

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

**Эффекты нанокристаллического состояния
в компактных металлах и соединениях**

А.И. Гусев

Рассмотрены последние результаты изучения влияния нанокристаллического состояния на микроструктуру и механические, теплофизические, магнитные свойства металлов и твердофазных соединений. Дан краткий обзор основных методов получения компактных нанокристаллических материалов. Подробно обсуждены размерные эффекты в компактных нанокристаллических материалах, показана важная роль границ раздела в формировании структуры и свойств компактных наноматериалов. Проведен анализ модельных представлений, объясняющих особенности строения и аномальные свойства веществ в нанокристаллическом состоянии.

PACS numbers: 61.46. + w, 85.42. + m

Содержание

1. Введение (55).
 2. Получение компактных нанокристаллических материалов (57).
 - 2.1. Компактирование порошков. 2.2. Осаждение на подложку.
 - 2.3. Кристаллизация аморфных сплавов. 2.4. Интенсивная пластическая деформация.
 3. Микроструктура компактных наноматериалов (61).
 - 3.1. Границы раздела в компактированных наноматериалах.
 - 3.2. Особенности структуры субмикроструктурных металлов.
 4. Влияние размера зерен и границ раздела на свойства компактных наноматериалов (67).
 - 4.1. Аномалии механического поведения. 4.2. Теплофизические и электрические свойства. 4.3. Магнитные свойства.
 5. Заключение (80).
- Список литературы (81).

1. Введение

Проблема получения тонкодисперсных порошков металлов, сплавов и соединений и сверхмелкозернистых материалов из них, предназначенных для различных областей техники, давно обсуждается в литературе. В последнее десятилетие интерес к этой теме существенно возрос, так как обнаружилось (в первую очередь — на металлах), что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному

изменению свойств [1–14]. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм. Изучение свойств сверхмелкозернистых материалов требует учета не только их состава и структуры, но и дисперсности. Поликристаллические сверхмелкозернистые материалы со средним размером зерен от 100–150 до 40 нм называют обычно субмикроструктурными, а со средним размером зерен менее 40 нм — нанокристаллическими.

Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в разных областях техники. Примерами могут служить высокоэффективные катализаторы из тонкодисперсных порошков или керамики с зёрнами нанометрового размера; применяемые в авиации радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы; широко применяемые аэрозоли. Суспензии металлических наночастиц (обычно железа или его сплавов) размером от 30 нм до 1–2 мкм используются как присадки к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы. Наночастицы широко применяются в производстве современных микроэлектронных устройств. В рентгеновской и ультрафиолетовой оптике используются специальные зеркала с многослойными покрытиями из чередующихся тонких слоев элементов с большой и малой плотностью, например вольфрама и углерода или молибдена и углерода; пара таких слоев имеет толщину порядка 1 нм, причем слои должны быть гладкими на атомарном уровне. Другими оптическими устройствами с наноразмерными элементами, предназначенными для использования преимущественно в рентгеновской микроскопии, являются зонные пластинки Френеля с наименьшей шириной зоны

А.И. Гусев. Институт химии твердого тела УрО РАН,
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская 91, Россия
Тел. (3432) 49-35-23. Факс (3432) 74-14-95
E-mail: gusev@chem.ural.ru

Статья поступила 3 июня 1997 г.,
после доработки 10 сентября 1997 г.

около 100 нм и дифракционные решетки с периодом менее 100 нм.

В технике нет другой детали, работающей в таких сложных и ответственных условиях, как лопатки газовых турбин турбореактивных двигателей. Для перехода к новому поколению газотурбинных двигателей необходимы конструкционные материалы, имеющие на 20 % более высокие прочность и твердость, на 50 % более высокую вязкость разрушения и вдвое большую износостойкость. Натурные испытания показали, что использование в газовых турбинах нанокристаллических жаропрочных сплавов обеспечивает по меньшей мере половину требуемого повышения свойств. Керамические наноматериалы широко применяются для изготовления деталей, работающих в условиях повышенных температур, неоднородных термических нагрузок и агрессивных сред. Сверхпластичность керамических наноматериалов позволяет получать из них применяемые в аэрокосмической технике изделия сложной конфигурации с высокой точностью размеров. Нанокерамика на основе гидроксипатита благодаря своей биосовместимости и высокой прочности используется в ортопедии для изготовления искусственных суставов и в стоматологии. Нанокристаллические ферромагнитные сплавы систем Fe-Cu-M-Si-B (M — переходный металл IV–VI групп) находят применение как превосходные трансформаторные магнитомягкие материалы с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью.

Малый размер зерен обуславливает большую развитость и протяженность межзеренных границ раздела. В приближении сферической формы зерна, имеющего диаметр d и толщину границы раздела δ , доля межзеренных границ раздела в общем объеме частицы равна

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{d}.$$

При толщине границы раздела δ , равной 3–4 атомным слоям (0,5–1,5 нм), и среднем размере зерна 10–20 нм на поверхностный слой приходится до 50 % всего вещества. В наноматериалах с размером зерна от 100 до 10 нм границы раздела содержат от 10 до 50 % атомов нанокристаллического твердого тела. Кроме того, сами зерна могут иметь различные атомные дефекты, например вакансии или их комплексы, дисликации и дислокации, количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах размером 5–10 мкм и более. Благодаря отмеченным особенностям строения нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов. По этой причине в настоящее время уменьшение размера зерен рассматривается как эффективный метод изменения свойств твердого тела.

Действительно, имеются сведения о влиянии наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков (температуру Кюри, коэрцитивную силу, намагниченность насыщения) и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков, о появлении эффектов памяти на упругих свойствах металлов и существенном изменении их теплоемкости и твердости, об изменении оптических и люминесцентных характеристик полупроводников, о появлении пластичности у боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии являются достаточно хруп-

кими. Нанокристаллические материалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на 5–6 порядков превосходящей таковую в обычных поликристаллах, однако механизмы диффузионных процессов в нанокристаллических веществах поняты далеко не полностью, и в литературе по этому поводу имеются противоположные объяснения. До сих пор остается дискуссионным вопрос о микроструктуре нанокристаллов, т.е. о строении границ раздела и их атомной плотности, о влиянии нанопор и других свободных объемов на свойства нанокристаллов.

Обычно, когда речь идет о неравновесном метастабильном состоянии, предполагается, что в соответствие ему можно поставить некоторое реально существующее равновесное состояние: например, метастабильному стеклообразному (аморфному) состоянию соответствует равновесное жидкое состояние (расплав). Особенность нанокристаллического состояния по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями вещества заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре и развитости границ равновесного состояния.

Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества — макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных зерен (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами.

Основная цель данной работы — обсуждение эффектов нанокристаллического состояния, наблюдаемых на структуре и свойствах компактных металлов и соединений. Особенности строения и свойств изолированных наночастиц (кластеров) и нанопорошков в этой работе не рассматриваются, поскольку они неоднократно обсуждались и обобщались в литературе [7–11, 14–21]. Подавляющее большинство исследований компактных нанокристаллических материалов так или иначе сосредоточено вокруг нескольких проблем. Первая из них связана с получением компактных наноматериалов и включает в себя как научные, так и технологические аспекты. Следующая проблема — микроструктура компактных наноматериалов и ее стабильность, состояние межзеренных границ и их релаксация; непосредственное изучение микроструктуры проводится разнообразными электронно-микроскопическими, дифракционными и спектроскопическими методами. К этим исследованиям достаточно близки работы по изучению структуры компактных наноматериалов косвенными методами (изучение фоновых спектров, калориметрия, исследования упругих свойств дают информацию о термодинамических характеристиках наносостояния и степени его отклонения от термодинамически равновесного крупнозернистого поликристаллического состояния; исследования зависимостей микротвердости, модулей упругости, электрокинетических свойств от температуры используются для изучения роста зерен и релаксации границ раздела). Поскольку предполагается, что компактные наноматериалы наибольшее применение найдут как конструкционные материалы новых тонких технологий (благодаря специфическому сочетанию механических свойств) и как магнитные материалы (в этом случае речь идет, в основном, о нанокристаллических магнито-

мягких сплавах), то в соответствии с этим явно выделяются еще две области исследований — изучение механических и магнитных свойств. Влияние нанокристаллического состояния на электронную структуру компактных материалов изучено очень мало и в литературе почти не обсуждается, хотя применительно к нанокластерам и изолированным наночастицам исследования электронного строения представлены достаточно широко.

Структура и дисперсность (распределение зерен по размерам), а следовательно, и свойства нанокристаллических материалов зависят от способа их получения, поэтому в первой части обзора кратко рассмотрены основные методы получения компактных нанокристаллических материалов.

2. Получение компактных нанокристаллических материалов

2.1. Компактирование порошков

Методы получения изолированных нанокристаллических частиц, нанокластеров и нанопорошков отличаются большим разнообразием и хорошо развиты (в особенности это относится к наиболее известным методам — газифазному испарению и конденсации, осаждению из коллоидных растворов, плазмохимическому синтезу, различным вариантам термического разложения). Компактные нанокристаллические материалы научились получать только в последние 10–15 лет (пионерские работы [22–24] по компактированию нанопорошков относятся к 1981–1986 гг.). В настоящее время компактирование нанопорошков — один из наиболее распространенных методов получения компактных наноматериалов.

Большой фундаментальный интерес к компактным нанокристаллическим материалам обусловлен прежде всего их удобством для изучения. Именно это послужило причиной широкой известности и популярности методики получения компактных нанокристаллических материалов (рис.1), предложенной авторами [22–26]. Описанная в этих работах технология использует метод испарения и конденсации для получения нанокристаллических частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра; испарение и конденсация проводятся в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия (He); при одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т.е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз. Частицы поверхностного конденсата, как правило, имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением ~ 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка. В результате получают цилиндрические пластинки диаметром 5–15 мм и толщиной 0,2–3,0 мм с плотностью, достигающей 70–90 % теоретической плотности соответствующего материала (до 97 % — для нанокристаллических металлов и до 85 % — для наноке-

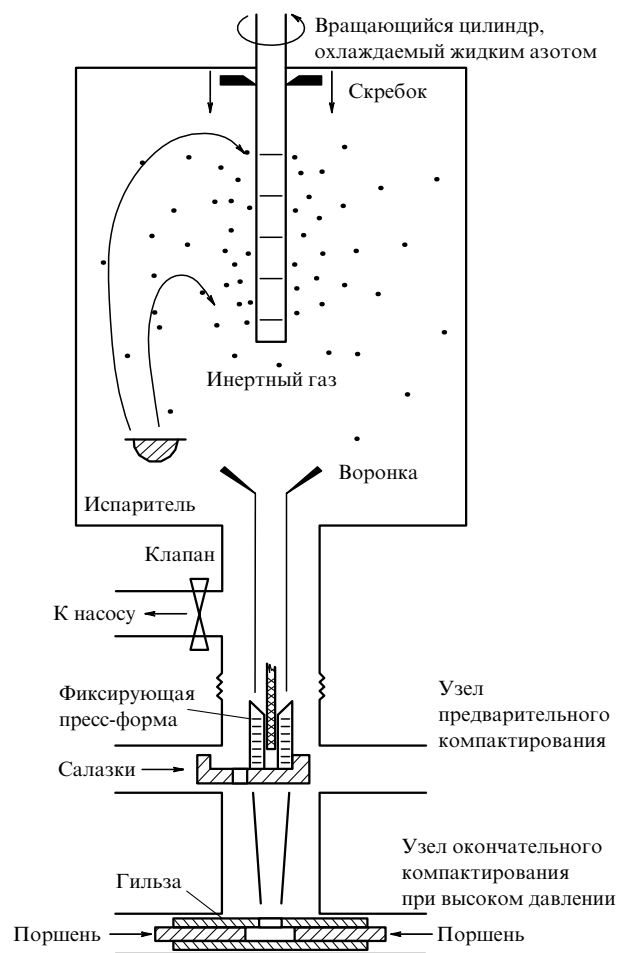


Рис. 1. Схема камеры для получения компактных нанокристаллических материалов [26]: вещество, испаренное или распыленное из одного или нескольких источников, конденсируется в атмосфере разреженного инертного газа и осаждается на холодную поверхность вращающегося цилиндра; конденсат соскребается, собирается и прессуется в вакууме (после откачки инертного газа).

рамики [6]). Полученные этим способом компактные нанокристаллические материалы в зависимости от условий испарения и конденсации состоят из частиц со средним размером d от 1–2 до 80–100 нм. Распределение частиц по размерам является логарифмически нормальным и описывается функцией

$$F(d) = (\sqrt{2\pi \ln \sigma_g})^{-1} \exp \left[-\frac{(\ln d - \ln d_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right], \quad (1)$$

где d — диаметр частицы; d_g — средний геометрический диаметр; σ_g — дисперсия:

$$\ln \sigma_g = \left[\frac{\sum n_i (\ln d_i - \ln d_g)^2}{\sum n_i} \right]^{1/2}.$$

Анализ показывает, что большинство распределений наночастиц металлов, полученных методом испарения и конденсации, описывается формулой (1) с $\sigma_g = 1,4 \pm 0,2$.

Благодаря исключению контакта с окружающей средой в процессе получения нанопорошка и его последующего прессования удается избежать загрязнения компактных нанокристаллических образцов, что весьма

важно при изучении нанокристаллического состояния металлов и сплавов. Описанная в [22–26] аппаратура может применяться также для получения нанокристаллических соединений — оксидов и нитридов; в этом случае испарение металла проводится в кислород- или азотсодержащую атмосферу.

Пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков, связана с тройными стыками кристаллитов. Уменьшение размера порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании с использованием одинакового давления [27]. Понижение и более равномерное распределение пористости достигается прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации. Так, обычное спекание высокодисперсного порошка оксида циркония с размером частиц 40–60 нм при 1370 К в течение 10 с позволяет достичь относительной плотности 72 % при среднем размере зерна в спеченном образце 120 нм; горячее прессование при этой же температуре и давлении 1,6 ГПа позволяет получить спеченный материал с относительной плотностью 87 % и средним размером зерна 130 нм [28]. Снижение температуры спекания до 1320 К и увеличение продолжительности спекания до 5 ч дало возможность получить компактный оксид циркония (ZrO_2) с относительной плотностью более 99 % и средним размером зерна 85 нм [29]. Авторы [30] горячим прессованием порошка нитрида титана ($d \approx 80$ нм) при 1470 К и давлении прессования 4 ГПа получили компактные образцы плотностью 98 % теоретической, однако (судя по дифракционным данным) после горячего прессования вследствие интенсивной рекристаллизации средний размер зерна был не менее 0,3 мкм. Исследование [31] показало, что самые плотные (с относительной плотностью 98 %) образцы нитрида титана получают спеканием образцов, спрессованных из наиболее мелких нанопорошков ($d \approx 8–25$ нм) с минимальной дисперсией размеров зерен.

В целом, для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания спрессованных образцов. Это возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 рентгеновской плотности), когда процессы спекания протекают достаточно быстро и при относительно низкой температуре $T \leq 0,5T_m$ (T_m — температура плавления). Получение таких плотных прессовок — серьезная проблема, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц.

Для сохранения малого размера зерен в компактных наноматериалах помимо понижения температуры спекания достаточно эффективны легирующие добавки, препятствующие быстрому росту зерен. Примером может служить получение нанокристаллических твердых сплавов WC-Co [32–36]. Нанокристаллическая порошковая композиция из карбида вольфрама и кобальта была получена термическим разложением металлоорганических прекурсоров с последующим карботермическим

восстановлением во взвешенном слое, благодаря чему сохранялась высокая дисперсность. Для торможения роста зерен и снижения растворимости карбида вольфрама в кобальте в смесь добавляли нестехиометрический карбид ванадия в количестве до 1 масс.%. Полученный из этой нанокристаллической композиции твердый сплав отличается оптимальной комбинацией высокой твердости и большой прочности [33–35]. В работе [36] показано, что каждая наноконструктивная частица WC-Co, имеющая размер ~ 75 мкм, состоит из нескольких миллионов нанокристаллических зерен WC размером менее 50 нм, распределенных в матрице кобальта. Спеканием наноконструктивной смеси карбида вольфрама с 6,8 масс.% Co и 1 масс.% VC были получены сплавы, в которых 60 % зерен WC имели размер менее 250 нм и 20 % — менее 170 нм. Еще более тонкозернистую структуру имел сплав, содержащий помимо карбида вольфрама 9,4 масс.% Co, 0,8 масс.% Cr_3C_2 и 0,4 масс.% VC. Даже после спекания при довольно высокой температуре 1670 К в этом сплаве 60 % зерен карбида вольфрама имели размер менее 140 нм и 20 % — менее 80 нм. Сравнение наносплава и обычного поликристаллического сплава показало, что наносплав заметно прочнее и значительно более стоек к разрушению.

Для компактирования нанокристаллических порошков достаточно эффективен магнитно-импульсный метод, предложенный авторами [37, 38]. В отличие от стационарных методов прессования импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если частицы имеют достаточно малые размеры ($d \leq 0,3$ мкм), то время их прогрева диффузией тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1–10 мкс). При определенных условиях подбором параметров волны сжатия можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счет высокой поверхностной энергии последнего. Метод магнитного импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Этот метод, основанный на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества. Полученные с помощью электровзрыва порошки нитрида алюминия (AlN) прессуются магнитно-импульсным методом под давлением 2 ГПа до плотности 95 % теоретической, а Al_2O_3 — до 86 %. Магнитно-импульсный метод прессования использован для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо дополнительной механической обработки. В частности, при работе со сверхпроводящими оксидными керамиками [38] были получены изделия с плотностью более 95 % теоретической.

Применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности прессовок по сравнению со статическим прессованием. Это указывает на эффективное преодоление межчастичных сил при быстром движении порошковой среды.

Магнитно-импульсный метод применялся для прессования нанокристаллических порошков Al_2O_3 [39, 40] и

TiN [41]. Результаты [41] показали, что повышение температуры прессования до ~ 900 К более эффективно, чем увеличение давления при холодном прессовании. При импульсном давлении 4,1 ГПа и температуре 870 К удалось получить компактные образцы нанокристаллического нитрида титана с размером зерен ~ 80 нм и плотностью около 83 % теоретической. Снижение температуры прессования до 720 К сопровождалось снижением плотности до 81 %.

2.2. Осаждение на подложку

Осаждением на холодную или подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, т.е. непрерывные слои нанокристаллического материала. В этом способе, в отличие от газофазного синтеза, образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря получению компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования.

Осаждение на подложку может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора. При осаждении из паров металл испаряется в вакууме, в кислород- или азотсодержащей атмосфере, и пары металла или образовавшегося соединения (оксида, нитрида) конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические пленки металлов [42, 43]. Пленка из оксида циркония, легированного оксидом иттрия, со средним размером кристаллитов 10–30 нм была получена с помощью импульсного лазерного испарения металлов в пучке ионов кислорода и последующего осаждения оксидов на подложку с температурой 350–700 К [44].

При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда используется инертный газ. Непрерывность и толщину пленки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давления газа и параметров разряда. В качестве источника металлических ионов при осаждении из плазмы используют металлические катоды, обеспечивающие высокую степень ионизации (от 30 до 100 %); кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения — до 3 мкм мин⁻¹.

Авторы [45, 46], воздействуя на хром плазмой, полученной дуговым разрядом в аргоне низкого давления, нанесли на медную подложку хромовую пленку со средним размером кристаллитов ~ 20 нм; пленка толщиной менее 500 нм имела аморфную структуру, а при большей толщине находилась в кристаллическом состоянии. Высокая твердость (до 20 ГПа) пленки была обусловлена образованием сверхпересыщенных твердых растворов примесей внедрения (C, N) в хrome.

Широкое применение нашли ионно-плазменные покрытия из нитрида и карбонитрида титана. Нагрев подложки до 500–800 К позволяет сохранить нанокристаллическую структуру покрытия. Методы получения и свойства покрытий и пленок тугоплавких соединений подробно обсуждаются в обзоре [47].

При осаждении из плазмы главным образом применяют реактивные рабочие среды (смеси аргона с азотом или углеводородами при давлении $\sim 0,1$ Па) и металлические катоды. Основные недостатки ионно-плазменного

дугового распыления — образование мелких капель металла из-за частичного плавления катода и возможность попадания металлических капель в осаждаемые пленки.

Разновидностью осаждения из плазмы является магнетронное распыление, которое позволяет использовать катоды не только из металлов и сплавов, но и из различных соединений и снижать температуру подложки на 100–200 К и более. Это расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических пленок. Однако степень ионизации, кинетическая энергия ионов и скорость осаждения при магнетронном распылении ниже, чем при использовании плазмы электродугового разряда.

В работе [48] с помощью магнетронного распыления мишени Ni_{0,75}Al_{0,25} и осаждения металлических паров на аморфную подложку получены интерметаллидные пленки Ni₃Al со средним размером кристаллитов ~ 20 нм.

Оксидные полупроводниковые пленки получают осаждением на подложку из коллоидных растворов. Этот метод включает в себя подготовку раствора, осаждение на подложку, сушку и отжиг. Методом осаждения наночастиц оксидов получены полупроводниковые пленки ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃ [49–53]. Наноструктурированные пленки, содержащие наночастицы различных полупроводников, можно нанести методом соосаждения. Получение нанокристаллических пленок ZrO₂ описано в [54].

Традиционные методы нанесения пленок — химическое и физическое осаждение из газовой фазы (CVD и PVD). Эти методы давно используются для получения пленок и покрытий различного назначения. Обычно кристаллиты в таких пленках имеют достаточно большие размеры, но в многослойных или многофазных CVD-пленках удается получить и наноструктуры [14, 47]. Осаждение из газовой фазы обычно связано с высокотемпературными газовыми реакциями хлоридов металлов в атмосфере водорода и азота или водорода и углеводородов. Температурный интервал осаждения CVD-пленок составляет 1200–1400 К, скорость осаждения 0,03–0,2 мкм мин⁻¹. Использование лазерного излучения позволяет снизить до 600–900 К температуру, развивающуюся при осаждении из газовой фазы, что способствует образованию нанокристаллических пленок.

В последние годы при осаждении из газовой фазы часто используются металлоорганические прекурсоры типа тетрадиметил(этил)амидов M[N(CH₃)₂]₄ и M[N(C₂H₅)₂]₄, имеющие высокое давление пара. В этом случае разложение прекурсора и активация газа-реагента (N₂, NH₃) производится с помощью электронного циклотронного резонанса.

Для пленок нитридов переходных металлов, полученных различными методами осаждения, характерно сверхстехиометрическое (по сравнению с фазами MN_{1,0} с базисной структурой B1(NaCl)) содержание азота, например Zr₃N₄, Hf₃N₄, Nb₄N₅, Ta₃N₅ и т.д.

2.3. Кристаллизация аморфных сплавов

В этом методе нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации. Спиннинг, т.е. получение тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью быстрого (со скоростью $\geq 10^6$ К с⁻¹) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана, отработано доста-

точно хорошо. Далее аморфная лента отжигается при контролируемой температуре для кристаллизации. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Первой стадией кристаллизации может быть выделение мелких кристаллов промежуточных метастабильных фаз. Так, авторы [55] при изучении аморфного сплава на основе Ni нашли, что сначала образуются маленькие кристаллы метастабильного сильно пересыщенного твердого раствора фосфора в никеле Ni(P) и только после этого появляются кристаллы фосфидов никеля. Предполагается, что барьером для роста кристаллов может быть аморфная фаза.

Нанокристаллическую ленту удается получать и непосредственно в процессе спиннингования. В [56] методом спиннингования была получена лента сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$. Лента состояла из кристаллов интерметаллида NiAl со средним размером зерна ~ 2 мкм; эти кристаллы, в свою очередь, обладали очень равномерной микродвойниковой субструктурой с характерными размерами в несколько десятков нанометров. Такая субструктура препятствовала распространению микротрещин и тем самым повышала пластичность и вязкость хрупкого интерметаллида NiAl.

Кристаллизация аморфных сплавов особенно активно изучается в связи с возможностью создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов систем Fe-Cu-M-Si-B (M — Nb, Ta, W, Mo, Zr), имеющих очень низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость, т.е. мягких магнитных материалов.

В работе [57] на основе изучения тонких пленок сплава Ni-Fe было показано, что мягкие магнитные свойства улучшаются при уменьшении эффективной магнитокристаллической анизотропии. Этого можно достичь, если увеличить число зерен, участвующих в обменном взаимодействии в тонких магнитных пленках. Иначе говоря, уменьшение размера приводит к росту обменного взаимодействия, уменьшению магнитокристаллической анизотропии и тем самым к улучшению мягких магнитных свойств. Позднее эта идея была реализована экспериментально путем направленной кристаллизации многокомпонентных аморфных сплавов. Мягкими магнитными материалами являются кремнийсодержащие стали, поэтому первоначально пытались улучшить мягкие магнитные свойства путем кристаллизации аморфных сплавов системы Fe-Si-B с добавками меди. Однако получить в этой системе сплавы с нанокристаллической структурой не удалось. Только введение в аморфный сплав Fe-Si-B помимо Si добавок переходных металлов IV–VII групп позволило получить в результате кристаллизации нанокристаллическую структуру [58]. Кристаллизация аморфных сплавов Fe-Cu-Nb-Si-B при 700–900 K позволила получить сплав с однородной нанокристаллической структурой. В этом сплаве в аморфной матрице равномерно распределены зерна ОЦК-фазы α -Fe(Si) размером ~ 10 нм и кластеры меди размером менее 1 нм. Предварительные (перед кристаллизационным отжигом) деформация прокаткой аморфных сплавов Fe-Cu-M-Si-B или их низкотемпературный отжиг позволяют еще уменьшить размер зерна до ~ 5 нм [59, 60].

В результате кристаллизации быстро затвердевающих аморфных алюминиевых сплавов Al-Cr-Ce-M (M — Fe, Co, Ni, Cu) с содержанием более 92 ат.% Al обра-

зуется структура, в которой имеются аморфная фаза и выделившиеся в аморфной фазе икосаэдрические наночастицы, богатые Al (рис. 2) [61]. Эти сплавы обладают высокой прочностью на растяжение (до 1340 МПа), близкой или превосходящей прочностью сталей. Основными причинами высокой прочности на растяжение являются сферическая морфология икосаэдрических наночастиц и наличие вокруг них тонкого слоя алюминия.

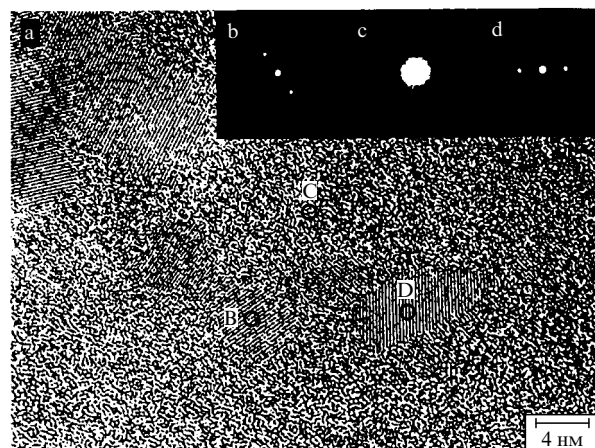


Рис. 2. Микрофотография быстро твердеющего сплава $\text{Al}_{94.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}$ [61]: в аморфной матрице С распределены икосаэдрические наночастицы В, D и т.д. со средним размером ~ 5 –10 нм; b, c и d — дифрактограммы с участков диаметром 1 нм, отмеченных окружностями и принадлежащих областям В, С и D соответственно.

В настоящее время получение нанокристаллических сплавов методом кристаллизации закаленного аморфного состояния активно развивается и быстро увеличивается число сплавов с нанокристаллической структурой, полученных этим методом.

2.4. Интенсивная пластическая деформация

Весьма привлекательным способом получения компактных сверхмелкозернистых материалов со средним размером зерен ≤ 100 нм (или субмикрокристаллических (СМК) материалов) является интенсивная пластическая деформация [62–65]. В основе этого метода получения СМК материалов лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка. Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов, при этом достигается истинная логарифмическая степень деформации $e = 4$ –7. Использование интенсивной пластической деформации позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удастся достичь компактированием высокодисперсных порошков.

Анализу результатов изучения структуры и свойств СМК материалов посвящены обзорные работы [65, 66].

Основная особенность структуры СМК материалов, полученных деформационными методами, — наличие неравновесных границ зерен, которые служат источником больших упругих напряжений. Другим источником напряжений служат тройные стыки зерен. Свидетельством неравновесности являются диффузный контраст границ и изгибные контуры экстинкции в зернах, наблюдаемые на электронно-микроскопических изображениях таких материалов. Ширина межзеренных границ в СМК материалах составляет, по разным оценкам, от 2 до 10 нм. Неравновесные границы зерен содержат большое количество дислокаций, а в стыках зерен существуют нескомпенсированные дисклинации. Плотность дислокаций в СМК материалах, полученных интенсивной пластической деформацией, составляет $\sim 3 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$, а дисклинации имеют мощность $1-2^\circ$. Заметим, что плотность дислокаций внутри зерен существенно меньше, чем на границах. Дислокации и дисклинации создают дальнедействующие поля напряжений, концентрирующиеся вблизи границ зерен и тройных стыков, и являются причиной избыточной энергии границ зерен. Например, для СМК-Cu со средним размером зерен $\sim 200 \text{ нм}$ избыточная энергия межзеренных границ достигает $0,5 \text{ Дж м}^{-2}$. Отжиг деформированного материала приводит к релаксации напряжений и равновесному состоянию границ зерен.

Метод интенсивной пластической деформации применялся для получения субмикроструктурной структуры таких металлов, как Cu [67–69], Pd [70–73], Fe [74–76], Ni [67, 69, 77–79], Co [80], сплавов на основе алюминия [64], магния [81] и титана [82,83].

Авторы [69] отметили различие микроструктуры Ni и Cu, полученных одинаковой интенсивной пластической деформацией: в СМК-Ni размер большинства зерен был около 100 нм, тогда как в СМК-Cu он составлял от 5 до 100 нм и зерна меди содержали больше дефектов (дислокаций, двойников), чем зерна СМК-Ni. Это означает, что в СМК-Ni перераспределение дислокаций в энергетически более выгодные конфигурации (ряды дислокаций) происходит уже в процессе интенсивной пластической деформации, тогда как в СМК-Cu такое перераспределение даже не начинается. Результаты [69] показывают, что микроструктура данного материала, полученного интенсивной пластической деформацией, должна сильно различаться на разных стадиях деформации; кроме того, она весьма существенно зависит от вида деформации (давление, сдвиг или кручение) и ее параметров (температуры, значения, скорости и продолжительности приложения деформации).

Действительно, для понимания структуры и свойств СМК материалов весьма важен учет фазовых и структурных превращений, протекающих в этих материалах при нагреве и охлаждении, прежде всего таких, как рекристаллизация, растворение и выделение второй фазы и т.д. Порог температурной стабильности СМК структуры зависит от состояния межзеренных границ, которое, в свою очередь, зависит от условий получения этой структуры. Заметное влияние на структуру СМК материалов и их рекристаллизацию должны оказывать также состав сплава и тип кристаллической решетки, но эти вопросы в литературе почти не обсуждаются.

Интенсивная пластическая деформация применялась для получения СМК структуры не только металлов, сплавов и интерметаллидов с достаточно высокой пла-

стичностью, но и некоторых соединений с большой хрупкостью. Интересно, что после близкой по величине пластической деформации размер зерен в хрупких соединениях был меньше, чем в металлах. Так, в работах [84, 85] методом кручения под квазигидростатическим давлением из крупнодисперсного ($d \approx 2-5 \text{ мкм}$) порошка нестехиометрического карбида титана $\text{TiC}_{0,62}$ впервые получили компактный нанокристаллический образец с размером зерен $\sim 30-40 \text{ нм}$.

Формирование деформационными методами субмикроструктурной структуры сопровождается заметными изменениями физических свойств металлов, сплавов и соединений. Металлы с СМК структурой являются удобными модельными объектами для экспериментального исследования межкристаллитных границ благодаря применимости к ним апробированных методов металлофизики и физики твердого тела [74, 75].

3. Микроструктура компактных наноматериалов

Различие свойств нанокристаллических и крупнозернистых веществ связано с разными размерами кристаллитов и чрезвычайно развитыми границами раздела, содержащими до 50 % атомов нанокристалла. В настоящее время многие исследователи компактных нанокристаллических материалов полагают, что специфика их свойств (особенно, механических) в первую очередь обусловлена именно протяженностью и особым строением границ раздела. По этой причине изучение микроструктуры компактных нанокристаллических веществ сосредоточено, в основном, на выяснении особенностей строения межзеренных границ.

3.1. Границы раздела в компактированных наноматериалах

Плотность нанокристаллических материалов, полученных разными методами компактирования нанопорошков [22–26, 28, 29, 37–39], составляет от 70–80 % до 95–97 % теоретической плотности. В простейшем случае нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит два компонента, различающихся по структуре [86]: упорядоченные зерна (кристаллиты) размером 5–20 нм и межкристаллитные границы шириной до 1,0 нм (рис. 3). Все кристаллиты имеют одинаковую структуру и отличаются только своей кристаллографической ориентацией и размерами. Структура границ раздела определяется типом межатомных взаимодействий (металлические, ковалентные, ионные) и взаимной ориентацией соседних кристаллитов. Разная ориентация соседних кристаллитов приводит к некоторому понижению плотности вещества в границах раздела. Кроме того, атомы, принадлежащие границам раздела, имеют иное ближайшее окружение, чем атомы в кристаллитах. Действительно, рентгено- и нейтронографические исследования нанокристаллического компактированного pc-Pd [1, 87] обнаружили, что плотность вещества границ раздела на 20–40 % меньше плотности обычного Pd, а координационное число атома, принадлежащего границе раздела, меньше координационного числа атома в обычном кристалле. Ширина границ раздела, определенная разными методами на различных компактных нанокристаллических материалах, составляет от 0,4 до 1,0 нм [88–91].

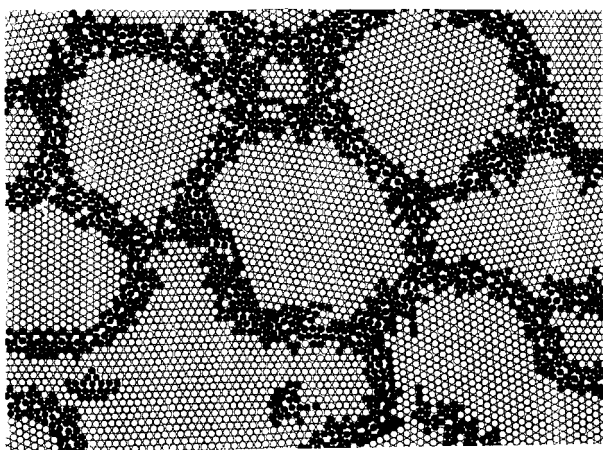


Рис. 3. Двумерная модель атомной структуры нанокристаллического материала, рассчитанная с применением потенциала Морзе: \circ — атомы кристаллитов; \bullet — атомы границ раздела, смещенные относительно узлов идеальной кристаллической решетки более чем на 10 %; все атомы химически идентичны [86].

Согласно первоначальным модельным представлениям [2, 26, 92] структура междолинного вещества характеризуется произвольным размещением атомов и отсутствием не только дальнего, но и ближнего порядка. Такое состояние авторы [2, 26, 92] назвали газоподобным (gas-like structure), имея в виду не подвижность атомов, а только их расположение (см. рис. 3). Экспериментальным свидетельством некоторой разупорядоченности междолинного вещества в наноматериалах, полученных компактированием, послужили результаты дифракционных исследований [2, 92].

Вместе с тем согласно результатам последних исследований [93–97] структура границ раздела в наноматериалах близка к таковой в обычных поликристаллах и степень порядка во взаимном расположении атомов в границах раздела значительно выше, чем предполагали ранее. Применение электронной микроскопии высокого разрешения [98] показало, что в наноматериалах, как и в обычных поликристаллах, атомы границ раздела находятся под влиянием только двух соседних кристаллитов. Поры были обнаружены только в тройных стыках, а не по всей протяженности границ раздела; плотность атомов в междолинных границах оказалась практически такой же, как в кристаллитах.

Впервые о достаточно высокой степени порядка в расположении атомов на границах зерен в образцах нанокристаллического компактированного пс-Pd сообщили авторы работ [88, 89, 93, 94]. В [95, 96] для анализа экспериментальных данных по рентгеновской дифракции и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS) нанокристаллических веществ использовали функцию распределения атомной плотности

$$\rho(r) = x_l \rho_l(r) + (1 - x_l) \langle \rho \rangle_{gb}, \quad (2)$$

где r — межатомное расстояние; x_l — доля атомов, занимающих узлы кристаллической решетки; $\rho_l(r)$ — функция распределения атомной плотности для нанокристалла, в котором атомы наружных слоев кристаллита расположены в узлах решетки; $\langle \rho \rangle_{gb}$ — атомная плотность границы зерна, в которой все атомы расположены

в случайных позициях, не соответствующих узлам кристаллической решетки. Значение коэффициента x_l можно определить, если известна экспериментальная функция распределения атомной плотности $\rho(r)$. Для этого, используя функцию $\rho(r)$, нужно построить зависимость относительного координационного числа Z_i/Z_i^{ideal} (Z_i — экспериментальное число атомов в i -й координационной сфере; Z_i^{ideal} — координационное число i -й координационной сферы идеального кристалла) от межатомного расстояния r . Предельное значение Z_i/Z_i^{ideal} при $r = 0$ соответствует величине x_l — доле атомов, занимающих узлы кристаллической решетки.

На рисунке 4 приведена функция распределения атомной плотности в образце компактного нанокристаллического пс-Pd, состаренного при комнатной температуре в течение 4 мес. Функция распределения $\rho(r)$ была рассчитана [95] на основе экспериментальных данных по рентгеновской дифракции. Выполненный в [95] с помощью функции $\rho(r)$ анализ показал, что в образцах пс-Pd, состаренных при комнатной температуре в течение нескольких месяцев, или в тех же образцах, дополнительно отожженных при 973 К после старения, отношение Z_i/Z_i^{ideal} при $r = 0$, т.е. значение коэффициента x_l , в пределах ошибки равно единице (рис. 5а, б). В образцах пс-Pd, исследованных не позже, чем через десять дней после компактирования, от 8 до 14 % атомов находилось не на узлах решетки (рис. 5в) и степень ближнего порядка в их взаимном расположении была очень мала. Эти результаты показывают, что сразу после получения компактного образца границы зерен в пс-Pd находятся в неравновесном состоянии с малым ближним порядком; это состояние нестабильно даже при комнатной температуре и в течение 120–150 дней переходит в более упорядоченное состояние с одновременным увеличением размера кристаллитов от 12 до 25–80 нм (рис. 6). Результаты [95–97] показывают, что координационное число атомов, расположенных по границам раздела в состаренном пс-Pd, близко к таковому в обычном крупнозернистом поликристаллическом палладии.

Изучение полученных в высоком вакууме компактных образцов нанокристаллического железа пс-Fe со

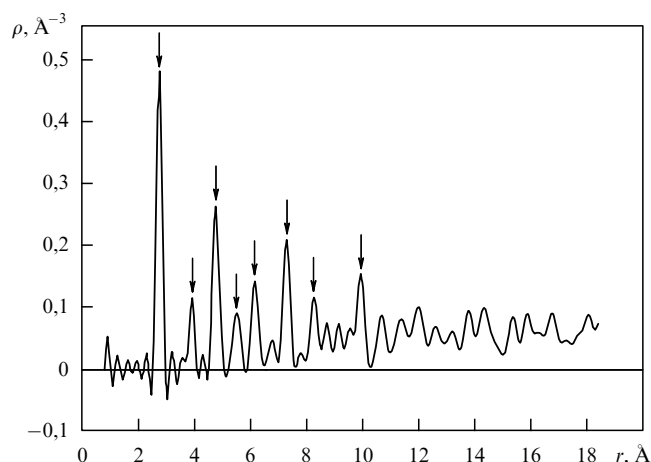


Рис. 4. Функция распределения атомной плотности для состаренного компактного нанокристаллического образца пс-Pd (стрелками показаны пики, соответствующие первым восьми координационным сферам) [95].

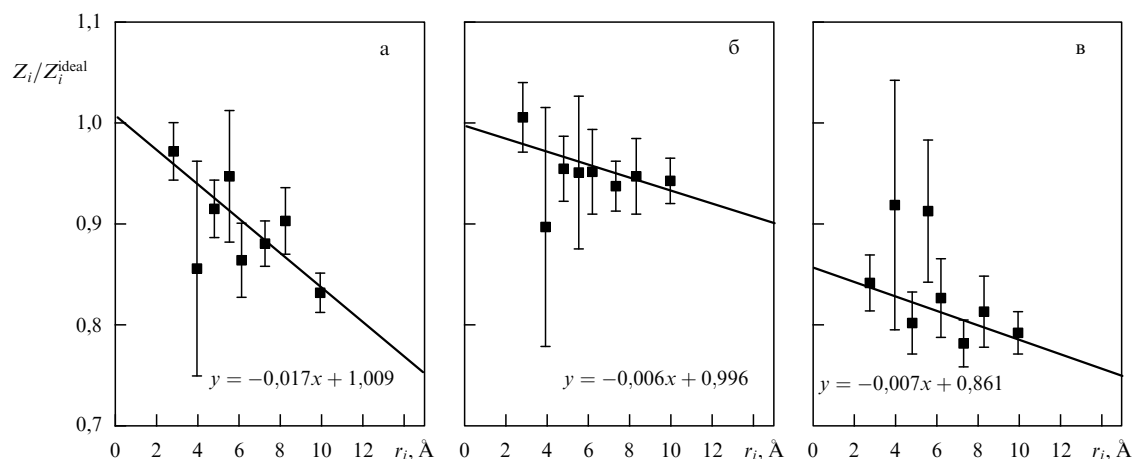


Рис. 5. Зависимость относительного координационного числа Z_i/Z_i^{ideal} в образцах nc-Pd от межатомного расстояния r_i [95]: (а) образец nc-Pd после старения при комнатной температуре в течение ~4 мес.; (б) тот же самый состаренный образец после дополнительного отжига при 973 К; (в) свежеприготовленный исходный образец nc-Pd.

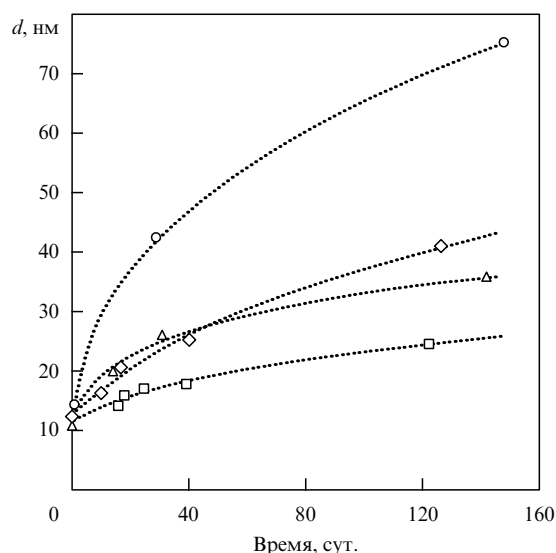


Рис. 6. Изменение размера зерен nc-Pd в результате старения при комнатной температуре [96].

средним размером кристаллитов 10 нм [99] обнаружило, что $95 \pm 5\%$ всех атомов расположено в узлах ОЦК решетки. В более ранней работе [92] авторы не нашли заметного ближнего порядка в расположении атомов на границах зерен nc-Fe. В [99] показано, что необычные результаты [92] связаны с окислением поверхности кристаллитов: в образцах nc-Fe, полученных в недостаточно высоком вакууме с остаточным кислородом, только $72 \pm 5\%$ атомов занимают узлы ОЦК решетки железа, большинство остальных атомов железа принадлежит аморфной оксидной фазе и лишь малая часть (~5%) атомов Fe расположена не на позициях кристаллической решетки железа.

Исследование ближнего порядка в нанокристаллическом компактированном кобальте nc-Co [100] со средним размером кристаллитов 7 нм показало, что образцы содержали ~70% неупорядоченной аморфной фазы и ~30% упорядоченной кристаллической фазы. Авторы [100] отметили, что неупорядоченная фаза, расположенная по границам зерен, не имеет специфических особен-

ностей, которые присущи неупорядоченной газоподобной фазе. Относительное содержание неупорядоченной фазы в nc-Co, по-видимому, очень завышено, так как образцы nc-Co были частично окислены (об этом сообщают сами авторы [100]); кроме того, при обработке экспериментальных спектров не учитывалось наличие дефектов решетки и свободных объемов.

Действительно, границы раздела компактированных нанокристаллических материалов могут содержать три типа дефектов [5]: отдельные вакансии; вакансионные агломераты или нанопоры, образующиеся в тройных стыках кристаллитов; большие поры на месте отсутствующих кристаллитов (рис. 7). Эти дефекты являются

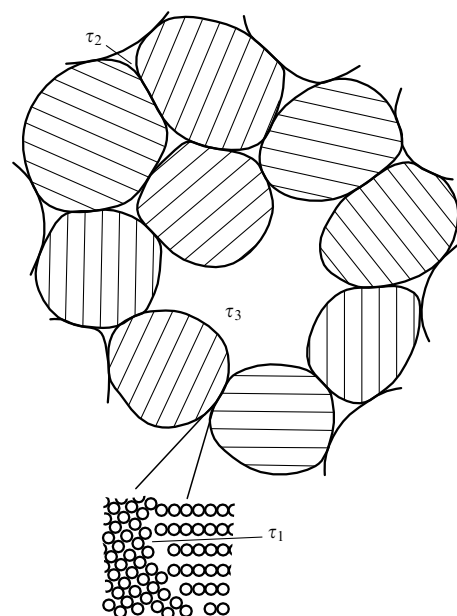


Рис. 7. Двумерная модель нанокристаллического материала с микроскопическими свободными объемами, обнаруживаемыми методом аннигиляции позитронов: вакансии в границе раздела (время жизни позитрона τ_1); вакансионный агломерат (нанопора) в тройном стыке кристаллитов (τ_2) и большая пора (τ_3) на месте отсутствующего кристаллита [5].

структурными элементами границ раздела с пониженной плотностью.

Пренебрежение наличием свободных объемов приводит к заметным ошибкам при определении объемной доли границ раздела в нанокристаллических материалах. Так, изучение nc-Pd методом малоуглового рассеяния нейтронов [101] и последующая обработка экспериментальных данных без учета пористости привели к ошибочному заключению о том, что объемные доли кристаллитов и границ раздела в nc-Pd равны 0,3 и 0,7 соответственно; относительная плотность межкристаллитного вещества составляла, по оценке [101], всего 50 %. В более позднем исследовании nc-Pd с высокой степенью уплотнения [102] нашли, что плотность второй фазы понижается до нуля. Это означало, что рассеивающим объектом были поры, а не границы раздела с пониженной плотностью. Сопоставление данных [101, 102] и собственных результатов привело авторов [96] к выводу о том, что малоугловое рассеяние может дать информацию о границах раздела, за исключением свободных объемов.

Наиболее надежный метод изучения свободных объемов в нанокристаллических компактированных материалах — аннигиляция позитронов [5, 103]. Для изучения особенностей структуры нанокристаллических материалов этот метод впервые был применен авторами [104], которые исследовали вакансии в наночастицах Ni ($d \approx 15$ нм), измеряя время жизни позитронов.

В бездефектных металлах позитроны аннигилируют из свободного состояния с характерным временем жизни $\tau_f \sim 100$ пс. Захват позитронов такими дефектами, как

вакансии, вакансионные скопления (нанопоры) или поры, приводит к увеличению времени жизни позитронов; по времени жизни можно судить о типе дефекта (см. рис. 7). Время жизни позитрона тем больше, чем больше размер дефекта. Методом аннигиляции позитронов было обнаружено существование вакансий и нанопор в нанокристаллических металлах Al , Cu , Mo , Pd , Fe и Ni , в нанокристаллических кремнии Si и оксиде циркония ZrO_2 [5, 103, 105–109].

Результаты этих исследований показывают, что в спектрах времени жизни позитронов обычно можно выделить две сильные и одну слабую составляющие с интенсивностями I_1 , I_2 и $I_3 = 1 - I_1 - I_2$, которым соответствуют времена жизни τ_1 , τ_2 и τ_3 (см. таблицу). В нанокристаллических металлах время жизни τ_1 близко к времени жизни позитронов τ_{1V} в решеточных моновакансиях крупнозернистых металлов, и поэтому τ_1 рассматривается как время жизни позитронов в вакансиях границ раздела. Размер этих вакансий соответствует одному-двум удаленным атомам. Принадлежность этих свободных объемов именно границам раздела, а не кристаллитам доказывается тем, что время жизни τ_1 наблюдается в нанокристаллических металлах даже после их отжига при температуре выше температуры отжига решеточных моновакансий. Время жизни позитронов τ_2 характеризует аннигиляцию позитронов в трехмерных вакансионных агломератах (нанопорах), размер которых примерно соответствует 10 удаленным атомам.

Времена жизни позитронов τ_1 и τ_2 в субмикроструктурных металлах Cu , Pd , Ni (см. табл.) близки к значениям τ_1 и τ_2 для соответствующих нанокристалли-

Таблица. Времена жизни позитронов τ_1 , τ_2 , τ_3 в нанокристаллических материалах, полученных испарением и компактированием (1), распылением и компактированием (2) или интенсивной пластической деформацией (3), и среднее время жизни позитронов $\bar{\tau}$ в нанокристаллических сплавах, полученных кристаллизацией аморфных сплавов (4) [5, 103, 109–111]. Для сравнения даны время жизни позитрона в свободном состоянии τ_f в бездефектном кристалле и времена жизни позитронов в решеточных моновакансиях τ_{1V} и в агломератах из i вакансий τ_{iV} ; d — размер кристаллита.

Материал	Способ получения	d , нм	τ_1 , пс	τ_2 , пс	τ_3 , пс	I_1	I_2	τ_f , пс	τ_{1V} , пс	τ_{iV} , пс [112]
Al	1	40	253 ± 4	412 ± 7	1970 ± 160	0,58	0,41	163 [108]	251 [108]	$422 (i = 13)$
Fe	1	10	161 ± 8	337 ± 6	900 ± 40	0,20	0,75	106 [108]	175 [108]	$334 (i = 10)$
Ni	1, 2	12	174 ± 1	363 ± 2	530 ± 70	0,28	0,72	94 [108]	180 [113]	$376 (i = 13)$
Cu	1	20	175 ± 10	299 ± 40	470 ± 50	0,43	0,44	112 [108]	179 [108]	
Cu	2	14	182 ± 8	311 ± 13	600 ± 200	0,40	0,59			
Pd	1	12	182 ± 5	347 ± 5	1080 ± 170	0,33	0,66	108 [114]	115 [109]	
Pd (измерено в вакууме)	1	20	211	465		0,59	0,41	108 [114]		
Pd (измерено после выдержки на воздухе)	1	20	186	365		0,47	0,53	108 [114]		
Pd (компактирование под давлением 2 ГПа при 373 К)	1	29	161	316		0,40	0,60	108 [114]		
Pd (размол в шаровой мельнице)	1	86	202	359		0,90	0,10	108 [114]		
Pd	3	76	172	398		0,96	0,04	108 [114]		
Mo	2	10	204 ± 9	345 ± 2		0,16	0,84	103 [108]	180 [108]	$321 (i = 9)$
Cu	3	≥ 100	171 ± 2	297 ± 9		0,83	0,17			
Ni	3	200	161 ± 1	330 ± 9		0,88	0,12			
Si	1	10	314 ± 35	422 ± 11	3300 ± 300	0,20	0,79	219 [115]	272 [115]	$272 (i = 8) [116]$
Pd ₃ Fe	2	9	170 ± 8	351 ± 3		0,16	0,84	108(Pd) [114]		
NiZr	2	20	189 ± 2	415 ± 6		0,79	0,21	142 [108]		
ZrO ₂	2	10	199 ± 2	378 ± 1	14500 ± 600	0,31		175 [117]		
Сплав	Способ получения	$\bar{\tau}$, пс (нанокристаллический)				$\bar{\tau}$, пс (аморфный)		$\bar{\tau}$, пс (крупнозернистый)		
Co ₃₃ Zr ₆₇	4	191 ± 1				187 ± 1		148 ± 1		
Fe ₉₀ Zr ₁₀	4	158 ± 1				158 ± 1		145 ± 1		
Fe _{73,5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13,5} B ₉	4	145 ± 1				151 ± 1		$114 (\text{Fe}_3\text{Si})$		

ческих металлов. Однако для СМК металлов вклад второй составляющей I_2 в спектр времени жизни позитронов гораздо меньше, так как размер кристаллитов в СМК металлах больше, чем в нанокристаллических металлах.

Очень большое время жизни позитронов τ_3 соответствует аннигиляции позитронов в порах — больших свободных объемах, размер которых близок к размеру кристаллита.

Отжиг n-Pd при $700 > T > 400$ К приводит к увеличению среднего времени жизни позитронов $\bar{\tau}$ вследствие объединения отдельных свободных объемов и увеличения их размеров; этот процесс структурной релаксации границ раздела сопровождается ростом плотности вещества границ раздела. При более высоких температурах отжига происходит рост кристаллитов, и при $T > 1200$ К средний размер кристаллитов уже превышает длину пробега свободного позитрона, поэтому вклад свободных объемов границ раздела в аннигиляцию позитронов уменьшается и время жизни $\bar{\tau}$ сокращается до величины, соответствующей времени жизни свободных позитронов τ_f в крупнозернистых металлах.

В целом изучение аннигиляции позитронов [5, 103, 105–109] в компактных нанокристаллических металлах и сплавах показало следующее: 1) время жизни позитронов в нанокристаллических металлах больше времени жизни τ_f свободных делокализованных позитронов; 2) доля позитронов, захваченных вакансиями, растет с увеличением давления, используемого для компактирования; это означает, что увеличение давления компактирования приводит к росту площади границ раздела; 3) позитроны захватываются моновакансиями, вакансионными комплексами, а также порами, по размеру близкими к кристаллитам; 4) свободные вакансионные объемы, захватывающие позитроны, принадлежат границам раздела, а не кристаллитам; 5) захват позитронов дислокациями кристаллитов маловероятен, так как пластическая деформация металлов приводит к меньшему изменению времени жизни позитронов, чем получение металлов в нанокристаллическом состоянии путем компактирования.

3.2. Особенности структуры субмикроструктурных металлов

В настоящее время ясно, что модель газоподобной структуры не соответствует реальному строению границ раздела в нанокристаллических материалах. Альтернативой ей является представление о неравновесных границах раздела, обладающих повышенной энергией из-за наличия дислокаций непосредственно в границах раздела и некомпенсированных дисклинаций в тройных стыках. Дальнействующее поле напряжений неравновесных границ раздела характеризуется тензором деформации, компоненты которого внутри зерна пропорциональны $r^{-1/2}$ (r — расстояние до границы зерна). Следовательно, поле напряжений приводит к возникновению упругих искажений кристаллической решетки, величина которых максимальна вблизи границ раздела. Эта модель была предложена [65, 66, 118–121] при изучении СМК материалов, полученных различными методами интенсивной пластической деформации.

Электронная микроскопия показывает, что основная особенность структуры СМК материалов состоит в наличии произвольно разориентированных неравновес-

ных границ зерен. Для неотожженных СМК металлов и сплавов характерно наличие на зернах (вдоль их границ) контуров экстинкции, свидетельствующих о больших упругих напряжениях [64–67, 70–72]. Поскольку плотность дислокаций внутри зерен существенно меньше, чем на границах раздела, то именно неравновесные границы раздела являются основным источником упругих напряжений. После отжига многие зерна полностью очищаются от дислокаций, экстинкционные контуры исчезают, а на границах раздела появляется полосчатый контраст, типичный для равновесного состояния. Последнее указывает, что произошла релаксация этих границ. Еще одно свидетельство наличия упругих напряжений в границах раздела — экспериментально наблюдаемые локальные искажения решетки кристаллитов вблизи их границ [88]. Исследование СМК-Fe с помощью мёссбауэровской спектроскопии [74] показало, что экспериментальный спектр является суперпозицией двух спектров, соответствующих двум различным состояниям атомов железа. Одно из них (состояние атомов Fe в кристаллитах) совпадает с состоянием атомов железа в обычном крупнозернистом α -Fe. Вторая составляющая экспериментального спектра отражает особое состояние атомов железа в границах раздела, хотя кристаллическая структура зерен и их границ была одинакова. Согласно [65, 66] различие параметров сверхтонкой структуры мёссбауэровских спектров СМК-Fe обусловлено более высокой динамической подвижностью атомов границ раздела.

О некотором сходстве микроструктуры нано- и субмикроструктурных материалов и, в частности, о наличии в них свободных объемов одинакового типа свидетельствуют результаты, полученные методом аннигиляции позитронов [111] (см. табл.).

Модель границ зерна [118–124], учитывающая наличие дислокаций и дисклинаций, позволяет количественно оценить величину создаваемых напряжений и избыточной энергии границ раздела, а также изменение объема кристалла, обусловленное избыточной упругой энергией. Согласно [119] среднеквадратическое напряжение $\varepsilon_{\text{disl}}$, возникающее в границе раздела, представляющей собой неупорядоченную сетку дислокаций, и отнесенное к единице площади границы раздела, равно

$$\varepsilon_{\text{disl}} \approx 0,23b \left(\frac{\rho}{d} \lg \frac{R}{2b} \right)^{1/2} \approx 0,13b \left(\rho_V \lg \frac{R}{2b} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Обусловленная наружными дислокациями избыточная энергия $\gamma_{\text{ex, disl}}$, приходящаяся на единицу площади границы раздела, равна

$$\gamma_{\text{ex, disl}} = Gb^2 \rho \frac{\lg(R/2b)}{4\pi(1-\nu)}. \quad (4)$$

В выражениях (3), (4) b — вектор Бюргерса дислокаций; d — размер зерна в нанокристалле; ρ и $\rho_V \approx 3\rho/d$ — линейная и объемная плотности дислокаций; R — размер зерна в обычном поликристалле; G — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона.

Большие внутренние напряжения приводят к изменению объема СМК материала

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 0,13b^2 \rho_V \lg \frac{R}{2b}. \quad (5)$$

Аналогичные уравнения для системы дисклинаций, образующейся на стыке нескольких зерен, получены в двумерной модели поликристалла с квадратными зернами [122]:

$$\varepsilon_{\text{discl}} \approx 0,1 \langle \Omega^2 \rangle^{1/2}, \quad (6)$$

$$\gamma_{\text{ex, discl}} = G \langle \Omega^2 \rangle \frac{d \lg 2}{16\pi(1-\nu)}, \quad (7)$$

где $\langle \Omega^2 \rangle$ — среднеквадратическая мощность дисклинаций.

Согласно [125] дисклинации имеют мощность $1-2^\circ$, откуда $\langle \Omega^2 \rangle^{1/2} \approx 0,03$. Объемная плотность дислокаций ρ_V в СМК материалах составляет $3 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [119]. С учетом этого численные оценки дают следующие величины: для СМК-Al с размером зерен 100 нм $\gamma_{\text{ex, disl}} \approx 0,3 \text{ Дж м}^{-2}$ и $\gamma_{\text{ex, discl}} \approx 0,06 \text{ Дж м}^{-2}$. Увеличение объема, обусловленное наличием дислокаций, составило $\Delta V/V \approx 4 \times 10^{-4}$. Поскольку изменение объема пропорционально упругой энергии и $\gamma_{\text{ex, discl}}$ в 5 раз меньше $\gamma_{\text{ex, disl}}$, увеличение объема, обусловленное наличием дисклинаций, будет $\sim 0,8 \times 10^{-4}$. Полное увеличение объема СМК-Al составляет $\Delta V/V \approx 4,8 \times 10^{-4}$. Это вдвое меньше экспериментальной величины $\Delta V/V \approx 9 \times 10^{-4}$ [126]. По-видимому, дополнительное увеличение объема связано с образованием вакансий в процессе деформации.

Для СМК-Cu с размером зерен $d = 200 \text{ нм}$ при $\rho_V \approx 3 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и $\langle \Omega^2 \rangle^{1/2} \approx 0,03$ оценка с помощью уравнений (3)–(7) дает $\varepsilon_{\text{disl}} \approx 7,5 \times 10^{-3}$, $\varepsilon_{\text{discl}} \approx 3 \times 10^{-3}$, полное внутреннее упругое напряжение $\varepsilon = (\varepsilon_{\text{disl}}^2 + \varepsilon_{\text{discl}}^2)^{1/2} \approx 8 \times 10^{-3}$, $\gamma_{\text{ex, disl}} \approx 0,41 \text{ Дж м}^{-2}$, $\gamma_{\text{ex, discl}} \approx 0,09 \text{ Дж м}^{-2}$ и $\gamma_{\text{ex}} = \gamma_{\text{ex, disl}} + \gamma_{\text{ex, discl}} \approx 0,5 \text{ Дж м}^{-2}$. Найденное значение ε неплохо согласуется с результатами определения внутренних напряжений в СМК-Cu методом рентгеновской дифракции [120].

Модель [121–123] предусматривает важную роль дисклинаций, образующихся в тройных стыках зерен. Особый интерес представляют расщепляющиеся дисклинации [123, 124]. Расщепление дисклинаций в тройных стыках уменьшает упругую энергию системы. Такое расщепление на дисклинации меньшей мощности может быть объемным (рис. 8б); в этом случае происходит локальная аморфизация области тройного стыка. Другой вариант — расщепление дисклинации на три ряда

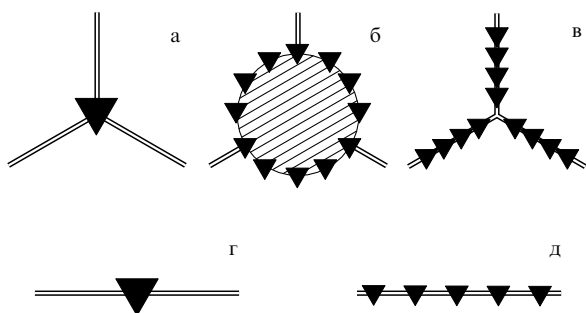


Рис. 8. Дисклинация в тройном стыке (а) и ее расщепление на ансамбль дисклинаций меньшей мощности с образованием в тройном стыке области локальной аморфизации (б) и на три ряда дисклинаций меньшей мощности, расположенных вдоль границ кристаллитов (в). Дисклинация на границе раздела кристаллитов (г) и ее линейное расщепление (д) [123].

менее мощных дисклинаций, расположенных по границам соседних зерен (рис. 8в). Возможно также линейное расщепление дисклинации на ряд дисклинаций меньшей мощности, расположенных вдоль границы зерна (рис. 8д).

Согласно [123, 124] понижение упругой энергии исходной зернограницной дисклинации тем больше, чем больше число образующихся новых дисклинаций. В случае линейного расщепления наибольшее понижение упругой энергии достигается при образовании двух дисклинаций, расположенных на максимальном допустимом расстоянии друг от друга, т.е. на расстоянии, равном длине границы зерна. Расщепление дисклинаций в границах раздела нанокристаллических материалов — эффективный канал релаксации упругой энергии, оно сопровождается изменением структуры границ раздела (появлением дефектов упаковки), уменьшает вероятность зарождения микротрещин вблизи границы раздела и стимулирует зернограницную диффузию.

В целом, из результатов экспериментального и теоретического изучения границ раздела следует, что наличие дальнедействующего поля упругих напряжений является (наряду с малым размером зерен и большой протяженностью границ раздела) основной особенностью нанокристаллических материалов.

Представления о микроструктуре нанокристаллических материалов во многом базируются на результатах рентгеновского изучения параметров решетки, внутренних напряжений, атомных смещений. По сравнению с крупнозернистыми материалами рентгенограммы нанокристаллических материалов отличаются большей шириной дифракционных отражений, некоторым изменением их формы, а также смещением их положения. Уширение дифракционных отражений обусловлено малым размером зерен и микродеформациями (дефектами упаковки) кристаллической решетки, форма и интенсивность отражений зависят от величины атомных смещений, смещение отражений свидетельствует об изменении параметров решетки. Важные сведения об особенностях структуры дает фон, являющийся результатом теплового диффузного рассеяния, отсутствия порядка в расположении атомов при аморфизации вещества и диффузного рассеяния твердым раствором. Тепловое диффузное рассеяние вызывает монотонный рост интенсивности фона с ростом угла отражения θ , а отсутствие порядка в расположении атомов — монотонное убывание фона. Наличие ближнего порядка типа упорядочения или расслоения приводит к периодическим изменениям интенсивности фона [127].

Судя по экспериментальным данным, уменьшение размера зерен нанокристаллических материалов может приводить как к уменьшению [128–131], так и к увеличению [131–133] параметров решетки. Более вероятно уменьшение параметра решетки, которое может наблюдаться при размере кристаллитов менее 10 нм. Отмеченное в некоторых работах увеличение параметра решетки, скорее всего, является следствием адсорбции и растворения примесей поверхностью кристаллитов, как и в случае изолированных наночастиц, например, для малых частиц MgO с чистой поверхностью наблюдается уменьшение периода решетки, тогда как адсорбция воды приводит к росту периода [21, 134].

Уширение дифракционных отражений наблюдается на всех нанокристаллических материалах. Уширение β_s ,

связанное с малым размером d кристаллитов, описывается формулой

$$\beta_s(2\theta) = \frac{k\lambda}{d\cos\theta}, \quad (8)$$

где $k \approx 1$ — форм-фактор кристаллита. Деформационное уширение β_d , обусловленное дефектами упаковки, рассчитывается по формуле

$$\beta_d(2\theta) = 2A\langle\epsilon^2\rangle^{1/2} \tan\theta, \quad (9)$$

где A — постоянная, примерно равная единице при равномерном распределении дислокаций в кристаллите; в (8) и (9) уширение β выражается в радианах.

Благодаря различной зависимости размерного и деформационного уширения от порядка отражения можно разделить эти вклады, используя пары дифракционных отражений (hkl), отличающиеся только порядком отражения, и формулу

$$\beta \approx 0,5[\beta_s + (\beta_s^2 + \beta_d^2)^{1/2}], \quad (10)$$

где β — полное уширение дифракционного отражения; при разделении полагают, что β_s не зависит от индекса l . Разделение размерного и деформационного уширения показывает, что среднеквадратическая деформация в нанокристаллических Al, Ru, Pd, Cu, AlRu [93, 129, 135, 136] составляет 1–3 % и заметно выше аналогичной величины в крупнозернистых металлах.

Более подробный анализ результатов рентгеновских дифракционных исследований нанокристаллических материалов можно найти в [137].

Представляет интерес моделирование рентгеновской дифракционной картины нанокристаллических материалов [138–141] с учетом размера зерна, искажений кристаллической решетки, толщины и структуры границ раздела. Моделирование было выполнено с применением кинематической теории рассеяния рентгеновского излучения. Рассматривался поликристалл, содержащий 361 кубический кристаллит; длина ребра кристаллита была равна Na (a — период элементарной ячейки). Размеры кристаллита варьировались изменением числа N . При расчете атомных смещений предполагалось, что все атомы внешнего слоя кристаллитов смещены из позиций идеальной решетки случайным образом и величина смещений меняется от 0 до $0,5b$ ($b = a/\sqrt{2}$ — вектор Бюргерса).

Расчеты [138, 139] показали, что атомные смещения на поверхности кристаллитов приводят только к снижению интенсивности дифракционных отражений, но не влияют на их форму, ширину и положение. Уменьшение размера кристаллитов вызывает заметное уширение дифракционных отражений. Влияние дальнедействующего поля упругих напряжений на параметры дифракционного отражения моделировалось изменением линейной плотности дислокаций ρ границ раздела. Увеличение плотности дислокаций от 0 до $0,1$ и $1,0 \text{ нм}^{-1}$ привело к уширению отражения и его смещению в область больших углов θ . При $\rho = 0,1 \text{ нм}^{-1}$ преобладает размерный эффект уширения, когда размер кристаллитов меньше 30 периодов элементарной ячейки ($d < 30a$). В случае более крупных кристаллитов основной вклад в уширение дифракционных отражений дают упругие искажения решетки кри-

сталлита, обусловленные дислокациями границ раздела. Из этого следует, что влияние упругих напряжений границ раздела на микроструктуру наноматериалов понижается при уменьшении размера кристаллитов.

4. Влияние размера зерен и границ раздела на свойства компактных наноматериалов

Для теоретического осмысления экспериментальных результатов, полученных на компактных нанокристаллических материалах, большое значение имеет разделение поверхностных (связанных с границами раздела) и объемных (связанных с размером частиц) эффектов. Эта задача очень далека от полного решения, так как в настоящее время изучение компактных наноматериалов, начавшееся около десяти лет назад, все еще находится на этапе интенсивного накопления экспериментальных результатов. По этой причине уровень теоретического понимания и объяснения строения и свойств компактных нанокристаллических материалов заметно ниже по сравнению с изолированными наночастицами.

4.1. Аномалии механического поведения

Среди необычных свойств нанокристаллических материалов в первую очередь нужно отметить высокую твердость. Твердость характеризует сопротивление материала упругой и пластической деформации при вдавливании и в значительной мере определяется пределом текучести. Размер зерен оказывает заметное влияние на предел текучести σ_y ; этот эффект хорошо изучен на металлах, сплавах и керамике с размером зерен $d > 1$ мкм. Согласно закону Холла–Петча [142, 143]

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (11)$$

где σ_0 — внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокаций; k_y — постоянная. При температуре $T/T_m < 0,4–0,5$ (T_m — температура плавления) твердость H_V (микротвердость по Виккерсу) связана с пределом текучести σ_y эмпирическим соотношением $H_V/\sigma_y \approx 3$ [144]. Отсюда следует размерная зависимость твердости

$$H_V \approx H_0 + kd^{-1/2}, \quad (12)$$

где H_0 и k — постоянные.

Если деформация осуществляется диффузионным скольжением, то согласно [145] при небольшой температуре T/T_m скорость деформации $\dot{\epsilon}$ равна

$$\dot{\epsilon} = \frac{B\sigma\Omega\delta D}{k_B T d^3}, \quad (13)$$

где B — коэффициент пропорциональности; σ — приложенное напряжение; Ω — атомный объем; δ — толщина границы зерна; D — коэффициент зернограницной диффузии.

Из уравнений (11)–(13) следует, что уменьшение размера зерен должно приводить к заметному изменению механических свойств. В частности, уравнения (11), (12) предсказывают упрочнение материала при уменьшении d . Вместе с тем из (13) следует, что при нанометровом размере зерен диффузионное скольжение приобретает важную роль даже при комнатной температуре, заметно

увеличивая скорость деформации. Таким образом, влияние размера зерен на прочностные свойства нанокристаллического материала неоднозначно и зависит от соотношения между изменениями предела текучести и скорости деформации. Кроме этого нужно учитывать возможное увеличение коэффициента зернограничной диффузии D при уменьшении размера зерен.

При 300 К микротвердость нанокристаллических материалов в 2–7 раз выше, чем H_V крупнозернистых материалов.

Опубликованные данные по размерной зависимости микротвердости нанокристаллических материалов достаточно противоречивы. Впервые влияние размера зерен на микротвердость нанокристаллических металлов (Cu и Pd) было исследовано в [146]. Размер зерен Cu и Pd изменяли с помощью отжига. Было установлено, что уменьшение зерен крупнозернистой меди от 25×10^3 до 5×10^3 нм сопровождается ростом микротвердости. Микротвердость нанокристаллической меди n-Cu ($d \approx 16$ нм) была в $\sim 2,5$ раза больше, чем меди с размером зерна 5×10^3 нм, однако при уменьшении зерен n-Cu от 16 до 8 нм H_V понижалась на $\sim 25\%$. Понижение H_V наблюдалось и при уменьшении зерен n-Pd от 13 до 7 нм. Снижение микротвердости n-Cu и n-Pd было объяснено [146] существенно более высокой (по сравнению с крупнозернистыми металлами) скоростью деформации $\dot{\epsilon}$.

Снижение H_V нанокристаллических сплавов Ni-P, TiAlNb, TiAl, NbAl₃ при уменьшении размера зерен от 60–100 до 6–10 нм обнаружено в [147–150]. Этот эффект, по мнению авторов, вызван ростом вклада диффузионной подвижности в процесс деформации при уменьшении d .

Рост H_V при уменьшении зерен n-Cu, n-Fe, n-Ni наблюдали в [146, 151–153].

Интересный факт был отмечен в [154]: рост или снижение H_V зависит от того, каким методом изменяли размер зерна. Рост H_V при уменьшении d наблюдается, когда измерения проводят на разных образцах, отличающихся размером зерен. Повышение твердости H_V при увеличении d до некоторого значения, а затем снижение H_V наблюдаются, как правило, при измерении H_V на одном и том же образце, размер зерна в котором растет в процессе отжига. Например, первоначальный отжиг при 569 К компактированного n-Pd в течение 60–90 мин приводит к росту зерен и увеличению твердости на 7–11%; более продолжительный отжиг, приводящий к дальнейшему росту зерен, сопровождался понижением твердости. Микротвердость компактированной n-Cu увеличивалась на 4–5% в течение первых 20–30 мин отжига при 423 К, а затем понижалась (рис. 9) [154].

Результаты измерений твердости нанокристаллических металлов Ag, Cu, Pd, Se, Fe, Ni на образцах с разным размером зерна были обобщены в [155]: уменьшение d до 4–6 нм сопровождается ростом твердости. Твердость интерметаллидов и сплавов, в которых размер зерна изменяли отжигом, зависит от d более сложным образом: сначала увеличение d приводит к росту H_V , а затем — к уменьшению [155].

Согласно [155, 156] противоречивость экспериментальных данных по размерной зависимости твердости наноматериалов может быть следствием разной структуры границ раздела. В связи с этим представляют интерес результаты изучения микротвердости СМК

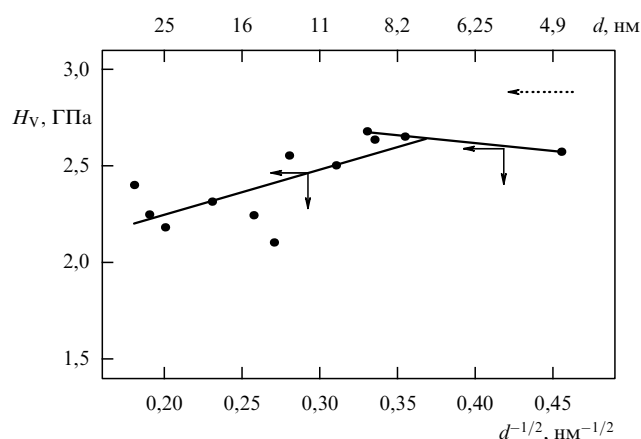


Рис. 9. Зависимость микротвердости H_V компактной нанокристаллической меди n-Cu от $d^{-1/2}$ (d — размер зерна) [154]: рост зерен n-Cu достигался увеличением времени отжига при 423 К (пунктирная стрелка указывает направление увеличения продолжительности отжига).

сплавов Al_{98,5}Mg_{1,5} [66, 157]. Они показали, что даже при неизменном размере зерна $d \approx 150$ нм уменьшение степени неравновесности границ раздела, достигаемое с помощью отжига, заметно влияет на величину микротвердости. По данным электронной микроскопии последовательный отжиг СМК сплава Al_{98,5}Mg_{1,5} ($d \approx 150$ нм) при 400 К приводит к релаксации границ зерен и их постепенному переходу в равновесное состояние, хотя размер зерен не менялся. Релаксация границ зерен вследствие отжига сопровождалась снижением микротвердости от 1,7 до 1,4 ГПа.

Измерения H_V наноматериалов при 300 К после отжига при некоторой температуре T используются для определения температур релаксации. Влияние температуры отжига на H_V и структуру СМК-Cu со средним размером зерен 200–300 нм и 130–160 нм изучалось в [67, 68]. Микротвердость исходной и СМК-Cu была 1,2 и 1,4 ГПа соответственно. Отжиг при $T < 400$ К не привел к заметному изменению структуры и микротвердости H_V . Скачкообразное падение микротвердости СМК-Cu в 2–3 раза произошло после отжига при 425–450 К и было связано с ростом зерен, снятием внутренних напряжений и снижением плотности дислокаций, т.е. с необратимым переходом из субмикрокристаллического в крупнозернистое состояние.

Микротвердость СМК-Pd со средним размером зерен 150 нм, полученного методом кручения под квазигидростатическим давлением, равна 2,1 ГПа [70–72]. Отжиг привел к снижению микротвердости СМК-Pd, причем ее резкое падение началось после отжига при 475 К (рис. 10). Скачкообразное уменьшение H_V почти в 3 раза после отжига при 475–600 К связано, как показало электронно-микроскопическое исследование, с ростом зерен и частичным отжигом дислокаций.

Отжиг образцов n-Ag ($d \approx 10$ нм), полученных компактированием нанокластеров, сопровождался постепенным снижением микротвердости от 1,5 до 0,3–0,5 ГПа; скачкообразного падения H_V не наблюдалось [98]. Снижение H_V и рост зерен начинались после отжига при 370 К. В отличие от n-Ag, отжиг образцов нанокристаллического оксида n-MgO ($d \approx 10$ нм) вплоть до температуры 870 К не сопровождался изменением

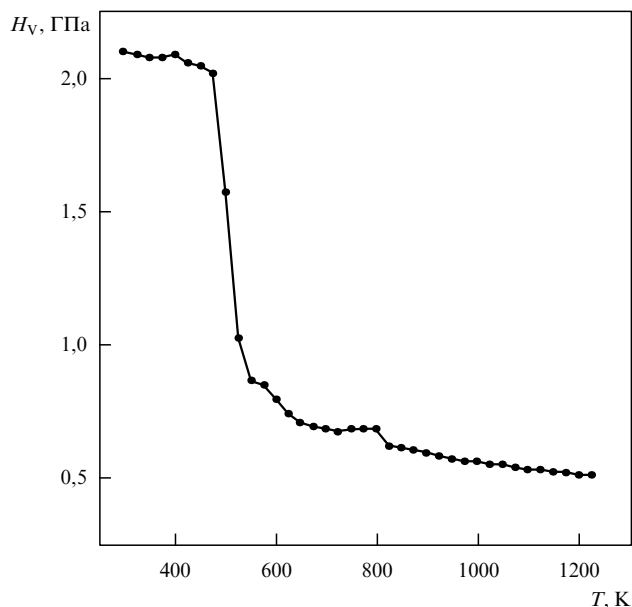


Рис. 10. Зависимость микротвердости СМК-Pd, измеренной при 300 К, от температуры отжига T [71]. \

микротвердости, составлявшей $2,5 \pm 0,2$ ГПа при 870 К [158]. Разное поведение микротвердости нанокристаллических металла (nc-Ag) и керамики (nc-MgO) в результате отжига (рис. 11) указывает на более высокую структурную устойчивость нанокристаллической керамики и сохранение в ней неизменного размера зерен вплоть до температур 800–900 К. Интересно, что отжиг nc-MgO при $870 < T \leq 1070$ К привел к увеличению микротвердости на $\sim 30\%$.

Согласно [159] микротвердость nc-Cu и nc-Fe, полученных горячим прессованием нанопорошков при температуре 723–773 К под давлением 0,64 ГПа, в 4 раза выше по сравнению с H_V крупнозернистых Cu и Fe. Микротвердость нанокompозита $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($d = 25\text{--}45$ нм), полученного интенсивным размолом порошков Cu и Fe с последующим горячим прессованием, во всем интервале составов на 40–50% выше, чем ожидаемая адди-

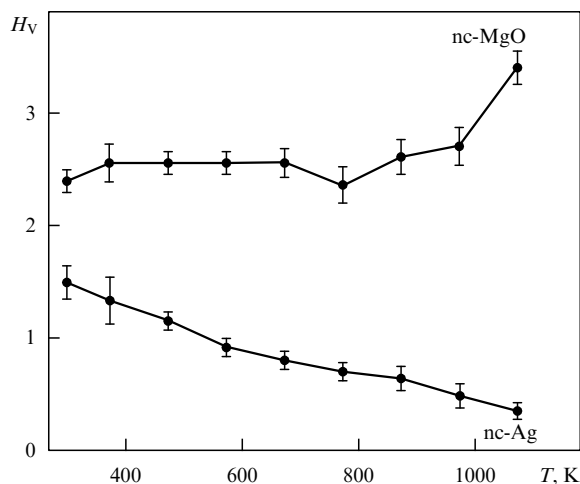


Рис. 11. Изменение микротвердости H_V компактных нанокристаллических серебра (nc-Ag) и оксида магния (nc-MgO) в результате отжига [98].

тивная H_V механической смеси. Такое же повышение H_V наблюдали в нанокompозитах Cu-W и Cu-Nb [160, 161]. Согласно [159] рост H_V в нанокompозите Cu-Fe обусловлен формированием границ раздела с повышенной плотностью дислокаций, так как Cu и Fe имеют разные (ГЦК и ОЦК) структуры.

Измерение скоростей продольных и поперечных ультразвуковых колебаний в СМК-Cu в зависимости от температуры отжига позволило оценить величину модуля упругости E и модуля сдвига G [162]. Размер зерен СМК-Cu до отжига составлял 200–400 нм. Отжиг проводили в интервале температур 373–623 К с шагом 25–50 К и выдержкой в течение 1 ч при каждой температуре. Значения E и G исходной СМК-Cu были на 10–15 % меньше по сравнению с крупнозернистой медью. Ранее пониженная на $\sim 30\%$ величина упругих модулей была обнаружена в нанокристаллическом nc-Pd [136, 163]. При температуре отжига 423–456 К наблюдалось скачкообразное увеличение E и G (рис. 12). Наблюдаемые изменения упругих модулей авторы [162] объяснили изменением структурного состояния границ зерен: в образцах СМК-Cu с размером зерен ~ 200 нм границы зерен были неравновесными и обладали избыточной энергией. Отжиг при $T \geq 423$ К привел к релаксации границ зерен.

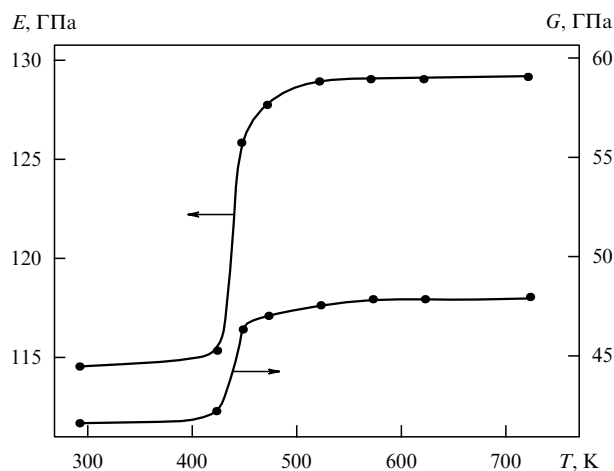


Рис. 12. Влияние температуры отжига T на модуль упругости E и модуль сдвига G субмикроструктурной меди, измеренные при 300 К [162].

Влияние температуры на модуль упругости E субмикроструктурной меди, полученной компактированием наночастиц ($d \approx 80$ нм) и методом равноканального углового прессования ($d \approx 200$ нм), изучено в [164]. Медь, компактированная из нанопорошка под давлением 1 ГПа, имела пористость $\sim 11\%$. Модуль упругости E компактированной меди увеличивался после отжига при $T \leq 470\text{--}520$ К и резко падал после отжига при 670 К вследствие роста зерен и одновременного увеличения пористости компактированной меди. Модуль упругости пластически деформированной меди при увеличении температуры отжига быстро возрастает при 370–500 К и 720–870 К. Скачок E после отжига при 370 К авторы [164] объяснили закреплением зернограничных дислокаций точечными дефектами и снижением дислокационной подвижности вследствие изменения

структуры границ раздела, а второй скачок — исчезновением зернограницной фазы в результате роста зерен.

В целом, результаты [162–164] указывают на то, что необычные упругие свойства СМК металлов обусловлены не только малым размером зерен, но и состоянием границ раздела.

Уменьшение размера зерен является известным способом повышения прочностных свойств материалов. Изучение зависимостей напряжение–деформация на компактированных образцах нанокристаллических Pd ($d = 5–15$ нм) и Cu ($d = 25–50$ нм) [136] показало, что предел текучести σ_y нанокристаллических металлов в 2–3 раза выше, чем крупнозернистых металлов. Заметный рост σ_y СМК сплавов магния по сравнению с аналогичными крупнозернистыми сплавами обнаружили авторы [64]. Прочность на растяжение нанокристаллических металлов в 1,5–8 раз выше, чем крупнозернистых металлов [136, 155]. Согласно [136] основной причиной повышения прочности нанокристаллических металлов могут быть обусловленные малым размером зерен затруднения в образовании и движении дислокаций или же большие остаточные напряжения. Изменение прочностных свойств материалов при переходе в нанокристаллическое состояние требует углубленного изучения.

Важной проблемой является демпфирование колебаний металлических материалов. Повышение демпфирующих свойств снижает вредное воздействие циклических нагрузок, вызывающих большинство аварий и поломок; уменьшает шумы, связанные с вибрацией механизмов; благодаря гашению вибрации способствует повышению точности измерительных приборов. Исследования [165–169] амплитудной зависимости внутреннего трения в СМК-Cu показали, что чем меньше размер кристаллитов и чем более неравновесны границы зерен, тем выше фон внутреннего трения и демпфирующие свойства материала. Так, в СМК-Cu со средним размером зерен ~ 200 нм, отожженной при 423 К, уровень фона в 3–5 раз выше, чем у крупнозернистых образцов, и в 2–3 раза выше, чем у серого чугуна (величина фона серого чугуна является условной границей высокого демпфирования). Температура начала интенсивного роста внутреннего трения в СМК-Cu понижается примерно на 100 К по сравнению с крупнозернистой медью; кроме этого, при 475 К появляется отчетливо выраженный максимум внутреннего трения. Это почти в 3 раза повышает внутреннее трение СМК-Cu в интервале температур от 240 до 475 К по сравнению с крупнозернистым образцом.

Эти особенности связаны с отмеченным в [65, 66] различием модулей упругости зерен и межзеренных границ. Различие модулей позволяет рассматривать СМК материал как неоднородный для распространения упругих колебаний. Вследствие этого в СМК материале происходят существенное рассеяние упругих колебаний и рост демпфирующих свойств. Заметим, что нанокристаллические и субмикрорекристаллические материалы сочетают повышенные прочностные [64, 136, 155] и демпфирующие [65, 66, 165–169] свойства; в обычных материалах при повышении демпфирующих свойств прочностные свойства снижаются.

Обнаруженный на СМК-Cu эффект одновременного повышения демпфирующих и прочностных свойств был подтвержден при исследовании нержавеющей стали [170, 171]. Оказалось, что в результате формирования в стали

субмикрорекристаллической структуры фон внутреннего трения и предел текучести выросли в 4 раза.

Следует также упомянуть о сверхпластичности керамических наноматериалов. Долгое время сверхпластичность была мечтой материаловедов, разрабатывающих процессы деформирования и формования керамики. Сверхпластичность характеризуется исключительно большим относительным удлинением материала при растяжении. Впервые это явление было продемонстрировано в 1934 г. на примере удлинения сплава Sn-B более чем в 20 раз [172]. Сверхпластичность керамики впервые была обнаружена в 1985 г. на поликристаллическом тетрагональном оксиде ZrO_2 , стабилизированном оксидом иттрия Y_2O_3 [173]. Позднее сверхпластичность наблюдали на двухфазной композиционной керамике Si_3N_4/SiC [174], на других керамических материалах.

Сверхпластичность керамических материалов очень важна для получения изделий из них путем формования, твердофазного спекания, горячего прессования при достаточно низких температурах. Благодаря сверхпластичности достигается высокая точность размеров керамических изделий очень сложной формы, имеющих внутренние полости и поверхности с меняющейся кривизной.

Согласно [175] сверхпластичность керамики в наибольшей степени проявляется при размере зерен менее 1 мкм, причем размер зерен должен сохраняться неизменным при повышении температуры как можно дольше. Например, в нанокристаллическом компактированном оксиде магния nc-MgO размер зерен остается почти неизменным при отжиге вплоть до температуры 800–900 К [158]. В оксиде циркония ZrO_2 рост зерен при подъеме температуры подавляется небольшими добавками Y_2O_3 . В двухфазной керамике на основе нитрида и карбида кремния рост зерен матричной фазы подавляется благодаря дисперсионному выделению зерен второй фазы. Факторами, повышающими пластичность керамики, являются также высокоугловая разориентировка границ зерен и наличие небольшого количества межзеренной аморфной фазы [176]. В нанокристаллическом состоянии некоторые керамические материалы (например, TiO_2 [177]) становятся пластически деформируемыми уже при комнатной температуре.

4.2. Теплофизические и электрические свойства

В отличие от наночастиц, для которых подробно изучены поверхностные и размерные эффекты, наблюдаемые в фононном спектре и на теплоемкости, аналогичные исследования компактных нанокристаллических материалов ограничены несколькими работами.

Теплоемкость C_p образцов nc-Pd ($d = 6$ нм) и nc-Cu ($d = 8$ нм), полученных компактированием нанокластеров, была измерена в области температур 150–300 К [178]. Относительная плотность образцов nc-Pd составляла 80 %, а nc-Cu — 90 % плотности беспористого поликристаллического металла. Измерения обнаружили, что C_p образцов nc-Pd и nc-Cu на 29–53 % и 9–11 % выше, чем теплоемкость обычных поликристаллических Pd и Cu соответственно (рис. 13). При нагреве nc-Pd при $T = 350$ К наблюдался экзотермический тепловой эффект и размер зерен оставался неизменным или возрастал до 10 нм; теплоемкость nc-Pd, нагретого до 350 К, была больше теплоемкости крупнозернистого палладия только на 5 %. Авторы [178] предположили,

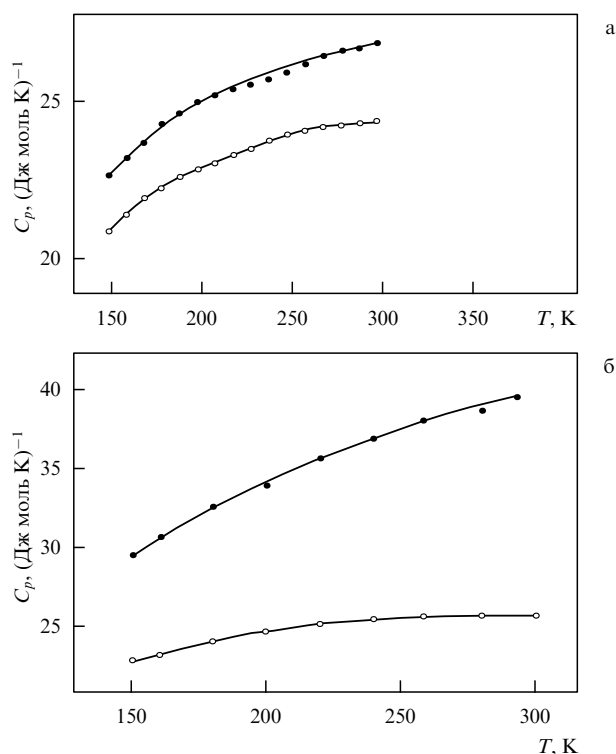


Рис. 13. Эффект наноструктурного состояния на температурных зависимостях теплоемкости $C_p(T)$ меди (а) и палладия (б): ● — теплоемкость компактированных нанокристаллических меди и палладия; ○ — теплоемкость обычных поликристаллических крупнозернистых меди и палладия [178].

что наблюдаемая повышенная теплоемкость обусловлена более "рыхлой" структурой границ раздела. Такое объяснение выглядит маловероятным, так как в настоящее время установлено, что структура границ раздела в компактированных наноматериалах очень незначительно отличается от структуры кристаллитов. Более вероятно, что избыточная теплоемкость, как и в нанопорошках, обусловлена большой площадью границ раздела и соответствующим ей вкладом в теплоемкость. Экспериментальным подтверждением этого может быть измерение теплоемкости нанопорошка и образца, компактированного из этого же порошка; при одинаковом размере зерен теплоемкости нанокристаллического порошка и компактированного наноматериала, скорее всего (с учетом ошибок измерений), будут близки. Кроме того, вклад в избыточную теплоемкость может дать примесный водород; в особенности это относится к палладию, способному очень легко поглощать и растворять водород.

Действительно, при изучении теплоемкости пс-Pt авторы [179] пришли к выводу, что при температуре ~ 300 К большая часть избыточной теплоемкости компактированных наноматериалов является следствием возбуждения примесных атомов водорода. Примесный водород часто присутствует в наноматериалах, полученных конденсацией нанокластеров в инертном газе и их последующим компактированием. Например, повышенная растворимость водорода в границах зерен пс-Pd отмечена в [90, 180]; согласно [181] водород преимущественно растворяется не в границах раздела, а непосредственно в зернах пс-Pd.

Низкотемпературная теплоемкость компактированной нанокристаллической меди с размером зерен 6,0 и 8,5 нм в области температур 0,06–10,0 К оказалась в 5–10 раз больше теплоемкости крупнозернистой меди [182]. Наибольшее увеличение теплоемкости наблюдалось на образце пс-Cu с меньшим размером зерен. Увеличение теплоемкости пс-Cu при $T > 1$ К может быть обусловлено тем, что слабосвязанные атомы на поверхности зерен ведут себя как линейные осцилляторы Эйнштейна и в фоновом спектре появляются поверхностные колебательные моды. Согласно оценке [182] такими осцилляторами, в зависимости от размера частиц, являются каждый 6 — 10-й атом поверхности.

В работе [183] методом неупругого рассеяния нейтронов при 100–300 К была изучена плотность фоновых состояний $g(\omega)$ в нанопорошке п-Ni, в компактированном нанокристаллическом образце пс-Ni с относительной плотностью 80 % и в крупнозернистом никеле ($\omega = 2\pi\nu$ — циклическая частота). Размер зерен в п-Ni и пс-Ni составлял ~ 10 нм. Наиболее заметным размерным эффектом является увеличение плотности фоновых состояний $g(\omega)$ образцов п-Ni и пс-Ni по сравнению с крупнозернистым никелем в области энергий ниже 14 МэВ (рис. 14). Согласно [183] изменение фоновых состояний пс-Ni обусловлено малой плотностью вещества на границах зерен, которым принадлежит ~ 20 % атомов. Расчет на основе данных по плотности фоновых состояний показал, что теплоемкость пс-Ni при $T \leq 22$ К в 1,5–2 раза больше теплоемкости крупнозернистого никеля. В [183] также отмечено, что избыточная теплоемкость компактных наноматериалов в области комнатной температуры, скорее всего, обусловлена примесью атомов водорода, колебания которых возбуждаются при $T \geq 300$ К.

Измерения температурной зависимости теплоемкости компактированных образцов пс-Ni со средним размером зерен ~ 70 нм [77] показали, что пс-Ni при $T \leq 600$ К имеет более высокую теплоемкость, чем крупнозернистый никель. По мнению авторов [65, 77], повышенная теплоемкость пс-Ni обусловлена вкладом зернограницной фазы, которая имеет пониженную температуру Дебая и повышенную (на 10–25 %) теплоемкость по сравнению с крупнозернистым материалом.

Для объяснения аномалии низкотемпературной теплоемкости в [184] предложена модель компактного нанокристаллического материала, в котором все зерна имеют форму ромбоэдра и одинаковые размеры. Модельная ячейка включала восемь таких зерен (рис. 15). При моделировании размер зерна d , определяемый как диаметр сферической частицы с таким же числом атомов, принимали равным 1,1, 2,0 и 2,8 нм. Межатомные взаимодействия описывали потенциалом Ленарда–Джонса. Расчет плотности колебательных состояний $g(\nu)$ показал, что по сравнению с идеальным ГЦК монокристаллом из 500 атомов $g(\nu)$ модельного нанокристалла ($d = 1,1$ нм) размыта в низко- и высокочастотную области (рис. 16). Большинство дополнительных низко- и высокочастотных колебательных мод локализовано на границах зерен. Согласно проведенным расчетам нанокристалл имеет более высокую теплоемкость, чем идеальный ГЦК кристалл; разность их теплоемкостей ΔC тем больше, чем меньше размер зерна (рис. 17). Аномальная избыточная теплоемкость наноматериала обусловлена, в основном, низкочастотными колебатель-

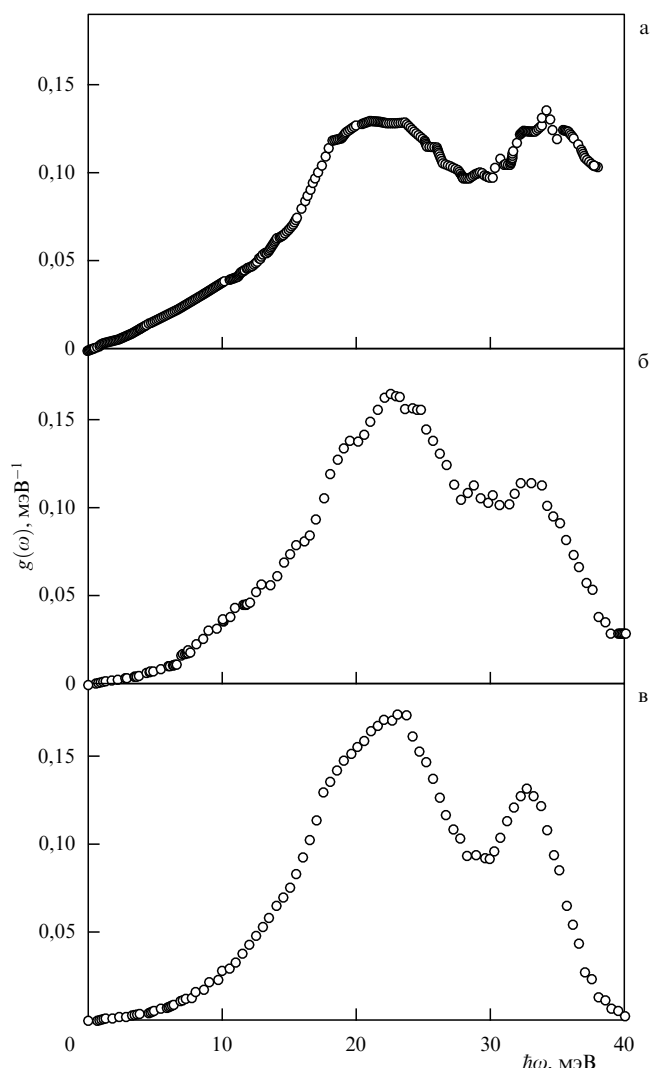


Рис. 14. Фононная плотность состояний нанокристаллического Ni в компактированном (а) и порошкообразном (б) виде и крупнозернистого поликристаллического никеля (в) [183].

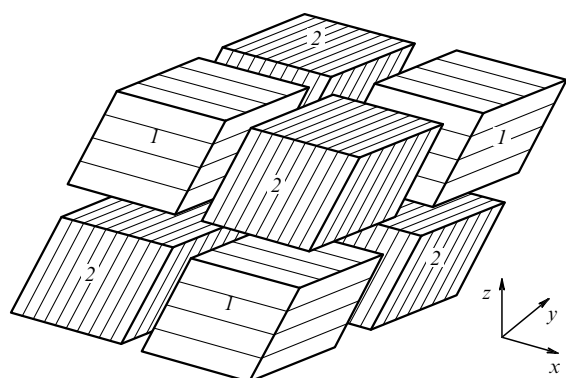


Рис. 15. Трехмерная модель ячейки нанокристалла, включающая восемь одинаковых по размеру ромбоэдрических зерен типов 1 и 2; все грани зерен одного и того же типа кристаллографически эквивалентны [184].

ными модами, связанными с границами зерен. Вклад высокочастотных колебаний в аномальное увеличение теплоемкости нанокристалла незначителен.

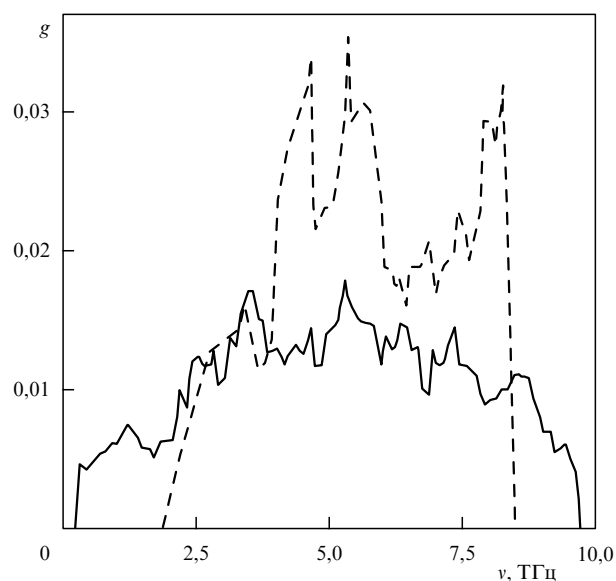


Рис. 16. Плотность колебательных состояний $g(v)$ для идеального модельного компактного нанокристалла с зернами размером $d = 1,1$ нм (сплошная линия) и для бездефектного ГЦК монокристалла из 500 атомов (штриховая линия) [184].

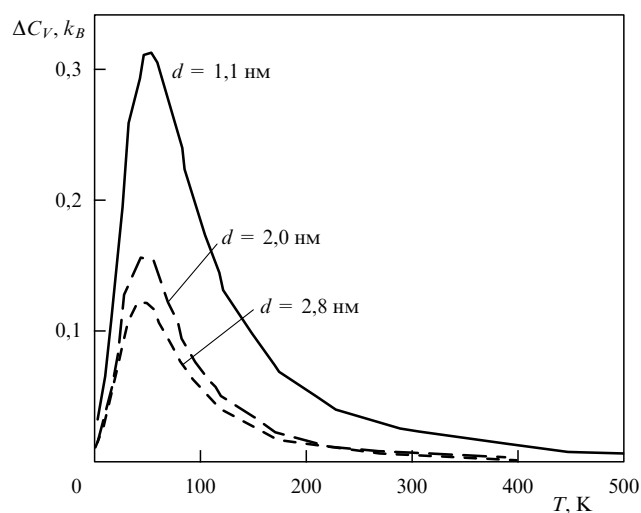


Рис. 17. Зависимость избыточной теплоемкости ΔC_V от температуры и размера зерна модельного компактного нанокристалла [184].

Теоретический анализ внутренней энергии и избыточной теплоемкости нанокристаллических материалов был выполнен также в [185] с использованием формализма, эквивалентного приближению среднего поля. Согласно [185] в низкотемпературной области избыточная теплоемкость ΔC является линейной функцией температуры.

В простейшем случае согласно формуле Грюнайзена коэффициент термического расширения α пропорционален теплоемкости C_V . С учетом этого можно ожидать, что нанокристаллические материалы должны иметь более высокий коэффициент α по сравнению с обычными поликристаллами. Действительно, пс-Cu со средним размером кристаллитов 8 нм имеет $\alpha = 31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, т.е. в 2 раза больше, чем $\alpha = 16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ крупнозернистой меди [2, 186].

Для выявления влияния границ зерен на величину коэффициента термического расширения авторы [187] измеряли тепловое расширение прокатанной медной фольги с размером зерен 17 мкм и поликристаллической меди с размером зерен 19 мм. Коэффициент термического расширения медной фольги оказался выше, чем крупнозернистой меди. Согласно [187] большое значение α обусловлено тем, что границы зерен имеют существенно более высокий коэффициент термического расширения, чем кристаллиты: для границ зерен $\alpha_{gb} = (40-80) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, т.е. в 2,5–5,0 раз больше, чем α крупнозернистой меди. Заметим, что изученная в [187] медная фольга по методу получения близка к СМК материалам, в которых атомы границ раздела обладают повышенной подвижностью.

Размерная зависимость $\alpha(d)$ нанокристаллического сплава $\text{Ni}_{0,8}\text{P}_{0,2}$ изучена в [188]. Нанокристаллические образцы с разным размером зерен (от 7,5 до 127 нм) были получены кристаллизацией ленты из аморфного сплава при различных температурах отжига от 583 до 693 К. Измерения показали, что при уменьшении размера зерен от 127 до 7,5 нм линейный коэффициент термического расширения растет от $(15,5 \pm 1,0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $(20,7 \pm 1,5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 18). Линейный коэффициент термического расширения крупнозернистого сплава Ni-P ($d \geq 10$ мкм) и аморфного сплава Ni-P того же состава равны $13,7 \times 10^{-6}$ и $14,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Авторы представили α_{nc} нанокристалла в виде

$$\alpha_{nc} = \alpha_{in}f_{in} + \alpha_c(1 - f_{in}), \quad (14)$$

где α_{in} , α_c — линейные коэффициенты термического расширения границ раздела и кристаллитов; $f_{in} = c/d$ — объемная доля границ раздела; $c = 1,9$ — постоянная; d — размер кристаллита. Расчет с использованием экспериментальных результатов показал, что с уменьшением d разность $\alpha_{in} - \alpha_c$ быстро уменьшается. Так, при $d = 100$ нм $\alpha_{in}/\alpha_c = 12,7$, т.е. коэффициент термического расширения границ раздела на порядок больше коэффициента термического расширения кристаллитов. Для нанокристалла с размером зерен несколько нанометров $\alpha_{in}/\alpha_c = 1,2$. По мнению авторов [188], значительное уменьшение $\alpha_{in} - \alpha_c$ при уменьшении размера зерен может быть следствием уплотнения границ раздела и/или сжатия решетки нанометровых кристаллитов. Последнее кажется более вероятным.

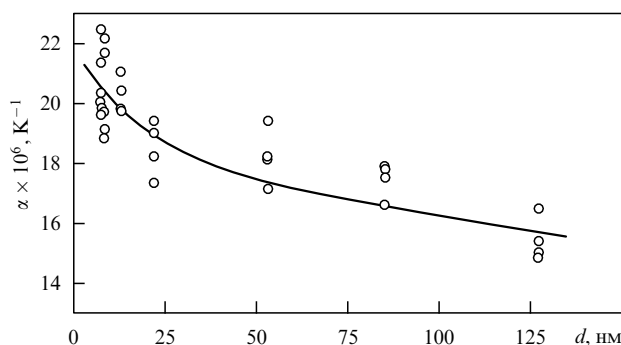


Рис. 18. Зависимость линейного коэффициента термического расширения α от размера зерен нанокристаллического сплава $\text{Ni}_{0,8}\text{P}_{0,2}$ [188].

Повышенные теплоемкость и коэффициент термического расширения компактированных нанокристаллических материалов свидетельствуют об их термодинамической нестабильности. Действительно, как показано в [96] на примере nc-Pd, структурное состояние компактированного нанокристаллического материала непосредственно после получения является термодинамически неравновесным (см. раздел 3.1).

Проблема термодинамической стабильности компактированных нанокристаллических материалов рассмотрена в [189]. В этой работе при температуре 613 К была измерена временная зависимость ЭДС высокочистого nc-Pd со средним размером зерен 11 и 18 нм. В качестве относительного электрода сравнения использовался крупнозернистый палладий с зернами ~ 20 мкм. Измерения показали, что при 613 К ЭДС нанокристаллических образцов отрицательна и в течение первых 4–5 мин быстро возрастает, а затем медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Вследствие большой площади границ зерен обменная электрохимическая реакция в nc-Pd протекает на границах зерен с большой скоростью; в этом случае ЭДС E наноматериала непосредственно связана с термодинамическими характеристиками границ зерен простым соотношением $\Delta G_{gb} = -|z|FE$, где z — валентность иона палладия; F — постоянная Фарадея; ΔG_{gb} — энергия Гиббса границ раздела. С учетом этого отрицательная ЭДС соответствует положительной энергии Гиббса нанокристаллического палладия по сравнению с крупнозернистым Pd; это означает, что nc-Pd термодинамически неустойчив при повышенных температурах. Согласно [189] быстрый рост ЭДС на первой стадии измерения обусловлен релаксацией границ зерен, а последующее медленное приближение ЭДС к 0 связано с ростом зерен. Аналогичное поведение, связанное с релаксацией границ раздела и ростом зерен, наблюдали при калориметрических измерениях нанокристаллической Pt [190]. Величина ЭДС после релаксации границ раздела составляла -36 , -7 и -4 мВ для nc-Pd с размером зерен 11, 18 и 20 нм соответственно. Таким образом, чем меньше размер зерна, тем ниже термодинамическая устойчивость наноматериала. Термодинамическая нестабильность наноматериала в первую очередь обусловлена неравновесностью границ зерен.

Изучение температурной зависимости электросопротивления компактных наноматериалов, в основном, используется для характеристики состояния межзеренных границ и определения температуры релаксации.

Удельное электросопротивление ρ nc-Cu ($d = 7$ нм) в области температур $0 < T \leq 275$ К в 7–20 раз выше, чем ρ обычной крупнозернистой меди [191]. При $T \geq 100$ К удельное сопротивление ρ обычной меди и nc-Cu линейно растет при увеличении температуры, однако для nc-Cu величина $\partial\rho/\partial T = 17 \times 10^{-9} \text{ Ом см K}^{-1}$ больше, чем $\partial\rho/\partial T = 6,6 \times 10^{-9} \text{ Ом см K}^{-1}$ обычной меди. Анализ экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ нанокристаллической и крупнозернистой меди показал, что коэффициент рассеяния электронов на границах зерен nc-Cu равен $r = 0,468$ при 100 К и 0,506 при 275 К, а для крупнозернистой меди $r = 0,24$, т.е. в 2 раза меньше. Эта разница является следствием разной толщины и структуры границ зерен в нанокристаллической и крупнозернистой меди. Температурная зависимость коэффициента r nc-Cu обусловлена большим коэффициентом

термического расширения границ зерен — согласно [2, 180] $\alpha_{gb} = 66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. По мнению авторов [191], повышенные удельное электросопротивление ρ и температурный коэффициент $\partial\rho/\partial T$ пс-Си обусловлены, в основном, рассеянием электронов на границах зерен. Другой причиной повышенного электросопротивления пс-Си может быть малая средняя длина свободного пробега электрона λ : для пс-Си $\lambda \approx 4,7 \text{ нм}$, а для крупнозернистой меди $\lambda \approx 44 \text{ нм}$.

Изучение сопротивления нанокристаллических пленок Со толщиной от 2 до 50 нм показало, что величина ρ почти не зависит от температуры, уменьшается с ростом толщины пленки и больше, чем ρ массивного кобальта [192]. Согласно [192] большое удельное электросопротивление и близкий к нулю температурный коэффициент сопротивления нанокристаллических пленок Со являются следствием частичной локализации электронов, когда размеры зерен становятся меньше длины свободного пробега электрона. Локализация влияет на электропроводность сильнее, чем увеличение рассеяния носителей заряда на границах раздела, так как приводит к снижению концентрации носителей заряда. В результате уменьшение размера кристаллитов приводит к росту локализации и уменьшению концентрации носителей заряда и тем самым к увеличению удельного электросопротивления.

Измерения удельного электросопротивления субмикроструктурных Cu, Ni и Fe, полученных методом равноканального углового прессования, были выполнены в работах [193–195]. Средний размер зерен в СМК-металлах составлял от 100 до 200 нм. При 80 К удельное сопротивление СМК-Си почти в 2 раза больше, чем ρ крупнозернистой меди. Повышенное электросопротивление СМК-Си обусловлено более высоким коэффициентом рассеяния r электронов на неравновесных границах зерен: для СМК-Си $r = 0,29–0,32$ вместо $r = 0,24$ для равновесных границ в крупнозернистой меди. Согласно [196] повышение коэффициента r связано с искажениями трансляционной симметрии, вызванными действующими полями напряжений, и динамическим возбужденным состоянием атомов в зернограничной фазе. В результате отжига при 420–470 К происходит резкое падение ρ , обусловленное релаксацией границ зерен и их переходом из напряженного неравновесного состояния в равновесное. Последующее медленное снижение ρ после отжига при $T > 470 \text{ К}$ является следствием роста зерен и уменьшения рассеяния электронов на границах раздела.

4.3. Магнитные свойства

Влияние нанокристаллического состояния на магнитные свойства парамагнетиков изучено в [70–73] на примере палладия. Обычный поликристаллический Pd с размером кристаллитов в несколько микрометров обладает уникальной электронной структурой, весьма чувствительной к введению ферромагнитных примесей или к влиянию внешнего давления. Это дало основание авторам [73] предположить, что формирование в Pd субмикроструктурной структуры может повлиять на его электронную структуру и магнитную восприимчивость.

СМК-Pd был получен из крупнозернистого Pd интенсивной пластической деформацией путем кручения под квазигидростатическим давлением; при этом достигалась истинная логарифмическая степень дефор-

мации $e = 7,0$. Плотность СМК-Pd совпадала с плотностью исходного палладия и не менялась после отжига при температуре от 300 до 1200 К. Это свидетельствует об отсутствии пористости СМК-Pd. Размер зерен в СМК-Pd, определенный дифракционным и электронно-микроскопическим методами, составлял 120–150 нм.

Магнитная восприимчивость χ была измерена методом Фарадея с точностью $\pm 0,05 \times 10^{-6} \text{ эме г}^{-1}$ в вакууме $1,3 \times 10^{-3} \text{ Па}$ ($10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$). Магнитная восприимчивость исходного и СМК-Pd не зависела от напряженности H магнитного поля, что указывало на отсутствие в образцах ферромагнитных примесей. Результаты измерения температурной $\chi(T)$ и отжиговой $\chi(300, T)$ зависимостей магнитной восприимчивости исходного и СМК-Pd в интервале температур 300–1225 К приведены на рис. 19 (измерения χ , сделанные непосредственно при температуре отжига T после выдержки 1 ч, относятся к температурной зависимости $\chi(T)$; измерения восприимчивости, выполненные при 300 К после отжига при температуре T и последующего охлаждения образцов, относятся к отжиговой зависимости $\chi(300, T)$).

При $T < 825 \text{ К}$ восприимчивость СМК-Pd $\chi(300, T)$ заметно превышает восприимчивость исходного палладия, которая не зависит от температуры отжига. В результате отжига при 825–1025 К восприимчивость СМК-Pd сначала резко понижается, а затем медленно приближается к значениям χ , соответствующим исходному палладию. На температурной зависимости $\chi(T)$ образца СМК-Pd (кривая 2, рис. 19) аналогичный резкий переход отсутствует: при увеличении температуры восприимчивость СМК-Pd понижается и плавно переходит в зависимость $\chi(T)$ исходного Pd; начиная с $T = 725 \text{ К}$ температурные зависимости $\chi(T)$ СМК-Pd и исходного Pd практически совпадают.

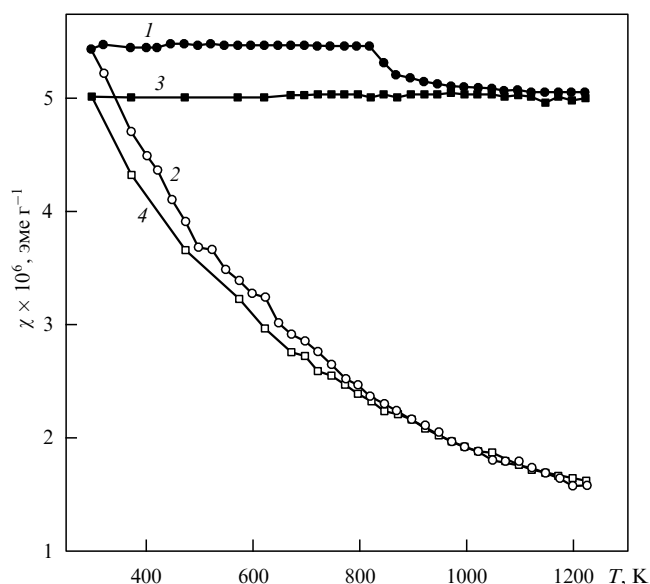


Рис. 19. Магнитная восприимчивость χ субмикроструктурного и крупнозернистого палладия: 1 и 2 — отжиговая $\chi(300, T)$ и температурная $\chi(T)$ зависимости восприимчивости СМК-Pd; 3 и 4 — отжиговая $\chi(300, T)$ и температурная $\chi(T)$ зависимости восприимчивости исходного крупнозернистого Pd. (Отжиговые зависимости $\chi(300, T)$ восприимчивости (кривые 1 и 3) измерены при 300 К после отжига при температуре T и последующего охлаждения до 300 К [71]).

Основной вклад в восприимчивость поликристаллического палладия Pd дает спиновый парамагнетизм электронов проводимости Паули χ_P [197]. При этом существует большое стонеровское усиление χ_P в 10–15 раз [198], отражающее многочастичные эффекты взаимодействия электронов. Другая важная особенность палладия — наличие вблизи уровня Ферми высокого и узкого ($\sim 0,3$ эВ) пика [198], обуславливающего большую плотность электронных состояний на уровне Ферми ($\sim 2,3$ эВ $^{-1}$ атом $^{-1}$). Узкий пик плотности состояний определяет чувствительность свойств Pd к положению уровня Ферми.

В низкотемпературной области приблизительно до 50 К [199] магнитная восприимчивость Pd возрастает пропорционально квадрату температуры и описывается обычной для фермионов температурной зависимостью Паули

$$\chi_P(T) = \chi_P(0) \left(1 + \frac{1}{6} \pi^2 v_0 k_B T^2 \right), \quad (15)$$

где $\chi_P(0)$ — магнитная восприимчивость при 0 К с учетом стонеровского усиления; v_0 — константа, зависящая от плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, а также ее первой и второй производных по энергии.

При повышении температуры восприимчивость Pd проходит через отчетливо выраженный максимум в области 50–100 К и затем быстро убывает [199, 200]. В [70–73] была изучена высокотемпературная область ($T \geq 300$ К), в которой вклад (15) в восприимчивость непрерывно уменьшается и максимум на экспериментальной зависимости $\chi(T)$ не наблюдается.

Статистическая обработка температурных зависимостей измеренной в [70–73] магнитной восприимчивости $\chi(T)$ исходного Pd и СМК-Pd показала, что при $T \geq 775$ К они удовлетворительно описываются зависимостью Кюри

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\rho} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T}, \quad (16)$$

где χ — магнитная восприимчивость единицы массы; C — константа Кюри; N_A — число Авогадро; μ_B — магнетон Бора; ρ — плотность вещества; p — эффективное число магнетонов Бора на атом. При $T \geq 775$ К константы Кюри C в пределах ошибки измерения совпадают для исходного и СМК-Pd и равны 1945 ± 10 эме К г $^{-1}$. Эффективный магнитный момент, вычисленный из константы Кюри C по формуле (16), составил $\mu_{\text{eff}} = p\mu_B = 0,44\mu_B$. Наблюдаемый в широком температурном интервале 50–775 К постепенный и непрерывный переход восприимчивости от зависимости Паули к зависимости Кюри, связанный с термическим возбуждением электронов и размытием уровня Ферми, можно рассматривать как аналог перехода в распределении электронов от статистики Ферми–Дирака к классической статистике Максвелла–Больцмана. Восприимчивость больцмановских электронов не связана с плотностью состояний на уровне Ферми, а обусловлена только нескомпенсированностью локализованных магнитных моментов электронов. По этой причине при высокой температуре магнитная восприимчивость Pd нечувствительна к воздействиям, влияющим на плотность состояний. Это подтверждается наблюдавшимся в [70–73] совпадением температурных зависимостей восприимчивости $\chi(T)$ исходного и СМК-Pd при $T > 775$ К.

Наиболее интересным результатом [70–73] является наблюдаемое при 300 К значительное (на 8 %) различие восприимчивостей СМК и исходного крупнозернистого палладия. Это различие сохраняется и после отжига СМК-Pd при $T < 825$ К. Согласно [70, 71] отмеченное различие χ не может быть связано с изменением объемного содержания границ зерен и их переходом из напряженного неравновесного состояния в равновесное, так как по электронно-микроскопическим данным и результатам измерения микротвердости (см. рис. 10) наиболее существенный рост зерен, снижение плотности дислокаций и релаксация границ зерен происходят после отжига при $T < 800$ К. В частности, объемная доля границ зерен в СМК-Pd в результате отжига в интервале температур 300–810 К меняется на порядок, а плотность решеточных дислокаций — на три порядка, однако это не отражается на поведении восприимчивости, снижение которой начинается только при температуре отжига $T > 810$ К (кривая 1, рис. 19).

По мнению авторов [70–72], наиболее вероятным типом дефектов, влияющих на поведение восприимчивости, являются внутризеренные вакансионные комплексы. В [106] установлено, что в нанокристаллическом палладии ($d = 5–10$ нм) вакансии агломерируются в комплексы, которые менее подвижны, чем отдельные вакансии, и могут сохраняться до температур больше 400 К. Влияние внутризеренных вакансионных комплексов на магнитную восприимчивость СМК-Pd может быть следствием изменения плотности электронных состояний на уровне Ферми. Как уже отмечалось, в Pd уровень Ферми находится на спаде очень узкого и высокого пика плотности состояний $N(E)$ [198]. Появление в решетке Pd c_v вакансий высвобождает $n_e c_v$ состояний в зоне проводимости ($n_e = 10$ — число электронов в зоне проводимости, приходящихся на один атом палладия). Если при введении c_v вакансий энергия уровня Ферми понижается на ΔE_v , то число освободившихся состояний можно представить как

$$\int_{E_F - \Delta E_v}^{E_F} N(E) dE = n_e c_v. \quad (17)$$

Используя численные данные [198] по $N(E_F)$, $N'(E_F)$ и $N''(E_F)$ и раскладывая $N(E)$ в ряд Тейлора до членов второго порядка, авторы [71] рассчитали, что при 0 К для увеличения восприимчивости и, следовательно, плотности состояний на уровне Ферми в 1,08 раза энергия Ферми должна уменьшиться на $\Delta E_v = 0,014$ эВ (в [70, 71] ошибочно указана $\Delta E_v = 0,14$ эВ). С учетом этого по формуле (17) нашли, что концентрация вакансий, обеспечивающая требуемое увеличение $N(E_F)$ и уменьшение энергии Ферми на $\Delta E_v = 0,014$ эВ, равна 0,003 вакансии на атом. Такая концентрация вакансий 0,3 ат.% вполне может быть достигнута с помощью интенсивной пластической деформации, поскольку из приведенного в [201] соотношения

$$c_v \approx [\exp(e) - 1] \times 10^{-4} \quad (18)$$

при $e = 7$ следует гораздо более высокая концентрация вакансий.

При $T > 500$ К размытие уровня Ферми на величину $\sim k_B T$ становится сравнимым с шириной узкого пика на плотности состояний вблизи уровня Ферми, поэтому при

высоких температурах влияние вакансий на магнитную восприимчивость Pd несущественно. Этим объясняется отсутствие скачка на температурной зависимости $\chi(T)$ СМК-Pd.

Таким образом, повышенная восприимчивость СМК-Pd связана с избыточной концентрацией вакансий, объединенных в комплексы. Возврат восприимчивости СМК-Pd к значениям χ , характерным для крупнозернистого палладия, обусловлен конденсацией вакансий и отжигом дислокационных сплетений при $T > 825$ К. Дополнительным подтверждением выводов [70, 71] о влиянии вакансионных комплексов на магнитную восприимчивость СМК-Pd являются недавно полученные результаты [202] по времени жизни позитронов в этом материале.

Согласно [202] в спектре времени жизни позитронов СМК-Pd наблюдаются сильная (с интенсивностью $\sim 95\%$) и слабая (с интенсивностью $\sim 5\%$) составляющие, которым соответствуют времена жизни $\tau_1 \approx 167$ пс и $\tau_2 \approx 280-330$ пс. Время жизни τ_1 по величине характерно для свободных объемов размера решеточной вакансии. Время жизни τ_2 по величине соответствует аннигиляции позитронов в вакансионных агрегатах объемом 6–12 удаленных атомов. Вакансионные агрегаты обнаруживаются в СМК-Pd до $T \leq 455$ К. Таким образом, результаты [202] по аннигиляции позитронов подтвердили предположение [71] о наличии в СМК-Pd при $T < 500$ К вакансионных комплексов, оказывающих влияние на электронно-энергетический спектр палладия вблизи уровня Ферми.

Исследование магнитных свойств СМК-Cu, полученной интенсивной пластической деформацией крупнозернистой диамагнитной меди, были предприняты авторами [68]. Исходная медь, содержащая около 0,01 ат.% растворенного Fe, была диамагнитной во всей изученной области температур 300–1225 К, полученная для нее зависимость $\chi(T)$ хорошо согласуется с данными [203]. В результате интенсивной пластической деформации исходной меди методом равноканального углового пресования (истинная логарифмическая степень деформации составляла 3,5) была получена субмикроструктурная медь n-Cu с размером зерен 130–150 нм и произошло выделение частиц железа, ранее растворенного в меди. Магнитные измерения выполняли в вакууме $1,3 \times 10^{-3}$ Па (10^{-5} мм рт.ст.) на высокочувствительных магнитных весах в поле с индукцией 8,8 кГс при температуре от 300 до 1225 К с шагом 25 К. Измерения, сделанные непосредственно при температуре отжига, относятся к температурной зависимости восприимчивости и обозначаются $\chi(T)$. Измерения восприимчивости, выполненные после отжига и последующего охлаждения до 300 К, относятся к отжиговой кривой и обозначаются далее $\chi(300, T)$. Результаты измерений приведены на рис. 20.

Измерения показали, что восприимчивость субмикроструктурной меди заметно больше восприимчивости исходной меди. Кроме того, появилась зависимость восприимчивости n-Cu, обратно пропорциональная напряженности магнитного поля H , что указывало на присутствие в образце ферромагнитной примеси железа Fe. Известно, что растворенное железо выделяется из меди при прокатке [204]. В [68] выделение частиц железа, до того растворенного в меди, было инициировано интенсивной пластической деформацией.

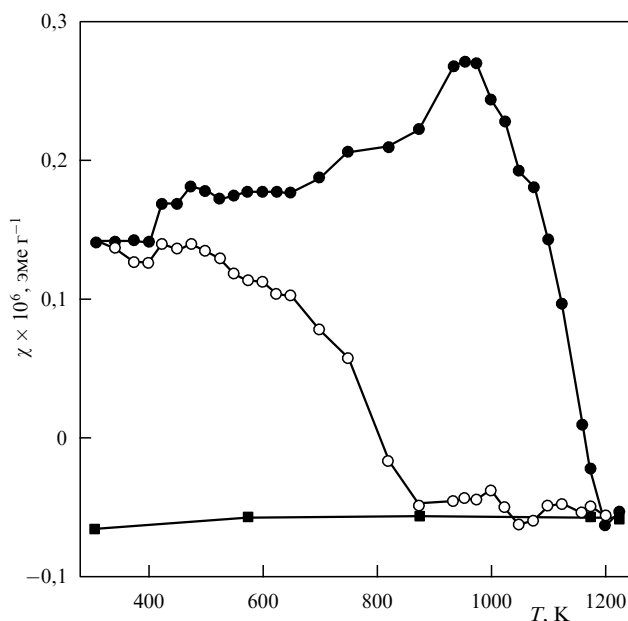


Рис. 20. Магнитная восприимчивость χ нанокристаллической медной (n-Cu) матрицы с примесным железом в поле с индукцией 8,8 кГс [68]: \circ — температурная зависимость $\chi(T)$; \bullet — отжиговая зависимость $\chi(300, T)$; \blacksquare — обратный температурный ход восприимчивости, соответствующий восприимчивости меди с растворенной в ней 0,01 % примеси Fe.

На отжиговой зависимости $\chi(300, T)$ вблизи температуры наноперехода $T_n \approx 425$ К (переход меди из субмикроструктурного в крупнозернистое состояние) наблюдается скачкообразное повышение восприимчивости, затем в интервале 450–650 К восприимчивость почти не меняется, а при дальнейшем подъеме температуры растет, проходит через максимум при 975 К и резко уменьшается до диамагнитных значений, соответствующих восприимчивости меди (см. рис. 20). Восприимчивость $\chi(300, T)$ перестает зависеть от напряженности магнитного поля H после отжига при $T > 1200$ К.

На температурной зависимости восприимчивости $\chi(T)$ заметное снижение χ происходит при $T < 425$ К; после некоторого роста восприимчивости в интервале 425–475 К кривая опускается до диамагнитных значений и при 850 К переходит в температурную зависимость восприимчивости меди. Зависимость χ от напряженности поля H исчезает при $T > 850$ К.

Обратный температурный ход восприимчивости от 1225 до 300 К (см. рис. 20) соответствует восприимчивости меди с растворенной в ней примесью железа в количестве 0,01 ат.% [205]. Зависимость восприимчивости от напряженности магнитного поля отсутствует.

Один из наиболее интересных экспериментальных фактов, обнаруженных в [68], — скачок на отжиговой и температурной зависимостях магнитной восприимчивости при температуре $T_n \approx 425$ К, соответствующей переходу субмикроструктурной меди в крупнозернистую. Связан ли наблюдаемый скачок с изменением восприимчивости собственно меди? Основными вкладками в магнитную восприимчивость кристаллической меди являются диамагнетизм атомных остовов, спиновый парамагнетизм Паули и диамагнетизм Ландау электронов проводимости. Сумма этих вкладов для

меди отрицательна, и поэтому медь является диамагнетиком. Слабая квадратичная температурная зависимость восприимчивости [203] обусловлена паулиевским вкладом. В рассматриваемом случае восприимчивость n -Cu по знаку положительна из-за выделения частиц железа. Более низкая восприимчивость субмикроструктурной меди (см. рис. 20, зависимость $\chi(300, T)$) могла бы быть следствием меньшей плотности состояний на уровне Ферми и меньшей эффективной массы электронов проводимости. Однако это не должно было привести к существенному изменению температурной зависимости. Поэтому объяснить разницу в значениях восприимчивости на отжиговой и температурной кривых n -Cu после наноперехода ($\Delta\chi = \chi(300, T) - \chi(T)$ при $T \approx 500$ К) только изменением состояния меди невозможно.

Выполненный в [68] анализ показал, что скачок χ на отжиговой и температурной зависимостях восприимчивости при 425–450 К, скорее всего, связан с изменением не восприимчивости меди, а магнитного вклада от примеси железа, выделяющегося в виде наночастиц в стыках зерен меди.

Если предположить, что скачок на зависимостях $\chi(T)$ и $\chi(300, T)$ при нанопереходе в n -Cu связан с изменением магнитного вклада от примеси, то из $\chi(T)$ можно вычесть восприимчивость меди $\chi_{Cu}(T)$ и определить вклад в восприимчивость от ферромагнитной фазы $\chi_{Fe}(T)$ (рис. 21). Эта фаза может быть поверхностной или объемной. Если фаза поверхностная (двумерная), то она может располагаться на границе двух зерен, если же фаза трехмерная, то, скорее всего, она будет располагаться в стыках трех или более зерен. Рассмотрим более подробно выполненную авторами [68] аппроксимацию зависимости $\chi_{Fe}(T)$. Аппроксимация проводилась в приближении выделения частиц железа одинакового размера и независимости температуры Кюри T_C железа от размера наночастиц.

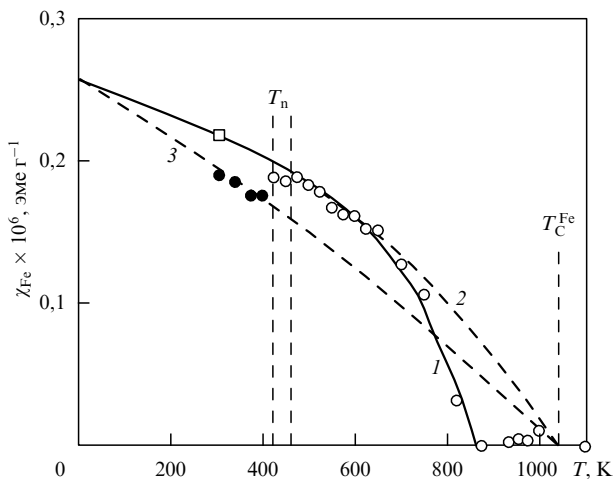


Рис. 21. Аппроксимация температурной зависимости восприимчивости примесной суперпарамагнитной фазы [68]: 1 и 2 — изменение восприимчивости после наноперехода с учетом и без учета растворения примеси Fe; 3 — изменение восприимчивости до наноперехода; □ — значение восприимчивости суперпарамагнитной примеси при 300 К после наноперехода в меди. Вертикальными штриховыми линиями показаны область наноперехода вблизи температуры T_n и температура Кюри T_C^{Fe} железа.

Температурная зависимость восприимчивости в насыщающих магнитных полях при низких температурах для обычных ферромагнетиков не такая сильная, как наблюдалось в эксперименте (см. рис. 21) [68]. Сильная зависимость при низких температурах возможна в случае суперпарамагнетизма выделившихся частиц железа. Суперпарамагнитный вклад χ_{sp} , выраженный в безразмерных единицах, при температуре T в магнитном поле H можно представить в виде [206]

$$\chi_{sp} = n_{sp} V_{sp} \frac{M_s(T)}{H} L \left(\frac{V_{sp} M_s(T) H}{k_B T} \right), \quad (19)$$

где $L = \coth(x) - 1/x$ — функция Ланжевена; n_{sp} — число суперпарамагнитных частиц в единице объема; V_{sp} — объем суперпарамагнитной частицы; $M_s(T)$ — намагниченность насыщения ферромагнитной фазы при температуре T .

Температурная зависимость намагниченности насыщения кристаллической ферромагнитной фазы $M_s(T)$ определяется решением уравнения

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)} = \tanh \frac{M_s(T) T_C}{M_s(0) T}, \quad (20)$$

где $M_s(0)$ — намагниченность насыщения при $T = 0$ К. Для кристаллического железа $M_s(0) = 1740$ Гс и $T_C = 1043$ К [207]. Намагниченности насыщения $M_s(0) = 1740$ Гс соответствует магнитный момент атомов железа $2,22 \mu_B$ (μ_B — магнетон Бора).

Исчезновение ферромагнитного вклада происходит при 850 К — гораздо более низкой температуре, чем температура Кюри обычного поликристаллического железа (см. рис. 21). Это может быть связано с полным растворением ферромагнитной примеси в меди уже при температуре 850 К. Согласно фазовой диаграмме [204] концентрация нерастворенного железа $c_{Fe}(T)$ в меди снижается при увеличении температуры в соответствии с выражением

$$c_{Fe}(T) = c_{Fe}(0) - C \exp \left(- \frac{E_m}{k_B T} \right), \quad (21)$$

где $c_{Fe}(0) \approx c_{Fe}(300)$ — относительная атомная концентрация Fe в виде ферромагнитной фазы при 0 К или практически равная ей концентрация при 300 К; C — константа; E_m — энергия смешения. Согласно [204] $C = 43$, $E_m/k_B = 9217$ К или $E_m = 0,79$ эВ.

Для перехода от безразмерной объемной восприимчивости χ_{sp} и атомной концентрации c_{Fe} к массовой восприимчивости ферромагнитной фазы, концентрация которой меняется в результате растворения, можно использовать соотношение

$$\chi_{Fe}(T) = \chi_{sp}(T, n_{sp}, V_{sp}) c_{Fe}(T) \frac{A_{Fe}}{A_{Cu} \rho_{Fe}}, \quad (22)$$

где $A_{Cu} = 63,55$ и $A_{Fe} = 55,85$ — атомные массы меди и железа; $\rho_{Fe} = 7,86$ г см⁻³ — плотность железа. Аппроксимируя температурную зависимость восприимчивости $\chi_{Fe}(T)$ в области 425–1043 К выражением (22) с учетом (19)–(21) и полагая температуру Кюри равной 1043 К, а энергию смешения равной $E_m = 0,79$ эВ, авторы [68] получили хорошую сходимость с экспериментом (см.

рис. 21, кривая 1). Кривая 1 проходит также при 300 К через точку, обозначенную \square , которая соответствует значениям $\chi(300, T)$ в интервале температур отжига 450–600 К и находилась бы на температурной кривой, если бы не было скачка восприимчивости при нанопереходе в меди. Кривая 2 (см. рис. 21) построена без учета растворения железа, т.е. при неизменной концентрации ферромагнитной примеси вплоть до температуры Кюри. Аппроксимация (см. рис. 21, кривая 1) дала значения объема суперпарамагнитной частицы $V_{sp} = 1,8 \times 10^{-20} \text{ см}^3$ и их числа $n_{sp} = 5,7 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ после наноперехода, а также константу $C = 0,4$. Это значение константы C приблизительно в 100 раз меньше, чем в [204], и означает, что по данным [68] скорость растворения железа выше, чем по данным [204]. Более высокая, чем в равновесных условиях, скорость растворения железа является следствием того, что выделение наночастиц Fe и их существование в матрице меди термодинамически неравновесно.

Если пренебречь растворением железа в меди до температуры 650 К, то относительная объемная концентрация суперпарамагнитной примеси $n_{sp} V_{sp}$ в меди до и после наноперехода одинакова. Следовательно, в соответствии с (19) суперпарамагнитные вклады при 0 К тоже одинаковы. Полагая, что температура Кюри не зависит от размера суперпарамагнитных частиц, а восприимчивость меди при нанопереходе не меняется, можно аппроксимировать экспериментальные данные по восприимчивости до наноперехода (см. рис. 21, кривая 3). Аппроксимация показала, что до наноперехода объем суперпарамагнитных частиц был в 1,62 раза меньше, а средний размер частиц в $(1,62)^{1/3} = 1,17$ раза меньше, чем после перехода. Различие в температурных зависимостях восприимчивости до и после наноперехода связано с увеличением среднего размера суперпарамагнитных наночастиц с 2,8 до 3,3 нм.

На одну суперпарамагнитную примесную частицу приходится объем меди, равный $V = 1/n_{sp}$, что позволило найти соответствующий этому объему линейный размер. Оказывается, на каждую суперпарамагнитную частицу приходится частица меди диаметром 128 нм до наноперехода и 150 нм — после перехода. Эти размеры по порядку величины совпадают с размерами зерен меди в образце до и после перехода, поэтому можно предположить, что частицы примеси распределены в меди равномерно и на каждое медное зерно приходится одна частица железа. Она может находиться, например, в стыке, т.е. в узле соединения нескольких зерен. При укрупнении зерен меди вследствие перехода из субмикроструктурного состояния в более крупнозернистое число стыков зерен уменьшается и атомы примесного железа вынуждены диффундировать по поверхности зерен меди в остающиеся узлы. При этом уже имеющиеся наночастицы примеси укрупняются и число их уменьшается. Аналогичные процессы происходят и при более высоких температурах отжига, когда рост зерен меди продолжается.

В интервале температур 450–600 К отжиговая зависимость $\chi(300, T)$ (см. рис. 20) практически постоянна. Это означает, что состояние суперпарамагнитной примеси, т.е. число и размер частиц, при нагреве в этом температурном интервале и последующем охлаждении не меняется. Для температурной зависимости $\chi(T)$ это подтверждается результатами расчета (см. рис. 21,

кривые 1 и 2), из которого следует, что растворение железа при 450–600 К пренебрежимо мало. Наблюдаемый после отжига при температурах от 650 до 975 К рост восприимчивости $\chi(300, T)$ (см. рис. 20) на $\sim 1 \times 10^{-7}$ эме г^{-1} частично связан с увеличением размеров суперпарамагнитных частиц в охлажденной до 300 К меди и соответственно с увеличением вклада от примеси при 300 К. Однако этим можно объяснить рост $\chi(300, T)$ лишь на величину $\sim 2 \times 10^{-8}$ эме г^{-1} . Остальное повышение восприимчивости связано с другими факторами, например с меньшей намагниченностью насыщения M_s наночастиц по сравнению с массивным кристаллом или выделением большего количества ферромагнитной фазы при охлаждении.

Согласно [68] понижение восприимчивости в интервале температур 1000–1225 К наблюдается лишь при большой скорости охлаждения образца, т.е. при закалке высокотемпературного состояния, когда вся ферромагнитная примесь растворена в меди. Если охлаждение после отжига проводить медленно, то примесь железа успевает выделиться в ферромагнитную фазу и наблюдаемое на рис. 20 уменьшение восприимчивости $\chi(300, T)$ после максимума отсутствует.

Большинство работ по изучению магнитных свойств компактных нанокристаллических материалов выполнено на ферромагнитных металлах и сплавах.

Намагниченность насыщения I_s , температура Кюри T_C и коэрцитивная сила H_c компактированного нанокристаллического никеля nc-Ni ($d = 10$ нм) и монокристалла Ni были изучены в [91]. Магнитные измерения проводили в области температур от 5 до 680 К в поле напряженностью до 5,5 Тл. При $T < 300$ К намагниченность nc-Ni была меньше, чем I_s монокристалла. Измерение температурной зависимости намагниченности nc-Ni в поле 0,017 Тл показало, что при температуре 510–545 К намагниченность резко снижается на $\sim 20\%$. Авторы [91] предположили, что это снижение связано с переходом ферромагнетик–парамагнетик в веществе границ раздела и поэтому для зернограницной фазы nc-Ni температура Кюри $T_C = 545$ К. Дальнейший нагрев nc-Ni, сопровождающийся ростом зерен от 15 до 48 нм, приводил к уменьшению и полному исчезновению намагниченности при температуре Кюри 630 К, соответствующей T_C крупнозернистого никеля. При охлаждении от 650 до 450 К переход в ферромагнитное состояние происходит при 630 К и далее намагниченность плавно возрастает без каких-либо особенностей; значения намагниченности при охлаждении более высокие, чем при нагреве nc-Ni. Согласно [91] для $T = 0$ К намагниченность nc-Ni составляет $0,52 \mu_B$ на атом в отличие от крупнозернистого никеля, для которого $I_s(0) = 0,6 \mu_B$ атом $^{-1}$. Коэрцитивная сила H_c nc-Ni в области температур 100–300 К не менялась и составляла ~ 10 Э. Самым необычным результатом [91] является понижение температуры Кюри nc-Ni, поэтому позднее [208] та же группа авторов вновь исследовала магнитные свойства nc-Ni, обратив внимание на примесь кислорода. Они обнаружили, что наблюдавшееся ранее необычное понижение намагниченности nc-Ni при 510–545 К является следствием наличия примесного кислорода, поэтому нет никаких оснований говорить об изменении температуры Кюри нанокристаллического никеля. Действительно, грубая оценка показывает, что каждый примесный атом кислорода снижает суммарный ферромагнетизм на

величину, соответствующую вкладу от одного атома Ni [191].

О понижении T_C nc-Ni ($d = 70 - 100$ нм) на 30–40 К по сравнению с обычным крупнозернистым никелем сообщали авторы [77]. Этот результат был получен методом сканирующей калориметрии и измерением температурной зависимости намагниченности насыщения. Измерения зависимости $I_s(T)$ обнаружили, что при 300 К намагниченность nc-Ni ($d = 100$ нм) на $\sim 10\%$ меньше, чем I_s крупнозернистого ($d \approx 1$ мкм) никеля. Компактные образцы nc-Ni были получены в [77] прессованием нанопорошка на воздухе и, конечно, содержали большое количество кислорода. Учитывая высокую чувствительность магнитных свойств никеля к примеси кислорода [209] и результаты [208], можно полагать, что наблюдавшиеся в [77] эффекты непосредственно не связаны с наносостоянием никеля, а являются следствием загрязнения нанокристаллического никеля кислородом.

Небольшое ($\sim 3\%$) снижение намагниченности СМК-Ni, полученного методом кручения под квазигидростатическим давлением, отмечено в [210]. Размер зерен СМК-Ni предполагали равным 100–200 нм. Температурные зависимости восприимчивости $\chi(T)$ образцов СМК-Ni имели вид, характерный для ферромагнетиков. При первоначальном нагреве пластически деформированных образцов СМК-Ni снижение восприимчивости при подходе к температуре Кюри происходило плавно, а в хорошо отожженных образцах СМК-Ni при подходе к T_C наблюдался резкий спад χ — такой же, как для недеформированного никеля в области перехода ферромагнетик–парамагнетик. Восприимчивость деформированного Ni в результате последовательных отжигов увеличивалась до значений χ , соответствующих исходному никелю. Наблюдаемые аномалии магнитных свойств СМК-Ni авторы [210] объяснили тем, что самые мелкие кристаллиты СМК-Ni находятся в суперпарамагнитном состоянии. В этом случае СМК-Ni надо рассматривать как гетерогенный материал, восприимчивость которого является суперпозицией восприимчивостей ферромагнитной и суперпарамагнитной составляющих.

Предложенное в [210] объяснение сомнительно. Авторы [210] предположили, что границы зерен находятся в аморфном состоянии и образуют вокруг зерен Ni парамагнитную оболочку, изолирующую зерна друг от друга. Однако современные экспериментальные результаты показывают, что границы раздела даже в материалах с гораздо меньшим размером зерен сохраняют кристаллическую структуру (см. раздел 3). Кроме того, аморфный Ni находится в парамагнитном состоянии только при $T > 530$ К и едва ли может быть хорошим магнитным изолятором при средней ширине границ 3 нм. Суперпарамагнитное поведение Ni может наблюдаться на частицах размером менее 10–15 нм [211]. В СМК-Ni со средним размером зерен более 100 нм доля зерен с $d < 10$ нм пренебрежимо мала. В [208] показано, что после отжига нанокристаллического Ni, содержащего примесь кислорода, его намагниченность увеличивается. Сопоставление результатов [208] с данными [210] о характере изменения χ СМК-Ni после нескольких последовательных отжигов позволяет предположить, что наблюдавшиеся в [210] эффекты связаны с наличием в СМК-Ni примесного кислорода. Загрязнение никеля кислородом могло произойти во время пластической деформации, проводившейся на воздухе.

Изучение температурной зависимости коэрцитивной силы H_c сплавов Ni-Cu [212] показало, что интенсивная пластическая деформация не влияет на величину температуры Кюри Ni, тогда как коэрцитивная сила H_c субмикроструктурного сплава Ni-Cu и СМК-Ni в несколько раз больше, чем H_c исходного сплава и крупнозернистого никеля.

Исследования микроструктуры и магнитного гистерезиса субмикроструктурных Ni и Co [79, 80] подтверждают, что коэрцитивная сила пластически деформированных ферромагнетиков в несколько раз больше, чем H_c исходных металлов. В [79] показано, что отжиг СМК-Ni при $T \leq 470$ К приводит к уменьшению коэрцитивной силы при практически неизменном размере зерен. Отжиг при более высоких температурах сопровождается одновременным снижением H_c и увеличением размера зерен. Из этого следует, что повышенная коэрцитивная сила СМК металлов и сплавов в равной степени обусловлена напряженным неравновесным состоянием границ раздела, с одной стороны, и малым размером зерен, с другой стороны. Релаксация границ раздела в результате отжига или роста зерен снижают величину H_c .

В [213] для изучения структуры границ раздела в nc-Fe ($d = 10 - 15$ нм) были использованы методы магнитного последствия (after-effect) и магнитного насыщения. Магнитное последствие представляет собой временную зависимость магнитной восприимчивости после размагничивания. Отжиг nc-Fe при $T = 350 - 500$ К приводил к необратимым изменениям спектра магнитного последствия; одновременно с этим наблюдалась временная зависимость магнитного последствия. Согласно [213] подобные изменения обусловлены переориентацией атомов, связанной с уменьшением свободных объемов в границах раздела. После отжига nc-Fe при 600 К магнитный момент, приходящийся на один атом железа при температуре 5 К, увеличился с $2,0 \mu_B$ до $2,2 \mu_B$, т.е. до величины, соответствующей обычному крупнозернистому α -Fe. Это означает, что в nc-Fe локальное распределение атомов в границах раздела несколько отличается от такового в крупнозернистом железе.

В последнее десятилетие особый интерес вызывают ферромагнитные аморфные сплавы (металлические стекла) на основе Fe с добавками Nb, Cu, Si, В и на основе Co или Fe-Co с добавками Si и В. Путем кристаллизации таких аморфных материалов получают нанокристаллические сплавы с размером зерна 8–20 нм, обладающие уникальными магнитными свойствами. В англоязычной литературе нанокристаллические сплавы Fe-Cu-Nb-Si-B ($Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$) называют "finemet". Эти сплавы являются мягкими магнитными материалами с очень низкой коэрцитивной силой, сравнимой с H_c аморфных сплавов на основе кобальта, и высоким магнитным насыщением, близким к таковому в аморфных сплавах на основе Fe [58, 214].

Развитие наноструктуры в аморфном сплаве предполагает сочетание высокой скорости образования центров кристаллизации и малой скорости их роста. В сплавах Fe-Cu-Nb-Si-B наличие Cu способствует увеличению числа центров кристаллизации и их равномерному распределению в объеме, Nb замедляет рост зерен, а Si способствует образованию ОЦК фазы α -Fe(Si). Отжиг аморфного сплава при 740–820 К вызывает выделение кристаллитов упорядоченного твердого раствора α -Fe(Si) размером 10–15 нм с содержанием Si до

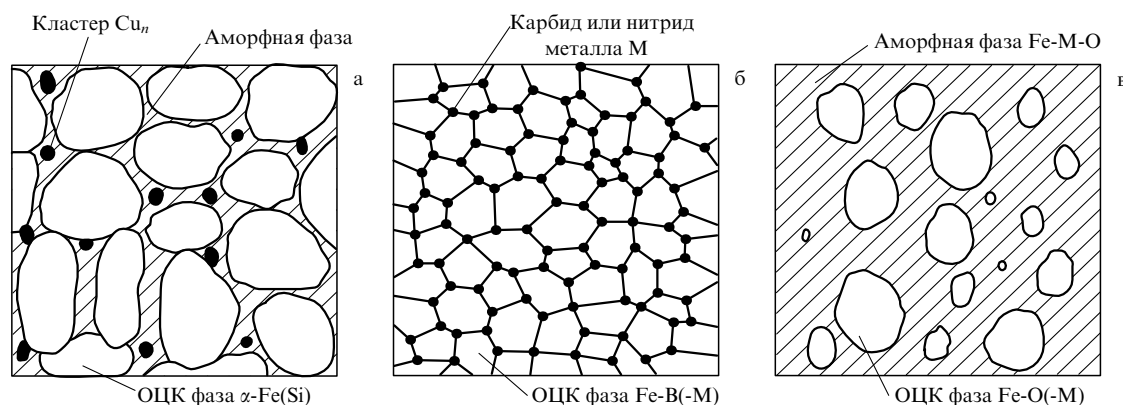


Рис. 22. Схематическая микроструктура типичных нанокристаллических мягких магнитных сплавов Fe-Cu-M-Si-B (а), Fe-M-C(-N) (б) и Fe-M-O (в), получаемых кристаллизацией аморфного состояния [214].

13–19 ат.%; кристаллиты α -Fe(Si) разделены тонким слоем аморфной фазы (рис. 22) [214, 215]. Наличие меди снижает энергию активации кристаллизации и облегчает зарождение ОЦК фазы α -Fe(Si) [216]. Кристаллизация при более высокой температуре отжига ведет к образованию боридных фаз. Выделение тех или иных фаз зависит от соотношения между температурой и временем отжига: количество ОЦК фазы растет, а аморфной фазы уменьшается при увеличении температуры и времени отжига. Наибольшими магнитной проницаемостью μ и магнитным насыщением обладают сплавы с высоким содержанием ОЦК фазы, получаемые отжигом при 780–820 К в течение 1 ч.

В обычных ферромагнитных сплавах рост зерен приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Согласно [214] для нанокристаллических сплавов систем Fe-Cu-M-Si-B (М — Nb, Ta, W, Mo, Zr, V) коэрцитивная сила пропорциональна квадрату размера зерна, т.е. $H_c \sim d^2$. Сплав $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ со средним размером зерен ~ 10 нм имеет очень низкую коэрцитивную силу $H_c \approx 0,5 \text{ А м}^{-1}$. Высокая чувствительность магнитной проницаемости, коэрцитивной силы, намагниченности насыщения, магнитоstriction и других магнитных характеристик этих сплавов к их микроструктуре явилась причиной активных исследований условий кристаллизации аморфных сплавов [215–226].

В [221, 227] показано, что предварительная деформация ($\sim 6\%$) прокаткой ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ с последующим часовым отжигом при 813–820 К позволяет достичь дополнительного уменьшения зерен от 8–10 до 4–6 нм. Низкотемпературный отжиг сплава при 723 К в течение 1 ч и последующий кратковременный отжиг при 923 К в течение 10 с привели к получению нанокристаллической структуры с размером зерен 4–5 нм. Фазовый состав сплавов, полученных этими способами, был таким же, как после обычной кристаллизации при 810–820 К.

В настоящее время известны и другие магнитные мягкие нанокристаллические сплавы, получаемые кристаллизацией аморфных сплавов. Сплавы Fe-M-C, Fe-M-B, Fe-M-N и Fe-M-O (М — Zr, Hf, Nb, Ta, Ti) (см. рис. 22) при среднем размере зерен 10 нм имеют намагниченность насыщения 1,5–1,7 Тл, проницаемость $\mu = 4000$ –5000 и малую ($< 10^{-6}$) величину магнитоstriction [214, 228–230].

Кристаллизация аморфных сплавов позволяет получать не только магнитомягкие, но и магнито жесткие нанокристаллические материалы с высокой коэрцитивной силой. В [231] показано, что отжиг в течение 1 ч при 823 К аморфных мягких магнитных ($H_c \leq 40 \text{ А м}^{-1}$) сплавов $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$, $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_7\text{Si}_x\text{B}_{15-x}$ ($x = 3$ или 5) привел к увеличению H_c в 125–700 раз. Быстрая кристаллизация в течение 10 с при 923 К аморфного мягкого магнитного сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ с $H_c \approx 1 \text{ А м}^{-1}$ позволяет получить нанокристаллический сплав со средним размером зерен 15–50 нм, $H_c = 8800 \text{ А м}^{-1}$ и повышенной остаточной намагниченностью; медленно закристаллизованный сплав такого состава имеет $H_c = 3000 \text{ А м}^{-1}$ [232, 233]. Высококоэрцитивное состояние сплава, полученного быстрой кристаллизацией, термически стабильно и сохраняется неизменным после отжига при 673 К. Согласно [232, 233] повышение коэрцитивной силы быстрозакристаллизованного сплава по сравнению с медленно закристаллизованным сплавом является следствием выделения анизотропных однодоменных частиц ОЦК α -Fe с большой намагниченностью насыщения, с одной стороны, и уменьшения размера зерен α -Co, с другой. Увеличение остаточной намагниченности нанокристаллического сплава может быть вызвано обменным взаимодействием между намагниченностью зерен, размер которых меньше ширины междоменной границы.

5. Заключение

Исследования последнего десятилетия существенно расширили представления об эффектах, связанных с размерами зерен (кристаллитов) твердого тела. Длительное время основное внимание было сосредоточено на изучении малых частиц — нанокластеров, свойства которых являются промежуточными между свойствами изолированных атомов и поликристаллического твердого тела. Создание методов получения компактных материалов с необычайно тонкозернистой структурой, в которой зерна имеют нанометровые размеры, позволило перейти к изучению структуры и свойств твердого тела в нанокристаллическом состоянии. В настоящее время основными методами получения компактных нанокристаллических материалов являются: компактирование изолированных нанокластеров, полученных испарением

и конденсацией, осаждением из растворов или разложением прекурсоров; кристаллизация аморфных сплавов; интенсивная пластическая деформация [1–5, 26, 32, 58, 63, 65, 86, 121, 214, 220].

Исследования структуры и свойств наноматериалов развиваются очень интенсивно: в 1993 г. в Мехико прошла первая международная конференция по наноструктурным материалам, а в 1995–1996 гг. в мире состоялось уже 26 международных конференций по этим материалам. С 1992 г. появилось несколько новых международных научных журналов, посвященных исключительно нанокристаллическому состоянию.

Анализ накопленных экспериментальных результатов показывает, что в нанокристаллическом твердом теле важную роль играет не только размер зерна (как в изолированных наночастицах), но и структура и состояние границ раздела (границ зерен). Особенно отчетливо влияние границ раздела на структуру и свойства проявляется в наноматериалах, полученных компактированием или интенсивной пластической деформацией. В этих наноматериалах непосредственно после их получения границы раздела находятся в неравновесном напряженном состоянии с избыточной энергией. Релаксация неравновесных границ раздела в нанокристаллических металлах и сплавах может происходить самопроизвольно даже при комнатной температуре и, как правило, сопровождается некоторым ростом зерен [65, 96]. Керамические (оксидные) наноматериалы более стабильны по сравнению с металлическими; их структура и размер зерен могут оставаться почти неизменными даже после отжига при 600–800 К [98].

Свойства нанокристаллических металлов и сплавов, особенно полученных компактированием нанокластеров, очень чувствительны к примеси кислорода. Чрезвычайно большая площадь границ раздела обуславливает высокую химическую активность нанокристаллических металлов. Значительная часть необычных результатов, полученных в период до 1992 г., после последующей тщательной проверки оказалась следствием загрязнения нанокристаллических металлов примесным кислородом, а в случае Pd — также и водородом.

Для теоретического осмысления экспериментальных результатов, полученных на компактных нанокристаллических материалах, важное значение имеет разделение поверхностных (связанных с границами раздела) и объемных (связанных с размерами зерен) эффектов. В настоящее время эта задача далека от полного разрешения. В целом, уровень теоретического понимания и объяснения строения и свойств компактных нанокристаллических материалов заметно ниже по сравнению с изолированными наночастицами.

Анализируя состояние материаловедческих исследований, академик Н.П. Лякишев выделил четыре стадии "жизни" конструкционных материалов: зарождение идеи, интенсивные исследования, рост производства и снижение производства [234]. По его мнению, компактные нанокристаллические материалы находятся на стадии интенсивных исследований. Можно ожидать, что в ближайшие годы интенсивность изучения компактных наноматериалов будет возрастать. Наиболее актуальными направлениями их исследования будут, по-видимому, детальное изучение микроструктуры; разделение эффектов, обусловленных размерами зерен и границами раздела; определение условий стабилизации нанокри-

сталлической структуры, обеспечивающих сохранение достигнутых свойств; создание моделей нанокристаллического состояния, позволяющих дать его теоретическое описание, адекватное реальности.

В настоящем обзоре кратко рассмотрены особенности строения и свойств только компактных наноматериалов. Подробное описание методов получения, строения и свойств изолированных наночастиц (нанокластеров), нанопорошков и компактных наноматериалов читатели могут найти в новой монографии — А.И. Гусев *Нанокристаллические материалы — методы получения и свойства* (Екатеринбург: УрО РАН, 1998).

Автор благодарен Н.-Е. Schaefer'у (Институт теоретической и прикладной физики Штутгартского университета, Германия) за любезное предоставление материалов второй международной конференции по наноструктурам (Штутгарт, 1995 г.) и своему ближайшему коллеге А.А. Ремпелью за полезные обсуждения.

Список литературы

1. Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **1** (1) 1 (1992)
2. Birringer R, Gleiter H, in *Encyclopedia of Material Science and Engineering*. Suppl. Vol. 1 (Ed. R W Cahn) (Oxford: Pergamon Press, 1988) p. 339
3. Siegel R W *Ann. Rev. Mater. Sci.* **21** 559 (1991)
4. Siegel R W *Nanostruct. Mater.* **3** (1–6) 1 (1993)
5. Schaefer H -E, in *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure* (Ed. M A Nastasi) (Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Press, 1993) p. 81
6. Siegel R W *J. Phys. Chem. Solids* **55** (10) 1097 (1994)
7. Морохов И Д, Трусов Л И, Чижик С П *Ультрадисперсные металлические среды* (М.: Атомиздат, 1977)
8. Морохов И Д и др. *УФН* **133** (4) 653 (1981)
9. Морохов И Д, Трусов Л И, Лаповок В Н *Физические явления в ультрадисперсных средах* (М.: Энергоатомиздат, 1984)
10. Петров Ю И *Физика малых частиц* (М.: Наука, 1982)
11. Петров Ю И *Кластеры и малые частицы* (М.: Наука, 1986)
12. Лариков Л Н *Металлофизика* **14** (7) 3 (1992)
13. Лариков Л Н *Металлофизика и новейшие технологии* **17** (1) 3 (1995); **17** (9) 56 (1995)
14. Андриевский Р А *Успехи химии* **63** (5) 431 (1994)
15. Ген М Я, Петров Ю И *Успехи химии* **38** (12) 2249 (1969)
16. Смирнов Б М *УФН* **162** (1) 119 (1992)
17. Непийко С А *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наукова думка, 1985)
18. Борен К, Хафмен Д *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М.: Мир, 1986)
19. Perenboom J, Wyder P, Meier F *Phys. Rep.* **78** (2) 173 (1981)
20. Halperin W *Rev. Modern Phys.* **58** (3) 533 (1986)
21. Нараев Э Л *УФН* **162** (9) 47 (1992)
22. Gleiter H, in *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures* (Eds N Hansen et al.) (Roskilde: Risø Nat. Laboratory, 1981) p. 15
23. Gleiter H, Marquardt P Z. *Metallkud.* **75** (4) 263 (1984)
24. Birringer R, Herr U, Gleiter H *Trans. Japan. Inst. Met. Suppl.* **27** 43 (1986)
25. Siegel R W, Hahn H, in *Current Trends in Physics of Materials* (Ed. M Yussouff) (Singapore: World Sci. Publ. Co, 1987) p. 403
26. Gleiter H *Progr. Mater. Sci.* **33** (4) 233 (1989)
27. Андриевский Р А *Порошковое материаловедение* (М.: Металлургия, 1991)
28. Matthews M D, Pechenik A J. *Am. Ceram. Soc.* **74** (7) 1547 (1991)
29. Chen D -J, Maya M J *Nanostruct. Mater.* **2** (3) 469 (1992)
30. Andrievski R A et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 353 (1995)
31. Rabe T, Wäsche R *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 357 (1995)
32. Kear B H, Strutt P R *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 227 (1995)
33. McCandlish L E, Kear B H, Kim B K *Nanostruct. Mater.* **1** (1) 119 (1992)
34. Wu L et al., in *Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar* Vol. 3 (Eds H Bildstein, R Eck) (Reutte: Metallwerk Plansee, 1993) p. 667

35. Fang Z, Eason J W, in *Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar* Vol. 3 (Eds H Bildstein, R Eck) (Reutte: Metallwerk Plansee, 1993) p. 625
36. Seegopaul P, McCandlish L E, Shinneman F M *Intern. J. Refr. Met. Hard Mater.* **15** (1–3) 133 (1997)
37. Иванов В В и др. *ДАН СССР* **275** (4) 873 (1984)
38. Иванов В В и др. *СФХТ* **5** (6) 1112 (1992)
39. Ivanov V V et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 287 (1995)
40. Иванов В В, Вихрев А Н, Ноздрин А А *Физика и химия обработки материалов* (3) 67 (1997)
41. Андриевский Р А и др. *ФММ* **81** (1) 137 (1996)
42. Hoefler H J, Hahn H, Averbach R S *Defect and Diffusion Forum* **75** (1) 99 (1991)
43. Okada S et al. *J. Alloys and Compounds* **211/212** 494 (1994)
44. Быковский Ю А и др. *Поверхность* (12) 69 (1992)
45. Дудко Д А и др. *ДАН СССР* **285** (1) 106 (1985)
46. Барг А Е и др. *Металлофизика* **9** (4) 118 (1987)
47. Андриевский Р А *Успехи химии* **66** (1) 57 (1997)
48. Van Swygenhoven H et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 739 (1995)
49. Hotchandani S, Kamat P V *J. Phys. Chem.* **96** (16) 6834 (1992)
50. Bedjia I, Hotchandani S, Kamat P V *J. Phys. Chem.* **97** (42) 11064 (1993); **98** (15) 4133 (1994)
51. O'Regan B, Grätzel M, Fitzmaurice D *Chem. Phys. Letters* **183** (1) 89 (1991)
52. Yoshiki H K, Fujishima A *J. Electrochem. Soc.* **142** (2) 428 (1995)
53. Kavan L et al. *J. Phys. Chem.* **97** (37) 9493 (1993)
54. Yamada K et al. *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1–3) 316 (1988)
55. Lu K, Wang J T, Wei W D *Scripta Metall. Mater.* **25** (3) 619 (1991)
56. Cheng T *Nanostruct. Mater.* **2** (1) 19 (1992)
57. Hoffmann H *Thin Solid Films* **58** 223 (1979)
58. Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K *J. Appl. Phys.* **64** (10, part 2) 6044 (1988)
59. Носкова Н И и др. *ФММ* **73** (2) 102 (1992)
60. Носкова Н И и др. *ФММ* **76** (5) 171 (1993)
61. Inoue A et al. *Mater. Trans. Japan. Inst. Met.* **35** 85 (1994)
62. Смирнова Н А и др. *ФММ* **62** (3) 566 (1986)
63. Валиев Р З и др. *ДАН СССР* **301** (4) 864 (1988)
64. Valiev R Z, Krasilnikov N A, Tsenev N K *Mater. Sci. Eng. A* **137** 35 (1991)
65. Валиев Р З, Корзников А В, Мулюков Р Р *ФММ* **73** (4) 70 (1992)
66. Valiev R Z, Korznikov A V, Mulyukov R R *Mater. Sci. Eng. A* **168** 141 (1993)
67. Ахмадеев Н А и др. *Металлы* (5) 96 (1992)
68. Ремпель А А и др. *ДАН* **347** (6) 750 (1996)
69. Cziraki A et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 547 (1995)
70. Ремпель А А и др. *Металлофизика и новейшие технологии* **18** (7) 14 (1996)
71. Rempel A A, Gusev A I *Phys. Status Solidi B* **196** (1) 251 (1996)
72. Rempel A A et al. *Nanostruct. Mater.* **7** (6) 667 (1996)
73. Ремпель А А и др. *ДАН* **345** (3) 330 (1995)
74. Валиев Р З и др. *Металлофизика* **12** (5) 124 (1990)
75. Valiev R Z, Mulyukov R R, Ovchinnikov V V *Phil. Mag. Letters* **62** (4) 253 (1990)
76. Valiev R Z et al. *Scripta Metall. Mater.* **25** (12) 2717 (1991)
77. Валиев Р З и др. *Письма в ЖТФ* **15** (1) 78 (1989)
78. Valiev R Z et al. *Phys. Status Solidi A* **117** (2) 549 (1990)
79. Mulyukov Kh Ya et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **89** (1) 207 (1990)
80. Mulyukov Kh Ya, Korznikova G F, Valiev R Z *Phys. Status Solidi A* **125** (2) 609 (1991)
81. Abdulov R Z, Valiev R Z, Krasilnikov N A *Mater. Sci. Lett.* **9** (12) 1445 (1990)
82. Галеев Р М, Валиахметов О Р, Салищев Г А *Изв. АН СССР. Металлы* (4) 97 (1990)
83. Валиахметов О Р, Галеев Р М, Салищев Г А *ФММ* **70** (10) 204 (1990)
84. Ремпель А А, Гусев А И, Мулюков Р Р, в кн. *Химия твердого тела и новые материалы* Т. 1 (Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 1996) с. 244
85. Ремпель А А, Гусев А И, Мулюков Р Р, в кн. *Ультратонкие порошки, материалы и наноструктуры* (Под ред. В Е Редькина) (Красноярск: КГТУ, 1996) с. 186
86. Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 3 (1995)
87. Gleiter H, in *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure* (Ed. M A Nastasi) (Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993) p. 3
88. Wunderlich W, Ishida Y, Maurer R *Scripta Metall. Mater.* **24** (2) 403 (1990)
89. Thomas G J, Siegel R W, Eastmen J A *Scripta Metall. Mater.* **24** (1) 201 (1990)
90. Mütschele T, Kirchheim R *Scripta Metall.* **21** (2) 135 (1987)
91. Schaefer H -E et al. *Nanostruct. Mater.* **1** (6) 523 (1992)
92. Zhu X et al. *Phys. Rev. B* **35** (17) 9085 (1987)
93. Fitzsimmons M et al. *Phys. Rev. B* **44** (6) 2452 (1991)
94. Eastmen J A et al. *Nanostruct. Mater.* **1** (1) 47 (1992)
95. Löffler J, Weissmüller J, Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 567 (1995)
96. Weissmüller J, Löffler J, Kleber M *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 105 (1995)
97. Haubold T et al. *Phys. Lett. A* **135** (8–9) 461 (1989)
98. Ishida Y et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 115 (1995)
99. Schlorke N et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 593 (1995)
100. Babanov Yu A et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 601 (1995)
101. Jorra E et al. *Philos. Mag. B* **60** (2) 159 (1989)
102. Sanders P et al. *Scripta Met.* **29** (1) 91 (1993)
103. Würschum R, Greiner W, Schaefer H -E *Nanostruct. Mater.* **2** (1) 55 (1993)
104. Лаповок В Н и др. *ФТТ* **25** (6) 1846 (1983)
105. Schaefer H -E et al. *Phys. Rev. B* **38** (14) 9545 (1988)
106. Schaefer H -E et al., in *Positron Annihilation* (Eds L Dorikens-Vanpraet, M Dorikens, D Segers) (Singapore: World Scientific Publ. Comp., 1989) p.79
107. Würschum R, Scheytt M, Schaefer H -E *Phys. Status Solidi A* **102** (1) 119 (1987)
108. Schaefer H -E *Phys. Status Solidi A* **102** (1) 47 (1987)
109. Schaefer H -E et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 869 (1995)
110. Würschum R *Mater. Sci. Forum* **105–110** 1337 (1992)
111. Würschum R et al. *Scripta Metall. Mater.* **25** (11) 2451 (1991)
112. Puska M J, Nieminen R M *J. Phys. F: Metal Phys.* **13** (2) 333 (1983)
113. Dlubek G et al. *J. Phys. F: Metal Phys.* **9** (10) 1961 (1979)
114. Alekseeva O K et al. *Phys. Status Solidi B* **95** (2) K135 (1979)
115. Würschum R et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **1** Suppl. A, SA33 (1989)
116. Puska M J, Corbell C *Phys. Rev. B* **38** (14) 9874 (1988)
117. Schaefer H -E, Forster M *Mater. Sci. Eng. A* **109** 161 (1989)
118. Nazarov A A, Romanov A E, Valiev R Z *Acta Metall. Mater.* **41** (4) 1033 (1993)
119. Nazarov A A, Romanov A E, Valiev R Z *Nanostruct. Mater.* **4** (1) 94 (1994)
120. Gertsman V Yu et al. *Scripta Metall. Mater.* **30** (2) 229 (1993)
121. Valiev R Z *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 73 (1995)
122. Nazarov A A, Romanov A E, Valiev R Z *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 775 (1995)
123. Gutkin M Yu, Ovid'ko I A, Mikaelyan K N *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 779 (1995)
124. Гуткин М Ю, Микаелян К Н, Овидько И А *ФТТ* **37** (2) 552 (1995)
125. Rybin V V, Zisman A A, Zolotarevsky N Yu *Acta Metal. Mater.* **41** (9) 2211 (1993)
126. Musalimov R Sh, Valiev R Z *Scripta Metall. Mater.* **27** (12) 1685 (1992)
127. Гусев А И, Ремпель А А *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях* (М.: Наука, 1988)
128. Bologh J et al. *Nanostruct. Mater.* **2** (1) 11 (1993)
129. Eastmen J A, Fitzsimmons M, Thompson L J *Philos. Mag. B* **66** (5) 667 (1992)
130. Qin X Y, Wu X J, Cheng L F *Nanostruct. Mater.* **2** (1) 99 (1993)
131. Sui M L, Lu K *Mater. Sci. Eng. A* **179–A180** 541 (1994)
132. Lu K, Sui M J *Mater. Sci. Technol.* **9** (6) 419 (1993)
133. Zhang H Y, Lu K, Hu Z Q *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 489 (1995)
134. Cimino A, Porba P, Valigi M J *Am. Chem. Soc.* **409** (1) 152 (1966)
135. Hellstern E et al. *J. Appl. Phys.* **65** (1) 305 (1989)
136. Neiman G W, Weertman J R, Siegel R W *J. Mater. Res.* **6** (5) 1012 (1991)
137. Александров И В, Валиев Р З *ФММ* **77** (6) 77 (1994)
138. Alexandrov I V, Valiev R Z *Philos. Mag. B* **73** (6) 861 (1996)
139. Alexandrov I V, Valiev R Z *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 763 (1995)
140. Zhang K et al. *J. Appl. Phys.* **80** (10) 5617 (1996)
141. Valiev R Z et al. *Mater. Sci. Forum* **235–238** 497 (1997)
142. Hall E O *Proc. Phys. Soc. B* (London) **64** part 9 (381B) 747 (1951)
143. Petch N J *J. Iron Steel Inst.* **174** (1) 25 (1953)
144. Tabor D *The Hardness of Metals* (London: Oxford University Press, 1951)

145. Coble R L *J. Appl. Phys.* **34** (6) 1679 (1963)
146. Chokshi A H et al. *Scripta Metall.* **23** (10) 1679 (1989)
147. Lu K, Wei W D, Wang J T *Scripta Metall. Mater.* **24** (12) 2319 (1990)
148. Christman T, Jain M *Scripta Metall. Mater.* **25** (4) 767 (1991)
149. Chang H et al. *Scripta Metall. Mater.* **25** (5) 1161 (1991)
150. Kim K, Okazaki K *Mater. Sci. Forum* **88–90** 553 (1992)
151. Jang J S C, Koch C C *Scripta Metall. Mater.* **24** (8) 1599 (1990); **24** (10) 2023 (1990)
152. Ganapathi S K et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** 597 (1991)
153. Hughes D et al. *Scripta Metall.* **20** (1) 93 (1986)
154. Fougere G E, Weertman J R, Siegel R W *Nanostruct. Mater.* **3** (3) 379 (1993)
155. Siegel R W, Fougere G E *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 205 (1995)
156. Hahn H, Padmanabhan K A *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 191 (1995)
157. Valiev R Z et al. *Scripta Metall. Mater.* **27** (7) 855 (1992)
158. Kizuka T et al. *Philos. Mag. A* **69** (3) 551 (1994)
159. He L, Ma E *Nanostruct. Mater.* **7** (3) 327 (1996)
160. Haubold T, Gertsman V *Nanostruct. Mater.* **1** (4) 303 (1992)
161. Holtz R L, Provenzano V *Nanostruct. Mater.* **4** (3) 241 (1994)
162. Ахмадеев Н А и др. *ФТТ* **34** (12) 3155 (1992)
163. Korn D et al. *J. de Physique-Colloque C5* **49** Suppl. (5) C5-769 (1988)
164. Лебедев А Б и др. *ФТТ* **38** (6) 1775 (1996)
165. Mulyukov R R et al. *Mater. Sci. Eng. A* **171** 143 (1993)
166. Akhmedeev N A et al. *Acta Metall. Mater.* **41** (4) 1041 (1993)
167. Мулюков Р Р и др. *Металлофизика* **15** (1) 50 (1993)
168. Mulyukov R R et al. *Mater. Sci. Forum* **170–172** 159 (1994)
169. Mulyukov R R et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 577 (1995)
170. Mulyukov R R et al. *Mater. Res. Bull.* **31** (6) 639 (1996)
171. Mulyukov R R et al. *Mater. Sci. Forum* **225–227** 787 (1996)
172. Pearson C E *J. Inst. Metals* **54** (1) 111 (1934)
173. Wakai F, Sakagushi S, Matsuno Y *Advanced Ceram. Mater.* **1** (3) 259 (1986)
174. Wakai F et al. *Nature* (London) **344** (6265) 421 (1990)
175. Sherby O D, Ruano O A, in *Superplastic Forming of Structural Alloys* (Eds N E Paton, C H Hamilton) (New York: The Metall. Soc. of AIME, 1982) p. 241
176. Wang J -G, Raj R J. *Am. Ceram. Soc.* **67** (6) 385 (1984)
177. Karch J, Birringer R, Gleiter H *Nature* (London) **330** (6148) 556 (1987)
178. Rupp J, Birringer R *Phys. Rev. B* **36** (15) 7888 (1987)
179. Tschöpe A, Birringer R *Philos. Mag. B* **68** (2) 223 (1993)
180. Stühr U et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 555 (1995)
181. Eastmen J A, Thompson L J, Kestel B J *Phys. Rev. B* **48** (1) 84 (1993)
182. Goll G, Löhneyen H *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 559 (1995)
183. Trampenau J et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 551 (1995)
184. Wang J et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 747 (1995)
185. Pirc R, Holz A *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 755 (1995)
186. Zhu X PhD Thesis (Saarbrücken, Germany: University of Saarbrücken, 1986)
187. Klam H J, Hahn H, Gleiter H *Acta Metall.* **35** (8) 2101 (1987)
188. Sui M L, Lu K *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 651 (1995)
189. Gärtner F et al. *Scripta Mater.* **35** (7) 805 (1996)
190. Tschöpe A, Birringer R, Gleiter H *J. Appl. Phys.* **71** (9) 5391 (1992)
191. Kai H Y PhD Thesis (Netherlands, Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993)
192. Фролов Г И и др. *ФТТ* **38** (4) 1208 (1996)
193. Исламгалиев Р К и др. *Металлофизика* **12** (2) 317 (1990)
194. Islamgaliev R K et al. *Phys. Status Solidi A* **118** (1) K27 (1990)
195. Pekala K, Pekala M *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 819 (1995)
196. Мулюков Р Р Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук (М.: МГТУ – МИСиС, 1997)
197. Liu K L et al. *J. Magn. and Magn. Mater.* **12** (1) 43 (1979)
198. Mueller F M et al. *Phys. Rev. B* **1** (12) 4617 (1970)
199. Kriessman C J, Callen H B *Phys. Rev.* **94** (4) 837 (1954)
200. Weiss W D, Kohlhaas R Z. *Angew. Phys.* **23** (3) 175 (1967)
201. *Физическое металловедение* (Под ред. Р Кана) (М.: Мир, 1968)
202. Wurschum R et al. *Annales de Chimie. Sci. des Mater.* **21** (5) 471 (1996)
203. Garber M, Henry W G, Hoeve H G *Canadian J. Phys.* **38** (12) 1595 (1960)
204. Tammann G, Oelsen W Z. *Anorg. Chem.* **186** 257 (1930)
205. Bitter F et al. *Phys. Rev.* **60** (2) 134 (1941)
206. Вонсовский С В *Магнетизм* (М.: Наука, 1971)
207. Киттель Ф *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978)
208. Kisker H et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 925 (1995)
209. Kronmüller H *Phys. Status Solidi B* **144** (1) 385 (1987)
210. Королев А В и др. *ФММ* **68** (4) 672 (1989)
211. Hahn A *Ann. Phys.* **11** (7–8) 277 (1963)
212. Королев А В и др. *ФММ* **70** (11) 98 (1990)
213. Hirscher M et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **146** (1) 117 (1995)
214. Yamauchi K, Yoshizawa Y *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 247 (1995)
215. Жалин Б В и др. *ФММ* **79** (5) 94 (1995)
216. Wang N, Zhu F, Haasen P *Philos. Mag. Lett.* **64** (3) 157 (1991)
217. Носкова Н И и др. *ФММ* **74** (7) 80 (1992)
218. Глазер А А и др. *ФММ* **74** (8) 96 (1992)
219. Hono K et al. *Acta Metall. Mater.* **40** (9) 2137 (1992)
220. Соснин В В и др. *ФММ* **78** (2) 140 (1994)
221. Носкова Н И и др. *ФММ* **76** (5) 171 (1993)
222. Baricco M et al. *Mater. Sci. Eng. A* **179–180** 572 (1994)
223. Clavaguera N et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 453 (1995)
224. Conde C F, Conde A *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 457 (1995)
225. Surinach S et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 461 (1995)
226. Graf T et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 469 (1995)
227. Носкова Н И, Пономарева Е Г *ФММ* **82** (5) 163 (1996)
228. Hasegawa N, Saito M *J. Magn. Soc. Japan.* **14** (2) 313 (1990)
229. Taneko N et al. *Japan. J. Appl. Phys.* **30** (2A) L195 (1991)
230. Inoue A *Nanostruct. Mater.* **6** (1–4) 53 (1995)
231. Носкова Н И и др. *ФММ* **73** (2) 102 (1992)
232. Глазер А А и др. *ФММ* **76** (2) 171 (1993)
233. Noskova N I et al. *Nanostruct. Mater.* **6** (5–8) 969 (1995)
234. Лякишев Н П *Вестник РАН* **67** (5) 403 (1997)

The effects of the nanocrystalline state in solids

A.I. Gusev

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of the Russian Academy of Sciences,
Pervomaïskaya 91, 620219 Ekaterinburg, Russia
Tel. (7-3432) 49-35 23
Fax (7-3432) 74-14 95
E-mail: gusev@chem.ural.ru*

Recent results on the effect of the nanocrystalline state on the mechanical, thermal, and magnetic properties and microscopic structure of metals and solid phase compounds are reviewed. Basic methods for preparing compact nanocrystal materials are briefly discussed. Dimension effects in such materials are discussed in detail and the importance of interfaces in determining the structure and properties of compact nanomaterials is demonstrated. Models explaining the structural features and anomalous properties of nanocrystalline solids are analyzed.

PACS numbers: **61.46. + w**, **85.42. + m**

Bibliography — 234 references

Received 3 June 1997, revised 10 September 1997