

12,07,01

## Получение, микроструктура и микротвердость армированных углеродными нанотрубками медных композитов

© Р.Х. Хисамов<sup>1</sup>, К.С. Назаров<sup>1</sup>, Л.Р. Зубаиров<sup>1</sup>, А.А. Назаров<sup>1,2</sup>, Р.Р. Мулюков<sup>1,2</sup>, И.М. Сафаров<sup>1</sup>, С.Н. Сергеев<sup>1</sup>, И.И. Мусабиров<sup>1</sup>, Д.Д. Фуонг<sup>3</sup>, П.В. Чин<sup>3</sup>, Н.В. Луан<sup>3</sup>, П.Н. Мин<sup>3</sup>, Н.К. Хуан<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

<sup>3</sup> Институт материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой, Вьетнам

E-mail: r.khisamov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 ноября 2014 г.)

В окончательной редакции 11 декабря 2014 г.)

Многоступенчатым методом, включающим функционализацию углеродных нанотрубок, их растворение, смешивание с порошком меди, предварительное теплое изостатическое компактирование и интенсивную пластическую деформацию методом кручения, получены композиты с медной матрицей, упрочненные углеродными нанотрубками. Исследованы микроструктура и микротвердость композитов, содержащих до 4 wt.% углеродных нанотрубок. Показано, что с увеличением концентрации нанотрубок существенно уменьшается размер зерен матрицы после интенсивной пластической деформации, растут уровень внутренних напряжений, плотность дислокаций и микротвердость композитов.

Работа российских авторов поддержана грантом РФФИ № 12-08-93001-Вьет\_а. Вьетнамские авторы благодарят Вьетнамскую академию наук и технологий за финансовую поддержку в рамках проектов VAST.03.03/12-13 и VAST.NTQT.Nga.03/2012-2013.

### 1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ), открытые Ииджимой в 1991 г. [1], — новый материал, обладающий уникальными механическими и физическими свойствами, в том числе высокой прочностью, тепло- и электропроводностью [1–3]. В связи с этим в последнее десятилетие значительный интерес вызывает исследование возможности получения композитов на основе УНТ с высокими механическими и функциональными характеристиками. Поскольку прочность композитов возрастает с уменьшением размеров упрочняющих частиц и расстояний между ними, равномерное распределение УНТ в матрице может дать существенное улучшение их механических свойств по сравнению со свойствами используемых в настоящее время композитов, упрочненных микроволоками углерода.

Большинство опубликованных работ в этой области посвящено композитам с полимерной матрицей, в то время как исследований по композитам с металлической матрицей немного. Между тем металломатричные композиты — металлы, упрочненные частицами твердых веществ, обладающие высокой прочностью и в значительной мере сохраняющие свойства металлов (пластичность, тепло- и электропроводность), — являются перспективными конструкционными и функциональными материалами.

В работе [4] перечислены основные факторы, которые существенно влияют на конечные свойства ком-

позитов с металлической матрицей, упрочненных УНТ: 1) различия в свойствах УНТ, поставляемых разными производителями; 2) трудность расщепления агломератов и равномерного распределения УНТ в металле; 3) проблема компактирования смеси порошка металла и УНТ; 4) широкая вариация коэффициента формы УНТ (от 1:10 до 1:100); 5) возможность химических реакций между углеродом и металлом, приводящих к образованию хрупких карбидов.

Для компактирования композитов металл–УНТ используются спекание, высокотемпературное (одностороннее) или изостатическое (всестороннее) прессование, экструзия, высокотемпературная прокатка и др. [5,6]. Однако эти процессы проводятся при высоких температурах, когда возможно образование соединений углерода с металлом. Поэтому представляет большой интерес использование для компактирования нанокompозитов низкотемпературных процессов.

Одним из перспективных способов компактирования композитов является интенсивная пластическая деформация (ИПД). Методы ИПД, такие как кручение под высоким давлением (КВД) и равноканальное угловое прессование, успешно используются для получения композитов металл–металл и металл–керамика [7]. В последние 4–5 лет появились работы, посвященные получению композитов металл–УНТ методами ИПД. В работе [8] был получен композит Al–5 wt.% УНТ с помощью КВД. Для сравнения были также компактированы порошки чистого Al. Прочность на растяжение композита составила

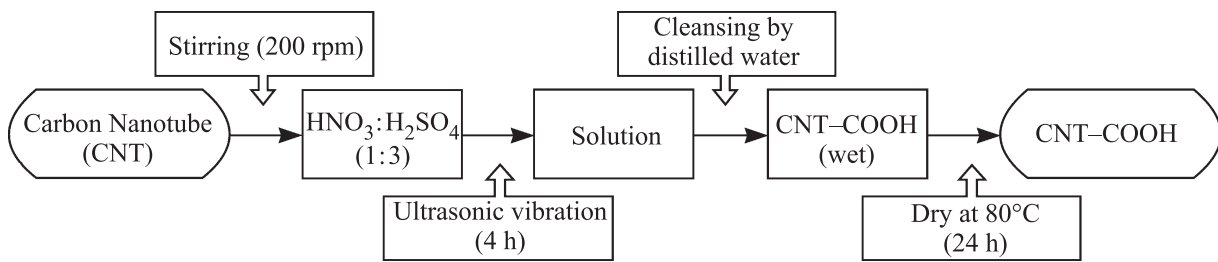


Рис. 1. Схема процесса функционализации УНТ в смеси кислот  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$ .

210 МПа, а чистого Al — 150 МПа, при этом удлинение до разрушения у композита ниже, но значения равномерного удлинения оказались примерно одинаковыми. В недавнем исследовании [9] композит Al–УНТ с тем же содержанием УНТ был образован путем КВД при температуре 473 К с тем, чтобы улучшить связь между УНТ и матрицей. Чистый Al, подвергнутый КВД, имел размер зерен 300 нм и предел прочности 255 МПа, в то время как композит имел значительно меньший размер зерен (100 нм) и в 2 раза более высокую прочность (около 500 МПа) при значительной пластичности (9%).

В работах [10,11] был получен и исследован композит Cu–УНТ с объемным содержанием УНТ 3 wt.%. В композите, компактированном КВД при комнатной температуре, размер зерен составил 73 нм, плотность дислокаций  $10^{16} \text{ m}^{-2}$  против значений 173 нм и  $4 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$  соответственно в чистой меди, компактированной из порошка при тех же условиях. При этом композит имел существенно более высокую микротвердость, а также более высокую термическую стабильность микроструктуры. В работе [12] было показано, что композит Cu–УНТ с массовым содержанием УНТ 1 wt.% имеет более высокую прочность по сравнению с медью, сохраняя ту же пластичность.

Работ, посвященных исследованию микроструктуры и свойств полученных ИПД композитов металл–УНТ в зависимости от концентрации УНТ, крайне мало. В работе [13] были исследованы композиты с алюминиевой матрицей при концентрациях УНТ до 2 wt.%, было показано, что наиболее высокой микротвердостью обладает композит при концентрации 1.5 wt.%.

Цель настоящей работы — получение методом КВД композитов медь–УНТ с различными значениями концентрации УНТ и исследование микроструктуры и микротвердости композитов.

## 2. Методика эксперимента

Использованные в работе многостенные УНТ с чистой более 95%, диаметром около 20–30 нм и длиной до 30 мкм были получены методом термохимического осаждения из газовой фазы в Институте материаловедения ВАНТ (Вьетнам). Полученные УНТ представляли собой сцепленные клубки. Для диспергирования УНТ

в растворах они были предварительно переведены из гидрофобного состояния в гидрофильное, для чего их функционализировали в смеси кислот  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  (в молярном соотношении 3:1), при обработке в которой на боковой поверхности УНТ образуются карбоксильные группы ( $-COOH$ ). Процесс функционализации УНТ схематически представлен на рис. 1.

Функционализированные УНТ растворялись в этаноле в соотношении 1 г УНТ на 100 мл этанола. Для улучшения диспергирования раствор обрабатывался ультразвуком в течение 3 ч.

В качестве металлического порошка был использован порошок меди чистотой 99.5% со средним размером частиц около 10–15 мкм. Порошок меди и раствор УНТ в этаноле смешивались в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице в течение 6 ч при скорости вращения  $300 \text{ min}^{-1}$ . Затем полученная илообразная масса высушивалась в вакууме для удаления этанола.

Полученная смесь медь–УНТ подвергалась предварительному тепловому изостатическому компактированию под невысоким давлением. В результате получались таблетки диаметром 7 мм и толщиной около 1 мм. Подробная схема получения заготовок композита металл–УНТ представлена на рис. 2.

Полученные предварительным компактированием образцы подвергались ИПД методом КВД на наковальнях типа Бриджмена [14]. Давление составило около 5 ГПа, кручение проводили на пять оборотов со скоростью  $2 \text{ min}^{-1}$ . Все полученные образцы после КВД имели форму дисков диаметром около 10 мм и толщиной 0.1–0.15 мм [15]. При этом логарифмическая степень деформации составила около 7.

Описанным выше образом были подготовлены образцы меди с различным весовым содержанием УНТ, которые далее будут обозначаться следующим образом: Cu (чистая медь), Cu–1% CNT, Cu–2% CNT, Cu–3% CNT, Cu–4% CNT, где CNT означает carbon nanotubes.

Исследование микроструктуры и энергодисперсионный анализ образцов проводились на растровых электронных микроскопах Tescan Mira 3LMN и Tescan Vega 3SBH с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS X-act). Исследование тонкой структуры образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Jeol JEM 2000EX. Для этого из исследуемых

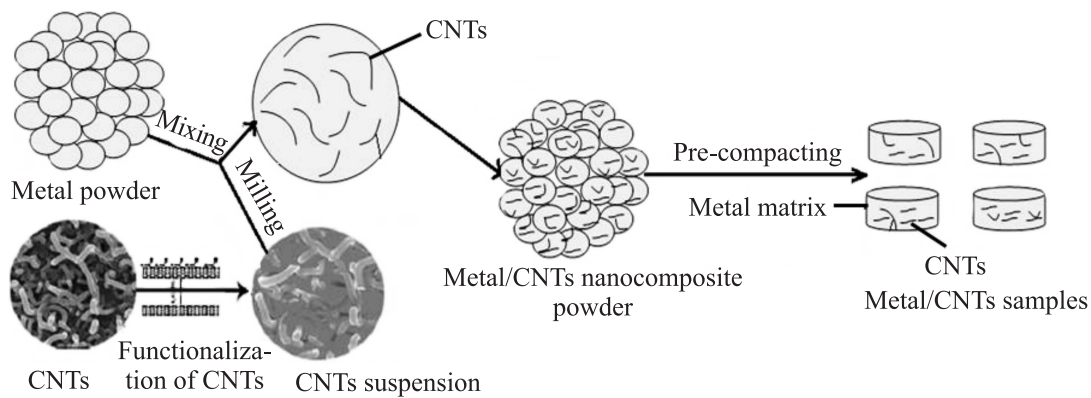


Рис. 2. Схема приготовления композитов металл–УНТ.

образцов были получены тонкие фольги с помощью установки для утонения Struers Tenipol-5. В качестве электролита использовался раствор ортофосфорной кислоты и бидистиллированной воды в соотношении 4:1. Утонение проводилось при напряжении около 10 V и токе 0.35 A.

Рентгеноструктурный анализ осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения с фокусировкой по Брэггу–Брентано со щелями Солера на первичном и дифрагированном пучках и графитовым кристаллом-монокроматором.

Измерение микротвердости проводилось согласно ГОСТ 9450-76 методом Виккерса на оптическом микроскопе Axiovert 100A, оснащённом приставкой для измерения микротвердости МНТ-10. Нагрузка для получения отпечатков на образцах была выбрана равной  $F = 1 \text{ N}$  (100 g) исходя из условия  $d = 0.7H [\mu\text{m}]$ , где  $d$  — длина диагонали отпечатка,  $H$  — толщина образца. Микротвердость измерялась от центра к краю образца через каждые 2 mm, по десять отпечатков на участок. Погрешность измерений составила менее 10%.

Перед исследованиями поверхность всех образцов была механически отполирована на шлифовальных кругах различной зернистости, для снятия механических напряжений образцы подвергались электрохимической полировке в растворе ортофосфорной кислоты и бидистиллированной воды в соотношении 4:1 при напряжении 12 V и токе 0.65 A.

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) показало, что в образцах меди в результате КВД формируется ультрамелкозернистая (УМЗ) микроструктура с четкими границами зерен (рис. 3). Полученная микроструктура характерна для чистых металлов, подвергнутых ИПД методом КВД [15].

После КВД как Cu–1% CNT, так и Cu–2% CNT в центральной части образцов формируется пористая структура, причем от центра к краю образцов пористость исчезает. На поверхности образцов видны включения одиночных УНТ, а также УНТ в виде кластеров. Имеются отдельные участки на образце, где наблюдаются одиночные УНТ, распределенные по поверхности образца или сколов и пор. В основном в матрице меди УНТ распределены в виде клубков (рис. 4).

В областях, расположенных примерно на середине радиуса и на краю образцов, поверхность их гладкая, сильно отличается от поверхности в центральной части и не имеет пор и сколов. На поверхности видны включения одиночных УНТ, а также клубки УНТ (рис. 5). Но в отличие от центральной части на этих участках УНТ имеет лучшее сцепление с матрицей меди.

После КВД образцов меди Cu–3% CNT и Cu–4% CNT в центре формируется структура с

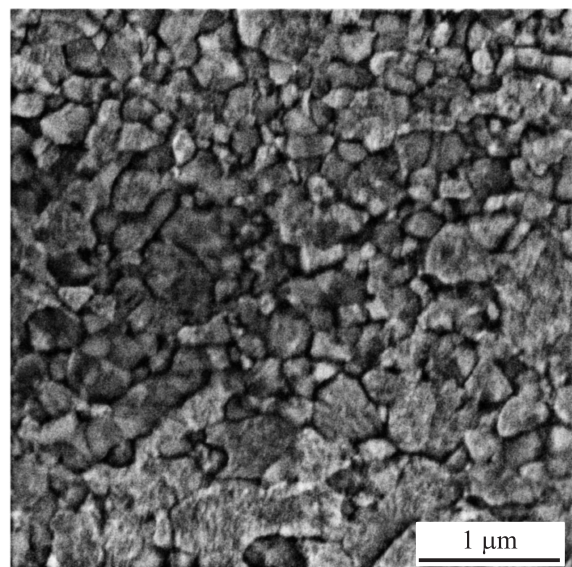
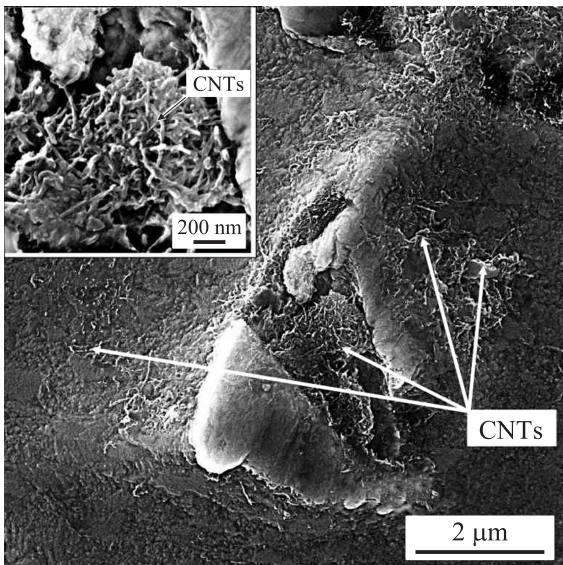
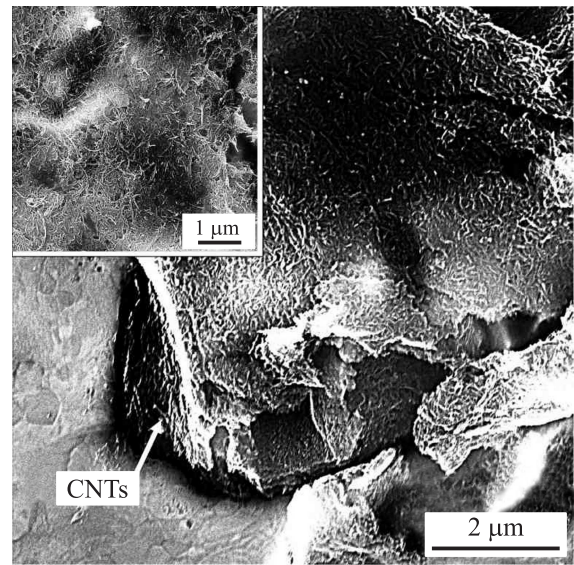


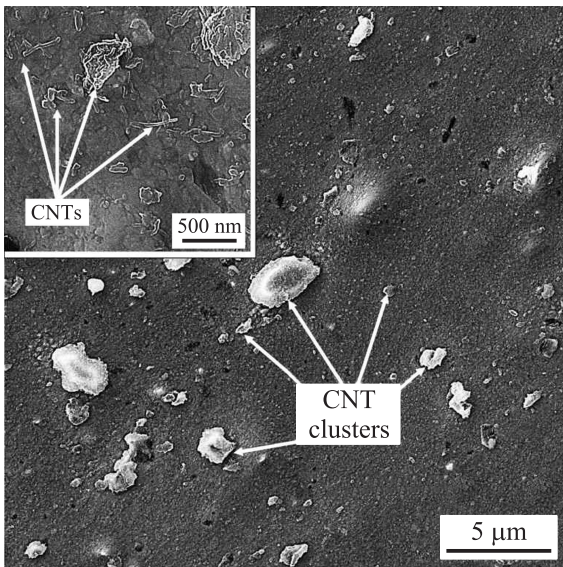
Рис. 3. РЭМ-изображение чистой меди после КВД.



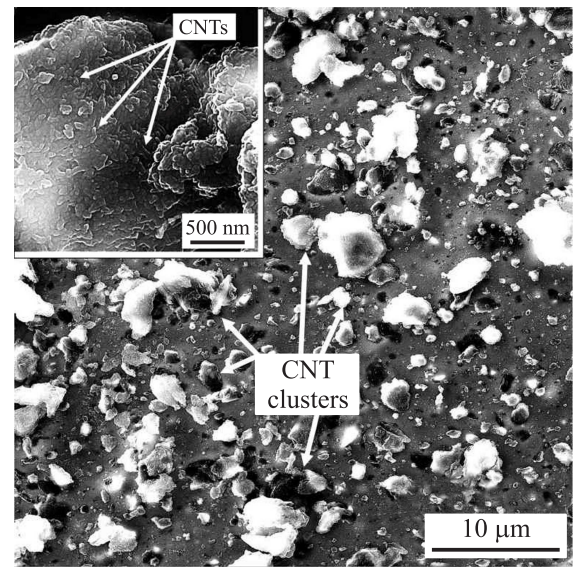
**Рис. 4.** Микроструктура центральной части образцов Cu–1% CNT и Cu–2% CNT после КВД при разных увеличениях.



**Рис. 6.** Микроструктура центральной части образцов Cu–3% CNT и Cu–4% CNT после КВД при разных увеличениях.



**Рис. 5.** Микроструктура образцов Cu–1% CNT и Cu–2% CNT после КВД в областях, расположенных на середине радиуса и по краям, при разных увеличениях.



**Рис. 7.** Микроструктура образцов Cu–3% CNT и Cu–4% CNT после КВД в областях, расположенных на середине радиуса и по краям, при разных увеличениях.

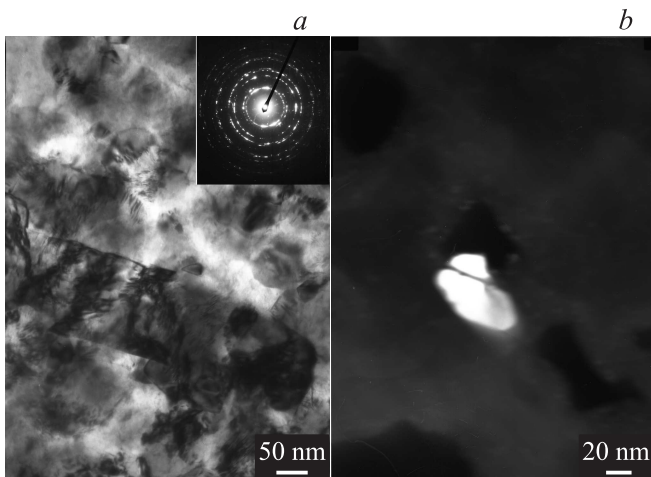
порами большой протяженности, рельеф поверхности сильно развит, и наблюдаются большие перепады высот. В указанных образцах, так же как и в образцах меди с малым содержанием УНТ, последние образуют клубки (рис. 6).

На середине радиуса и на краю образцов Cu–3% CNT и Cu–4% CNT плотность клубков выше, чем на этих же участках образцов меди с малым содержанием УНТ. В макромасштабе эти клубки равномерно распределены по всей поверхности образца (рис. 7). Клубки по форме

и виду не отличаются от аналогичных образований в образцах меди с меньшим содержанием УНТ.

Рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ поверхности образцов показал, что в указанных выше клубках содержание углерода составляет до 60%, в то время как на участках без клубков его значение не превышает 10%.

Электронно-микроскопические исследования тонкой структуры деформированных образцов меди с УНТ показали, что после КВД в них сформировалась фраг-



**Рис. 8.** Тонкая структура композитов медь–УНТ после КВД. *a* — светлопольное изображение, *b* — темнопольное изображение.

ментированная структура (рис. 8, *a*). По фотографиям не удастся достаточно корректно определить структурные характеристики микроструктуры. Структура во всех образцах сильно искажена, границы фрагментов не имеют четких очертаний. По изображениям микроструктуры и электронограммам можно судить о наличии высокоугловых разориентировок зерен и высоких упругих напряжений. Средний размер фрагментов в композитах по темнопольным изображениям составляет 50 nm (рис. 8, *b*). В чистых металлах методом КВД редко удается достичь измельчения микроструктуры до размеров зерен/фрагментов менее 100 nm, внедрение УНТ в объем образца меди позволяет существенно уменьшить средний размер зерен и создать сильно неравновесную фрагментированную структуру.

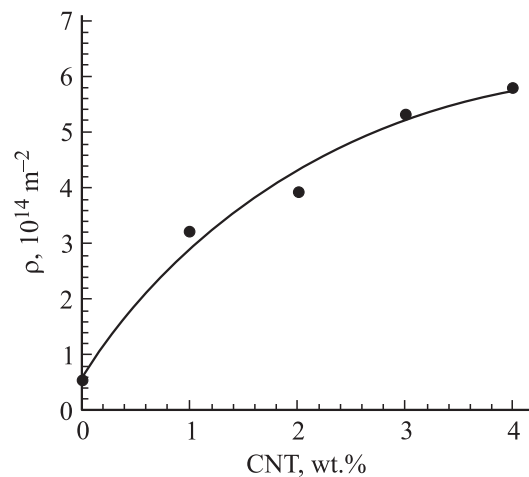
Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждаются рентгеноструктурными данными (см. таблицу). Из приведенных в таблице данных видно, что в образцах меди после КВД размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составляет около 170 nm, что типично для УМЗ-структуры, полученной методом КВД из исходно крупнокристаллических объемных образцов меди [16]. Внедрение УНТ и увеличение их концентрации в матрице меди приводит к уменьшению размеров ОКР и повышению микродеформации решетки. С помощью рентгеноструктурных данных была рассчитана плотность дислокаций во всех образцах. Для этого было использовано выражение, связывающее микродеформацию  $\varepsilon_i$  с размером ОКР  $d$  и плотностью дислокаций  $\rho$  [17],

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon_i}{db}, \quad (1)$$

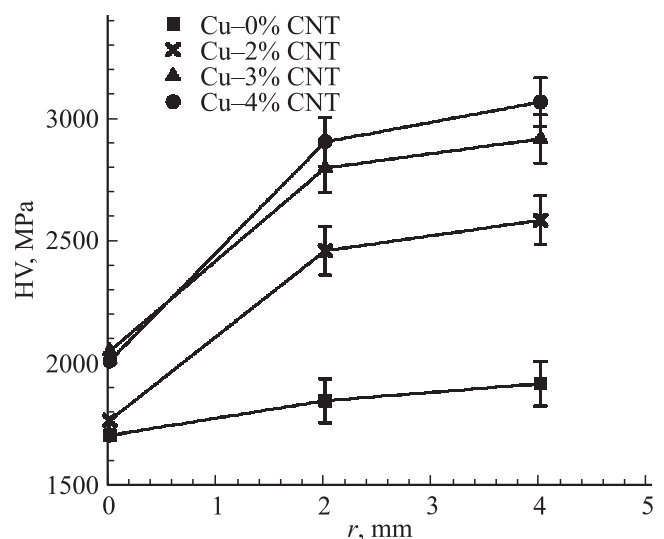
где  $b = a/\sqrt{2}$  — величина вектора Бюргера дислокаций.

Плотность дислокаций (рис. 9) в подвергнутых КВД УМЗ-образцах меди составляет около  $5.3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ . С увеличением концентрации УНТ плотность дислокаций возрастает и при концентрации УНТ 4 wt.% в образце меди достигает значения  $5.8 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ . Увеличение плотности дислокаций естественно связать с повышением уровня микродеформации решетки и уменьшением размера зерна.

Результаты измерений микротвердости чистой УМЗ-меди и композитов с различным весовым содержанием УНТ после КВД приведены на рис. 10. Видно, что в центре образцов значения микротвердости мало отличаются друг от друга при различных концентрациях УНТ, разница в значениях составляет около 300 МПа. В то же время с удалением от центра образца значения микротвердости с концентрацией УНТ возрастают, а разница в значениях достигает величины около 1100 МПа.



**Рис. 9.** Влияние концентрации УНТ в композитах Cu–CNT на плотность дислокаций.



**Рис. 10.** Зависимость микротвердости композитов медь–УНТ от концентрации УНТ и расстояния от центра образцов.

Значения параметра решетки  $a$ , размера областей когерентного рассеяния и микродеформации решетки деформированных образцов меди с УНТ

Образец	Период кристаллической решетки $a$ , Å	Размер областей когерентного рассеяния $d$ , nm	Микродеформация решетки $\epsilon_i$ , %
Cu–0% CNT	3.613	171.4	0.00063
Cu–1% CNT	3.614	80.8	0.0018
Cu–2% CNT	3.615	69.5	0.0019
Cu–3% CNT	3.615	54.0	0.0020
Cu–4% CNT	3.616	52.0	0.0021

Повышение микротвердости от центра к краю образца обусловлено тем, что при КВД степень деформации по образцу неравномерна и увеличивается от центра к краю [18].

Оценим влияние упрочнения за счет уменьшения размера зерна и собственно внедрения УНТ на микротвердость композитов, используя соотношение Холла–Петча [18,19]. Последнее запишем для чистого металла и композита в следующем виде:

$$H_U = H_{U_0} + k d_U^{-1/2}, \quad (2)$$

$$H_C = H_{C_0} + k d_C^{-1/2}, \quad (3)$$

где  $H_U$  и  $H_C$  — микротвердости чистой УМЗ-меди и композита меди с УНТ,  $H_{U_0}$  и  $H_{C_0}$  — не зависящие от размера зерен составляющие для меди и композита соответственно,  $k$  — коэффициент Холла–Петча для данного структурного состояния, характеризующий сопротивление межзеренных границ движению дислокаций,  $d_U$  и  $d_C$  — размер зерна УМЗ-меди и композита. Для чистых металлов независимая от размера зерен составляющая  $H_{U_0}$ , как правило, связана с микротвердостью монокристалла. В случае композита составляющая  $H_{C_0}$  имеет смысл сопротивления движению дислокаций в зернах, связанного не только и, возможно, не столько с УНТ, расположенными в зернах, но и с дефектами и внутренними напряжениями, вызванными присутствием УНТ в границах зерен. Вычитая уравнение (2) из уравнения (3), можно определить изменение микротвердости, которое связано не с уменьшением размера зерен, а с присутствием УНТ:

$$\Delta H_0 = H_{C_0} - H_{U_0} = H_C - H_U - k(d_C^{-1/2} - d_U^{-1/2}). \quad (4)$$

Для концентрации УНТ в композите 4 wt.% имеем  $H_C = 3000$  МПа,  $H_U = 1900$  МПа (рис. 10),  $d_C = 52$  nm,  $d_U \approx 171$  nm (см. таблицу),  $k = 5700$  МПа/nm<sup>-1/2</sup> [19,20],  $k(d_C^{-1/2} - d_U^{-1/2}) \approx 340$  МПа. Отсюда получаем  $H_{C_0} - H_{U_0} \approx 760$  МПа. Таким образом, упрочнение, вызванное собственно углеродными нанотрубками, в композите Cu–4% CNT более чем в 2 раза превышает ту часть упрочнения, которая связана с дополнительным уменьшением размера зерен матрицы из-за наличия УНТ (340 МПа). Аналогичные расчеты для концентраций

УНТ 2 и 3 wt.% приводят к выводу, что упрочнение за счет УНТ в соответствующих композитах составляет примерно 680 и 450 МПа.

Значительное упрочнение в композитах, непосредственно связанное с наличием УНТ, можно объяснить тем, что нанотрубки образуют скопления в межзеренных границах, что способствует накоплению более высокой плотности дислокаций сначала в самих границах, а затем, ввиду возникающих вследствие этого дальнедействующих напряжений и в приграничных областях, и в теле зерен. Это подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, а именно тем, что микроструктура композитов сильно искажена, уровень микронапряжений в них в 3 раза превышает значения для чистой УМЗ-меди.

Таким образом, на основании имеющихся данных можно констатировать, что получение композитов меди с УНТ и их компактирование методом КВД приводят к существенным отличиям микроструктуры и микротвердости от характерных для чистой УМЗ-меди без УНТ. В частности, внедрение УНТ и увеличение их концентрации в медных композитах приводят к значительному упрочнению, уменьшению предельно достижимого путем ИПД размера зерна, повышению микродеформации решетки и плотности дислокаций. При этом, как показал анализ, при концентрации УНТ более 2 wt.% упрочнение собственно за счет наличия УНТ превышает упрочнение, связанное с уменьшением размера зерен.

Микроструктурные исследования показали, что использованная схема подготовки заготовок композитов, а также компактирование с помощью КВД, к сожалению, не обеспечили полного расщепления и достаточно равномерного распределения УНТ в объеме композитов, причем неоднородность распределения возрастает с увеличением концентрации УНТ. Тем не менее достигнуто существенное повышение микротвердости по сравнению с чистой медью. За счет совершенствования процесса распределения УНТ в металлической матрице следует ожидать еще более значительного повышения микротвердости, т.е. имеется потенциал для получения композита медь–УНТ с уникально высокими прочностными характеристиками.

## 4. Выводы

1. Интенсивная пластическая деформация методом КВД позволяет получить компактированные композиты с медной матрицей, упрочненные УНТ. При росте концентрации УНТ вплоть до 4 wt.% происходит повышение микротвердости.

2. Упрочнение композитов медь–УНТ связано как с упрочнением самими нанотрубками, так и с существенным (до 50 nm), уменьшением размера зерен матрицы после КВД по сравнению с чистой медью.

3. Имеется потенциал дальнейшего повышения прочностных свойств композитов за счет повышения однородности распределения УНТ в металлической матрице.

## Список литературы

- [1] S. Iijima. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber. *Science* **277**, 1971 (1997).
- [3] J.P. Salvetat, G.A.D. Briggs, J.M. Bonard, R.R. Bacsa, A.J. Kulik, T. Stockli, N.A. Burnham, L. Forro. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 944 (1999).
- [4] E. Neubauer, M. Kitzmantel, M. Hulman, P. Angerer. *Comp. Sci. Technol.* **70**, 2228 (2010).
- [5] S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal. *Int. Mater. Rev.* **55**, 41 (2010).
- [6] A. Agarwal, S.R. Bakshi, D. Lahiri. *Carbon nanotubes reinforced metal matrix composites*. CRC Press, Boca Raton (2011). 295 p.
- [7] A. Bachmaier, R. Pippan. *Int. Mater. Rev.* **53**, 41 (2013).
- [8] T. Tokunaga, K. Kaneko, Z. Horita. *Mater. Sci. Eng. A* **490**, 300 (2008).
- [9] S.-H. Joo, S.C. Yoon, C.S. Lee, D.H. Nam, S.H. Hong, H.S. Kim. *J. Mater. Sci.* **45**, 4652 (2010).
- [10] P. Jenei, E.Y. Yoon, J. Gubicza, H.S. Kim, J.L. Labar, T. Ungar. *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 4690 (2011).
- [11] P. Jenei, J. Gubicza, E.Y. Yoon, H.S. Kim, J.L. Labar. *Composites A* **51**, 71 (2013).
- [12] H. Li, A. Misra, Z. Horita, C.C. Koch, N.A. Mara, P.A. Dickerson, Y. Zhu. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 071 907 (2009).
- [13] D.D. Phuong, P.V. Trinh, N.V. An, N.V. Luan, P.N. Minh, R.Kh. Khisamov, K.S. Nazarov, L.R. Zubairov, R.R. Mulyukov, A.A. Nazarov. *J. Alloys Comp.* **613**, 68 (2014).
- [14] Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.И. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сазонова. *ФММ* **61**, 1170 (1986).
- [15] И.М. Сафаров, Р.Х. Хисамов, Р.Р. Мулюков, И.И. Мусабилов. *Письма о материалах* **2**, 218 (2012).
- [16] A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. *Progr. Mater. Sci.* **53**, 893 (2008).
- [17] Р.З. Валиев, И.В. Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. Логос, М. (2002). 272 с.
- [18] Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. *Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы*. УрО РАН, Екатеринбург (2003). 279 с.
- [19] C. Suryanarayana, D. Mukhopadhyay, S.N. Patankar, F.H. Froes. *J. Mater. Res.* **7**, 2114 (1992).
- [20] G.W. Nieman, J.R. Weertman, R.W. Siegel. *Nanostruct. Mater.* **1**, 185 (1992).