

## ОБОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Прочность наноструктур

Р.А. Андриевский, А.М. Глезер

*В обзоре представлено современное состояние исследований прочности, пластичности, сверхпластичности и других важных параметров, определяющих механические свойства наноматериалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, полупроводников и тугоплавких соединений. Описаны различные теоретические подходы, проанализирована роль размерных эффектов, а также поверхностей раздела и других структурных факторов в формировании прочности и пластичности наноструктурных материалов. Критически проанализированы структурные модели пластической деформации и разрушения, а также методики измерения механических свойств наноматериалов.*

PACS numbers: 61.46–w, 61.72.Mm, 62.25.–g

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200904a.0337

## Содержание

1. Введение (337).
  2. Структурные особенности (338).
    - 2.1. Точечные и линейные дефекты.
    - 2.2. Границы раздела. Тройные стыки. Двойники.
  3. Размерные эффекты (339).
    - 3.1. Соотношение Холла–Петча. Пластичность.
    - 3.2. Механизмы деформации и разрушения.
  4. Другие механические свойства (351).
    - 4.1. Упругие характеристики. Наноиндентирование. Вязкость разрушения.
    - 4.2. Влияние температуры. Ползучесть и сверхпластичность.
  5. Заключение (356).
- Список литературы (357).

## 1. Введение

Проблема прочности материалов — одна из важнейших в физике конденсированного состояния. Она занимает главенствующее положение применительно к разработке новых конструкционных и инструментальных

материалов, но она не менее важна и для создания функциональных материалов нового поколения, поскольку и в этом случае надёжная эксплуатация последних требует обеспечения достаточной несущей способности и определённого запаса прочности и сопротивления катастрофическому разрушению. Интенсивные разработки в области наноструктурного материаловедения, начавшиеся 15–20 лет назад, сопровождались широким изучением прочности наноматериалов, поскольку сразу же было обнаружено значительное повышение прочности (твёрдости) и уменьшение пластичности этих объектов. Оказалось также, что традиционный дислокационный подход к объяснению основных закономерностей механического поведения требует значительных корректировок.

Выяснению закономерностей и механизмов влияния наноструктуры на параметры прочности и пластичности были посвящены обширные исследования, результаты которых отражены в многочисленных статьях, обзорах и монографиях. Только за последние 10 лет список наиболее значимых публикаций насчитывает по крайней мере свыше 25 источников (см., например, [1–27]). На наш взгляд, наиболее полно анализ механических свойств наноматериалов представлен в обзоре [15]. Однако, несмотря на столь обширную информацию, всестороннее рассмотрение проблемы механического поведения наноструктур, содержащее анализ данных не только о прочности и пластичности, но и о вязкости разрушения, ползучести, сверхпластичности и других механических характеристиках для металлических наноматериалов, включая материалы, содержащие хрупкие фазы, далеко от завершения и представляется весьма актуальным. Изложение этих проблем в данном обзоре будет представлено кратким описанием структурных особенностей наноматериалов, существенно влияющих на параметры прочности и пластичности. Как принято в современной литературе [2, 3], под наноматериалами будут подразумеваться объекты с характерным размером структурных элементов менее 100 нм.

**Р.А. Андриевский.** Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова 1, 142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация

Тел. (496-52) 277-93

Факс (496-52) 235-07

E-mail: ara@icp.ac.ru

**А.М. Глезер.** Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова при ФГУП

"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина",

ул. 2-я Бауманская 9/23, 105005 Москва, Российская Федерация

Тел. (495) 777-93-50. Факс (495) 777-93-50

E-mail: glezer@imph.msk.ru

Статья поступила 6 октября 2008 г.,  
после доработки 22 декабря 2008 г.

## 2. Структурные особенности

### 2.1. Точечные и линейные дефекты

Как известно, концентрация тепловых вакансий в металлических объектах даже при температурах, близких к точке плавления, составляет обычно около  $10^{-4}$ . В наноструктурах с числом атомов менее  $10^4$  (в кластерах, изолированных наночастицах, наноплёнках и нанопроволоках) трудно ожидать наличия равновесных тепловых вакансий, тем более при комнатных температурах [12]. Оценки показывают, что радиус частиц золота, не содержащих вакансий при температуре 600 К, составляет 10 нм и менее. Кроме того, как показано в работе [28], энергия активации образования тепловых вакансий в металлических наночастицах увеличивается с уменьшением радиуса частиц.

Изложенные соображения о тепловых вакансиях важны для рассмотрения диффузионных процессов и явления ползучести в изолированных нанобъектах, но применительно к консолидированным (объёмным) наноматериалам, состоящим из множества прочно скреплённых нанокристаллитов, не играют существенной роли. Тем не менее наличие структурных вакансий в металлической и неметаллической подрешётках<sup>1</sup> нестехиометрических соединений (типа нитридов, оксидов, сульфидов, боридов и др.) может оказывать влияние на движение решёточных дислокаций, а также на проявление недислокационных мод при деформации твёрдых тел [30]; однако прямые экспериментальные подтверждения такого влияния применительно к наноматериалам пока отсутствуют.

Следует также иметь в виду, что такие методы воздействия, как высокоэнергетический шаровой размол и мегапластическая (интенсивная) деформация (МПД), могут существенно повышать концентрацию вакансий и других дефектов в наноструктурах, что проявляется в значительном повышении диффузионной подвижности и образовании пересыщенных твёрдых растворов (см., например, [12, 14, 20, 31]).

Попыткам рассматривать дислокации в наноструктурах (по аналогии с обычными кристаллами) как основной носитель пластической деформации посвящено много работ. Их условно можно подразделить на следующие группы:

- экспериментальное изучение с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ соответственно), включая методы прямого разрешения атомной структуры (ПРПЭМ и ПРСЭМ соответственно), а также исследования *in situ* в колонне ПЭМ и/или СЭМ;
- теоретические оценки существования дислокаций в наноструктурах;
- компьютерное моделирование процессов деформации с использованием главным образом методов молекулярной динамики.

Выявление структурных механизмов пластической деформации в наноматериалах опирается на результаты исследований в этих трёх направлениях.

Как известно [3, 12], ограниченное количество дислокаций в наночастицах, наноплёнках и нанокристаллитах

связано с влиянием по крайней мере двух факторов. Во-первых, характерный размер ( $L$ ) в этих объектах может быть меньше размера петли Франка–Рида как одного из основных дислокационных источников:  $l_{FR} = Gb/\tau_{cr}$ , где  $G$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргерса,  $\tau_{cr}$  — критическое напряжение сдвига. При обычных значениях  $G/\tau_{cr} = 10^2 - 10^4$  и  $b \sim 0,2$  нм значение  $l_{FR}$  составляет 20–2000 нм, т.е. при  $L < l_{FR}$  размножения дислокаций по механизму Франка–Рида не происходит. Во-вторых, под действием сил изображения, обусловленных наличием границ раздела, происходит как бы выдавливание дислокаций из объёма нанокристаллов, чему препятствуют силы трения в кристаллической решетке ( $\tau_p$  — напряжение Пайерлса). Согласно [32] минимальный характерный размер устойчивости дислокаций  $L^*$ , ниже которого вероятность наличия дислокаций мала, может быть выражен как  $L^* = aGb/2\tau_p$ , где  $a = (0,1 - 1,0)$  — коэффициент, зависящий от геометрии дислокаций. Для краевых дислокаций в меди, никеле, железе и нитриде титана величина  $L^*$  составляет 25, 10, 2 и 1 нм соответственно, что примерно совпадает с опытными данными. На рисунке 1 показано полученное методом ПЭМ высокого разрешения изображение плёнки TiN [33]. Отчетливо видно наличие нескольких краевых дислокаций внутри нанокристаллита размером примерно 10 нм, что не противоречит оценкам [32].

Важным источником дислокаций в наноматериалах является их эмиссия с границ зёрен в процессе деформации, что наблюдается экспериментально, а также оценивается теоретически и в компьютерных экспериментах (см., например [6, 11, 13, 15, 19, 26, 34–36]). Так, модельный эксперимент обнаружил, что в нанокристаллической меди ( $L \sim 5,2$  нм) после 10%-ной деформации наблюдается уширение межзёренных границ и появление частичных дислокаций Шокли, соединённых дефектом упаковки [36]. Рассчитанный фрагмент содержал 16 нанозёрен ( $\sim 10^5$  атомов). В настоящее время в технике компьютерных экспериментов используют и более внушительные трёхмерные объекты, включающие, например, 125 нанозёрен, содержащих несколько миллионов атомов (см. раздел 3.1).

Плотность решёточных дислокаций в наноструктурах может достигать более  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>, при этом значи-

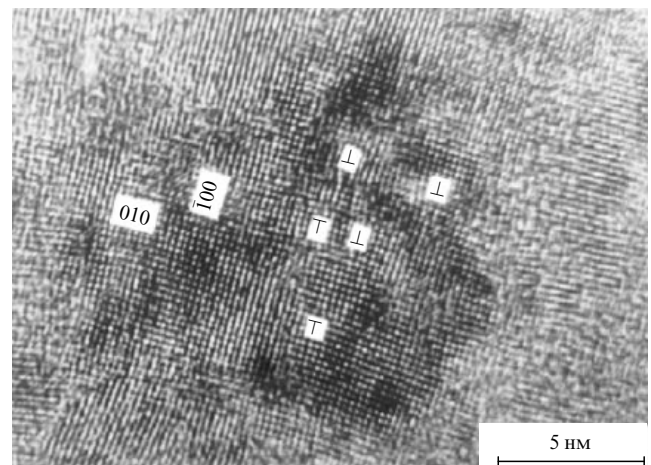


Рис. 1. Изображение структуры плёнки TiN в режиме высокого разрешения [33].

<sup>1</sup> Особенности наноструктурных плёнок фаз внедрения до- и сверхстехиометрических составов подробно изложены в обзоре [29].

тельна также величина микроискажений, возникающих в результате смещения атомов из узлов кристаллической решетки. Справедливости ради следует отметить, что всё вышесказанное относится в основном к металлическим материалам, получаемым методами МПД [4, 7, 18, 21].

При деформации наноматериалов может возникать ещё один тип линейных дефектов — дисклинации, которые имеют ротационный характер (см. раздел 3.2).

## 2.2. Границы раздела. Тройные стыки. Двойники

В связи с малым размером структурных элементов для наноматериалов возрастает роль поверхностей раздела (межкристаллитных и межфазных границ). Так, например, нетрудно показать, что доля границ раздела в общем объёме составляет  $\sim 6s/L$ , где  $2s$  — ширина границы (приграничной зоны), обычно принимаемая равной около 1 нм. Иными словами, при величине кристаллитов  $10^3$ ,  $10^2$  (условный верхний предел  $L$  для наноматериалов) и 10 нм доля поверхностей раздела существенно растёт от 0,3 до 3 и 30 % соответственно. Для наноматериалов, кроме обычных границ зёрен, надо принимать во внимание и возрастающее количество тройных стыков. На рисунке 2 показаны объёмные доли различных компонентов границ раздела в зависимости от размера зерна однофазного материала [37]. Хотя данные рис. 2 претендуют лишь на оценку, обращает на себя внимание стремительное увеличение доли тройных стыков с уменьшением  $L$ . Согласно расчётам [8], тройные стыки могут оказывать значительное влияние на диффузионную подвижность, зарождение дислокаций и ротационную моду деформации в наноматериалах.

Особенно подробно структура межзёренных границ изучена на примере наноматериалов, полученных методом МПД [7, 18, 21]. Предполагается, что в большинстве своём межзёренные границы в этих объектах, для которых размер зерна составляет около 100 нм и более, представляют собой особые большеугловые границы, которые характеризуются более высокой удельной поверхностной энергией. Как следствие этого, подобные границы наделяются рядом особенностей: высокой концентрацией свободного объёма и зернограницных дислокаций, повышенной диффузионной проницаемостью и

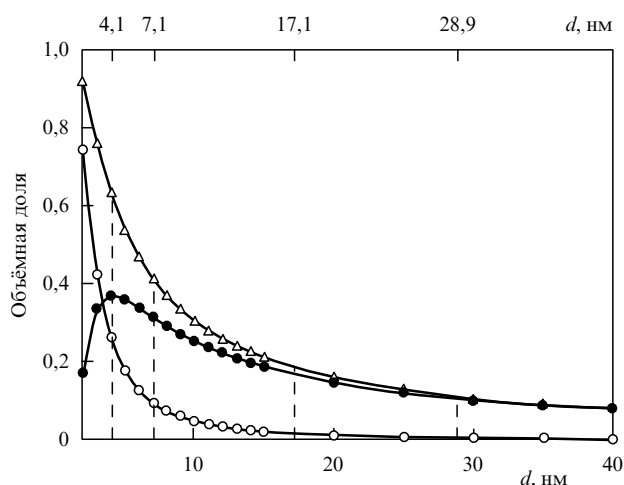


Рис. 2. Влияние размера зерна на объёмное содержание общих поверхностей раздела ( $\Delta$ ), межзёренных границ ( $\bullet$ ) и тройных стыков ( $\circ$ ) [37].

склонностью к образованию сегрегаций, а также рядом других особенностей [18, 21]. Различные теоретические модели этих границ рассмотрены в монографиях [7, 18, 21].

Особенности структуры и напряжённого состояния поверхностей раздела в однослойных и многослойных (так называемых "сверхрешётках") тонких плёнках проанализированы в работах [38–40].

Ещё один тип планарных дефектов — двойники ростового и деформационного происхождения, которые чаще всего образуются в металлах и сплавах с гранцентрированной кубической (ГЦК) решёткой. Применительно к наноматериалам интерес к двойниковым структурам значительно возрос [15, 16, 25, 26] после результатов работ [41, 42]. На примере медных образцов, полученных методом импульсного электрохимического осаждения, было показано, что прочность и пластичность существенно повышаются с уменьшением толщины двойниковых ламелей [41]. На рисунке 3а–в показаны светлопольные ПЭМ-изображения этих образцов, а также их кристаллитные и ламельные распределения по размерам; рис. 3г демонстрирует данные механических испытаний. Отчетливо видно значительное увеличение прочности и пластичности для образцов с нанодвойниковой структурой (А, Б и В) по сравнению с нанокристаллическим образцом, изготовленным по обычной технологии. Очевидно также и то, что образец В, существенно превосходя по прочности обычную медь (более чем в 4 раза по пределу прочности и в 18 раз по пределу упругости), обладает вполне приемлемой пластичностью (относительное удлинение  $\delta \sim 14\%$ )<sup>2</sup>. Стоит добавить также, что межламельные границы не являются барьерами для движения электронов, и по величине электропроводности образцы А, Б и В не отличаются от крупнокристаллической стандартной меди [41], что очень важно для создания высокоизносостойких материалов электротехнического назначения.

## 3. Размерные эффекты

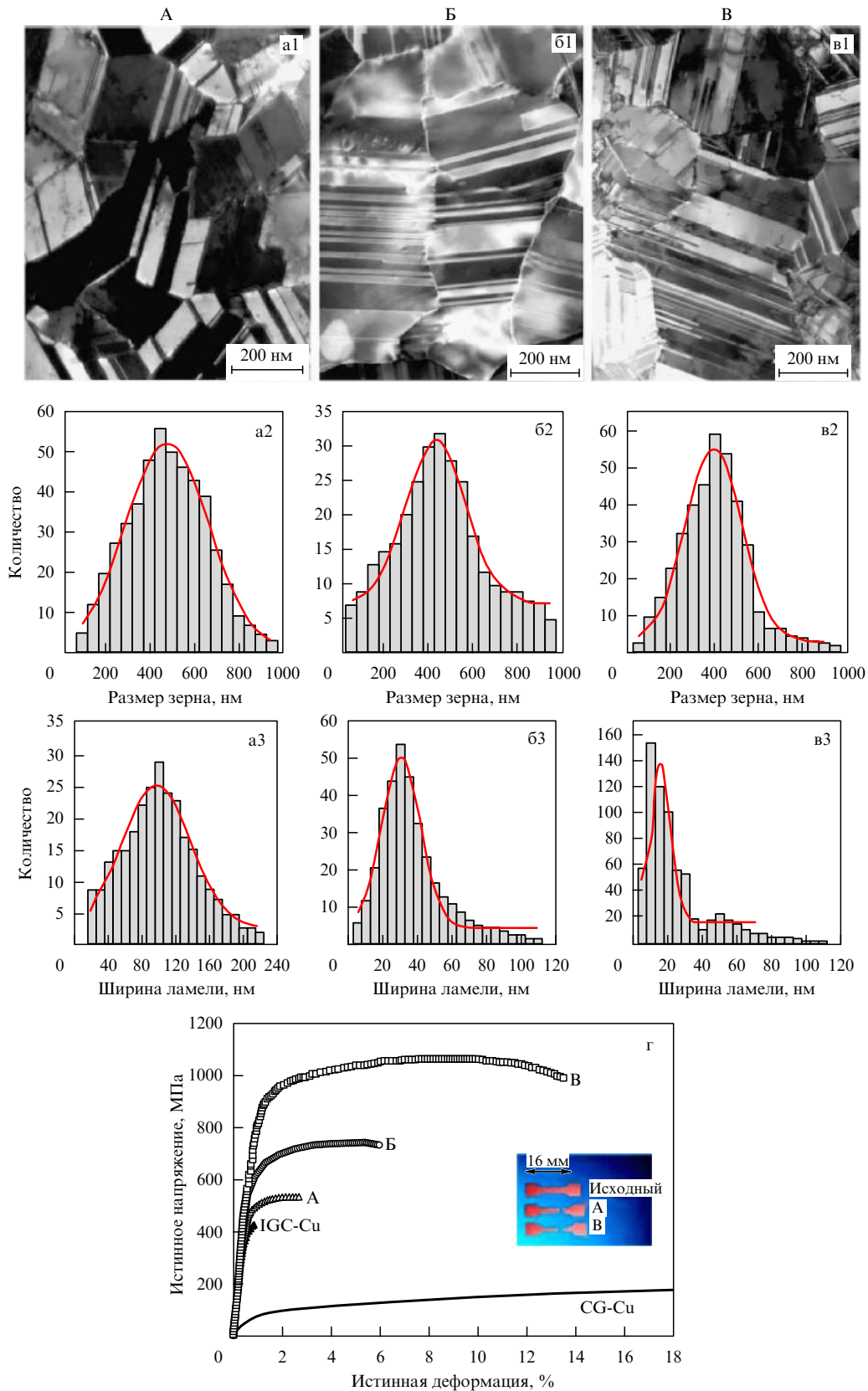
### 3.1. Соотношение Холла–Петча. Пластичность

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 ( $\sigma_y$ ) и твёрдость ( $H$ ) для поликристаллических материалов с величиной зерна ( $L$ ),

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y L^{-1/2}, \quad H = H_0 + K_{HP} L^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $K_y$  и  $K_{HP}$  — коэффициенты ХП, а величины  $\sigma_0$  и  $H_0$  — константы материала, которые могут ассоциироваться с пределом текучести и твёрдостью монокристалла [22]. Наиболее распространённая теоретическая трактовка эмпирических соотношений (1) основывается на рассмотрении границ как барьеров для передачи сдвига от зерна к зерну. В наноразмерных зёрнах не только ощущается недостаток количества дислокаций, о чём упоминалось

<sup>2</sup> В продолжение результатов [41, 43] недавно было обнаружено [168], что дальнейшее утончение двойниковых ламелей приводит к спаду прочности, т.е. зависимость последней от ширины наноламелей является немонокотонной с максимумом при 15 нм.



**Рис. 3.** Структура и механические свойства медных образцов А, Б и В с нанодвойниковой структурой: (а1, б1 и в1) ПЭМ-изображения; (а2, б2 и в2) распределения кристаллитов по размерам, (а3, б3 и в3) распределение ширины двойниковых ламелей по размерам [43]; (г) диаграммы одноосного растяжения образцов А, Б и В, а также медных образцов с обычной нанокристаллической (IGC-Cu) и крупнокристаллической (CG-Cu) структурой [43].

ранее в разделе 2.1, но и невозможность образования их скоплений для осуществления эстафетного механизма.

В данном разделе будут преимущественно анализироваться лишь те из последних данных, в которых

отчётливо прослеживается влияние размера кристаллитов (размерные эффекты) на прочность и пластичность при комнатной температуре.

На рисунках 4 и 5 приведены экспериментальные данные (в координатах ХП, за исключением рис. 4г и 5а), иллюстрирующие результаты, полученные на объёмных наноматериалах, плёнках, слоях и небольших компактах [44–48]. На графиках рис. 4 обобщены данные для трёх металлов (Ni, Au, Ag) [44, 45], полученные многими исследователями; рис. 5 отражает данные для сверхтвёрдых нанокompозитов на основе BN [46], алюминид никеля [47] и нитридных плёнок [48]. Как видно из этих результатов, 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 (1). Это наиболее детально изучено на примере металлов и проявляется в изменении коэффициентов ХП. Подробный анализ результатов отечественных исследований, выполненных на образцах, полученных методами МПД и кристаллизацией из аморфного состояния, имеется в монографиях [7, 18]. Изменение твёрдости в многослойных металлических нанокompозитах типа Cu–Nb и Nb–(сплав Nb–50% Ti) проанализировано в работах [49, 50]. Наноламинаты были получены оригинальным методом многократной прокатки чередующихся слоёв. Показано, что в диапазоне толщины слоёв от 5 до 380 нм соотношение ХП выполняется, но его коэффициенты претерпевают заметное изменение при толщине каждого слоя около 20 нм.

В работе [44] предлагается рассматривать зависимость  $\sigma_y = f(L^{-1/2})$  для трёх интервалов размеров: I —  $L \gtrsim 1 \text{ мкм}$ ; II —  $L \sim 10\text{--}1000 \text{ нм}$ ; III —  $L \lesssim 10 \text{ нм}$  (см. рис. 4). Третий интервал, характеризующийся насыщением изменения предела текучести (твёрдости) и даже переменной знака коэффициентов ХП и спадом  $\sigma_y$  и  $H$  с уменьшением размера кристаллитов (рис. 4г), получил название инверсионной (обратной) зависимости ХП, или "анти-ХП". Считается, что в этом размерном интервале дислокационная активность отсутствует и деформация обусловлена другими механизмами. Наличие перегиба на зависимостях  $\sigma_y = f(L^{-1/2})$  связывается также с влиянием пограничных сегрегаций, возникающих при отжиге наноструктур, что особенно отчётливо заметно на рис. 5б и подробно обсуждается для других наноматериалов в работе [47]. С другой стороны, существенно немонокотное и неодинаковое изменение твёрдости для двух разновидностей компактов на основе хрупкого кубического нитрида бора (рис. 5а), полученного в условиях высоких давлений и высоких температур, объясняется с привлечением представлений о квантовых ограничениях [46].

Следует также иметь в виду, что обсуждение графиков на рис. 4 и 5 должно сопровождаться анализом того, насколько эти данные отражают влияние размерного эффекта "в чистом виде", т.е. не включают ли они воздействия и других факторов, например, наличия остаточных напряжений, двойников, распределения зёрен по размерам и др. На рисунке 5 показано влияние как остаточных сжимающих напряжений ( $\nu$ ), так и величины кристаллитов ( $\tau$ ) на твёрдость плёнок TiN и CrN [48].

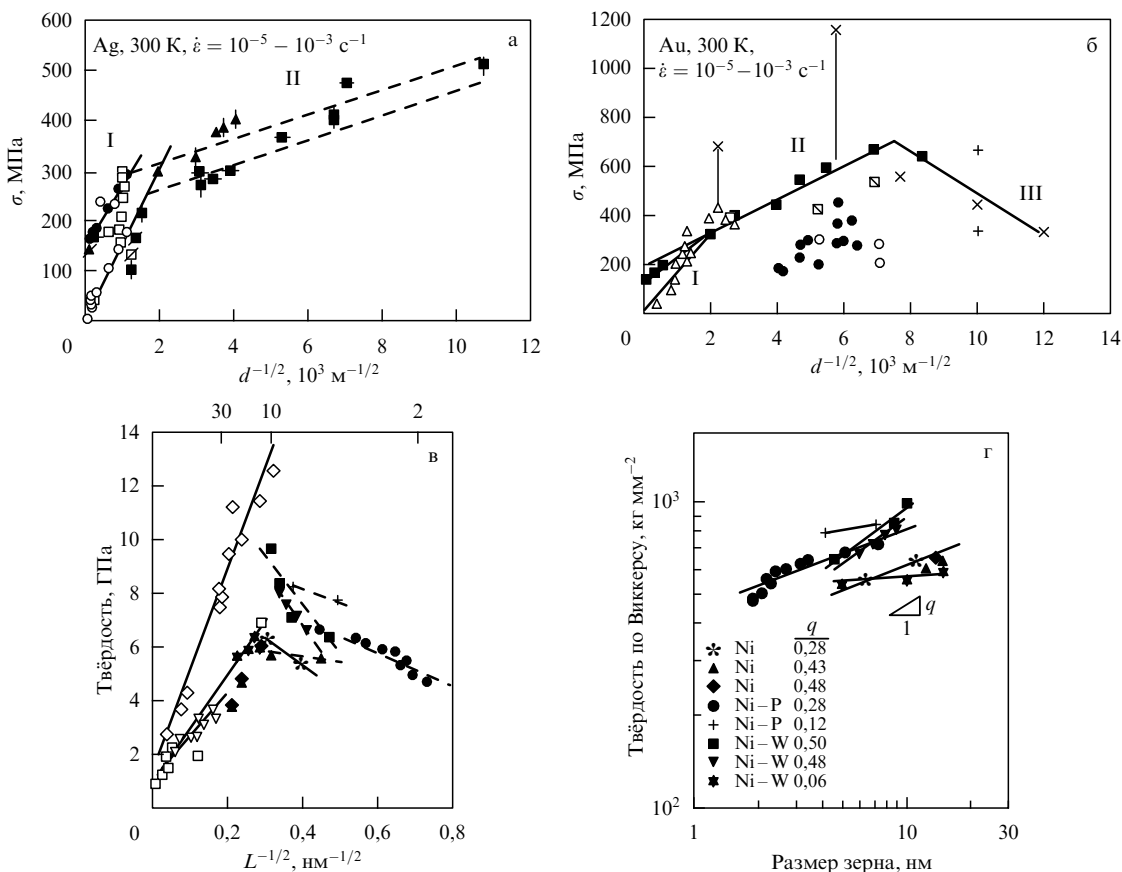


Рис. 4. Влияние величины зерна на прочность серебра (а) и золота (б) [44], а также твёрдость никеля в интервале размеров от 2 нм и выше (в) и менее 10 нм (г).  $q$  — показатель степени в соотношении  $H \sim L^q$  [45]. Точки на рис. в и г соответствуют данным разных авторов.

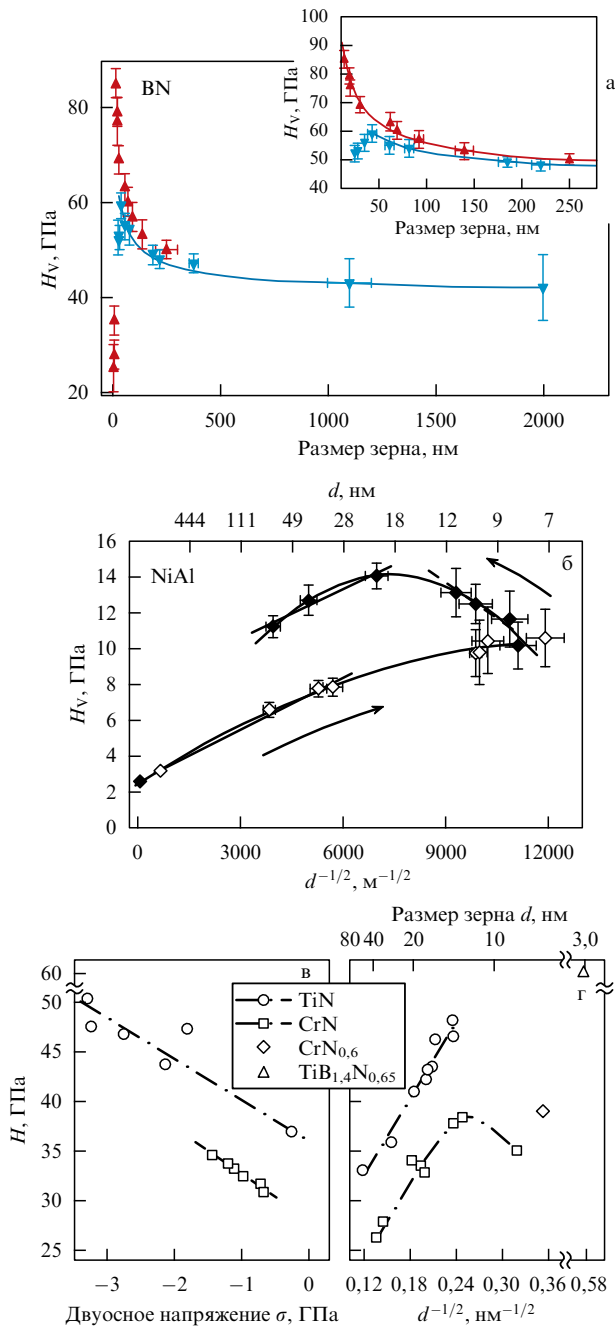


Рис. 5. Влияние величины зерна на твёрдость ( $H_V$  — твёрдость по Виккерсу) нитрида бора (а):  $\blacktriangle$  — агрегированные наноконкомпозиты BN,  $\blacktriangledown$  и нижняя кривая на вставном графике — кубический BN [46]; (б) то же для алюминиды никеля:  $\blacklozenge$  — после отжига,  $\diamond$  — до отжига [47] и нитридных плёнок (г); (в) — влияние сжимающих остаточных напряжений [48].

Вполне очевидно совместное влияние этих параметров. Наконец, важную роль в формировании свойств наноматериалов играет и распределение кристаллитов по размерам. Этот вопрос применительно к процессам деформации (включая сверхпластичность, ползучесть и др.) рассмотрен в работах [45, 51, 52]. Предполагается, что распределение нанокристаллитов имеет логнормальный вид

$$f(L, S) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}SL} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln(L/L_m)}{S} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где  $L_m$  — медианный размер распределения,  $S$  — стандартное отклонение или дисперсия распределения (среднеквадратичная ошибка распределения зёрен по размерам). Нетрудно показать, что с увеличением  $S$  (т.е. с расширением распределения по размерам) происходит также сдвиг распределения в сторону меньших размеров [52].

Анализируя изменение твёрдости для нанокристаллического никеля в широком интервале размеров (вплоть до 2 нм) и предполагая наличие диффузионной ползучести по границам зёрен при  $L < 10$  нм (рис. 4в, г), авторы [45] рассмотрели влияние стандартного отклонения на точку перегиба зависимости  $\sigma_y = f(L^{-1/2})$  и на показатель степени ниспадающей ветви кривой этой зависимости ( $H \sim L^q$ ,  $q > 0$ ). Показано, что чем шире распределение зёрен по размерам, тем больше сдвиг точки перегиба в сторону малых размеров зерна (что аналогично результатам [52]) и тем круче спад твёрдости в этом интервале размеров (показатель  $q$  увеличивается) [45].

Важным результатом работы [52] явилось то, что кроме диффузионной ползучести, были рассмотрены и другие возможные механизмы зернограничного разрушения, а также проанализировано влияние величины  $S$  не только на предел текучести, но и на предел прочности и величину равномерной деформации до образования шейки. Весьма интересно, что по 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 зёрен 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 многих поисков в области наноструктурного материаловедения [16, 53]. За исключением цинка, кобальта и меди [53–56], для многих других металлов (Ni, Fe, Ti и др.) характерны весьма низкие показатели относительного удлинения в нанокристаллическом состоянии и по существу отсутствие пластичности наряду с высокой прочностью (рис. 6 [53]). С уменьшением размера кристаллитов для ГЦК-металлов наблюдается также снижение величины активационного объёма  $v^*$ ,

$$v^* = b\xi l^*, \quad (3)$$

и повышение коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения  $m$ :

$$m = \left( \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_T = \frac{k_B T}{\tau v^*}. \quad (4)$$

Здесь  $\xi$  — ширина барьера,  $l^*$  — расстояние между дислокациями леса,  $\tau$  — напряжение течения,  $\dot{\epsilon}$  — скорость деформации,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура деформации [15, 22]. Так, при уменьшении размера зерна от 100 до 20 нм величина  $v^*$  уменьшается с  $\sim 30 b^3$  примерно в три раза, а величина  $m$  растёт с  $\sim 0,02$  примерно в два раза [26]. Для обычных ГЦК-металлов  $v^* \sim (10^2 - 10^3) b^3$ , а величина  $m = 0,5$  (пластическая деформация) и  $m = 1$  (диффузионная ползучесть).

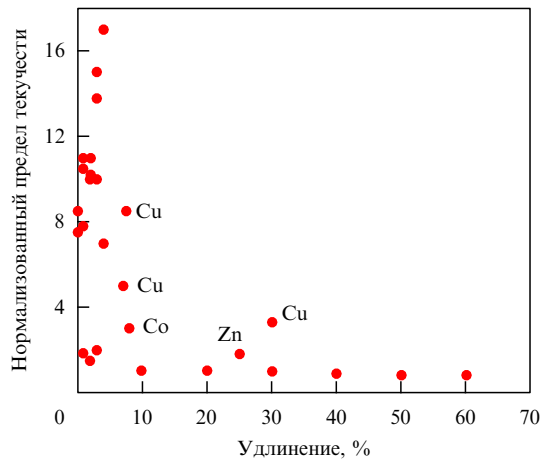


Рис. 6. Соотношение нормализованного предела текучести (по отношению к таковому для обычных крупнозернистых металлов) и относительного удлинения для наноструктурных металлов [53].

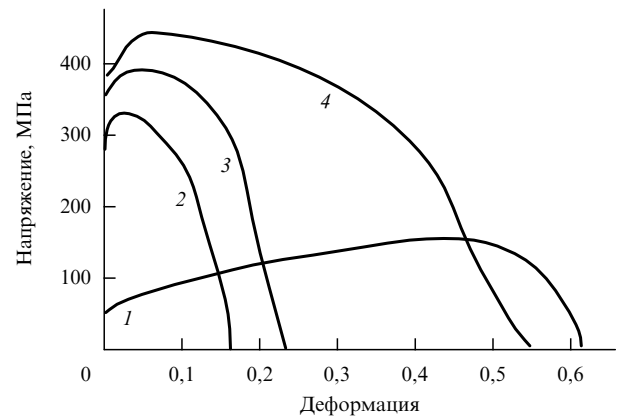


Рис. 7. Кривые напряжение – деформация для медных образцов: 1 — исходная крупнозернистая медь, 2 — то же после холодной прокатки, 3, 4 — то же после соответственно 2-х и 16-ти проходов РКУП [59].

Помимо отмеченной ранее малой дислокационной активности, характерной для наноструктур при  $L < L^*$ , снижению прочности и пластичности способствует наличие и развитие трещин (пор) на поверхностях раздела. Полученные в компьютерном эксперименте диаграммы деформации никеля показали, что для кристаллитов размером 5 и 8 нм (образец из 125 нанозёрен с содержанием  $1,2 \times 10^6$  и  $4,6 \times 10^6$  атомов соответственно) величина напряжения течения составляет 3,5 и 4,5 ГПа соответственно [57] (см. также рис. 4в, г). Визуализация картины разрушения обнаружила преимущественную локализацию нанотрещин на межкристаллитных границах (интеркристаллитное разрушение обсуждается в разделе 3.2). Причём последние могут играть, кроме этого, и пластифицирующую роль благодаря облегчению межкристаллитного скольжения (зернограничного микропроскальзывания), барьерному эффекту для внутрикристаллитных трещин и эмиссии дислокаций.

В работе [16] отмечается восемь основных приёмов 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 [58]; 2) получение многофазных композиций; 3) формирование двойниковых структур (см. рис. 3 [43]); 4) получение дисперсноупрочнённых сплавов; 5) использование эффектов пластичности, индуцированных фазовым превращением (TRIP) и эффектов пластичности, индуцированных механическим двойникованием (TWIP); 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 путём многократной обработки МПД [21, 59]; 8) использование методов консолидации наноматериалов, обеспечивающих полное отсутствие в структуре пор и микронесплошностей, которые за счёт 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 их эффективности. Так, медные образцы на основе наноструктурной матрицы с размером зёрен

80–200 нм (75 об. %) с включениями размером 1–3 мкм (25 об. %) обнаружили хорошие показатели прочности ( $\sigma_y = 400$  МПа) и пластичности (относительное удлинение  $\delta = 65\%$ ) [58]. На рисунке 3г уже демонстрировались высокие свойства медных образцов, содержащих двойники, причём изменение прочности в зависимости от толщины двойниковых наноламель следует соотношению ХП [43]. На рисунке 7 показаны зависимости  $\sigma = f(\varepsilon)$  для образцов меди различного происхождения [21, 59]. Как видно, прочность и пластичность повышаются в результате увеличения числа проходов при равноканальном угловом прессовании (РКУП); увеличивается и коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения, причём существенно расширяется распределение зёрен по размерам. Последнее, как отмечалось ранее при обсуждении результатов [52], способствует повышению показателей пластичности наноматериалов. Использование разнообразных методов консолидации для медных нанопорошков привело к получению практически беспористых наноструктурных образцов (см. рис. 6).

В работах [24, 60–62] теоретически рассмотрены закономерности прочности и пластичности бимодальных структур наноматериалов (нанокристаллическая матрица с микровключениями более крупных размеров, как в описанной выше экспериментальной работе [58]). Деформационное поведение при растяжении этих объектов, принимаемых как двухфазные образования [61, 62], рассчитывалось из аддитивных соображений в соответствии с правилом смесей

$$\sigma(\varepsilon) = (1 - f) \sigma^n(\varepsilon) + f \sigma^m(\varepsilon), \quad (5)$$

где  $f$  — объёмная доля микровключений,  $\sigma^n$  и  $\sigma^m$  — значения прочности однофазных нано- и микро-структур. "Двухфазный" подход (тело зерна + поверхности раздела) весьма распространён в наноструктурном материаловедении и подробно проанализирован в [8, 10] на примере пластических и упругих свойств.

Сравнение эффективности подходов [60–62] затруднительно в связи со многими допущениями в этих работах; их различие заключается в предполагаемых механизмах деформации мономодальных наноструктур (см. далее формулы (6)–(8)) и распределении пластической деформации между структурными составляющими. Хотя качественно эти подходы совпадают с данными

**Таблица 1.** Характеристика структуры и деформационных параметров медных и бронзовых (10 мас. % Zn) образцов [65]

Объект	$\gamma_{sf}$ , МДж м <sup>-2</sup>	$L$ , нм		$\sigma_y$ , МПа	$\delta$ , %		$\rho_{dis} \times 10^{-10}$ , см <sup>-2</sup>		$\phi$ , %	
		ТЭМ	РСА		Разр.	Равн.	Исх.	Исп.	Исх.	Исп.
Медь	78	~ 180	~ 70	420	5,1	2,2	2,3	2,8	0,1	0,1
Бронза	35	~ 110	~ 50	580	7,1	3,8	5,9	7,3	4,8	5,5

*Примечание.* Здесь  $\rho_{dis}$  — плотность дислокаций;  $\phi$  — вероятность нахождения двойника между двумя плоскостями (111). Разр. и Равн. — относительное удлинение до разрушения и равномерное удлинение до образования шейки. Исх. и Исп. — исходное состояние и состояние после испытаний на растяжение.

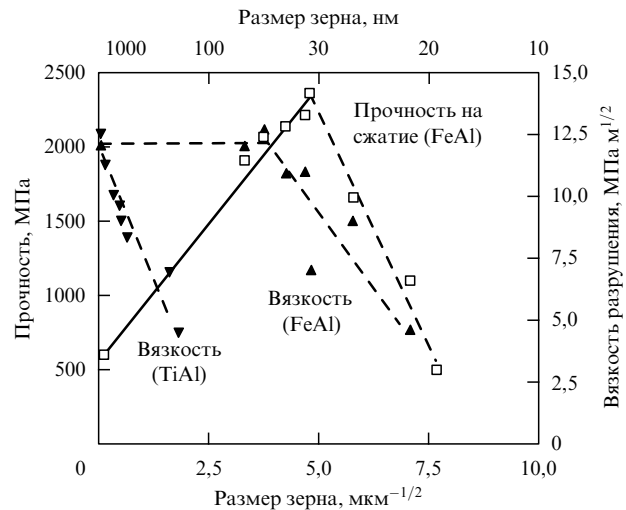
[58], но их количественная априорная предсказательность нуждается в дальнейшем совершенствовании.

Несомненно, интересным результатом в работе [24] является стереологический анализ двухфазных наноматериалов со смешанной нано- и микромасштабной структурой, что развивает известную классификацию наноматериалов, предложенную Глейтером [2]. Имеются и другие предложения по классификации, предусматривающие, например, наличие 36-ти вариантов структуры в наноматериалах [63].

Помимо вышеизложенных способов повышения пластичности нанокристаллов, следует упомянуть о регулировании пластичности варьированием энергии дефектов упаковки ( $\gamma_{sf}$ ), которая, как известно [64], определяет вероятность образования частичных дислокаций и двойников. Этот эффект был продемонстрирован на примере сравнения деформационных характеристик медных и бронзовых образцов, изготовленных методом МПД (кручение под давлением) с дополнительной холодной прокаткой и тщательно структурно аттестованных (табл. 1) [65].

Как видно из этих данных, для бронзовых образцов, отличающихся малой энергией дефектов упаковки, характерны как более высокие показатели прочности и пластичности, так и более значительная дислокационно-двойниковая активность. Наблюдаемое различие в определении  $L$  методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА) авторы [65] связывают с тем, что в последнем случае определяется размер когерентно рассеивающих блоков; однако важно то, что идентичные режимы МПД приводят в случае бронзы к более дисперсной наноструктуре, для которой было отмечено и более высокий коэффициент скоростной чувствительности. Компьютерные эксперименты [11] также выявили высокую дислокационную активность в нанокристаллических ГЦК-металлах с малой энергией дефектов упаковки.

Следует особо остановиться на изначально хрупких материалах (интерметаллидах, полупроводниках, тугоплавких соединениях, аморфных сплавах и др.). Как отмечалось в [3, 66], избыточный оптимизм исследования [67], в котором наблюдалась повышенная податливость при индентировании  $\text{CaF}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , по отношению к возможности увеличения пластичности объёмных нанокерамик за счёт диффузионной ползучести при комнатных температурах не оправдался<sup>3</sup>. Из рисунка 8 отчетливо видно, что до размера зерна  $\sim 30$  нм прочность



**Рис. 8.** Изменение прочности на сжатие FeAl и вязкости разрушения FeAl и TiAl в зависимости от величины зерна (образцы изготовлены горячим изостатическим прессованием размолотых порошков) [66, 69].

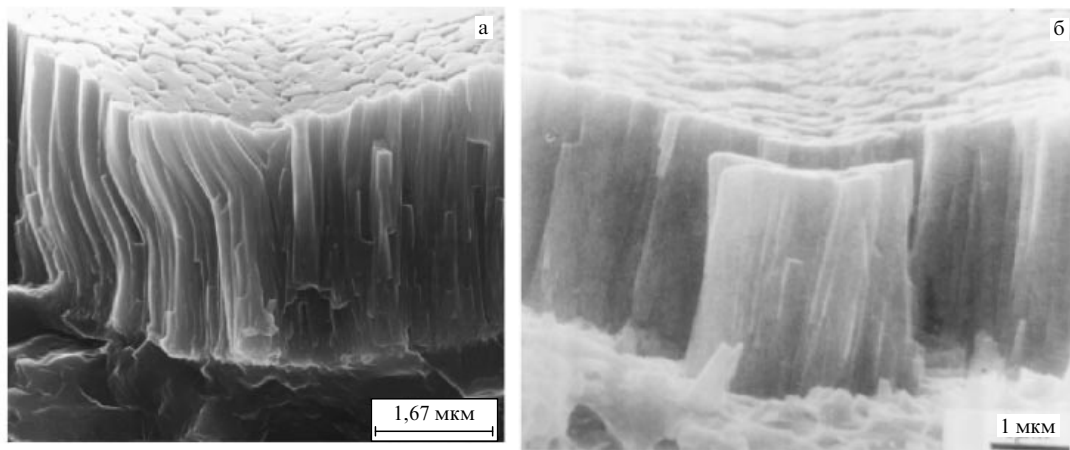
алюминидов увеличивается, следуя зависимости ХП, а потом падает [66, 69]. Этот спад связывается с влиянием остаточной пористости и несовершенных межчастичных контактов. Для вязкости разрушения в исследованном интервале размеров наблюдалось лишь её уменьшение.

Тем не менее в случае плёнок, нанопроволок и нановключений фиксируется проявление остаточной пластической деформации в хрупких нанообъектах. На рисунке 9 показаны изломы в районе отпечатков при индентировании пленки TiN с ярко выраженной столбчатой структурой. Отчетливо виден изгиб отдельных столбов в условиях объёмного неравномерного сжатия (рис. 9а), хотя во многих случаях такая деформация сопровождается хрупким отколом (рис. 9б). Отмеченное различие следует связать с условиями скольжения столбов друг относительно друга, т.е. с условиями на поверхности их раздела. С другой стороны, проявление пластической деформации может быть обусловлено присутствием дислокаций внутри столбов (см. рис. 1).

Наличие пластической деформации зафиксировано для монокристаллических проволок  $\beta$ -SiC и Si диаметром менее 70–100 нм при наблюдении их изгиба и растяжения *in situ* в колонне ПЭМ и СЭМ [71–73]. Системы скольжения  $\langle 110 \rangle \{111\}$  оказались типичными для ГЦК-структур. Деформации в этих опытах были весьма внушительными и составляли 425 % по диаметру и 125 % по длине (для Si,  $T \sim 20^\circ\text{C}$ ), а также двукратное уменьшение диаметра и более 200 % по

<sup>3</sup> В работе [68] приводятся схемы, иллюстрирующие снижение дислокационной активности в металлах и повышение доли межчастичного скольжения (увеличения пластичности) в хрупких объектах с уменьшением размера зёрен.





**Рис. 9.** Фрактограммы излома плёнки TiN в районе укола индентором: (а) остаточная пластическая деформация части столбов TiN, (б) хрупкий откол (изображения получены с помощью ПРСЭМ) [33, 70].

длине (для SiC,  $T \leq 80^\circ\text{C}$ ). Зафиксировано повышение плотности дислокаций на начальной стадии деформации и аморфизация структуры в очаге деформации на конечном этапе.

Существенной для понимания природы пластической деформации в наночастицах явилась серия работ по изучению аморфно-нанокристаллических композитов [74–76]. Путём контролируемого отжига в матрице аморфного сплава  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$  стимулировалась кристаллизация, что приводило к образованию наночастиц объёмноцентрированной кубической (ОЦК) фазы Fe–Ni. Размер (от 10 до 120 нм) и объёмная доля (от 5 до 20 %) наночастиц варьировались путём выбора соответствующего режима термической обработки. С помощью микроиндентирования в аморфной матрице создавались сильно локализованные полосы сдвига, и методом ПЭМ детально изучалось взаимодействие этих полос с наночастицами. Было обнаружено четыре варианта взаимодействия: огибание наночастицы полосами сдвига, торможение полос сдвига на изолированных наночастицах, перерезание наночастиц полосами сдвига и, наконец, эффекты упругой аккомодации, при которых полосы сдвига упруго деформировали частицу, вызывая появление вторичных полос вслед за наночастицей [74]. В полном соответствии с предсказаниями теории [75] экспериментально было установлено [76], что реализация того или иного механизма взаимодействия зависит от размера наночастиц. По мере роста последнего доминирующий механизм взаимодействия последовательно изменяется от первого до четвёртого. Отметим три важных обстоятельства. Во-первых, картина взаимодействия носит вероятностный характер и зависит, помимо размера наночастиц, от ряда других факторов (мощность полосы сдвига, скорость её распространения, взаимная ориентация полосы и наночастицы, форма полосы и др.). Во-вторых, установление факта перерезания наночастиц полосами сдвига однозначно свидетельствует о возможности дислокационного течения (или его близкого аналога) в наночастицах, которая, однако, резко снижается при размере наночастиц менее 80 нм. В-третьих, полученные результаты, по-видимому, справедливы с некоторыми оговорками и для случая, когда наночастицы формируются не в аморфной матрице, а в кристалле.

Следует также сослаться на результаты компьютерного эксперимента [77], в котором было обнаружено, что деформация нанокристаллического ( $L = 8$  нм) кубического карбида кремния ( $\beta\text{-SiC}$ ) на первой стадии нагружения реализуется путём межзёрненного скольжения, а затем имеет место внутризёрненное дислокационное скольжение.

Отметим, что размеры хрупких нанообъектов (TiN, SiC, Si,  $(\text{Fe,Ni})\text{B}_x$ ) [33, 70–76], в которых наблюдалось пластическое течение, подтверждают оценки [32]. Техника наблюдения дислокаций в нанообъектах *in situ*, а также компьютерные эксперименты сейчас получают всё большее распространение, о чём можно судить, например, по обширной программе недавней конференции *Emerging Methods to Understand Mechanical Behavior. Imaging Methods: TEM, SEM, AFM, Moire* (2008TMS Annual Meeting, New Orleans, LA, USA, March 9–13, 2008). В нашей стране наблюдение *in situ* в колонне ПЭМ деформации наносплавов на основе Al (ГЦК), Fe (ОЦК) и Ti (ГПУ — гексагональная плотноупакованная структура) было осуществлено в работах [7, 78]. Было зафиксировано активное развитие ротационных мод деформации при размере нанокристаллов менее 30 нм.

Для понимания вопросов прочности наноструктур важными являются результаты исследования твёрдости плёнок. Состояние этих исследований применительно к однослойным и многослойным наноструктурным плёнкам на основе тугоплавких соединений отражено в обзорах [29, 38, 48, 79, 80] и в сборнике [81]. Важно отметить, что изменение твёрдости в многослойных структурах типа  $AN/BN$  и  $C/BN$ , где  $AN$  и  $BN$  — нитриды переходных металлов, а  $C$  — металлы типа Cu, Ni, Mo, Nb, в зависимости от толщины слоёв (от 1–2 до  $\sim 100$  нм) следует зависимости с максимумом и существенно отклоняется от правила смесей (см. далее рис. 17). Это связывается с особенностями прохождения дислокациями и трещинами межфазных границ. Однако значительная твёрдость в этих объектах связана не только с наноструктурой, но и с влиянием других факторов — например, остаточных напряжений (рис. 5в).

### 3.2. Механизмы деформации и разрушения

Рассмотрим и критически обсудим предлагаемые механизмы деформации и разрушения наноструктур.

Существующие до 2000 г. трактовки изложены в нашем обзоре [3]. Применительно к пластической деформации, практически всегда предшествующей разрушению, эти вопросы в той или иной степени затрагивались в ряде последних обзоров и монографий (см., например, [4–15, 17–22, 24–27]).

Отправной точкой в понимании природы пластической деформации нанокристаллов следует, по-видимому, считать работу [82], авторы которой впервые предложили в качестве основного механизма пластического течения под действием высоких сдвиговых напряжений атермическое зернограничное микропроскальзывание, реализуемое как альтернатива классическому дислокационному течению при низких температурах. Дальнейшее развитие эта модель получила в работах [6, 30]. В рамках данной модели соотношения между напряжением и деформацией ( $\varepsilon$ ) имеют вид

$$\sigma_y(\varepsilon) = \sigma_s + AG \left( \frac{L}{L'} \right) \frac{\varepsilon}{qhn^2}, \quad \varepsilon < \varepsilon^* = nqh \left( \frac{2s}{L} \right) \gamma^*, \quad (6)$$

$$\sigma_y(\varepsilon) = \sigma_y(\varepsilon^*) + \alpha G \left( \frac{kb\varepsilon}{n\zeta L} \right)^{1/2}, \quad \varepsilon > \varepsilon^*, \quad (7)$$

где  $A = \pi(2 - \nu)/4(1 - \nu)$ ,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $G$  — модуль сдвига,  $\sigma_s$  — напряжение сдвига на плоской границе зерна,  $L'$  — средний размер области зернограничного микропроскальзывания,  $2s$  — ширина границы,  $\gamma^*$  — энергия разрушения,  $n$  — средний ориентационный фактор;  $q, h, \alpha, k, \zeta$  — численные параметры [6]. На начальной стадии деформации ( $\varepsilon < \varepsilon^*$ ) сдвиг реализуется за счёт зернограничного проскальзывания по отдельным участкам границ зёрен. В качестве аккомодационных процессов рассматриваются дисклинационная ротация зёрен и образование дислокаций в межзёренных границах, которые затем ( $\varepsilon > \varepsilon^*$ ) эмитируются из границ в объём зёрен.

По мере снижения размера зёрен нанокристаллического ансамбля классическое дислокационное течение плавно истощается, уступая место зернограничному микропроскальзыванию, которое реализуется тем легче, чем меньше размер зёрен. Это является основной причиной аномального поведения соотношения ХП. С учётом малости зернограничной деформации впоследствии этот механизм был уточнён и детализирован для случая бимодальных структур [24].

В дальнейшем эта модель была неоднократно подтверждена как в прямых, так и в компьютерных экспериментах [17, 36]. Наиболее эффективно зернограничное микропроскальзывание реализуется в нанокристаллах, полученных контролируемым отжигом аморфного состояния, где образуются аморфные зернограничные прослойки и где в наибольшей степени выражен эффект анти-ХП [3].

Близкая по природе модель была рассмотрена в работе [83], в которой пластический сдвиг в наноматериалах с прямым и обратным эффектом ХП предлагается рассматривать на основе следующего эстафетного механизма: дислокационная (трансляционная) мода осуществляется за счёт проскальзывания по границам зёрен, а ротационная (дисклинационная) мода реализуется за счёт согласованных процессов, проходящих как внутри зёрен, так и на границах. Показано, что переходы трансляционной деформации в ротационную и обратно могут объяснять обратный эффект ХП.

Вместе с тем одновременно не иссякают попытки описать механическое поведение нанокристаллов с помощью классических дислокационных представлений. По-видимому, эти модели могут оказаться полезными при описании пластического течения в "крупных" нанокристаллах с размером зёрен, приближающимся к 100 нм. В работе [22] развивается дислокационно-кинетический подход, учитывающий накопление и аннигиляцию дислокаций с учётом границ зёрен, играющих роль как барьеров для распространения дислокаций, так и их источников и стоков. После некоторых упрощений выражение для зависимости предела текучести от степени деформации и размера зерна имеет вид

$$\sigma_y = f\alpha G \left( \frac{b}{L} \right)^{1/2} \left[ \beta_0 \exp(-fk\varepsilon) + \frac{\beta}{k} (1 - \exp(-fk\varepsilon)) \right]^{1/2}, \quad (8)$$

где  $f \sim 3$  (фактор Тейлора для поликристалла),  $k$  — суммарный коэффициент аннигиляции дислокаций, зависящий от  $L$ , скорости деформации и температуры,  $\alpha$  — коэффициент взаимодействия дислокаций друг с другом,  $G$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргера,  $\beta_0$  — параметр, зависящий от плотности зернограничных дислокаций;  $\beta$  — коэффициент, определяющий накопление дислокаций с деформацией. Легко видеть, что при  $fk\varepsilon \ll 1$  (т.е. при относительно больших зёрнах) предел текучести зависит от величины зерна в соответствии с соотношением ХП и  $K_y = f\alpha G b^{1/2} (\beta_0 + f\beta\varepsilon)^{1/2}$ . При малых размерах зёрен ( $fk\varepsilon \gg 1$ ) зависимость  $\sigma_y = f(L)$  приобретает вид, обратный соотношению (1), и можно показать, что на ниспадающей части кривой  $\sigma_y \sim L$  или  $\sigma_y \sim L^{1/2}$  в зависимости от того, одиночная или парная аннигиляция дислокаций преобладает на границах.

Доведение расчётов по выражениям (6)–(8) до численных результатов и их сравнение с экспериментом требуют знания многих параметров и сопряжены с рядом предположений. Тем не менее по данным [52] расчётные значения перегибов прочности на зависимости типа (8)  $\sigma_y = f(L^{-1/2})$  для меди и никеля составили соответственно  $\sim 0,25$  и  $\sim 0,3$  нм $^{-1/2}$ , что неплохо совпадает с экспериментальными данными (см. рис. 4). Далее этот подход был распространён на оценки влияния на прочность дисперсии [52], бимодальности [62] и на анализ скоростной чувствительности напряжения течения [84].

Подробный кинетический анализ поведения дислокационных скоплений как барьеров у межзёренных границ ГЦК-нанометаллов (интервал  $L = 10 - 100$  нм, см. рис. 4) проведён в работе [44]. Рассматривая скорость изменения критического напряжения сдвига как термически активируемый процесс и принимая для  $\tau$  соотношение типа (1), можно получить выражения для активационного объёма и коэффициента ХП  $K_y^{II}$ . В таблице 2 приведены расчёт-

**Таблица 2.** Сравнение экспериментальных и расчётных значений энергии активации зернограничной самодиффузии ( $\Delta H$ ), свободно-го объёма  $v^*/b^3$  и скорости сдвига  $\dot{\nu}$  [44]

Металл	$\Delta H$ , эВ		$v^*/b^3$		$\dot{\nu}$ , с $^{-1}$	
	Опыт	Расчёт	Опыт	Расчёт	Опыт	Расчёт
Медь	0,64–1,08	0,70	1,1	1–10	$1,3 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$
Никель	0,70–1,20	0,96	9,4	1–10	$3,7 \times 10^4$	$4,4 \times 10^6$

ные и экспериментальные результаты для некоторых кинетических параметров.

Как видно из этого сравнения, за исключением величин скорости сдвига для никеля, согласие результатов довольно удовлетворительное, т.е. посылки [44] о роли дислокационных скоплений в формировании прочности "крупных" наноматериалов вполне разумны.

В цикле исследований [5, 8, 13, 34, 35, 85] обобщены и проанализированы различные аспекты физической механики деформируемых наноструктур: аномальная зависимость предела текучести, локализация пластического течения, ротационные моды, роль тройных стыков, гетерогенное и гомогенное зарождение дислокаций. Например, на основе энергетического подхода для никеля и кубического карбида кремния рассмотрено как гетерогенное зарождение дислокационных петель на поверхностях раздела, так и гомогенное зарождение полных и частичных дислокаций под действием напряжений (1–7 ГПа) в объёме деформируемых нанозёрен [34, 35]. Показано, что если размер зарождающейся петли и действующее на нее сдвиговое напряжение достаточно велики, то образование петли может быть безбарьерным, т.е. атермическим. Важно также, что деформационные процессы в наноструктурах хрупких тугоплавких соединений и металлов хотя и различаются, но рассматриваются совместно. Данные исследований [34, 35, 85] дают представление о возможных источниках зарождения дислокаций для внутризёрненной деформации.

Имеются и другие модели, на основе которых анализируется деформационное поведение наноструктур с акцентом на объяснение немонотонного изменения прочности (см. обзоры [15, 26] и монографию [8]): двухфазный подход с учётом повышения доли "мягкой" фазы (границ раздела и приграничных областей); диффузионная ползучесть по границам зёрен (ползучесть по Коублу); бездиффузионное и безактивационное зернограничное проскальзывание (shuffling) и др.

Важную роль в выявлении механизма деформации играют компьютерные эксперименты [9, 11, 19, 36, 77], которые наглядно подтвердили наличие других, помимо источников Франка–Рида, возможностей реализации внутризёрненных пластических сдвигов. Некоторые ограничения компьютерных методов, связанные с идеализацией моделей и используемыми скоростями деформации, самокритично обсуждаются авторами [11, 19].

Стоит также подчеркнуть, что совпадение результатов теории и эксперимента, как это отмечалось ранее в разделе 3.1, должно сопровождаться детальным анализом представительности опытных данных, включая корректность и сопоставимость методов определения  $L$ . На примере нанокристаллической меди [86] показано, что совпадение результатов РСА и ПЭМ наблюдается в большинстве случаев лишь для объектов с узким распределением зёрен по размерам и небольшим средним значением (см. также табл. 1 [65]). Всё ранее отмеченное свидетельствует о наличии многих факторов, влияющих на прочность наноструктур, и определяет необходимость тщательной аттестации объектов несколькими независимыми методами исследования при изучении размерных эффектов и при выявлении характерных точек на зависимостях типа  $\sigma_y$  (или  $H$ ) =  $f(L^{-1/2})$ . В этой связи вполне понятно, что сопоставление данных различных авторов, а также сравнение теоретических и экспериментальных

результатов требуют всестороннего обсуждения, что выполняется далеко не всегда.

Как отмечено в работах [8, 27], все возможные механизмы деформации, внося свой вклад в суммарный эффект, конкурируют друг с другом и в зависимости от многочисленных особенностей наноструктуры и условий деформации могут играть как определяющую, так и второстепенную роль. Так, по мнению авторов обзора [27] соотношение ХП, основанное на различных дислокационных моделях, справедливо лишь до критического размера 10–30 нм, ниже которого происходят кардинальные изменения в характере механического поведения, обусловленные значительным вкладом механизмов деформации, связанных с границами зёрен (проскальзывание, миграция, динамическая рекристаллизация). Строгая дифференциация роли каждого из механизмов ещё ожидает своего воплощения.

Закономерности хрупкого разрушения и распространения трещин в рамках механики твёрдого тела применительно к наноструктурам проанализированы в работе [14]. Подчёркнута роль неравновесных границ зёрен и их стыков в процессе распространения трещин; показано, что при размере кристаллитов 10–20 нм повышение энергии разрушения за счёт тройных стыков может составлять 20 %.

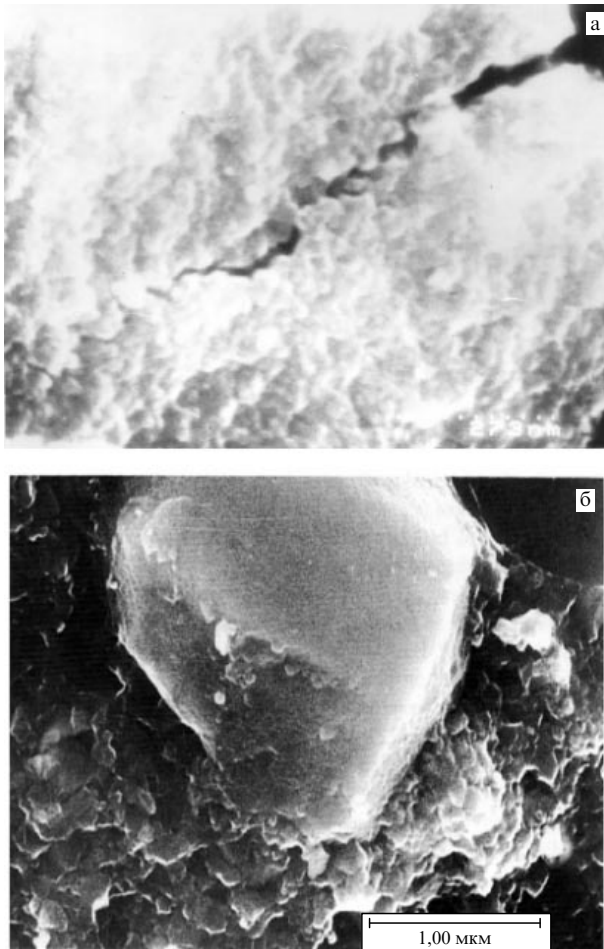
Транскристаллитный тип разрушения в наноматериалах, как правило, не реализуется в связи с тем, что размер кристаллитов намного меньше зародыша трещины Гриффитса, критическую длину ( $L_G$ ) для которой можно оценить из следующего известного выражения:

$$L_G \sim \frac{2E\gamma^*}{\pi\sigma_f^2}, \quad (9)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\gamma^*$  — эффективная энергия разрушения,  $\sigma_f$  — разрушающее напряжение растяжения. Задаваясь разумными значениями для металлов ( $E = 100$ – $200$  ГПа,  $\gamma^* \sim 10$  Дж м<sup>-2</sup>,  $\sigma_f = 200$ – $400$  МПа) и для тугоплавких соединений ( $E = 400$ – $500$  ГПа,  $\gamma^* \sim 15$  Дж м<sup>-2</sup>,  $\sigma_f = 400$ – $600$  МПа) [87], получаем величину  $L_G$  порядка 10 мкм.

Изучение изломов наноматериалов приводит к заключению об интеркристаллитном характере разрушения [88]. На рисунке 10 показаны изломы образцов нитрида титана, свидетельствующие, с одной стороны, об интеркристаллитном распространении трещины (а) и, с другой стороны, о переходе от интеркристаллитного излома к транскристаллитному при увеличении размера частиц с 50 нм до 2 мкм (б). Это примерно совпадает с приведённой выше оценкой величины  $L_G$ .

Разрушение наноматериалов по границам зёрен связано и с наличием на поверхностях раздела микро- и нанопор, присутствие которых обусловлено как технологическими причинами, так и возможным их зарождением в приграничных областях при деформации. Последний вариант применительно к корунду ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и кубическому карбиду кремния ( $\beta$ -SiC) проанализирован в работе [89]. На рисунке 11 показаны предполагаемая схема образования дисклинационных диполей при зернограничном проскальзывании и геометрия возникающей нанотрещины. Исходное состояние (а) соответствует двум конфигурациям тройного стыка, а ситуация (б) относится к зернограничному проскальзыванию, которое приводит к появлению дисклинационных диполей,

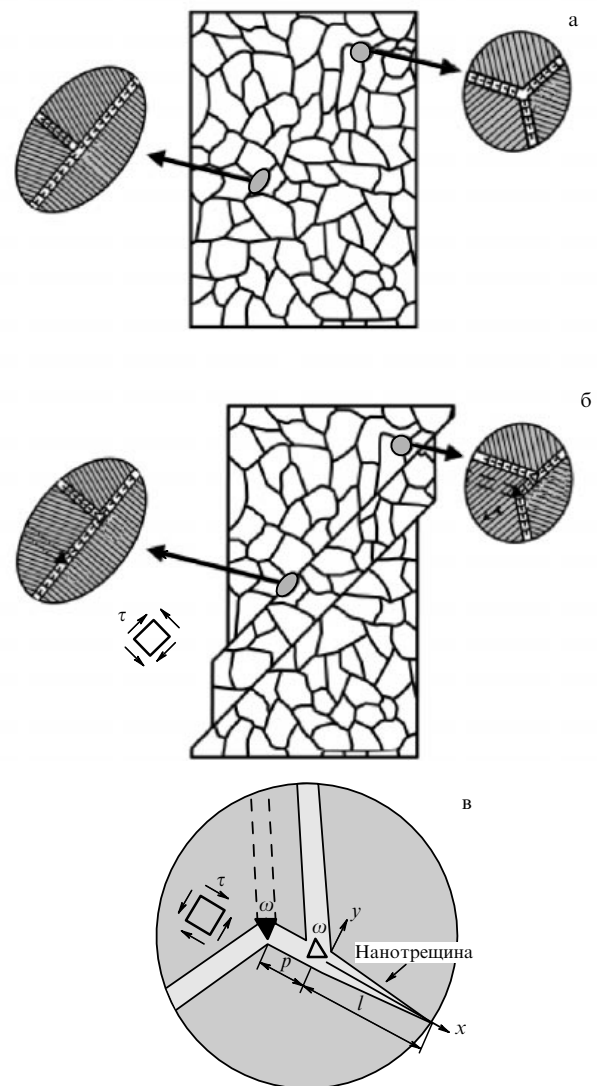


**Рис. 10.** Изломы образцов TiN, спечённых из нанопорошка при давлении 4 ГПа ( $T = 1200^\circ\text{C}$ ): (а) исходный порошок с частицами размером  $\sim 18$  нм, (б) исходный порошок с частицами размером  $\sim 80$  нм и отдельными крупными частицами размером  $\sim 2$  мкм [88].

являющихся результатом возникающих разориентаций и способных в связи с локальными упругими напряжениями инициировать зарождение нанотрещин. Оценены области параметров их безбарьерного зарождения ( $\omega$  — угол разворота дисклинации или её мощность и  $p$  — её плечо (рис. 11в)). Так, при сдвиговом напряжении 1 ГПа,  $\omega > 40^\circ$  и  $p > 2$  нм образование нанотрещин может не потребовать энергетического барьера.

Слияние нанотрещин под действием одноосной растягивающей нагрузки в хрупких наноматериалах описано в рамках теории протекания [90]. Показано, что катастрофическое разрушение происходит при пороговом критическом напряжении, незначительно превышающем величину напряжения для образования нанотрещины в отдельной благоприятно ориентированной межзёрненной границе.

Закономерности образования и поведения трещин в наноматериалах важны для понимания циклических и усталостных характеристик в этих объектах. Изучение усталостной прочности никелевых образцов, полученных методом импульсного электрохимического осаждения, с размером зёрен 20–40 и 300 нм, а также обычного крупнокристаллического Ni ( $L = 10$  мкм) показало, что уменьшение размера зерна сопровождается ростом



**Рис. 11.** Образование дисклинационных диполей при зернограничном проскальзывании и геометрия возникающей трещины: (а) исходное состояние, (б) зернограничное проскальзывание, (в) геометрия возникающей трещины ( $\tau$  — сдвиговое напряжение,  $\pm\omega$  — углы разворота диполя клиновидных дисклинаций,  $p$  — плечо диполя,  $l$  — длина трещины) [89].

напряжения разрушения во всём исследуемом интервале циклов (до  $10^7$  циклов при частоте 10 Гц), хотя различия между  $L \sim 30$  и  $\sim 300$  нм были не очень значительными, существенно превышая показатели для обычного Ni [91]. 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 снижаются в силу более активного развития и слияния трещин. Подробное изложение результатов циклической деформации медных образцов, полученных методом МПД, имеется в монографии [21], в которой, в частности, подчеркивается существенное влияние предварительного отжига и то, что по сравнению с крупно-

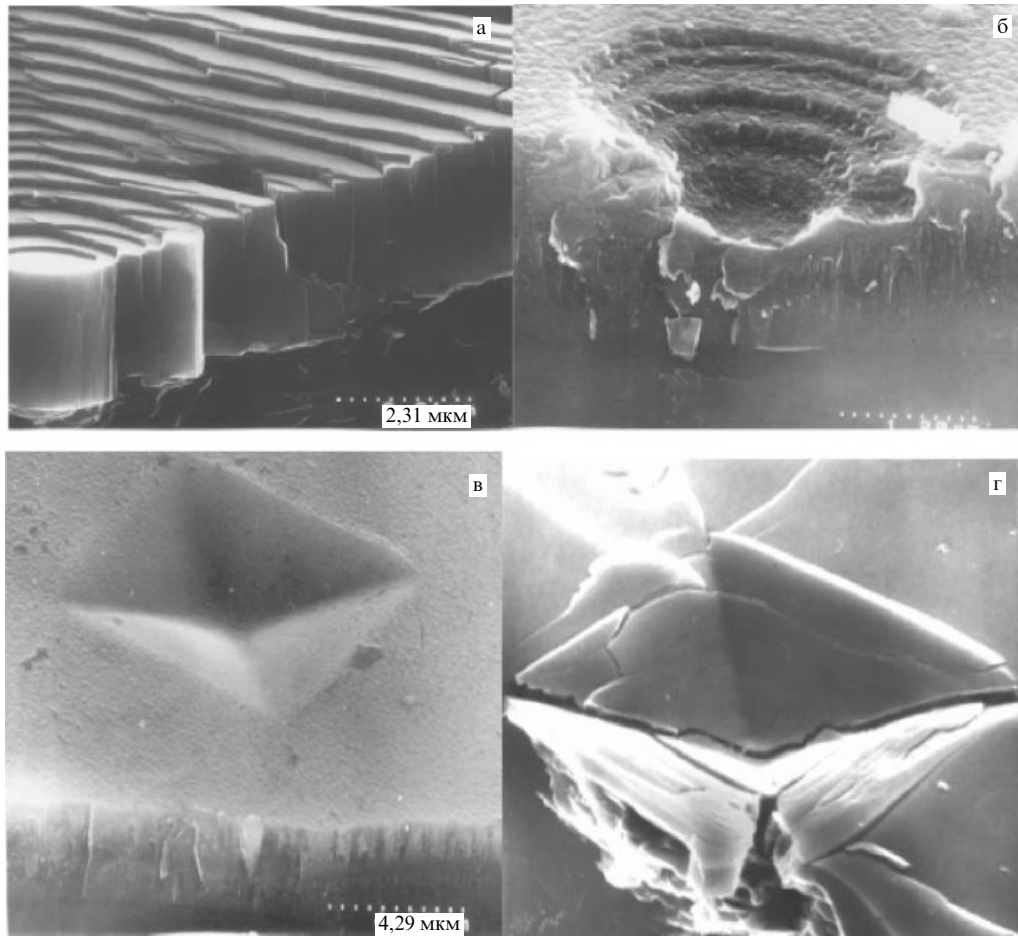


Рис. 12. Поверхность отпечатков после индентирования плёнок  $\text{TiB}_2$  (а, б) и  $\text{TiN}$  (в, г) [33, 88].

кристаллическими аналогами наноматериалы обладают более высоким напряжением насыщения и значительным эффектом Баушингера, который отражает повышение плотности дислокаций при циклическом упрочнении.

Полезно также отметить, что изучение с помощью ПРСЭМ поверхности отпечатков, образовавшихся при индентировании наноструктурных плёнок, позволило выявить два типа деформации: неоднородную с образованием полос сдвига со ступеньками (для  $\text{TiB}_2$ , рис. 12а, б) и однородную (в случае  $\text{TiN}$ , рис. 12в, г) [33, 88]. В первом случае очевидна локализация сдвигов в направлении усилия при индентировании; высота и ширина ступенек составляет от  $\sim 100$  до нескольких сотен нанометров. При увеличении нагрузки индентирования (с 1 до 5 Н) на отпечатках  $\text{TiN}$  появляются трещины (рис. 12г), но ступенек не наблюдается. Скорее всего, однородная гомогенная деформация наблюдается в связи со столбчатой структурой, характерной для плёнок  $\text{TiN}$ , т.е. связана со скольжением столбов друг относительно друга (см. рис. 9). Наличие одновременно негетогенной и гетогенной деформации характерно для аморфных сплавов [92], поэтому можно предполагать, что между механизмами пластической деформации аморфных и нанокристаллических материалов существует определённое сходство.

В заключение этого раздела целесообразно рассмотреть предел диспергирования ( $L_{\min}$ ) при деформации. Помимо общенаучного значения, этот вопрос интересен

для технологий высокоэнергетического размола и МПД с точки зрения возможностей получения наночастиц и объёмных наноматериалов с минимальным размером кристаллитов. Эта проблема анализировалась во многих работах (см., например, [93–97]). Из общих соображений очевидно, что величина  $L_{\min}$  является характерной для каждого объекта (металла, сплава и соединения) и зависит от их индивидуальных физико-механических и физико-химических свойств. Автор [93] обобщил экспериментальную информацию о величинах  $L_{\min}$  металлических частиц (нормализованных на величину вектора Бюргерса) в зависимости от температуры плавления, твёрдости, температуры размола, энергии активации самодиффузии, модуля объёмной упругости, энергии дефектов упаковки. Это легло в основу оценок  $L_{\min}$ , предусматривающих наличие при предельном измельчении равенства скоростей конкурирующих процессов упрочнения (генерация дислокаций) и возврата (аннигиляция и рекомбинация дислокаций). Расчётные величины  $L_{\min}$  составляли от 6–7 нм (Ir, Rh, Pd, W) до 25 нм (Al, Ag).

На примере размола карбида вольфрама в работе [96] на основе дислокационных представлений была разработана кинетическая модель измельчения, учитывающая расход энергии размола не только на образование новых поверхностей, но и на создание микронапряжений. По мнению авторов [96], опытные данные по кинетике размола WC вплоть до размера областей когерентного рассеяния  $\sim 10$  нм ( $t \sim 15$  ч) неплохо совпадали с расчёт-

ной кривой. Однако методика подсчёта последней представляется далеко не очевидной.

Применительно к технологии МПД посредством РКУ-прессования пределы диспергирования рассмотрены в работах [94, 95, 97]. В рамках модели, основанной на рассмотрении формирования малоугловых границ за счёт релаксации стыковых дисклинаций, показано, что минимально достижимый размер зёрен не превышает 100 нм [95]. Стыковые дисклинации также были в основе представлений [94], но учитывалась и диффузионная аккомодация за счёт зернограничной диффузии, что дало возможность оценить температурную зависимость предела диспергирования ряда металлов и сплавов на основе Al и Mg. Сделан вывод о том, что именно развитие диффузионной аккомодации стыковых дислокаций определяет минимальный размер зерна ( $\sim 300$  нм и более), совпадение теоретических и экспериментальных данных по которому при температурах деформации  $100\text{--}400^\circ\text{C}$  было вполне удовлетворительным. По модели [97] измельчение при холодной деформации зависит не только от степени накопленной деформации, но и от вкладов дислокационного и дисклинационного механизмов, определяющих внутривагментарную и межвагментарную компоненты общей деформации.

Как видно из беглого анализа результатов [93–97], все эти работы исходят из разных посылок, но все авторы утверждают о совпадении расчётов с экспериментальными данными. Эти утверждения можно принять лишь со многими оговорками, поскольку представительность опытных результатов (распределение размера зёрен, методика их определения и т.д.) практически не обсуждалась. В этой связи полезно обратиться к работе [98], в которой МПД-обработка отожжённых медных образцов с исходным размером зёрен  $100\text{--}250$  мкм проводилась путём динамического сжатия при температуре жидкого азота и сопровождалась детальной аттестацией. При деформации наблюдалось образование матричной структуры, состоящей из фрагментированных нанозёрен и двойников. По данным ПЭМ и ПРПЭМ для деформации  $2,1\%$  размеры фрагментированных зёрен в продольном направлении составляют  $120\text{--}160$  нм, а в поперечном направлении —  $45\text{--}120$  нм; двойники с толщиной ламелей  $\sim 47$  нм занимают  $33$  об.%. Средний размер зёрен составлял  $\sim 68$  нм, предел текучести доходил до  $600$  МПа, предел прочности —  $633$  МПа, удлинение до разрыва —  $11\%$ . По показателям прочности и пластичности эти образцы несколько уступают данным того же авторского коллектива [41–43] для образцов с чисто двойниковой структурой (см. рис. 4 [43]), но зато относятся не к электролитическим слоям, а к образцам объёмных наноматериалов (толщина  $12$  мм, диаметр  $9$  мм). Более детальные исследования их механических свойств продолжаются [98].

В работах [99, 100] подробно рассмотрены возможные условия образования наноструктурных состояний в процессе МПД. Были предложены три возможных сценария развития событий (рис. 13). В случае, когда в материале облегчены процессы дислокационных и дисклинационных перестроек (например, в чистых металлах) вслед за пластической деформацией осуществляется низкотемпературная динамическая рекристаллизация. Локальные области структуры "очищаются" от дефектов деформационного происхождения, и в новых рекристаллизованных зёрнах снова начинается процесс накопления дислокаций и других дефектов. В том случае, когда подвижность носителей пластического течения относительно низка (например, в интерметаллидах), в процессе МПД происходят фазовые превращения (чаще всего типа "кристалл  $\rightarrow$  аморфная фаза" (см. рис. 13)). Существует, по-видимому, промежуточный случай, когда дисклинационные перестройки (такие как описанные в работах [35, 85]) служат эффективным каналом диссипации упругой энергии, что приводит к формированию относительно стабильной фрагментированной структуры, которая может возникнуть на стадии перехода от обычных деформаций к МПД [101]. Переход от одного варианта структурообразования к другому зависит, очевидно, также от температуры деформации. Предложенный подход предполагает существование при МПД по крайней мере двух неочевидных явлений [102]. Во-первых, это протекание низкотемпературных процессов динамической рекристаллизации и аморфизации ( $T < 0,4T_m$ ) и, во-вторых, циклический характер структурообразования при МПД. Тем не менее и первое, и второе предположения находят достаточно корректные теоретические и экспериментальные подтверждения [102].

Заканчивая рассмотрение процессов, происходящих при МПД, следует кратко остановиться ещё на одном интересном явлении: нанокристаллизации в аморфных сплавах при низкотемпературной деформации в камере Бриджмена. Образование нанокристаллов в процессе МПД при комнатных температурах наблюдалось в целом ряде работ [103–105]. Нанокристаллы располагались однородно по всему объёму аморфной матрицы и имели размер, не превышающий  $30$  нм. Примечательно, что нанокристаллы "выживали" после колоссальных значений пластической деформации, а также то, что они

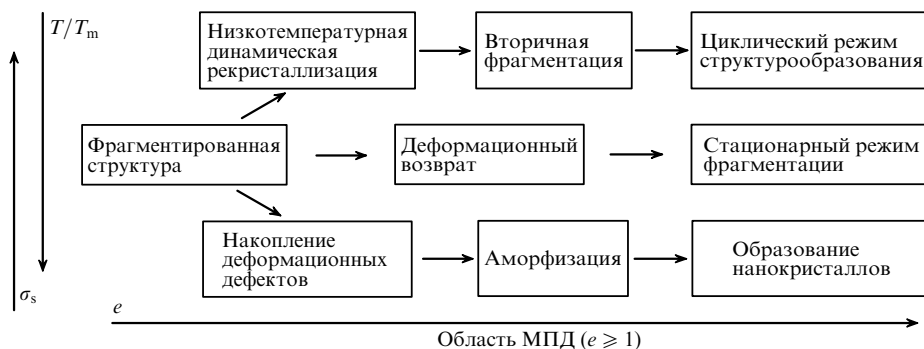


Рис. 13. Основные варианты развития структурных процессов при МПД [99];  $e$  — истинная деформация.

возникали после МПД не только при комнатных, но и при криогенных (77 К) температурах [105].

## 4. Другие механические свойства

### 4.1. Упругие характеристики. Наноиндентирование.

#### Вязкость разрушения

На примере наноструктурных образцов Ni–2 мас. % P ( $L=4-29$  нм) [37] и  $ZrO_2-3$  мас. %  $Y_2O_3$  ( $L=23-130$  нм) [106] показано, что заметное уменьшение модуля Юнга начинается с размера зёрен  $\sim 30$  и  $\sim 55$  нм соответственно (рис. 14). В работе [37], благодаря разделению доли влияния границ зёрен и тройных стыков на основе аддитивных соображений и данных рис. 2, удалось оценить значения упругих характеристик для границ зёрен ( $E_{gb} = 184$  ГПа) и тройных стыков ( $E_{tj} = 143$  ГПа); значение  $E$  для тела зерна (204 ГПа) было близким к таковому для крупнокристаллического никеля (207 ГПа). Более низкие величины  $E_{gb}$  и  $E_{tj}$  связываются с повышением свободного объёма и межатомных расстояний на этих границах раздела.

На основе расчётов методом молекулярной динамики для железа с размером зёрен 6, 9 и 12 нм было отмечено снижение модуля Юнга на уровне 0,7–0,8 от значения, соответствующего крупнокристаллическому Fe [107], что совпадает и с некоторыми опытными данными. Дело в том, что во многих экспериментальных работах не учитывалось влияние пористости на упругие характеристики наноматериалов. В этом отношении результаты [37] и [106] представляются вполне надёжными, поскольку, с одной стороны, были получены ультразвуковым методом и с поправками на роль пористости и фазового состава [106], а с другой стороны, использовался метод наноиндентирования, на результаты измерения которым пористость практически не влияет [37].

В связи с развитием работ по синтезу нанопроволок и нанотрубок получают распространение исследования упругих свойств этих объектов. Для золотых проволок в интервале диаметров 40–250 нм величина модуля Юнга не обнаружила размерной зависимости и составила  $70 \pm 11$  ГПа, что близко к табличному значению для Au,  $E = 78$  ГПа [108]. 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 (последняя величина близка к теоретической прочности  $E/10$ ) соответственно, что значительно

выше значений 55–200 МПа, обычно приводимых для крупнокристаллического золота. Отмечается также, что деформация сопровождалась значительным упрочнением, т.е. дислокационная активность наблюдалась во всём исследуемом интервале размеров.

В силу непростой методики измерений результаты определения модуля Юнга для нанообъектов не всегда однозначны. Так, для нанопроволок ZnO в литературе сообщается информация противоречивого характера: по данным [109], начиная с диаметра 120 нм происходит значительное повышение  $E$  с уменьшением размера; с другой стороны, оценки [110] и некоторые опытные данные свидетельствуют о наличии обратной зависимости — понижения  $E$  при уменьшении диаметра, начиная с  $\sim 80$  нм. Этот вопрос требует дополнительного изучения, связанного с уточнением как методики измерений, так и теоретических посылок. Различные нюансы, возникающие при измерении собственных частот нанообъектов во время определения их параметров жёсткости, обсуждаются в работе [111].

Большое распространение применительно к измерению твёрдости и упругих характеристик плёнок и поверхностных слоёв получило наноиндентирование. Подробное описание этого метода приведено в монографии [112]. Рисунок 15 иллюстрирует общую схему нагружения–разгрузки и фиксируемые параметры, из которых определяются твёрдость  $H = P_{max}/B$ ,  $S = dP/dh$ , величина модуля упругости системы "пленка + индентор" (приведенного модуля)  $E^* = S/2(\pi/B)^{0,5}$  и величина так называемого упругого возврата  $R = (h_{max} - h_f)/h_{max}$ ; здесь  $B$  — площадь проекции отпечатка, определяемая из максимальной глубины проникновения индентора  $h_{max}$ ,  $h_f$  — глубина остаточного отпечатка (после снятия нагрузки). В свою очередь, модуль упругости плёнки  $E_{film}$  определяется из соотношения

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} + \frac{1 - \nu_{film}^2}{E_{film}},$$

где  $\nu_{ind}$  и  $\nu_{film}$  — коэффициенты Пуассона соответственно индентора и пленки,  $E_{ind}$  — модуль упругости индентора. Следует, однако, иметь в виду, что на результаты этих измерений влияет выбор оптимальной нагрузки и состояние поверхности измеряемых объектов. На рисунке 16 показана зависимость деформационных характеристик для двух нитридоборидных плёнок с гексагональной структурой I ( $Ti(B_{0,73}N_{0,2}O_{0,05}C_{0,02})_{1,56}$ ;

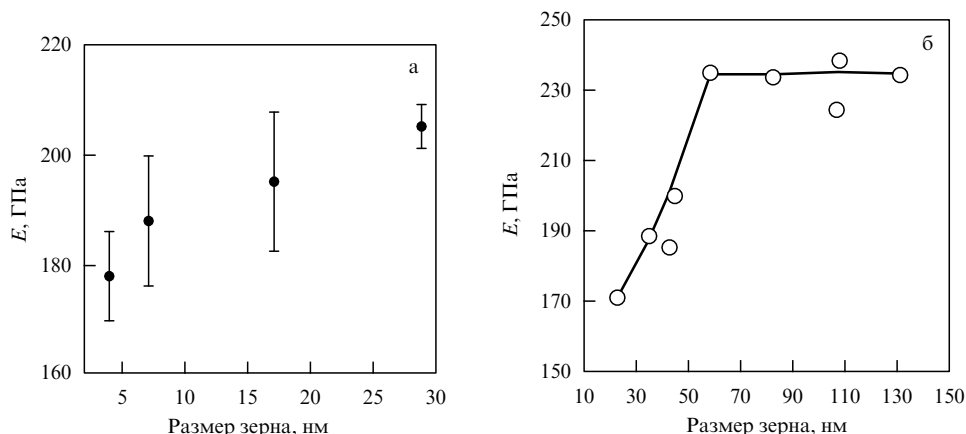


Рис. 14. Влияние размера зёрен на модуль Юнга Ni + 2 мас. % P (а) [37] и  $ZrO_2 + 3$  мас. %  $Y_2O_3$  (б) [106].

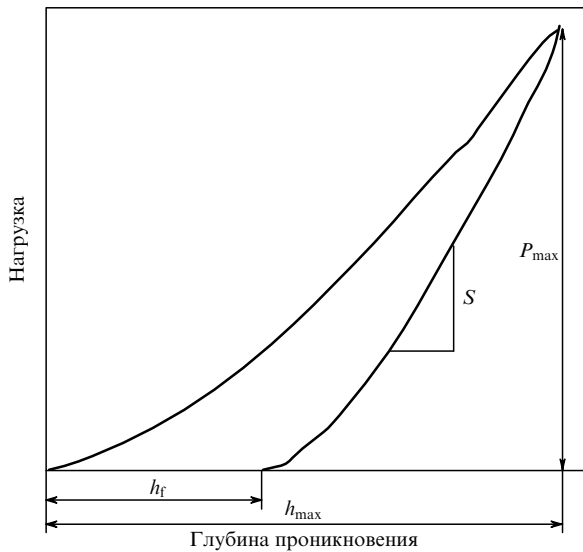


Рис. 15. Схематическое изображение зависимости нагрузка – глубина проникновения индентора при нагружении и разгрузке.

$L = 4-8$  нм, толщина  $1,7-1,8$  мкм) и кубической структурой II ( $\text{Ti}(\text{N}_{0,49}\text{V}_{0,34}\text{O}_{0,12}\text{C}_{0,05})_{1,49}$ ;  $L = 3-6$  нм, толщина  $1,2-1,3$  мкм) [113]. Как видно из этих данных, в области малых нагрузок ( $P = 5-30$  мН) только для твёрдости наблюдается независимость значений  $H$  от  $P$  (это отражение известного для дюрометрии влияния нагрузки). Величины  $E$  и  $R$  в исследованном интервале нагрузок продолжают повышаться. Причём, если по характеристике упругого возврата (т.е. по весьма условному параметру хрупкости:  $R = 0$  — полная пластичность,  $R = 1$  — полный упругий возврат) указанные плёнки близки, то отличие в показателях  $H$  и  $E$  довольно значительное.

В этой связи интересно сравнить эти значения с экспериментальными результатами, полученными другими методами. Так, для плёнок I и II значения  $E$  и  $H$  составляют соответственно  $E_I = 460 \pm 50$  ГПа,  $H_I \sim 49$  ГПа и  $E_{II} = 480 \pm 100$  ГПа,  $H_{II} \sim 49$  ГПа [114]. Сравнение этих данных и рис. 16 свидетельствует о том, что результаты определения  $H$  и  $E$  различными методами сопоставимы только для плёнки I, а для плёнки II метод индентирования приводит к более низким показателям. Причины этого (в том числе роль шероховатости) подробно обсуждаются в работах [113, 115], но здесь важно отметить, что сопоставление и сравнение данных по твёрдости и упругим свойствам, полученных разными авторами, требует очень детального обсуждения условий эксперимента. В этой связи использование критерия  $H^3/E^2$  для оценки сопротивления наноструктурных плёнок пластической деформации и прогнозирования (см., например, [81, 116–118]) представляется малопродуктивным<sup>4</sup>.

Тем не менее, несмотря на некоторую неопределённость с получаемыми абсолютными значениями, метод наноиндентирования очень полезен для оптимизации режимов изготовления наноматериалов и наблюдения особенностей деформации в них. На рисунке 17 показано изменение твёрдости и модуля Юнга в многослойных

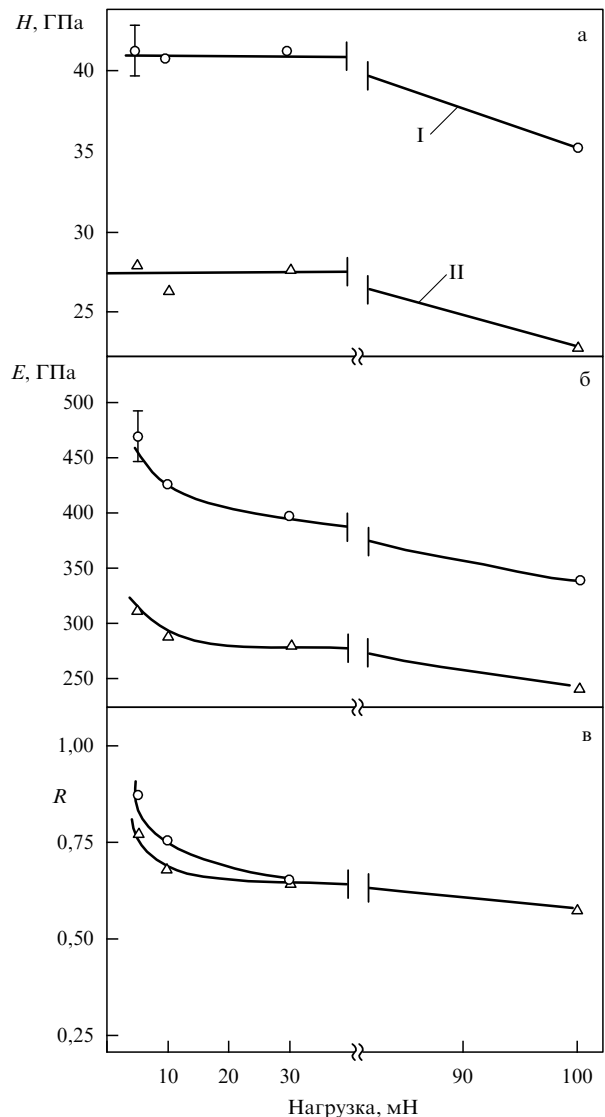


Рис. 16. Влияние максимальной нагрузки на твёрдость (а), модуль Юнга (б) и упругий возврат (в) для плёнок I (○) и II (△) [113].

плёнках  $\text{ZrN}/(\text{TiAl})\text{N}$  в зависимости от периода модуляции (сумма толщин индивидуальных слоёв  $L = t_{\text{ZrN}} + t_{(\text{TiAl})\text{N}}$ ) и отношения  $t_{\text{ZrN}}/t_{(\text{TiAl})\text{N}}$  [119]. Вполне очевиден немонотонный ход изменения  $H$  и  $E$  — их максимальные значения составляют соответственно  $\sim 30$  и  $\sim 360$  ГПа при  $L = 6$  и  $t_{\text{ZrN}}/t_{(\text{TiAl})\text{N}} = 2:3$ . Для плёнок с такими параметрами характерна слоистая текстура  $\{111\}$ , низкие остаточные сжимающие напряжения, а также высокая величина нагрузки для царапания (т.е. высокое сопротивление разрушению). Отметим также, что абсолютные значения  $E$  и  $H$  для исходных плёнок  $\text{ZrN}$  и  $(\text{TiAl})\text{N}$  (см. рис. 17) отличаются от данных других авторов, приведённых в обзоре [29], что подтверждает высказанные выше соображения о наноиндентировании.

В ряде работ на примере тонких плёнок  $\text{SnO}_2$ ,  $(\text{In},\text{Sn})\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$  и др. предлагается методом наноиндентирования определять вязкость разрушения (трещиностойкость)  $K_{IC}$  этих объектов (см., например, [120–122]). Так, для оксидо-нитридных плёнок, нанесённых на стекло, значения твёрдости, модуля Юнга и  $K_{IC}$ , оценённые из диаграмм деформации, оказались равными 9 и 117 ГПа и  $1,8 \pm 0,2$  МПа  $\text{м}^{1/2}$  соответственно [121]. Для

<sup>4</sup> Этот критерий недостаточно физически обоснован, а численные его значения могут содержать большую ошибку определения.



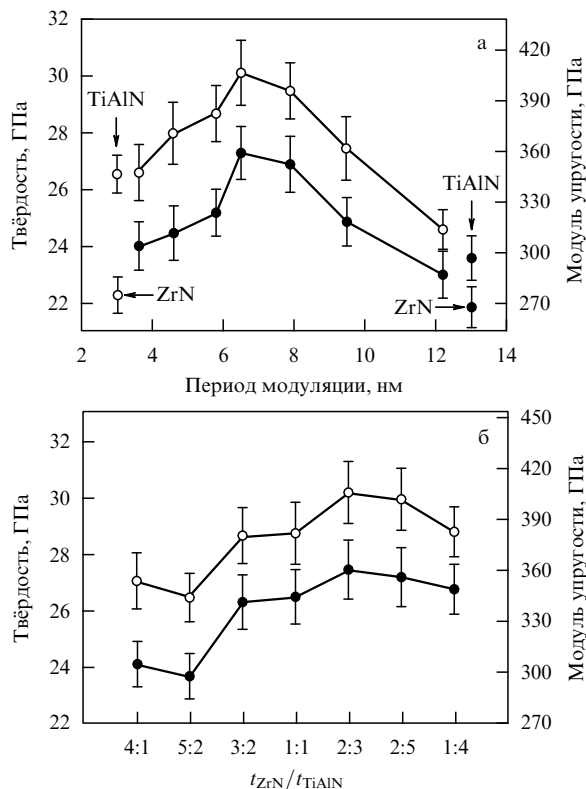


Рис. 17. Изменение твёрдости (○) и модуля Юнга (●) в многослойных плёнках ZrN/(TiAl)N в зависимости от периода модуляции  $\Lambda$  (а) и соотношения толщин (б) [119].

плёнок из карбида углерода  $CN_x$  получено разумное значение  $K_{IC} = 5,8-6,2 \text{ МПа м}^{1/2}$ , близко совпадающее с таковым для алмаза ( $5-6 \text{ МПа м}^{1/2}$ ) [122].

В работе [123] методом микроиндентирования обнаружено заметное возрастание вязкости разрушения аморфного сплава на основе железа при наличии оптимального количества нанокристаллической фазы.

Кроме наноиндентирования, вязкость разрушения плёнок может быть определена и другими методами, и в настоящее время ставится задача стандартизации этих

приёмов с оптимальным выбором подложки, нагрузки, скорости нагружения и т.д. [120].

Сведения о вязкости разрушения нанокомпозитов на основе тугоплавких соединений обобщены в обзорах [124, 125]. Анализ данных табл. 3 показывает, что практически только для композитов на основе WC с добавками MgO и  $Al_2O_3$  наблюдается заметное повышение  $K_{IC}$ , причём твёрдость при этом уменьшается. Причины такого влияния подлежат уточнению. В случае других объектов изменение  $K_{IC}$  не очень значительно. Основные механизмы возможного изменения твёрдости и вязкости разрушения в керамических нанокомпозитах сводятся к обсуждению роли напряжённого состояния, изменения длины критической трещины, дислокационной активности, зернограницного упрочнения и упрочнения за счёт внедрённых нановключений (для системы  $Al_2O_3-SiC$  см., например, [124, 131]).

Изучение кинетики разрушения стандартных образцов нанокристаллического и крупнокристаллического никеля выявило, что в первом случае наблюдается рост прочности и небольшое повышение трещиностойкости, а также спад пластичности и ударной вязкости; отмечено низкое сопротивление зарождению трещин в связи с неоднородностью наноструктуры [132].

#### 4.2. Влияние температуры.

##### Ползучесть и сверхпластичность

Изучение низкотемпературной прочности нанокристаллических образцов Cu, Ni, Nb, Ti и Al, полученных методом РКУП (размер зёрен 50–500 нм), показало, что температурная зависимость (от 4,2 до 290 К) предела текучести может быть условно подразделена на несколько участков: слабая температурная зависимость в области низких температур (в случае титана отмечается даже рост  $\sigma_y$  с последующим спадом), затем наблюдается более интенсивное уменьшение  $\sigma_y$  и, наконец, более плавный характер зависимости  $\sigma_y = f(T)$  [133, 134]. Протяжённость этих областей для разных металлов различна. Обнаружено, что при пониженных температурах для меди преобладает деформационное упрочнение; отмечено влияние вида деформации на предел текучести нанокристаллических образцов.

Таблица 3. Твёрдость и вязкость разрушения нанокомпозитов на основе TiN, WC и  $Al_2O_3$  ( $\sigma_f$  — прочность разрушения)

Композит; литература	Относительная плотность, %	Размер зёрен, нм	Твёрдость, ГПа (нагрузка, Н)	$K_{IC}$ , МПа м <sup>1/2</sup>
TiB <sub>2</sub> /TiN [125] (25–75 %)	97–99	TiB <sub>2</sub> (400); TiN(80)	26–32 (0,5)	4,7–5,2
TiN [125]	98	80	23 (0,5)	3,8 ± 1,8
WC/18MgO [126]	99,2	< 50	15 (500)	14
WC [126]	99,3	~ 25	23 (500)	4
WC/32Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [127]	99,2	< 50	16 (500)	15
WC/6ZrO <sub>2</sub> [128]	~ 100	WC(350); ZrO <sub>2</sub> (100)	23–24 (100)	~ 6
WC/6Co [128]	~ 100	Обычный	~ 17 (100)	~ 14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [124]	—	~ 2 × 10 <sup>2</sup>	$\sigma_f = 462 \text{ МПа}$	3,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5Ni [124]	—	—	$\sigma_f = 462 \text{ МПа}$	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /3SiC [124]	—	—	$\sigma_f = 760 \text{ МПа}$	5,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [129]	99,2	~ 5 × 10 <sup>3</sup>	17,5 (500)	3,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5SiC [129]	97,7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,5 × 10 <sup>3</sup> ); SiC(12)	17,8 (500)	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5SiC [129]	98,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4 × 10 <sup>3</sup> ); SiC(55)	18,3 (500)	2,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5SiC [129]	98	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 × 10 <sup>3</sup> ); SiC(90)	18,5 (500)	3,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5SiC [129]	99	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,5 × 10 <sup>3</sup> ); SiC(115)	18,8 (500)	3,45
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [130]	99,8	349 ± 10	—	3,30 ± 0,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /7,5BaTiO <sub>3</sub> [130]	99,6	256 ± 13	—	5,36 ± 0,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15BaTiO <sub>3</sub> [130]	99,9	326 ± 18	—	4,34 ± 0,39

Для наноструктурных плёнок на основе тугоплавких соединений типа TiN, TiB<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> наблюдается стабильность их структуры и твёрдости вплоть до температур отжига 1000–1200 °С, причём в случае систем TiN–ZrN и TiN–AlN обнаружено повышение твёрдости с ростом температуры в результате упрочняющего влияния наночастиц, выделяющихся при спинодальном распаде в этих системах (рис. 18) [48, 135–138].

В разделе 3.2 уже отмечалось значительное снижение температуры вязко-хрупкого перехода для нанопроволок SiC и других хрупких нанообъектов. Обилие поверхностей раздела и их подвижность обуславливают снижение температуры перехода в пластичное состояние, увеличение скорости ползучести ( $\dot{\epsilon}$ ) и более раннее проявление сверхпластичности в наноматериалах. На рисунке 19 показаны диаграммы деформации для нанокристаллических образцов Ni и MgO [139, 140]. Отчётливо видно изменение механического поведения в обоих случаях и переход от ограниченной пластичности (для Ni при  $T < 200$  °С) или от почти полного отсутствия таковой (для крупнокристаллического MgO при 800 °С) к ярко выраженному проявлению пластичности. Для нанокристаллического Ni коэффициент скоростной чувствительности  $m$  при температуре испытаний 25 и 330 °С

составил 0,02 и 0,3–0,4 соответственно. Отмечено также влияние сегрегаций серы и образование легкоплавких сульфидов на межзёрных границах, что облегчает межзёрное скольжение.

Закономерности высокотемпературной деформации и ползучести наноматериалов обсуждены в ряде работ (см., например, [10, 15, 20, 140–145]). Выражение для скорости ползучести обычно записывается в виде

$$\dot{\epsilon} = A \frac{Gb}{kT} \left( \frac{b}{L} \right)^p \left( \frac{\sigma}{G} \right)^n \left( D_v + \pi \xi \frac{D_{gb}}{L} \right), \quad (10)$$

где  $A$  — численный коэффициент,  $D_v$  и  $D_{gb}$  — коэффициенты объёмной и граничной диффузии,  $b$  — вектор Бюргера,  $\xi$  — ширина границы,  $p$  и  $n$  — показатели степени в зависимостях  $\dot{\epsilon} \sim (1/L)^p$  и  $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$  ( $n$  — параметр, обратный коэффициенту скоростной чувствительности напряжения течения  $m$ :  $n = 1/m$ ). При  $p = 0$  и  $n > 3$  реализуется дислокационная ползучесть; при  $p \geq 1$  и  $n \leq 3$  наблюдается зернограничное скольжение (по Коублу,  $p = 3$  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

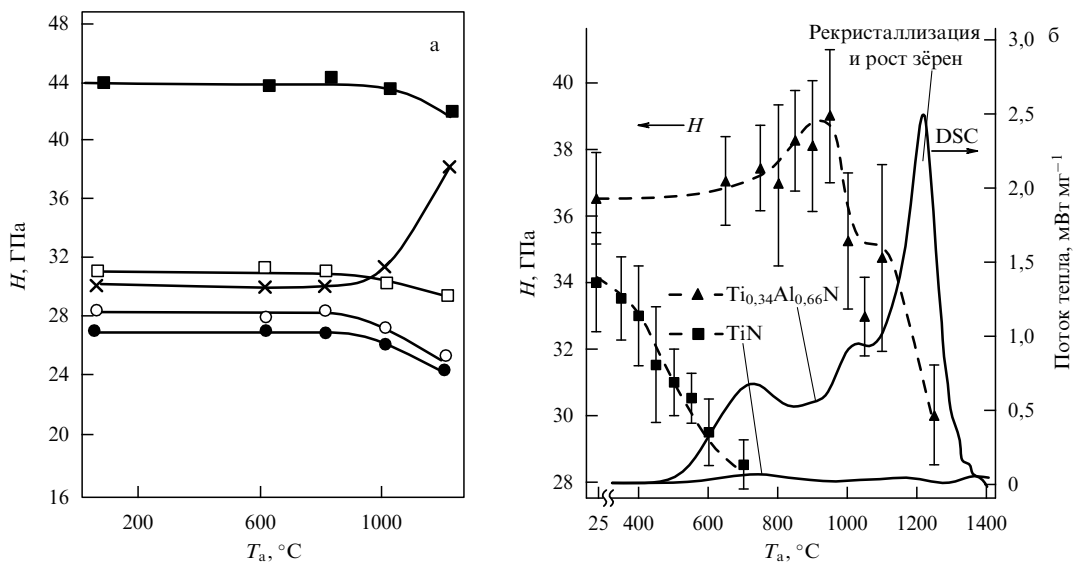


Рис. 18. Влияние температуры отжига на твёрдость наноструктурных плёнок: (а) ■ — TiN/ZrN (20 слоёв), □ — TiN/ZrN (10 слоёв), × — (TiZr)N, ○ — TiN, ● — ZrN [135], (б) ▲ — (TiAl)N, ■ — TiN [136]. DSC — данные, полученные на дифференциально-сканирующем калориметре.

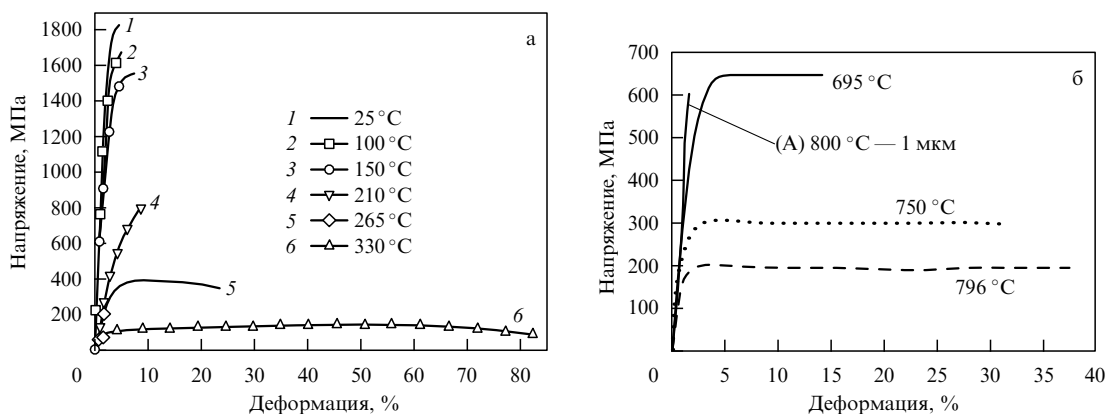


Рис. 19. Диаграммы деформации nano-Ni (а) и nano-MgO (б) при различных температурах; кривая А относится к MgO с величиной зерна  $\sim 1$  мкм [139, 140].

стыкам, доля которых, как отмечалось ранее, существенно прогрессирует, начиная с размера зёрен  $\leq 10$  нм (см. рис. 2). Модифицированное выражение для скорости ползучести с учётом коэффициента диффузии по тройным стыкам ( $D_{ij}$ ) имеет вид

$$\dot{\epsilon} = \frac{A_{ij} D_{ij} \Omega \xi^2 \sigma}{k T L^4}, \quad (11)$$

где  $\Omega$  — атомный объём [146].

Анализ результатов экспериментального исследования ползучести нанокристаллов показывает, что спектр наблюдаемых значений  $n$  довольно широк. Так, для нанокристаллического Ni  $n = 1, 2, 5$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $L = 6, 20, 40$  нм);  $n = 1, 6$  ( $T = 25, 100^\circ\text{C}$ ,  $L = 30$  нм);  $n = 8, 10, 12$  ( $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $L = 40$  нм) [15, 143–145]. Хотя эти различия в определённой степени связаны с неодинаковыми условиями опытов (интервал напряжений, скорость деформации, продолжительность нестационарной ползучести, рост зёрен и др.), они отражают и комплексный характер механизма — осуществление деформации не только за счёт процессов на границах нанозёрен (о чём свидетельствует также низкое значение энергии активации), но и в результате дислокационного вклада. В пользу механизма диффузионной ползучести по Набарро–Херрингу–Коублу свидетельствуют результаты компьютерного эксперимента, выполненного применительно к нанопд ( $L = 3,8–15,2$  нм,  $T = 900–1300$  К) и обнаружившего линейную зависимость  $\dot{\epsilon}$  от напряжения, а также переход от показателя при  $L, p = 3$ , к  $p = 2$  (т.е. переход к чисто диффузионному крипу) при величине зерна менее 7 нм [141]. Величины энергий активации объёмной и граничной самодиффузии в никеле составляют  $\sim 280$  и  $\sim 60$  кДж моль $^{-1}$  соответственно, а энергия активации ползучести нанокристаллического никеля — примерно 120 кДж моль $^{-1}$ , что свидетельствует о значительном вкладе зернограничных процессов в деформацию наноструктур при высоких температурах [20].

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

проявления высоких деформационных характеристик (на уровне сотен процентов и более), наблюдаемых при температурах обычно не менее  $\sim 0,5T_m$  и скорости деформации около  $10^{-4}$  с $^{-1}$ . Это так называемая "структурная" сверхпластичность, которая наблюдается в случае размера зёрен менее 10 мкм. Но само по себе мелкое зерно ещё не является достаточным условием проявления сверхпластичности. Необходимо обеспечить сдвиги по границам зёрен и аккомодацию этих сдвигов в тройных стыках, что существенно зависит от уровня диффузионной подвижности на границах раздела [20, 147, 148].

В работе [148] на основе сравнения различных вкладов в скорость зернограничной деформации сделан вывод о том, что эта характеристика в зависимости от величины зерна меняется немонотонно — со значительным восхождением в нанометровом интервале и с максимумом в районе  $L \sim 10^4 b$  (т.е. на уровне 2–3 мкм), что совпадает с некоторыми данными, полученными для сплавов.

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 (см., например, [18, 20, 21, 149–158]). Некоторые из этих данных приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, для ряда наносплавов на основе Al, Ti, Mg и Ni, а также для трёхфазной оксидной композиции за счёт наноструктуры удается снизить температуру проявления сверхпластичности и повысить скорость деформации вплоть до параметров так называемой высокоскоростной сверхпластичности. Полезно указать, что практически приемлемыми скоростями деформации считаются скорости  $\geq 10^{-2}$  с $^{-1}$  при невысоких температурах и напряжениях течения, а также при условии гомогенного осуществления деформации без образования шейки и отсутствия кавитационных явлений (образования пор и полостей). В этой связи обратим внимание на некоторые из результатов табл. 4. Так, по-

Таблица 4. Параметры сверхпластичности некоторых наноматериалов

Объект; литература	Размер зерна, нм	Температура, °C	Напряжение, МПа	$n, q$ ( $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n / L^q$ )	Максимальная деформация, %	Скорость деформации, с $^{-1}$
Ni [149]	20	350	$\sim 400$	—	300	$1 \times 10^{-3}$
Al-1420* [149]	100	250	150	—	350	$1 \times 10^{-1}$
Al-1420 [21]	700–800	400	—	—	1620	$1 \times 10^{-2}$
Ni <sub>3</sub> Al [149]	50	650	1500	—	375	$1 \times 10^{-3}$
ZrO <sub>2</sub> (3Y) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [152]	$\sim 100$	1300–1450	10–100	$n \sim 2$	—	$10^{-4}–10^{-2}$
Ni-22,6%Co [153]	20	500	—	$n = 2$	279	$5 \times 10^{-3}$
Ni [153]	65	450	—	$n = 2$	550	$2 \times 10^{-3}$
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [154]	68	1450–1600	100–400	$n = 2, q \sim 1$ $n = 1, q \sim 3$	50	$10^{-5}–10^{-3}$
Al-7034** [155]	300	400	$\sim 10$	$n = 2$	1090	$10^{-2}$
Mg-ZK60*** [155]	800	200	—	—	1310	$2 \times 10^{-4}$
ZrO <sub>2</sub> (3Y) + 30%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 30%MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [156]	280–450	1500–1650	—	—	390–2500	$10^{-2}–1$
Ti–6%Al–4%V [157]	100–600	500–800	—	—	360–516	$10^{-2}$

\* Al–5,5%Mg–2,2%Li–0,12%Zr;  
 \*\* Al–11,5%Zn–2,5%Mg–0,9% Cu–0,2%Zr;  
 \*\*\* Mg–5,5%Zn–0,5%Zr.

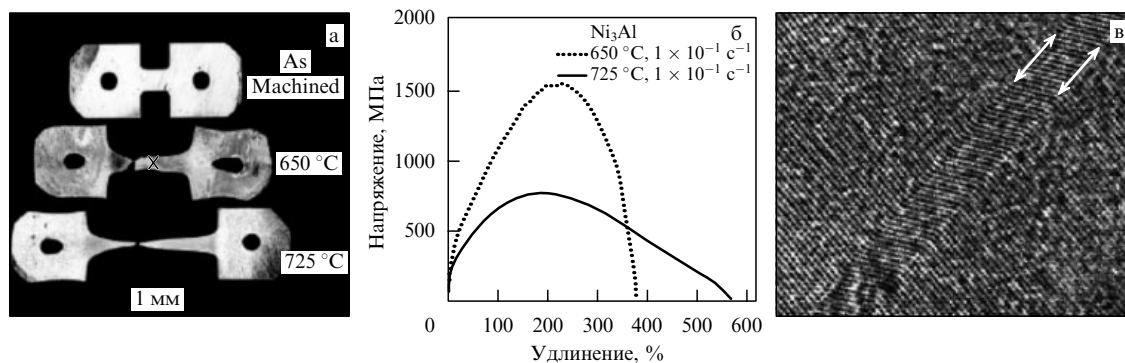


Рис. 20. Общий вид нанокристаллических образцов Ni<sub>3</sub>Al до и после испытаний (а); диаграмма деформации (б); высокоразрешающее ( $\times 7500000$ ) электронномикроскопическое изображение (в) участка, обозначенного на рис. а крестиком [150, 157].

прежнему высоки температуры осуществления сверхпластичности для оксидов и нитрида кремния. Если данные для металлов и сплавов относятся к условиям растяжения, то результаты [152, 154, 156] получены для сжатия, т.е. для более мягкого напряжённого состояния. Кроме того, в работах [155, 156] отмечается наличие пор и полостей в структуре деформированных образцов. Протекание динамической рекристаллизации, сопровождающая сверхпластичную обработку и приводя к росту исходного зерна, естественно сказывается на ухудшении параметров сверхпластичности. Например, в опытах [153] деформация наносплавов Ni–Co и нанокристаллического Ni приводила к росту нанозёрен до 1–2 мкм. Для образцов Ni значительная рекристаллизация наблюдалась и в работе [149], хотя наноструктура сплава Al менялась не столь заметно, а в случае Ni<sub>3</sub>Al оставалась неизменной при температуре испытаний 650 °C.

Закономерности рекристаллизации вообще и динамической рекристаллизации наносплавов во время сверхпластичной обработки, в частности, подробно обсуждаются в монографиях [159, 160]. Подчеркнута роль состояния границ зёрен в зернограницном проскальзывании и проявлении сверхпластичности, что влияет на немонотонную температурную зависимость последней [148, 160].

Авторы [149] отметили ещё одно осложнение, с которым следует считаться при разработке сверхпластичных наноматериалов — снижение температуры приводит к росту напряжения течения. Так, по сравнению с микрокристаллическим Ni<sub>3</sub>Al температура проявления сверхпластичности снизилась примерно на 400 °C, но напряжение течения оказалось очень высоким (около 1,5 ГПа, рис. 20б). Таким образом, вполне очевидно, что многие из достигнутых результатов, отражённых в табл. 4, нуждаются в дальнейшей оптимизации как в отношении определения подходящих условий обработки, так и в плане выбора оптимальной наноструктуры.

На рисунке 20 показан общий вид образцов Ni<sub>3</sub>Al до и после испытаний, а также диаграмма их деформации и электронномикроскопическое изображение межзёрненной границы [150, 157]. Как видно из этих данных, 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. Характерно двойниковое строение границы (тонкая фольга для ПРПЭМ была

изготовлена из участка образца, обозначенного крестиком) и практически полное отсутствие дислокаций внутри зёрен, форма которых после деформации не изменялась. Отсутствие заметной дислокационной активности наблюдалось и для других сверхпластичных наносплавов на основе Al и Zn. Основным механизмом деформации считается зернограницное проскальзывание [21]. Наличие дислокаций и двойников в структуре деформированных образцов Ni и Ni–Co, а также дислокационных субструктур в оксидных образцах отмечено в работах [153, 156]. Выявление общих закономерностей механизма сверхпластичности наноструктур нуждается, очевидно, в дополнительных исследованиях.

## 5. Заключение

Из нашего анализа современного состояния сведений о прочности наноструктур на основе металлов, сплавов и тугоплавких соединений можно следующим образом сформулировать наиболее актуальные проблемы в этой области:

- выяснение механизма деформации и разрушения наноматериалов;
- изучение влияния размерных эффектов на механические свойства наноструктур;
- исследование закономерностей сверхпластичности наноматериалов.

В каждом из этих направлений наметился определённый прогресс — сформулированы хотя бы в первом приближении теоретические представления о природе прочности и пластичности наноматериалов, получены новые экспериментальные результаты по механическим свойствам и сверхпластичности наноматериалов. Однако несмотря на широкий спектр работ, остаётся, как это подчёркивалось ранее в тексте, немало недостаточно изученных вопросов, нуждающихся как в теоретическом углублении, так и в более широком экспериментальном исследовании хорошо аттестованных и представительных образцов. Наиболее общей задачей для отмеченных выше трёх актуальных проблем является выявление природы границ раздела в наноматериалах и методов управления их свойствами. С одной стороны, это представляется важным для преодоления интеркристаллитной хрупкости наноструктур. С другой стороны, это окажется, несомненно, решающим для оптимизации составов сверхпластичных наноматериалов и режимов их обработки. Отметим также, что должен значительно расширяться круг сложных наноструктур с разнообраз-

ными границами, разделяющими, кроме обычных зёрен и пластин, нанотрубки (стержни, пластины), тройные стыки и сегрегации.

Важно отметить и то, что углубление представлений о природе границ в наноматериалах, несомненно, будет полезным для физического материаловедения вообще, имея в виду проблемы охрупчивания, старения, коррозионного разрушения, рекристаллизации, сегрегационных и диффузионных явлений в обычных крупнозернистых материалах (см., например, [159–163]).

Данный обзор не охватывает все разновидности наноматериалов. Прочность углеродных наноструктур и материалов на их основе недавно детально проанализирована в работе [23], а биологические, полимерные, а также аморфные нанообъекты требуют отдельного рассмотрения, по объёму не меньше данного обзора (см., например, [164–167]).

Авторы признательны Ю.А. Осипьяну за интерес к обзору и плодотворное обсуждение. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (гранты №№ 08-02-11001, 08-03-00105 и 06-02-17075). Р.А. благодарит также В.В. и С.В. Ключаревых за помощь в работе, а программы Президиума РАН (П-18 и П-27) — за финансовую поддержку.

## Список литературы

- Morris D G *Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials* (Uetikon-Zuerich, Switzerland: Trans Tech, 1998)
- Gleiter H *Acta Mater.* **48** 1 (2000)
- Андриевский Р А, Глезер А М *ФММ* **89** 91 (2000) [Andrievskii R A, Glezer A M *Phys. Met. Metallogr.* **89** 83 (2000)]
- Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V *Prog. Mater. Sci.* **45** 103 (2000)
- Гуткин М Ю, Овидько И А *Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах* (СПб.: Янус, 2001)
- Поздняков В А, Глезер А М *ФТТ* **44** 705 (2002) [Pozdnyakov V A, Glezer A M *Phys. Solid State* **44** 732 (2002)]
- Носкова Н И, Мулюков Р Р *Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы* (Екатеринбург: УрО РАН, Ин-т физики металлов, 2003)
- Гуткин М Ю, Овидько И А *Физическая механика деформируемых наноструктур* Т. 1 *Нанокристаллические материалы* (СПб.: Янус, 2003)
- Kumar K S, Van Swygenhoven H, Suresh S *Acta Mater.* **51** 5743 (2003)
- Estrin Y, Kim H S, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 8 (Ed. H S Nalwa) (Stevenson Ranch, Calif.: American Science Publishers, 2004) p. 489
- Wolf D et al. *Acta Mater.* **53** 1 (2005)
- Андриевский Р А, Рагуля А В *Наноструктурные материалы* (М.: Академия, 2005)
- Гуткин М Ю, Овидько И А *Физическая механика деформируемых наноструктур* Т. 2 *Нанослойные структуры и покрытия* (СПб.: Янус, 2005)
- Поздняков В А, Глезер А М *ФТТ* **47** 793 (2005) [Pozdnyakov V A, Glezer A M *Phys. Solid State* **47** 817 (2005)]
- Meyers M A, Mishra A, Benson D J *Prog. Mater. Sci.* **51** 427 (2006)
- Ma E *JOM* **58** (4) 49 (2006)
- Глезер А М *Деформация и разрушение материалов* (9) 30 (2006)
- Чувильдеев В Н и др. *Стабильность структуры нано- и микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования* (Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2006)
- Van Swygenhoven H, Weertman J R *Mater. Today* **9** (5) 24 (2006)
- Kolobov Yu R, Ivanov K V *Mater. Sci. Forum* **503–504** 141 (2006)
- Валиев Р З, Александров И В *Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства* (М.: Академкнига, 2007)
- Мальгин Г А *ФТТ* **49** 961 (2007) [Malygin G A *Phys. Solid State* **49** 1013 (2007)]
- Елецкий А В *УФН* **177** 233 (2007) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)]
- Поздняков В А *Изв. РАН Сер. физ.* **71** 1751 (2007) [Pozdnyakov V A *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **71** 1708 (2007)]
- Koch C C *J. Mat. Sci.* **42** 1403 (2007)
- Dao M et al. *Acta Mater.* **55** 4041 (2007)
- Конева Н А, Жданов А Н, Козлов Э В *Изв. РАН Сер. физ.* **70** 577 (2006) [Koneva N A, Zhdanov A N, Kozlov E V *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **70** 663 (2006)]
- Müller M, Albe K *Acta Mater.* **55** 3237 (2007)
- Андриевский Р А *Учен. хммуи* **66** 57 (1997) [Andrievskiy R A *Russ. Chem. Rev.* **66** 53 (1997)]
- Глезер А М *Изв. РАН Сер. физ.* **67** 810 (2003) [Glezer A M *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **67** 893 (2003)]
- Sauvage X, Wetscher F, Pareige P *Acta Mater.* **53** 2127 (2005)
- Gryaznov V G et al. *Phys. Rev. B* **44** 42 (1991)
- Андриевский Р А, Калинин Г В, Штанский Д В *ФТТ* **42** 741 (2000) [Andrievskii R A, Kalinnikov G V, Shtanskii D V *Phys. Solid State* **42** 760 (2000)]
- Gutkin M Yu, Ovid'ko I A *Appl. Phys. Lett.* **88** 211901 (2006)
- Гуткин М Ю, Овидько И А *ФТТ* **50** 630 (2008) [Gutkin M Yu, Ovid'ko I A *Phys. Solid State* **50** 655 (2008)]
- Schiotz J, Di Tolla F D, Jacobson K W *Nature* **391** 561 (1998)
- Zhou Y et al. *Scr. Mater.* **48** 825 (2003)
- Madan A, Barnett S A, in *Materials Science of Carbides, Nitrides, and Borides* (Eds Y G Gogotsi, R A Andrievskii) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999) p. 187
- Иевлев В М, Бугаков А В, Трофимов В И *Рост и субструктура конденсированных пленок* (Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2000)
- Spraeren F *Acta Mater.* **48** 31 (2000)
- Lu L et al. *Science* **304** 422 (2004)
- Zhang X et al. *Acta Mater.* **52** 995 (2004)
- Shen Y F et al. *Scr. Mater.* **52** 989 (2005)
- Conrad H *Nanotechnology* **18** 325701 (2007)
- Phaniraj M P, Prasad M J N V, Chokshi A H *Mater. Sci. Eng. A* **463** 231 (2007)
- Dubrovinskaia N et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 101912 (2007)
- Shen T D et al. *Acta Mater.* **55** 5007 (2007)
- Mayrhofer P H et al. *Prog. Mater. Sci.* **51** 1032 (2006)
- Карпов М И, Внуков В И, Волков К Г *Материаловедение* (1) 48 (2004)
- Карпов М И и др. *Деформация и разрушение материалов* (6) 18 (2008)
- Zhu B et al. *Acta Mater.* **53** 4825 (2005)
- Мальгин Г А *ФТТ* **50** 1013 (2008) [Malygin G A *Phys. Solid State* **50** 1056 (2008)]
- Koch C C *Scr. Mater.* **49** 657 (2003)
- Zhang X et al. *Acta Mater.* **50** 4823 (2002)
- Karimpoor A A et al. *Scr. Mater.* **49** 651 (2003)
- Cheng S et al. *Acta Mater.* **53** 1521 (2005)
- Farkas D *Met. Mater. Trans. A* **38** 2168 (2007)
- Wang Y et al. *Nature* **419** 912 (2002)
- Valiev R Z et al. *J. Mater. Res.* **17** 5 (2002)
- Gil Sevillano J, Aldazabal J *Scr. Mater.* **51** 795 (2004)
- Поздняков В А *Письма в ЖТФ* **33** (23) 36 (2007) [Pozdnyakov V A *Tech. Phys. Lett.* **33** 1004 (2007)]
- Мальгин Г А *ФТТ* **50** 990 (2008) [Malygin G A *Phys. Solid State* **50** 1032 (2008)]
- Pokropivny V V, Skorokhod V V *Mater. Sci. Eng. C* **27** 990 (2007)
- Штремель М А *Прочность сплавов. Ч. I Дефекты решетки* (М.: МИСИС, 1999)
- Zhao Y H et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 121906 (2006)
- Koch C C et al. *MRS Bull.* **24** (2) 54 (1999)
- Karch J, Birringer R, Gleiter H *Nature* **330** 556 (1987)
- Siegel R W, Fougere G E *Nanostruct. Mater.* **6** 205 (1995)
- Morris M A, Leboeuf M *Mater. Sci. Eng. A* **224** 1 (1997)
- Ma K J, Bloyce A *Surf. Eng.* **11** 71 (1995)
- Han X D et al. *Nano Lett.* **7** 452 (2007)
- Han X D et al. *Adv. Mater.* **19** 2112 (2007)
- Zhang Y et al. *Adv. Funct. Mater.* **17** 3435 (2007)
- Глезер А М, Манаенков С Е, Пермякова И Е *Изв. РАН Сер. физ.* **71** 1745 (2007) [Glezer A M, Manaenkov S E, Permyakova I E *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **71** 1702 (2007)]
- Поздняков В А *ФММ* **97** (1) 9 (2004) [Pozdnyakov V A *Phys. Met. Metallogr.* **97** 7 (2004)]
- Глезер А М, Пермякова И Е, Манаенков С Е *Изв. РАН Сер. физ.* **72** 1335 (2008) [Glezer A M, Permyakova I E, Manaenkov S E *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **72** 1265 (2008)]
- Szlufarska I, Nakano A, Vashishta P *Science* **309** 911 (2005)
- Noskova N I *Phys. Met. Metallogr.* **94** (Suppl. 1) 119 (2002)
- Veprek S, Argon A S *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 650 (2002)
- Andrievskii R A *Surf. Coat. Technol.* **201** 6112 (2007)
- Cavaleiro A, de Hosson J Th M (Eds) *Nanostructured Coatings* (New York: Springer, 2006)
- Glezer A, Pozdnyakov V *Nanostruct. Mater.* **6** 767 (1995)
- Колесникова А Л, Овидько И А, Романов А Е *Письма в ЖТФ* **33** (15) 26 (2007) [Kolesnikova A L, Ovid'ko I A, Romanov A E *Tech. Phys. Lett.* **33** 641 (2007)]
- Мальгин Г А *ФТТ* **49** 2161 (2007) [Malygin G A *Phys. Solid State* **49** 2266 (2007)]

85. Бобылев С В, Овидько И А *ФТТ* **50** 617 (2008) [Bobylev S V, Ovid'ko I A *Phys. Solid State* **50** 642 (2008)]
86. Mitra R, Ungar T, Weertman J R *Trans. Ind. Inst. Met.* **58** 1125 (2005)
87. Андриевский Р А, Спивак И И *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе* (Челябинск: Металлургия, 1989)
88. Andrievskii R A, in *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology* (Eds M-I Baraton, I Uvarova) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002) p. 17
89. Овидько И А, Шейнерман А Г *ФТТ* **50** 1002 (2008) [Ovid'ko I A, Sheinerman A G *Phys. Solid State* **50** 1044 (2008)]
90. Морозов Н Ф и др. *Докл. РАН* **406** 480 (2006) [Morozov N F et al. *Dokl. Phys.* **51** 69 (2006)]
91. Hanlon T, Kwon Y-N, Suresh S *Scr. Mater.* **49** 675 (2003)
92. Глезер А М и др. *Механическое поведение аморфных сплавов* (Новокузнецк: СибГИУ, 2006)
93. Mohamed F A *Acta Mater.* **51** 4107 (2003)
94. Чувильдеев В Н и др. *Докл. РАН* **396** 332 (2004) [Chuvildeev V N et al. *Dokl. Phys.* **49** 296 (2004)]
95. Орлова Т С и др. *ФТТ* **47** 820 (2005) [Orlova T S et al. *Phys. Solid State* **47** 845 (2005)]
96. Курлов А С, Гусев А И *Письма в ЖТФ* **33** (19) 46 (2007) [Kurlov A S, Gusev A I *Tech. Phys. Lett.* **33** 828 (2007)]
97. Утяшев Ф З, Рааб Г И *ФММ* **104** 605 (2007) [Utyashev F Z, Raab G I *Phys. Met. Metallogr.* **104** 582 (2007)]
98. Li Y S, Tao N R, Lu K *Acta Mater.* **56** 230 (2008)
99. Глезер А М, Поздняков В А *Докл. РАН* **398** 756 (2004) [Glezer A M, Pozdnyakov V A *Dokl. Phys.* **49** 570 (2004)]
100. Поздняков В А, Глезер А М *Изв. РАН Сер. физ.* **68** 1449 (2004) [Pozdnyakov V A, Glezer A M *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **68** 1621 (2004)]
101. Перевезенцев В Н, Сарафанов Г Ф *Фрагментация при пластической деформации металлов* (Н. Новгород: ННГУ, 2007)
102. Глезер А М *Изв. РАН Сер. физ.* **71** 1764 (2007) [Glezer A M *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **71** 1722 (2007)]
103. Гундеров Д В и др. *Деформация и разрушение материалов* (4) 22 (2006)
104. Абросимова Г Е и др. *ФТТ* **49** 983 (2007) [Abrosimova G E et al. *Phys. Solid State* **49** 1034 (2007)]
105. Glezer A M et al. *Mater. Sci. Forum* **584–586** 227 (2008)
106. Chaim R, Hefetz M J. *Mater. Sci.* **39** 3057 (2004)
107. Latapie A, Farkas D *Scr. Mater.* **48** 611 (2003)
108. Wu B, Heidelberg A, Boland J J *Nature Mater.* **4** 525 (2005)
109. Chen C Q et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 075505 (2006)
110. Wang G, Li X *Appl. Phys. Lett.* **91** 231912 (2007)
111. Иванова Е А, Индейцев Д А, Морозов Н Ф *Докл. РАН* **410** 754 (2006) [Ivanova E A, Indeitsev D A, Morozov N F *Dokl. Phys.* **51** 569 (2006)]
112. Головин Ю И *Введение в нанотехнику* (М.: Машиностроение, 2007)
113. Андриевский Р А и др. *ФТТ* **42** 1624 (2000) [Andrievskii R A et al. *Phys. Solid State* **42** 1671 (2000)]
114. Андриевский Р А и др. *ФТТ* **39** 1859 (1997) [Andrievskii R A et al. *Phys. Solid State* **39** 1661 (1997)]
115. Andrievskii R A *MRS Symp. Proc.* **501** 149 (1998)
116. Штанский Д В и др. *ФТТ* **45** 1122 (2003) [Shtanski D V et al. *Phys. Solid State* **45** 1177 (2003)]
117. Musil J, in *Nanostructured Coatings* (Eds A Cavaleiro, J Th M de Hosson) (New York: Springer, 2006) p. 407
118. Musil J, Jirout M *Surf. Coat. Technol.* **201** 5148 (2007)
119. Li D J et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 251908 (2007)
120. Zhang S et al. *Surf. Coat. Technol.* **198** 74 (2005)
121. Chen J, Bull S J *Thin Solid Films* **494** 1 (2006)
122. Chen J, Bull S J *J. Phys. D Appl. Phys.* **40** 5401 (2007)
123. Глезер А М, Пермякова И Е, Манаенков С Е *Докл. РАН* **418** 181 (2008) [Glezer A M, Permyakova I E, Manaenkov S E *Dokl. Phys.* **53** 8 (2008)]
124. Choi S M, Awaji H *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** 2 (2005)
125. Андриевский Р А *Материаловедение* (4) 20 (2006)
126. Sherif El-Eskandarany M J. *Alloys. Comp.* **296** 175 (2000)
127. Sherif El-Eskandarany M J. *Alloys. Comp.* **391** 228 (2005)
128. Basu B, Lee J-H, Kim D-Y *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 317 (2004)
129. Carroll L, Sternitzke M, Derby B *Acta Mater.* **44** 4543 (1996)
130. Zhan G-D et al. *Mater. Sci. Eng. A* **356** 443 (2003)
131. Zhang S et al. *Surf. Coat. Technol.* **198** 2 (2005)
132. Ботвина Л Р и др. *Российские нанотехнологии* **2** (1–2) 106 (2007)
133. Смирнов Б И, Шпейзман В В, Николаев В И *ФТТ* **47** 816 (2005) [Smirnov B I, Shpeizman V V, Nikolaev V I *Phys. Solid State* **47** 840 (2005)]
134. Шпейзман В В и др. *ФТТ* **49** 644 (2007) [Shpeizman V V et al. *Phys. Solid State* **49** 678 (2007)]
135. Andrievskii R A, Anisimova I A, Anisimov V P *Thin Solid Films* **205** 171 (1991)
136. Mayrhofer P H et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 2049 (2003)
137. Андриевский Р А *Усп. химии* **71** 967 (2002) [Andrievskii R A *Russ. Chem. Rev.* **71** 853 (2002)]
138. Veprek S et al. *Thin Solid Films* **476** 1 (2005)
139. Dalla Torre F et al. *Scr. Mater.* **53** 23 (2005)
140. Domínguez-Dodríguez A et al. *Scr. Mater.* **56** 89 (2007)
141. Yamaokov V et al. *Acta Mater.* **50** 61 (2002)
142. Chokshi A H *Scr. Mater.* **48** 791 (2003)
143. Kottada R S, Chokshi A H *Scr. Mater.* **53** 887 (2005)
144. Chokshi A H *Mater. Sci. Eng. A* **483–484** 485 (2008)
145. Wei Y, Bower A F, Gao H *Acta Mater.* **56** 1741 (2008)
146. Wang N et al. *Acta Met. Mater.* **43** 519 (1995)
147. Колобов Ю Р и др. *Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов* (Под ред. Ю Р Колобова, Р З Валиева) (Новосибирск: Наука, 2001)
148. Чувильдеев В Н и др. *Докл. РАН* **410** 335 (2006) [Chuvildeev V N et al. *Dokl. Phys.* **51** 500 (2006)]
149. McFadden S X et al. *Nature* **398** 684 (1999)
150. Valiev R Z et al. *Philos. Mag.* **A 81** 25 (2001)
151. Padmanabhan K A, Gleiter H *Mater. Sci. Eng. A* **381** 28 (2004)
152. Zhou X et al. *Mater. Sci. Eng. A* **394** 353 (2005)
153. Wang G F, Chan K C, Zhang K F *Scr. Mater.* **54** 765 (2006)
154. Xu X et al. *Acta Mater.* **54** 255 (2006)
155. Kawasaki M et al. *Metallurg. Mater. Trans. A* **38** 1891 (2007)
156. Hiraga K et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8** 578 (2007)
157. Valiev R Z, Islamgaliev R K, Semanova I P *Mater. Sci. Eng. A* **463** 2 (2007)
158. Мышляев М М, в сб. *Наноструктурные материалы — 2008: Беларусь — Россия — Украина* (Под ред. П А Витязя и др.) (Минск: Белорус. наука, 2008) с. 185
159. Горелик С С, Добаткин С В, Капугкина Л М *Рекристаллизация металлов и сплавов* (М.: МИСИС, 2005)
160. Чувильдеев В Н *Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения* (М.: Физматлит, 2004)
161. Нецаев Ю С *Изв. РАН Сер. физ.* **65** 1507 (2001) [Nechaev Yu S *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **65** 1639 (2001)]
162. Nechaev Yu S *Solid State Phenom.* **138** 91 (2008)
163. Нецаев Ю С *УФН* **178** 709 (2008) [Nechaev Yu S *Phys. Usp.* **51** 681 (2008)]
164. Bao G, Suresh S *Nature Mater.* **2** 715 (2003)
165. Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U *Acta Mater.* **55** 4067 (2007)
166. Buehler M J *J. Mater. Sci.* **42** 8765 (2007)
167. Meyers M A et al. *Prog. Mater. Sci.* **53** 1 (2008)
168. Lu L et al. *Science* **323** 607 (2009)

### Strength of nanostructures

R.A. Andrievskii

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, prosp. akad. Semenova 1, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation*  
Tel. (7-496-52) 277 93. Fax (7-496-52) 235 07. E-mail: ara@icp.ac.ru

A.M. Glezer

*G.V. Kurdyumov Institute for Physical Metallurgy of I.P. Bardin Science Center for Ferrous Metallurgy, 2-ya Baumanskaya ul. 9/23, 105005 Moscow, Russian Federation*  
Tel. (7-495) 777-93 50. Fax (7-495) 777-93 50. E-mail: glezer@imp.msk.ru

A state-of-the-art review is presented of research into the strength, ductility, superplasticity and other mechanical properties of metal, alloy, intermetallics, semiconductor and high-melting-point compound based nanomaterials. Various theoretical approaches are described. Size effects, interfaces and other structural factors are examined from the point of view of their influence on the strength and plasticity of nanostructured materials. Some problems yet to be solved are pointed out.

PACS numbers: **61.46–w**, **61.72.Mm**, **62.25–g**  
Bibliography — 168 references  
*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **179** (4) 337–358 (2009)

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200904a.0337  
Received 6 October 2008, revised 22 December 2008  
*Physics–Uspekhi* **52** (4) (2009)