-дислокационное описание неравновесных границ, стыков зерен и сеток границ зерен (см. рис. 2);
  3. композитные модели [199–203], в которых границы зерен представлены в виде самостоятельной фазы, и предел текучести такого двухфазного материала выражается с помощью правила смесей или иным способом [204] через механические характеристики его составляющих — внутриверенной и зернограничной;
  4. модели деформации нанокомпозитов [202, 203];
  5. модели высокотемпературного поведения [179, 205–209];
  6. модели зернограничной деформации [210–213]; и, наконец;
  7. исследования по компьютерному моделированию структуры границ зерен и процессов пластической деформации наноструктурных материалов [116, 122, 214].

Микротвердость компактных наноструктурных металлов, полученных горячим прессованием порошков (например, железа и меди (500°C, 0,64 ГПа [215])) до четырех раз выше микротвердости крупнозернистых металлов. Микротвердость нанокомпозита Cu–Fe ( $d = 25\text{--}45$  нм), полученного интенсивным размолотом порошков с последующим горячим прессованием, на 50% выше, чем ожидаемая аддитивная микротвердость механической смеси. Такое же повышение твердости наблюдали и в нанокомпозитах Cu–W и Cu–Nb [216, 217].

В заключение заметим, что нанокристаллические и субмикрокристаллические материалы сочетают повышенные прочност-

ные [58, 152, 184] и демпфирующие [25, 49] свойства, в то время как в обычных материалах при повышении демпфирующих свойств прочностные свойства снижаются. Обнаруженный на СМК-меди эффект одновременного повышения демпфирующих и прочностных свойств был подтвержден при исследовании стали [218, 219]. Оказалось, что в результате формирования в стали субмикроструктурной структуры фон внутреннего трения и предел текучести выросли в 4 раза.

#### *4.2. Теплофизические и электрические свойства наноматериалов*

Показано [163], что большая площадь границ раздела наноструктурных материалов является причиной наблюдаемой избыточной теплоемкости (рис. 13). Экспериментальным подтверждением этому служит тот факт, что теплоемкости компактированного наноструктурного материала и исходного порошка близки. Кроме того [222] вклад в избыточную теплоемкость может дать примесный водород, часто присутствующий в наноматериалах, полученных конденсацией нанокластеров в инертном газе и их последующим компактированием. Экспериментальные результаты (измерение теплоемкости нанокристаллических металлов) представлены в работах [221], [223–225], моделирование аномалии низкотемпературной теплоемкости проведено в [226].

Теоретический анализ внутренней энергии и избыточной теплоемкости нанокристаллических материалов был выполнен в [227] с использованием формализма, эквивалентного приближению среднего поля. Согласно [227] в низкотемпературной области избыточная теплоемкость является линейной функцией температуры.

Поскольку коэффициент термического расширения  $\alpha$  в первом приближении пропорционален теплоемкости, можно ожидать, что для нанокристаллических металлов он выше, чем для обычных поликристаллов. Действительно, нанокристаллическая медь ( $d = 8$  нм, [106, 228]) имеет  $\alpha = 31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что вдвое больше теплоемкости крупнозернистой меди.

Для выявления влияния границ зерен на величину коэффициента термического расширения авторы [229] измеряли тепловое расширение прокатанной медной фольги (размер зерна 17 мкм) и поликристаллической меди с крупными зернами. Коэффициент  $\alpha$  фольги оказался выше. Согласно [229], повышение коэффициента термического расширения обусловлено повышенным по сравнению с бездефектной решеткой  $\alpha$  границ зерен. Заметим, что изученная в [229] фольга по методу получения близка к СМК материалам, в которых атомы границ раздела обладают повышенной подвижностью. Другой пример зависимости линейного коэффи-

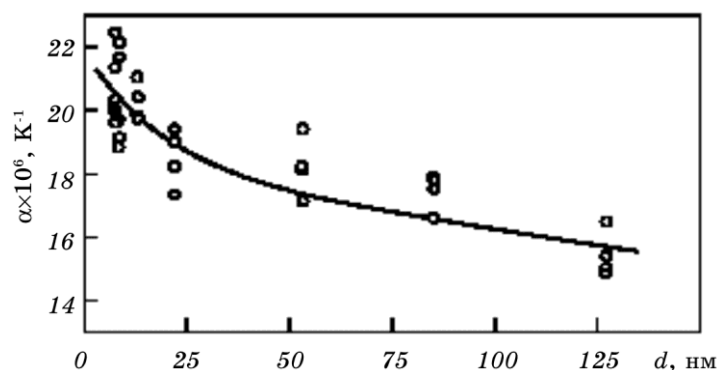


Рис. 14. Зависимость линейного коэффициента термического расширения от размера зерна нанокристаллического сплава  $Ni_{0.8}P_{0.2}$  [230].

циента расширения от размера зерна представлен в работе [230] (рис. 14).

Изучение температурной зависимости электросопротивления компактных наноматериалов используется, в основном, для характеристики состояния межзеренных границ и определения температуры релаксации. Обычно удельное сопротивление объемных наноструктурных металлов в 7–20 раз выше, чем у металлов в обычном состоянии [231]. Удельное сопротивление нанокристаллических пленок толщиной от 2 до 50 нм почти не зависит от температуры, уменьшается с ростом толщины пленки и больше, чем у массивных образцов. Эти эффекты обусловлены, в основном, рассеянием электронов на границах зерен и, соответственно, малой средней длиной свободного пробега электрона [231].

Измерения удельного электросопротивления субмикроструктурных металлов, полученных методом равноканального углового прессования, были выполнены в работах [232–234]. Средний размер зерен СМК металлов составил 100–200 нм. Например, при 80 К удельное сопротивление СМК меди почти вдвое превысило удельное сопротивление крупнозернистой меди [232]. В результате отжига при 420–470 К происходит резкое падение удельного сопротивления, обусловленное релаксацией границ зерен. Последующее медленное снижение удельного сопротивления при отжиге при более высоких температурах является следствием роста зерен и уменьшения рассеяния электронов на границах раздела [163].

#### 4.3. Магнитные свойства

Магнитные свойства различных наноструктурных металлов сложным образом зависят от размеров зерна и механизма полу-

чения материала, а так же от его базовых магнитных свойств (пара-, ферромагнетики и т.д.). Магнитные свойства наноструктурных материалов типа «finemet» мы кратко рассмотрели в разделе 3.3. Подробный обзор всего спектра исследований магнитных свойств наноструктурных металлов и сплавов выходит за рамки данной работы. Подробный анализ магнитных свойств нанокристаллических металлов и сплавов можно найти, например, в работах А. И. Гусева [51, 163].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время компактные нанокристаллические металлы и сплавы находятся на стадии интенсивных исследований во всем мире [235–241] и в нашей стране [242–244]. Можно ожидать увеличения объемов исследования наноструктурных состояний в металлах, основными направлениями которых, по-видимому, станет определение условий стабилизации нанокристаллических структур, обеспечивающих сохранение достигнутых уникальных свойств в реальных эксплуатационных условиях, а так же создание моделей нанокристаллического состояния, адекватно описывающих физические причины наблюдаемых эффектов.

## 6. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Технического центра Национальной академии наук Украины (проект 11-004/60, 2003 г). Авторы выражают благодарность своим ближайшим коллегам Д. Саввакину и К. Бондаревой за полезные советы и обсуждения, а также коллективу библиотеки Института металлофизики НАН Украины за помощь в создании библиографической базы данных по наноструктурным металлам и интерметаллическим соединениям.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Muhammed and K. V. Rao, *Nanostruct. Mater.*, **12**, No. 5–8: v-vi (1999)
2. E. Hurst, D. Hui, and G. Turvey, *Composites B*, **33**, No. 8: iii-iv (2002).
3. H. E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer, and H. Gleiter, *Journal of the Less Common Metals*, **140**, No. 6: 161 (1998).
4. C. D. Wagner and A. Joshi, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **47**: 283 (1988).
5. O. V. Cherstiouk, P. A. Simonov, and E. R. Savinova, *Electrochimica Acta*, **48**, No. 25–26: 3851 (2003).
6. M. Zdrzil, *Catalysis Today*, **86**, No. 1–4: 151 (2003).

7. W. Liu, Y. Chen, G. Kou, T. Xu, and D. C. Sun, *Wear*, **254**, No. 10: 994 (2003).
8. S. Chen, W. Liu, and L. Yu, *Wear*, **218**, No. 2: 153 (1998).
9. M. A. Ali, K. E. Gonsalves, A. Agrawal, A. Jeyakumar, and C. L. Henderson, *Microelectronic Engineering*, **70**, No. 1: 19 (2003).
10. V. E. Buravtsova, E. A. Gan'shina, V. S. Guschin et al., *Microelectronic Engineering*, **69**, No. 2–4: 279 (2003).
11. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.*, **1**, No. 1: 1 (1992).
12. R. W. Siegel, *Nanostruct. Mater.*, **3**, No. 1–6: 1 (1993).
13. И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик, *Ультрадисперсные металлические среды* (Москва: Атомиздат : 1977).
14. Л. Н. Лариков, *Металлофизика*, **14**, № 7: 3 (1992).
15. Л. Н. Лариков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **17**, № 9: 56 (1995).
16. Р. А. Андриевский, *Успехи химии*, **63**, № 5: 431 (1994).
17. F. H. Froes, O. N. Senkov, and E. G. Baburaj, *Materials Sci. Eng. A*, **301**, No. 1: 44 (2001).
18. F. H. Froes, C. Suryanarayana, and D. Eliezer, *J. Mater. Sci.*, **27**: 5113 (1992).
19. P. Bartolotta, J. Barrett, T. Kelly, and R. Smashey, *JOM*, **49**, No. 5: 48 (1997).
20. Y.-W. Kim, D. M. Dimiduk, *Structural Intermetallics* (Eds. M. V. Nathal, R. Darolia, C.T. Liu, P.L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner, and M. Yamaguchi) (Warrendale, PA: TMS: 1997), p. 531
21. N. Mitrovic, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **262**, No. 2: 302 (2003).
22. Z. Wang, K. He, J. Jin, J. He, L. Zhang, H. Zhang, and B. Shen, *Materials Sci. Eng.*, **A304–306**, No. 5: 1046 (2001).
23. F. Alves, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **226–230**, No. 5: 1490 (2001).
24. Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, *Materials Sci. Eng. A*, **133**, No. 5: 176 (1991).
25. Р. З. Валиев, А. В. Корзинков и др., *Физика металлов и металловедение*, **73**, № 4: 70 (1992).
26. J. Weissmuller, J. Löffler, and M. Kleber, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 1–4: 105 (1995).
27. H. S. Kim and M. B. Bush, *Nanostruct. Mater.*, **11**, No. 3: 361 (1999).
28. I. V. Kityk, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **292**, No. 1–3: 184 (2001).
29. H. Q. Ye, *Intermetallics*, **8**, No. 5–6: 503 (2000).
30. H. Gleiter, *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures* (Eds. N. Hansen et al.) (Roskilde: Riso Nat. Laboratory: 1981), p. 15.
31. H. Gleiter and P. Marquardt, *Z. Metallkund.*, **75**, No. 4: 263 (1984).
32. R. Birringer, U. Herr, and H. Gleiter, *Trans. Japan Inst. Met. Suppl.*, **27**: 43 (1986).
33. B. H. Kear and P. R. Strutt, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 1–4: 277 (1995).
34. L. E. McCandlish, B. H. Kear, and B. K. Kim, *Nanostruct. Mater.*, **1**, No. 1: 119 (1992).
35. P. Seegopaul, L. E. McCandlish, and F. M. Shinneman, *Int'l J. Refr. Met. Hard Mater.*, **15**, No. 1–3: 133 (1997).
36. H. Van Swygenhoven et. al., *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 739 (1995).

37. T. Cheng, *Nanostruct. Mater.*, **2**, No. 1: 19 (1992).
38. K. Lu, J. T. Wang, and W. D. Wei, *Scripta Metall. Mater. Nanostruct. Mater.*, **25**, No. 3: 619 (1991).
39. H. Hoffmann, *Thin Solid Films*, **58**: 223 (1979).
40. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, **64**, No. 10(2): 6044 (1998).
41. Н. И. Носкова, *Физика металлов и металловедение*, **73**, № 2: 102 (1992)
42. Н. И. Носкова, *Физика металлов и металловедение*, **76**, № 5: 171 (1993)
43. A. Inoue et al., *Mater Trans. Japan. Inst. Met.*, **35**: 85 (1994).
44. T. Kim, S. Hong, and B.-T. Lee, *Materials Sci. Eng. A*, **363**, No. 1–2: 81 (2003).
45. H. Zhang, G. Subhash, J. Kecskes, and R. J. Dowding, *Scripta Materialia*, **49**, No. 5: 447 (2003).
46. T. Nagase and Y. Umakoshi, *Materials Sci. Eng. A*, **343**, No. 1–2: 13 (2003).
47. H. R. Wang, X.-D. Hui, G.-H. Min, Y.-F. Ye, X. Teng, and Z. Shi, *Journal of Alloys and Compounds*, **347**, No. 1–2: 101 (2002).
48. Ю. В. Балдохин, В. В. Вавилова, П. Я. Колотыркин, Ю. К. Ковнеристый, Н. А. Палий, А. С. Соломатин, *Неорганические материалы*, **39**, № 6: 671 (2003).
49. R. Z. Valiev, A. V. Korzinkov, and R. R. Mulykov, *Materials Sci. Eng. A*, **168**: 141 (1993).
50. Г. Ф. Корзинкова, Н. И. Носкова, В. И. Аксенов, А. В. Корнева, А. В. Корзинков, *Физика металлов и металловедение*, **95**, № 5: 72 (2003).
51. А. И. Гусев. *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства* (Екатеринбург: УрО РАН: 1998).
52. Р. А. Андриевский, А. М. Глейзер, *Физика металлов и металловедение*, **88**, № 1: 50 (2000).
53. U. R. Kattner, *Al-Fe, Binary Alloy Phase Diagrams* (Ed. T. B. Massalski) (Metal Park, OH: American Society for Metals: 1986), vol. 1, p. 147.
54. E. Ma, *Scripta Materialia*, **49**, No. 7: 663 (2003).
55. V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. K. Islamgaliev, and R. Z. Valiev, *Nanostruct. Mater.*, **11**, No. 7: 947 (1999).
56. V. V. Stolyarov, R. Lapovok, I. G. Brodova, and P. F. Thomson, *Materials Sci. Eng. A*, **377**, No. 1–2: 159 (2003).
57. K. Matsuki, T. Aida, T. Takeuchi, J. Kusui, and K. Yokoe, *Acta Materialia*, **48**, No. 10: 2625 (2000).
58. R. Z. Valiev, N. A. Karsilnikov, and N. K. Tsenev, *Materials Sci. Eng. A*, **137**: 35 (1991).
59. R. Z. Abdulov, R. Z. Valiev, and N. A. Karsilnikov, *Material Sci. Lett.*, **9**, No. 12: 1445 (1990).
60. О. Р. Валиахметов, Р. М. Галеев, Г. А. Салищев, *Физика металлов и металловедение*, **70**, № 10: 204 (1990).
61. Р. З. Валиев, *Металлофизика*, **12**, № 5: 124 (1990).
62. R. Z. Valiev, R. R. Mulykov, and V. V. Ovchinnikov, *Phil. Mag. Letters*, **62**, No. 4: 253 (1990).
63. R. W. Siegel and H. Hahn, *Current Trends in Physics of Materials* (Ed. M. Yussouff) (Singapore: World Sci. Publ. Co.: 1987), p. 403.
64. H. Gleiter, *Progr. Mater. Sci.*, **33**, No. 4: 233 (1989).

65. Q. Jin, J.-P. Eom, S.-G. Lim, W.-W. Park, and B.-S. You, *Scripta Materialia*, **49**, No. 11: 1129 (2003).
66. M. Zawrah and L. Shaw, *Materials Sci. Eng. A*, **355**, No. 1–2: 37 (2003).
67. W. Liu and F. Mücklich, *Materials Sci. Eng. A*, **329–331**: 112 (2002).
68. В. В. Иванов, *Доклады АН СССР*, **275**, No. 4: 873 (1984).
69. P. McCormic and F. H. Froes, *J. Organometal.*, **50**: 61 (1998).
70. E. G. Baburaj, K. Hubert, and F. H. Froes., *J. Alloys and Compounds*, **257**: 146 (1997).
71. J. Liu, Y. Ikushima, and Z. Shervani, *Current Opinion in Solid State and Mat. Sci.*, **7**: 255 (2003).
72. E. J. Baburaj, K. T. Hubert, C. Powell, C. Suryanarayana, and F. H. Froes, *Proc. Int. Conf. on Synthesis of Light Weight Metallic Materials* (Eds. M. Ward-Close and F. H. Froes) (Orlando: TMS: 1997), p. 279.
73. S. Gjosh, D. Lynch, E. G. Baburaj, and F. H. Froes, *Proc. of Symp. on Synthesis of Light Weight Metals III—Annual Technical Meeting* (Eds. F. H. Froes, C. M. Ward-Close, P. G. McCormick, and D. Eliezer) (San Diego: TMS: 1999), p. 43.
74. E. G. Baburaj, K. Hubert, and F. H. Froes, *J. Alloys Compounds*, **257**: 146 (1997).
75. E. G. Baburaj, K. T. Hubert, C. Powell, and C. Suryanarayana, *Proc. of the Synthesis: Processing of Light Weight Metallic Materials—Annual Meeting* (Eds. F. H. Froes, C. M. Ward-Close, D. J. Chellman, and S. S. Cho) (Orlando: TMS: 1997), p. 279.
76. E. G. Baburaj, K. Prisbrey, and F. H. Froes, *Mechanochemical Processing for Metals and Metal Alloys* (US Patent Pending 87344563, 1998).
77. E. G. Baburaj, D. Lynch, O. N. Senkov, K. Prisbrey, P. G. McCormick, and F. H. Froes, *Non-Aerospace Applications of Titanium Proceedings* (Eds. F. H. Froes, P.G. Allen, and M. Niinomi) (Warrendale, PA: TMS: 1998), p. 89.
78. J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, and R. Street, *J. Appl. Phys.*, **29**: 2365 (1996).
79. P. G. McCormick, *Mater. Trans. JIM*, **36**: 161 (1995).
80. P. G. McCormick, V. N. Wharton, M. M. Reyhani, and G. B. Schaffer, *Microcomposites and Nanophase Materials* (Eds. D. C. Van Aken, G. S. Was, and A. K. Ghosh) (Warrendale, PA: TMS: 1991), p. 65.
81. H. J. Hoefler, H. Hahn, and R. S. Averbach, *Defect and Diffusion Forum*, **75**, No. 1: 99 (1991).
82. S. Okada et al., *J. Alloys and Compounds*, **211/212**: 494 (1994).
83. Р. А. Андриевский, *Успехи химии*, **66**, № 1: 57 (1997).
84. C. L. Phelps, N. G. Smart, and C. M. Wai, *J. Chem. Educ.*, **73**: 1163 (1996).
85. F. Hunt, E. G. Baburaj, F. H. Froes, and C. M. Wai, *Proc. of the Fifth International Conference on Advanced Particulate Materials and Processes* (Eds. F. H. Froes and J. C. Hebeisen) (1997), p. 477.
86. C. M. Wai, *Emerging Separation Technologies for Metals (II)* (Ed. R. G. Bautista) (Warrendale, PA: TMS: 1996), p. 233.
87. J. Vidaurri (Ph. D. Thesis) (National Renewable Energy Laboratory: Colorado State University: 2000), <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy01/NN0018.pdf>
88. M. Ji, X. Chen, and C.M. Wai, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**: 2631 (1999).
89. G. L. Weibel and C. K. Ober, *Microelectronic Engineering*, **65**: 145 (2003).
90. Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri, and K. Arai, *Materials*



- Research Bulletin*, **38**: 1257 (2003).
91. E. Kondoh and H. Kato, *Microelectronic Engineering*, **64**: 495 (2002).
  92. H. Gleiter, *Progress in Mater. Sci.*, **33**: 223 (1989).
  93. V.G. Gryaznov and L. I. Trusov, *Progress in Mater. Sci.*, **37**: 289 (1993).
  94. Р. А. Андриевский, А.М. Глейзер, *Физика металлов и металловедение*, **89**, № 1: 91 (2001).
  95. М. Ю. Гуткин, И. А. Овидько, *Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах*. (С.-Пб.: Янус: 2001).
  96. В. А. Поздняков, *Физика металлов и металловедение*, **96**, № 1: 114 (2003).
  97. R. W. Siegel, *J. Phys. Chem. Solids*, **55**: 1097 (1994).
  98. V.V. Ivanov, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 1–4: 287 (1995).
  99. P. G. Sanders, G. E. Fougere, L. J. Thompson, J. A. Eastman, and J. R. Weertman, *Nanostruct. Mater.*, **8**, No. 3: 243 (1995).
  100. J. Rawers, *Nanostruct. Mater.*, **11**, No. 4: 513 (1999).
  101. W. Wunderlich, Y. Ishida, and R. Maurer, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, No. 2: 403 (1990).
  102. G. J. Thomas, R. W. Siegel, and J. A. Eastmen, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, No. 1: 201 (1990).
  103. H. H. Fu, D. J. Benson, and M. A. Meyers, *Acta Mater.*, **49**: 2567 (2001).
  104. H. Gleiter, *Mechanical Properties and Deformational Behaviour of Materials Having Ultrafine Microstructure* (Ed. M. A. Nastsai) (Dordrecht, Netherlands: Kluwer–Academic Press: 1993), p. 3.
  105. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 1–4: 2 (1995).
  106. R. Birringer and H. Gleiter, *Encyclopedia of Materials Science and Engineering.*, suppl. vol. 1 (Ed. R. W. Cahn) (Oxford: Pergamon Pres: 1998), p. 339.
  107. X. Zhu, *Phys. Rev. B.*, **35**, No. 17: 9085 (1987).
  108. M. Fitzsimmons, *Phys. Rev. B.*, **44**, No. 6: 2452 (1991).
  109. J. A. Eastmen, *Nanostruct. Mater.*, **1**, No. 1: 47 (1992).
  110. T. Haubold, *Phys. Lett. A*, **135**, No. 8–9: 461 (1989).
  111. Y. Ishida, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 1–4: 115 (1995).
  112. J. Löffler, J. Weissmuller, and H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 567 (1995).
  113. N. Schlorke, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 593 (1995).
  114. Yu. A. Babanov, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 601 (1995).
  115. P. Keblinski, D. Wolf, S. R. Phillpot, and H. Gleiter, *Scripta Mater.*, **41**: 613 (1999).
  116. H. Van Swygenhoven, D. Farkas, and A. Caro, *Phys. Rev. B.*, **62**: 831 (2000).
  117. M. Hou, V. S. Kharlamov, and E. E. Zhurkin, *Phys. Rev. B.*, **66**: 195408 (2002).
  118. R. Meyer, *MRS Symposium Proc.*, **B8.8.1**: 634 (2000).
  119. P. Keblinski, D. Wolf, S.R. Phillpot, and H. Gleiter, *Interface Sci.*, **6**: 205 (1998).
  120. G. Z. Voronoi, *Reine Angew Math.*, **134**: 199 (1908).
  121. H. Van Swygenhoven, *Science*, **66**, April 5, Nos. 5–8: 763 (2002).
  122. J. Schiotz, F. D. Di Tolla, and K. W. Jacobsen, *Nature*, **391**: 561 (1998).
  123. H. Van Swygenhoven, D. Farkas, and A. Caro, *Nanostruct. Mater.*, **12**: 323

- (1999).
124. P. M. Derlet, A. Hasnaoui, and H. Van Swygenhoven, *Scripta Mater.*, **49**: 629 (2003).
  125. H.-E. Schaefer, in: *Mechanical Properties and Deformational Behaviour of Materials Having Ultrafine Microstructure* (Ed. M. A. Nastsai) (Dordrecht, Netherlands: Kluwer–Academic Press: 1993), p. 81.
  126. E. Jorra, *Phil. Mag. B*, **60**, No. 2: 159 (1989).
  127. P. Sanders, *Scripta Metal.*, **29**, No. 1: 91 (1993)
  128. R. Wurschum, W. Greiner, and H.-E. Schaefer, *Nanostruct. Mater.*, **2**, No. 1: 55 (1993).
  129. В. Н. Лаповок, *ФТТ*, **25**, № 6: 1846 (1983).
  130. H.-E. Schaefer et al., *Phys. Rev. B*, **38**, No. 14: 9545 (1988).
  131. H.-E. Schaefer et al., *Positron Annihilation* (Eds. L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, and D. Segers) (Singapore: World Scientific Publ. Comp: 1989), p. 79.
  132. R. Wurschum, W. Greiner, and H.-E. Schaefer, *Phys. Status Solidi A*, **102**, No. 1: 119 (1987).
  133. H.-E. Schaefer, *Phys. Status Solidi A*, **102**, No. 1: 47 (1987).
  134. H.-E. Schaefer et al., *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 869 (1995).
  135. Н. А. Ахмадеев, *Металлы*, **5**: 96 (1992).
  136. А. А. Ремпель, *Металлофиз. новейшие технол.*, **18**, № 7: 14 (1996).
  137. A. A. Rempel and A. I. Gusev, *Phys. Status Solidi B*, **196**, No. 1: 251 (1996).
  138. A. A. Rempel, *Nanostruct. Mater.* **7**, No. 6: 667 (1999).
  139. A. A. Nazarov, A. E. Romanov, and R. Z. Valiev, *Acta Metall. Mater.*, **41**, No. 4: 1033 (1993).
  140. A. A. Nazarov, A. E. Romanov, and R. Z. Valiev, *Nanostruct. Mater.*, **4**, No. 1: 94 (1994).
  141. V. Yu. Gretsman, *Scripta Metall Mater.*, **30**, No. 2: 229 (1993).
  142. R. Z. Valiev, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 1–4: 94 (1994).
  143. R. Wurschum et al., *Scripta Metall Mater.*, **25**, No. 11: 1245 (1991).
  144. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях* (Москва: Наука: 1988).
  145. J. Bologh, *Nanostruct. Mater.*, **2**, No. 1: 11 (1993).
  146. J. A. Eastmen, M. Fitzsimmons, and L. J. Thompson, *Philos. Mag. B*, **66**, No. 5: 667 (1992).
  147. X. Y. Qin, X. J. Wu, and L. F. Cheng, *Nanostruct. Mater.*, **2**, No. 1: 99 (1993).
  148. K. Lu and M. L. Sui, *J. Mater. Sci. Technol*, **9**, No. 6: 419 (1993).
  149. M. L. Sui and K. Lu, *J. Mater. Sci. Eng.*, **A179–A180**: 541 (1994).
  150. H. Y. Zhang and K. Lu, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 1–4: 489 (1995).
  151. E. Hellstern, *J. Appl. Phys.*, **65**, No. 1: 305 (1989).
  152. G. W. Neiman, J. R. Weertman, and R. W. Siegel, *J. Mater. Res.*, **6**, No. 5: 1012 (1991).
  153. И. В. Александров, Р. З. Валиев, *Физика металлов и металловедение*, **77**, № 6: 77 (1994).
  154. I. V. Alexandrov and R. Z. Valiev, *Philos. Mag. B*, **73**, No. 6: 861 (1996).
  155. I. V. Alexandrov and R. Z. Valiev, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 763 (1995).

156. K. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **80**, No. 10: 5617 (1996).
157. R. Z. Valiev, *Mater. Sci. Forum*, **235–238**: 497 (1997).
158. K. Yamauchi and Y. Yoshizawa, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 1–4: 247 (1995).
159. Б. В. Жалин, *Физика металлов и металлостроение*, **79**, № 5: 94 (1995).
160. N. Wang, F. Zhu, and P. Haasen, *Philos. Mag. Lett.*, **64**, No. 3: 157 (1991).
161. А. А. Глазер, *Физика металлов и металлостроение*, **76**, № 2: 171 (1993).
162. N. I. Noskova, *Nanostruct. Mater.* **6**, No. 5–8: 969 (1995).
163. А. И. Гусев, *Успехи физических наук*, **168**, № 1: 55 (1998).
164. Ю. Г. Астраханцев, Т. А. Шерендо, Г. С. Корзунин и др., *Физика металлов и металлостроение*, **96**, № 1: 37 (2003).
165. R. Davis, H. M. Flower, and D. R. F. West, *J. Mater. Sci.*, **14**: 712 (1979).
166. R. Davis, H. M. Flower, and D. R. F. West, *Acta Mater. Met.*, **27**, No. 6: 1041 (1979).
167. K. A. Bywater and J.W. Christian, *Philos. Mag.*, **25**, No. 6: 1249 (1972).
168. O.M. Ivasishin, N.S. Kosenko, and H. M. Flower, *Proc. of the Eight World Conf. on Titanium. Titanium'95, Science and Technology* (Birmingham, UK: 1995), p. 2478.
169. К. В. Чуистов, *Старение металлических сплавов* (Киев: Академперіодика: 2003).
170. О. М. Ивасишин, Н. С. Косенко, В. А. Татаренко, С. В. Шевченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **21**, № 2: 71 (1999).
171. Н. С. Косенко, С. В. Шевченко, В. А. Татаренко, *Материаловедение*, **3**, № 9: 19 (1999).
172. О. М. Ивасишин, Н. С. Косенко, С. В. Шевченко, В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **20**, № 8: 3 (1998).
173. О. М. Ивасишин, Н. С. Косенко, С. В. Шевченко и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 1: 8 (1997).
174. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974)
175. О.М. Ивасишин, *УФЖ*, **43**: 1561 (1998).
176. Т. Бречко, *Известия РАН, сер. Физ.*, **67**, № 6: 830 (2003).
177. D. Tabor, *The Hardness of Metals* (London: Oxford University Press: 1951).
178. R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **34**, No. 6: 1679 (1963).
179. A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter, *Scripta Mat.*, **23**, No. 10: 1679 (1989).
180. K. Lu, W. D. Wei, and J. T. Wang, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, No. 12: 2319 (1990).
181. T. Christman and M. Jain, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, No. 4: 767 (1991).
182. H. Chang, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, No. 5: 1161 (1991).
183. K. Kim and K. Okazaki, *Mater. Sci. Forum*, **88–90**: 553 (1992).
184. R. W. Siegel and G. E. Fougere, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 1–4: 205 (1995).
185. Y. Wang, G. Li, C. Wang et al., *Surface and Coating Tech.*, **176**: 284 (2004).
186. А. Е. Романов, *Nanostructural Materials: Science and Technology* (Eds. G. M. Chow and N. I. Noskova) (Dordrecht: Kluwer: 1998), p. 207.
187. C. S. Pande, R. A. Masumura, and R. W. Armstrong, *Nanostruct. Mater.*, **2**, No. 3: 323 (1993).
188. А. А. Назаров, *Scripta Mat.*, **34**, No. 5: 697 (1996).
189. T. G. Nieh and J. Wadsworth, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, No. 4: 955

- (1991).
190. Дж. Эшелби, *Континуальная теория дислокаций* (Москва: Изд-во ИЛ: 1963).
  191. J. C. M. Li and G. C. T. Liu, *Philos. Mag.*, **15**: 1059 (1967).
  192. R.W. Armstrong, Y. T. Chow, R. M. Fisher, and N. Louat, *Philos. Mag.*, **14**, No. 131: 943 (1966).
  193. K. J. Kurzydowski, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, No. 5: 879 (1990).
  194. Г. А. Малыгин, *Физика твердого тела*, **37**: 2281 (1995).
  195. G. Palumbo, U. Erb, and K. T. Aust, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, No. 12: 2347 (1990).
  196. C. Suryanarayana, D. Mukhopadhyay, S. N. Patankar, and F. N. Froes, *J. Mater. Res.*, **7**, No. 8: 2114 (1992).
  197. A. A. Nazarov, A. E. Romanov, and R. Z. Valiev, *Nanostruct. Mater.*, **6**: 775 (1995).
  198. С. Г. Зайченко, А. М. Глейзер, *Физика твердого тела*, **39**, № 11: 2023 (1997).
  199. V. G. Gryaznov, M. U. Gutkin, A. E. Romanov, and L. I. Trusov, *J. Mater. Sci.*, **28**, No. 16: 4359 (1992).
  200. J. E. Carsley, J. Ning, and W. W. Milligan, *Nanostruct. Mater.*, **5**, No. 4: 441 (1995).
  201. D. A. Konstantinidis and E. S. Aifantis, *Nanostruct. Mater.*, **10**, No. 7: 1111 (1998).
  202. М. Ю. Gutkin and I. A. Ovod'ko, *Nanostruct. Mater.*, **2**, No. 6: 631 (1993).
  203. А. М. Глезер and V. A. Pozdnyakov, *Nanostruct. Mater.*, **6**: 767 (1995).
  204. Р. Кристенсен, *Введение в механику композитов* (Москва: Мир: 1982) (пер. с англ.).
  205. J. R. Weertman, *Mater. Sci. Eng.*, **A166**: 161 (1993).
  206. N. Wang, Z. Wang, K. T. Aust, and U. Erb, *Acta Metall. Mater.*, **43**, No. 2: 519 (1995).
  207. В. Б. Рабухин, *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 7: 126 (1986).
  208. В. Н. Перевезенцев, В. В. Рыбин, *Физика металлов и металловедение*, **51**, № 3: 649 (1981).
  209. D. J. Sherwood and C. H. Hamilton, *Philos. Mag. A*, **70**, No. 1: 109 (1994).
  210. V. G. Gryaznov, V. A. Solv'ev, and L. I. Trusov, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, No. 8: 1529 (1990).
  211. В. А. Поздняков, М. А. Глезер, *Письма в ЖТФ*, **21**: 31 (1995).
  212. H. Hahn and K. A. Radmanabhan, *Philos. Mag. B*, **76**: 553 (1997).
  213. В. А. Поздняков, М. А. Глезер, *Физика твердого тела*, **44**, № 4: 705 (2002).
  214. J. Schiotz, F. D. Di Tolla, and K. W. Jacobsen, *Nature*, **391/5**, No. 5: 561 (1998).
  215. L. He and E. Ma, *Nanostruct. Mater.*, **7**, No. 3: 327 (1996).
  216. T. Haubold and V. Gerstman, *Nanostruct. Mater.*, **1**, No. 4: 303 (1992).
  217. R. L. Holtz and V. Provenzano, *Nanostruct. Mater.*, **4**, No. 3: 241 (1994).
  218. R. R. Mulyukov, *Mater. Sci. Forum*, **225–227**: 787 (1996).
  219. R. R. Mulyukov, *Mater. Res. Bull.*, **31**, No. 6: 639 (1996).
  220. J. Rupp and R. Birringer, *Phys. Rev. B*, **36**, No. 15: 7888 (1987).
  221. Р. З. Валиев, *Письма в ЖТФ*, **15**, № 1: 78 (1989).
  222. A. Tschöpe and R. Birringer, *Philos. Mag. B*, **68**, No. 2: 233 (1993).

223. J. A. Eastmen, L. J. Thompson, and B. J. Kestel, *Phys. Rev. B*, **48**, No. 1: 84 (1993).
224. G. Goll and H. Lohneyen, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 559 (1995).
225. J. Trampenau, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 551 (1995).
226. J. Wang et al., *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 747 (1995).
227. R. Pirc and A. Holz, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 755 (1995).
228. X. Zhu, PhD. Thesis (Saarbrücken, Germany: University of Saarbrücken: 1986).
229. H. J. Klam, H. Hahn, and H. Gleiter, *Acta. Metal.*, **35**, No. 8: 2101 (1987).
230. M. L. Sui and K. Lu, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 651 (1995).
231. H. Y. Kai (Ph. D. Thesis) (Amsterdam, Netherlands: Universiteit van Amsterdam: 1993).
232. Р. К. Исламгалиев, *Металлофизика*, **12**, № 2: 317 (1990).
233. R. K. Islamgaliev et al., *Phys. Status Solidi A*, **118**, No. 1: K27 (1990).
234. K. Pekala and M. Pekala, *Nanostruct. Mater.*, **6**, No. 5–8: 819 (1995).
235. J. J. Park and S. Pyun, *Corrosion Sci.*, **46**, No. 2: 285 (2004).
236. B. Ning, M. E. Stevenson, M. L. Weaver, and R. C. Bradt, *Surface and Coating Tech.*, **163–164**, No. 1: 112 (2004).
237. F. U. Liu, Y. C. Chang, F. H. Ko, and T. C. Chu, *Materials Letters*, **58**, No. 3–4: 373 (2004).
238. C. Frommen and H. Rosner, *Materials Letters*, **58**, No. 1–2: 123 (2004).
239. N. Ono, R. Novak, and S. Miura, *Materials Letters*, **58**, No. 1–2: 39 (2004).
240. G. He, W. Loser, and J. Eckert, *Scripta Mater.*, **50**, No. 1: 7 (2004).
241. J. Tian, Z. Han, Q. Lai, X. Yu, G. Li, and M. Gu, *Surface and Coating Tech.*, **176**, No. 3: 267 (2004).
242. V. A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, and I. K. Zaslavchuk, *Scripta Mater.*, **50**, No. 2: 225 (2004).
243. *Наноструктурные материалы* (Ред. В. В. Скороход) (Труды Института пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины: Киев: 2002)
244. В. В. Скороход, І. В. Уварова, А. В. Рагуля, *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах* (Київ: Академперіодика: 2001).