

07,12

Наноиндентирование и механические свойства материалов в субмикроскопической и наномасштабной областях. Недавние результаты и достижения (Обзор)

© Ю.И. Головин

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Тамбов, Россия
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
E-mail: yugolovin@yandex.ru

Поступил в Редакцию 14 августа 2020 г.

В окончательной редакции 14 августа 2020 г.

Принят к публикации 20 августа 2020 г.

Обзор посвящен специфике механического поведения различных материалов в субмикроскопической и наномасштабной областях. В значительной мере успехи в этой области определяются развитием большого семейства методов прецизионного силового нанотестинга, получившего условное название „наноиндентирование“. Однако к настоящему времени исследования наномеханических свойств осуществляют не только и не столько методами наноиндентирования буквально, т.е. локальным деформированием макро-, микро- и наномасштабных объектов. Силовой наномеханический тестинг рассмотрен более широко, включая приложение малых сил к тестируемому объекту и прецизионное измерение деформации с нанометровым разрешением при одноосном сжатии, растяжении, изгибе, сдвиге и кручении различными способами с одновременной *in situ* регистрацией их микроструктурных параметров электронно-микроскопическими и рентгено-дифракционными методами. Описаны основные направления совершенствования экспериментальных подходов в последнее десятилетие и результаты, полученные с их помощью на моно-, микро- и нанокристаллических материалах, композитах, пленках и покрытиях, в аморфных твердых телах, биоматериалах (тканях, живых клетках и макромолекулах). Особое внимание уделено размерным эффектам и атомным механизмам деформации/разрушения в наномасштабе. Настоящий обзор является органичным продолжением и развитием рассмотрения специфики наномеханических свойств твердых тел в обзоре автора, опубликованном в ФТТ **50**, 12, 2113 (2008), и описывает как основные концепции наномеханического тестинга материалов, так и последние достижения в этой сфере.

Ключевые слова: наноиндентирование, наномеханический тестинг, размерные эффекты, природа наномеханических свойств.

DOI: 10.21883/FTT.2021.01.50395.171

Содержание

1. Введение
2. Классическое наноиндентирование
3. Временязависимые физико-механические характеристики в наномасштабе
4. *In situ* исследования механических свойств и динамики структуры микрообразцов в колонне электронного микроскопа
5. Высокотемпературное наноиндентирование
6. Разрушение в микро-, субмикроскопической и наномасштабной областях
7. Наномеханические свойства многофазных, микрогетерогенных и биологических материалов
8. Размерные эффекты, природа деформации и разрушения в наномасштабе
9. Заключение

1. Введение

В середине прошлого века в бывшем СССР была предложена прогрессивная концепция изучения локальных

механических свойств материалов, подразумевавшая автоматизированное нагружение и непрерывную регистрацию перемещения индентора и прикладываемой к нему силы [1]. Впоследствии этот подход стали называть кинетическим или непрерывным индентированием [2,3]. Основной мотивацией в то время было желание исключить из процесса измерения человеческий фактор и получить объективный результат испытаний на микротвердость независимо от действий оператора (скорости приложения нагрузки к индентору, времени выдержки под нагрузкой, скорости разгрузки). Такое инструментальное индентирование имеет много преимуществ: не только сводится к минимуму роль оператора, но и значительно увеличивается объем информации, получаемой при испытании, повышается точность измерений (особенно при работе с малыми нагрузками и отпечатками, размеры которых сопоставимы с разрешающей способностью оптического микроскопа), появляется возможность работы в субмикроскопической и наномасштабной областях, недоступных для оптического контроля.

Первичные данные в этом подходе обычно представляют в виде наглядной $P-h$ -диаграммы — зависимости приложенной силы P от глубины погружения h зонда/индентора в материал [3–6], которую можно рассматривать как некоторый аналог традиционной диаграммы „сигма-эпсилон“. При необходимости и наличии соответствующих моделей и алгоритмов первую можно преобразовать во вторую, сделав некоторые допущения [4–6].

В конце прошлого века концепция непрерывной регистрации $P-h$ -диаграммы в процессе внедрения и разгрузки индентора приобрела за рубежом современное инструментальное оформление, методы коррекции первичных данных и цифровые технологии их обработки и хранения [7,8]. Несколько позже были разработаны физически обоснованные и экспериментально выверенные методики извлечения из „сырых данных“ информации о физико-механических свойствах испытуемого материала [9], вошедшие в международный и российский стандарты [10,11]. В таком виде эта измерительная технология стала общепринятой и широко используемой в мире, получив весьма условное название „наноиндентирование“ (Nanoindentation, NI). Соответствующие компьютеризированные инструменты обычно называют наноиндентометрами. По сути, они представляют собой прецизионные деформационные микромашины с программируемым нагружением и средствами регистрации приложенной силы и вызванной ей деформации. Приставка „нано-“ в обозначении этого подхода и приборов отражает их способность измерять смещение индентора (абсолютную деформацию образца) с нанометровым разрешением и работать в диапазоне нагрузок от десятков сотен nN до ~ 10 N. В особых случаях разрешение по перемещению может достигать десятых и даже сотых долей нм (противоречия с принципом неопределенности здесь нет, поскольку реально измеряется усредненное положение не одного, а большого числа атомов вблизи кончика индентора). Иногда используют синонимы термина Nanoindentation — depth sensing testing, ultra-low-load indentation, instrumented indentation, но сейчас все реже и реже. Отметим, что стандарты [10,11] определяют NI как испытание, реализуемое при $h < 200$ nm, микроиндентирование — осуществляемое силой вдавливания $P < 2$ N при глубине погружения индентора $h > 0.2$ μ m, а макроиндентирование — силой P от 2 до 30 000 N.

Наиболее продвинутые инструменты позволяют измерять не только нормальную нагрузку на зонд/индентор, но и латеральную, возникающую при его относительном перемещении вдоль поверхности образца. В этом случае их часто называют нанотрибометрами или скрэтч-тестерами. Функции наноиндентометра при этом сохраняются. Сканирующие наноиндентометры позволяют картировать механические свойства поверхности и тестировать тонкие приповерхностные слои материала методом прецизионного царапания (наноскретчинга, NS), что создает одно из экспериментальных оснований

нанотрибологии [12]. Наиболее известны в РФ приборы американских компаний Agilent, Hysitron (подразделение корпорации Bruker), японской компании Shimadzu, немецкой компании Zwick и швейцарско-американской компании CSM Instruments, хотя их выпускает серийно в России и за рубежом еще свыше десятка менее известных приборостроительных фирм.

В последнее время появилось много дополнительных обстоятельств, делающих актуальными исследования механических свойств на микро- и наномасштабных уровнях. Ряд новых материалов синтезируется в малых количествах и из них невозможно изготовить образцы стандартных макроразмеров. Многие изделия и компоненты электронной, фотонной, сенсорной техники, микро- и наноэлектромеханических систем (МЭМС/НЭМС) имеют микронные, субмикронные и наномасштабные характерные размеры. В многофазных материалах и объектах (например, композитах, тонкопленочных покрытиях, горных породах и рудах, биологических клетках и тканях) зачастую каждая фаза, структурная единица и интерфейсы нуждаются в исследовании по отдельности. Во всех этих и многих других случаях новые методы микро-/нано- механических испытаний становятся единственно возможными.

Перед NI или шире — наномеханическим тестингом (Small-scale mechanical testing, SSMT) — стоят три основных группы задач:

1. Характеризация физико-механических свойств — метрологически корректное определение характеристик малоразмерных объектов — тонких приповерхностных слоев, пленок, покрытий, наночастиц, отдельных фаз в многофазных материалах и композитах, компонентов МЭМС/НЭМС, микродатчиков, актуаторов, био-объектов с клеточными и субклеточными размерами ($< 1-10$ μ m) вплоть до макромолекулярных (1–10 nm). Это важно для контроля их синтеза и технологий обработки, диагностики состояния, оптимизации условий применения;

2. Выявление размерных эффектов (Size Effects, SE) и атомных механизмов размерной зависимости механических характеристик твердых тел (пределов текучести и прочности, твердости, модуля Юнга, вязкости разрушения, их скоростной и температурной чувствительности) от внутренних (микроструктурных) и внешних (геометрических/морфологических) факторов;

3. Выяснение атомарной природы механических свойств и их специфики в наноструктурных материалах и наноразмерных объектах, в частности, с целью углубления понимания природы механических свойств твердых тел и подходов к описанию пластичности, прочности, усталости, твердости в физических терминах.

Различным аспектам наномеханического поведения твердых тел и способам их исследования методами NI и SSMT посвящено большое число книг [13–19] и обзоров [20–26], опубликованных в последнее десятилетие. Поэтому концептуальные основы техники исследования наномеханических свойств материалов классическими

методами НИ описаны в настоящем обзоре кратко, в порядке введения к основному материалу. Главное внимание уделено развитию в течение последних нескольких лет новых подходов, имеющих своими корнями НИ. Настоящий обзор является естественным продолжением и развитием более ранних обзорных публикаций автора [4,27–29], посвященных проблемам физической наномеханики твердых тел.

2. Классическое наноиндентирование

Существует несколько протоколов нагружения и методов извлечения механических характеристик (чаще всего, модуля Юнга E , твердости H и контактной жесткости S) из первичных данных НИ, реализуемых с помощью профессиональных инструментов. Общим для них является программируемое нагружение заданным профилем силы $P(t)$ намеченной области образца с помощью индентора (чаще всего — это номинально острая трехгранная алмазная пирамида Берковича), регистрация кинетики смещения индентора $h(t)$ и последующая обработка полученных результатов с применением различных коррекций „сырых“ данных.

Обычно используют профиль силы $P(t)$, содержащий регулируемую по скорости стадию нарастания P , выдержку при постоянной нагрузке P_{\max} , разгрузку до $P_0 = (0.05–0.1)P_{\max}$, выдержку при этой нагрузке (этот сегмент необходим для введения коррекции на дрейф в канале измерения h) и полную разгрузку (рис. 1) [4]. Это — базовый и наиболее распространенный метод НИ, называемый load-controlled (LC) test. В подавляющем большинстве случаев для обработки первичных данных для этой моды НИ используют методику Оливера–Фарра (О–P) [9]. Она позволяет выделить из информации, содержащейся в разгрузочной ветви P – h -диаграммы, две компоненты — относящиеся к упругой части достигнутой деформации и энергии и к пластической. Модуль Юнга E определяют по измеренной упругой жесткости контакта $S = \partial P / \partial h$ на стадии разгрузки из выражения $E_r = (S/2)(\pi/A_c)^{1/2}$, здесь $E_r = [(1 - \nu_s^2)/E_s + (1 - \nu_i^2)/E_i]^{-1}$ — приведенный модуль Юнга, учитывающий индивидуальные модули Юнга E и коэффициенты Пуассона ν контактирующих тел — образца (с индексом s) и индентора (с индексом i), A_c — площадь контакта. Нанотвердость H определяют как $H = P_{\max}/A_c$.

При погружении остроуго пирамидального индентора в материал размер локально сдеформированной зоны растет на несколько порядков величины. В случае линейно растущей нагрузки (т.е. при $\dot{P} = \partial P / \partial t = \text{const}$) это приводит к прогрессивному снижению скорости относительной деформации $\dot{\epsilon}$. Ввиду относительно слабой скоростной чувствительности механических характеристик большинства твердых материалов при $\dot{\epsilon} < 10^2 \text{ s}^{-1}$ (см. раздел 3) величину $\dot{\epsilon}$ при НИ обычно определяют с помощью приближенного соотношения $\dot{\epsilon} \approx \partial h / (h(t) \partial t) = \dot{h}/h$.

Для сферического индентора используют выражение $\dot{\epsilon} \approx a/2R \approx \dot{h}(c/2)(2hR)^{-1/2}$, где a — контактный радиус, R — радиус индентора, $c \approx 1$ — константа, зависящая от материала. Чтобы не смешивать скоростные эффекты с размерными, в большинстве современных приборов встроена опция, позволяющая поддерживать на всем протяжении активной стадии нагружения $\dot{\epsilon} = \text{const}$. Для этого с помощью цепей обратной связи непрерывно повышают скорость нарастания силы и линейную скорость погружения индентора с течением времени. В предположении квадратичной зависимости P от h , что является хорошим приближением в большинстве случаев, \dot{P} задают согласно соотношения $\dot{P} \approx 2P\dot{\epsilon}$. В англоязычной литературе такой режим НИ называют the Constant Strain Rate (CSR) testing.

Для непрерывного измерения E и H в течение всего цикла испытания помимо методов LC и CSR разработана другая мода, в которой на основную медленно меняющуюся нагрузку накладывают дополнительную малоамплитудную осцилляцию силы $P_{osc} = P_a \sin \omega t$ с частотой $f = \omega/2\pi$ в несколько десятков Hz и измеряют амплитуду h_a и фазовый сдвиг ϕ деформации $h_{osc} = h_a \sin(\omega t - \phi)$ относительно гармонической компоненты силы (см. вставку на рис. 1, а) [30]. По своей сути, эта мода НИ, которую в англоязычной литературе называют Continuous Stiffness Measurement (CSM), эквивалентна динамическому механическому анализу (DMA) [31] и методу внутреннего трения (IF) [32]. Однако преимуществом CSM при НИ является то, что эту моду можно реализовать в наномасштабе материала в условиях действия как постоянной, так и растущей квазистатической нагрузки.

Ввиду различия условий деформирования при монотонном квазистатическом нагружении и в режиме CSM (в первом случае результат отражает интегральную совокупность процессов при деформировании от начала приложения нагрузки, а во втором — измеряет вязко-упругий отклик материала, сильно сформированного предшествующим нагружением при текущем значении P), может наблюдаться не полное соответствие результатов, получаемых этими методами, даже в одном цикле испытания. Его возможные причины обсуждаются в [33]. К этому можно также добавить соображения и результаты, изложенные в [34,35], где описываются эффекты упрочнения и разупрочнения при измерениях методом CSM, создаваемые дополнительной осциллирующей нагрузкой выше некоторой критической, индивидуальной для каждого материала.

Помимо упомянутых методов LC (О–P) и CSM, модуль Юнга, можно определить и по упругой части ветви активного нагружения, используя решение контактной задачи Герца $P = (4/3)E_r R^{1/2} h^{3/2}$ [3,4,36,37]. На трех материалах (аморфный плавильный кварц, монокристаллические Si и InGaSe) в [37] показано, что модуль Юнга в них не зависел от глубины внедрения индентора в диапазоне от единиц до многих сотен nm.

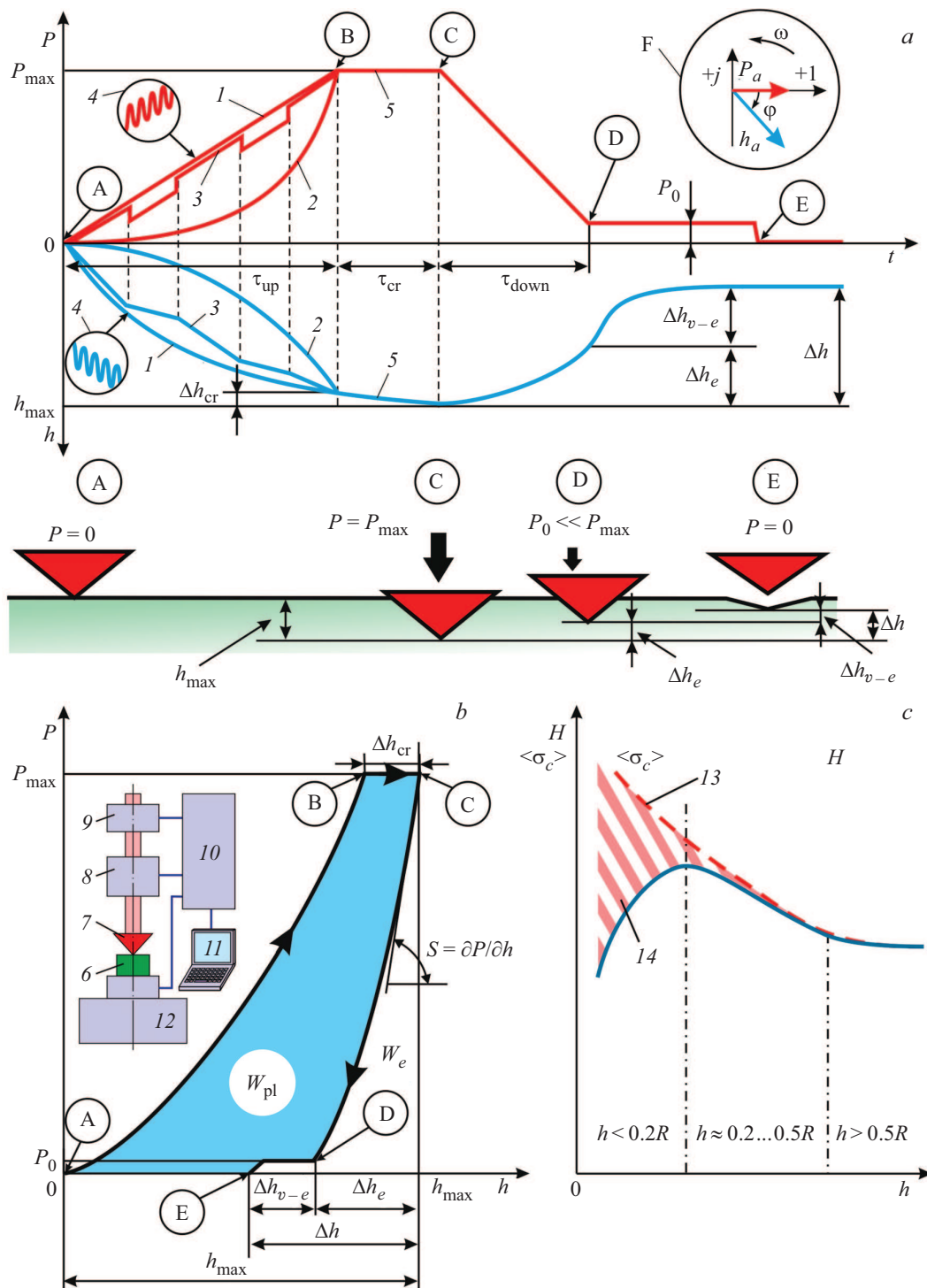


Рис. 1. Пять режимов нагружения (обозначены цифрами от 1 до 5) и три способа представления данных, полученных методом нормального наноиндентирования: *a* — в виде кинетических кривых $P(t)$ и $h(t)$; *b* — в виде $P-h$ -диаграммы (сила–деформация), *c* — в виде зависимости твердости по Мейеру H (или среднего контактного напряжения $\langle\sigma_c\rangle$) от глубины отпечатка. Буквы в кружках (от A до E) означают характерные точки на кривых нагружения и положения индентора относительно поверхности образца. На врезке F показана векторная диаграмма, отображающая в комплексной плоскости связь векторов осциллирующей силы и вызванного ей смещения индентора в методе CSM. Индексы при P и h означают: up — рост; cr — ползучесть; down — падение; e — упругость; v-e — вязкоупругость; max — максимальное значение; W_e — энергия упругого восстановления; W_{pl} — энергия, поглощаемая и рассеиваемая образцом в одном цикле нагружения-разгрузки. На врезке (рис. b) изображена упрощенная блок-схема наноиндентометра, где 6 — образец, 7 — индентор, 8 — компьютерно-управляемый генератор силы, 9 — прецизионный датчик перемещения, 10 — контроллер, 11 — компьютер, 12 — компьютерно-управляемый трех-координатный столик, 13 — кажущаяся твердость H (или средние контактные напряжения $\langle\sigma_c\rangle$) без учета притупления кончика индентора; 14 — область реальных значений H с учетом притупления индентора и других коррекций первичных данных.

Таблица 1. Основные моды классического наноиндентирования

Название на русском языке	Название на английском языке	Основные особенности
С постоянной скоростью роста силы	Load-controlled (LC) mode/test	$\dot{P} = \text{const}, \dot{\epsilon} \neq \text{const}$
С постоянной скоростью относительной деформации	Constant Strain Rate (CSR) mode/test	$\dot{\epsilon} = \text{const}; \dot{\epsilon} \approx \dot{P}/2P$
Динамическое NI. Непрерывное измерение контактной жесткости (локальный динамический механический анализ, ДМА)	Continuous Stiffness Measurement (CSM) mode	Дополнительная к основной гармоническая нагрузка $P_{osc} = P_a \sin(2\pi f)t$ при $P_a \ll P$ и синхронное детектирование смещения $h(t) = h_a \sin(2\pi f - \varphi)t$
С неоднократным скачкообразным изменением скорости относительной деформации	Strain Rate Jumping (SRJ) mode	Набор дискретных значений $\dot{\epsilon}$ ($\dot{\epsilon}_1, \dot{\epsilon}_2, \dot{\epsilon}_3, \dots$) в одном цикле нагружения-разгрузки
Скачкообразное нагружение до неизменной статической силы	Step Load and Hold (SLH) mode/test	Быстрый скачок силы до $P = \text{const}$
Ползучесть	Creep	$P = \text{const}$
Наноскрайбирование с линейно растущей или постоянной силой P_N и регистрацией латеральной силы P_L при латеральном движении зонда	Nanoscratching (NS)	Моделирование трения и износа на уровне единичного наноконтакта при заданной P_N и скорости латерального перемещения зонда

В целом это типично и для большинства других жестких материалов [13–17,19].

Для выявления времязависимых свойств и скоростной чувствительности пластических механических характеристик скорость нарастания испытательной нагрузки (или величину $\dot{\epsilon}$) неоднократно меняют скачком, что обозначается как Strain Rate Jumping (SRJ) mode, или применяют ступенчатое нагружение (Step Load and Hold, SLH test protocol) [13–15,17–19,38–40]. Разработаны также протоколы испытаний и алгоритмы извлечения других физико-механических характеристик при испытаниях на ползучесть при $P = \text{const}$, усталость, фреттинг, вязкость разрушения, трение и износ, величину адгезии покрытий [4–6,12,19]. Названия и основные особенности наиболее распространенных мод NI сведены в табл. 1.

Чаще всего для NI используют индентор в виде трехгранной пирамиды Берковича. Такая форма позволяет создавать очень острые инденторы, т.к. три плоскости, образующие пирамиду, всегда пересекаются в одной точке (в отличие от четырехгранной пирамиды Виккерса, где в вершине образуется перемычка). Находят применение инденторы и другой формы: плоской и сферической, которые обладают большей стойкостью к изменению формы в процессе эксплуатации и иными зависимостями глубины погружения от приложенной силы (рис. 2) [4]. Гораздо реже при NI применяют инденторы другой формы, например, ромбообразной или угол куба (индентор Бирбаума). Последний имеет меньший угол в вершине (90°), чем у пирамид Берковича и Виккерса (136°), что создает более жесткое напряженное состояние, облегчающее зарождение трещин при испытании на вязкость разрушения.

Хотя индентор Берковича называют „острым“, практически его вершина всегда притуплена (в наиболее острых инденторах эквивалентный радиус притупления его вершины может составлять $R \sim 10 \text{ nm}$, хотя более типичным можно считать радиус в несколько десятков nm, а в долго эксплуатировавшихся инденторах — сотни nm). Поскольку вся последующая обработка данных должна учитывать конкретную геометрию вершины индивидуального индентора, любые инденторы необходимо тщательно аттестовать перед началом эксплуатации и регулярно переаттестовывать в ее ходе. Особенно актуальна эта рекомендация при высокотемпературных испытаниях, тестировании твердых и сверхтвердых материалов, мягких материалов с большой адгезией, вызывающей налипание мелких частичек на кончик индентора. Для исключения артефактов и получения достоверных результатов совершенно необходимо вносить в первичные данные ряд коррекций, учитывающих зависимость реальной площади контакта от глубины погружения $A_c(h)$ в материал (area function) для данного индивидуального индентора, жесткости пружин его подвески и силового контура, особенности определения момента касания индентором поверхности, шумы, дрейфы и др.

С точки зрения типичных размеров области деформирования NI занимает положение между „пико-индентированием“ и микроиндентированием. Первое можно осуществлять с помощью атомно-силовых микроскопов (Atomic Force Microscopy, AFM), работающих в контактной моде, второе — полностью автоматизированными микроиндентометрами. Следует отметить, что, несмотря на близость подходов, структурных схем и

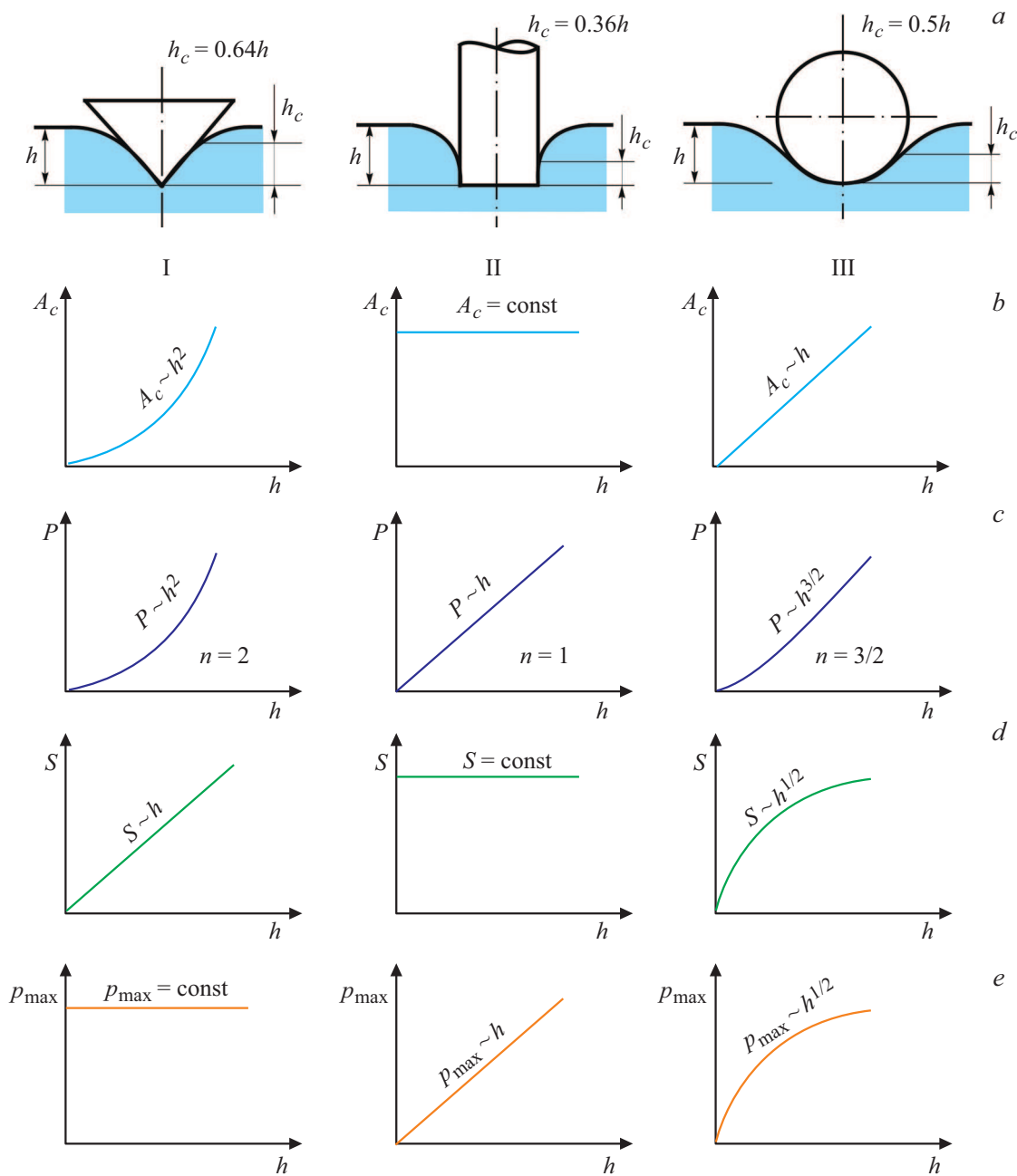


Рис. 2. Схемы локального деформирования поверхности тремя видами инденторов с идеальной геометрией: I — острым конусом или пирамидой; II — плоским цилиндром; III — сферой; а) — сечение в плоскости симметрии пятна контакта; зависимости от глубины погружения h : б) — контактной площади A_c ; в) — силы вдавливания P ; г) — контактной жесткости S ; е) — среднего контактного давления p_{max} ; h_c — контактная глубина [4].

конструкций AFM и NI [4,6,13–15], первые, обладая большей чувствительностью к силам и смещениям зонда, уступают вторым в точности измерений абсолютных механических характеристик по ряду причин (главным образом, из-за неопределенности формы кончика зонда, трудностей определения механических характеристик кантилевера и других силовых компонентов устройства, существенно влияющих на конечные результаты). Однако это не является помехой для относительных измерений, например, при выявлении SE и скорост-

ной чувствительности механических свойств, где более важными являются зависимости относительных величин от внутренних/внешних характерных размеров [13–19] или скорости деформации [41] (более подробно см. следующие разделы).

Компьютеризированное NI создает наиболее контролируемые условия механических испытаний по сравнению со всеми известными методами. Оно позволяет нагружать с запрограммированной скоростью заданные локальные области материала, отдельные выбранные

зерна, фазы, границы между ними, прецизионно измерять силу и деформацию и варьировать их в широких пределах. Кроме того, по мере миниатюризации многих изделий целый ряд новых задач — как-то, исследование тонких пленок и слоев, облученных поверхностей, мелких компонентов радиоэлектроники, оптики, МЭМС/НЭМС, биоматериалов и биообъектов не могут быть решены другими методами [4,6,13–19,41]. Помимо возможности измерения H , E и S несколькими способами, НИ позволяет определять критические напряжения зарождения дислокационных петель, предел текучести σ_y , трещиностойкость K_c их скоростные и температурные зависимости, а также другие механические и трибологические характеристики материалов в нанoshкале, что служит делу их комплексной характеристики и выявлению физической природы этих свойств.

Перечисленные выше особенности и преимущества сделали методы НИ крайне популярными в мире в последние два-три десятилетия. Первоначально НИ находило применение в основном для рутинной характеристики механических свойств в тонких пленках, приповерхностных слоях и микро-, субмикро- и нанообъектах, но постепенно его функции расширялись. Большая гибкость, универсальность, способность прикладывать нормальные и латеральные нагрузки к тестируемой поверхности, относительная простота и быстрота тестирования, легкость подготовки образцов к испытанию (зачастую, специальная пробоподготовка вовсе не требуется), возможность выполнения измерений в большом числе точек поверхности, накопления больших массивов данных и их статистической обработки по „безлюдной“ технологии, совместимость с оптической, зондовой сканирующей и электронной микроскопией в одном приборе и ряд других достоинств снискали этому подходу большую популярность. Одно из несомненных преимуществ экспресс-анализа комплекса механических свойств объемных и пленочных материалов (покрытий) методами индентирования вообще и НИ в частности — возможность замены традиционных однократных разрушающих испытаний специально подготовленных образцов путем растяжения, сжатия, сдвига и др. на многократные неразрушающие испытания внедрением индентора в поверхность объекта исследования с минимальной предварительной пробоподготовкой. Однако необходимо отдавать ясный отчет в том, что существует общая тенденция — чем менее трудоемка и проще пробоподготовка, тем сложнее интерпретация результатов. Так, данные, полученные на наиболее сложно изготавливаемых образцах для растяжения (в виде „собачьей кости“), интерпретируются легче всего, а полученные при индентировании, не требующем почти никакой пробоподготовки, — нуждаются в сложной обработке первичных данных. Микрообразцы для испытаний сжатием, консольным или трехточечным изгибом занимают промежуточное положение [4,6,17–19,42,43].

Следует также учитывать, что измеренные методом НИ наномеханические характеристики не обязаны совпадать

с приводимыми в справочниках макроскопическими ввиду проявления размерных эффектов, как правило, тем более сильных, чем мягче материал.

Классические методы НИ к настоящему времени стали „золотым стандартом“ в современном наноматериаловедении. В мировой литературе имеется $\sim 10^6$ документов, содержащих в названии или ключевых словах термин „наноиндентирование“. Вместе с тем в начале нового тысячелетия пришло осознание того, что возможности методов НИ намного шире, чем рутинная аттестация механических свойств, пусть и в субмикро- и нанoshкале. Упомянутое выше увеличение размеров сдеформированной области на несколько порядков величины в процессе погружения пирамидального индентора позволяет осуществлять мультимасштабные исследования механических свойств, размерных и скоростных эффектов в механических и трибологических свойствах в рамках одной технологической платформы и универсального инструментария и, что еще более ценно, — в одном испытании.

Много дополнительной интересной информации можно получить, расширяя границы условий испытания путем изменения схемы и скорости нагружения, формы образца, температуры и др. Варьирование скорости нагружения на несколько порядков величины при НИ и испытания в широком диапазоне температур (от азотных до $\sim 1100^\circ\text{C}$) позволяют использовать термоактивационный анализ с целью выяснения природы деформации в нанoshкале. В дополнение к этому в последние годы параллельно и одновременно с наномеханическим поведением все больше стали исследовать и динамику микроструктуры, используя *in situ* электронную микроскопию (SEM, TEM, STEM, BSE, EBSD), рентгеновскую микродифракцию, рамановскую спектроскопию, атомно-зондовую томографию (Atomic Probe Tomography, APT) и другие высокоразрешающие физические методы, радикально повышающие информативность эксперимента.

Математическому моделированию процессов наноиндентирования и скрайбирования в широком диапазоне нагрузок, размеров, скоростей и температур посвящено значительное число работ, результаты которых обобщены в обзорах [44,45] и изложены в недавних оригинальных статьях [46–48], но их детальное обсуждение лежит за пределами тематики настоящего обзора.

Таким образом, подходы и состояние дел в классических методах нано-/микро- механических свойств твердых тел, в частности, стандартизованных методах НИ принципиально не изменилось за последнее десятилетие. Ряд модификаций НИ, казавшихся вначале экзотическими, стали рутинными. Вместе с тем, интенсивное развитие получили порожденные идеологией НИ родственные и комплексные методы, объединяющие *in situ* подходы микро/нано-механических испытаний, электронной микроскопии и микроструктурных исследований. Высокая чувствительность, нанометровое пространственное и миллисекундное (а иногда и микросекундное) временное

разрешение дали возможность исследовать методами NI не только результат усреднения большого числа отдельных событий (во времени и пространстве), как это происходит в макроэкспериментах, но и динамику элементарных событий пластической деформации — зарождение и движение скоплений точечных дефектов, отдельных дислокационных петель и их небольших ансамблей, микродвойников, границ зерен и т.п. На этих вопросах и сфокусирована большая часть обзора.

3. Вреязависимые физико-механические характеристики в наномасштабе

Вследствие конечной величины характерных времен τ_i различных процессов, отвечающих за релаксацию упругой энергии в нагруженном материале, большинство механических характеристик твердых тел является вреязависимым. В результате возникает скоростная чувствительность пределов текучести и прочности, твердости, вязкости разрушения, характер которой определяется спектром соответствующих релаксационных времен. Аналогичные причины обуславливают зависимость скорости ползучести, твердости, предела прочности и времени жизни до разрушения от величины и длительности приложения постоянной нагрузки. Отвлекаясь от чисто упругой деформации, распространяющейся со скоростью звука, и тем более ударных волн, движущихся с еще большей скоростью, сосредоточимся на гораздо более медленных процессах пластической деформации, по отношению к которым характерные времена упругих процессов пренебрежимо малы. Пластическая деформация реализуется через образование и движение различных дефектов атомной структуры — точечных и их кластеров, отдельных дислокаций и их скоплений, двойников, микропор, микротрещин, дисклинаций, проскальзывания и поворота зерен. Величина соответствующих τ_i зависит от темпа зарождения и скорости перемещения дефектов структуры, а $\dot{\epsilon}$ определяется темпом генерации этих дефектов, концентрацией и „деформационным зарядом“ не иммобилизованных дефектов, скоростью их перемещения по кристаллу, энергией взаимодействия друг с другом, вероятностью блокирования и преодоления барьеров, темпом их аннигиляции и др.

Скоростную чувствительность механических свойств твердых тел принято описывать в виде степенной зависимости вида $\sigma = C_1 \dot{\epsilon}^m$, $H = C_2 \dot{\epsilon}^m$ и т.п. или в безразмерной форме $\sigma_1/\sigma_2 = (\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)^m$, $H_1/H_2 = (\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)^m$. Здесь σ — напряжение течения, C_1 , C_2 — константы, σ_1 и σ_2 — два уровня напряжения, создающих две скорости относительной деформации $\dot{\epsilon}_1$ и $\dot{\epsilon}_2$ при одной и той же степени достигнутой относительной деформации ϵ , $m = \partial(\ln \sigma)/\partial(\ln \dot{\epsilon})$ — коэффициент скоростной чувствительности. При небольшой разнице $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ справедливо соотношение $\ln(\sigma_2/\sigma_1) \approx \Delta\sigma/\sigma = m \ln(\dot{\epsilon}_2/\dot{\epsilon}_1)$,

с помощью которого удобно извлекать данные о величине m из экспериментов со скачкообразным изменением $\dot{\epsilon}$ (SRJ). Часто эти испытания проводят, варьируя температуру от теста к тесту (см. раздел 5), что дает возможность определить термоактивационные параметры процесса деформации и получить свидетельства о возможной природе носителей и механизмах пластической деформации, которые в наноструктурах и микрообразцах могут сильно отличаться от макроэкономических.

Сводный список типичных значений m для ряда кристаллических твердых тел с гранцентрированной (ГЦК), объемноцентрированной (ОЦК), гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетками, структурой цинковой обманки и аморфных материалов, полученных стандартными методами NI (SRJ для m , CSM для E) при невысоких значениях $\dot{\epsilon}$ (0.005–0.05 s⁻¹), представлен в табл. 2 [33].

В субмикро- и наномасштабе процессы зарождения, движения и взаимодействия структурных дефектов имеют свою специфику, которая может быть исследована всей совокупностью средств SSMT, в том числе, и NI. Соотношение между вкладами различных мод пластического течения определяется напряженным состоянием, скоростью нагружения, химическим и фазовым составом, микроструктурой образца, его размерами и формой. Эти зависимости представляют фундаментальный интерес. Кроме того, скоростная чувствительность механических характеристик косвенно характеризует способность твердого тела к большим пластическим деформациям. Как правило, чем она выше, тем большим деформациям может быть подвергнут материал и тем большей вязкостью разрушения он обладает (например, в сверхпластичном состоянии предельная деформация может быть в десятки раз больше, чем в нормальном).

Другой особенностью определения величины m в микро- и наноразмерных объемах является малая необходимая абсолютная скорость деформирования (даже при высоких требуемых значениях $\dot{\epsilon}$). Причина этой особенности очевидна: $\dot{\epsilon}$ обратно пропорциональна размерам образца или области локального нагружения (рис. 3) [4,13–15,17–19,25]. Все виды испытаний, перечисленные в табл. 1, могут быть осуществлены методами NI с одновременным учетом размерных, структурных и скоростных факторов. Другие методы микромеханических испытаний, в частности, *in situ* растяжение, сжатие и изгиб микробалочек в колонне электронного микроскопа, будут рассмотрены в следующем разделе обзора.

При NI очевидной является упоминавшаяся выше связь глубины погружения индентора h со скоростью относительной деформации $\dot{\epsilon}$: при неизменной абсолютной скорости перемещения деформирующего инструмента $\dot{\epsilon}$ тем больше, чем меньше h . Так, при обычном увеличении регистрируемой h на 3–4 порядка величины при погружении индентора с постоянной линейной скоростью на столько же порядков уменьшается и $\dot{\epsilon}$. В отсутствие

Таблица 2. Юнга E и скоростная чувствительность m ряда материалов различным типом атомной структуры и кристаллической решетки [33]

Материал	Тип решетки	Микроструктура	Модуль Юнга E , GPa	Скоростная чувствительность m
Au	ГЦК	SX (100)	75 ± 1	0.008 ± 0.001
Au	ГЦК	UFG 250 nm	79 ± 2	0.017 ± 0.002
Cu	ГЦК	SX (111)	121 ± 2	0.005 ± 0.001
Ni	ГЦК	SX (100)	196 ± 2	0.003 ± 0.002
Ni	ГЦК	NC 30 nm	205 ± 2	0.021 ± 0.001
V	ОЦК	UFG 200 nm	144 ± 1	0.013 ± 0.001
Ta	ОЦК	SX (100)	169 ± 1	0.045 ± 0.005
Fe	ОЦК	CG 100 μ m	195 ± 2	0.015 ± 0.001
Cr	ОЦК	SX (100)	293 ± 5	0.050 ± 0.003
Cr	ОЦК	UFG 300 nm	291 ± 2	0.013 ± 0.001
W	ОЦК	SX (100)	397 ± 7	0.030 ± 0.002
W	ОЦК	UFG 890 nm	407 ± 9	0.024 ± 0.002
Zr	ГПУ	CG 45 μ m	109 ± 1	0.026 ± 0.003
Zr	ГПУ	UFG	127 ± 2	0.024 ± 0.002
Ti	ГПУ	CG 55 μ m	125 ± 1	0.025 ± 0.003
Ti	ГПУ	UFG	192 ± 3	0.014 ± 0.002
GaAs	Цинковая обманка	SX	114 ± 1	0.043 ± 0.003
Аморфный С	—	Аморфная	34 ± 1	0.014 ± 0.002
Плавленный кварц	—	Аморфная	72 ± 1	0.010 ± 0.001

Обозначения: SX — монокристалл, UFG — ультрамелкое зерно, NC — нанокристаллический, CG — крупнокристаллический.

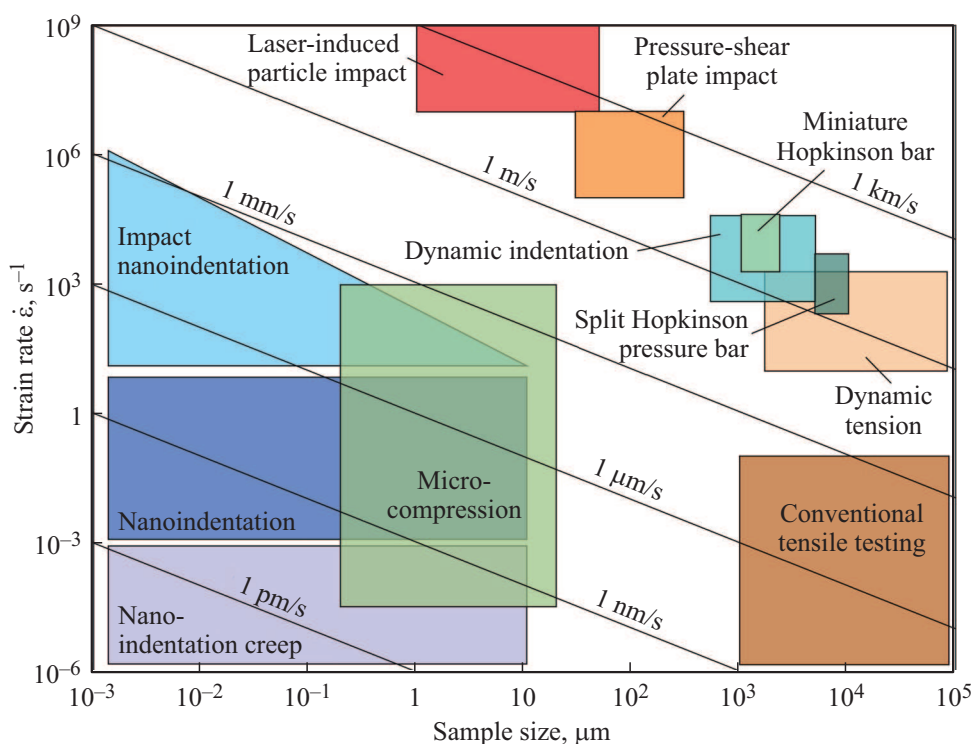


Рис. 3. Зависимость скорости относительной деформации $\dot{\epsilon}$ для образцов различных размеров при фиксированной линейной скорости нагружающего агента, указанной на прямых линиях [25]. Для ориентира показаны области параметров, реализуемые наиболее распространенными методами механических испытаний.

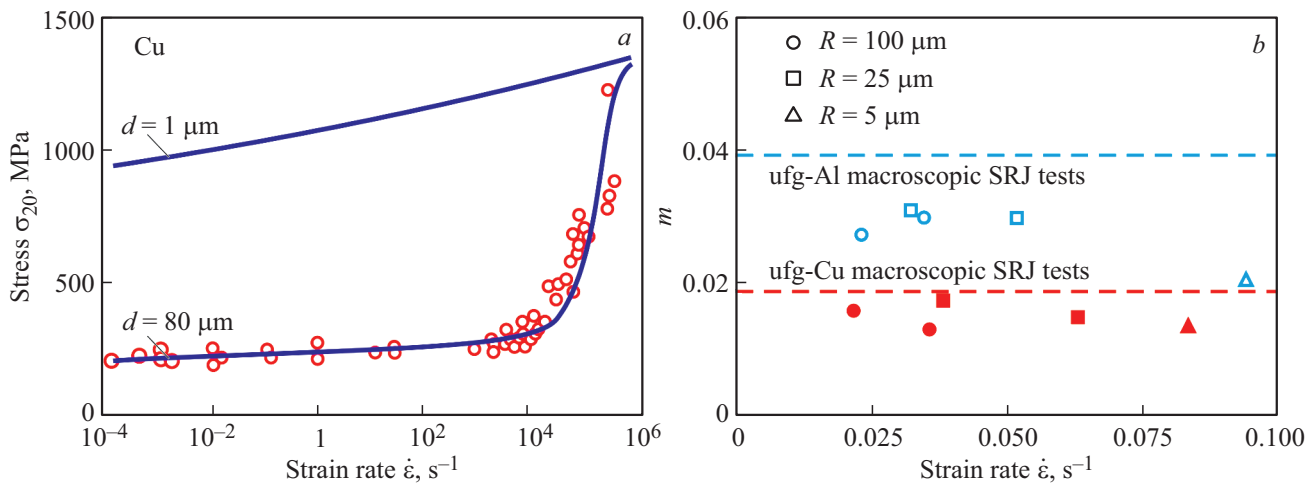


Рис. 4. Влияние скорости деформирования на параметры пластического течения Cu и Al с различной исходной микроструктурой. *a)* — Зависимость напряжений течения поликристаллической меди при комнатной температуре и $\epsilon = 20\%$ от скорости относительной деформации $\dot{\epsilon}$ для двух размеров зерен d : $1 \mu m$ и $80 \mu m$ [52]. *b)* Скоростная чувствительность m напряжений течения ультрамелкозернистого Al (светлые символы) и Cu (темные символы), приготовленных методом равноканального углового прессования, при индентировании сферическими инденторами разного радиуса R [53].

специально принимаемых мер это приводит к смешиванию в одном эксперименте данных, относящихся к размерной и скоростной зависимости H . Проявление первых и вторых обусловлено различными физическими причинами, что будет обсуждаться специально в соответствующем разделе обзора. Во избежание этого нежелательного перекрестного эффекта в современных наноиндентометрах с помощью цепей обратной связи обычно поддерживается режим нагружения с $\dot{\epsilon} = \text{const}$ (CSR mode). Это позволяет разделить влияние размерного и скоростного фактора на результаты измерения. Другой способ разделения роли этих факторов при скачкообразном нагружении (аналогичном SLH mode) описан в [49–51].

В широком диапазоне изменения $\dot{\epsilon}$ величина m может не иметь постоянного значения. Обычно она нарастает при больших скоростях деформации и зависит от среднего размера зерна d (рис. 4, *a*). [52]. Поэтому и в наномасштабных структурах и объектах требуются определение m в широком диапазоне $\dot{\epsilon}$.

Для сближения условий деформирования при НИ с макроиспытаниями используют сферические инденторы различного радиуса. Так, в опытах на ультрамелкозернистых образцах Al (средний размер зерна $d = 720 \text{ nm}$) и Cu ($d = 640 \text{ nm}$), приготовленных методом равноканального углового прессования, в [53] показано, что данные, полученные методами НИ в режиме SRJ, хорошо согласуются с данными макроиспытаний для Cu и удовлетворительно — для Al (рис. 4, *b*). Для сравнения штриховыми линиями показаны значения m , полученные в макрокопическом тесте со скачкообразным изменением $\dot{\epsilon}$. В отличие от тестирования острыми инденторами, сферические инденторы позволяют получать зависимости $m(\dot{\epsilon})$ в одном эксперименте.

При испытании тех же материалов сферическим индентором $R = 25 \mu m$ в SRJ режиме в более широком диапазоне изменения $\dot{\epsilon}$ слабая скоростная зависимость выявляется и при низких скоростях деформирования (рис. 5) с коэффициентом $m = 0.031$ в ufg-Al (при $\epsilon = 3.2\%$) и $m = 0.017$ в ufg-Cu (при $\epsilon = 3.8\%$) [53]. Коммерческие наноиндентометры с электродинамической или электростатической силовой ячейкой позволяют реализовывать испытания со скоростью относительной деформации $\dot{\epsilon} \sim 10^{-4} - 10^{-2} s^{-1}$, но при необходимости могут обеспечивать и $\dot{\epsilon}$ от $\sim 10^{-5}$ до $\sim 10^{-1} - 1 s^{-1}$ ценой снижения точности измерений на концах диапазона [4,6,17–19]. Для достижения более высоких значений $\dot{\epsilon}$ необходимо использовать другие средства нагружения с более жесткими силовыми компонентами, которые имеют более высокие собственные резонансные частоты. Следует также отметить, что чем выше скорость нагружения и деформации, тем более высокоскоростные (широкополосные) первичные преобразователи и электронные средства обработки сигналов требуются для регистрации силы и деформации и тем более тщательная характеристика динамических свойств всех механических компонентов измерительной системы (пружин подвеса, штока с индентором, силовой рамы) необходима для корректной интерпретации первичных данных. В равной мере это относится и к исследованиям скачкообразной (прерывистой) деформации, характеризующейся высокими мгновенными значениями $\dot{\epsilon}$ на фоне небольшой средней скорости относительной деформации. Важно отметить, что уменьшение размеров образца или объекта всегда приводит к росту доли скачкообразной деформации, поскольку становятся заметны все более мелкие отдельные события в дефектной структуре.

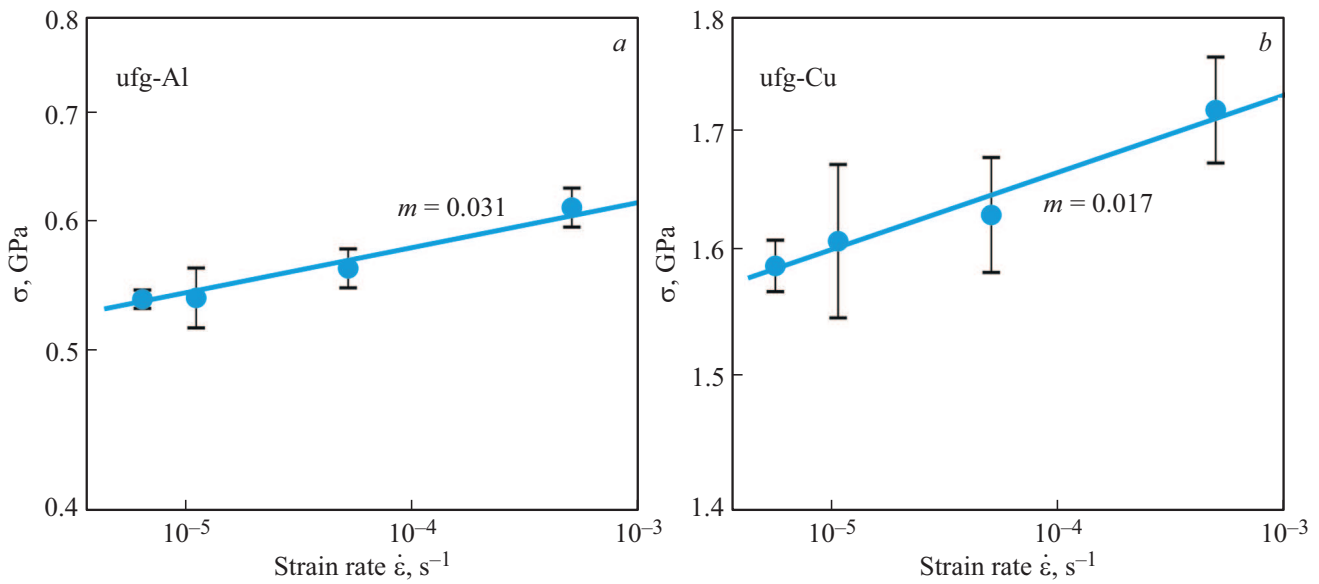


Рис. 5. Зависимость напряжений течения ультрамелкозернистых образцов Al и Cu, полученных равноканальным угловым прессованием, в двойных логарифмических координатах в интервале низких значений $\dot{\epsilon}$ [53].

Для достижения более высоких значений $\dot{\epsilon}$, чем при квазистатическом нагружении, авторы [54] предложили увеличить частоту дополнительных осцилляций в методике CSM со стандартных 40–100 Hz до 1570 Hz. Это позволило поднять $\dot{\epsilon}$ до $10^5 s^{-1}$. Однако в большинстве случаев этого все же недостаточно. Как уже упоминалось выше, из опытов на макрообразцах известно, что скоростные зависимости механических свойств при больших $\dot{\epsilon}$ нельзя получить простой экстраполяцией данных, полученных при малых и средних $\dot{\epsilon}$, поскольку скоростная чувствительность при $\dot{\epsilon} > 10^2 - 10^3 s^{-1}$ зачастую выше, чем при квазистатическом нагружении [52,55]. Для достижения больших значений $\dot{\epsilon}$ в макрообразцах требуются более высокие абсолютные скорости нагружающего инструмента. В макроиспытаниях для достижения $\dot{\epsilon} > 10^1 - 10^2 s^{-1}$ используют различную специальную технику высокоскоростного нагружения (чаще всего расщепленный стержень Гопкинсона [56,57]). При нано-/микроиндентировании абсолютная скорость может быть снижена и тем сильнее, чем меньше глубина погружения индентора h (и, как следствие, — линейные размеры нагружаемой области), поскольку $\dot{\epsilon} \approx \dot{h}/h$. Простейший способ быстрого нагружения и анализа данных, близкий по духу к SLH моде, описан в серии работ [38–40,58–61]. Индентор, подвешенный вертикально на мягких пружинах и слегка касавшийся образца, мгновенно освобождается от фиксирования удерживающим механизмом с электромагнитным приводом и начинал движение вниз, погружаясь в образец. Деформацию регистрировали высокоскоростной системой с оптическим датчиком перемещения индентора $h(t)$, а силу вдавливания $P(t)$ определяли по кинетике его погружения путем анализа дифференциального уравнения движения с учетом жесткости пружин подвеса K и массы M подвижных ча-

стей с индентором: $P(t) = Mg - Kh(t) - M\ddot{h}(t)$, где g — ускорение свободного падения, \dot{h} — ускорение штока с индентором. Для увеличения скорости нагружения в некоторых опытах [58–61] индентор Берковича вывешивали над образцом на небольшой высоте ($\sim 0.1 - 1$ mm), а регистрацию данных с лазерного датчика перемещения производили в полосе частот 0–200 MHz. Это позволяло оценивать поведение материала в наномасштабах на начальной стадии погружения индентора при величинах $\dot{\epsilon}$ до $\sim 10^5 - 10^6 s^{-1}$, хотя и с меньшей точностью. Полученные данные позволили определить динамическую твердость и термоактивационные параметры процесса локальной деформации, выделить отдельные стадии внедрения индентора в материал и их последовательность, выявить доминирующие механизмы пластического течения на каждой из них по мере увеличения размеров зоны пластической деформации. Более подробно атомные механизмы деформации рассмотрены в разделе 8.

Авторы [62,63] применили похожую методологию, но использовали микроудар индентором, закрепленным на конце маятникового рычага. С целью исключения повторных ударов после отскока маятник захватывали вспомогательным электромагнитом, включаемым с некоторой задержкой относительно основного силозадующего [62], а для подавления роли собственных колебаний в элементах маятникового нагружающего узла и снижения погрешности измерений авторы [64] предложили определять динамическую твердость через вычисление поглощенной энергии. В итоге они смогли увеличить предельную величину $\dot{\epsilon}$ до $\sim 2 \cdot 10^3 s^{-1}$. Еще большие величины $\dot{\epsilon}$ ($\sim 10^4 s^{-1}$) были достигнуты в [65] за счет миниатюризации всех компонентов нагружающего устройства и понижения дли-

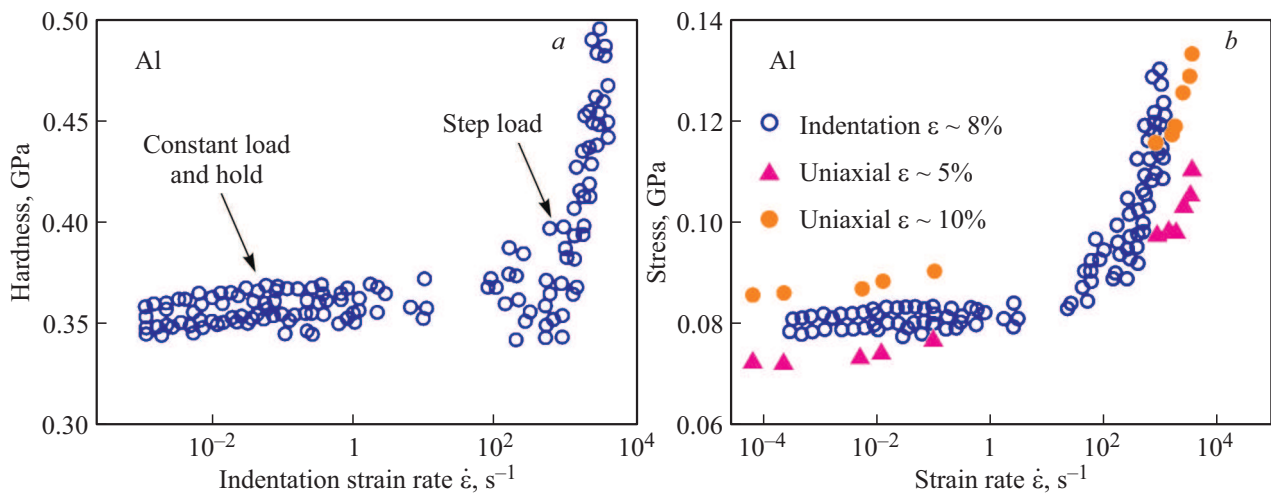


Рис. 6. Зависимости твердости (а) и напряжений течения (b) поликристаллического Al от скорости деформации, полученные методом наноиндентирования [65]. Для сравнения на рисунке (b) приведены данные испытаний на одноосное сжатие при разных степенях деформации [66].

тельности отклика нагружающей системы до ~ 1 ms (рис. 6, а).

Для тестирования предельных возможностей импульсных методов в [66] использовали отожженный (4 часа при $T = 350^\circ\text{C}$) технически чистый алюминий марки 1100 (99.0–99.95% Al). Силу сопротивления внедряющемуся индентору $P(t)$ определяли, как и в [58–61], исходя из уравнения движения: $P(t) = F - Kh(t) - \gamma\dot{h} - M\ddot{h}(t)$; здесь F — сила, создаваемая актуатором, γ — коэффициент вязкости. Нагружение осуществляли двумя способами: 1) со скоростью нарастания $\dot{P} = 5$ N/s (LC mode) до достижения $F_{\max} = 16$ mN с последующей выдержкой 30 s и 2) „скачком“, подавая на актуатор прямоугольный импульс тока, соответствующий $F_{\max} = 16$ mN (реальная длительность фронта в скачке силы составляла ~ 5 ms). Результаты экспериментов показаны на рис. 6, из которого видно, что, во-первых, ход зависимостей $H(\dot{\epsilon})$ и $\sigma(\dot{\epsilon})$ качественно согласуется с данными других авторов и во-вторых, — скоростные зависимости претерпевают излом при значении $\dot{\epsilon} \approx 300$ s $^{-1}$, близком к наблюдаемому при одноосном сжатии.

Для расширения диапазона скоростей деформирования в сторону низких значений $\dot{\epsilon}$ и уменьшения влияния дрейфов различной природы прибегают к непрерывному измерению контактной жесткости методом CSM при разных темпах роста нагрузки [67]. При этом в [67] получены надежные данные по величине m на скорости $\dot{\epsilon} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ s $^{-1}$ в тонких пленках Cu и Ni (~ 1 μm), когда глубина погружения для исключения влияния подложки, не могла быть больше 100–200 nm, и дрейфы не позволяли получить воспроизводимые результаты обычным методом SRJ. В [68] проанализировано влияние геометрии вершины индентора и шероховатости тестируемой поверхности на результаты измерений механических свойств твердого сплава на основе кабида вольфрама WC–Co. Методы высокоскоростного NI и

наноскрайбирования с успехом применяются для выявления скорости и механизмов износа на уровне единичного динамического наноконтакта [69], в частности в твердых углеродных покрытиях [70,71]. В [72] обсуждаются ограничения и пределы увеличения $\dot{\epsilon}$ в испытаниях квазистатическим и динамическим методами NI. Аналогичные данные о скоростной чувствительности получают и при испытании микрообразцов при высокоскоростном сжатии или растяжении [73].

В [74] описана техника нагружения, где генератором силы являлся пьезокерамический актуатор, который мог использоваться и как датчик перемещений. Устройство позволяло проводить *in situ* эксперименты по нагружению в колонне электронного микроскопа (см. раздел 4). Некоторые результаты исследования скоростной чувствительности нанокристаллического Ni в широком диапазоне $\dot{\epsilon}$, превышающем 7 порядков величины и дающего возможность достигать $\dot{\epsilon} > 10^3$ s $^{-1}$, представлены на рис. 7 в сравнении с данными других авторов, полученными различными методами. Из этого рисунка следует, что предложенный подход дает результаты, качественно согласующиеся с полученными другими методами, но перекрывает больший диапазон $\dot{\epsilon}$. Некоторое расхождение данных разных авторов обусловлено различиями в размерах и исходном состоянии образцов Ni (в частности, различным средним размером зерна), а также использованием разных схем нагружения (наноиндентирование, сжатие, растяжение микрообразцов).

Высоких значений $\dot{\epsilon}$ в небольших объемах образца достигают также методом селективного лазерного плавления. Так, в [75] этим методом исследовали скоростную чувствительность нержавеющей стали 316L в диапазоне $\dot{\epsilon}$ от 10^{-3} до 6000 s $^{-1}$.

Большое число работ посвящено выяснению природы времязависимых свойств твердых тел в субмикро- и наномасштабе методами *in situ* деформации микрообразцов

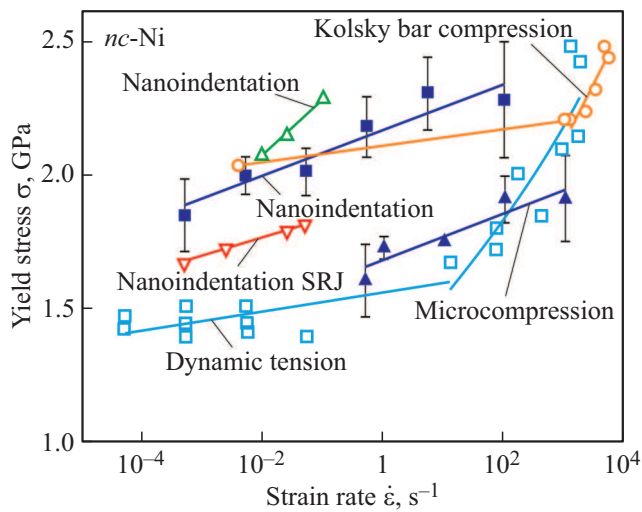


Рис. 7. Зависимость напряжений течения σ нанокристаллического Ni от скорости относительной деформации $\dot{\epsilon}$, полученная различными способами. Темные символы — данные автора [74], светлые символы — данные других авторов из статей, приведенных в [74].

в колонне электронного микроскопа, рентгеновской микродифракции, оптической и рамановской спектроскопии [41,55,76–78], термоактивационного анализа данных механических испытаний и др. [79–82] (см. разделы 4, 5, 8).

Предварительно феноменологические данные по скоростной чувствительности наноструктур можно резюмировать следующим образом: несмотря на тенденцию к росту напряжений течения и изменению соотношения вкладов различных мод пластичности с уменьшением внутренних характерных размеров микроструктуры или внешних габаритов объекта, общий характер скоростной чувствительности сохраняется — она растет с ростом $\dot{\epsilon}$. Величина m не сильно отличается от наблюдаемой в макрообразцах, а зачастую, и совпадает с ней в пределах точности измерений. В случае необходимости более тщательного количественного сопоставления макро- и субмикро- масштабных свойств требуется учет размерных эффектов, а также различий в исходной микроструктуре и характере напряженного состояния при разных методах испытания (наноиндентирование, сжатие, растяжение).

Таким образом, различные моды НИ и родственных технологий микро-/нано- механических испытаний позволяют проводить неразрушающие исследования скоростных зависимостей механических свойств различных материалов в микрометровых и субмикрометровых объемах в широком диапазоне $\dot{\epsilon}$ (свыше 10 порядков величины). Ограничения со стороны низких $\dot{\epsilon}$ возникают из-за дрефов, а со стороны высоких $\dot{\epsilon}$ — вследствие инерции и автоколебаний подвижных частей в аппаратуре, а также недостаточного быстродействия обслуживающей электроники. НИ дает возможность при мини-

мальных трудозатратах на пробоподготовку дополнять, а при необходимости и замещать данные макроиспытаний. Еще более полную информацию о время-зависимых механических свойствах различных материалов и их природе можно получить при *in situ* испытаниях микрообразцов на одноосное сжатие, растяжение, изгиб, сдвиг в колонне электронного микроскопа и при расширении диапазона температур тестирования, о чем речь пойдет в следующих разделах.

4. *In situ* исследования механических свойств и динамики структуры микрообразцов в колонне электронного микроскопа

История исследования механических свойств твердых тел на микрообразцах восходит к 50-м годам прошлого века, когда впервые были выращены и испытаны искусственные нитевидные кристаллы [83], часто называемые усами или вискерами (от англ. whiskers), и опубликованы первые обзоры на эту тему [84–86]. Первая монография на русском языке, обобщающая эти результаты, вышла в СССР в 1969 г. [87]. В нитевидных кристаллах были обнаружены яркие размерные эффекты упрочнения с уменьшением их поперечных размеров d , исследованы атомные механизмы внутреннего трения и деформации вблизи теоретического предела прочности. Так, было установлено, что в диапазоне d от 1 до $15 \mu\text{m}$ прочность нитевидных кристаллов Fe и Cu росла приблизительно обратно пропорционально d , и при $d \sim 1 \mu\text{m}$ упругая деформация перед разрушением составляла более 2% [88].

Однако узкий выбор материалов, пригодных для выращивания нитевидных кристаллов из жидкой или паровой фазы, трудности управления их размерами, формой и кристаллографической ориентацией, несовершенство технических средств механического тестирования и отсутствие большого интереса со стороны практиков ограничили круг этих исследований фундаментальной проблематикой. Интерес к наноразмерным объектам и наноструктурированным материалам сильно возрос в 90-е годы прошлого века в связи с развитием нанотехнологий, появлением высокотехнологичных методов синтеза нановолокон, нанотрубок, наноремней, нанопроволок, нанопленок, сверхрешеток, метаматериалов, нанокмпозитов и т.п. [6,12–19,42]. Наномеханические свойства стали интересны для большого числа материалов, технологий и изделий (наносенсоров, МЭМС/НЭМС, нанотрубок, нановолокон и армированных ими композитов, наноимпринтинговой литографии и др.).

В дополнение к методам химического, электрохимического и физического выращивания нитевидных кристаллов авторы [89–91] предложили в 2004 г. метод получения микро- и субмикрообразцов практически из любых кристаллических и аморфных материалов (металлических, полупроводниковых, диэлектрических) с

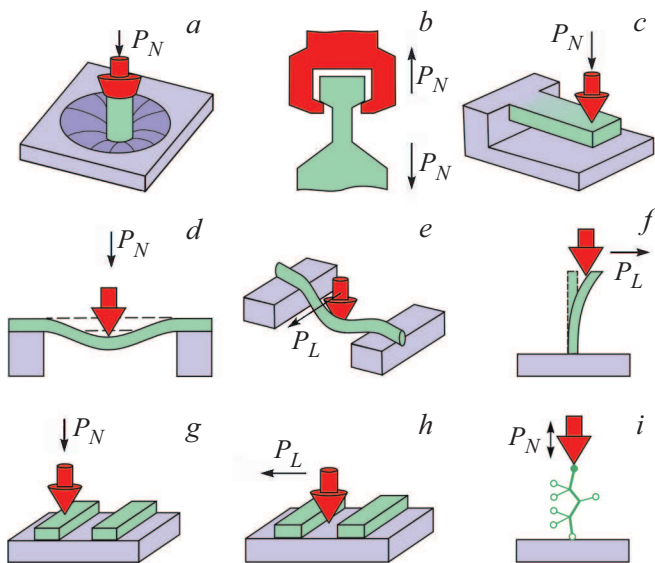


Рис. 8. Схемы нетрадиционных нано-/микромеханических испытаний, проводимых с помощью NI или AFM. Испытания нано-/микро-столбика, вырезанного из массива с помощью FIB, на сжатие (a) и на растяжение (b); консольной микробалочки на изгиб (c); испытания микрообразцов, волокон, нитевидных кристаллов, нанотрубок на трехточечный изгиб нормальной (d) и латеральной (e) силой; испытания нановолокон, нанопроволок, наноремней на изгиб (f); испытания проводящих дорожек на подложке нормальным индентированием (g) и сдвиговой нагрузкой (h); испытание макромолекул на одноосное растяжение/сжатие (i).

помощью вырезки их из массива сфокусированным ионным пучком (Focused Ion Beam, FIB), ставший в последние годы весьма популярным. Эта техника дает возможность осуществлять вырезку образцов практически любой формы, необходимой для осуществления микромеханических испытаний на сжатие, растяжение, сдвиг, изгиб, кручение, индентирование (рис. 8). К тому времени уже получили распространение электронные микроскопы (EM) с встроенной ионной пушкой (Dual Beam) [92], которые позволяли в одном приборе, в одной вакуумированной колонне, без перестановки образцов вырезать их из массива и исследовать всеми электронномикроскопическими методами. В эти же годы на базе существующих моделей наноиндентометров были разработаны миниизмерительные силовые головки, пригодные для размещения в колонне EM и совместимые, как с SEM, так и TEM. Они позволяют осуществлять нагружение в колонне EM с постоянной скоростью роста деформации или силы, имитируя характеристики жесткой и мягкой испытательной микромашины соответственно. Описанное выше дало возможность не только формировать образцы любой формы и кристаллографической ориентации в колонне EM, но и проводить их *in situ* механические испытания в условиях временного и пространственного контроля развития деформации, наблюдая динамику микроструктуры (методами BSE,

EDS, STEM, HRTEM, EBSD) и изменение морфологии образца по мере роста нагрузки и накопления деформации [93–102]. Ряд наиболее интересных ранних результатов, полученных этими методами, обобщен в обзорах [103,104], а более поздних — в недавнем обзоре [23]. На рис. 9 показаны конкретные примеры образцов, вырезанных FIB из массива, их морфология до и после испытаний одноосным сжатием, растяжением, изгибом и индентированием. Затем к этим методам были добавлены средства, использующие рентгеновскую микродифрактометрию (XRD) [105–108], 3D/4D рентгеновскую микротомографию [109], синхротронное излучение [110], рамановскую микроскопию [111]. Полнота, объем и ценность информации, получаемые при испытаниях, сильно возросли.

Еще больше расширились возможности *in situ* методик микромеханических и сопутствующих микроструктурных исследований с использованием FIB после присоединения техники скоррелированной TEM и атомной зондовой томографии (АРТ) [112–114], повысившей пространственное разрешение до близкого к атомарному. Параллельно для *in situ* деформирования субмикрообразцов и нановолокон развивалась техника наномеханических испытаний. Помимо ставших традиционными магнитоэлектрических и электростатических силогенераторов, стали применять и другие — на основе пьезокерамики, микроактуаторов и сенсоров перемещений, используемых в технологиях МЭМС/НЭМС (см. обзоры [115,116]).

В целом, оценивая ситуацию с развитием методов и средств характеристики материалов в субмикро- и наномасштабе, следует отметить нарастающую тенденцию к их комбинированию и интеграции для реализации комплексного подхода в *in situ* экспериментах, которую прогнозировали уже около десятилетия тому назад [102,116].

In situ нано-/микро-механическим исследованиям деформационного поведения кристаллических, аморфных и нанокомпозитных материалов посвящен ряд обзоров, опубликованных в последнее десятилетие [114,117–119]. Особенно отметим обширный многоплановый обзор [23] и энциклопедию современных подходов, методов и результатов исследования физико-механических свойств твердых тел и материалов самых различных классов в мультимасштабной размерной шкале от нано- до макро- [19]. Кратко просуммировав содержащиеся в них сведения, сфокусируем внимание на наиболее интересных, на наш взгляд, недавних результатах.

Чаще всего предметом интереса являются размерные зависимости пределов текучести и прочности, смена мод пластического течения при уменьшении объема деформируемой области, параметры скачкообразной деформации при переходе в наноразмерную область, динамика структурных и фазовых превращений. В многочисленных публикациях, упомянутых выше, показано, что зависимость приведенных напряжений сдвига τ/μ от нормированного поперечного размера об-

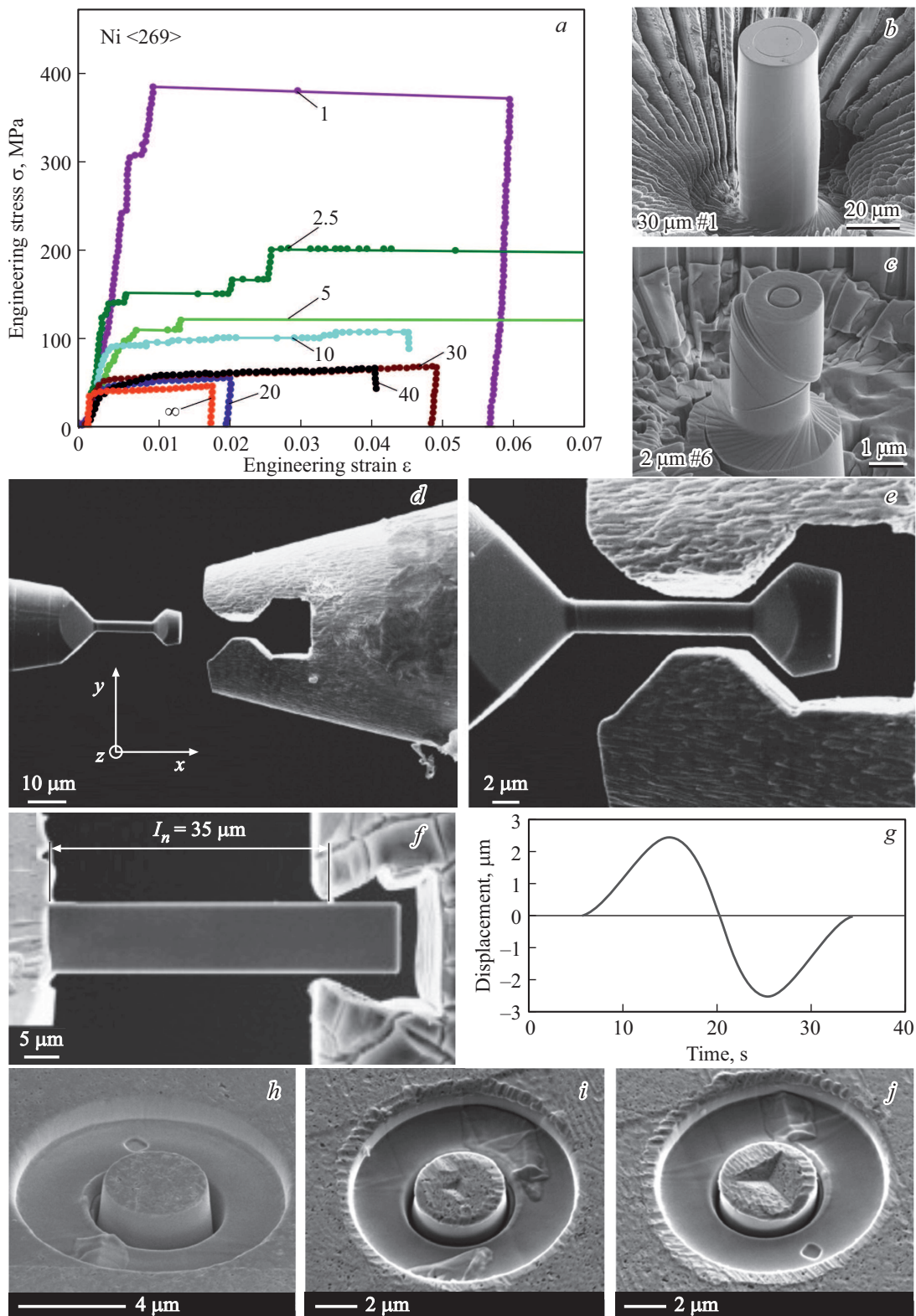


Рис. 9. Примеры микрообразцов, вырезанных из массива с помощью FIB, для *in situ* механических испытаний в колонне электронного микроскопа на сжатие, растяжение, изгиб и наноиндентирование. *a*) — кривые деформации одноосным сжатием микростолбиков монокристаллического Ni, демонстрирующие эволюцию характера течения от монотонной к скачкообразной при уменьшении их диаметра D от 40 до $1\ \mu\text{m}$ (цифры на кривых обозначают диаметр столбиков в μm), *b*) и *c*) — внешний вид продеформированных микрообразцов диаметром $D = 30$ и $D = 2\ \mu\text{m}$ [90]. *d*) и *e*) — микрообразцы меди, подготовленные для испытания одноосным растяжением [95]. *f*) — образец монокристаллической меди в виде консольной микробалочки, подготовленный для испытания многоцикловым изгибом в соответствии с графиком деформации (*g*) [99]. *h*) — микрообразец Au перед испытанием и после наноиндентирования силой $P = 920\ \text{mN}$ (*i*) и $P = 1540\ \text{mN}$ (*j*) [100].

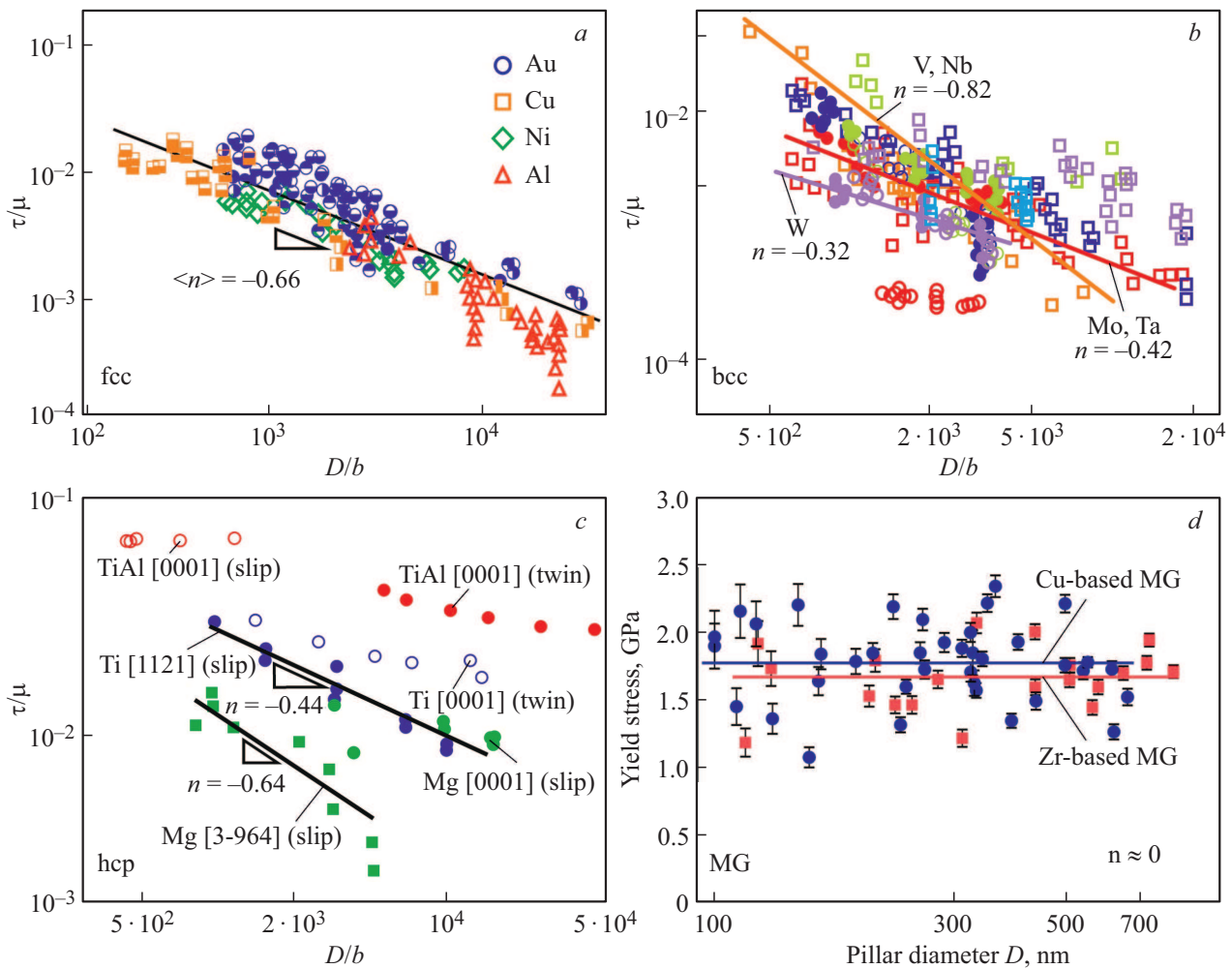


Рис. 10. Зависимости сдвигового напряжения течения металлов и сплавов τ с различным атомным строением, нормированного на модуль сдвига μ (кроме рис. 10, *d*, где такая нормировка отсутствует), от диаметра микрообразцов, нормированного на вектор Бюргерса (кроме рис. 10, *d*, где такая нормировка отсутствует). Все испытания проведены при комнатной температуре. *a* — ГЦК-кристаллы [104], *b* — ОЦК-кристаллы [104], *c* — ГПУ-кристаллы [104], *d* — аморфные сплавы [122]. Разные точки — данные разных авторов из статей, процитированных в [104,122].

разца D/b (здесь μ — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса) может быть аппроксимирована выражением $\tau/\mu = A(D/b)^n$, где A — константа. Для широкого спектра материалов и условий нагружения величина n при $D > 100$ nm может меняться в диапазоне от 0 до -1 . Она зависит от типа кристаллической решетки и исходной микроструктуры, а также характера напряженного состояния и температуры. Усредненное значение n для ГЦК-кристаллов Cu, Al, Au и Ni по данным многих авторов [23,90,91,103,104,118,119] составляет $\langle n \rangle = -0.66 \pm 0.15$ (рис. 10, *a*). Для ОЦК-металлов показатель степени n варьируется значительно сильнее — от -0.32 для W до -0.82 для V и Nb (рис. 10, *b*). При этом наблюдается тенденция: чем меньше высота барьеров Пайерлса в материале, тем больше n (по модулю). Для сферических наночастиц Fe диаметром D от 50 до 500 nm в области $D < 210$ nm наблюдалось насыщение роста прочности в связи с ее приближением к

теоретическому пределу [120]. Величина n также зависит от характера приложенной нагрузки. Так, например, в Ta при растяжении $n = -0.8 \pm 0.03$, а при сжатии $n = -0.43 \pm 0.03$ [121].

В металлах и сплавах с ГПУ-решеткой вариации величины n еще сильнее — от нуля для сплава TiAl, деформируемого дислокационным скольжением по полосности [0001] до $n = -0.64$ для Mg, тоже деформирующегося скольжением (рис. 10, *c*). При этом, при призматическом скольжении величина n тяготеет к $n \approx -0.44$, как в ОЦК-металлах, а при базисном скольжении — к $n \approx -0.6$, как в ГЦК-металлах.

Для аморфных сплавов типично отсутствие размерных эффектов в пределах точности измерений (рис. 10, *d*) [122], хотя в аморфных сплавах на основе Pd и Zr иногда и регистрировали слабую зависимость $n(D)$ [122–125], как и в сплаве $A_{188}Fe_7Gd_5$. В последнем случае она наблюдалась только при $D \ll 1000$ nm, но и

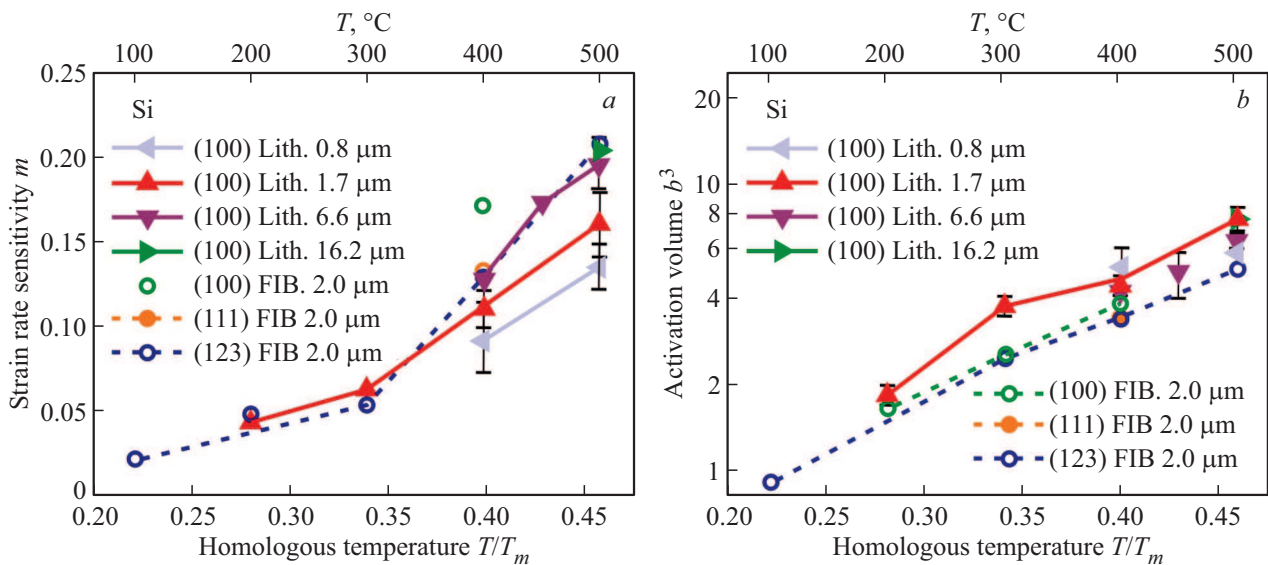


Рис. 11. Температурные зависимости скоростной чувствительности m (а) и активационного объема V_a (b) для микрообразцов монокристаллического кремния различной ориентации, сформированных двумя способами — литографическим (Lith) и с помощью FIB [130]. T_m — температура плавления.

в этом случае величина n не превышала 0.2 по модулю [126]. В высокоэнтропийных сплавах CrMnFeCoNi и FeCoNiCuPd величина n составляла $n = -0.48$ и $n = -0.31$ соответственно [127], что близко к n для некоторых металлов с ОЦК-решеткой.

На величину n существенно влияет температура испытания T [128,129]. С ее понижением от комнатной T_R до $T = -80^\circ\text{C}$ величина n в ОЦК-металлах падала (по модулю) в 1.5–2.5 раза (в Fe с — 0.63 до — 0.25, в Nb с — 0.58 до — 0.31, в V с — 0.56 до — 0.39) [129]. И наоборот, при повышении T материалы, которые при T_R обладают очень низкой пластичностью, начинают деформироваться посредством зарождения и движения дислокаций, что приводит к сильному росту величины n и активационного объема, характеризующего тип носителей и процессов, определяющих кинетику течения. В качестве примера, рассмотрим результаты недавней интересной работы [130], выполненной на монокристаллическом кремнии. Макрообразцы Si демонстрируют хрупкое поведение при $T_R < T < 500^\circ\text{C}$. Но в микрообразцах, вырезанных из того же массива с помощью FIB, можно наблюдать пластическую деформацию и при T_R .

Здесь требуется небольшое отступление от основной темы статьи [130]. На начальных этапах освоения технологии вырезания образцов из массива FIB-ом считалось, что этот способ мало травмирует материал. В ряде случаев такая обработка действительно слабо сказывается на механических свойствах материала. Однако в ряде случаев, особенно при $D < 1\ \mu\text{m}$, последствия имплантации ионов, бомбардирующих поверхность, и ее аморфизация требуют дополнительного изучения, обсуждения и учета [130–134]. Для уменьшения возможных повреждений материала обычно ток в FIB снижают в процессе перехода от грубой ускоренной резки к финишной по-

лировке поверхности образца с $\sim 10\ \text{nA}$ до $\sim 0.1\ \text{nA}$, а иногда и до $0.01\ \text{nA}$. Так поступали и в [130] в одной из серий испытаний, понижая ток в ионном пучке до $7\ \text{pA}$. Но для полного исключения этих повреждающих факторов другую серию микрообразцов получали методом ультрафиолетовой литографии и реактивного ионного травления. Одним из дополнительных достоинств этой широко применяемой и отработанной в производстве микроэлектроники технологии является возможность получения на кремниевой подложке массива образцов из несколько сотен штук за один цикл. На образцах Si разной кристаллографической ориентации диаметром 0.8, 1.7, 6.6 и $16.2\ \mu\text{m}$ и аспектным отношением ≈ 3 методом SRJ определена температурная зависимость скоростной чувствительности m (рис. 11, а) и напряжения течения [130]. Величина m возрастала на порядок при увеличении температуры от комнатной до 500°C . Напряжения течения были на 30–60% выше, чем в образцах, сформированных FIBом, и достигали теоретической прочности при $T = 25–100^\circ\text{C}$. Эту разницу авторы связывают с различиями условий зарождения дислокаций в тонких приповерхностных слоях в кристаллической (в первом случае) и в аморфизированной ионным пучком (во втором случае) структуре Si. Полученные данные позволили вычислить активационный объем V_a , характеризующий спектр носителей деформации и степень коллективности процессов в динамической дефектной структуре (рис. 11, b). Величину V_a определяли по формуле $V_a = \partial\Delta H(\tau)/\partial\tau = \sqrt{3k_B\dot{T}/m\sigma}$ и нормировали на b^3 , где b — вектор Бюргерса, \dot{T} — температура в кельвинах. Малые значения V_a указывают на то, что лимитирующим процессом является зарождение и движение точечных дефектов и кинков на скользящих

дислокациях. Подробнее о термоактивационном анализе см. раздел 8.

При наличии нескольких возможных схем нагружения микрообразцов возникает закономерный вопрос: в какой связи находятся данные, получаемые на одном и том же материале различными методами? Отчасти, ответ на этот вопрос содержится в результатах работы [135], авторы которой сопоставляют разные техники исследования скоростных зависимостей на микрообразцах. В [136] проведено сравнение результатов тестирования интерметаллида Fe_3Al , легированного хромом, методами NI и данных, полученных сжатием и изгибом микрообразцов. В обширной работе [119] интерметаллид $Al-Cu$ характеризовали комплексно четырьмя методами — обычными (LC и CSM) и „статистическим“ NI (с составлением карты механических свойств), сжатием микрообразцов, вырезанных FIB-ом, и так называемым „расщепляющим“ тестированием этих микростолбиков путем укалывания их в свободный торец (о последнем методе см. подробнее в разделе 6). Это позволило получить данные о модуле Юнга, твердости, пределах текучести и прочности, особенностях пластического течения и вязкости разрушения всех фаз интерметаллида.

Обобщая результаты упомянутых выше и других подобных работ, можно констатировать: несмотря на то, что каждый метод механических микроиспытаний имеет свои особенности, они взаимодополняют друг друга и дают качественно схожие результаты. Однако в связи с различиями в напряженном состоянии и особенностями ограничений области пластической деформации количественно эти результаты могут несколько отличаться из-за различий в характере границ (при NI они размытые, а в микрообразцах четкие) и условий зарождения, размножения и движения дислокаций.

Возвращаясь к вопросу формирования микрообразцов различными методами, приведем результаты еще нескольких работ. В [137] во избежание каких либо повреждений поверхности образцов FIBом нанопроволочки Pd диаметром d от 125 до 235 nm с низкой концентрацией дефектов выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Затем их переносили в колонну SEM и испытывали на растяжение силой от единиц до сотен μN . В некоторых образцах прочность была близка к теоретическому пределу, а упругая деформация перед первой вспышкой пластичности или разрушением достигала 5.2%! Однако следует отметить, что это очень трудоемкий способ исследования, который позволил авторам подготовить штучно и испытать всего несколько образцов. Производительность вырезки образцов FIB-ом тоже невелика, в связи с чем для сокращения времени подготовки их массивов из объемной заготовки в [138] предложено грубую обработку с удалением большей части материала проводить сфокусированным пучком фемтосекундного лазера, а чистовую доработку — ионным пучком. Авторы [130] использовали с этой целью методы селективного химического травления и литографии. Они

более производительны, чем вырезка с помощью FIB, но менее универсальны.

С несколько большими трудностями описанная техника позволяет испытывать и регистрировать с атомным разрешением в HRTEM динамику дефектов в тонких, свободно стоящих пленках толщиной от 20 nm [139], нанопроволоках, нановолокнах, отдельных наночастицах диаметром 50–500 nm [120] и наночастицах с размерами, начиная от нескольких nm, синтезированных за пределами колонны EM и перенесенных туда манипуляторами [140].

Причины размерных эффектов (SE) в микрообразцах могут быть разнообразными и отнесены к одной из двух категорий — внешние, обусловленные близко расположенными друг к другу внешними поверхностями микрообразца, и внутренние, обусловленные микроструктурными причинами [104,141]. Роль первых нарастает по мере уменьшения габаритов образца и, начиная с некоторых критических размеров, они могут стать доминирующими. В частности, в бездислокационных ГЦК монокристаллах, кинетический процесс дислокационного скольжения может перейти в баллистический режим, когда носители деформации беспрепятственно и весьма быстро перемещаются с одной стороны образца, где они зарождаются вблизи поверхности, на другую, где они аннигилируют с поверхностью [23,104,142]. В этом необычном для пластической деформации режиме напряжения и скорость течения определяются не скоростью движения дислокаций, а скоростью их генерации. Более подробное рассмотрение внешних и внутренних SE и их сопоставление будет проведено в разделе 8.

5. Высокотемпературное наноиндентирование

Высокотемпературные макромеханические испытания освоены в широком диапазоне температур [143] и рутинно проводятся на протяжении многих десятилетий. До середины 90-х годов прошлого века NI осуществляли только при температурах, близких к комнатной (ввиду сложностей обеспечения температурной стабильности, компенсации дрейфов в измерительной системе и т. п.). Первые шаги в направлении расширения температурного диапазона при NI были сделаны в конце прошлого века [144–146]. В середине нулевых годов этого века появились инструменты, позволяющие проводить тестирование при T от -60 до $500^\circ C$, а к настоящему времени — от температуры жидкого азота до $1100^\circ C$ [25,147,148].

Расширение диапазона температур, в котором производятся испытания, необходимо для изучения механических свойств материалов, работающих в условиях, далеких от комнатных (жаропрочные сплавы и керамики, термобарьерные покрытия) и полезно для более глубокого понимания атомных механизмов пластической деформации и разрушения. Высокая чувствитель-

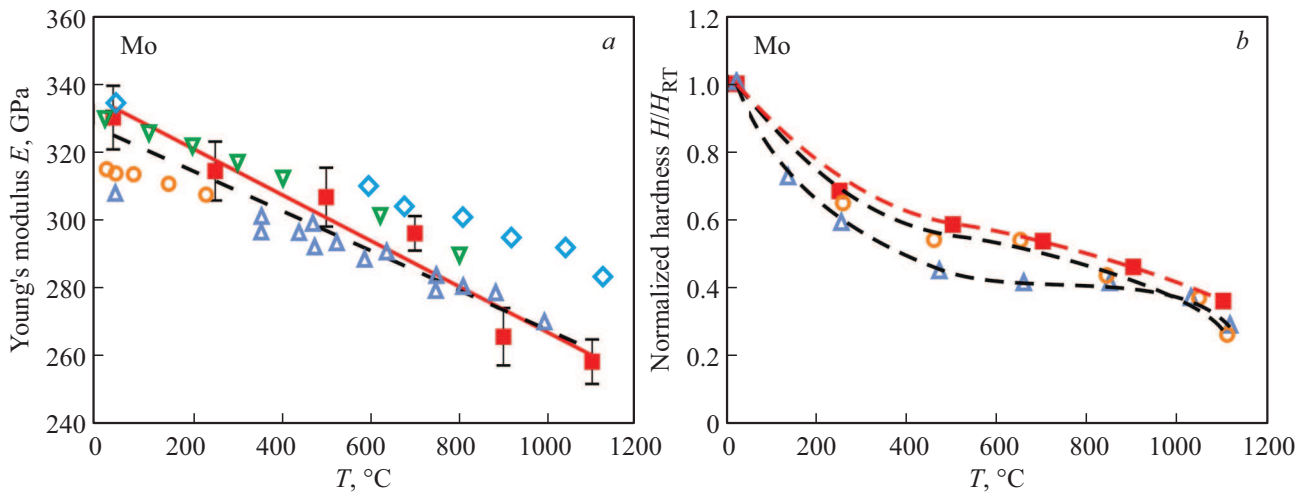


Рис. 12. Температурные зависимости модуля Юнга (*a*) и нормированной твердости Мо (*b*). Темные квадратики — данные авторов [154], а все светлые символы — данные других авторов из статей, процитированных в [154]. H_{RT} — твердость при комнатной температуре. Штриховой линией показано предсказание модели [155].

ность наноиндентометров предъявляет строгие требования к термической стабилизации рабочей ячейки, равенству температур образца и индентора, охлаждению актуатора, элементов подвески индентора, сенсоров и электроники. Для большей контролируемости тепловых процессов и понижения требований к системе охлаждения узлов установки, соприкасающихся с образцом и индентором, последние иногда нагревают лазерными пучками, подводимыми по световодам к зоне испытания и вершине индентора [81,149]. Другая важная сторона таких испытаний — защита образцов и индентора от окисления. Она решается герметизацией рабочей ячейки и созданием в ней вакуума или инертной атмосферы. Однако это не может предотвратить возможных химических реакций между веществом индентора и образца. Поэтому для испытания материалов, образующих карбиды (стали, сплавы, металлы) вместо алмазного используют более инертный химически, хотя и менее твердый сапфировый индентор. Вершина пирамидального индентора из любого материала неизбежно быстро притупляется при высоких температурах и требует переаттестации после нескольких тестов. Поэтому при высокотемпературном НИ гораздо чаще, чем при низкотемпературном используют инденторы со сферической или плоской вершиной. Методам и результатам высокотемпературного НИ посвящен ряд недавних обзоров [150–154].

Рассмотрим несколько типичных результатов, полученных методами высокотемпературного НИ. На рис. 12 показаны температурные зависимости модуля Юнга E и отнормированной твердости H поликристаллического молибдена коммерческой чистоты (99.95%) при полной глубине погружения сапфирового индентора Берковича до 1500 nm [154]. Модуль Юнга E определяли методом CSM, а первичные данные, полученные из P – h -диаграммы, обрабатывали по методикам Оливера–Фарра [9,10].

Выявленные зависимости согласуются в пределах точности измерений с моделью, описанной в [155] и предсказывающей ход $E(T) = E_0(1 - 0.5T/T_m)$ (показано пунктиром на рис. 12, *a*), и экспериментальными данными других авторов, полученными независимыми методами. Здесь E_0 — модуль Юнга при $T = 0$ К и все температуры в кельвинах.

Испытания в режиме ползучести при постоянной нагрузке и различных температурах позволили определить активационную энергию U_a . Для поликристаллического Ni она составила $U_a = 216$ kJ/mol при $\dot{\epsilon} = 0.002$ s⁻¹ [154], что также согласуется с данными других авторов, полученных в макроиспытаниях. В [81] схожим образом с помощью высокотемпературного НИ были определены активационная энергия U_a и активационный объем V_a в высокоэнтропийном нанокристаллическом сплаве CoCrFeMnNi. Отмечается, что величина U_a растет от ~ 0.5 до ~ 1.8 eV при увеличении T от 473 до 523 К (что соответствует ~ 0.3 и ~ 0.34 от температуры плавления T_m), а коэффициент скоростной чувствительности $m = \partial(\ln H / \partial \ln \dot{\epsilon})$ увеличивается с ~ 0.015 до ~ 0.1 . Величина $V_a = C\sqrt{3}k_B T (\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \ln H)$ при этом падает до $\sim 20b^3$ (где $C \approx 3$ — фактор, учитывающий стесненность деформации под индентором, k_B — постоянная Больцмана, b — вектор Бюргерса). Методами HRTEM, EDS и др. было показано, что этот рост обусловлен активацией зернограничной диффузии при более высокой температуре. Установлено, что при $T = 673$ К активационный объем в этом сплаве еще сильнее понижается и составляет $V_a < 10b^3$ [156]. Это свидетельствует о дальнейшем снижении роли дислокаций в пластическом течении и увеличении роли диффузии при повышении температуры.

Как известно, среди металлов вольфрам имеет самую высокую температуру плавления ($T_m = 3422^\circ\text{C}$) и одну из самых больших твердостей при комнатной

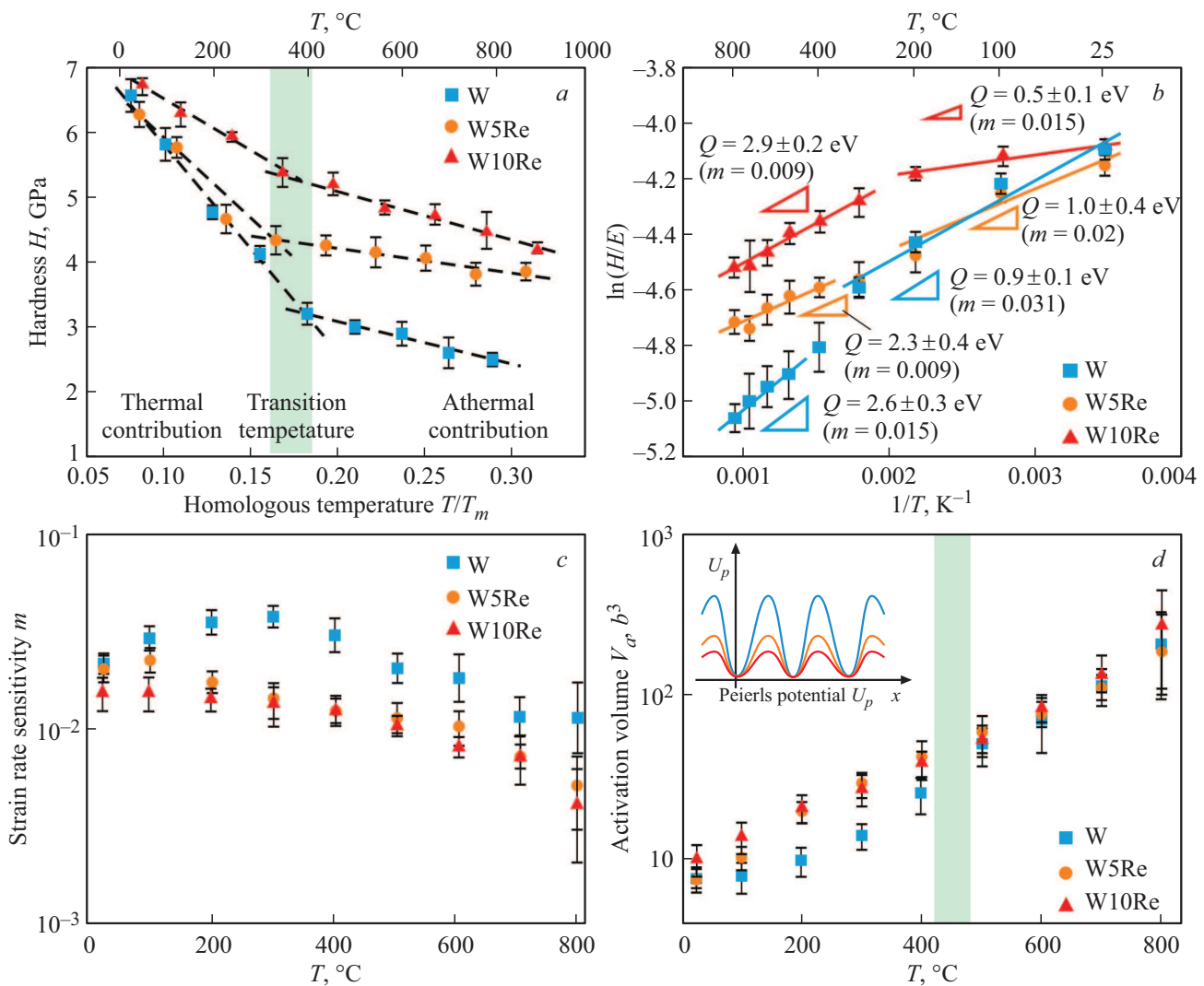


Рис. 13. Температурные зависимости параметров пластической деформации W и сплава W–Re в интервале от комнатной температуры до 800°C [82]. Штриховкой показана переходная область, в которой происходит смена термически активируемого процесса течения на „атермический“. Q — энергия активации. На врезке качественно изображена эволюция рельефа и энергии Пайерлса U_p с ростом температуры.

температуре (> 4 GPa), но демонстрирует сильное понижение механических характеристик даже при нагреве до небольших гомологических температур. Авторы [82] изучали механизмы упрочнения поликристаллического вольфрама рением (средний диаметр зерна $54 \mu\text{m}$) методами высокотемпературного НИ в интервале температур от комнатной до 800°C. На рис. 13, *a* показано насколько оно может быть эффективным при легировании 5 и 10% (весовых) Re. Методом скачкообразного изменения $\dot{\epsilon}$ (SRJ) определяли m и V_a . Из полученных результатов следует, что в отличие от высокоэнтропийного сплава, обсуждавшегося выше [82,156], величина V_a не падает, а линейно растет с температурой от 8 до $200b^3$ в диапазоне температур от 300 до 800°C (рис. 13, *d*). Величина m при этом приобретает максимум в области переходного режима (рис. 13, *c*). На этом основании авторы [82] делают следующее заключение относительно

механизмов деформации. Величина $V_a < 10b^3$ свидетельствует о торможении дислокаций барьерами Пайерлса, преодолеваемыми дислокациями с помощью генерации кинков, что типично для ОЦК-металлов при $T < 0.2T_m$. Атомы Re понижают барьеры Пайерлса, что влечет увеличение величины V_a . С ростом температуры V_a увеличивается до нескольких сотен b^3 , что характерно для механизмов преодоления дислокациями случайной сетки стопоров, образованных дислокациями леса. Приведенные соображения согласуются и с температурными зависимостями активационной энергии (рис. 13, *b*).

Авторы [157] исследовали методом высокотемпературного (до 1000°C) НИ механические свойства монокристаллического никелевого суперсплава CMSX-4(Ni–9.6Co–6.5Cr–6.5Ta–6.4W–5.6Al–0.6Mo–1Ti–3Re–0.1Hf), а также сплава $\text{Cr}_{75}\text{Al}_{20}\text{C}_{26}$ (MAX-фаза) в ориентации, близкой к [001], и PVD связывающих слоев TiN,

AlCrN, AlCrVN, AlCrV₂N, AlCrV₃N и AlCrV₄N, которые необходимы для последующего нанесения термобарьерного покрытия на лопатки авиационных турбин. Определены температурные зависимости E и H , скорости ползучести (в функции температуры и напряжений под индентором с определением показателя степени в силовой зависимости) и ее активационные параметры. Это позволяет прогнозировать стойкость лопаток газовых турбин в рабочих условиях их эксплуатации.

В [158] описаны особенности высокотемпературных трибологических испытаний и результаты, полученные методами наноскрайбирования в температурном диапазоне от 25 до 1000°C на монокристаллических образцах Si (110), AlCrN, AlTiN, TiCN, AlCrV(x)N, TiFe₁₁Mo₁₄N₄₅, Ti₂₄Fe₁₅Mo₁₁N₄₆O₄, Cr₂AlC, TiFeMoN, TiN, TiFeMoN, TiFeN и других сплавов и покрытий. Помимо твердости при обычном нагружении силой, нормальной к поверхности, определяли коэффициент трения f и высокотемпературную твердость $H_s = k_i P / B_s^2$ при латеральном нагружении, где k_i — коэффициент формы вершины индентора (для индентора Берковича $k_i = 2.31$), B_s — ширина образующейся за индентором царапины. Проанализированы структурные механизмы деформации и повреждений в режиме нормальной и латеральной моды нагружения. Описаны закономерности роста величины f с температурой и структурных особенностей трибологических повреждений в различных интервалах изменения T для каждого упомянутого материала.

В целом о высокотемпературном НИ можно сказать, что за последние годы оно вплотную приблизилось к режимам испытаний, сопоставимым с условиям эксплуатации лопаток газотурбинных двигателей, направляющих аппаратов, термобарьерных покрытий, высокотемпературных пар трения и других компонентов современной авиационной техники.

6. Разрушение в микро-, субмикро- и наномасштабе

Особенностям разрушения в субмикро- и наномасштабе посвящено не намного меньше работ, чем пластической деформации. Это важно и с принципиальной, и с практической точки зрения, поскольку в большом числе случаев количество имеющегося материала или размеры образцов/объектов слишком малы для проведения стандартных макроиспытаний. Применить для определения трещиностойкости в микро- и наномасштабном тестировании наиболее строго обоснованные механикой разрушения схемы эксперимента и стандартные образцы (см., например, образец для испытания внецентренным растяжением, рис. 14, *a* или балку с надрезом, разрушаемую изгибом) невозможно ввиду больших размеров образцов, которые требуют стандарты [159,160]. Поэтому большинство авторов используют одну из трех альтернативных схем испытания: 1) классическую, с измерением

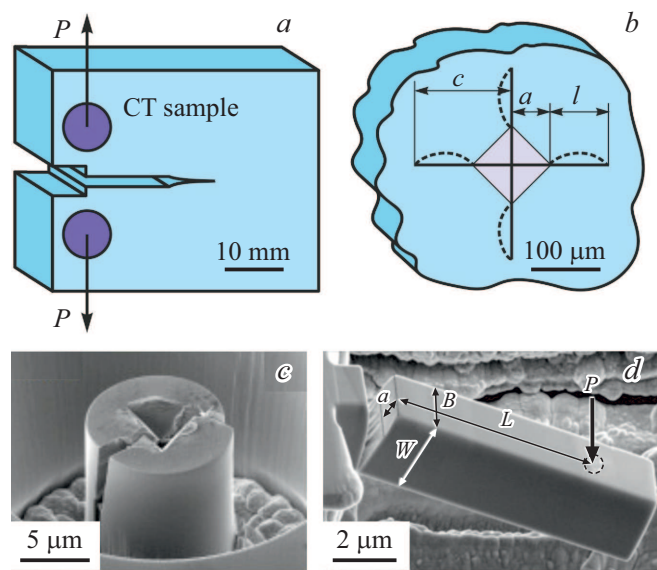


Рис. 14. Схемы и образцы для определения вязкости разрушения методами макро-, микро- и субмикро- механических испытаний. *a*) схематическое изображение образца для макроиспытаний на внецентренное растяжение; *b*) схема отпечатка индентора Виккерса после испытания на вязкость разрушения; *c*) SEM-изображение микростолбика после испытания на расщепление острым индентором [162]; *d*) SEM-изображение консольной микробалочки после испытания на разрушение изгибом [163].

длины l радиальных трещин, образующихся в вершинах отпечатка Виккерса или Берковича при заданной величине P (рис. 14, *b*); 2) по критической нагрузке P_{max} , которая приводит к образованию трещин в цилиндрическом микростолбике при укалывании его острым индентором Берковича или Бирнбаума в свободный торец (рис. 14, *c*); 3) при разрушении изгибом надрезанной консольной микробалочки сечением $W \cdot B$ силой, перпендикулярной к ее длинной стороне L (рис. 14, *d*), что отражено в обзорах [23–25,161–164]. В [165] предложена еще одна конфигурация микрообразца — двухопорной, заземленной с двух сторон микробалочки.

Для микроиспытаний обычно с помощью FIB или литографии формируют из массива ансамбль (несколько десятков или сотен) одинаковых образцов (см. раздел 4). Каждый из упомянутых выше методов микромеханических испытаний дает возможность проводить надежные относительные измерения прочности и трещиностойкости при исследовании материалов одного класса. Однако сравнение результатов, полученных разными методами или на разных материалах, требует эталонных образцов и специальных абсолютных калибровок. Наибольший интерес вызывают размерные, скоростные и температурные зависимости прочности и вязкости разрушения, условия перехода от вязкого к крупному разрушению и их атомные механизмы, что иллюстрирует несколько недавних работ [166–168]. Коротко опишем и сравним

наиболее популярные методы разрушающих наномеханических испытаний и полученные результаты.

Классический метод определения критического коэффициента интенсивности напряжений K_c путем локального зарождения трещин под индентором Виккерса, предложенный около полувека тому назад [169,170], предполагает приложение достаточно большой силы ($P \gg 1 \text{ N}$) к весьма крупным образцам (что не всегда возможно в случае испытания микро- и тем более наномасштабных объектов).

Применение инденторов с более острым углом в вершине позволяет снизить критическую нагрузку образования трещин P_c и уменьшить размеры образца [171,172]. Так, замена индентора Берковича (половина угла в вершине $\alpha = 65.3^\circ$) на индентор Бирбаума (угол куба с $\alpha = 35.3^\circ$) приводит к снижению P_c до трех раз в хрупких материалах [172].

Вязкость разрушения методом индентирования обычно определяют по формуле $K_c = \alpha P_{\max} E^{1/2} H^{-1/2} c^{-3/2}$. Здесь, α — эмпирическая константа, которая зависит от типа образующихся трещин [173], P_{\max} — амплитудное значение прикладываемой к индентору силы, c — длина радиальной трещины (рис. 14, *b*). Иногда используют и другие, менее популярные эмпирические соотношения с аналогичной структурой.

Еще более миниатюризировать тест позволяет метод „расщепления“ микростолбиков с аспектным отношением > 1 (рис. 14, *c*), предложенный в [161,174]. В этом методе величину K_c находят из выражения $K_c = \gamma P_c / R^{3/2}$. Здесь R — радиус микростолбика, γ — константа для данного соотношения E/H , определяемая эмпирически или методом конечных элементов. К примеру, для Si (100) $\gamma = 0.305$ при $E/H = 14.3$ [175]. Метод расщепления микростолбиков с успехом применяется не только на однородных образцах, таких как монокристаллический Si [175–177], но и на керамиках [178], композитах [179], на различных покрытиях, в частности, термобарьерных [180,181], единичных зернах [182], границах отдельных зерен в поликристаллах [183] и межфазных интерфейсах [23]. Подробное обсуждение возможностей этого метода содержится в [161] и обзоре [163].

Подобные микромеханические методы используют и для исследования динамических характеристик прочности. Так, применяя энергетический подход, описанный в [184], авторы [185] определили трещиностойкость K_{Ic} покрытия CrN толщиной $2 \mu\text{m}$ на подложке из хромо-молибденовой стали 42CrMo4 (российский аналог — сталь 38ХМ) при импульсном нагружении длительностью в единицы ms индентором с радиусом в вершине $5 \mu\text{m}$. Определенные этим экспресс-методом величины $H = 21 \text{ GPa}$ и $K_c = 2.75\text{--}7.74 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ согласовывались с данными, полученными традиционными квазистатическими методами, и с результатами, полученными деформированием микростолбиков, вырезанных FIB [186].

Альтернативой методу расщепления микростолбика острым индентором в микромеханических испытани-

ях служит нагружение до разрушения объектов других форм. Часто образцом является консольная или двухпролетная микробалочка, вырезанная из массива FIB-ом (гораздо реже она выращивается отдельно, а потом захватывается микрозажимами или приклеивается к ним). В [187,188] предложено использовать такие микрообразцы для определения K_c в различных материалах, величину которой в случае надрезанной консольной консольной балочки вычисляют по соотношению $K_c = P_{\max} L B^{-1} W^{-3/2} f(a/W)$ [189]. Здесь P_{\max} — критическая сила разрушения балочки, L — ее длина (от надреза с трещиной до точки приложения силы), B — ширина, W — толщина (рис. 14, *d*); a — глубина исходной трещины; $f(a/W)$ — формфактор, определяемый по формуле $f(a/W) = 1.46 + 24.36(a/W) - 47.21(a/W)^2 + 75.18(a/W)^3$ [189]. Для снижения рассеяния результатов рекомендуется соблюдать соотношения $L > 4W$ и $0.45 < (a/W) < 0.55$.

В [175] проводится тщательное сравнение данных, полученных разными методами при определении K_c в монокристаллическом Si. Обсуждаются и устанавливаются условия испытаний, дающие согласующиеся между собой результаты в разных методах. Альтернативой величине K_c , как известно, является J -интеграл, методы определения которого изложены в [190]. Для упрощения процедуры вырезания ионным пучком микробалочки из массива часто выполняют ее треугольной или пятиугольной в сечении [191,192]. Описанные методы и приемы опробованы и использовались на макроднородных монокристаллических, аморфных, композитных материалах, высокоэнтропийных и интерметаллических сплавах [119,163,164], пленочных керамических покрытиях (как для определения их собственных свойств, так и энергии адгезии к подложке) [193–195]. В [196–198] этими методами определяли условия перехода от вязкого к хрупкому разрушению (в частности, температуру и размеры пластической зоны в вершине трещины), а в [199] — закономерности водородного охрупчивания.

В случаях, когда хотя бы полностью избежать специальной процедуры формирования образцов или это сделать невозможно (например, предметом интереса являются готовые микро-/нано- частицы, нанотрубки, нановолокна, живые клетки и т.п.), прибегают к испытаниям объекта в состоянии „как он есть“. Помимо NI практически неподготовленных поверхностей, некоторые примеры таких исследований приводятся в разделе 7. Здесь упомянем частицы по форме, близкой к сферам с размерами от макроскопических [200] до микрометровых и субмикрометровых нерегулярной формы [201–203]. Для них удается построить простые модели, позволяющие извлекать из первичных данных, как характеристики пластичности, так и хрупкого разрушения. Как и в образцах другой формы, при разрушении сфероидов одноосной сжимающей нагрузкой также наблюдали размерные эффекты [204]. На рис. 15, *a* показаны довольно типичные SE для периодических

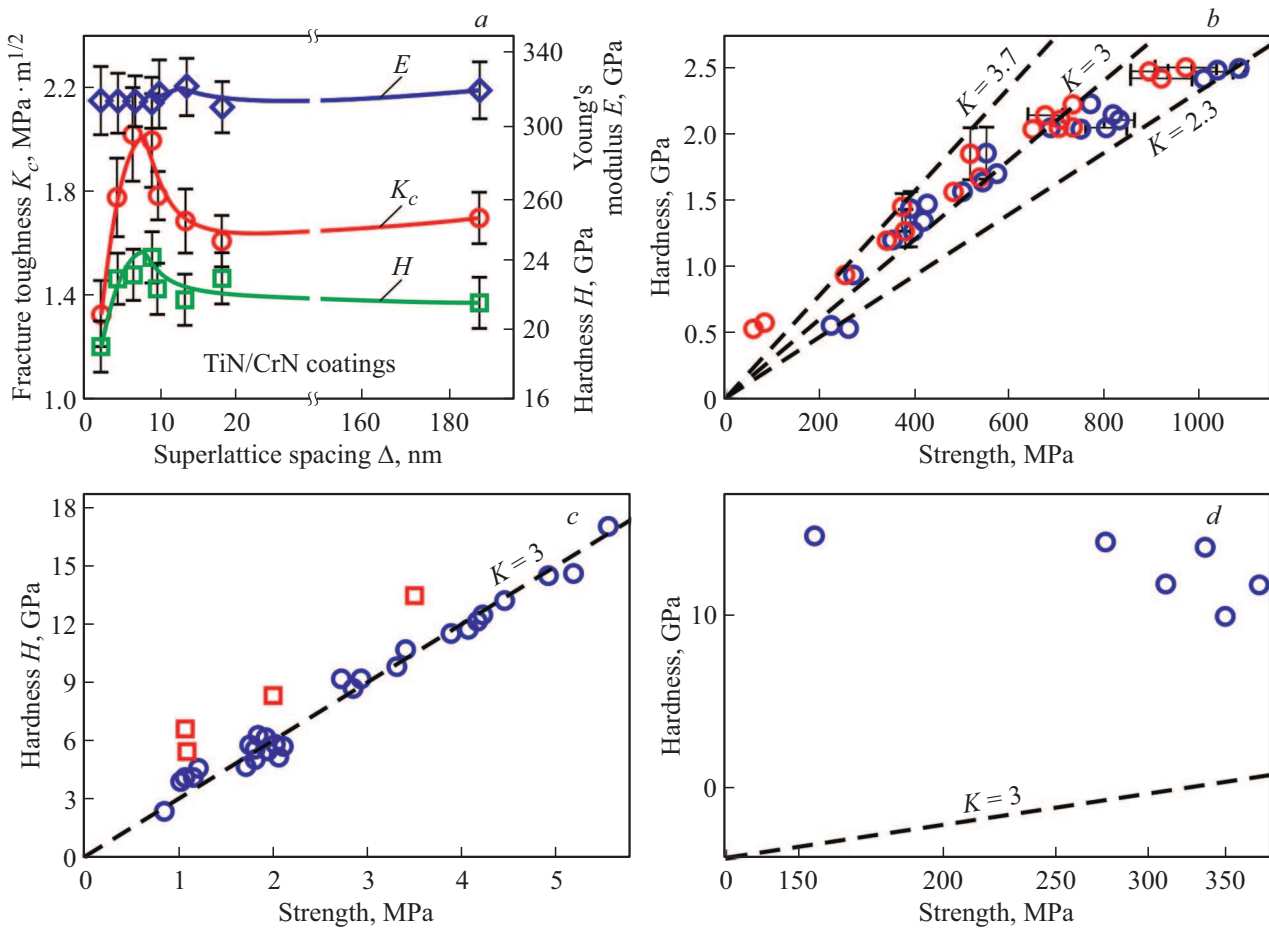


Рис. 15. Зависимость модуля Юнга E , вязкости разрушения K_c и твердости H от периода Δ сверхрешетки из чередующихся слоев TiN/CrN [23] (a) и соотношения между пределом текучести (прочности для хрупких материалов) и твердостью в Cu и Cu–Zn сплавах с различной предшествующей обработкой и структурой [205] (b), в металлических стеклах на основе Fe, Zr и Cu [205] (c) и в керамиках [205] (d).

тонкопленочных структур [23]. В сверхрешетке из чередующихся слоев TiN/CrN наблюдались немонотонные зависимости вязкости разрушения K_c и твердости H от периода Δ с максимумом при $\Delta \approx 7$ nm. Модуль Юнга E оставался при этом неизменным в пределах точности измерений.

В заключение этого раздела представим некоторые обобщающие сведения о взаимосвязи твердости, прочности, пластичности и вязкости разрушения в функции характерных размеров объекта или зоны пластической деформации. В [205] протестирована связь предела текучести (прочности для хрупких материалов) σ_c и твердости H для нескольких групп материалов. Показано, что соотношение Тейбора $H \approx 3\sigma_c$ хорошо выполняется только для материалов, которые демонстрируют при индентировании „провал“ вокруг отпечатка (рис. 15, b и c), а при образовании „навала“ сильно отклоняются от этого эмпирического соотношения (рис. 15, d). Корреляцию прочности и вязкости разрушения с размерами зоны пластической деформации в вершине трещины иллюстрирует рис. 16 [206].

7. Наномеханические свойства многофазных, микрогетерогенных и биологических материалов

В предыдущих разделах были описаны результаты наномеханических исследований в основном однофазных твердых тел и инженерных материалов. В более общем случае материалы могут быть гетерогенными и многофазными, а интересующие объекты иметь еще меньшие размеры, чем доступны для исследования методами НИ и AFM. В настоящем разделе рассмотрены результаты исследований наномеханических свойств основных типов многофазных материалов: композитов, сплавов, минералов, изделий с покрытиями, биологических объектов. Современные наномеханические подходы позволяют исследовать отдельно все важнейшие компоненты конструкционных и функциональных инженерных материалов, определяющие их интегральные механические свойства [17,207], — каждую из фаз и интерфейсы между ними (рис. 17).

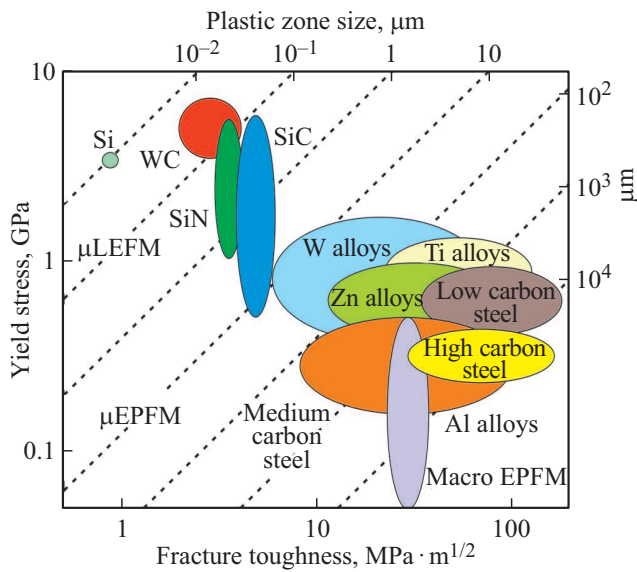


Рис. 16. Карта Эшби для нескольких классов материалов, иллюстрирующая связь прочности и вязкости разрушения с размерами области пластической деформации в вершине трещины [206]. μ LEFM — Линейная упругая механика разрушения в микромасштабе. μ EPFM — Упруго-пластическая механика разрушения в микромасштабе.

Композиты. Начнем рассмотрение с перспективных многофазных материалов — композитов, получаемых консолидацией двух и более компонентов. Они занимают все большее место в современной технике, где успешно

конкурируют и постепенно заменяют металлы, сплавы и полимеры [208,209]. Наиболее яркие успехи достигнуты в создании полимерных композитов, армированных высокопрочными стекловолокнами (glass fiber reinforced polymer, GFRP), еще более прочными углеродными волокнами (carbon fiber reinforced polymer, CFRP) и нанотрубками [210,211]. Сочетание высокой прочности (до 1.5–2 GPa) и малой плотности ($\sim 1500 \text{ kg/m}^3$) позволяет им с успехом вытеснять металлы и сплавы в конструкциях летательных аппаратов и ракетно-космической техники, автомобилей и маломерных судов, в спортивном инвентаре и изделиях для медицины, развлечений и быта [212]. Как правило, они конкурентоспособны в тех случаях, когда требуются высокие удельные механические характеристики (т.е. нормированные на плотность материала), и критерий низкой стоимости не стоит на первом месте [213,214]. Достаточно сказать, что содержание этих материалов в последних моделях лайнеров от компаний Boeing и Airbus доведено до 50% и более от сухой массы самолета.

Кроме традиционных задач материаловедения (обеспечение сочетания высоких уровней удельной прочности и трещиностойкости, предотвращение деградации структуры и свойств в условиях эксплуатации), создание высокопрочных армированных полимерных композитов требует решения и специфических проблем, связанных с анизотропией их структуры и свойств, большим их различием у отдельных компонентов и физико-химическими особенностями их взаимодействия. Необходимо определение механических характеристик

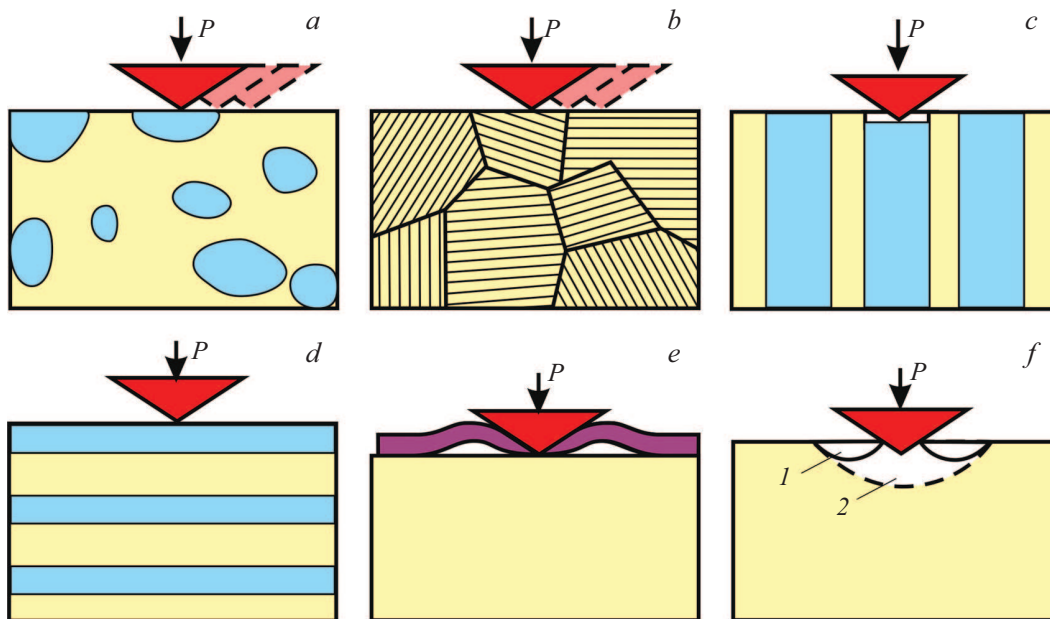


Рис. 17. Схемы некоторых видов испытаний многофазных и микрогетерогенных материалов, проводимые методами НИ. *a)* — определение характеристик отдельных фаз; *b)* — исследование приграничных областей и роли границ зерен в поликристаллических материалах; *в)* — определение адгезии волокнистого наполнителя и матрицы; *г)* — исследование слоистых тонкопленочных материалов; *д)* — определение адгезии тонких пленок; *е)* — определение трещиностойкости тонких приповерхностных слоев и пленок. 1 — радиальная трещина, 2 — полудисковая трещина [4].

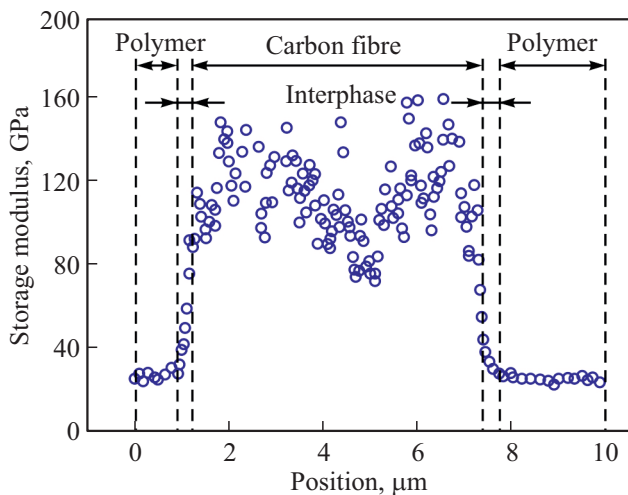


Рис. 18. Пример распределения упругого модуля, измеренного методом CSM, в полимерном композите на основе эпоксидной смолы, армированном углеродным волокном [220].

матрицы и волокон порознь, степени их адгезии друг к другу, атомной структуры и характера химических связей в интерфейсах, выяснение доминирующих механизмов пластической деформации и разрушения вдоль и поперек направления укладки волокон [209,210,215–218].

Рассмотрим на нескольких типичных примерах, как решаются эти задачи методами НИ и наномеханики. В [219] описана методика и результаты картирования механических свойств композита на основе полимерной эпоксидной матрицы, армированной углеродными волокнами со средним диаметром $6.5\ \mu\text{m}$. Предложенный алгоритм статистической обработки результатов нескольких сотен тестов на площади $40 \times 50\ \mu\text{m}^2$ позволил определить не только средние значения модулей упругости волокон в центре ($37.7\ \text{GPa}$) и окружающей полимерной матрице ($7.99\ \text{GPa}$), но и их распределение с латеральным разрешением $\sim 100\ \text{nm}$ в тонком слое ($\sim 500\ \text{nm}$) вблизи интерфейса, где наблюдался высокий градиент свойств с максимумом значения модуля $64.7\ \text{GPa}$. Примером такого картирования может служить рис. 18, на котором продемонстрировано распределение локального модуля упругости в углеродном волокне, промежуточном слое и окружающей матрице [220]. В [221] проведено картирование распределения механических свойств и локальных напряжений в CFRP в функции от приложенного макронапряжения и предшествовавшей термообработки.

Большое число работ посвящено определению адгезионной прочности интерфейса армирующее волокно–полимерная матрица методами наноиндентирования, адаптированного к задаче (см. обзоры [222–224]). При этом используют несколько вариантов микромеханического тестирования, которые заключаются во вдавливании волокна перпендикулярно к поверхности образца или вытягивания его из матрицы и регистрации

диаграммы нагружения. Легкий для интерпретации результатов, но трудоемкий в исполнении метод полного продавливания (push out) требует изготовления образцов толщиной в несколько (обычно 3–5) диаметров волокна (их типичный диаметр 6–8 nm). В качестве примера на рис. 19 показана схема и результаты такого испытания [225]. Критическая сила выдавливания волокна из матрицы, отнесенная к его боковой поверхности, дает сдвиговую прочность интерфейса (interface shear strength, IFSS).

В [226] описан более простой в осуществлении, но более сложный в интерпретации способ частичного вдавливания (push in) волокна в матрицу при неограниченной толщине образца. В этом случае верхняя часть волокна полностью отрывается от матрицы, средняя — проскальзывает, а нижняя остается неподвижно связанной с ней. Оценка IFSS в этом случае требует некоторых допущений и расчетной модели той или иной сложности для формализованного описания такого процесса. Аналогичным способом в [227] определена энергия связи армирующего волокна с керамической матрицей и вязкость разрушения по интерфейсу. Обзор [228] суммирует сведения о методах испытания на прочность отдельных волокон и интерфейсов волокно–матрица. В [229] проводится анализ и сравнение результатов локальных испытаний на прочность связи армирующих волокон и матрицы двумя методами — вдавливания и выдергивания волокон из матрицы.

Методом CSM — динамического механического анализа при НИ (с наложением на основную нагрузку сопоставимой по амплитуде осциллирующей силы с частотой от 10 до 300 Hz) — исследована усталостная прочность и механизмы разрушения полимерных композитов, армированных природными волокнами сезала [230]. Проведено сравнение адгезии и механизмов отслоения волокон в композитах, армированных сезалем, стекловолокнами и углеродными волокнами в условиях усталостного разрушения.

Композиты зачастую используют не только как конструкционные, но также и как multifunctional материалы [231,232], которые диагностируют похожими методами. В [233,234] методами НИ исследовали механические свойства границ фаз и разнофазных сварных швов, полученных сваркой трением. Сходными методами исследовали и многофазные природные материалы [235,236]. Так, картирование механических свойств отдельных зерен многофазных горных пород и железной руды, а также межфазных границ методами НИ позволило провести прогнозирование характера разрушения (межкристаллитное, интеркристаллитное) при последующем обогащении методами размалывания и извлекаемости полезных компонентов из руд.

Пленки, тонкие слои и градиентные материалы. Ввиду гетерогенности структуры, задачи, возникающие при разработке и исследовании пленочных покрытий, поверхностных слоев и градиентных материалов, во многом сходны с теми, что описаны выше при рассмотрении

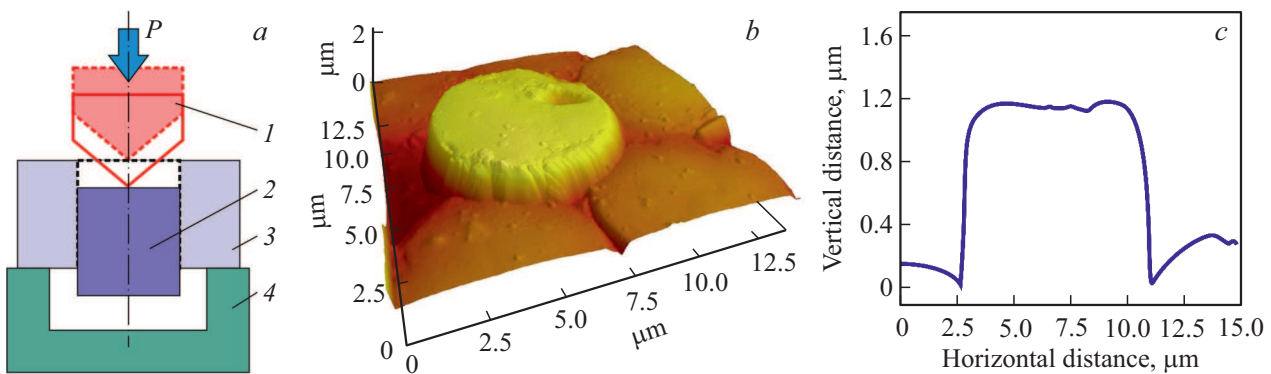


Рис. 19. Схема опыта (а) и результаты определения адгезии волокна к матрице методом его „выдавливания“ („pull out“) из тонкого образца с помощью NI [225]. б) — AFM изображение и в) — профиль поверхности на обратной стороне пластинки после окончания опыта. 1 — индентор, 2 — волокно, 3 — матрица, 4 — опора с отверстием.

композитов. Обобщенно — это определение свойств отдельных слоев, адгезии между ними и внутренних напряжений, выявление специфики механизмов деформации и разрушения. Покажем на нескольких примерах, как решаются эти задачи современными методами SSMT. Методы NI весьма востребованы в исследованиях градиентных материалов с субмикронными измененными слоями (в частности, в результате облучения электронами [237] и ионами [26,238–240]). Они не требуют обязательного приготовления поперечного сечения образца и особенно полезны в комбинации с другими высоко-разрешающими методами (в частности, HRTEM, АРТ). Традиционная и исторически одна из главных областей применения NI и NS — исследование и аттестация тонких пленок и покрытий [12]. Эта обширная тема имеет свою специфику, особенно ярко проявляющуюся и востребованную в нанотрибологии [193,194,241], и заслуживает отдельного обзора. Здесь лишь сошлемся на несколько недавних, наиболее принципиальных и интересных работ [71,185,195,242,243]. В них используется как классическая техника NI, так и основанная на вырезании образцов с помощью FIB [243], применяемые как при комнатной, так и повышенной (до 1000 К) температуре [195].

Биополимерные материалы и объекты. Биологические ткани, клетки, мембраны, отдельные макромолекулы имеют свою специфику поведения под нагрузкой. Во-первых, они намного мягче инженерных материалов — металлов, сплавов, керамик, композитов и обладают сильно нелинейными свойствами даже в упругой области. Поэтому эти материалы требуют на порядки меньших сил для создания тех же деформаций при локальном деформировании. Типичным является диапазон тестирующей силы от долей pN для единичных биомолекул до десятков-сотен mN для жестких костных тканей. Во вторых, они обладают гораздо более выраженными время-зависимыми, вязкоупругими свойствами и большой скоростной чувствительностью. В третьих, как правило, интерес представляют их свойства в физио-

логически эквивалентной среде, которую характеризует высокая (чаще всего стопроцентная) влажность, определенный, довольно узкий диапазон температуры, pH и др. Все это предъявляет особые требования к условиям и режимам их механических испытаний [244,245].

Для исследования природных биологических костных и мягких тканей и искусственных материалов медицинского назначения, где обычно необходимы силы $P \gg 100$ nN, используют наноиндентометры [13,17,245,246]. Для изучения биомеханики на клеточном уровне, где требуются силы 10 pN $< P < 100$ nN, используют AFM [247–249], в том числе, обеспечивающие микросекундное разрешение во времени и позволяющие осуществлять испытания в очень широком диапазоне скоростей нагружения (от 10^2 до 10^{13} pN/s) [250–252].

Имея в виду более широкий круг биомеханических явлений, отметим, что сопровождающие их силы и деформации играют очень важную роль во многих процессах функционирования живой материи не только на макро- и микромасштабных уровнях, но еще большую — на атомарно-молекулярном [253,254]. Большинство биомолекулярных структур способны чувствовать и генерировать силы, играющие важную роль в функционировании всего живого на молекулярно-клеточном уровне. Так, приложенная сила и созданная ею деформация вызывает разнообразные отклики в живых клетках благодаря механотрансдукции [255], в частности, они меняют проницаемость клеточных мембран и метаболизм клетки, скорость ее роста и деления [253]. Силовое воздействие на биоактивные макромолекулы (ММ) ферментов влияет на их каталитическую активность [256,257]. В анализе взаимодействия различных тканей с имплантатами необходимо учитывать весь комплекс биомеханических и физико-химических свойств контактирующих материалов и интерфейсов. Кроме всего перечисленного, физико-механические характеристики клеток и тканей могут служить диагностическим признаком патологий (в частности, онкологических) [258,259].

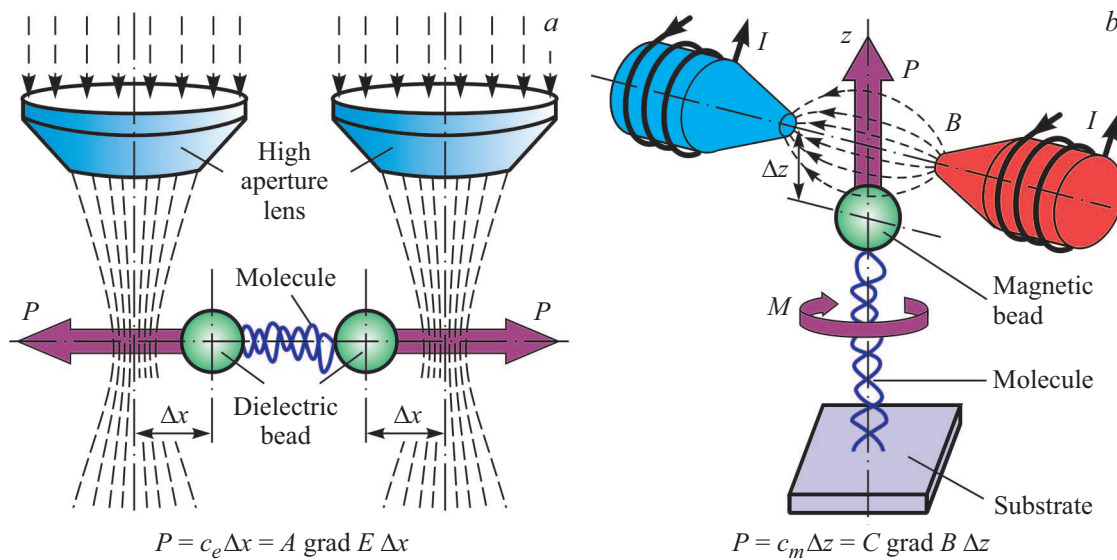


Рис. 20. Схемы, иллюстрирующие принципы работы оптического и магнитного пинцетов: а) диэлектрический или б) магнитный шарик втягивается неоднородным электрическим/магнитным полем в область более сильного поля. P — сила, M — вращающий момент, возникающий при повороте оси магнитов/электромагнитов вокруг оси z .

Многие из перечисленных выше биомеханических процессов могут быть изучены с помощью AFM. Однако для исследования самых тонких из них на атомном и мономолекулярном уровне требуются намного меньшие силы в диапазоне $1 \text{ aN} < P < 10 \text{ pN}$. Их создают с помощью оптических [260] и магнитных [261] пинцетов (Optical Tweezers, OT и Magnetic Tweezers, MT). За создание оптического пинцета А. Эшкин получил в 2018 г. Нобелевскую премию (в возрасте 96 лет!). Достигнутые к настоящему времени пределы разрешения по силе — сотые доли pN, по перемещению — сотые доли nm, а по времени — единицы μs позволяют изучать биомеханические и биохимические процессы на мономолекулярном уровне.

Принцип действия оптических и магнитных пинцетов схож. В первом случае диэлектрический микрошарик втягивается в градиентное электрическое поле сфокусированного лазерного пучка, а во втором — магнитный микрошарик втягивается в градиентное магнитное поле (рис. 20). К этим „наножажимам“ можно химически селективно прикрепить испытуемый объект (в виде отдельной молекулы или молекулярного комплекса), захватить им необходимую молекулярную структуру на клеточной мембране (ионный канал, рецептор) и провести наномеханические испытания или активировать намеченные отклики. В первом приближении при небольшом отклонении от положения равновесия сила, действующая на эти частицы-пинцеты, пропорциональна их смещению из положения равновесия и градиенту соответствующего поля. Положение центра этих микрошариков измеряется другой лазерной интерферометрической системой. Таким образом, реализуется бесконтактная наномашина для механических испытаний единичных макромолекул и молекулярных структур. В совокупности технологии

OT, MT, AFM, NI перекрывают громадный диапазон сил (более 14 порядков величины), позволяющий исследовать самые разнообразные объекты живой и неживой природы в нано- и микрошкале (рис. 21). Спектр задач, которые решают с их помощью, весьма широк. Это — регистрация зависимости деформации от приложенной силы и проверки теорий энтропийной упругости макромолекул и условий их свертывания и разворачивания при изменении внешних условий, определение критической силы, приводящей к изменению конфигурации/конформации ММ, определение прочности связей внутри них или по отношению к внешним молекулам (специфических или адгезионных), изменение химических или каталитических свойств ММ под действием приложенной силы, изменение жесткости отдельных клеток или небольшого участка ткани при различных патологиях (как потенциальный диагностический признак), выявление энергетического ландшафта при различных взаимодействиях ММ и др. Обобщенно комплекс таких методов называют силовой спектроскопией одиночных молекул (Single Molecule Force Spectroscopy, SMFS) [262–265]. С их помощью получено много интересных результатов, небольшая часть которых приведена в табл. 3 [266] и 4 [259].

В серии работ автора с коллегами из МГУ им. М.В. Ломоносова, ТГУ им. Г.Р. Державина и Университета Северной Каролины (США) запатентован и развит биомеханический подход к неинвазивной терапии нового поколения, заключающийся в селективной наноманито-механической активации (NMMA) целевых биомолекулярных структур [256,257,266–270]. Приложение принципов стрейнтроники — управления характеристиками материалов и нанообъектов посредством их контролируемой деформации — позволяет

Таблица 3. Характерные значения сил и индуцируемых ими эффектов в макромолекулах и клетках [266]

Объект	Эффект	Типичное пороговое значение силы, pN
Ионные каналы	Увеличение притока ионов	0.1–10
Взаимодействие белок–белок	Разрыв связи	1–10
Талин	Конформационные изменения	20–50
Связь антитело–антиген	Разрыв связи	10–100
Полимер	Изменение межатомных расстояний и углов в ММ	1–300
Белок	Анфолдинг	100–300
Макромолекула	Разрыв ковалентной связи	2000–5000

Таблица 4. Изменение механических характеристик клеток и тканей в результате заболеваний и старения [259]

Заболевание	Объекты	Изменение параметров объектов в патологическом состоянии
Серповидная клеточная анемия	Эритроциты человека	Модуль упругости увеличивается с 1.10 ± 0.40 кПа до 3.0 ± 1.09 кПа
Гипертрофия сердца	Ткани желудочка сердца у мыши	Модуль упругости увеличивается с 13.5 ± 0.665 кПа до 34.1 ± 1.37 кПа
Старение	Аорта овцы	Модуль упругости увеличивается В ламеллах: с 36 ± 2.22 кПа до 63 ± 2.95 кПа Между ламеллами: с 25 ± 3.39 кПа до 63 ± 2.76 кПа
Старение	Ткани желудочка сердца у мыши	Модуль упругости увеличивается с 23 ± 1.9 кПа в возрасте 6 месяцев до 41 ± 2.9 кПа в возрасте 12 месяцев
Остеоартрит	Хондроциты человека	Контактная жесткость уменьшается с 0.0960 ± 0.009 N/m до 0.0347 ± 0.005 N/m Адгезионные силы уменьшаются с 7 ± 3 pN до 2 ± 1 pN
Диабет типа I	Ткань островков мыши	Модуль упругости уменьшается с ~ 3 кПа до ~ 284 Па
Астма	Ткань бронхов человека	Модуль упругости уменьшается: В расслабленном состоянии: с 14.6 ± 8.2 кПа до 7.7 ± 4.0 кПа В напряженном состоянии: с 3.5 ± 1.8 кПа до 1.8 ± 1.0 кПа
ВИЧ-1	Вирусные частицы	Модуль упругости уменьшается с 930 МПа у незрелого вируса до 440 МПа у зрелого
Диабет типа II	Эритроциты человека	Адгезионные силы увеличиваются с 200 ± 38 pN у молодых и с 420 ± 25 pN у возрастных до 510 ± 63 pN

дистанционно и селективно менять структуру и свойства биоактивных ММ, мембран, клеток. Для макромолекул ферментов — это изменение их биокаталитической активности; для биомембран — изменение проницаемости (в частности, для лекарственных молекул); для клеток — изменение поведения и метаболизма. Медиатором силового воздействия, локализованного на молекулярном уровне, служат функционализированные магнитные наночастицы сферической или стержнеобразной формы, приводимые во вращательно-колебательное движение низкочастотным негреющим магнитным полем

($f = 50–500$ Hz, $B = 0.05–0.2$ Т). Будучи введенными в организм, они могут локализовываться в заданной области, вплоть до отдельных целевых клеток и биоактивных макромолекул, и обеспечивать точечное неинвазивное наномеханическое воздействие за счет управления внешним магнитным полем с безопасными параметрами. Описанный подход открывает большие возможности для разработки новых стратегий в медицине будущего: адресной доставки и контролируемого выпуска лекарств в организме из транспортных наномодулей, Наиболее перспективно безлекарственное уничтожение патологи-

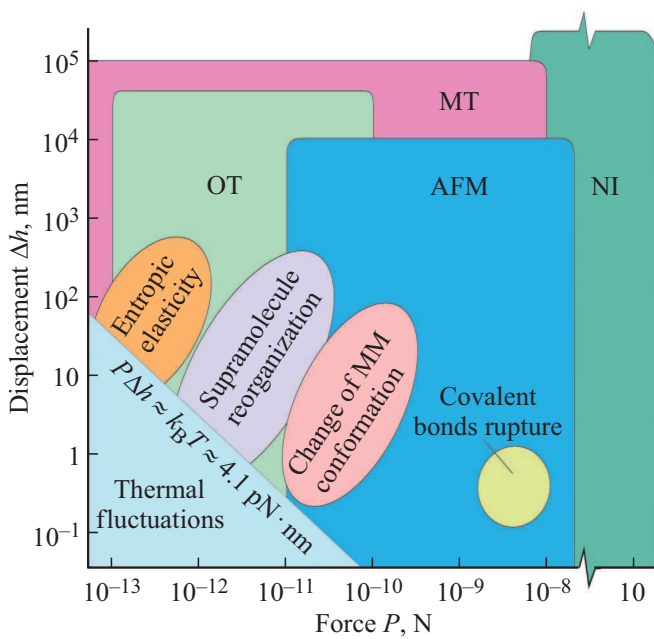


Рис. 21. Карта, демонстрирующая деформационно-силовые возможности четырех методов микро-/нано- механических исследований с помощью: OT — оптических пинцетов, MT — магнитных пинцетов, AFM — атомно-силовой микроскопии, NI — наноиндентирования. Овалами ориентировочно показаны области, которые соответствуют нескольким типичным процессам в макромолекулярной динамике.

ческих (например, раковых) клеток путем запуска их запрограммированной смерти (апоптоза) с помощью контролируемой деформации [269], стимуляция пролиферации и роста здоровых клеток в регенеративной медицине [271,272].

Для эффективного и безопасного применения NMMA как средства терапии необходимо: а) знать наномеханические свойства всех целевых наномолекулярных структур и их возможные биофизические и биохимические отклики на силы и деформации; б) уметь дистанционно создавать и контролировать эти воздействия с молекулярной локальностью и селективностью. Как решаются эти сложные междисциплинарные задачи, в которых изучение наномеханических характеристик биомолекулярных структур занимает центральное место, описано в обзорах [273–275]. Из представленных в них материалов следует, что NMMA является еще одним, пока недостаточно изученным, но не менее мощным и универсальным способом воздействия на биомолекулы, клетки, ткани наравне с нагревом, химическим или радиационным воздействием. Однако наномеханическая актуация гораздо более селективное, молекулярно локальное, мультимодальное, легко дозируемое и контролируемое средство, а, следовательно, более безопасное, чем традиционные методы терапии.

В заключение отметим, что во всех случаях испытаний гетерогенных материалов для получения конечных

результатов требуется адекватная математическая модель механического поведения объекта. Наиболее просты такие модели для образцов простой геометрической формы, вырезанных FIB из интересующей области.

8. Размерные эффекты, природа деформации и разрушения в наномасштабе

Размерные эффекты (Size Effects, SE) в наномасштабе — это громадный класс явлений, составляющий ядро нанонауки и нанотехнологии. Они проявляются в электрических, магнитных, оптических, тепловых, диффузионных, каталитических, механических и других свойствах твердых тел. Выявление феноменологических закономерностей SE и атомарных механизмов влияния масштабных факторов (размерных и временных) на физико-механические свойства вещества — одна из центральных задач наноматериаловедения. С помощью SE можно менять свойства материалов в необходимом направлении, не меняя его химического состава и создавать материалы и устройства с уникальными свойствами.

Обобщенная фундаментальная причина SE — возникновение условий, при которых хотя бы один из характерных наружных или внутренних размеров системы становится соизмерим/меньше характерного размера некоего структурного объекта, корреляционного радиуса структурного состояния/возбуждения, взаимодействия или процесса в материале. Отчасти механизмы SE, пластичности и разрушения уже обсуждались в разделах 3–6 и приводимых ссылках [4,23,104]. Дополним и обобщим их в этом заключительном разделе.

По целому ряду причин атомные механизмы SE в прочности и пластичности оказываются намного более разнообразными, чем в других свойствах [4,12–19,276–278]. Их сложность и многообразие обусловлены четырьмя группами причин:

- 1) широким спектром возможных носителей деформации;
- 2) их взаимодействием внутри ансамбля себе подобных, приводящим к коллективным явлениями, склонности к самоорганизации и, как результат, — трансформации носителей одного типа в носители другого типа, масштаба и размерности (например, вакансионный диск превращается в зародышевую дислокационную петлю, а несколько застопоренных дислокаций — в микро-трещину);
- 3) взаимодействием носителей деформации с другими типами несовершенств структуры (включая свободные и внутренние поверхности и приповерхностные слои);
- 4) сменой доминирующих механизмов пластического течения при глубоком изменении характерных размеров в системе и невозможностью их описания с позиций одной модели (неавтомодельность).

Понимание атомных механизмов SE важно, как с принципиальной точки зрения, так и для их практиче-

ских приложений. Ввиду ограниченности объема обзора, обратим внимание лишь на наиболее типичную и общую особенность SE при пластическом течении в условиях глубокого изменения характерных размеров системы (как внешних, так и внутренних) — неавтономность. Она выражается в смене характера размерной зависимости при переходе из условной области макроразмеров в микро-, а затем — в нано- (рис. 22). В макро- и микро-размерной области эти зависимости достаточно хорошо изучены. Прежде чем их коротко обсудить, упомянем, что начало изучению SE в прочности положило наблюдение Леонардо да Винчи, сделанное более пяти веков тому назад: длинные веревки рвутся чаще, чем короткие при прочих равных условиях. Многочисленные последующие систематические эксперименты в макрошкале обобщил в 1939 г. Вейбулл, создавший статистическую теорию прочности [279]. Она исходит из концепции „слабого звена“, вероятность появления которого тем выше, чем больше объем V образца. Конкретный вид зависимости прочности от размеров образца по Вейбуллу определяется характером напряженного состояния, распределением дефектов по размерам и степени однородности их распределения по объему [280]. В результате такого подхода получается степенная зависимость средней прочности $\langle \sigma \rangle$ от V с той или иной величиной степени w , зависящей от характеристик этих распределений, $\langle \sigma \rangle = \sigma_0 \Gamma(1 + w^{-1})(V_0/V)^{1/w}$, где Γ — гамма-функция, σ_0 и V_0 — масштабирующие параметры. Эксперимент на хрупких материалах типа стекол, ковалентных монокристаллах, бетонах демонстрирует удовлетворительное согласие с теорией Вейбулла и, как правило, не очень сильную зависимость предельных напряжений от размеров образца.

Однако статистическая теория прочности Вейбулла, как и динамическая теория хрупкого разрушения одиночной трещиной Гриффитса [281], которая предсказывает повышение прочности с уменьшением длины трещины l как $l^{-1/2}$, актуальны только для хрупких „бесструктурных“ макроскопических объектов и сред, имеющих мало общего с наноструктурными материалами. Далее SE будут рассмотрены в связи с микроструктурными характеристиками материала.

По формальным признакам все SE целесообразно разделить на два больших класса — внешние и внутренние [141,282,283]. Внешние SE обусловлены габаритными размерами и формой объекта или области генерирования тестирующего поля (в механических свойствах — поля напряжений или деформаций, например, размерами пятна контакта с другим телом, в частности, с индентором). Внутренние SE определяются микроструктурными факторами (межатомными расстояниями, вектором Бюргерса, характерными размерами зерен, фаз, слоев, пор, преципитатов, микротрещин, расстояниями между локальными стопорами для дислокаций, размерными характеристиками дислокационной или двойниковой структуры). Эти две группы SE и порождающих их факто-

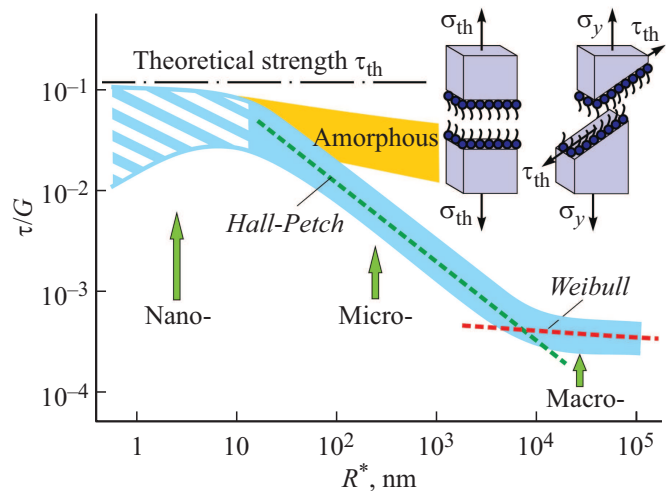


Рис. 22. Схематическая карта, отображающая смену размерных зависимостей сдвигового напряжения пластического течения τ , нормированного на модуль сдвига G , при изменении характерного размера R^* системы n в 5 порядков величины. Голубой заливкой показан ход размерной зависимости для кристаллических материалов, желтой — для аморфных. На вставке показана схема, иллюстрирующая понятие теоретической (идеальной) прочности σ_{th} и τ_{th} .

ров по-разному сказываются на механических свойствах, хотя, зачастую, и качественно подобным образом. Поэтому они нуждаются в раздельном изучении и анализе данных, особенно при сильно различающихся геометрических ограничениях и степени стесненности деформации.

Исторически первый микроструктурно-чувствительный внутренний SE — зависимость предела текучести σ_y от среднего диаметра зерна d в поликристалле — описали независимо Холл и Петч в начале 50-х годов прошлого века. Исследованию и анализу эффектов типа Холла–Петча (H–P) посвящено большое количество публикаций, результаты которых обобщены в обзорах [284–286].

Не намного меньше усилий и публикаций посвящено выявлению и анализу внешних SE при индентировании (Indentation Size Effects, ISE), результаты которых обобщены в недавних обзорах [287,288]. Первые данные о твердости при NI на современных приборах можно получать, начиная с глубины погружения индентора h в единицы нанометров, а последние — при $h > 100 \mu\text{m}$. В результате появляется уникальная возможность исследования SE и механизмов деформации в одном цикле испытания при изменении линейных размеров на 4–5 порядков величины, а характерного объема — на 12–15 порядков величины, т. е. в диапазоне от нано- до макромасштабов.

Соотношение для предела текучести σ_y , которое носит имя Холла–Петча, обычно записывают в виде $\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$. Аналогичное выражение для твердости также можно представить в виде $H = H_0 + k_h d^{-1/2}$.

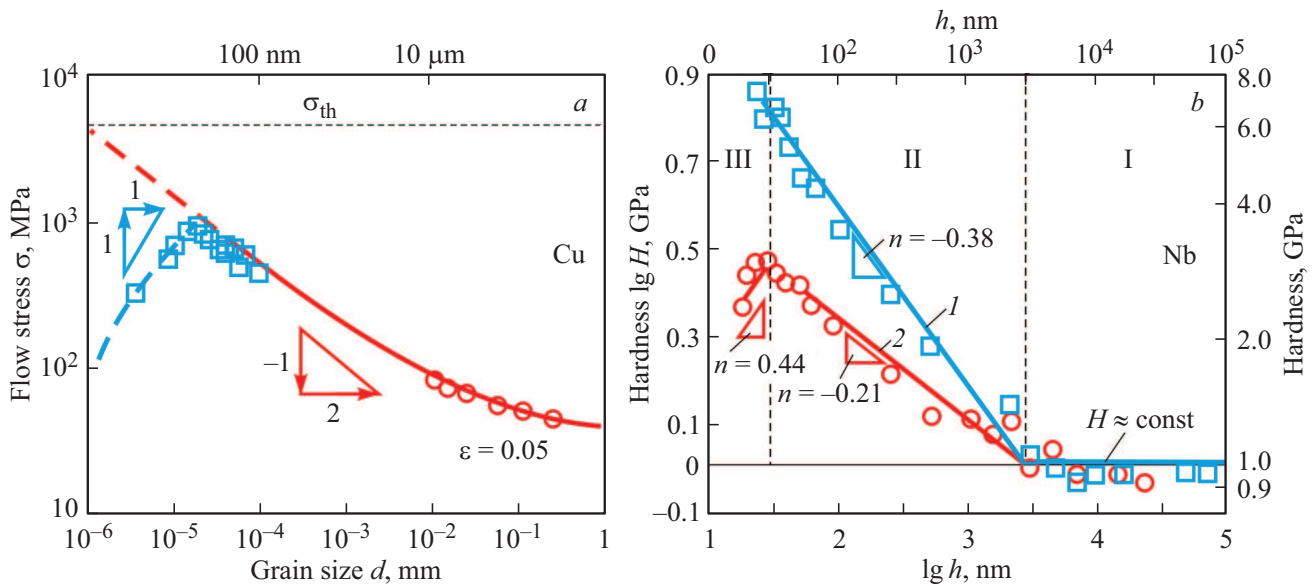


Рис. 23. Размерные зависимости напряжений течения в Cu (a) [290] и твердости в Nb [291,292] (b). I, II и III — области с качественно различной зависимостью $H(h)$. 1 — механическая полировка поверхности, 2 — электрохимическая полировка поверхности, устраняющая упрочненный приповерхностный слой, который был создан предыдущей механической полировкой.

Здесь σ_0 и H_0 — характеристики материала, не зависящие от диаметра зерна, k_y и k_h — коэффициенты пропорциональности, отражающие роль зеренной структуры в формировании механических свойств материала по отношению к другим факторам. Для ISE в этом же формате можно записать и зависимость $H(h)$. Существуют и другие формы представления зависимости пластических характеристик от размера зерна, например, экспоненциальная [289].

Первоначально соотношения типа Холла–Петча имели статус эмпирических закономерностей. Впоследствии были разработаны различные теории (в основном, дислокационные), которые давали степенную зависимость пластических характеристик в функции от d с показателем степени близким к $-1/2$, в связи с чем подобные соотношения стали называть „законом“. Однако следует иметь в виду, что никакой общности по отношению к материалам и ситуациям ни конкретные экспериментальные данные, ни существующие теории не имеют. Все они носят сугубо частный и индивидуальный характер. Численное значение степени при характерном размере d может варьироваться в довольно широких пределах, а коэффициенты k_y и k_h редко бывают константами даже в области микрометровых размеров зерен или других размерных факторов. Более того, зачастую в области $d < 30\text{--}50\text{ nm}$ эта степень перестает быть отрицательной, а становится положительной, что означает разупрочнение с уменьшением характерного размера. Многочисленные примеры тому описаны в литературе, а некоторые показаны на рис. 23 [290–292].

Фундаментальная граница применимости соотношения Холла–Петча в области малых размеров опреде-

ляется наличием теоретического (идеального) предела прочности на разрыв σ_{th} и сдвиг τ_{th} и приближением к нему при малых d или h (рис. 22). Различные классические и квантовые модели дают несколько отличающиеся значения σ_{th} и τ_{th} , но близкие к 0.1 от модуля Юнга E и модуля сдвига G соответственно. Однако механическое поведение твердых тел вблизи теоретической прочности, причины и механизмы SE в наноразмерной области могут быть очень разнообразными.

Формально всю совокупность процессов, с помощью которых реализуется пластическая деформация, можно представить в виде графа из параллельно-последовательных событий. В последовательных участках этой цепи скорость деформации лимитируется самым медленным из процессов, а в параллельной — самым быстрым. Вклад каждого из них определяется концентрацией подвижных носителей деформации, их деформационным „зарядом“ и скоростью движения.

Рассмотрим сначала первую группу причин SE — состав ансамбля носителей деформации и его эволюцию по мере роста характерного размера в системе. Существенный прогресс в понимании механизмов пластического течения и разрушения был достигнут в результате использования термоактивационного (ТА) анализа экспериментальных данных [79,293]. Обычно для этого используют модифицированные соотношения Аррениуса, которые в приложении к задачам нано-/микромеханики материалов принято называть формулами С.Н. Журкова. Например, для скорости пластического течения принимают $\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp[-(U_0 - V_a \sigma)/k_B T]$, где U_0 — энергия активации, V_a — активационный объем, $\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_e$ — скорость относительной пластической деформации, рав-

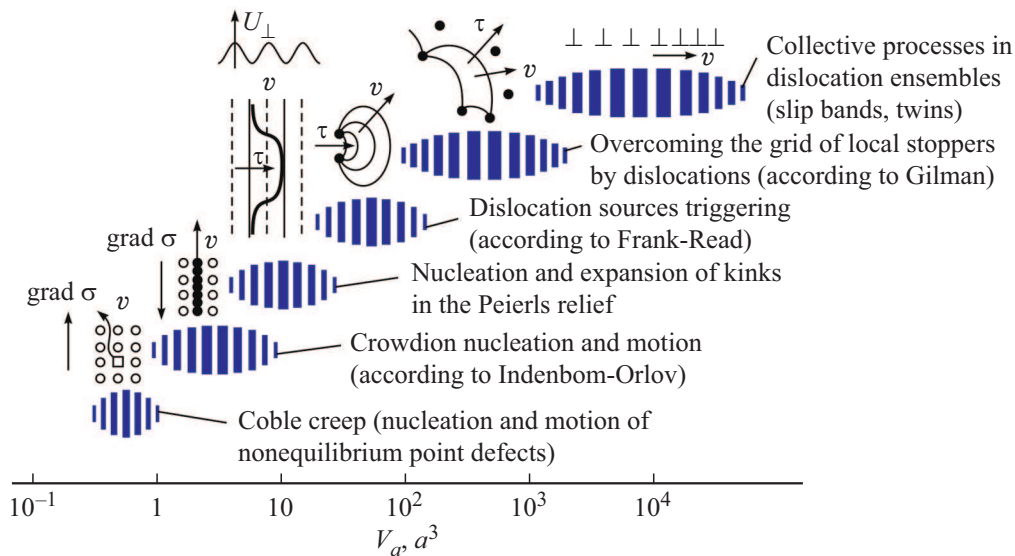


Рис. 24. Схема, отображающая диапазоны варьирования активационных объемов V_a для ряда элементарных процессов пластической деформации в единицах атомного объема a^3 [4,292].

ная разности скоростей полной ($\dot{\epsilon}$) и упругой ($\dot{\epsilon}_e$) деформации. Величина U_0 для всех материалов и механизмов деформации лежит в диапазоне от нескольких десятых долей до нескольких единиц электронвольта. При той невысокой точности, с которой можно определить U_0 методами НИ (в лучшем случае порядка десятка процентов), ее трудно использовать для идентификации атомных механизмов деформации. Напротив, величина V_a для различных механизмов варьируется в очень широких пределах (рис. 24) — от десятых долей атомного объема a^3 (для миграции отдельных атомов) до многих тысяч a^3 или b^3 для консервативного дислокационного скольжения (здесь b — вектор Бюргерса). Это дает возможность идентификации доминирующих механизмов пластического течения (или массопереноса) даже при точности определения V_a только по порядку величины.

Термоактивационный анализ для анализа данных нано-/микромеханических испытаний начал систематически применяться с конца прошлого века с целью выявления механизмов пластического течения при импульсном НИ [38–40,58,59,294,295], а затем и для определения природы первых скачков деформации при квазистатическом НИ [82,296,297]. По результатам экспериментов с нагружением скачкообразным импульсом силы (длительность импульса на фронте ~ 5 ns, скорость относительной деформации на начальной стадии погружения индентора $\dot{\epsilon} \sim 10^3$ s $^{-1}$) была оценена величина V_a , характеризующая тип носителя и атомный механизм пластического течения в монокристаллах NaCl, LiF, MgO, Al, Pb, аморфном сплаве Co₅₀Fe₃₅B₁₅ и других материалах. Для всех без исключения исследованных материалов величина V_a оказалась на начальных стадиях быстрого индентирования ($h < 30$ – 80 nm) одного порядка с

атомным объемом a^3 (рис. 25). Лишь на более поздних стадиях и больших глубинах она становилась равной десяткам — сотням атомных объемов для кристаллических материалов, оставаясь в аморфных материалах (плавленый кварц, металлическое стекло Co₅₀Fe₃₅B₁₅) равной нескольким единицам a^3 [4]. Это однозначно свидетельствует об отсутствии автомодельности процесса индентирования в кристаллах и невозможности его описания в рамках какой-либо одной модели. Очевидно, что ведущую роль на стадии быстрого погружения индентора играют точечные дефекты и их малоатомные кластеры (вероятно, краудины — сгущения плотности атомов вдоль плотноупакованных направлений в кристалле [298,299]). Затем в кристаллических материалах начинают срабатывать источники дислокаций и пластическое течение на последующих стадиях определяется дислокационными механизмами, для которых характерны гораздо бóльшие значения V_a . Этому способствует как падение скорости относительной деформации, так увеличение размеров локально сформированного объема, перестающего ограничивать работу дислокационных источников. В [300] был оценен вклад недислокационных механизмов в общую пластическую деформацию в этих условиях. По мере смены доминирующих механизмов течения эта доля в пластичных кристаллах падала от 100 практически до нуля процентов.

При анализе данных, полученных методом НИ, следует иметь в виду, что нагружение и деформация на начальных стадиях погружения острого индентора в материал происходит в области атомарного масштаба. При любой самой большой исходной плотности дислокаций ρ_{tot} в исходном кристалле (в случае, если он предварительно был сильно продеформирован) расстояние l_d между дислокациями намного больше размеров

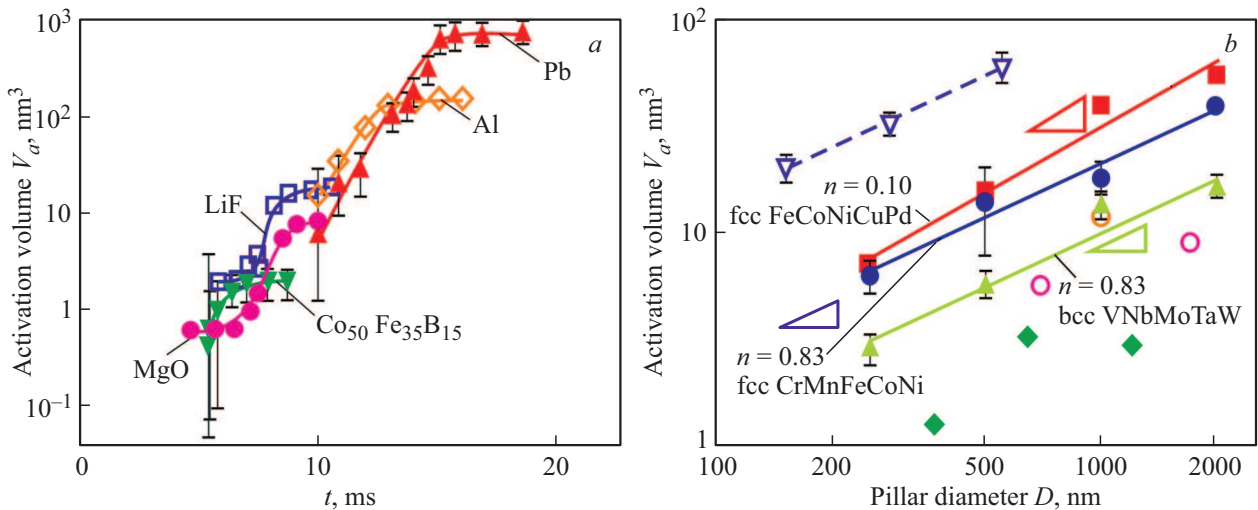


Рис. 25. Зависимости активационного объема от времени t от начала погружения индентора в монокристаллические материалы и аморфный сплав $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{35}\text{B}_{15}$ при импульсном индентировании [4] (a) и от диаметра D микрообразцов из высокоэнтропийных ГЦК- и ОЦК-сплавов [127] (b).

локально нагруженной области. Так, например, при $\rho_{tot} = 10^{14} \text{ m}^{-2}$ получаем $l_d \approx \rho_{tot}^{-1/2} \approx 100 \text{ nm}$. Это означает, что с большой вероятностью начальные стадии НИ происходят в бездислокационном кристалле. Для гомогенного зарождения дислокаций необходимо преодолеть критические напряжения срабатывания источников (например, Франка–Рида) при текущих значениях размеров локально нагруженной нанообласти. Эти критические напряжения тем больше, чем меньше размер области локальной деформации. Вместе с тем, высокие градиенты напряжений способствуют зарождению и перемещению малоатомных комплексов собственных решеточных дефектов. Возможная роль точечных дефектов в реализации перехода от упругой к пластической деформации на ранних стадиях нагружения при НИ обсуждалась в обзоре [28] и книге [4].

В серии интересных работ известных специалистов из MIT (USA) [301–306] исследована статистика времен ожидания первого скачка деформации при постоянной предкритической нагрузке на инденторе. Определенные с помощью ТА величины V_a для монокристаллов Al, Cu, Au, Pt, Ir, 4HSiC оказались тоже очень маленькими — порядка атомарного: $(2.3–4.6) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ для 4HSiC; $(9.7 \pm 1.9) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ для Pt и 0.02 nm^3 для Al и Ni. Эти данные и результаты моделирования методами молекулярной динамики гомогенного зарождения дислокаций в кластере из $\sim 10^6$ атомов заставляют думать, что скорость образования первых дислокационных петель лимитировалась малоатомными механизмами.

Разнообразные интересные результаты получены методом ТА и при *in situ* испытаниях микрообразцов на одноосное сжатие и растяжение [23,104,127,130,135]. Небольшая часть из них приведена на рис. 11, b, 13 и рис. 25, b. Общей тенденцией, как и при НИ, является рост величины V_a с увеличением деформируемо-

го объема (диаметра микрообразца D) и температуры испытания. Она понятна из общих соображений: чем более стеснена деформация границами локально нагруженной области или внешними границами образца, тем сильнее затруднено генерирование дислокаций и меньше возможностей для коллективизации носителей деформации. Таким образом, накопленная за последние годы информация о механизмах начальных стадий НИ и деформации микрообразцов малых диаметров ($D < 1 \mu\text{m}$), как правило, происходящая скачками, и ее анализ укрепили представления о существенной роли малоатомных механизмов пластичности в условиях ограниченного объема нагружаемого материала. Во всех исследованных материалах величина V_a на этой стадии составляла от нескольких десятых до нескольких единиц атомного объема. С ростом размеров отпечатка (определяемого его глубиной h) роль дислокационных процессов в кристаллических материалах нарастала, а затем становилась доминирующей.

Проанализируем теперь вторую группу причин SE — особенности режимов стесненной пластической деформации в плоскости легкого скольжения дислокаций при достаточно малых сечениях образца, величину которой представим в виде $\varepsilon \sim G\rho_m b\lambda$. Здесь $g \sim 1$ — геометрический коэффициент, а ρ_m, b, λ — плотность подвижных дислокаций, модуль их вектора Бюргерса и пробег соответственно. Тогда в общем случае скорость пластического течения $\dot{\varepsilon}$ есть полная производная текущего значения пластической деформации: $\dot{\varepsilon} \sim G(\dot{\rho}_m b\lambda + \rho_m b\langle v \rangle)$, где $\langle v \rangle$ — средняя скорость скользящих дислокаций. В общем случае мгновенное значение ρ_m определяют три процесса: генерирование дислокаций, покидание ими объема и иммобилизация на внутренних стопорах (например, на дислокациях леса или в диполях), откуда $\dot{\rho} = (C_1\rho_{tot} - C_2(\lambda/D)\rho_m - C_3\rho_m)$. Здесь C_1 — коэффи-

циент размножения дислокаций, C_2 — коэффициент выбывания дислокаций из-за аннигиляции на поверхности, C_3 — коэффициент захвата (иммобилизации) дислокаций, ρ_{tot} — суммарная плотность дислокаций. При пластической деформации макрообъемов имеют значение оба фактора — и количество подвижных дислокаций, и средняя скорость их перемещения по кристаллу. В микрообразцах малого диаметра длина свободного пробега дислокаций становится сопоставимой или больше D . В этих условиях C_3 стремится к нулю, а C_1 может стать намного меньше C_2 , дислокации зарождаются преимущественно в приповерхностном слое на одной стороне образца и аннигилируют с поверхностью на другой стороне. Этому способствует увеличение отношения поверхности к объему образца с уменьшением D и возрастание роли поверхности в зарождении дислокаций. В совокупности это упрощает ситуацию и сводит режим переноса к баллистическому, когда его интенсивность определяется только скоростью генерации дислокаций (подобно току в вакуумном диоде, который лимитируется только скоростью эмиссии электронов на катоде). При этом дислокационные источники на поверхности быстро истощаются, и для продолжения деформации требуется увеличивать приложенное напряжение. Следовательно возникает несколько парадоксальная ситуация, когда деформационное упрочнение обуславливается не ростом плотности дислокаций, как в макрообразцах, а очисткой образца от них. В англоязычной литературе такой режим получил образное название „дислокационный голод“ (dislocation starvation) [89,103,104,307]. Подобный режим наблюдался во многих ГЦК и ОЦК материалах при $D < 1\ \mu\text{m}$ [308–310]. В результате на столбиках из отожженного монокристаллического Mo диаметром $\sim 100\ \text{nm}$ с полусферической вершиной, вырезанных из массива с помощью FIB и продеформированных в таком режиме *in situ* в колонне ТЕМ, достигался предел текучести, близкий или равный теоретическому пределу прочности τ_{th} [309]. Аналогичные результаты получены в ряде других подобных работ по *in situ* деформированию микрообразцов в колонне ЕМ, например, на монокристаллическом кремнии [130]. В микрообразцах нанокристаллических материалов при $D > 1\text{--}2\ \mu\text{m}$ помимо одиночного скольжения дислокаций начинают активироваться и другие традиционные механизмы пластического течения — граничная диффузия, проскальзывание и поворот зерен, двойникование и др. [311]. В [141,312] обсуждаются соотношения внешних и внутренних причин SE в кристаллических материалах с различной исходной плотностью дислокаций и условия преобладания первых или вторых в зависимости от исходной плотности дислокаций и диаметра микрообразцов. Выявлена линейная связь между средним расстоянием между стопорами в плоскости скольжения и внешними размерами образца, при которых происходит переход от доминирования внутренних SE к преобладанию внешних SE [141]. В обзоре [313] анализируют и сравнивают особенности SE и атомные механизмы деформации в нано- и субмикрош-

кале ряда кристаллических материалов с ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-решетками и различной исходной плотностью дислокаций. Определены условия и области параметров, в которых доминируют те или иные дислокационные механизмы течения, обусловленные зарождением дислокаций на поверхности и в объеме микрообразцов.

9. Заключение

За 30 лет интенсивного развития классическое наноиdentификация в пяти основных модах превратилось в „золотой стандарт“ для решения физико-механических задач наноматериаловедения и физики твердого тела. В течение последних 10–15 лет арсенал подходов и средств наномеханических испытаний сильно расширился. Исходя из материалов, описанных в обзоре, всю эту совокупность подходов и результатов сейчас правильнее было бы квалифицировать как „наномеханический тестинг зондовыми методами“, а не наноиdentификация. Но в силу устоявшейся традиции и использования приборов, имеющих в торговой марке название „наноиндентометр“, эти термины используют даже тогда, когда речь идет не об иdentификации как таковой, а об исследовании микро-/нано- механических свойств материалов вообще. В этой связи в англоязычной литературе постепенно закрепляется новый более универсальный термин Small-scale mechanical testing (SSMT) [25], охватывающий все многообразие условий и методов исследования микро- и нано- масштабных физико-механических свойств и испытаний твердых тел и устройств класса МЭМС/НЭМС. Они позволяют не только характеризовать физико-механические свойства материалов и наноструктурированных изделий в наномасштабе, но и осуществлять тонкие комплексные исследования с пространственным и временным разрешением, адекватным или близким по отношению к единичным элементарным актам пластичности и разрушения вплоть до уровня единичных макромолекул и молекулярных комплексов. Это, в свою очередь, помогло углубить фундаментальные представления о природе прочности и создать фундамент для многих новых инженерных и биомедицинских приложений. Нет сомнений, что потенциал описанных подходов далеко не исчерпан и SSMT продолжит развиваться в различных направлениях, приобретая новые функции, которые позволяют значительно расширить объем получаемой информации о свойствах и поведении различных материалов — от мягких биологических до сверхтвердых в нано- и микрообъемах. В этой связи в ближайшие годы можно ожидать множество интересных результатов и практических приложений, особенно, в области тонкопленочных технологий, нанокompозитов и безлекарственной неинвазивной терапии массовых болезней (в частности, онкологических и нейродегенеративных), основанной на дистанционной селективной нано-магнито-механической активации целевых молекулярных комплексов в паталогических клетках и тканях.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-12-50235.

Funding

The reported study was funded by RFBR, project number 19-12-50235.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Grodzinski. *Plastics* **18**, 312 (1953).
- [2] А.П. Терновский, В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров, М.М. Хрущев, В.Н. Скворцов. *Зав. лаборатория* **39**, 1242 (1973).
- [3] С.И. Булычев, В.П. Алехин. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. *Машиностроение*, М. (1990). 224 с.
- [4] Ю.И. Головин. *Наноиндентирование и его возможности*. *Машиностроение*, М. (2009). 312 с.
- [5] A.C. Fischer-Cripps. *Nanoindentation*. Springer, N. Y. (2011). 282 p.
- [6] *Springer Handbook of nanotechnology* / Ed. B. Bhushan. 4th ed. Springer. Berlin–Heidelberg–N. Y. (2017). 1698 p.
- [7] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 6, 1564 (1992).
- [8] G.M. Pharr. *Mater. Sci. Eng. A* **253**, 151 (1998).
- [9] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **19**, 3 (2004).
- [10] ISO group TC 164/SC 3/WG1 and ASTM E28.06.11. ISO/DIS 14577-1, 2, 3.
- [11] ГОСТ Р 8.748-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. *Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний*.
- [12] *Nanotribology and Nanomechanics. An Introduction* / Ed. B. Bhushan. 2nd ed. Springer. Berlin–Heidelberg–N. Y. (2008). 1516 p.
- [13] *Handbook of Nanoindentation with Biological Applications* / Ed. M.L. Oyen. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2011). 359 p.
- [14] *Nanoindentation in Materials Science* / Ed. J. Nemecek. InTech, London (2012). 318 p.
- [15] *Nanomechanical Analysis of High Performance Materials* / Ed. A. Tiwari. Springer Science+Business Media. Dordrecht–Heidelberg–N. Y.–London (2014). 348 p.
- [16] *Materials Characterization: Modern Methods and Applications* / Ed. N.M. Ranganathan. CRC Press, Boca Raton, Florida (2015). 334 p.
- [17] *Applied nanoindentation in advanced materials* / Eds A. Tiwari, S. Natarajan. John Wiley & Sons, N. Y. (2017). 689 p.
- [18] H. Wang, L. Zhu, B. Hu. *Residual stresses and nano-indentation testing of films and coatings*, Springer Nature. Singapore Pte. Ltd. and Science Press, Beijing (2018). 207 p.
- [19] *Handbook of Mechanics of Materials*. Eds. C.-H. Hsueh, S. Schmauder, C.-S. Chen, K.K. Chawla. Springer Nature, Singapore Pte. Ltd. (2019). 2431 p.
- [20] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *MRS Bull.* **35**, 897 (2010).
- [21] P.-E. Mazeran, M. Beyaoui, M. Biggerelle, M. Guigon. *Int. J. Mater. Res.* **103**, 6, 715 (2012).
- [22] G. Guillonneau, G. Kermouche, S. Bec, J.-L. Loubet. *J. Mater. Res.* **27**, 19 (2012).
- [23] G. Dehm, B.N. Jaya, R. Raghavan, C. Kirchlechner. *Acta Mater.* **142**, 248 (2018).
- [24] H. Lee, W.Y. Huen, V. Vimonsatit, P. Mendis. *Sci. Rep.* **9**, 13189 (2019).
- [25] A. Barnoush, P. Hosemann, J. Molina-Aldareguia, J.M. Wheeler. *Mater. Today* **14**, 471 (2019).
- [26] X. Xiao, L. Yu. *Nucl. Mater. Energy* **22**, 100721 (2020).
- [27] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, Н.В. Коренкова, Р.И. Рябко. *Конденс. среды и межфазн. границы* **3**, 2, 122 (2001).
- [28] Ю.И. Головин. *ФТТ* **50**, 2113 (2008).
- [29] Ю.И. Головин. *Зав. лаборатория* **75**, 1, 45 (2009).
- [30] X. Li, B. Bhushan. *Mater. Characterization* **48**, 11 (2002).
- [31] K.P. Menard. *Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction*. 2nd ed. CRC Press Boca Raton, London, N. Y. (2008). 205 p.
- [32] M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhauser, H.-R. Sinning. *Internal Friction in Metallic Materials. A Handbook*. Springer. Berlin, Heidelberg, N. Y. (2007). 521 p.
- [33] A. Leitner, V. Maier-Kiener, D. Kiener. *Mater. Res. Lett.* **5**, 7, 486 (2017).
- [34] Ю.И. Головин, В.В. Коренков, С.С. Разливалова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **82**, 9, 1296 (2018).
- [35] Ю.И. Головин, В.В. Коренков, С.С. Разливалова. *ФТТ* **59**, 6, 1106 (2017).
- [36] В.И. Куц, С.Н. Дуб, П.М. Литвин. *Сверхтвердые материалы* **4**, 40 (2007).
- [37] A.J. Bushby, D.J. Dunstan. *J. Mater. Res.* **19**, 1, 137 (2004).
- [38] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, В.И. Иволгин, Коренков. *ЖТФ* **70**, 5, 82 (2000).
- [39] Y.I. Golovin, A.I. Tyurin, B.Y. Farber. *J. Mater. Sci.* **37**, 3, 895 (2002).
- [40] Y.I. Golovin, A.I. Tyurin, B.Y. Farber. *Phil. Mag. A* **82**, 10, 1857 (2002).
- [41] J.C. Múnera, D. Goswami, R.V. Martinez, E.A. Ossa. *Mechan. Mater.* **148**, 103443 (2020).
- [42] Ю.И. Головин. *Основы нанотехнологий. Машиностроение*, М. (2012). 656 с.
- [43] S. Pathak, S.R. Kalidindi. *Mater. Sci. Eng. R* **91**, 1 (2015).
- [44] A.I. Vakis, V.A. Yastrebov, J. Scheibert, L. Nicola, D. Dini, C. Minfray, A. Almqvist, M. Paggi, S. Lee, G. Limbert, J.F. Molinari, G. Anciaux, S.E. Restrepo, A. Papangelo, A. Cammarata, P. Nicolini, R. Aghababaei, C. Putignano, S. Stupkiewicz, J. Lengiewicz, G. Costagliola, F. Bosia, R. Guarino, N.M. Pugno, G. Carbone, M.H. Müser, M. Ciavarella. *Tribology Int.* **125**, 169 (2018).
- [45] S.Z. Chavoshi, S. Xu. *Prog. Mater. Sci.* **100**, 1 (2019).
- [46] S.B. Vishnubhotla, R. Chen, S.R. Khanal, X. Hu, A. Martini, T.D.B. Jacobs. *Tribology Lett.* **67**, 3, 97 (2019).
- [47] P. Van-Trung, F. Te-Hua. *Comput. Mater. Sci.* **174**, 109465 (2020).
- [48] P.A. Santos-Flórez, C.J. Ruestes, M. de Koning. *J. Phys. Chem. C* **124**, 17, 9329 (2020).

- [49] Ю.И. Головин, Ю.Л. Иунин, А.И. Тюрин. Докл. АН **392**, 3, 336 (2003).
- [50] Ю.И. Головин, С.Н. Дуб, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. ФТТ **47**, 6, 961 (2005).
- [51] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, В.В. Хлебников. Деформация и разрушение материалов **9**, 32 (2005).
- [52] A. Zubelewicz. Crystals **10**, 212 (2020).
- [53] P. Feldner, B. Merle, M. Göken. J. Mater. Res. **32**, 8, 1466 (2017).
- [54] B. Merle, W.H. Higgins, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **34**, 20, 3495 (2019).
- [55] G. Testa, N. Bonora, A. Ruggiero, G. Iannitti. Metals **10**, 120 (2020).
- [56] K.T. Ramesh. In: Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics / Ed. W. Sharpe. Springer, N.Y. (2008). P. 874–902.
- [57] Q. Li. In: Handbook of Mechanics of Materials/ Eds C.-H. Hsueh et al. Springer Nature. Singapore Pte. Ltd. (2019). Ch. 27. P. 845.
- [58] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. Кристаллография **40**, 5, 884 (1995).
- [59] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. ФТТ **38**, 3, 1812 (1996).
- [60] Y.I. Golovin, V.I. Ivolgin, V.V. Korenkov, A.I. Tyurin, B.Y. Farber. Mater. Sci. Forum **386**, 141 (2002).
- [61] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, В.В. Хлебников. ЖТФ **75**, 4, 91 (2005).
- [62] J.M. Wheeler, J. Dean, T.W. Clyne. Extreme Mechn. Lett. **26**, 35 (2018).
- [63] M. Rueda-Ruiza, B.D. Beake, J.M. Molina-Aldareguia. Mater. Des. **192**, 108715 (2020).
- [64] C. Zehnder, J.-N. Peltzer, J.S.K.-L. Gibson, S. Korte-Kerzel. Mater. Des. **151**, 5, 17 (2018).
- [65] P.S. Phani, W. C. Oliver. Materials **10**, 663 (2017).
- [66] A.S. Khan, S. Huang. Int. J. Plast. **8**, 397 (1992).
- [67] Y. Liu, J. Hay, H. Wang, X. Zhang. Scripta Mater. **77**, 5 (2014).
- [68] B.D. Beake, L. Isern, A.J. Harris, J.L. Endrino. Mater. Manufactur. Proc. **35**, 836 (2020).
- [69] Y.X. Wang, S. Zhang. Surf. Coating Technol. **258**, 1 (2014).
- [70] K.-D. Bouzakis, P. Charalampous, G. Skordaris, F. Dimofte, N.M. Ene, R. Ehinger, S. Gardner, B.S. Modrzejewski, J.R. Fetty. Surf. Coating Technol. **275**, 207 (2015).
- [71] B.D. Beake, T.W. Liskiewicz, A. Birda, X. Shib. Tribology Int. **149**, 105732 (2020).
- [72] B. Merle, W.H. Higgins, G. M. Pharr. J. Mater. Res. **35**, 4, 343 (2020).
- [73] S. Breumier, S. Sao-Joao, A. Villani, M. Lévesque, G. Kermouche. Mater. Des. **193**, 108789 (2020).
- [74] G. Guillonau, M. Mieszala, J. Wehrs, J. Schwiedrzik, S. Grop, D. Frey, L. Philippe, J.-M. Breguet, J. Michler, J.M. Wheeler. Mater. Des. **148**, 39 (2018).
- [75] R. Gümruk, R.A.W. Mines, S. Karadeniz. J. Mater. Eng. Performance **27**, 1016 (2018).
- [76] E.N. Borodin, A.A. Gruzdkov, A.E. Mayer, N.S. Selyutina. J. Phys.: Conf. Ser. **991**, 012012 (2018).
- [77] D. Kiener, R. Fritz, M. Alfreider, A. Leitner, R. Pippan, V. Maier-Kiener. Acta Mater. **166**, 687 (2019).
- [78] H. Wang, P. Gao, R. Turner, H. Chen, L. Qi, B. Yang. Mater. Today Commun. **24**, 101040 (2020).
- [79] K. Durst, V. Maier. Current Opinion Solid State Mater. Sci. **19**, 340 (2015).
- [80] V. Maier-Kiener, K. Durst. JOM **69**, 11, 2246 (2017).
- [81] D.-H. Lee, I.-C. Choi, G. Yang, Z. Lu, M. Kawasaki, U. Ramamurty, R. Schwaiger, J. Jang. Scripta Mater. **156**, 129 (2018).
- [82] J. Kappacher, A. Leitner, D. Kiener, H. Clemens, V. Maier-Kiener. Mater. Des. **189**, 108499 (2020).
- [83] C. Herring, J.K. Galt. Phys. Rev. **85**, 1060 (1952).
- [84] S.S. Brenner. Science **128**, 569 (1958).
- [85] F.R.N. Nabarro, P.I. Jackson. In: Growth and Perfection of Crystals. John Wiley, N.Y. (1959). P. 11.
- [86] Э.М. Надгорный, Ю.А. Осипьян, М.Д. Перкас, В.М. Розенберг. УФН **67**, 625 (1959).
- [87] Г.В. Бережкова. Нитевидные кристаллы. Наука, М. (1969). 158 с.
- [88] S.S. Brenner. J. Appl. Phys. **27**, 1484 (1956).
- [89] M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, J.N. Florando, W.D. Nix. Science **305**, 986 (2004).
- [90] D.M. Dimiduk, M.D. Uchic, T.A. Parthasarathy. Acta Mater. **53**, 4065 (2005).
- [91] M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, R. Wheeler, P.A. Shade, H.L. Fraser. Scripta Mater. **54**, 759 (2006).
- [92] Focused ion beam systems: Basics and applications / Ed. N. Yao. Cambridge University Press (2007). 395 p.
- [93] Y. Zhu, C. Ke, H.D. Espinosa. Exp. Mechn. **47**, 7 (2007).
- [94] S. Reyntjens, L.A. Giannuzzi. Characterization methods using FIB/SEM DualBeam instrumentation. Ch. 5. In: Focused Ion Beam Systems: Basics and Applications / Ed. N. Yao. Cambridge University Press (2007). 126 p.
- [95] D. Kiener, W. Grosinger, G. Dehm, R. Pippan. Acta Mater. **56**, 580 (2008).
- [96] S. Korte, W. Clegg. Scr. Mater. **60**, 9, 807 (2009).
- [97] D.M. Dimiduk, E.M. Nadgorny, C. Woodward, M.D. Uchic, P.A. Shade. Phil. Mag. **90**, 27–28, 3621 (2010).
- [98] J.-Y. Kim, J.R. Greer. Acta Mater. **57**, 5245 (2009).
- [99] D. Kiener, C. Motz, W. Grosinger, D. Weygand, R. Pippan. Scripta Mater. **63**, 500 (2010).
- [100] J. Lian, J. Wang, Y.-Y. Kim, J. Greer. J. Mech. Phys. Solids **57**, 5, 812 (2009).
- [101] B. Moser, K. Wasmer, L. Barbieri, J. Michler. J. Mater. Res. **22**, 4, 1004 (2011).
- [102] H. Fei, A. Abraham, N. Chawla, H. Jiang. J. Appl. Mech. **79**, 6, 061011 (2012).
- [103] M.D. Uchic, P.A. Shade, D.M. Dimiduk. Annu. Rev. Mater. Res. **39**, 361 (2009).
- [104] J.R. Greer, J.Th.M. De Hosson. Prog. Mater. Sci. **56**, 654 (2011).
- [105] R. Maaß, S. Van Petegem, D. Mab, J. Zimmermann, D. Grolimund, F. Roters, H. Van Swygenhoven, D. Raabe. Acta Mater. **57**, 20, 5996 (2009).
- [106] H. Van Swygenhoven, S. Van Petegem. JOM **62**, 12, 36 (2010).
- [107] A. Bhowmik, J. Lee, T.B. Britton, W. Liu, T.-S. Jun, G. Sernicola, M. Karimpour, D.S. Balint, Finn Giuliani. Acta Mater. **145**, 516 (2018).
- [108] J. Zimmermann, S. Van Petegem, H. Bei, D. Grolimund, E.P. George, H. Van Swygenhoven. Scripta Mater. **62**, 746 (2010).
- [109] S.S. Singh, N. Chawla. 3D/4D X-Ray Microtomography: Probing the Mechanical Behavior of Materials. In: Handbook of Mechanics of Materials C.-H. / Ed. Hsueh. Springer. Nature. Singapore Pte. Ltd. (2019). Ch. 61. P. 2013.
- [110] W. Wu, D. Qi, W. Hu, L. Xi, L. Sun, B. Liao, F. Berto, G. Qian, D. Xiao. Mater. Des. **192**, 108743 (2020).

- [111] K. Wasmera, T. Wermelinger, A. Bidiville, R. Spolenak, J. Michler. *J. Mater. Res.* **23**, 11, 3040 (2008).
- [112] K. Babinsky, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig. *Ultramicroscopy* **144**, 9 (2014).
- [113] M. Herbig, P. Choi, D. Raabe. *Ultramicroscopy* **153**, 32 (2015).
- [114] I. Povstugar, J. Weber, D. Naumenko, T. Huang, M. Klinkenberg, W.J. Quadackers. *Microscopy Microanal.* **25**, 1 (2019).
- [115] J. Rajagopalan. *Microelectromechanical Systems (MEMS)-Based Testing of Materials*. In: *Handbook of Mechanics of Materials / Eds C.-H. Hsueh, S. Schmauder, C.-S. Chen, K.K. Chawla*. Springer Nature, Singapore Pte. Ltd. (2019). Ch. 59. 1955 p.
- [116] I.M. Robertson, C.A. Schuh, J.S. Vetrano, N.D. Browning, D.P. Field, D.J. Jensen, M.K. Miller, I. Baker, D.C. Dunand, R. Dunin-Borkowski, B. Kabius, T. Kelly, S. Lozano-Perez, A. Misra, G.S. Rohrer, A.D. Rollett, M.L. Taheri, G.B. Thompson, M. Uchic, X.-L. Wang, G. Was. *J. Mater. Res.* **26**, 11, 1341 (2011).
- [117] D. Jang, X. Li, H. Gao, J.R. Greer. *Nature Nanotechnology* **7**, 594 (2012).
- [118] J. Kabel, P. Hosemanna, Y. Zayachuk, D.E.J. Armstrong, T. Koyanagi, Y. Katoh, C. Deck. *J. Mater. Res.* **33**, 4, 424 (2018).
- [119] Y. Xiao, H. Besharatloo, B. Gan, X. Maeder, R. Spolenak, J.M. Wheeler. *J. Alloys Comp.* **822**, 153536 (2020).
- [120] W.-Z. Han, L. Huang, S. Ogata, H. Kimizuka, Z.-C. Yang, C. Weinberger, Q.-J. Li, B.-Y. Liu, X.-X. Zhang, J. Li, E. Ma, Z.-W. Shan. *Adv. Mater.* **27**, 3385 (2015).
- [121] J.-Y. Kim, J.R. Greer. *Acta Mater.* **58**, 2355 (2010).
- [122] C.Q. Chen, Y.T. Pei, J.T.M. De Hosson. *Acta Mater.* **58**, 189 (2010).
- [123] C.A. Volkert, A. Donohue, F. Spaepen. *J. Appl. Phys.* **103**, 083539 (2008).
- [124] D. Jang, J.R. Greer. *Nature Mater.* **9**, 215 (2010).
- [125] D. Jang, D.C. Gross, J.R. Greer. *Int. J. Plasticity* **27**, 6, 858 (2011).
- [126] C.-C. Wang, J. Ding, Y.-Q. Cheng, J.-C. Wan, L. Tian, J. Sun, Z.-W. Shan, J. Li, E. Ma. *Acta Mater.* **60**, 13–14, 5370 (2012).
- [127] Y. Xiao, R. Kozak, M.J.R. Hach, W. Steurer, R. Spolenak, J.M. Wheeler, Y. Zou. *Mater. Sci. Eng. A* **790**, 139429 (2020).
- [128] O.T. Abad, J.M. Wheeler, J. Michler, A.S. Schneider, E. Arzt. *Acta Mater.* **103**, 483 (2016).
- [129] H. Yilmaz, C.J. Williams, J. Risan, B. Derby. *Materialia* **7**, 100424 (2019).
- [130] M. Chen, J. Wehrs, A.S. Sologubenko, J. Rabier, J. Michler, J.M. Wheeler. *Mater. Des.* **189**, 108506 (2020).
- [131] H. Bei, S. Shim, M.K. Miller, G.M. Pharr, E.P. George. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 111915 (2007).
- [132] D. Kiener, C. Motz, M. Rester, M. Jenko, G. Dehm. *Mater. Sci. Eng. A* **459**, 262 (2007).
- [133] S. Shim, H. Bei, M.K. Miller, G.M. Pharr, E.P. George. *Acta Mater.* **57**, 503 (2009).
- [134] E. Salvati, L.R. Brandt, C. Papadaki, H. Zhang, S.M. Mousavi, D. Wermeille, A.M. Korsunsky. *Mater. Lett.* **213**, 346 (2018).
- [135] J. Wehrs, G. Mohanty, G. Guillonneau, A.A. Taylor, X. Maeder, D. Frey, L. Philippe, S. Mischler, J.M. Wheeler, J. Michler. *JOM* **67**, 8, 1684 (2015).
- [136] M. Zamanzade, J.R. Velayarce, O.T. Abad, C. Motz, A. Barnoush. *Mater. Sci. Eng. A* **652**, 370 (2016).
- [137] J. Shin, G. Richter, D.S. Gianola. *Mater. Des.* **189**, 108460 (2020).
- [138] M.J. Pfeifenberger, M. Mangang, S. Wurster, J. Reiser, A. Hohenwarter, W. Pflöging, D. Kiener, R. Pippan. *Mater. Des.* **121**, 109 (2017).
- [139] L. Wang, J. Teng, X. Sha, J. Zou, Z. Zhang, X. Han. *Nano Lett.* **17**, 8, 4733 (2017).
- [140] S.-Y. Chang. *In-Situ Nanomechanical Testing in Electron Microscopes*. In: *Handbook of Mechanics of Materials / Ed. C.Y. Hsueh*. Springer, Singapore (2018). P. 1–47.
- [141] J.P. Wharry, K.H. Yano, P.V. Patki. *Scripta Mater.* **162**, 63 (2019).
- [142] M. Bagheripoor, R. Klassen. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **56**, 21 (2018).
- [143] B. Skrotzki, J. Olbricht, H.-J. Kühn. In: *Handbook of Mechanics of Materials / Eds C.-H. Hsueh et al.* Springer Nature, Singapore Pte. Ltd. (2019). Ch. 58. 1917 p.
- [144] B. Lucas, W. Oliver. *MRS Proc.* **356**, 645 (1994).
- [145] W. Poisl, W. Oliver, B. Fabes. *J. Mater. Res.* **10**, 2024 (1995).
- [146] T. Suzuki, T. Ohmura, S.S. Asif, J. Pethica. *J. Adhes.* **67**, 153 (1998).
- [147] B.K. Arjun, J. Pfitzing-Micklich. *Tech. Rep.* (2017). DOI: 10.13140/RG.2.2.19545.42088.
- [148] M.A. Monclús, J.M. Molina-Aldareguia. In: *Handbook of Mechanics of Materials / Eds C.-H. Hsueh et al.* Springer Nature, Singapore Pte. Ltd. (2019). Ch. 68. 2219.
- [149] I.-C. Choi, C. Brandl, R. Schwaiger. *Acta Mater.* **140**, 107 (2017).
- [150] J.M. Wheeler, D.E.J. Armstrong, W. Heinz, R. Schwaiger. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **19**, 354 (2015).
- [151] A.J. Harris, B.D. Beake, D.E.J. Armstrong, M.I. Davies. *Exp. Mech.* **57**, 1115 (2017).
- [152] T.F. Zhang, Z.X. Wan, J.C. Ding, S. Zhang, Q.M. Wang, K.H. Kim. *Appl. Surface Sci.* **435**, 963 (2018).
- [153] S.Z. Chavoshi, S. Xu. *J. Mater. Eng. Performance* **27**, 3844 (2018).
- [154] C. Minnert, W.C. Oliver, K. Durst. *Mater. Des.* **192**, 108727 (2020).
- [155] J. Roesler, H. Harders, M. Baeker. *Mechan. Behaviour Eng. Mater.* Springer (2007). 534 p.
- [156] V. Maier-Kiener, B. Schuh, E.P. George, H. Clemens, A. Hohenwarter. *J. Mater. Res.* **32**, 2658 (2017).
- [157] J.S.K.-L. Gibson, S. Schroders, C. Zehnder, S. Korte-Kerzel. *Extreme Mech. Lett.* **17**, 43 (2017).
- [158] B.D. Beake, A.J. Harris. *Vacuum* **159**, 17 (2019).
- [159] ГОСТ-25-506-85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении.
- [160] X.-K. Zhu, J.A. Joyce. *Eng. Fracture Mech.* **85**, 1 (2012).
- [161] M. Sebastiani, K.E. Johanns, E.G. Herbert, G.M. Pharr. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **19**, 6, 324 (2015).
- [162] Y. Xiao, H. Besharatloo, B. Gan, X. Maeder, R. Spolenak, J.M. Wheeler. *J. Alloys Comp.* **822**, 153536 (2020).
- [163] J. Ast, M. Ghidelli, K. Durst, M. Göken, M. Sebastiani, A.M. Korsunsky. *Mater. Des.* **173**, 107762 (2019).
- [164] R.N. Clark, R. Burrows, R. Patel, S. Moore, K.R. Hallam, P.E.J. Flewitt. *Heliyon* **6**, 03448 (2020).
- [165] J. Ast, J.J. Schwiedrzik, N. Rohbeck, X. Maeder, J. Michler. *Mater. Des.* **193**, 108765 (2020).
- [166] D. Du, Y. Wu, Y. Zhao, M. Lum, H. Huang. *Mater. Characterization* **164**, 110302 (2020).

- [167] B.D. Beake, R. Ctvrtlik, A.J. Harris, A.S. Martin, L. Vaclavek, J. Manak, V. Ranc. *Mater. Sci. Eng. A* **780**, 139159 (2020).
- [168] S. Bruns, L. Petho, C. Minnert, J. Michler, K. Durst. *Mater. Des.* **186**, 108311 (2020).
- [169] B. Lawn, R. Wilshaw. *J. Mater. Sci.* **10**, 1049 (1975).
- [170] A.G. Evans, E.A. Charles. *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 371 (1976).
- [171] J. Jang, G.M. Pharr. *Acta Mater.* **56**, 4458 (2008).
- [172] M. Ghidelli, M. Sebastiani, K.E. Johanns, G.M. Pharr. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 5731 (2017).
- [173] J.H. Lee, Y.F. Gao, K.E. Johanns, G.M. Pharr. *Acta Mater.* **60**, 5448 (2012).
- [174] M. Sebastiani, K.E. Johanns, E.G. Herbert, F. Carassiti, G.M. Pharr. *Phil. Mag.* **95**, 1928 (2015).
- [175] B.N. Jaya, C. Kirchlechner, G. Dehm. *J. Mater. Res.* **30**, 5, 686 (2015).
- [176] C.M. Lauener, L. Petho, M. Chen, Y. Xiao, J. Michler, J.M. Wheeler. *Mater. Des.* **142**, 340 (2018).
- [177] W. Kang, M.T.A. Saif. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 713 (2013).
- [178] A.-N. Wang, J.F. Nonemacher, G. Yan, M. Finsterbusch, J. Malzbender, M. Krüger. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 3201 (2018).
- [179] H.T. Liu, L.W. Yang, S. Han, H.F. Cheng, W.G. Mao. *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 883 (2017).
- [180] G. Bolelli, M.G. Righi, M.Z. Mughal, R. Moscatelli, O. Ligabue, N. Antolotti, M. Sebastiani, L. Lusvarghi, E. Bemporad. *Mater. Des.* **166**, 107615 (2019).
- [181] J.P. Best, J. Wehrs, M. Polyakov, M. Morstein, J. Michler. *Struct. Mater.* **162**, 190 (2019).
- [182] J.F. Nonemacher, Y. Arinicheva, G. Yan, M. Finsterbusch, M. Krüger, J. Malzbender. *J. Eur. Ceram. Soc.* **40**, 8, 3057 (2020).
- [183] M. Heller, J.S.K.-L. Gibson, R. Pei, S. Korte-Kerzel. *Acta Mater.* **194**, 452 (2020).
- [184] S. Zhang, X. Zhang. *Thin Solid Films* **520**, 2375 (2012).
- [185] X. Shi, H. Li, B.D. Beake, M. Bao, T.W. Liskiewicz, Z. Sun, J. Chen. *Surface Coatings Technology* **383**, 125288 (2020).
- [186] Y. Mu, X. Zhang, J.W. Hutchinson, W.J. Menga. *J. Mater. Res.* **32**, 8, 1421 (2017).
- [187] D. Di Maio, S.G. Roberts. *J. Mater. Res.* **20**, 299 (2005).
- [188] T.P. Halford, K. Takashima, Y. Higo, P. Bowen. *Eng. Mater. Struct.* **28**, 695 (2005).
- [189] K. Matoy, H. Schoenherr, T. Detzel, R. Pippan, C. Motz, G. Dehm. *Thin Solid Films* **518**, 247 (2009).
- [190] J. Ast, B. Merle, K. Durst, M. Göken. *J. Mater. Res.* **31**, 3786 (2016).
- [191] G. Žagar, V. Pejchal, M.G. Mueller, L. Michelet, A. Mortensen. *Struct. Mater.* **112**, 132 (2016).
- [192] M.G. Mueller, V. Pejchal, G. Žagar, A. Singh, M. Cantoni, A. Mortensen. *Acta Mater.* **86**, 385 (2015).
- [193] A. Sáenz-Trevizo, A.M. Hodge. *Nanotechnology* **31**, 292002 (2020).
- [194] Y. Xua, D. Dini. *Surface & Coatings Technology* **394**, 125860 (2020).
- [195] J. Buchinger, L. Löfler, J. Ast, A. Wagner, Z. Chen, J. Michler, Z.L. Zhang, P.H. Mayrhofer, D. Holec, M. Bartosik. *Mater. Des.* **194**, 108885 (2020).
- [196] M. Alfreider, D. Kozic, O. Kolednik, D. Kiener. *Mater. Des.* **148**, 177 (2018).
- [197] J. Ast, J.J. Schwiedrzik, J. Wehrs, D. Frey, M.N. Polyakov, J. Michler, X. Maeder. *Mater. Des.* **152**, 168 (2018).
- [198] R. Pippan, S. Wurster, D. Kiener. *Mater. Des.* **159**, 252 (2018).
- [199] Y. Deng, A. Barnoush. *Acta Mater.* **142**, 236 (2018).
- [200] C. Couroyer, M. Ghadiri, P. Laval, N. Brunard, F. Kolenda. *Oil Gas Sci. Technology — Rev. IFP* **55**, 1, 67 (2000).
- [201] L. Ribas, G.C. Cordeiro, R.D.T. Filho, L.M. Tavares. *Miner. Eng.* **65**, 149 (2014).
- [202] V. Pejchal, M. Fornabaio, G. Zagar, G. Riesen, R.G. Martin, J. Medrický, T. Chraska, A. Mortensen. *Acta Mater.* **145**, 278 (2018).
- [203] G. Žagar, V. Pejchal, M. Kissling, A. Mortensen. *Eur. J. Mechan. Solids* **72**, 148 (2018).
- [204] J. Huang, S. Xu, H. Yi, S. Hu. *Powder Technol.* **268**, 86 (2014).
- [205] P. Zhang, S.X. Li, Z.F. Zhang. *Mater. Sci. Eng. A* **529**, 62 (2011).
- [206] A.K. Saxena, S. Brinckmann, B. Völker, G. Dehm, C. Kirchlechner. *Mater. Des.* **191**, 108582 (2020).
- [207] W. Zhang, Y. Gao, T.-G. Nieh. In: *Handbook of Mechanics of Materials / Ed. C.-H. Hsueh et al.* Springer Nature Singapore Pte. Ltd. (2019). P. 1239.
- [208] *Composite Materials. A vision for the future.* Eds L. Nicolais, M. Meo, E. Milella. Springer-Verlag, London (2011). 218 p.
- [209] *Composite materials processing, applications, characterizations / Ed. K.K. Kar.* Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2017). 686 p.
- [210] M.G.R. Sause. *In situ monitoring of fiber-reinforced composites theory, basic concepts, methods, and applications.* Switzerland. Springer Int. Publishing (2016). 633 p.
- [211] P.K. Mallick. *Fibre reinforced composites: materials, manufacturing, and design.* 3rd ed. Taylor & Francis Group, CRC Press. Boca Raton (2008). 616 p.
- [212] K.K. Chawla. *Composite materials science and engineering.* 3rd ed., Springer. N.Y. (2012). 510 p.
- [213] A.J. Clancy, D.B. Anthony, F. DeLuca. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 14, 15955 (2020).
- [214] M. Ashby. *Materials Selection in Mechanical Design.* 2ed. Oxford OX2 8DP (1999). 646 p.
- [215] A. Güemes, A. Fernandez-Lopez, A.R. Pozo, J. Sierra-Pérez. *J. Compos. Sci.* **4**, 13 (2020).
- [216] P. Nikaeen, D. Depan, A. Khattab. *Nanomaterials* **9**, 1357 (2019).
- [217] C. Xiao, Y. Tan, X. Wang, L. Gao, L. Wang, Z. Qi. *Chem. Phys. Lett.* **703**, 8 (2018).
- [218] A.M. Díez-Pascual, M.A. Gómez-Fatou, F. Ania, A. Flores. *Prog. Mater. Sci.* **67**, 1 (2015).
- [219] Y. Gaillard, F. Amiot. *Composites A* **132**, 105807 (2020).
- [220] M. Hardiman, T.J. Vaughan, C.T. Mc Carthy. *Compos. Struct.* **180**, 782 (2017).
- [221] H. Wang, H. Zhang, K. Goto, I. Watanabe, H. Kitazawa, M. Kawai, H. Mamiya, D. Fujita. *Sci. Technology Adv. Mater.* **21**, 1, 267 (2020).
- [222] J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, A. Pegoretti. *Prog. Mater. Sci.* **73**, 1 (2015).
- [223] M. Hardiman, T.J. Vaughan, C.T. Mc Carthy. *Composites A* **68**, 296 (2015).
- [224] А.И. Гуляев. *Тр. ВИАМ* **75**, 3, 68 (2019).
- [225] S.C. Gallo, X. Li, Z. Zhang, C. Charitidis, H. Dong. *Composites A* **112**, 178 (2018).
- [226] G.P. Tandon, N.J. Pagano. *Composites Sci. Technology* **58**, 1709 (1998).

- [227] W.M. Mueller, J. Moosburger-Will, M.G.R. Sause, S. Horn. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 2, 441 (2013).
- [228] S. Sockalingam, G. Nilakantan. *Int. J. Aeronautical Space Sci.* **13**, 3, 282 (2012).
- [229] C.M. Medina, J.M. Molina-Aldareguía, C. González, P. Flores, J. Llorca. *J. Composites Mater.* **50**, 12, 1651 (2016).
- [230] Q. Li, Y. Li, Z. Zhang, L. Zhou. *Composites A* **135**, 105911 (2020).
- [231] G. Riesgo, L. Elbaile, R. Moriche, J. Carrizo, R.D. Crespo, M.A. García, R. Sepúlveda, J.A. García, Y. Torres. *Polymer Testing* **79**, 106020 (2019).
- [232] A.D.M. Charles, A. N. Rider, S.A. Brown, C.H. Wang. *Prog. Mater. Sci.* **115**, 100705 (2021).
- [233] T. Matsuda, T. Sano, M. Munekane, M. Ohata, A. Hirose. *Scripta Mater.* **186**, 196 (2020).
- [234] S. Du, S. Wang, W. Xu. *Materials* **13**, 2072 (2020).
- [235] B. Kalyan, C.S.N. Murthy, R.P. Choudhary. *Int. J. Res. Eng. Appl. Sci.* **5**, 8, 33 (2015).
- [236] С.Д. Викторов, Ю.И. Головин, А.Н. Кочанов, А.И. Тюрин, И.А. Шуварин, Т.С. Пирожкова. *Физ.-тех. проблемы разработки полезных ископаемых* **4**, 46 (2014).
- [237] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, И.А. Пушнин, Н.Ю. Сучкова. *ФТТ* **46**, 10, 1790 (2004).
- [238] A. Xu, D.E.J. Armstrong, C. Beck, M.P. Moody, G.D.W. Smith, P.A.J. Bagot, S.G. Roberts. *Acta Mater.* **124**, 71 (2017).
- [239] C.D. Hardie, S.G. Roberts, A.J. Bushby. *J. Nucl. Mater.* **462**, 391 (2015).
- [240] H.L. Yang, S. Kano, J.J. Shen, J. Mc Grady, Y.F. Li, D.Y. Chen, K. Murakami, H. Abe. *J. Nucl. Mater.* **531**, 152016 (2020).
- [241] A. Sienz-Trevizo, A.M. Hodge. *Nanotechnology* **31**, 292002 (2020).
- [242] I.E. Azhari, J. García, M. Zamanzade, F. Soldera, C. Pauly, C. Motz, L. Llanes, F. Mücklich. *Mater. Des.* **186**, 108283 (2020).
- [243] J.P. Best, J. Wehrs, M. Polyakov, M. Morstein, J. Michler. *Scripta Mater.* **162**, 190 (2019).
- [244] E.G. Herbert, P.S. Phani, K.E. Johanns. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **19**, 6, 334 (2015).
- [245] M.L. Oyen. *Exp. Techniques* **37**, 73 (2013).
- [246] L. Cacopardo, G. Mattei, A. Ahluwalia. *Materialia* **9**, 100552 (2020).
- [247] F. Sumbul, F. Rico. In: *Atomic Force Microscopy. Methods in Molecular Biology* / Eds N. Santos, F. Carvalho. Humana Press, N. Y. (2019). 163 p.
- [248] S.S. Mandal. *ACS Omega* **5**, 20, 11271 (2020).
- [249] Y. Deng, T. Wu, M. Wang, S. Shi, G. Yuan, X. Li, H. Chong, B. Wu, P. Zheng. *Nature Commun.* **10**, 2775 (2019).
- [250] B. Yang, Z. Liu, H. Liu, M.A. Nash. *Frontiers Mol. Biosci.* **7**, 85 (2020).
- [251] C. Valotteau, F. Sumbul, F. Rico. *Biophys. Rev.* **11**, 689 (2019).
- [252] G.R. Heath, S. Scheuring. *Current Opinion Struct. Biol.* **57**, 93 (2019).
- [253] *Single molecule dynamics in life science* / Eds T. Yanagida, Y. Ishii. Weinheim. WILEY VCH (2009). 328 p.
- [254] *Single-molecule studies of proteins* / Ed. A.F. Oberhauser. Heidelberg. Springer, N. Y. (2013). 274 p.
- [255] J.D. Humphrey, E.R. Dufresne, M.A. Schwartz. *Nature Rev. Mol. Cell Biology* **15**, 12, 802 (2014).
- [256] N.L. Klyachko, M. Sokolsky-Papkov, N. Pothayee, M.V. Efremova, D.A. Gulin, A.A. Kuznetsov, A.G. Majouga, J.S. Riffle, Y.I. Golovin, A.V. Kabanov. *Angewandte Chem. Int. Ed.* **124**, 48, 12182 (2012).
- [257] M.V. Efremova, M.M. Veselov, A.V. Barulin, I.M. Le-Deygen, I.V. Uporov, E.V. Kudryashova, A.G. Majouga, Y.I. Golovin, A.V. Kabanov, N.L. Klyachko, S.L. Gribanovsky, M. Sokolsky-Papkov. *ACS Nano* **12**, 4, 3190 (2018).
- [258] A. Stylianou, S.-V. Kontomaris, C. Grant, E. Alexandratou. *Scanning* **2019**, 1 (2019).
- [259] T.M. Kiio, S. Park. *Int. J. Med. Sci.* **17**, 844 (2020).
- [260] A. Ashkin. *Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers*. World Scientific Publishing Co. (2006). 940 p.
- [261] M. Tanase, N. Biais, M. Sheetz. *Meth. Cell Biol.* **83**, 473 (2007).
- [262] K.C. Neuman, A. Nagy. *Nature Meth.* **5**, 6, 491 (2008).
- [263] A. Noy. *Handbook of molecular force spectroscopy*. Springer, N. Y. (2008). 292 p.
- [264] F. Sumbul, A. Marchesi, H. Takahashi, S. Scheuring, F. Rico. *Meth. Mol. Biol.* **1814**, 243 (2018).
- [265] F. Sumbul, F. Rico. *Meth. Mol. Biol.* **1886**, 163 (2019).
- [266] Ю.И. Головин, А.О. Жигачев, Д.Ю. Головин, С.Л. Грибановский, А.В. Кабанов, Н.Л. Клячко. *Изв. РАН. Сер. физ.* **84**, 7, 988 (2020).
- [267] Ю.И. Головин, Н.Л. Клячко, Д.Ю. Головин, М.В. Ефремова, А.А. Самодуров, М. Сокольски-Папков, А.В. Кабанов. *Письма в ЖТФ* **39**, 5, 24 (2013).
- [268] Ю.И. Головин, С.Л. Грибановский, Д.Ю. Головин, Н.Л. Клячко, А.В. Кабанов. *ФТТ* **56**, 7, 1292 (2014).
- [269] A.M. Master, P.N. Williams, N. Pothayee, N. Pothayee, R. Zhang, H.M. Vishwasrao, Y.I. Golovin, J.S. Riffle, M. Sokolsky, A.V. Kabanov. *Sci. Rep.* **6**, 33560 (2016).
- [270] I.M. Le-Deygen, K.Yu. Vlasova, E.O. Kutsenok, A.D. Usvaliev, M.V. Efremova, A.O. Zhigachev, P.G. Rudakovskaya, D.Yu. Golovin, S.L. Gribanovsky, E.V. Kudryashova, A.G. Majouga, Y.I. Golovin, A.V. Kabanov, N.L. Klyachko. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biol. Med.* **21**, 102065 (2019).
- [271] T. Mammoto, D.E. Ingber. *Development* **137**, 1407 (2010).
- [272] J. Nagatomi, E.E. Ebong. *Mechanobiology Handbook*. 2nd ed. CRC Press. (2018). 682 p.
- [273] Y.I. Golovin, S.L. Gribanovsky, D.Y. Golovin, N.L. Klyachko, A.G. Majouga, A.M. Master, M. Sokolsky, A.V. Kabanov. *J. Controlled Release* **219**, 43 (2015).
- [274] Y.I. Golovin, N.L. Klyachko, A.G. Majouga, M. Sokolsky, A.V. Kabanov. *J. Nanoparticle Res.* **19**, 63 (2017).
- [275] Ю.И. Головин, Н.Л. Клячко, А.Г. Мажуга, С.Л. Грибановский, Д.Ю. Головин, А.О. Жигачев, А.В. Шуклинов, М.В. Ефремова, М.М. Веселов, К.Ю. Власова, А.Д. Усвалев, И.М. Ле-Дейген, А.В. Кабанов. *Рос. нанотехнологии* **13**, 5–6, 3 (2018).
- [276] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. *УФН* **179**, 4, 337 (2009).
- [277] Г.А. Малыгин. *УФН* **181**, 11, 1129 (2011).
- [278] G.Z. Voyiadjis, M. Yaghoobi. *Size effects in plasticity: From macro to nano*. Academic Press (2020). 408 p.
- [279] W. Weibull. *A statistical theory of the strength of materials*. *Proc. Royal Swedish Inst. Eng. Res. Rep.* **151** (1939). 121 p.
- [280] В. Вейбулл. *Усталостные испытания и анализ их результатов*. Машиностроение, М. (1964). 276 с.
- [281] A.A. Griffith. *Philos. Trans.* **221A**, 179 (1921).
- [282] E. Arzt. *Acta Mater.* **46**, 5611 (1998).

- [283] Y. Xiao, Y. Zou, A.S. Sologubenko, R. Spolenak, J.M. Wheeler. *Mater. Des.* **193**, 108786 (2020).
- [284] R. W. Armstrong. *Mater. Transact.* **55**, 1, 2 (2014).
- [285] Z.C. Cordero, B.E. Knight, C.A. Schuh. *Int. Mater. Rev.* **61**, 495 (2016).
- [286] Y. Li, A.J. Bushby, D.J. Dunstan. *Proc. Royal Soc. A* **472**, 20150890 (2016).
- [287] C.-H. Yu, K.-P. Lin, C.-S. Chen. In: *Handbook of mechanics of materials*. Springer Nature Singapore Pte. Ltd. (2019). Ch. 24. P. 759.
- [288] S.N. Naik, S.M. Walley. *J. Mater. Sci.* **55**, 2661 (2020).
- [289] K.S.R. Chandran. *J. Mater. Res.* **34**, 13, 1 (2019).
- [290] R.W. Armstrong. *Phil. Mag.* **96**, 29, 3097 (2016).
- [291] Ю.И. Головин, М.Г. Исаенкова, О.А. Крымская, В.М. Васюков, Р.А. Столяров, А.В. Шуклинов, Л.Е. Поляков. *Письма в ЖТФ* **36**, 8, 48 (2010).
- [292] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, Э.Г. Асланян, Т.С. Пирожкова, В.М. Васюков. *ФТТ* **59**, 9, 1778 (2017).
- [293] *Thermally activated mechanisms in crystal plasticity* / Eds D. Caillard, J.-L. Martin. Elsevier Science (2003). 452 p.
- [294] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *Письма в ЖЭТФ* **60**, 722 (1994).
- [295] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. *Письма в ЖТФ* **23**, 15 (1997).
- [296] J.K. Masson, A.C. Lund, C.A. Schuh. *Phys. Rev. B* **73**, 054102 (2006).
- [297] C.E. Packard, C.A. Schuh. *Acta Mater.* **55**, 5348 (2007).
- [298] В.Л. Инденбом. *Письма в ЖЭТФ* **12**, 526 (1970).
- [299] В.Л. Инденбом, А.Н. Орлов. *ФММ* **43**, 3, 469 (1977).
- [300] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *ФТТ* **42**, 10, 1818 (2000).
- [301] J. Li, K.J. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip, S. Suresh. *Nature* **418**, 307 (2002).
- [302] K.J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip, S. Suresh. *Phys. Rev. B* **67**, 104105 (2003).
- [303] C.A. Schuh, A.C. Lund. *J. Mater. Res.* **19**, 27, 2152 (2004).
- [304] C.A. Schuh, J.K. Mason, A.C. Lund. *Nature Mater.* **4**, 617 (2005).
- [305] J.K. Mason, A.C. Lund, C.A. Schuh. *Phys. Rev. B* **73**, 054102 (2006).
- [306] C.E. Packard, C.A. Schuh. *Acta Mater.* **55**, 16, 5348 (2007).
- [307] J.R. Greer, W.C. Oliver, W.D. Nix. *Acta Mater.* **53**, 1821 (2005).
- [308] A. Jerrusalem, A. Fernandez, A. Kunz, J.R. Greer. *Scripta Mater.* **66**, 93 (2012).
- [309] M.B. Lowry, D. Kiener, M.M. Le Blanc, C. Chisholm, J.N. Florando, J.W. Morris Jr., A.M. Minor. *Acta Mater.* **58**, 5160 (2010).
- [310] C. Chisholm, H. Bei, M.B. Lowry, J. Oh, S.A.S. Asif, O.L. Warren, Z.W. Shan, E.P. George, A.M. Minor. *Acta Mater.* **60**, 2258 (2012).
- [311] Q. Yu, M. Legros, A.M. Minor. *MRS Bulletin* **40**, 62 (2015).
- [312] R. Fritz, V. Maier-Kiener, D. Lutz, D. Kiener. *Mater. Sci. Eng. A* **674**, 626 (2016).
- [313] M. Bagheripoor, R. Klassen. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **56**, 21 (2018).

Редактор Ю.Э. Кутаев