

# Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений

Р.А.Андриевский

*Институт новых химических проблем Российской академии наук  
142432 Черногловка Московской обл., факс (095)292–6511*

Рассмотрены методы получения тугоплавких карбидов, боридов, нитридов и оксидов в виде ультрадисперсных порошков, консолидированных материалов и пленок с размером зерна менее 100 нм. Систематизирована и обсуждена информация о свойствах нанокристаллических тугоплавких соединений.  
Библиография — 233 ссылки.

## Оглавление

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                     | 431 |
| II. Ультрадисперсные порошки и их свойства                      | 432 |
| III. Консолидированные порошковые нанокристаллические материалы | 440 |
| IV. Нанокристаллические пленки                                  | 442 |
| V. Заключение                                                   | 444 |

## I. Введение

Роль химического синтеза в формировании и улучшении свойств современных керамических, полимерных и других материалов считается одной из главенствующих (см., например, <sup>1–5</sup>). Именно на стадии синтеза закладываются размерные, фазовые, примесные, морфологические, структурные и другие особенности, которые в существенной степени определяют физико-химические, физико-механические и эксплуатационные свойства материалов. О важной роли химического синтеза свидетельствуют также такие факты: Американское общество исследования материалов, начиная с 1984 г., регулярно раз в два года проводит симпозиумы на тему «Химические методы улучшения керамики»; Американское химическое общество с 1989 г. и Английское Королевское химическое общество с 1991 г. начали издавать соответственно журналы «Chemistry of Materials» и «Journal of Materials Chemistry».

Понятен интерес исследователей к методам синтеза, применяемым при создании нового класса веществ — нанокристаллических материалов (НМ), характерный структурный размер (величина зерна или субзерна) которых составляет менее 100 нм. На примере многих НМ на основе металлов и интерметаллидов (Ni, Pd, Ag, Cu, TiAl, NbAl<sub>3</sub> и др.) показано, что при таком размере зерен наблюдается существенное изменение свойств, носящее часто немонокотный характер.<sup>6–8</sup>

В имеющихся обзорных публикациях в основном освещаются свойства упомянутых выше НМ и практически не затрагиваются проблемы тугоплавких соединений (ТС). К

последним относят обычно карбиды, нитриды, бориды, оксиды и другие фазы с температурой плавления выше 2000°C (см.<sup>9</sup>). Замечательные свойства этих соединений (высокие значения твердости, модуля упругости и прочности; химическая инертность и низкая скорость испарения; широкий спектр электрических свойств, включая сверхпроводимость, и др.) уже давно привлекли к ним внимание широкого круга специалистов в области физикохимии и технологии материалов. В последнее время этот интерес усилился в связи с созданием НМ. Имеющаяся информация о синтезе и свойствах НМ на основе ТС разрознена и нуждается в систематизации и обобщении.

Проблемы синтеза НМ на основе ТС имеют несколько аспектов. Это, во-первых, получение и консолидация ультрадисперсных порошков и, во-вторых, получение нанокристаллических пленок. Помимо этого существуют также особенности синтеза аморфных веществ, превращающихся после кристаллизации в нанокристаллические материалы. Наш обзор посвящен преимущественно порошковым и пленочным НМ как в консолидированном, так и в дискретном состоянии, поэтому также затронуты некоторые вопросы, касающиеся сложной проблемы консолидации НМ. Такой подход ранее, насколько нам известно, не применялся, хотя отдельные данные содержатся в работах <sup>10–13</sup>.

Понятно, что указанная выше температурная граница ТС весьма условна и диктуется скорее соображениями удобства. По оценкам авторов работы <sup>14</sup>, существует около 240 двухкомпонентных ТС, у которых  $T_{пл} > 2000^\circ\text{C}$ . Число же хорошо изученных и применяемых на практике ТС гораздо меньше, поэтому предметом нашего внимания стали такие нанокристаллические ТС, как Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, TiN, TiC, TiB<sub>2</sub>, NbC, NbN, WC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, BN и некоторые другие. Нетрудно заметить, что практически все они входят в популярную в настоящее время группу перспективной керамики (Advanced Ceramics).

**Р.А.Андриевский.** Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории специального неорганического синтеза ИНХП РАН. Область научных интересов: физикохимия твердого тела, высокотемпературное материаловедение.

## II. Ультрадисперсные порошки и их свойства

### 1. Получение

Проблема получения ультрадисперсных порошков давно обсуждается в публикациях, посвященных керамике, порошковой металлургии, катализу и другим областям. Различные методы химического синтеза ультрадисперсных порошков бескислородных ТС, использующихся в керамике и в катализе, проанализированы в обзоре<sup>15</sup>. Авторы данного обзора условно свели многообразие синтетических методов к четырем типам реакций — твердофазным, газофазным, жидкофазным и реакциям типа газ—твердое тело. В последнее время получили распространение такие нетрадиционные методы синтеза порошков кислородных и бескислородных соединений, как золь-гель-процесс, гидротермальный синтез, пиролиз полимеров, реакции в неводных растворах и различные варианты газофазного синтеза (плазмохимический, лазерный и др.).<sup>1, 16</sup> К этому можно также добавить механосинтез, электрохимический синтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и синтез в ударных волнах. Методы получения ультрадисперсных порошков ТС можно разделить на две группы — физические и химические (табл. 1). Деление это носит, конечно, условный характер, ибо, например, практически все физические методы включают в себя значительный химический компонент, да и провести четкую границу между различными способами часто бывает трудно. В табл. 1 включены далеко не все примеры получения ультрадисперсных порошков ТС, а лишь наиболее характерные. Рассмотрим некоторые особенности методов получения таких порошков.

#### а. Испарение и конденсация

Конденсационные методы получения кластеров и ультрадисперсных порошков известны давно, их теория изложена во многих работах (см., например,<sup>18, 85</sup>). Существуют по крайней мере два необходимых и достаточных условия конденсации ультрадисперсных порошков — большое пересыщение и присутствие в конденсированном паре молекул нейтрального газа. Интерпретацию явлений газофазной конденсации, включая гомогенное и гетерогенное зарождение, механизм роста частиц, влияние примесей и др., можно найти в упомянутых источниках.<sup>18, 85</sup>

Применительно к НМ конденсационные методы получили развитие после появления работ<sup>86, 87</sup>. В этих работах описана аппаратура, позволяющая совмещать конденсационный процесс получения ультрадисперсных порошков с вакуумным прессованием небольших образцов (диаметром до 10–15 мм, высотой до 0.2–0.5 мм) при высоких давлениях (до 3–5 ГПа). Это дало возможность в значительной степени избежать загрязнений благодаря исключению контакта ультрадисперсного порошка с окружающей средой, что особенно важно в случае металлических и интерметаллических объектов. Ультрадисперсные порошки оксидов алюминия, циркония, иттрия и др. в такой аппаратуре могут быть получены испарением оксидных мишеней в гелиевом вакууме,<sup>19</sup> магнетронным распылением циркониевых катодов в аргоновокислородной среде,<sup>20</sup> а также путем формирования иттриевого ультрадисперсного порошка с последующим контролируемым окислением.<sup>22</sup> Реактивный лазерный абляционный синтез для получения сферических частиц  $Al_2O_3$  и  $AlN$  при испарении алюминия описан в статье<sup>23</sup>.

Следует отметить работы японских исследователей по испарению переходных металлов в азотном или аммиачном вакууме (130 Па) с использованием электронно-лучевого нагрева,<sup>21</sup> а также по применению плазменного, лазерного и дугового способов нагрева для получения ультрадисперсных порошков  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiC$  (см.<sup>17, 18</sup>).

**Таблица 1.** Методы получения ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений

| Метод                    | Соединение                                                                                                                                   | Ссылки                                                                                                                                                                      |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Физические методы</i> |                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                             |
| Испарение и конденсация  | в инертном газе или в вакууме                                                                                                                | $MgO$ , $Al_2O_3$ , $SiC$ ; 17, 18<br>$Al_2O_3$ , $Y_2O_3$ 19<br>$ZrO_2$ 20                                                                                                 |
|                          | в реактивном газе                                                                                                                            | $TiN$ , $ZrN$ , $NbN$ , $AlN$ , 21<br>$VN$ , $HfN$ ;<br>$ZrO_2$ , $Y_2O_3$ 20, 22<br>$Al_2O_3$ , $AlN$ 23                                                                   |
|                          | Высокоэнергетическое разрушение                                                                                                              |                                                                                                                                                                             |
|                          | размол                                                                                                                                       | $ZrC$ , $NbC$ ; 24, 25<br>$Si_3N_4$ 26, 27                                                                                                                                  |
| механосинтез             | $TiC$ , $ZrC$ , $HfC$ , $VC$ , $TaC$ , 28–31<br>$WC$ , $SiC$ , $MoC$ ;<br>$TiB_2$ ; 32, 33<br>$TiN$ , $BN$ , $Si_3N_4$ , $AlN$ , $NbN$ 34–36 |                                                                                                                                                                             |
|                          | детонационная обработка                                                                                                                      | $BN$ ; 37, 38<br>$Al_2O_3$ , $MgO$ ; 39<br>$SiC$ , $TiC$ , $Al_2O_3$ 40, 41                                                                                                 |
| <i>Химические методы</i> |                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                             |
| Синтез                   | плазмохимический                                                                                                                             | $TiN$ , $ZrN$ , $HfN$ , $NbN$ , 10, 42<br>$Ti(C,N)$ , $VN$ ;<br>$AlN$ , $BN$ , $Si_3N_4$ , $TiC$ , $SiC$ , 43–51<br>$Si_3N_4 + SiC$ ;<br>$Al_2O_3$ ; 52<br>$TiN + TiB_2$ 53 |
|                          | лазерный                                                                                                                                     | $Si_3N_4$ , $SiC$ ; 54–56<br>$TiB_2$ ; 57<br>$Si_3N_4 + SiC$ 58                                                                                                             |
|                          | термический                                                                                                                                  | $BN$ , $SiC$ ; 59–61<br>$SiC$ ; 62<br>$HfB_2$ , $ZrC$ ; 63<br>$WC + Co$ ; 64<br>$(Mo,W)_2C$ ; 65<br>$TiN$ , $ZrN$ ; 66<br>$ZrO_2$ ; 67<br>$TiN + TiB_2$ 68                  |
|                          | электрохимический                                                                                                                            | $WC$ ; 69<br>$ZrO_2$ ; 70<br>$WB_4$ , $MoB_4$ 71                                                                                                                            |
|                          | в растворах                                                                                                                                  | $Mo_2C$ , $W_2C$ ; 72<br>$TiB_2$ , $SiC$ 15, 73                                                                                                                             |
|                          | Термическое разложение                                                                                                                       |                                                                                                                                                                             |
|                          | конденсированные прекурсоры                                                                                                                  | $Si_3N_4$ , $SiC$ , $BN$ , $AlN$ ; 15, 74–76<br>$ZrO_2$ , $Y_2O_3$ ; 74, 77, 78<br>$NbN$ ; 79<br>$Si_3N_4 + SiC$ 80, 81                                                     |
|                          | газообразные прекурсоры                                                                                                                      | $TiB_2$ , $ZrB_2$ ; 16, 82, 83<br>$BN$ 84                                                                                                                                   |

Достоинство конденсационных методов — возможность получения довольно чистых ультрадисперсных порошков весьма малых размеров (диаметр частиц  $d$  вплоть до 5–10 нм и менее) в сравнительно узком интервале последних. Однако производительность их невелика, а энергоемкость значительна. Следует, конечно, иметь в виду и воз-

можные осложнения, связанные с поддержанием заданного состава, особенно применительно к соединениям с широкой областью гомогенности (например, карбидам и нитридам переходных металлов).

### б. Высокотенергетическое разрушение

Обычный размол сравнительно редко используют для получения ультрадисперсных порошков, поскольку существует некоторый предел размалываемости, отвечающий достижению своеобразного равновесия между разрушением частиц и их агломерацией.<sup>4</sup> Даже при размоле хрупких материалов величина  $d$  обычно не ниже 50–100 нм. Кроме того, в процессе размолы происходит загрязнение продукта материалом шаров и футеровки, а также кислородом. Правда, этого удастся в значительной степени избежать, применяя специальные шары и футеровки, изготовленные из того же материала, что и сам размалываемый продукт, однако загрязнение кислородом бескислородных ТС предотвратить не удастся. Это можно проиллюстрировать на примере размолы нитрида кремния в специально футерованном аттриторе:<sup>26</sup>

|                         | Исходные характеристики | 4-часовой размол | 12-часовой размол |
|-------------------------|-------------------------|------------------|-------------------|
| $d$ , нм                | 220                     | 95               | 60                |
| O <sub>2</sub> , мас. % | 0.9                     | 2.1              | 3.9               |

В последнее время интенсивно исследуются закономерности получения ультрадисперсных порошков ТС путем механосинтеза. Этому предшествовало, начиная с 1970-х годов, изучение особенностей так называемого механического легирования — образования сплавов и интерметаллидов в условиях высокотенергетического размолы. Одно из первых упоминаний о возможности синтеза боридов титана (TiB<sub>2</sub>), молибдена (MoB) и ниобия (NbB<sub>2</sub>) при совместном размоле соответствующих металлических порошков и бора в планетарной мельнице содержится в монографии<sup>88</sup>. Механизм и закономерности механосинтеза ТС оживленно обсуждаются в литературе<sup>89–91</sup>. Образование ТС в процессе размолы связывают как с интенсивной генерацией новых активных поверхностей и глубоким перемешиванием (что обеспечивает интенсификацию диффузионных процессов), так и с экзотермическим характером реакций взаимодействия металлов с неметаллическими компонентами (углеродом, бором, азотом). Механическая активация как бы инициирует последующее развитие СВС. В некоторых случаях (системы типа Ti—C, Zr—B, Nb—C) отмечено протекание взрывного механосинтеза, что фиксировалось термографически по скачкообразному повышению температуры.<sup>92</sup>

На рисунке 1 представлены зависимости содержания азота в нитридах переходных металлов IV–VI групп периодической системы от продолжительности механосинтеза.<sup>93</sup> Характерно взаимное расположение кривых насыщения, соответствующее известным различиям в экзотермичности реакций образования нитридов исследованных металлов. В экспериментах, описанных в работе<sup>93</sup>, использовалась вибромельница типа YAMP-2SND с рабочим объемом 1300 см<sup>3</sup>, шаровая загрузка составляла 90:1; азот подавался в реакционное пространство непрерывно из резервуара емкостью 34 л. При использовании мельницы типа SPEX 8000 (рабочий объем 90 см<sup>3</sup>, шаровая загрузка 13:1) длительность размолы сокращалась в несколько раз (например, для TiN, состав которого близок к стехиометрическому, она равна ~30 ч).<sup>35</sup> Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования показали, что размер частиц в таких порошках составляет несколько нанометров.

Исследователи, работающие в области механосинтеза, полагают, что этот метод получения ультрадисперсных

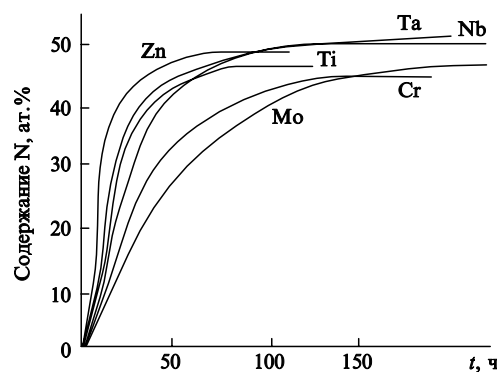


Рис. 1. Влияние длительности размолы на содержание азота в нитридах<sup>93</sup>

порошков может быть использован в достаточно широких масштабах и является одним из перспективных способов изготовления НМ.<sup>31</sup> Его достоинство состоит также в возможности получения легированных и композитных порошков и в использовании некондиционного сырья. Однако чистота и технологические свойства получаемых таким способом порошков изучены пока недостаточно полно.

Детонационная обработка (синтез в ударных волнах и дробление) известна давно,<sup>37–41</sup> но ее систематические исследования применительно к НМ, насколько нам известно, немногочисленны. К методам высокотенергетического разрушения относится и получение ультрадисперсных порошков путем электрического взрыва проволок, однако к хрупким ТС этот метод пока не применялся.

### в. Синтез

Химические методы получения ультрадисперсных порошков более универсальны по сравнению с физическими. Плазмохимический синтез является одним из наиболее популярных. Обширные исследования в этом направлении проводились в России,<sup>10, 42</sup> Латвии,<sup>43, 44</sup> на Украине,<sup>45, 46</sup> в Японии<sup>18</sup> и других странах.<sup>15, 94</sup> Синтез в низкотемпературной плазме осуществляют при высоких температурах (до  $(6–8) \cdot 10^3$  К), что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакций и конденсационных процессов. Примеры моделирования термодинамического равновесия, процессов испарения и конденсации, а также коагуляции частиц при плазмохимическом синтезе ультрадисперсных порошков ТС подробно описаны в литературе (см., например,<sup>10, 42–46, 95, 96</sup>) и мы на этом останавливаться не будем.

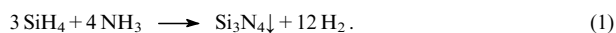
Существует принципиальная возможность плазмохимического синтеза практически всех ультрадисперсных порошков ТС. В табл. 1 представлена лишь некоторая их часть. Дополнительно можно назвать ультрадисперсные порошки карбидов вольфрама, тантала, ниобия, бора.<sup>15, 97, 98</sup> Для получения ультрадисперсных порошков ТС используют как дуговые плазмотроны,<sup>43–47, 49, 51–53, 98</sup> так и высокочастотные (включая СВЧ) генераторы плазмы,<sup>10, 42, 48</sup> описаны также гибридные установки.<sup>50</sup> Дуговые плазмотроны более производительны и доступны, однако высоко- и сверхвысокочастотные установки обеспечивают более высокую чистоту синтезируемых продуктов. Так, из силана и этилена в аргонной ВЧ-плазме был получен высокочистый по катионным примесям (99.999%) ультрадисперсный порошок  $\beta$ -SiC с размером частиц 5–20 нм (см.<sup>48</sup>). Содержание кислорода в этих порошках составляло ~1%.

Важно также, что плазмохимическая технология обеспечивает получение многокомпонентных ультрадисперсных порошков ТС: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC, Ti(N,C), Nb(N,C), TiN+TiB<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+TiN (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и др.<sup>10, 11, 50, 53</sup> Выпуск таких

порошков в полупромышленном масштабе освоен в ряде стран.

Близкое отношение к плазмохимическому синтезу, как и к высокоэнергетическому разрушению, имеет электроискровое диспергирование, объединяющее процесс разрядного измельчения металлов и сплавов в активных средах и синтез карбидов и оксидов (например, TiC, SiC, WC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (см.<sup>99, 100</sup>)

Эффективным способом стимулирования газофазного синтеза является использование лазерного излучения. Оптический источник нагрева, инициируя и поддерживая химическую реакцию, способствует однородному «саморазогреву» молекул, что обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает возможность загрязнений и влияния поверхностей. Проанализированы различные варианты термохимического действия лазерного излучения и кинетики этих процессов.<sup>101, 102</sup> Детальные исследования закономерностей лазерного синтеза ультрадисперсных порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC и TiB<sub>2</sub> выполнены авторами работ<sup>54, 57</sup>. Изучение влияния интенсивности излучения, давления, скорости газа и его разбавления на дисперсность порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, получаемых по реакции



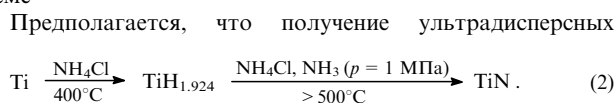
частиц и содержание в них свободного кремния вносит увеличение интенсивности излучения:

Влияние интенсивности связывают с повышением темпе-

|                                                                         |      |                   |                   |
|-------------------------------------------------------------------------|------|-------------------|-------------------|
| Интенсивность излучения<br>CO <sub>2</sub> -лазера, Вт·см <sup>-2</sup> | 760  | 2·10 <sup>4</sup> | 1·10 <sup>5</sup> |
| d, нм                                                                   | 17.6 | 11.4              | 9.8               |
| Свободный кремний, мас. %                                               | 35   | 2                 | Следы             |

ратуры реакции (от ~870°C до > 1020°C) и более высокой степенью насыщения, обусловленной возрастанием нагрева (от 10<sup>6</sup> до 10<sup>8</sup> К·с<sup>-1</sup>), что способствует увеличению скорости зародышеобразования, более полному протеканию реакции (1) и уменьшению размера зерен. Для повышения эффективности процесса используют два лазерных источника, расположенных друг против друга так, чтобы оси лучей совпадали, минимизируя тем самым потери; поток газовой смеси вводят обычно перпендикулярно лучу. Однако пока, насколько нам известно, лазерный синтез ультрадисперсных порошков ТС не вышел за пределы лабораторных исследований или получения небольших опытных партий.

В понятие «термический синтез» мы включили такие разные процессы, как карботермическое восстановление оксидов,<sup>59–61, 103</sup> карботермическое и боротермическое, в сочетании с магнетермическим,<sup>62, 63</sup> восстановление оксидов, в том числе в режиме СВС,<sup>62</sup> прямой твердофазный синтез,<sup>65</sup> термоллиз хлорида циркония в атмосфере NO<sub>2</sub> (см.<sup>67</sup>) и др. Если в исследованиях<sup>59–61, 65, 103</sup> применялись сравнительно низкотемпературные режимы и исходное сырье было высокодисперсным, что и обеспечивало собственно получение ультрадисперсных порошков, то в работах<sup>62, 63</sup> образующийся оксид магния играл роль стопора колесценции. В работе<sup>66</sup> описан синтез ультрадисперсных порошков TiN по схеме



порошков TiN и ZrN (*d* ≈ 10 нм) происходит за счет диспергирования исходных порошков металлов (их размер много больше 150 нм) и их гидридов при невысокой температуре азотирования под давлением; хлористый аммоний играет роль поставщика водорода и активатора процессов переноса

через газовую фазу, а также в какой-то степени препятствует рекристаллизации.

Сообщается<sup>64</sup> о разработке технологии получения нанофазных твердосплавных композиций WC+Co с использованием в качестве прекурсоров вольфрамата триэтилендиамина кобальта и вольфрамовой кислоты или метавольфрамата аммония и хлористого кобальта (соответственно Co(en)<sub>3</sub>WO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> или [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)·4H<sub>2</sub>O]+CoCl<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O). Эти тщательно подготовленные растворы подвергают сушке распылением, низкотемпературному восстановлению и карбидизации во взвешенном слое в специальных реакторах, что обеспечивает, с одной стороны, высокую дисперсность, а с другой, — строгое постоянство состава и, следовательно, хорошие физико-механические свойства.

Борсодержащие полимеры типа полиборазола [B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>4</sub>]<sub>x</sub> предлагается использовать в качестве добавок к порошку титана для синтеза нанофазных композиций TiN+TiB<sub>2</sub> (см.<sup>68</sup>). Тонкодисперсные дибориды переходных металлов IV и V групп периодической системы элементов синтезируют также из оксидов с помощью полимерных бор- и углеродсодержащих прекурсоров типа декаборана-дицианопентана [–B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>NC–(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>–CN–]<sub>n</sub> (см.<sup>104</sup>).

Немаловажное значение в получении ультрадисперсных порошков оксидов имеют известная золь-гель-технология и различные варианты соосаждения; реакции синтеза и термоллиза в этой технологии тесно переплетаются.<sup>105, 106</sup> Примером синтеза бескислородных соединений может служить получение монодисперсных сферических порошков β-SiC гидролизом смеси фенилтриэтилоксисилана и тетраэтилортосиликата [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>+Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] с последующим прокаливанием в аргоне при 1500°C (см.<sup>107</sup>). На рис. 2 приведена структура таких сферических частиц размером ~0.6 мкм. Каждая частица состоит из первичных наночастиц β-SiC размером ~40 нм. Такая агрегация частиц, безусловно, полезна для улучшения их технологических характеристик, но подлежат изучению свойства НМ, полученных из конгломератов.

Методы гидротермального синтеза ультрадисперсных порошков оксидов менее распространены, хотя некоторые примеры получения таких порошков ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно найти в литературе, например, в работах<sup>74, 108, 109</sup>.

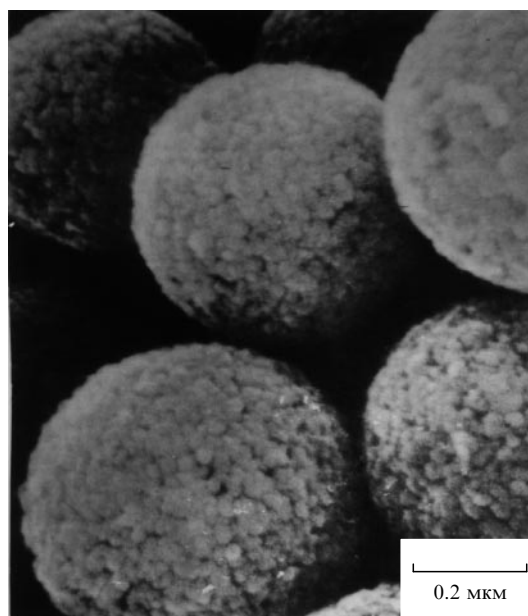
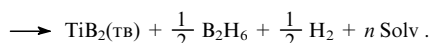
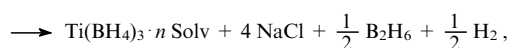
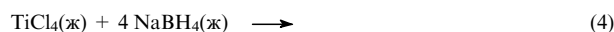
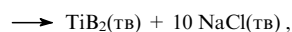
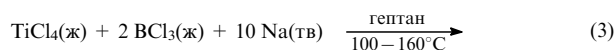


Рис. 2. Микроструктура монодисперсных сферических порошков β-SiC, полученных в золь-гель-процессе<sup>107</sup>

Описан интересный метод сравнительно низкотемпературного газофазного синтеза боридов титана.<sup>73</sup> Испаряющийся жидкий натрий в смеси с аргонем как газом-носителем восстанавливает газообразные хлориды титана и бора; экзотермический характер реакций обеспечивает поддержание режима горения и образование ультрадисперсных порошков.

Электрохимический синтез ультрадисперсных порошков карбида вольфрама и боридов вольфрама и молибдена в расплавленных средах, а оксида циркония в водном растворе изучен в работах<sup>69–71</sup>. Имеется сообщение<sup>110</sup> о получении ультрадисперсных порошков AlN ( $d \sim 25$  нм) путем анодного растворения алюминия в растворе  $\text{NH}_4\text{Br} - \text{NH}_3$  при  $-70^\circ\text{C}$  с последующим отжигом продуктов электролиза при  $1100^\circ\text{C}$ . Электрохимический метод был использован также для синтеза полимерного прекурсора  $[\text{Al}(\text{NH}_2)_3\text{NH}]_n$ , подвергнутого затем отжигу в аммиаке при  $600^\circ\text{C}$  с образованием ультрадисперсного порошка AlN (размер частиц  $\sim 8$  нм).<sup>111</sup>

В низкотемпературных условиях происходит также жидкофазный синтез некоторых карбидов и боридов. Так, возможен синтез ультрадисперсного порошка  $\text{TiB}_2$  по следующим реакциям:<sup>15, 73</sup>



Получаемый таким образом порошок рентгеноаморфен, но после отжига при  $900 - 1000^\circ\text{C}$ , который необходим также для отгонки хлористого натрия, он кристаллизуется. Размер частиц, полученных по реакции (3), составляет  $\sim 50$  нм (см.<sup>15</sup>), хотя по реакциям (4) и (5) образуются и более крупные частицы различной морфологии.<sup>73</sup> В последней работе в качестве растворителя использовали триглим.

### г. Термическое разложение

Многие ультрадисперсные порошки ТС изготавливают методами термического разложения (термолиза) твердых, жидких и газообразных прекурсоров. Условно мы выделили две разновидности, хотя очевидно, что газовая фаза играет ту или иную роль практически во всех случаях. Важно подчеркнуть, что наряду с такими традиционными прекурсорами оксидных порошков, как нитраты, оксалаты, сульфаты, гидроксиды и другие соединения, в последнее время в связи с расширением работ по ТС кремния, бора, титана и алюминия значительное применение нашли металлоорганические полимеры этих элементов. Получил распространение и новый термин — предкерамические полимеры (preceramics polymers). Выше упоминались соединения данного типа, применяемые в операциях синтеза.

Некоторые из этих полимеров, используемых для пиролиза, представлены в табл. 2. Поликарбосилан, например, характеризуется средней молекулярной массой  $1200 - 2000$  при молекулярно-массовом распределении  $300 - 10000$ ; температура его размягчения находится в интервале  $130 - 180^\circ\text{C}$ , а плавление наступает при  $250 - 330^\circ\text{C}$ .<sup>115</sup> Температура пиролиза обычно составляет  $\sim 1300^\circ\text{C}$ . Как показано на примере ультрадисперсных порошков SiC, плазменный нагрев (например, с помощью азотного дугового плазмотрона) предпочтительнее обычного термического нагрева.<sup>115</sup> Описано также применение промышленного  $\text{CO}_2$ -лазера для пиролиза жидкого силазана  $[\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{NH}]_n$ , подаваемого в

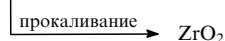
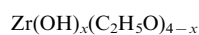
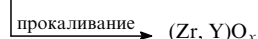
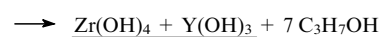
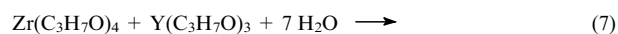
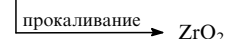
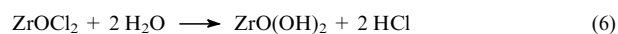
**Таблица 2.** Металлоорганические полимеры и мономеры, используемые как прекурсоры при получении тугоплавких соединений<sup>112–114</sup>

| Прекурсор                  |                                                                                                                              | Продукт                                                           |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Название                   | Формула                                                                                                                      |                                                                   |
| Поликарбосиланы            | $\text{[-Si(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-Si(CH}_3\text{)}_2\text{]}_n$ ,<br>$\text{[-SiH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{]}_n$ | SiC<br>SiC                                                        |
| Поликарбосилоксан          | $\text{[-Si(R)}_2\text{-O]}_n$ ,<br>(R = H, алкил, силоксил)                                                                 | SiC                                                               |
| Полисилазаны               | $\text{[-Si(R)}_2\text{-N(R)}\text{]}_n$ ,<br>$\text{[-Si(R)}_2\text{-Si(R)}_2\text{-N(R)}\text{]}_n$ ,<br>(R = H, алкил)    | $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;<br>$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$ |
| Амиды и полиимиды алюминия | $[\text{AlR}_2(\text{NR}_2)]_2$ ,<br>(R = H, алкил),<br>$\text{[-Al-NR]}_n$ ,<br>(R = алкил)                                 | AlN                                                               |
| Полиборазол                | $[\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_4]_n$                                                                                         | BN                                                                |
| Поливинилборазол           | $\text{[-C}_2\text{H}_3(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_5\text{)}\text{]}_n$                                                    | BN                                                                |
| Поливинилпентаборан        | $\text{[-C}_2\text{H}_3(\text{B}_5\text{H}_8\text{)}\text{]}_n$                                                              | $\text{B}_4\text{C}$                                              |
| Полититанимид              | $\text{[-Ti(NR)}_2\text{]}_n$ ,<br>(R = алкил)                                                                               | TiN                                                               |
| Тетрадиметиламид титана    | $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$                                                                                       | Ti(C,N,O)                                                         |

зону реакции через специальное ультразвуковое сопло в виде аэрозоля. В результате пиролиза получается ультрадисперсный порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$  (см.<sup>81</sup>).

Некоторые особенности реакций, идущих при пиролизе предкерамических полимеров, рассмотрены в работах<sup>114, 116</sup>. Следует иметь в виду, что после лазерной или плазменной обработки продукты пиролиза предкерамических полимеров должны подвергаться дополнительному отжигу для окончательной стабилизации структуры и состава. Температура такой обработки для ультрадисперсных порошков SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$  составляет обычно  $1100 - 1200^\circ\text{C}$ , но иногда доходит и до  $1400 - 1600^\circ\text{C}$  (см.<sup>81, 114, 115</sup>).

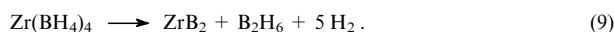
Прокаливание (кальцинирование) непременно входит в технологические циклы упоминавшихся ранее технологий золь-гель-процессов и соосаждения. Ниже приведены некоторые схемы процессов, объединяющих реакции гидролиза, синтеза и разложения.<sup>74</sup>



Первые две схемы (реакции (6), (7)) относятся к технологиям гидролизного соосаждения, а последняя — к золь-гель-процессу, когда алколюлят циркония в спиртовом растворе в контролируемых условиях подвергается медленному гидролизу. Условия гидролиза, соосаждения, прокаливания определяют состав, структуру, морфологию и размеры частиц ультрадисперсных порошков. Получение с помощью оксидного осаждения моноклинной и тетрагональной форм частиц ультрадисперсных порошков  $ZrO_2$ , в том числе и модифицированных  $Y_2O_3$ , описано в работе<sup>117</sup>.

На рисунке 3 представлена термогравиметрическая кривая для прокаливания гидроксихлорида иттрия, приготовленного по золь-гель-технологии из трихлорида иттрия.<sup>77</sup> Температура окончательного прокаливания, достигаемая через 2 ч, составляет 950°C. При этой температуре образуется порошок с удельной поверхностью  $\sim 20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

В последние годы повысился интерес к ультрадисперсным порошкам боридов переходных металлов. В этой связи рассмотрим возможность их получения путем термолитического разложения боргидридов. Последние могут диссоциировать в интервале 300–400°C, что гораздо ниже обычных температур получения боридов. В работе<sup>82</sup> описан термолитический разборгидрида циркония  $Zr(BH_4)_4$  под действием импульсного  $CO_2$ -лазера; сообщается о получении порошков, имеющих брутто-состав  $ZrB_{3.3-3.7}$ , т.е. содержащих, видимо, значительное количество свободного бора, с удельной поверхностью 40–125  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . В результате термического разложения  $Zr(BH_4)_4$  при 300°C образуется аморфный порошок  $ZrB_{2.76}$ , а при 350°C —  $ZrB_{3.74}$  (см.<sup>83</sup>). Опыты показали также, что избыточное содержание свободного бора в бориде объясняется разложением образующегося диборана



Действительно, анализ газовой фазы свидетельствует, что отношение  $[H_2]/[B_2H_6]$  составляет при 300 и 400°C соответственно 9 и 12. Это значительно выше теоретического значения 5, отвечающего реакции (9). В процессе отжига образующихся аморфных порошков кристаллизация начинается при 350° и заканчивается при 1000°C. Работа с боргидридами переходных металлов требует большой осторожности, поскольку они взрывоопасны при контакте с воздухом и влагой.

## 2. Свойства

### а. Размер частиц. Морфология и структура

Размер частиц — одна из важнейших характеристик ультрадисперсного порошка. Для установления размера и формы

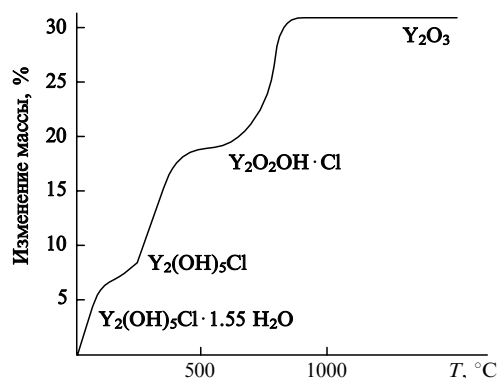


Рис. 3. Изменение массы при прокаливании порошка гидроксихлорида иттрия<sup>77</sup>

частиц обычно используют просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию (соответственно ПЭМ и СЭМ). Весьма распространено также измерение удельной поверхности ( $S$ ) методом низкотемпературной адсорбции азота и других газов с последующей оценкой так называемого среднего диаметра частиц или эквивалентного диаметра ( $d_s$ ) по известной формуле

$$d_s = \frac{6}{\gamma_t S}, \quad (10)$$

где  $\gamma_t$  — теоретическая плотность. В табл. 3 приведены значения  $S$  для некоторых ультрадисперсных порошков ТС в зависимости от  $d_s$  и  $\gamma_t$ . Как видно, диапазон  $S$  охватывает интервал от нескольких единиц до нескольких сотен квадратных метров на грамм.

Определенную информацию о размере частиц (вернее, областей когерентного рассеяния — блоков) можно также получить, анализируя уширение рефлексов на рентгено- и нейтронограммах ультрадисперсных порошков с учетом возможного вклада деформации решетки. Совпадение величин  $d$ , найденных путем измерения  $S$ , и по рентгеноструктурным данным для ультрадисперсного порошка TiN наблюдается только при  $S > 30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  ( $d < 30 \text{ нм}$ ).<sup>118</sup> При исследовании ультрадисперсного порошка ZrN удовлетворительное согласие результатов определения  $d$  различными методами (ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и нейтроноструктурный анализ) было зафиксировано для частиц с  $d \approx 20 \text{ нм}$  (см.<sup>119</sup>). Для ультрадисперсного порошка  $ZrO_2$  с размером частиц 8–20 нм также наблюдалось хорошее совпадение величин  $d$ , измеренных разными методами.<sup>120</sup> В подавляющем большинстве случаев для повышения надежности информации о величине частиц ультрадисперсных порошков следует прибегать к нескольким методам измерений, ибо такие факторы, как форма частиц, их агломерируемость, наличие искажений решетки, не всегда могут быть однозначно учтены.

Исследование морфологии ультрадисперсных порошков проводилось во многих работах (см., например,<sup>10, 18, 21, 121–125</sup>). Результаты изучения порошков  $Al_2O_3$  и SiC методами высокоразрешающей ПЭМ сообщаются в обзоре<sup>18</sup>. Неоднократно фиксировалась полиэдрическая (во многих случаях кубическая) огранка частиц карбидов и нитридов, полученных методом плазмохимического синтеза. На рис. 4 представлены электронные микрофотографии частиц TiN, иллюстрирующие характерную огранку плазмохимического нитрида титана. Кубическая огранка отмечена также для ультрадисперсных порошков  $\gamma-Al_2O_3$  и  $Ti_{0.95}$ ; диборид титана характеризовался гексагональной формой.<sup>123</sup> Порошки нитридов, полученных методом реактивного распыления, имели менее четко выраженный габитус.<sup>21</sup> Сферической формой обладали частицы NbN, синтезированные плазмохимическим методом.<sup>122</sup> Изменение концентрации аммиака в плазме способствовало трансформации частиц AlN от сферической к полигональной форме.<sup>45</sup> Форму, близкую к сферической, имеют и частицы  $ZrB_n$ , образующиеся при термолитическом разложении тетраборгидрида циркония.<sup>83</sup> Для ультрадисперсных порошков, синтезированных электрохимическим методом, характерна различная морфология.<sup>127</sup> Большинство частиц, образующихся при высокоэнергетических воздействиях, имеет неправильную форму.

Поскольку условия получения ультрадисперсных порошков в большинстве случаев далеки от равновесных, форма частиц не всегда может быть предсказана из каких-либо априорных положений. Последние могут основываться на кристаллографическом анализе многогранников Вульфа с учетом вклада поверхностной энергии (см., например,<sup>5, 85, 128</sup>). Известно, что минимальной поверхностной энергией обладают плотноупакованные структуры, поэтому в малых частицах часто реализуются огранки, характерные

Таблица 3. Удельная поверхность некоторых ультрадисперсных порошков ТС,  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ 

| $d_s$ , нм | $\text{B}_4\text{C}$ , BN<br>(2.3–2.5) | $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC,<br>MgO, AlN<br>(3.3–3.5) | $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiB}_2$ ,<br>TiC<br>(4–4.9) | TiN, $\text{Y}_2\text{O}_3$<br>(5.0–5.4) | NbN<br>(8.3) | WC<br>(15.8) |
|------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------|--------------|
| 100        | 24–26                                  | 18–19                                                   | 12–25                                                        | 11–12                                    | 7            | 4            |
| 50         | 48–52                                  | 36–38                                                   | 24–25                                                        | 22–24                                    | 14           | 8            |
| 10         | 240–260                                | 180–190                                                 | 120–125                                                      | 110–120                                  | 70           | 40           |

Примечание. В скобках указана теоретическая плотность,  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

для ГЦК- и ГПУ-решеток. Различные осложняющие обстоятельства, связанные с огранкой кластеров, обсуждены в обзоре<sup>128</sup>. Применительно к ультрадисперсным порошкам важное значение имеют также процессы возможного взаимодействия с примесями (например, окисление), способные искажать те или иные оценки.

В монографии<sup>85</sup> отмечено, что характер распределения частиц по размерам может указывать на механизм конденсации. Логарифмически нормальное распределение может быть следствием коагуляционной кристаллизации по типу пар—жидкость—кристалл; при отклонении от такой зависимости более вероятен механизм пар—кристалл (распределение типа нормального). Опыты показали,<sup>124</sup> что в случае ультрадисперсных порошков вольфрама имеет место первый вариант, а в случае титана наблюдается значительное отклонение от логарифмически нормального распределения. Коагуляционный механизм роста ультрадисперсных порошков вольфрама подтверждается сферической формой частиц; в свою очередь, на бескоагуляционную кристаллизацию TiN указывает огранка этих частиц (рис. 4). Однако логарифмически нормальному распределению иногда сопутствует и ограненная форма частиц (ультрадисперсные порошки TiC, TaC, NbC).<sup>121</sup>

Большое внимание в литературе уделяется изучению структуры ультрадисперсных порошков методами рентгено-, нейтроно- и электронографии. Детальное изложение этих результатов выходит за рамки нашего обзора, приведем лишь важнейшие из них.

1. Многие соединения ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC,  $\text{TiB}_2$  и др.) могут находиться в аморфном состоянии.<sup>19, 49, 56, 76, 83</sup>
2. В некоторых случаях ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) наблюдаются аномальные структуры.<sup>85, 120</sup>
3. Размер частиц влияет на период и микродеформацию (искажения) решетки, а также на среднеквадратичные смещения атомов.<sup>118, 119, 125, 129, 130</sup>
4. В малых частицах отмечается отсутствие дислокаций.<sup>118</sup>

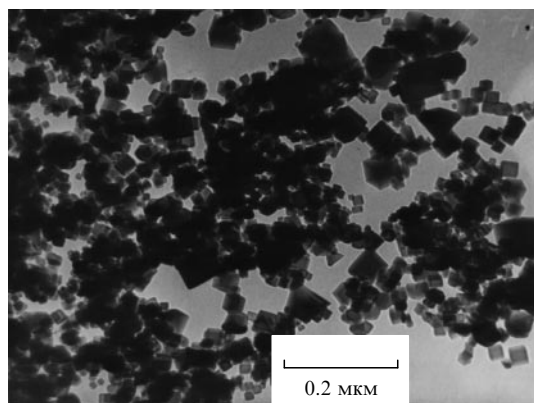


Рис. 4. Электронная микрофотография плазмохимического ультрадисперсного порошка TiN.<sup>126</sup>

В монографии<sup>85</sup> и обзоре<sup>5</sup> в общем виде проанализировано влияние избыточной поверхностной свободной энергии на термодинамические условия фазовых равновесий. Из общих соображений очевидно, что в ультрадисперсных порошках температуры фазовых переходов и границы областей существования фаз могут быть иными, чем в крупных частицах. На примере оксида алюминия показано, что в частицах размером  $\sim 30$  нм в основном представлена  $\gamma$ -фаза, а в более крупных ультрадисперсных порошках ( $d \approx 110$  нм) содержатся и другие модификации ( $\epsilon$ ,  $\beta$  и  $\theta$ ).<sup>85</sup> Некоторые структурно-морфологические особенности ультрадисперсных порошков AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проанализированы в обзоре<sup>131</sup>.

В таблице 4 приведены данные, показывающие влияние размера частиц на период решетки и среднеквадратичные смещения атомов в частицах TiN (см.<sup>130</sup>). С уменьшением  $d_s$  заметно уменьшается период решетки, менее отчетливо прослеживается эволюция среднеквадратичных смещений. Эффект уменьшения периода решетки обнаружен и для многих малых металлических частиц,<sup>85</sup> а также для частиц ZrN (см.<sup>119</sup>). Это связывают с проявлением капиллярного сжатия. Величина капиллярных сил в случае ультрадисперсных порошков может быть значительной: так, для частиц размером  $\sim 10$  нм при поверхностном натяжении  $\sim 2 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$  капиллярное давление может составлять  $\sim 1$  ГПа, а это в свою очередь способно вызывать деформации  $\sim 10^{-3}$  нм, что соизмеримо с данными, приведенными в табл. 4.

Здесь нужно сделать два замечания. Во-первых, эффект капиллярного сжатия не всегда сопровождается уменьшением постоянной решетки.<sup>128</sup> Во-вторых, как отмечено в обзоре<sup>125</sup>, многие результаты исследования фазового состава и периода решетки частиц ультрадисперсных порошков ТС в значительной степени обесцениваются отсутствием детальной аттестации объектов по кислороду и их неодинаковым составом в области гомогенности. Последнее обстоятельство в какой-то степени пытались учесть авторы работы<sup>130</sup>, но содержание кислорода в объектах, представленных в табл. 4, не квалифицировалось. Между тем и

Таблица 4. Некоторые характеристики ультрадисперсных порошков TiN (см.<sup>130</sup>)

| Состав                       | $S$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ | $d_s$ , нм | Период решетки, $a \cdot 10^5$ нм | Полные квадратичные смещения атомов, $a \cdot 10^4$ нм |
|------------------------------|----------------------------------------|------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $\text{TiN}_{0.96 \pm 0.02}$ | 39                                     | 27         | $42402 \pm 8$                     | $98 \pm 7$                                             |
| $\text{TiN}_{1 \pm 0.05}$    | 50.3                                   | 22         | $42381 \pm 8$                     | $100 \pm 20$                                           |
| $\text{TiN}_{0.98 \pm 0.03}$ | 53.2                                   | 21         | $42384 \pm 9$                     | $80 \pm 20$                                            |
| $\text{TiN}_{0.87 \pm 0.08}$ | 76.4                                   | 14         | $42371 \pm 10$                    | $100 \pm 10$                                           |
| $\text{TiN}_{0.98 \pm 0.04}$ | 83.5                                   | 13         | $42367 \pm 11$                    | $101 \pm 5$                                            |
| $\text{TiN}_{0.96 \pm 0.04}$ | 95.4                                   | 11         | $42354 \pm 14$                    | $131 \pm 2$                                            |

**Таблица 5.** Химический состав порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  различного происхождения в объеме (I) и на поверхности (II) частиц<sup>132</sup>

| Марка порошка    | Способ получения                                           | Состав, мас. % |      |     |      | $d_s$ , нм | [O]/[Si] |      | [C]/[Si] |      | [N]/[Si] |      |
|------------------|------------------------------------------------------------|----------------|------|-----|------|------------|----------|------|----------|------|----------|------|
|                  |                                                            | N              | Si   | O   | C    |            | I        | II   | I        | II   | I        | II   |
| SNE 10           | Разложение димида                                          | 38             | 60.8 | 1.0 | 0.08 | 125        | 0.016    | 0.34 | 0.001    | 0.1  | 0.63     | 0.54 |
| A 2              | Карботермический синтез                                    | 36.3           | 60.2 | 2.5 | 0.86 | 110        | 0.042    | 0.1  | 0.014    | 0.22 | 0.6      | 0.64 |
| LC 12            | Печное азотирование кремния                                | 38.5           | 59.7 | 1.5 | 0.17 | 90         | 0.025    | 0.1  | 0.003    | 0.3  | 0.65     | 0.64 |
| R 2              | Азотирование кремния в ВЧ-плазме                           | 38.0           | 58.5 | 3.1 | 0.18 | 60         | 0.053    | 0.59 | 0.003    | 0.29 | 0.65     | 0.41 |
| P 1 <sup>a</sup> | Взаимодействие $\text{SiCl}_4$ с $\text{NH}_3$ в ВЧ-плазме | 38.5           | 59.6 | 1.6 | 0.07 | 40         | 0.027    | 0.26 | 0.001    | 0.11 | 0.65     | 0.60 |

<sup>a</sup>Содержит 1 мас. % хлора.

отклонение от стехиометрии, и примеси кислорода существенно влияют на период решетки карбидов и нитридов переходных металлов.<sup>9</sup> Многие результаты дифракционных исследований этих ультрадисперсных порошков искажаются под воздействием различных неучитываемых факторов. Вопрос о влиянии размеров частиц ТС на период решетки требует дополнительного исследования.

В заключение подчеркнем, что, хотя по данным ПЭМ и дифракционных исследований в частицах TiN размером 20–40 нм отмечено отсутствие дислокаций и микроискажений,<sup>118</sup> вопрос о дефектности частиц ультрадисперсных порошков ТС нуждается в более широком изучении.

## 6. Содержание примесей и газов. Химические свойства

В большинстве случаев по уровню примесей и газосодержанию ультрадисперсные порошки уступают обычным порошкам, не говоря уже о монокристаллах и других высокочистых веществах. Это связано, с одной стороны, с особенностями получения, а с другой, — с весьма развитой поверхностью и условиями хранения ультрадисперсных порошков. Тем не менее, как отмечалось ранее, удалось синтезировать весьма чистый по катионным примесям  $\beta$ -SiC (см.<sup>48</sup>). Однако лишь применение специальной конденсационной техники<sup>19, 20, 86, 87</sup> создает условия для получения порошков ТС высокой чистоты, в том числе и по примесям кислорода. Но этот метод, как, впрочем, и другие, не является универсальным.

Проанализируем содержание примесей в ультрадисперсных порошках разной дисперсности на примере порошков нитрида кремния, детально изученных в работе<sup>132</sup>. В табл. 5 представлены данные, анализ которых позволяет сделать следующие выводы.

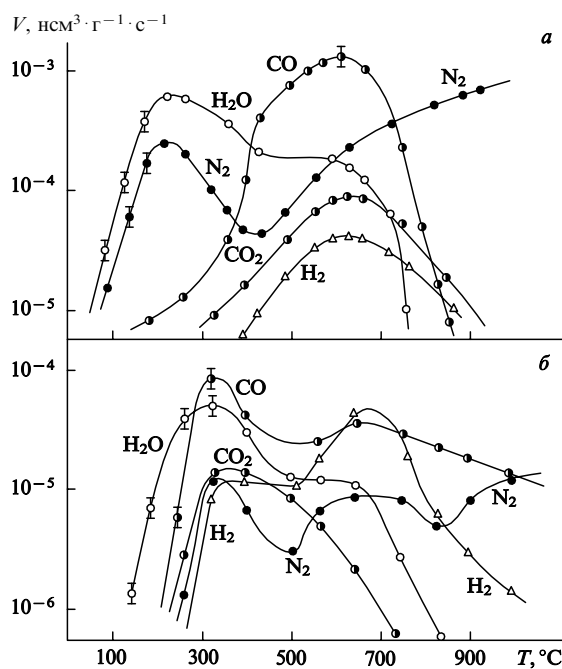
1. Какая-либо корреляция между общим химическим составом и крупностью порошков в исследуемом интервале значений  $d_s$  отсутствует.

2. Поверхность частиц значительно обогащена кислородом и особенно углеродом, о чем свидетельствуют данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), относящиеся к слою толщиной 2.3–4.6 нм. Различие в содержании азота на поверхности и в объеме частиц, за исключением порошка партии R2, не очень значительно (для стехиометрического  $\text{Si}_3\text{N}_4$  отношение  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  составляет 0.665). Отметим, что обогащение углеродом плазмохимического ультрадисперсного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $S = 42 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) было обнаружено также в работе<sup>133</sup>. Его связывают с образованием карбонатных и карбоксильных соединений.

Независимость состава частиц от их размера (см. табл. 5) может быть обусловлена различиями методов изготовления и хранения порошков. Обогащение поверхностных слоев

кислородом и углеродом также слабо коррелирует с общим содержанием этих примесей. Если повышенное содержание кислорода на поверхности можно, естественно, связать с окислением, то для выяснения причин обогащения поверхности углеродом полезно обратиться к результатам изучения газовой выделения при вакуумном нагреве ультрадисперсных порошков.<sup>4, 126, 134</sup>

Рисунок 5 иллюстрирует влияние температуры нагрева на скорость газовой выделения из порошков TiN обычной зернистости ( $d_s \approx 8 \text{ мкм}$ ) и ультрадисперсных порошков ( $d_s \approx 0.07 \text{ мкм}$ ).<sup>126</sup> Имеются два пика газовой выделения ( $T_1 = 250 \div 300$  и  $600 \div 700^\circ\text{C}$ ), причем заметно преобладание монооксида углерода в составе выделившихся газов. Общее количество последних коррелирует с размером частиц: величины  $S$  для обычного ультрадисперсного порошка составляли 0.15 и  $16 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , а общее количество газов — 1 и  $7 \text{ нсм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно. Изучение РФС и оже-спектров этих порошков показало, что в поверхностных слоях частиц имеются оксинитридные фазы и углеродсодержащие компо-



**Рис. 5.** Зависимости скорости газовой выделения из ультрадисперсного (а) и обычного порошка (б) TiN от температуры<sup>126</sup>

ненты, причем количество последних значительно снижается после вакуумного отжига. По-видимому, обогащение поверхности нитридных порошков ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  (см.<sup>132,133</sup>) и  $\text{TiN}$  (см.<sup>126</sup>)) углеродсодержащими компонентами связано с избирательной адсорбцией  $\text{CO}_2$  из окружающей среды, но механизм дальнейшего образования  $\text{CO}$  в этих условиях нуждается в дополнительном детальном изучении. Преобладание монооксида углерода в выделяющихся во время вакуумного отжига газах было отмечено и при изучении порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  различной дисперсности.<sup>135</sup> Естественно, что из ультрадисперсных порошков карбидов бора, кремния и титана в газовую фазу преимущественно выделяются компоненты с массовыми числами 28 ( $\text{CO}$ ) и 44 ( $\text{CO}_2$ ) (см.<sup>134</sup>). Возможные химические реакции при отжиге ультрадисперсных порошков  $\beta$ -сиалона ( $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ), и, в частности образование в результате гидролиза аммиака и его последующее каталитическое разложение, обсуждаются в работе<sup>136</sup>.

Таким образом, распределение примесей в частицах ультрадисперсных порошков чаще всего является неоднородным. Различные тонкие эффекты, связанные с возможностью оценки поверхностной сегрегации атомов в двухкомпонентных малых частицах, проанализированы в работах<sup>85,137</sup>. В экспериментальном отношении здесь очень полезны методы РФС и оже-спектроскопии. Изучать ультрадисперсные порошки ТС методами РФС начали около 20 лет назад. Следует выделить работы<sup>138–141</sup>, посвященные этим методам. Еще в исследовании<sup>139</sup> обращено внимание на различные формы существования кислорода в ультрадисперсном порошке  $\text{TiN}$  (растворение в нитриде, образование оксинитридных индивидуальных фаз и адсорбция в виде  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности частиц) и сделана попытка оценить их количества. Исследовались также нитриды и карбонитриды ниобия, нитрид и карбид кремния и другие ультрадисперсные порошки ТС. Выявлено присутствие на поверхности порошков  $\text{SiC}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  примесей  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{Na}$  (см.<sup>142</sup>). Примеси хлора и натрия, возможно, существенно влияют на стабильность кубической и тетрагональной фаз при отжиге ультрадисперсных порошков  $\text{ZrO}_2$  (см.<sup>143</sup>).

Химические свойства ультрадисперсных порошков (взаимодействие с кислотами и щелочами, термоокислительная устойчивость и др.) также были предметом изучения во многих работах (см., например, обзоры<sup>44,122,125</sup>). Сравнительное исследование разложения ультрадисперсного порошка  $\text{TiN}$  ( $S = 12.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и более крупных порошков  $\text{TiN}$ , полученных методом ВВС ( $S = 0.1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), в растворах серной и азотной кислот показало, что для объектов с более развитой поверхностью характерно отсутствие индукционного периода. Вся их поверхность одновременно вступает в реакцию, которая протекает в разбавленных кислотах и при более низких температурах, чем в случае грубозернистых порошков.<sup>144</sup> Удельная скорость разложения ультрадисперсного порошка  $\text{TiN}$  в серной кислоте в интервалах концентраций  $9.5–12.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и температур  $130–150^\circ\text{C}$  составляет  $(0.4–3.3) \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ . Кинетика разложения ультрадисперсного порошка  $\text{TiN}$  в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4–\text{H}_2\text{O}_2$  изучена в работе<sup>145</sup>.

Для температуры начала окисления порошков  $\text{TiN}$ , отличающихся величиной  $S$  на 5 порядков величины, предложено эмпирическое соотношение

$$\frac{T}{T_m} = \left( \frac{S}{S_m} \right)^{-n}, \quad (11)$$

где индекс  $m$  относится к массивному материалу ( $T_m = 1120 \text{ K}$ ;  $S_m$  — удельная поверхность частиц размером  $\sim 1 \text{ мм}$ );  $n = 0.064$  (см.<sup>122</sup>).

Многие исследователи отмечают, что при хранении ультрадисперсных порошков на воздухе частично протекает гидролиз. Наиболее подробно кислотно-основные свойства

поверхности ультрадисперсных порошков изучены на примере нитридов титана и кремния.<sup>146</sup> Положение точки нулевого заряда этих объектов соответствует сильноокислой среде, а нулевое значение электрокинетического потенциала — кислой или слабоокислой среде. Значит, существуют некомпенсированные положительные центры, которыми, как предполагают, являются координационно связанные молекулы аммиака, способные присоединять протоны



Контакт с водой приводит к созданию слабощелочной среды и появлению некомпенсированных отрицательных групп.

Высокая чувствительность ультрадисперсных порошков к окружающей среде предопределяет повышенное внимание к методам их хранения; на практике большей частью используют герметическую тару, заполненную осушенным аргоном. Термохимические методы обработки ультрадисперсных порошков различными реагентами, которые образуют на поверхности частиц защитную оболочку, предотвращающую как окисление на воздухе, так и гидратацию в воде и удаляемую при нагреве, проанализированы в работе<sup>147</sup>. В качестве таких реагентов предложено применять растворы фторорганических соединений (эпилемов) в хладоне-113.

#### в. Физико-химические и физические свойства

Доля поверхностных атомов в частицах ультрадисперсных порошков может достигать нескольких десятков процентов, и это оказывает существенное влияние на решеточные и электронные свойства вещества. Как известно, характерный корреляционный размер (или характерная длина процесса переноса) того или иного явления в твердых телах может составлять от десятых долей до нескольких десятков нанометров.<sup>148</sup> Отмеченные два обстоятельства в основном и определяют различия свойств малых частиц ( $d < 10 \text{ нм}$ ) и массивных тел. Особенности спектральной плотности колебаний, аномалии теплоемкости, специфика электронных состояний, электрических, теплофизических, оптических и магнитных свойств малых явлений, преимущественно металлов, проанализированы в работах<sup>5,85,128,148–150</sup>. Там же обсуждаются вопросы термодинамики малых частиц: минимальный размер, к которому применимы понятия «фаза» и «поверхностная энергия»; возможная трансформация применительно к малым частицам известной формулы Томпсона, определяющей давление паров в зависимости от радиуса кривизны; плавление и другие фазовые переходы в малых частицах и т.д. (см. также работы<sup>151–154</sup>). Не останавливаясь на этом подробно, отметим только, что имеется весьма мало надежной экспериментальной информации о размерных эффектах для ультрадисперсных порошков ТС.

Критическое магнитное поле ( $H_{C_2}$ ) увеличивается с уменьшением размера частиц нитридов переходных металлов ( $\text{NbN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{NbNC}$ ) (см.<sup>155,156</sup>). Рост  $H_{C_2}$  составил  $\sim 200\%$  при изменении  $d$  от  $\sim 75$  до  $\sim 15 \text{ нм}$ . Сравнительное изучение методами РФС и спектроскопии характеристических потерь энергии хорошо кристаллизованного гексагонального  $\text{BN}$  и ультрадисперсного порошка  $\text{BN}$  показало, что для последнего характерно более низкое атомное отношение  $[\text{N}]/[\text{B}]$  и меньшая концентрация валентных электронов в единице объема.<sup>140</sup> Исследование ИК-спектров ультрадисперсного порошка  $\text{BN}$  различной дисперсности ( $d_s = 5–66 \text{ нм}$ ), которую регулировали отжигом при  $800–1800^\circ\text{C}$ , выявило значительную деформацию базисных плоскостей решетки у неотожженных малых частиц, что подтверждается и рентгеноструктурными данными.<sup>157</sup>

С использованием оже-спектроскопии исследована зонная структура ультрадисперсных порошков сверхпроводящих карбонитридов ниобия ( $\text{NbC}_x\text{N}_{1-x}$ ,  $x = 0.06 \div 0.09$ ).<sup>141</sup>

Показано, что эффективные энергии дырочного взаимодействия в валентной зоне для металлических и неметаллических позиций существенно различны. Анализ ИК- и флуоресцентных эмиссионных спектров в ультрафиолетовой области для ультрадисперсного порошка аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  привел к выводу о том, что ширина запрещенной зоны для наночастиц больше, чем для массивных объектов.<sup>158</sup>

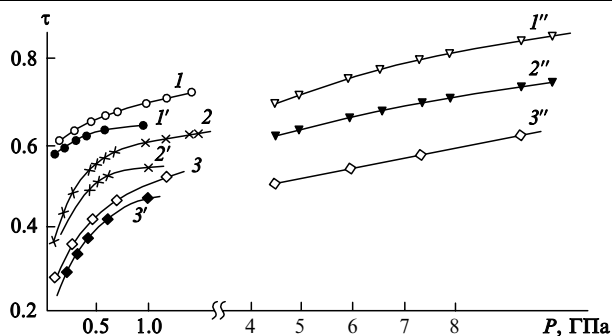
### III. Консолидированные порошковые нанокристаллические материалы

#### 1. Основные особенности консолидации ультрадисперсных порошков

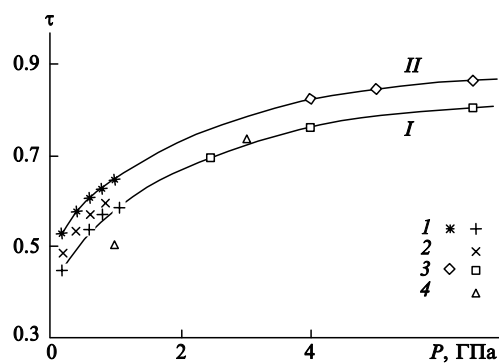
Практически все известные в порошковой технологии методы консолидации — прессование и спекание, различные варианты горячего прессования и др.<sup>4</sup> — применимы и к ультрадисперсным порошкам. Однако если речь идет о получении компактных материалов с нанокристаллической структурой, т.е. с сохранением в основном размера зерна, присущего ультрадисперсным порошкам, то обычные температурные режимы спекания и горячего прессования неприменимы вследствие интенсивного протекания процессов рекристаллизации. По существу, в подавляющем большинстве случаев для соблюдения указанных условий пригодны только высокоэнергетические методы консолидации, связанные с использованием статических и динамических высоких давлений, электроимпульсных нагрузок и т.д.

Некоторые закономерности прессования, спекания и горячего прессования ультрадисперсных порошков ТС, в том числе и при высоких давлениях, изложены нами ранее,<sup>13</sup> и здесь мы лишь ограничимся констатацией наиболее важных моментов. На рис. 6 и 7 показано изменение относительной плотности ультрадисперсных порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiN}$  в широком диапазоне давлений.<sup>4, 159</sup> Для сравнения приведены также данные, относящиеся к более крупнодисперсным порошкам  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (опыты проводились в разных условиях). Из этих результатов отчетливо видно, что с уменьшением дисперсности уплотняемость при прессовании существенно снижается и достичь и даже приблизиться к теоретической плотности при давлениях вплоть до 7–9 ГПа не удается. Низкая уплотняемость ультрадисперсных порошков BN, SiC и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  была отмечена также в работах<sup>48, 160, 161</sup>.

Низкая уплотняемость таких порошков связана с высоким уровнем межчастичного трения, характерным для порошков с высокоразвитой поверхностью.<sup>4</sup> Отсюда понятно, почему не удалось изготовить компактные образцы из ультрадисперсных порошков, полученных конденса-



**Рис. 6.** Влияние давления прессования на относительную плотность ( $\tau$ ) порошков нитрида кремния.<sup>4</sup>  
1–3 — прессование в гидростате; 1'–3' — прессование в обычных пресс-формах; 1''–3'' — прессование в установках высокого давления; 1, 1', 1'' —  $d_s \approx 1$  мкм; 2, 2', 2'' —  $d_s \approx 0.05$  мкм; 3, 3', 3'' —  $d_s \approx 0.017$  мкм



**Рис. 7.** Влияние давления прессования на относительную плотность ультрадисперсного порошка  $\text{TiN}$ .<sup>159</sup>  
I —  $d_s \approx 0.07$  мкм; II —  $d_s \approx 0.08$  мкм; I — обычное прессование, диаметр образца 10 мм, высота 5 мм; 2 — то же, размеры образца  $15 \times 15 \times 15$  мм; 3 — прессование при высоком давлении, диаметр образца 8 мм, высота 5 мм; 4 — магнитоимпульсное прессование, диаметр образца 7 мм, высота 15 мм

ционным методом<sup>86, 87</sup>; пористость даже металлических таблеток в этих опытах редко составляла менее 10%. Высокие давления в сочетании с нагревом до температур, не вызывающих интенсивной рекристаллизации, могут привести к заметному уплотнению при сохранении нанокристаллической структуры.

К сожалению, к настоящему времени накоплено недостаточно данных о получении таких образцов. В качестве иллюстрации возможностей горячего прессования приведем результаты работы<sup>162</sup> для ультрадисперсных порошков  $\text{ZrO}_2 - 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$  ( $d_s = 40 \div 60$  нм) (табл. 6). Температуры спекания и горячего прессования ультрадисперсного порошка оксида циркония невысоки вследствие повышенной активности этих порошков, но несмотря на кратковременность процесса при давлении 1.6 ГПа обеспечить достаточное уплотнение и предотвратить рост зерна не удастся. Снижая температуру и увеличивая длительность спекания ( $T = 1050^\circ\text{C}$ ,  $t = 5$  ч), удается при малых скоростях нагрева ( $5$  град  $^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) получить частично стабилизированный диоксид циркония с относительной плотностью  $\sim 99.9\%$  и с размером зерна  $\sim 85$  нм (см.<sup>163</sup>). Аналогичные данные были получены в работе<sup>164</sup>. Деагломерация ультрадисперсных порошков также имеет важное значение для активного уплотнения при спекании.<sup>165</sup>

Следует обратить внимание на такие возможные методы получения НМ на основе ТС, как динамическая рекристаллизация при высоких давлениях<sup>166</sup> и кристаллизация из аморфного состояния.<sup>167</sup> Принципиально важным в обоих случаях является температурный режим, который опять-таки не должен приводить к интенсивному росту зерен. Исследова-

**Таблица 6.** Изменение относительной плотности ( $\tau$ ) и величины зерна ( $L$ ) при спекании и горячем прессовании ультрадисперсных порошков  $\text{ZrO}_2 - 3$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$

| $T, ^\circ\text{C}$ | Спекание |                | Горячее прессование |                |
|---------------------|----------|----------------|---------------------|----------------|
|                     | $\tau$   | $L, \text{нм}$ | $\tau$              | $L, \text{нм}$ |
| 1100                | 0.72     | 120            | 0.87                | 130            |
| 1200                | 0.83     | 150            | 0.93                | 170            |
| 1300                | 0.94     | 170            | 0.97                | 250            |

**Примечание.** Во всех случаях давление составляло 1.6 ГПа, длительность выдержки при указанных температурах 10 с.

ния в этом направлении лишь начинаются.<sup>168</sup>

Интересная комбинация пиролиза прекурсора — полисилазана (см. табл. 2) — с методами прессования и спекания при сравнительно невысоких температурах (1100–1600°C) позволила получить нанокристаллическую композицию  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$  (общий состав  $\text{Si}_{1.73}\text{N}_{1.56}\text{C}_1$ ) с относительной плотностью 92–93%.<sup>169</sup>

## 2. Свойства

Твердость — одна из наиболее изученных характеристик НМ на основе ТС. Из табл. 7 видно, что основная информация о твердости относится к образцам, изготовленным с использованием высоких динамических и статических давлений. Но даже и в этих условиях во многих случаях подавить рекристаллизацию не удается, и зерно растет. Для образцов, полученных взрывными методами, характерен большой разброс результатов, что особенно отчетливо проявляется в случае сверхтвердых материалов (для сравнения в таблицу включены данные для алмаза), хотя и другие методы также приводят к некоторой неоднородности величин.

Большой интерес представляют данные,<sup>64</sup> полученные на таком хорошо изученном объекте, как твердый сплав WC + 10 мас. % CO. В результате применения тщательно разработанной технологии изготовления ультрадисперсных порошков и их низкотемпературной консолидации удалось достигнуть показателей твердости, превышающих соответствующие характеристики стандартных твердых сплавов в 1.5–2 раза.

На общий уровень твердости оказывает влияние и остаточная пористость, которая для образцов, представленных в табл. 7, в большинстве случаев составляла несколько процентов. По данным работы<sup>179</sup> для нанокристаллического оксида титана уменьшение  $\tau$  с 0.94 до 0.89 (т.е. увеличение пористости на 5%) приводит к снижению твердости более чем на 30%.

Однако даже с учетом этого фактора твердость образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, MgO, TiN,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  все же невелика и не намного превышает твердость обычных поли- и монокристаллических ТС или даже примерно совпадает с ней.<sup>9</sup> Этот факт кажется странным по крайней мере с двух точек зрения. Во-первых, как показывают результаты измерения твердость нанокристаллических металлов и интерметаллидов (Cu, Ni, Ag, Fe, Pb, TiAl, NbAl<sub>3</sub>, см., например<sup>6–8, 12, 180–185</sup>), может превышать твердость обычных поликристаллических материалов в 3–6 раз. Во-вторых, как будет видно из последую-

щего рассмотрения пленок на основе ТС, твердость этих объектов также значительно выше твердости обычных массивных ТС.

Для большинства упомянутых нанокристаллических металлов и интерметаллидов выполняется известная зависимость Холла–Петча, связывающая твердость (критическое сдвигающее напряжение сдвига) с величиной зерна:

$$H = H_0 + kL^{-1/2}, \quad (13)$$

где  $k$  и  $H_0$  — некоторые константы. Правда, достаточно часто наблюдаются инверсионные зависимости типа (13) (например, для TiAl (см.<sup>182</sup>)) и немонотонные соотношения  $H = f(L)$  (например, для Cu (см.<sup>181</sup>), NbAl<sub>3</sub> (см.<sup>183</sup>)). Это объясняется влиянием примесей, остаточными напряжениями, скоплением по границам и др. Не исключено, что невысокий уровень твердости материалов, представленных в табл. 7, обусловлен ограниченностью сведений: ни в одной из известных работ нет данных, полученных для широкого интервала  $L$ . Возможно, результаты, приведенные в табл. 7, найдены для неблагоприятной области значений  $L$ , да и аттестация чистоты изученных образцов оставляла желать лучшего.

Физико-механические свойства двухфазных НМ на основе ТС были предметом изучения в работах<sup>186–192</sup>. В ультрадисперсных композициях TiN + AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$ ,  $\text{ZrO}_2 + \text{Ni}$  исследованы некоторые особенности перколяционных эффектов.<sup>186–189</sup> Критическая точка последней системы, отвечающая резкому росту электропроводности композиций, лежит в области составов 25–30 об. % Ni (см.<sup>186</sup>), а для композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$  — на уровне, предсказываемом теорией перколяций (~17 об. % SiC).<sup>187</sup> Специальные межфазные границы с пониженным сопротивлением рассеянию фононов обнаружены в системе TiN + AlN (см.<sup>189</sup>).

Отмечено немонотонное изменение высокотемпературной прочности и вязкости разрушения в системе SiC +  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (см.<sup>190</sup>). Более высокая температура деградации твердости и модуля упругости, а также увеличение прочности по сравнению с оксидом алюминия без добавок наблюдались в наноккомпозитах  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$  (см.<sup>191, 192</sup>). Высокими значениями вязкости разрушения и прочности отличаются нанокристаллические образцы  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (см.<sup>193</sup>).

В нашей работе<sup>194</sup> было показано, что использование плазмохимического ультрадисперсного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в горячепрессованной при высоких давлениях композиции TiB<sub>2</sub> +  $\text{Si}_3\text{N}_4$  сопровождается резким повышением скорости ползучести, что может быть отнесено за счет проявления сверхпластичности (рис. 8). Величина  $L$  в этих образцах

Таблица 7. Твердость ( $H_v$ ) нанокристаллических тугоплавких соединений<sup>13, 170</sup>

| Соединение                 | Метод консолидации                                | Характеристики образца |          | $H_v$ , ГПа    | Ссылка |
|----------------------------|---------------------------------------------------|------------------------|----------|----------------|--------|
|                            |                                                   | $\tau$                 | $L$ , нм |                |        |
| SiC                        | Взрывное прессование                              | 0.97                   | 60–100   | 26.4           | 171    |
| BN                         | То же                                             | 0.96                   | 25       | 43–80          | 172    |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$    | »                                                 | 0.94                   | 70       | 14             | 173    |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$    | Горячее прессование при высоких давлениях         | 0.99                   | 500      | 32.4           | 174    |
| TiN                        | То же                                             | 0.95–0.96              | 200–300  | 12–18          | 175    |
| TiN + 30% TiB <sub>2</sub> | »                                                 | 0.95                   | 100–1000 | 19.1           | 176    |
| WC + Co                    | Горячее изостатическое прессование в твердой фазе | 1.0                    | 200      | 19.5           | 64     |
| $\text{ZrO}_2$             | Быстрое горячее прессование                       | 0.97                   | 250      | 14             | 162    |
| MgO                        | Горячая ковка                                     | 0.99                   | 100–200  | 8–10           | 177    |
| Алмаз                      | Взрывное прессование                              | 0.91<br>0.94           |          | 63–68<br>56–65 | 178    |

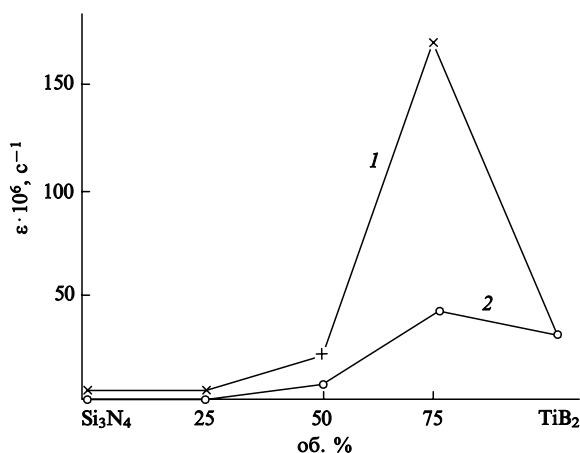


Рис. 8. Изменение скорости ползучести в зависимости от состава системы  $\text{TiB}_2$ – $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $T = 1600^\circ\text{C}$ , напряжение 20 МПа,  $t = 30$  мин).<sup>194</sup> 1 —  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $L \approx 0.5$  мкм); 2 —  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $L \approx 2 \div 4$  мкм). Величина зерна  $\text{TiB}_2$  в обоих случаях  $\sim 2$  мкм

составляла: для  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\sim 0.5$  мкм, для  $\text{TiB}_2$   $\sim 2 \div 4$  мкм (размер зерен обычных порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  был  $2-4$  мкм).

Сверхпластичность при деформации нанокристаллического сиалона при  $1500-1600^\circ\text{C}$  ( $L = 100 \div 200$  нм) описана в работе<sup>195</sup>. Высокие скорости ползучести при  $1100^\circ\text{C}$  характерны также для диоксида циркония ( $L = 100 \div 140$  нм), образцы которого ( $\tau = 0.93 \div 0.97$ ) были получены методом горячейковки.<sup>196</sup>

Оптические свойства нанокристаллического нитрида кремния, полученного прессованием ультрадисперсных порошков при высоких давлениях (до 5 ГПа) и температуре жидкого азота с последующим низкотемпературным спеканием ( $T = 1400^\circ\text{C}$ ), описаны в работе<sup>161</sup>.

Роль размерных эффектов в формировании ферромагнитных, ферроэлектрических и упругих характеристик при переходе от многодоменных к однодоменным и нанодоменным структурам обсуждена в обзоре<sup>197</sup>.

В многофазных системах, содержащих ультрадисперсные частицы из-за наличия избыточной свободной поверхностной энергии могут наблюдаться специфические фазовые равновесия. К настоящему времени известно несколько расчетных работ, в которых оценивается влияние дисперсности на равновесие в системах  $\text{Zr} + \text{C}$  (см.<sup>198</sup>),  $\text{TiC}(\text{TiN}) + \text{TiB}_2$  (см.<sup>12</sup>) и  $\text{TiN} + \text{AlN}$  (см.<sup>199</sup>). В табл. 8 приведены оценки влияния дисперсности на изменение эвтектической температуры в системах  $\text{TiC} + \text{TiB}_2$  и  $\text{TiN} + \text{TiB}_2$ . Эти расчеты сделаны в простейшем приближении регулярных растворов, и их результаты могут рассматриваться в качестве оценочных. Тем не менее они свидетельствуют о необходимости учета сдвига фазовых равновесий при переходе к многофазным

Таблица 8. Влияние размера частиц одного из компонентов в системах  $\text{TiC} + \text{TiB}_2$  и  $\text{TiN} + \text{TiB}_2$  на изменение эвтектической температуры ( $T_e = 2790$  К в системе  $\text{TiC}_{0.9} + \text{TiB}_2$  и  $2870$  К в системе  $\text{TiN}_{0.9} + \text{TiB}_2$ )<sup>9, 12</sup>

| Радиус частицы, нм | $-\Delta T_e$ , К                       |                                         |
|--------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                    | $\text{TiC}(\text{TiN}) + \text{TiB}_2$ | $\text{TiB}_2 + \text{TiC}(\text{TiN})$ |
| 100                | $\sim 45$                               | $\sim 35$                               |
| 50                 | $\sim 90$                               | $\sim 70$                               |
| 10                 | $\sim 450$                              | $\sim 350$                              |
| 5                  | $\sim 900$                              | $\sim 700$                              |

НМ. Вполне очевидна также целесообразность постановки соответствующих экспериментальных исследований.

Заканчивая описание свойств консолидированных порошковых НМ, следует отметить ограниченность имеющихся данных, что не в последнюю очередь связано с трудностями изготовления представительных и хорошо аттестованных нанокристаллических образцов. Как мы отмечали ранее,<sup>13, 170</sup> несколько больший объем информации содержат работы, касающиеся диоксида титана, выполненные преимущественно американскими и немецкими исследователями (см., например,<sup>6, 7, 86, 87, 179</sup>). Авторы этих работ использовали конденсационный метод в сочетании с изготовлением образцов при высоких давлениях. Однако и эти данные вследствие пористости образцов не всегда оказываются достаточно представительными. Поэтому прогресс нанокристаллического материаловедения во многом зависит от уровня технологии изготовления образцов для исследований.

## IV. Нанокристаллические пленки

### 1. Особенности получения

Информация о пленках и покрытиях на основе ТС весьма обширна (см., например,<sup>200-205</sup>), поэтому мы ограничимся лишь изложением сведений, относящихся к многослойным пленкам, а также к пленкам, которые аттестовывались по размеру зерна.

Основные методы получения пленок на основе ТС приведены в табл. 9. Нетрудно заметить сходство табл. 1 и 9: за небольшим исключением, методы получения ультрадисперсных порошков и пленок практически идентичны и во многих случаях отличаются лишь режимами, регламентирующими образование и рост зародышей в объеме или на поверхности. Условность деления методов получения на химические и физические, отмеченная ранее, еще в большей степени имеет место при получении пленок. [Известные термины Chemical Vapour Deposition (CVD) и Physical Vapour Deposition (PVD) сохраняются преимущественно как исторические.] Во многих случаях при термическом испарении, в процессах распыления и в плазменных методах химические реакции образования ТС являются решающими факторами формирования структуры и свойств пленок. К этому еще можно добавить такие методы

Таблица 9. Основные методы получения пленок на основе тугоплавких соединений<sup>a</sup>

| Метод                         | Соединение                       |
|-------------------------------|----------------------------------|
| <i>Физические методы</i>      |                                  |
| Термическое испарение         | Оксиды, бориды, нитриды          |
| электронно-лучевое лазерное   |                                  |
| Ионное распыление             | Нитриды, карбиды                 |
| ионно-плазменное магнетронное |                                  |
|                               | бориды, оксиды                   |
| <i>Химические методы</i>      |                                  |
| Синтез                        | Нитриды, карбиды, бориды, оксиды |
| осаждение из газовой фазы     |                                  |
| золь-гель-технология          | Оксиды                           |
| Термическое разложение        | Карбиды, оксиды, нитриды         |
| конденсированные прекурсоры   |                                  |
| газообразные прекурсоры       | Бориды, оксиды                   |

<sup>a</sup> См. также табл. 1, монографии<sup>202, 204</sup> и обзор<sup>203</sup>.

Таблица 10. Характеристики пленки порошков диборида циркония, полученных разложением боргидрида циркония<sup>83</sup>

| T, °C | Осадок           | [B]/[Zr] | Период решетки, нм |        | S, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> | [H <sub>2</sub> ]/[B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ]<br>в газовой фазе |
|-------|------------------|----------|--------------------|--------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
|       |                  |          | a                  | c      |                                    |                                                                      |
| 250   |                  |          | Разложения нет     |        |                                    |                                                                      |
| 300   | Аморфный порошок | 2.76     |                    |        | 27.7                               | 9                                                                    |
|       | Пленка           | 2.03     | 0.3167             | 0.3528 | —                                  | 9                                                                    |
| 350   | Аморфный порошок | 3.74     |                    |        | 26.2                               | 12                                                                   |
|       | Пленка           | 2.15     | 0.3165             | 0.3534 | —                                  | 12                                                                   |

Примечание. Продолжительность выдержки при указанных температурах во всех случаях составляла 5 ч.

модификации поверхности, как ионную имплантацию. Для активирующего воздействия, например на процессы восстановления галогенидов и пиролиза силанов и боргидридов, все чаще используют плазму (так называемые плазмоускоренные или плазмосопрядаемые процессы) и лазер.<sup>202, 206</sup>

Методы термического испарения, применяемые для получения нанокристаллических пленок на основе ТС, менее универсальны по сравнению с плазменными и магнетронными, хотя они получили некоторое распространение при создании оксидных пленок. Например, описано получение пленок  $ZrO_2$  — 10 мол. %  $Y_2O_3$  импульсным лазерным испарением металлов в пучке ионов кислорода.<sup>207</sup> В интервале температур осаждения 100–400°C размер кристаллитов составил 10–30 нм.

В процессе изучения износостойких инструментальных покрытий накоплен большой экспериментальный материал по ионно-плазменным и магнетронным пленкам на основе нитридов и карбидов титана и других переходных металлов (см., например,<sup>202–204, 208</sup>). Для их получения используют преимущественно металлические мишени, распыляемые в азот- и углеродсодержащих средах, хотя магнетронная техника позволяет и не прибегать к реактивным методам с применением мишеней непосредственно из ТС. Такой способ успешно реализуется, например, при синтезе боридов. Использование относительно невысокой температуры подложки (примерно 200–500°C) позволяет избежать при обращении к физическим методам осаждения значительной рекристаллизации и во многих случаях сформировать нанокристаллическую структуру. Многослойные и двухфазные, а также сложенегированные пленки в этом отношении предпочтительнее.<sup>209–212</sup>

Скорость осаждения магнетронных пленок в режиме постоянного тока составляет обычно десятки доли микрометра в минуту; высокочастотные устройства, дающие возможность распылять мишени из диэлектриков, обеспечивают примерно на порядок меньшие скорости. В ионно-плазменных установках (типа «Булат») скорости осаждения также высоки, однако не всегда удается избежать появления в пленках так называемой капельной фазы вследствие попадания в плазму капель из расплавленного катодного кратера.

Размер кристаллитов в пленках, полученных традиционным методом осаждения из газовой фазы (CVD), составляет обычно несколько микрометров, при этом чаще всего развивается температура не ниже 850–900°C. Только в случае многослойных или многофазных пленок удается реализовать наноструктуры. В частности, это касается композиции  $TiB_2 + TiC$ , полученной осаждением при 1000°C из смеси  $TiCl_4 + n-C_7H_{16} + BCl_3 + H_2$  при атмосферном давлении ( $L < 100$  нм).<sup>213</sup> Использование лазерной техники также позволяет в ряде случаев снизить температуру и синтезировать нанокристаллические пленки. Так, сообщается о формировании карбидокремневых пленок ( $L < 50$  нм), осаждаемых из смеси  $Si_2H_8 + C_2H_2 + Ar$  под действием эксимерного

ArF-лазера ( $T = 518$  K); это так называемый фото-CVD-процесс.<sup>214</sup>

Все более популярным способом получения оксидных пленок (в частности, титанатов и цирконатов свинца как ферроэлектрических материалов) становится несложная в аппаратном оформлении и осуществляемая при относительно невысоких температурах золь-гель-технология, включающая подготовку раствора, окунание, сушку и отжиг. По данным<sup>215</sup>, физические свойства этих пленок не хуже, чем магнетронных. Получение пленок из оксида циркония золь-гель-методом описано в статье<sup>216</sup>.

Термолиз металлоорганических соединений с целью получения тонких пленок уже давно привлекает внимание широкого круга исследователей (см., например,<sup>200, 201</sup>). Описаны закономерности формирования структуры и свойств тонких слоев  $Al_2O_3$  (~100 нм), возникающих при окислительном пиролизе *трис*-ацетилацетоната алюминия  $Al(Asac)_3$  (см.<sup>217</sup>). Авторы полагают, что молекулы исходного соединения в адсорбционном слое распадаются не до конца и органические фрагменты удаляются из верхних слоев формирующейся пленки, а причиной нестабильности заряда в этих пленках является миграция ионов  $OH^-$  и  $H^+$ , которые образуются при электролизе имеющейся в пленке кристаллизационной воды. Тонкие пленки  $ZrO_2$  со стабилизирующими добавками  $Y_2O_3$  (3–8 мол. %) получают пиролизом ацетатов.<sup>218</sup> В работе<sup>81</sup> описано получение ультрадисперсного порошка  $Si_3N_4 + SiC$  термическим разложением кремнийорганических прекурсоров под действием  $CO_2$ -лазера, а также формирование пленок аналогичного состава. Точно так же разложение боргидридов переходных металлов IV группы приводит к образованию не только ультрадисперсных порошков, но и пленок.<sup>82, 83</sup>

Сравнительные результаты анализа порошков и пленок диборида циркония, образовавшихся при пиролизе боргидрида  $Zr(BH_4)_4$  представлены в табл. 10. Как видно, для пленок характерно наличие кристалличности (причем параметры структуры близко совпадают с табличными данными) и небольшое отклонение от стехиометрии. Порошкообразные осадки аморфны и содержат значительный избыток свободного бора, происхождение которого уже рассматривалось ранее при обсуждении реакции (9).

Сверхстехиометрическое содержание неметаллического компонента в пленках характерно и для других ТС, например для нитридов, полученных ионно-плазменными, магнетронными и другими методами. Так, пленки нитрида циркония приобретают сверхстехиометрический состав при давлении азота выше  $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст. в условиях высокочастотного магнетронного распыления.<sup>219</sup> Появление сверхстехиометрических нитридов циркония зафиксировано также при электронно-лучевом испарении циркония, сопровождаемом бомбардировкой ионами азота с энергией 400–700 эВ.<sup>220</sup> Механизм их образования (появление вакансий в металлической подрешетке, наличие фаз типа  $Zr_3N_4$  и др.) пока не совсем ясен и оживленно обсуждается в литературе.

## 2. Свойства

Хотя количество публикаций по свойствам тонких пленок достаточно велико, но лишь небольшая их часть относится к нанокристаллическим пленкам на основе ТС. К тому же не всегда эти данные сопровождаются более или менее подробной аттестацией пленок по величине кристаллитов. Представляется, что изучение закономерностей образования и роста пленок ТС, получаемых столь многочисленными и разнообразными методами (см. табл. 9), находится в зачаточной стадии. Общая схема кристаллизации покрытий и пленок, предложенная в известной работе<sup>221</sup> и дополненная затем в статье<sup>222</sup>, должна быть существенно конкретизирована применительно к ТС.

Интересен, например, подход к оценке стабильности поликристаллических тонких пленок, получаемых путем пиролиза растворов ацетата циркония и нитрата иттрия.<sup>218</sup> Термическая обработка при 1200°C сопровождается образованием кристаллитов размером ~25 нм, однако после отжига при 1400°C непрерывная пленка разрушается, превращаясь в островки. Это последнее явление можно описать на основе представлений о растравливании границ зерен, используя энергетический подход и оценку критического двугранного угла между зернами. Некоторые проблемы рекристаллизации тонких пленок, в том числе и на основе нитридов, рассматриваются в работах<sup>212, 223</sup>.

Среди свойств пленок в наибольшей степени изучена их твердость (как и в случае порошковых НМ). В обзоре<sup>203</sup> убедительно показано, что повышенная твердость пленок TiN объясняется преимущественно малым размером зерна (20–70 нм). Измерение твердости тонких пленок имеет свои особенности, предпочтительно использовать малые, а также сверхмалые нагрузки (так называемое наноиндентирование) с тем, чтобы избежать влияния подложки. Рис. 9 иллюстрирует влияние нагрузки на индентор на твердость пленок Ti–B, Ti–B–N, Ti–B–C и Ti–B–N–C, полученных магнетронным распылением (толщина пленок 3–5 мкм; подложка — твердый сплав).<sup>210</sup> Как видно, твердость остается наиболее стабильной при нагрузках до ~0.5 Н. Наилучшими показателями обладает система Ti–B–N. С помощью рентгенофазового и оже-спектроскопического анализов выявлено наличие фазы типа TiB<sub>1.6</sub>N<sub>0.6</sub>. Достаточно высока и твердость чисто боридных пленок, она больше твердости TiB<sub>2</sub> (в виде обычных поли- или монокристаллов)

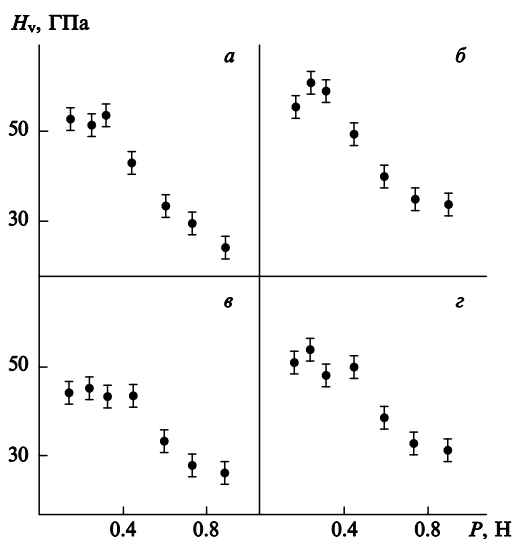


Рис. 9. Влияние нагрузки на твердость пленок Ti–B (а), Ti–B–N (б), Ti–B–C (в) и Ti–B–C–N (г).<sup>210</sup>

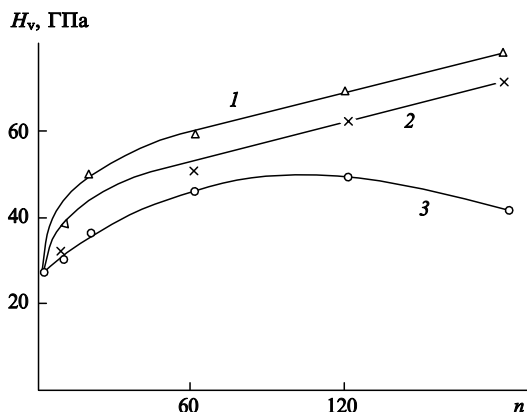


Рис. 10. Влияние количества слоев ( $n$ ) на твердость пленок.<sup>225</sup> 1 — TiN–NbN; 2 — TiN–ZrN; 3 — TiN–CrN.

примерно в 1.5–2 раза. То же самое отмечено и в других работах.<sup>211, 224</sup>

Особенно интересны результаты, полученные при изучении многослойных пленок на основе ТС.<sup>209, 212, 225</sup> Рис. 10 иллюстрирует влияние количества слоев на твердость пленок TiN + ZrN, TiN + NbN и TiN + CrN (толщина пленок во всех случаях составляла 2 мкм). Наблюдается значительный рост твердости пленок первых двух систем и ее немономотонное изменение в системе TiN–CrN. Рентгенофазовый анализ выявил образование в последнем случае твердого раствора (Ti,Cr)N, что не наблюдалось (или фиксировалось только на начальной стадии) для многослойных пленок первых двух типов. Таким образом, появление твердого раствора и соответственно исчезновение межфазных границ при увеличении размера зерен сопровождается снижением показателей твердости. Эффект твердорастворного упрочения менее значим, чем влияние межфазных границ на рекристаллизацию и сохранение нанокристаллической структуры.

Сведения о других свойствах пленок на основе нанокристаллических ТС исчерпываются информацией об электросопротивлении<sup>203</sup> и упругих характеристиках<sup>226</sup> в основном нитридных пленок. Отмечено, в частности, большое влияние кислорода на электросопротивление TiN, которое может колебаться в интервале от  $10^4$  до ~20 мОм·см. В этой связи выделение в чистом виде роли границ зерен как одного из факторов рассеяния носителей (наряду со структурными вакансиями, искажениями решетки и др.) представляется далеко не ординарной задачей. Отклонения от стехиометрии сильно влияют также и на модуль упругости.<sup>226</sup> Изучению морфологических особенностей и дислокационного строения пленок с использованием методов СЭМ и ПЭМ в сочетании с микродифракцией посвящено несколько работ, в которых рассмотрены пленки W–C–(Co) (см.<sup>227</sup>); Ti–N и Ti–B–N (см.<sup>228</sup>); TiN, NbN, VN и (Ti,Nb)N (см.<sup>229</sup>); TiC + TiB<sub>2</sub> (см.<sup>230</sup>) и др. Однако думается, что это лишь начало и систематические исследования еще впереди.

## V. Заключение

Из изложенного выше видно, что в изучении свойств нанокристаллических порошковых и пленочных ТС сделаны лишь первые шаги. Полученная информация значительно уступает по своему объему информации о нанокристаллических металлах,<sup>6–8</sup> она беднее и информации об ультрадисперсных порошках.

К числу возможных областей применения нанокристаллических ТС, кроме материалов типа гексанит на основе нитрида бора и ультрадисперсных порошков, добавляемых к обычным порошкам (см., например,<sup>231–233</sup>), относится

технология нанокристаллических твердых сплавов WC + Co (см.<sup>64</sup>) с высокими твердостью и износостойкостью (см. табл. 7) для изготовления микротомов и других ответственных изделий. С одной стороны, учитывая высокие показатели твердости нанокристаллических металлов и интерметаллидов, а также пленок, можно надеяться на создание новых сверхтвердых материалов на основе нанокристаллических ТС. С другой стороны, мелкозернистость этих материалов существенно повышает их способность к деформации, и разработка сверхпластичных композиций на основе хрупких ТС становится вполне реальной. Возможная температура горячей обработки давлением таких материалов (1200° – 1400°С) технически вполне приемлема.

В обзоре<sup>165</sup> отмечены и такие перспективные области применения нанокристаллических ТС, как изготовление высокоселективных фильтров (с толщиной фильтрации 5 – 20 нм) и ионопроводящих мембран (в топливных элементах и кислородных сенсорах), твердофазное соединение керамических деталей и, наконец, использование их для существенного снижения температур спекания. К этому следует добавить и новые возможности применения нанокристаллических ТС в катализе.

Несомненно, результативность использования рассматриваемых материалов для этих и других прикладных целей в существенной степени зависит от дальнейшего прогресса в изучении способов получения и формирования свойств НМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (ISF, грант № MTF 000) и Российской государственной научно-технической программы «Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов» (работа № 3.5.15.93).

## Литература

- D.Segal. *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989
- Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials*. (Eds J.E.Sheats, Ch.Carraher, Ch.Pittman, M.Zedlin, B.Currell). Plenum, New York, 1990
- В.Я.Шевченко, С.М.Баринков. *Техническая керамика*. Наука, Москва, 1993
- Р.А.Андреевский. *Порошковое материаловедение*. Металлургия, Москва, 1991
- И.В.Тананаев, В.Б.Федоров, Е.Г.Калашников. *Успехи химии*, **56**, 193 (1987)
- H.Gleiter. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 1 (1992)
- R.W.Siegel. *Nanostruct. Mater.*, **3**, 1 (1993)
- Л.Н.Лариков. *Металлофизика*, **14**, 3 (1992)
- Р.А.Андреевский, И.И.Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе*. Металлургия, Челябинск, 1989
- В.М.Батенин, И.И.Климовский, Г.В.Лысов, В.Н.Троицкий. *СВЧ-генераторы плазмы: физика, техника, применение*. Энергоатомиздат, Москва, 1988
- T.Millers. *Mater. Sci. Eng.*, **A168**, 171 (1993)
- Р.А.Андреевский. *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 11 (1991)
- R.A.Andrieviski. *J. Mater. Sci.*, **29**, 614 (1994)
- Р.А.Андреевский. В кн. *Тугоплавкие соединения*. (Под ред. Т.Я.Косолаповой). Наукова думка, Киев, 1991. С.54
- R.W.Chorley, P.W.Lednor. *Adv. Mater.*, **3**, 474 (1991)
- D.L.Segal. In *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides*. (Ed. R.Freer). Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1990. P.3
- M.Kato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 181 (1975); **15**, 757 (1976)
- R.Uyeda. *Prog. Mater. Sci.*, **35**, 1 (1991)
- B.Gunther, A.Kumpmann. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 27 (1992)
- H.Hahn, R.S.Averback. *J. Appl. Phys.*, **67**, 1113 (1990)
- S.Iwama, K.Hayakama, T.Arizumi. *J. Cryst. Growth*, **56**, 265 (1982); **66**, 189 (1984)
- G.Skandan, H.Hahn, J.C.Parker. *Scripta Metal. Mater.*, **25**, 2389 (1989)
- G.Johnston, R.Muenchausen, D.M.Smith, W.Fahrenholtz, S.Foltny. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3293, 3465 (1992)
- А.Е.Кравчик, В.С.Нешпор. *Порошковая металлургия*, (4), 14 (1976)
- А.Е.Кравчик, Г.А.Савельев, В.С.Нешпор, С.С.Орданьян. *Порошковая металлургия*, (3) 7 (1977)
- W.G.Schmidt. *Interceram*, **40**, 15 (1991)
- S.Malghan, D.Minor, L.Lum. *Powder Technology*, **67**, 201 (1991)
- В.Ю.Давыдкин, Л.И.Трусов, П.Ю.Бутягин, И.В.Колбанев, В.Ф.Петрунин, В.И.Новиков, А.В.Бурханов. В кн. *Физико-химия ультрадисперсных сред*. (Под ред. Я.К.Вайвадса). АН Латв.ССР, Рига, 1989. С.187
- G.Le Caer, E.Bauer-Grosse, A.Pianelli, E.Bouzy. *J. Mater. Sci.*, **25**, 4726 (1990)
- P.Matteazzi, G.Li Caer. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1382 (1991)
- P.Matteazzi, D.Basset, F.Miani, G.Le Caer. *Nanostruct. Mater.*, **2**, 217 (1993)
- A.Calka, A.Radinski. *J. Less-Common Met.*, **161**, L23 (1990)
- Y.-H.Park, H.Hashimoto, M.Nakamura, T.Abe, R.Watanabe. *J. Jpn. Inst. Met.*, **57**, 952 (1993)
- A.Calka, J.Williams. *Materials Science Forum*, **88/90**, 787 (1992)
- Y.Ogino, M.Miki, T.Yamasaki, T.Inuma. *Materials Science Forum*, **88/90**, 795 (1992)
- M.Miki, T.Yamasaki, Y.Ogino. *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met.*, **33**, 839 (1992)
- А.В.Курдюмов, А.Н.Пилянкевич. *Фазовые переходы в углероде и нитриде бора*. Наукова думка, Киев, 1979
- Сверхтвердые материалы*. (Под ред. И.Н.Францевича). Наукова думка, Киев, 1980
- Sh.Eidelman, A.Altshuler. *Nanostruct. Mater.*, **3**, 31 (1993)
- V.Bergman, J.Barrington. *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 502 (1966)
- В.В.Скорород, Г.И.Саввакин, С.М.Солонин, Л.Л.Коломиец. *Порошковая металлургия*, (8), 80 (1974)
- В.Н.Троицкий, С.В.Гуров, В.И.Берестенко. *Химия высоких энергий*, **13**, 267 (1979)
- Т.Н.Миллер. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **15**, 557, 595 (1979)
- Высокотемпературный синтез и свойства тугоплавких соединений*. (Под ред. Т.Н.Миллера). Зинатне, Рига, 1979
- Т.Я.Косолапова, Г.Н.Макаренко, Д.П.Зяткевич. *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*, **24**, 30 (1979)
- В.Д.Пархоменко, П.И.Сорока, Ю.И.Красокутский, В.И.Верещак. *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 62 (1991)
- K.Tshizaki, T.Egashira, K.Tanaka, P.Cells. *J. Mater. Sci.*, **24**, 3553 (1989)
- K.Kijima, H.Noguchi, M.Konishi. *J. Mater. Sci.*, **24**, 2929 (1989)
- F.Allaire, S.Kallaire. *J. Mater. Sci.*, **26**, 6736 (1991)
- H.Lee, K.Eguchi, T.Yoshida. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3356 (1990)
- И.В.Блинков, А.В.Иванов, И.Е.Орехов. *Физика и химия обраб. материалов*, (2), 73 (1992)
- G.P.Vissokov, K.D.Manolova, L.B.Brakalov. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1716 (1981)
- Я.А.Крастиньш, У.А.Циелен, Л.М.Чера, Т.Н.Миллер. *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.*, (6), 651 (1978)
- Дж.Хатгерти, У.Кеннон. В кн. *Индукцируемые лазером химические процессы*. (Под ред. Дж.Стейнфелда). Мир, Москва, 1984. С.183
- R.Fantoni, E.Borsella, S.Piccirillo, R.Ceccato, S.Enzo. *J. Mater. Res.*, **5**, 143 (1990)
- R.A.Bauer, J.G.M.Becht, F.E.Kruis, B.Scarlett, J.Schoonman. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2759 (1991)
- L.D.Casey, J.S.Hallerty. *J. Mater. Sci.*, **22**, 737 (1987)
- M.Suzuki, Y.Maniette, Y.Nakata, T.Okutani. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1195 (1993)
- Е.В.Прилуцкий, Л.Т.Домашевич, А.В.Нешпор, Т.Я.Косолапова. В кн. *Карбиды и материалы на их основе*. (Под ред. Т.Я.Косолаповой). Наукова думка, Киев, 1983. С.123
- P.T.B.Shatter, K.A.Blakely, M.A.Jannney. *Adv. Ceram.*, **21**, 257 (1987)
- Е.С.Бартницкая, Л.А.Иванченко, Т.Я.Косолапова. *Порошковая металлургия*, (6), 52 (1988)
- K.Rigtrup, R.A.Cutler. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synthesis*, **1**, 96 (1992)
- H.Kobayashi, K.Shimosaka, T.Mitomura. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 456 (1993); *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2389 (1993)

64. Л.Е.McCandlish, В.Н.Kear, В.К.Kim. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 119 (1992)
65. Л.И.Трусов, Ю.А.Воскресенский, И.А.Репин, В.И.Новиков, В.Н.Лаповок, В.Н.Троицкий, С.С.Плоткин. *Порошковая металлургия*, (7), 117 (1989)
66. S.Somiya, K.Suzuki, M.Yoshimura. In *Horizons of Powder Metallurgy. Part I*. (Eds W.A.Kaysser, W.J.Huppmann). Verlag Schmid, Freiburg, 1986. P.179
67. А.Н.Зеликман, О.Б.Быстрова, Л.Н.Леонова. В кн. *Металлургия редких металлов. Порошковая металлургия*. Металлургия, Москва, 1987. С.39
68. K.Su, M.Novakowski, D.Bonnel, L.G.Sneddon. *Chem. Mater.*, **4**, 1139 (1992)
69. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, И.А.Новоселова. *Журн. прикл. химии*, **58**, 1027 (1985)
70. J.Switzer, R.Phillips. In *Better Ceramics Through Chemistry. III*. (Eds C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich). Pittsburg, 1988. P.111
71. Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, А.А.Тищенко, В.И.Шаповал. *Порошковая металлургия*, (1), 8 (1993)
72. D.Zeng and M.J.Hampden-Smith. *Chem. Mater.*, **4**, 968 (1992)
73. R.L.Axelbaum, S.E.Bates, W.E.Buhro, C.Frey, K.Kelton, S.Lawto, S.Sastry. *Nanostruct. Mater.*, **2**, 139 (1993)
74. G.Franz, G.Schwier. In *Raw Materials for New Technologies*. (Ed. M.Kursten). Nagele & Obermuller, Stuttgart, 1990. P.1
75. G.Schwier, G.Nietfeld, G.Franz. *Materials Science Forum*, **47**, 1 (1989)
76. H.Kodama, T.Miyoshi. *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 177 (1988)
77. Th.Hours, P.Bergez, J.Charpin, A.Larbot, Ch.Guizard, L.Cot. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 200 (1992)
78. M.Adachi, K.Okuyama, S.Moon, N.Tohge, Y.Kousaka. *J. Mater. Sci.*, **24**, 2275 (1989)
79. О.М.Гребцова, В.Н.Троицкий, Ю.М.Шульга. *Журн. прикл. химии*, **58**, 2181 (1985)
80. R.Riedel, R.Strecker, G.Petzow. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 2071 (1988)
81. K.E.Gonsalves, P.R.Strutt, T.D.Xiaao, P.G.Klemens. *J. Mater. Sci.*, **27**, 3231 (1992)
82. G.W.Rice, R.L.Woodin. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 181 (1988)
83. R.A.Andrievski, S.E.Kravchenko, S.P.Shilkin. *Jpn. J. Appl. Phys.*, in the press (1994)
84. R.Kalyoncu. *Ceramic Eng. Proc.*, **6**, 1356 (1985)
85. И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, В.Н.Лаповок. *Физические явления в ультрадисперсных средах*. Энергоатомиздат, Москва, 1984
86. R.Birringier, U.Herr, H.Gleiter. *Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl.*, **27**, 43 (1986)
87. R.W.Siegel, H.Hahn. In *Current Trends in Physics of Materials*. (Ed. M.Yussouff). World Scientific Publishing Co., Singapore, 1987. P.403
88. Е.Г.Аввакумов. *Механические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск, 1979
89. *Mechanical Alloying*. (Ed. P.H.Shingu). Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1992
90. *Механохимический синтез*. Докл. Всесоюз. научн.-техн. конф. Изд-во ДВГУ, Владивосток, 1990
91. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991
92. А.А.Попович, В.П.Рева, В.Н.Василенко. *Неорган. материалы*, **28**, 1871 (1992)
93. N.Atsumi, K.Yoshioka, T.Yamasaki, Y.Ogino. *J. Jpn. Soc. Powd. and Powd. Metall.*, **40**, 261 (1993)
94. Р.А.Андриевский, А.А.Нуждин. В кн. *Итоги науки и техники. Порошковая металлургия. Т.2*. (Под ред. Л.И.Трусова). ВИНТИ, Москва, 1986. С.3
95. Л.И.Красовская. *Химия высоких энергий*, **24**, 346 (1990)
96. С.В.Гуров, А.О.Ларионов, А.А.Левицкий, В.Ю.Пустильников, В.И.Торбов. *Химия высоких энергий*, **26**, 163 (1992)
97. F.Thevenot. In *The Physics in Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. (Ed. R.Freer). Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1990. P.87.
98. Н.В.Алексеев, Ю.В.Благовещенский, Г.Н.Звиаддзе, И.К.Тагиров. *Порошковая металлургия*, (8), 1 (1980)
99. У.А.Асанов, Б.Я.Петренко, И.Е.Сакавов. *Физика и химия обраб. материалов*, (2), 47 (1978)
100. R.Roy. *Solid State Ionics*, **32/33**, 23 (1989)
101. Н.В.Карлов, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук. *Лазерная термохимия*. Наука, Москва, 1992
102. Н.В.Карлов, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук. *Успехи химии*, **62**, 223 (1993)
103. V.Kevorkijan, M.Komac, D.Kolar. *J. Mater. Sci.*, **27**, 2705 (1992)
104. K.Su, L.S.Sneddon. *Chem. Mater.*, **5**, 1659 (1993)
105. L.Hench, J.West. *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1990)
106. G.Wilson, A.Patel. *Mater. Sci. Techn.*, **9**, 937 (1993)
107. F.Hatakeyama, Sh.Kanzaki. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2107 (1990)
108. A.Bleier, R.Cannon. In *Better Ceramics Through Chemistry. II*. (Eds C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich). Pittsburg, 1986. P.71
109. В.М.Чертов, В.И.Литвин, И.Ф.Миронюк, В.В.Цырина. *Неорган. материалы*, **29**, 1019 (1993)
110. C.B.Ross, T.Wade, R.M.Crooks, D.M.Smith. *Chem. Mater.*, **3**, 768 (1991)
111. T.Wade, J.Park, E.G.Gazza, C.B.Ross, D.M.Smith, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9457 (1992)
112. M.G.L.Mirabelli, A.T.Lynch, L.G.Sneddon. *Solid State Ionics*, **32/33**, 655 (1989)
113. K.E.Gonsalves, K.T.Kembaiyan. *Solid State Ionics*, **32/33**, 661 (1989)
114. M.Peuckert, T.Vaahs, M.Bruck. *Adv. Mater.*, **2**, 398 (1990)
115. А.М.Цирлин, Е.К.Флорина, Г.Я.Ходов, Н.А.Попова, А.В.Оболенский, Б.И.Шемаев, С.И.Малашин. В кн. *Карбиды и материалы на их основе*. (Под ред. Т.Я.Косолаповой). Киев, 1991. С.4
116. Y.D.Blum, K.B.Schwartz, R.M.Laine. *J. Mater. Sci.*, **24**, 1707 (1989)
117. J.L.Shi, Z.X.Lin. *Solid State Ionics*, **32/33**, 544 (1989)
118. А.Е.Кравчик, В.С.Нешпор. *Порошковая металлургия*, (1), 31 (1990)
119. В.Ф.Петрунин, Ю.Г.Андреев, Т.Н.Миллер, Я.П.Грабис. *Порошковая металлургия*, (9), 90 (1987)
120. В.Ф.Петрунин, А.Г.Ермолаев, А.В.Бурханов, Е.В.Князев, Л.И.Трусов, А.Н.Зеликман, С.А.Васильев. *Порошковая металлургия*, (3), 46 (1989)
121. E.Neuenschwander. *J. Less-Com. Met.*, **11**, 365 (1966)
122. С.В.Гуров, В.Н.Троицкий. В кн. *Плазмохимия-89*. (Под ред. Л.С.Полака) АН СССР, Москва, 1989. С.114
123. М.И.Айвазов, В.В.Володько, Б.А.Евсеев, Ю.Н.Никулин. *Порошковая металлургия*, (1), 1 (1981)
124. Л.И.Трусов, В.Н.Лаповок, В.Н.Троицкий, Е.Е.Власов, С.Б.Терехов, Т.В.Резникова. *Кристаллография*, **27**, 571 (1982)
125. T.N.Millers, A.A.Kuzjuevics. In *Progress in Crystall Growth and Characterization. Vol.16*. Pergamon Press, London, 1988. P.367
126. Р.А.Андриевский, Р.А.Лютиков, О.Д.Торбова, В.И.Торбов, В.Г.Вильчинский, О.М.Гребцова, Е.П.Домашнева, А.А.Еременко, А.З.Рахматуллина. *Неорган. материалы*, **29**, 1641 (1993)
127. О.Н.Григорьев, Х.Б.Кушхов, А.М.Шатохин, В.И.Шаповал. *Порошковая металлургия*, (8), 1 (1991)
128. Э.Л.Нагаев. *Успехи физ. наук*, **162**, 50 (1992)
129. С.В.Гуров, В.Н.Троицкий, А.Л.Доросинский. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **17**, 431 (1981)
130. В.Ф.Петрунин, Ю.Г.Андреев, Т.Н.Миллер, Я.П.Грабис, А.Г.Ермолаев, Ф.М.Зеленюк. *Порошковая металлургия*, (8), 12 (1984)
131. G.P.Vissokov. *J. Mater. Sci.*, **27**, 5561 (1992)
132. J.Szepvolgyi, I.Bertoti, I.Mohai-Toth, E.Gilbari, F.Riley, M.Patel. *J. Mater. Chem.*, **3**, 279 (1993)
133. Я.К.Вайвадс, Т.Н.Миллер, А.А.Кузюкевич, И.Бертоти, Т.Секей, М.Лукач. *Порошковая металлургия*, (3), 80 (1990)
134. И.В.Блинков, В.Н.Васькин, И.Е.Орехов, А.А.Телегин. *Физика и химия обраб. материалов*, (4), 147 (1993)
135. Р.А.Андриевский, Ю.Ф.Хромов, Р.А.Лютиков, С.А.Жмуров, Е.А.Галкин, Р.С.Юркова. *Журн. физ. химии*, **68**, 5 (1994)
136. Г.М.Волошко, М.Э.Локенбаха, Я.К.Вайвадс. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем*. (Под ред. Я.К.Вайвадса). АН Латв. ССР, Рига, 1989. С.164
137. А.С.Иванов, Г.К.Дворякина, С.А.Борисов. *Журн. физ. химии*, **57**, 444 (1983)
138. Ю.М.Шульга, В.Н.Троицкий, М.И.Айвазов, Ю.Г.Бородько. *Журн. неорган. химии*, **21**, 2621 (1976)

139. Ю.М.Шульга, В.Н.Троицкий. *Порошковая металлургия*, (10), 1 (1979)
140. Ю.М.Шульга, Т.М.Моравская, С.В.Гуров, В.И.Чукалин, Ю.Г.Бородько. *Поверхность*, (10), 155 (1990)
141. V.I.Rubtsov, Yu.M.Shul'ga. *J. Electr. Spectr. Relat Phen.*, **58**, 247 (1992)
142. M.N.Rahaman, Y.Boiteux, L.C.De Jonghe. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1171 (1986)
143. E.Bernstein, M.G.Blanchin, R.Ravelle-Chapuis, J.Rodriguez-Carvajal. *J. Mater. Sci.*, **27**, 6519 (1992)
144. М.А.Валескалне, В.Е.Домбровская, Т.Н.Миллер, М.Черал. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **15**, 630 (1979)
145. И.Д.Чауская, Г.Н.Комратов. *Неорган. материалы*, **29**, 873 (1993)
146. Л.М.Чера, М.Э.Салграве, Р.Э.Вилсоне. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем*. (Под ред. Я.К.Вайвадса). АН Латв. ССР, Рига, 1989. С.141
147. Б.Н.Шарупин, С.А.Шевченко, Е.В.Тупицына. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем*. (Под ред. Я.К.Вайвадса). АН Латв. ССР, Рига, 1989. С.143
148. С.А.Непийко. *Физические свойства малых металлических частиц*. Наукова думка, Киев, 1985
149. *Физикохимия ультрадисперсных систем*. (Под ред. И.В.Тананаева). Наука, Москва, 1987
150. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
151. М.В.Астахов, Б.С.Бокштейн, Т.Л.Лепкова. *Поверхность*, (4), 108 (1992)
152. Э.И.Асиновский, Л.С.Полак. *Химия высоких энергий*, **26**, 276 (1992)
153. Э.Л.Нагаев. *Поверхность*, (2), 14 (1993)
154. Д.И.Жуховицкий. *Журн. физ. химии*, **67**, 1962 (1993)
155. И.А.Домашнев. В кн. *Дисперсные порошки и материалы на их основе*. (Под ред. В.В.Скорохода). Наукова думка, Киев, 1982. С.167
156. В.Н.Троицкий, И.А.Домашнев, Е.Н.Куркин, О.М.Гребцова, А.А.Буданов, С.В.Гуров. *Неорган. материалы*, **30**, 59 (1994)
157. Н.В.Чуканов, В.И.Чукалин, С.В.Гуров, Ф.И.Дубовицкий. *Докл. АН СССР*, **307**, 1376 (1989)
158. Ch.Mo, L.Chang, C.Xie, T.Wang. *J. Appl. Phys.*, **73**, 5185 (1993)
159. Р.А.Андриевский, О.М.Гребцова, Е.П.Домашнева, И.А.Киянский, Е.Н.Куркин, В.Е.Перельман, В.И.Синицын, О.Д.Торбова, В.И.Торбов. *Докл. АН*, **331**, 306 (1993)
160. С.С.Джамаров, Н.П.Павленко, А.В.Божко, П.А.Корниенко. *Порошковая металлургия*, (10), 6 (1982)
161. A.Pechenik, G.Piermarini, S.C.Dantorth. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3283 (1992)
162. M.D.Matthews, A.Pechenik. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **74**, 1547 (1991)
163. D.-J.Chen, M.J.Mayo. *Nanostruct. Mater.*, **2**, 469 (1993)
164. G.S.Theunissen, A.J.Winnubst, A.J.Burggraaf. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10**, 315 (1993)
165. M.J.Mayo. *Mater & Design*, **14**, 323 (1993)
166. А.Н.Пилянкевич, Г.С.Олейник. В кн. *Влияние высоких давлений на вещество*. (Под ред. А.Н.Пилянкевича). Наукова думка, Киев, 1987. С.77
167. K.Lu, J.T.Wang, W.D.Wei. *J. Appl. Phys.*, **69**, 522 (1991)
168. R.Chaim. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 479 (1992)
169. R.Riedel, G.Passing, H.Schontelder, R.Brook. *Nature*, **355**, 714 (1992)
170. Р.А.Андриевский. *Порошковая металлургия*, (11/12), 85 (1994)
171. K.Kondo, S.Soga, A.Sawaoka, A.Araki. *J. Mater. Sci.*, **20**, 1033 (1985)
172. В.И.Ковтун, А.В.Курдомов, В.Б.Зелявский, Н.Ф.Островская, В.И.Трефилов. *Порошковая металлургия*, (12), 38 (1992)
173. T.Taniguchi, K.Kondo. *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 399 (1988)
174. М.А.Леонтьев. Дис. канд. техн. наук. МИТХТ им. Ломоносова, Москва, 1990
175. R.A.Andrieviski, V.I.Torbov, E.I.Kurkin. In *Plansee Proceedings of 13th International Plansee Seminar '93. Vol.3*. (Eds H.Bildstein, R.Eck). Plansee Metall. Reutte, 1993. P.649
176. Я.А.Крастиныш, И.В.Залите, Т.Н.Миллер. *Порошковая металлургия*, (3), 47 (1990)
177. T.Nishida, H.Fujioka, K.Adachi, K.Urabe. *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **41**, 855 (1992)
178. K.Kondo, S.Sawai. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1983 (1990)
179. R.S.Averback, H.J.Hofler, H.Hahn, J.C.Logas. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 173 (1992)
180. R.A.Andrieviski. In *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials — 1992. Vol.7*. (Comp. J.M.Capus, R.M.German). MPIF, Princeton, 1992. P.41
181. A.H.Chokshi, A.Rosen, J.Karch, H.Gleiter. *Scripta Metall. Mater.*, **23**, 1679 (1989)
182. H.Chang, H.J.Hofler, C.J.Altstetter, R.S.Averback. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, 1161 (1991)
183. D.K.Kim, K.Okazaki. *Mater. Sci. Forum*, **88/90**, 553 (1992)
184. G.W.Nieman, J.R.Weertman, R.W.Siegel, S.Kim. *Scripta Metall. Mater.*, **26**, 1879 (1992)
185. N.P.Kolobov, Ja.M.Soifer, R.A.Andrieviski, B.Gunther. *Nanostruct. Mater.*, **2**, 537 (1993)
186. Н.Г.Аскунтович, Р.П.Боровикова, Л.И.Трусов, В.Н.Лаповок, Р.Г.Микеладзе. *Физика твердого тела*, **27**, 3152 (1985)
187. A.Savaguchi, K.Toda, K.Niihara. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1142 (1991)
188. L.I.Trusov, N.G.Askuntovich, R.P.Borovikova, M.A.Baklastov, V.P.Fedotov. *Phys. Lett.*, **A167**, 306 (1992)
189. О.Л.Дождикова, Ю.П.Заричняк, А.В.Зуев, С.О.Крылов, С.С.Орданьян, Е.К.Степаненко. *Порошковая металлургия*, (5), 70 (1992)
190. K.Niihara, K.Izaki, T.Kawakami. *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 112 (1990)
191. A.Nakamura, T.Sekino, Y.Suzuki, K.Niihara. *Ann. Chim. Fr.*, **18**, 403 (1993)
192. A.Kerber, R.Wagner. In *Third Euro-Ceramics. Vol.3*. (Eds P.Duran, J.F.Fernandez). Faenza Editrice Iberica, San Vincente, 1993. P.595
193. S.Inamura, M.Miyamoto, Y.Imaida, M.Takagawa, K.Hirota, O.Yamaguchi. *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1368 (1993)
194. R.A.Andrieviski, V.T.Ivannikov, V.S.Urbanovich. In *Silicon Nitride '93*. (Eds M.J.Hoffmann, P.F.Becher, G.Petzow). Trans. Tech. Publ., Switzerland, 1993. P.369
195. I.-W.Chen, Sh.-L.Hwang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1073 (1992)
196. A.J.Burggraaf, A.J.A.Winnubst, H.Verweij. In *Third Euro-Ceramics. Vol.3*. (Eds P.Duran, J.F.Fernandez). Faenza Editrice Iberica, San Vincente, 1993. P.561
197. R.E.Newnham. In *Third Euro-Ceramics. Vol.2*. (Eds P.Duran, J.F.Fernandez). Faenza Editrice Iberica, San Vincente, 1993. P.1
198. В.Б.Федоров, М.А.Гурский, Е.Г.Калашников, В.Н.Лаповок, М.Х.Шоршоров, Л.И.Трусов. *Порошковая металлургия*, (3), 56 (1981)
199. Р.А.Андриевский, И.А.Анисимова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **27**, 1450 (1991)
200. Б.Г.Грибов, Г.А.Домрачев, Б.В.Жук, Б.С.Каверин, Б.И.Козыркин, В.В.Мельников, О.Н.Суворова. *Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений*. Наука, Москва, 1981
201. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. (Под ред. Г.А.Разуваева). Наука, Москва, 1986
202. M.G.Hocking, V.Vasantasree, P.S.Sidky. *Metallic and Ceramic Coatings: Production, High-Temperature Properties and Applications Longman Scientific & Technical*, Harlow, 1989
203. D.S.Rickerby, A.Matthews. *Rev. on Powder Metallurgy and Phys. Ceram.*, **4**, 155 (1991)
204. M.Konuma. *Film Deposition by Plasma Techniques*. Springer Verlag, Berlin, 1992
205. В.П.Толстой. *Успехи химии*, **62**, 260 (1993)
206. T.Noda, H.Suzuki, H.Araki, F.Abe, M.Okada. *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 477 (1992)
207. Ю.А.Быковский, В.П.Козленков, Ю.Б.Красильников, И.Н.Николаев. *Поверхность*, (12), 69 (1992)
208. S.Chatterjee, S.Chadrashekhara, T.S.Sudarshan. *J. Mater. Sci.*, **27**, 3409 (1992)
209. H.Holleck, H.Schulz. *Surface and Coatings Technology*, **36**, 707 (1988)
210. C.Mitterer, M.Rauter, P.Rodhammer. *Surface and Coatings Technology*, **41**, 351 (1990)
211. O.Knotek, F.Loffler. *J. Hard Mater.*, **3**, 29 (1992)
212. R.A.Andrieviski, I.A.Anisimova, V.P.Anisimov. *Thin Solid Films*, **205**, 171 (1991)

213. K.Bartsch, B.Arnold, A.Leonhardt. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Advanced Materials. Symposium on Nanophase and Nanocomposite Materials*. (Eds K.Niihara, R.W.Siegel, C.Allen, K.Wakino. I.A.Aksay). Hoikusha, Tokyo, 1993. Paper BB1-2
214. T.Noda, H.Suzuki, H.Araki, F.Abe, M.Okada. *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 477 (1992)
215. N.Tohye, S.Takahashi, T.Minami. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 67 (1991)
216. K.Yamada, T.Y.Chow, T.Horihata, M.Nagata. *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 316 (1988)
217. О.Н.Миттов, Б.И.Сысоев, М.Н.Безрядин, В.Д.Линник. *Поверхность*, (10/11), 50 (1992)
218. K.T.Miller, F.F.Lange, D.B.Marshall. In *Better Ceramics Through Chemistry. III*. (Eds C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich). Pittsburgh, 1988. P.823
219. M.Yoshitake, T.Yotsuya, S.Ogawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 4002 (1992)
220. S.Horita, T.Tujikawa, H.Akahori, M.Kobayashi, T.Hata. *J. Vac. Sci. Technol.*, **11A**, 2452 (1993)
221. Б.А.Мовчан, А.В.Демчишин. *Физика металлов и металловедение*, **28**, 653 (1969)
222. J.A.Tornton. *Ann. Rev. of Mater. Sci.*, **7**, 239 (1977)
223. C.V.Thompson. *Materials Science Forum*, **94/96**, 246 (1992)
224. W.Herr, B.Matthews, E.Broszeit, K.H.Kloos. *Mater. Sci. Eng.*, **A140**, 616 (1991)
225. Р.А.Андриевский, И.А.Анисимова, В.П.Анисимов. *Физика и химия обраб. материалов*, (2), 99 (1992)
226. S.Chatterjee, T.S.Subarshan, S.Chandrashekar. *J. Mater. Sci.*, **28**, 1989 (1993)
227. A.Cavaleiro, M.T.Vieira, G.Lemperiere. *Thin Solid Films*, **213**, 6 (1992)
228. D.G.Rickerby. *Phil. Mag.*, **68B**, 939 (1993)
229. L.Hultman, M.Shinn, P.B.Mirkarimi, S.A.Barnett. *J. Crystall Growth*, **135**, 309 (1994)
230. H.Holleck, M.Lahres. *Mater. Sci. Eng.*, **A140**, 609 (1991)
231. И.Н.Францевич, А.Н.Громыко, А.В.Курдюмов. В кн. *Сверхтвёрдые материалы: синтез, свойства и применение*. (Под ред. Н.В.Новикова). Наукова думка, Киев, 1983. С.24
232. О.Н.Григорьев, В.И.Трефилов, А.М.Шатохин. *Порошковая металлургия*, (12), 75 (1983)
233. И.И.Осипова, Е.Л.Шведков. *Порошковая металлургия*, (9), 31 (1992)

## PREPARATION AND PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE HIGH-MELTING COMPOUNDS

**R.A.Andrievskii**

*Institute for New Chemical Problems, Russian Academy of Sciences  
142432 Chernogolovka Moscow Region, Russia, Fax +7 (095) 292-6511*

Different preparation methods of high-melting carbides, borides, nitrides, and borides, as ultraphine powders, consolidated materials, and films with grain sizes below than 100 nm, are reviewed. Information on properties of nanocrystalline high-melting compounds has been systematized and discussed.

Bibliography — 233 references.

*Received 12th April 1994*