

Министерство образования и науки РФ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Национальный исследовательский университет

Роберт У. Кан

СТАНОВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

*Авторизованный перевод с английского
Т.К. Лабутиной*

*Под редакцией профессора, доктора физико-математических наук
В.Н. Чувильдеева*

Нижегород
Издательство Нижегородского государственного университета
2011

ББК Т1:Ч21+Ж3
УДК 93/99:001+620.22
К 19

К 19 **Кан Р.У. Становление материаловедения** / Авториз. пер. с англ. Т.К. Лабутиной; под ред. проф., доктор физ.-мат. наук В.Н. Чувильдеева. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2011. – 623 с.

ISBN 0-08-042679-4 (англ.)
ISBN 978-5-91326-147-2

Книга профессора Кембриджского университета Роберта У. Кана (1924–2007) «Становление материаловедения» рассказывает о возникновении физического материаловедения, главным образом в США и странах Европы, о его формировании и развитии, о методах и основных исследовательских направлениях. Книга написана увлекательным языком, содержит биографии ряда исследователей и сведения об обстоятельствах появления ряда замечательных научных достижений и открытий.

Для студентов, аспирантов и преподавателей, специализирующихся в области физики твердого тела, химии твердого тела, физического материаловедения, нанотехнологий и смежных дисциплин.

Печатается по решению Ученого совета ННГУ

ISBN 0-08-042679-4 (англ.)
ISBN 978-5-91326-147-2

ББК Т1:Ч21+Ж3

© Elsevier Science Ltd., 2001
© Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, 2011
© Т.К. Лабутина, авторизованный перевод, 2011
© В.Н. Чувильдеев, 2011

PERGAMON MATERIALS SERIES

The Coming of Materials Science

by

Robert W. Cahn, FRS

Department of Materials Science and Metallurgy,
University of Cambridge,
Cambridge, UK

2001

PERGAMON

An Imprint of Elsevier Science

Amsterdam – London – New York – Oxford – Paris – Shannon – Tokyo

*Посвящается памяти профессора Бирмингемского университета **Дэниела Хэнсона** (1892–1953), который сыграл важную роль в становлении современного преподавания металлургии и тем самым способствовал формированию материаловедения.*



Оглавление

Предисловие редактора к русскому изданию	14
Предисловие автора.....	16
Благодарности.....	18
Глава 1	
ВВЕДЕНИЕ	20
1.1. Генезис идеи.....	20
1.1.1. Материаловедение в университетах	20
1.1.2. Материаловедение в промышленности	25
1.1.3. Лаборатории исследования материалов	29
1.1.4. Истоки материаловедения, определения и терминология	32
Глава 2	
НАУКИ, ПРЕДШЕСТВОВАВШИЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ	36
2.1. Проведение параллелей.....	36
2.1.1. Возникновение физической химии	39
2.1.2. Истоки технической химии	49
2.1.3. Наука о полимерах.....	52
2.1.4. Коллоиды.....	60
2.1.5. Физика и химия твердого тела	64
2.1.6. Механика сплошных сред и атомистическая механика твердых тел	66
2.2. Естественная история дисциплин	71
Глава 3	
ИСТОКИ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ	72
3.1. Опоры треножника	72
3.1.1. Атомы и кристаллы	72
3.1.1.1. Дифракция рентгеновских лучей	82
3.1.2. Фазовое равновесие и метастабильность	89
3.1.2.1. Метастабильность	99
3.1.2.2. Нестехиометрия	100
3.1.3. Микроструктура.....	101
3.1.3.1. Увидеть значит поверить	109

3.2. Некоторые другие истоки	111
3.2.1. Традиционная металлургия и металловедение	112
3.2.2. Полиморфизм и фазовые превращения	117
3.2.2.1. Зародышеобразование и спинодальный распад	123
3.2.3. Дефекты кристаллической решетки.....	124
3.2.3.1. Точечные дефекты.....	124
3.2.3.2. Линейные дефекты: дислокации	129
3.2.3.3. Рост кристаллов	135
3.2.3.4. Политипизм.....	139
3.2.3.5. Кристаллическая структура, кристаллические дефекты и химические реакции	142
3.2.4. Кристаллохимия и физика кристаллов	146
3.2.5. Физическая минералогия и геофизика.....	151
3.3. Роль физики твердого тела	153
3.3.1. Квантовая теория и электронная теория твердых тел.....	153
3.3.1.1. Понимание сплавов в терминах электронной теории ...	157
3.3.2. Статистическая механика	162
3.3.3. Магнетизм	164

Глава 4

ДОСТОИНСТВА ДОПОЛНИТЕЛЬНОСТИ	172
4.1. Роль парепистем в материаловедении	172
4.2. Некоторые парепистемы	173
4.2.1. Монокристаллы металлов.....	173
4.2.2. Диффузия.....	180
4.2.3. Исследование высоких давлений	187
4.2.4. Кристаллография	193
4.2.5. Сверхпластичность	196
4.3. Генезис и соединение парепистем	199

Глава 5

БЕГСТВО ОТ НАГЛЯДНОСТИ	202
5.1. Возникновение количественной теории в металловедении (physical metallurgy)	202
5.1.1. Теория дислокаций	204
5.1.2. Другие победы количественного подхода.....	210
5.1.2.1. Принцип Пастера.....	211
5.1.2.2. Карты механизмов деформации и карты отбора материалов.....	214
5.1.2.3. Стереология	217
5.1.3. Радиационные повреждения	219

Глава 6	
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ	224
6.1. Введение	224
6.2. Изучение микроструктуры.....	226
6.2.1. Оптический микроскоп	226
6.2.2. Электронная микроскопия.....	229
6.2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия.....	230
6.2.2.2. Растровая электронная микроскопия.....	235
6.2.2.3. Электронно-микроскопический микроанализ	238
6.2.3. Сканирующая туннельная микроскопия и ее модификации.....	243
6.2.4. Автоэмиссионная микроскопия	245
6.3. Спектрометрические методы.....	247
6.3.1. Анализ следов элементов.....	249
6.3.2. Ядерные методы	251
6.4. Термоаналитические методы.....	255
6.5. Твердость	258
6.6. Заключительные замечания	261
Глава 7	
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	262
7.1. Введение	262
7.2. Электрические материалы	262
7.2.1. Полупроводники.....	262
7.2.1.1. Кремний и германий	265
7.2.1.2. Сотрудничество физиков, химиков и металлургов	270
7.2.1.3. Интегральные схемы	272
7.2.1.4. Технология ширины запрещенной зоны: ограниченные гетероструктуры	276
7.2.1.5. Фотоэлементы с запирающим слоем.....	281
7.2.2. Электрические керамики	283
7.2.2.1. Сегнетоэлектрики	287
7.2.2.2. Сверхионные проводники.....	290
7.2.2.3. Термоэлектрические материалы	290
7.2.2.4. Сверхпроводящие керамики.....	293
7.3. Магнитные керамики.....	295
7.4. Запоминающие устройства ЭВМ	300
7.5. Оптическое стекло	304

7.5.1. Оптоволокно.....	307
7.6. Жидкие кристаллы.....	312
7.7. Ксерография.....	314
7.8. Заключение.....	316

Глава 8

РЕВОЛЮЦИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	317
8.1. Начала.....	317
8.2. Синтез полимеров.....	318
8.3. Основные понятия науки о полимерах.....	321
8.4. Кристаллические и частично кристаллические полимеры.....	323
8.4.1. Сферолиты.....	323
8.4.2. Ламельные кристаллы полимеров.....	324
8.4.3. Частичная кристалличность.....	329
8.4.4. Пластическая деформация частично кристаллических полимеров.....	331
8.4.5. Полимерные волокна.....	333
8.5. Статистическая механика полимеров.....	334
8.5.1. Высокоэластичность: эластомеры.....	335
8.5.2. Диффузия и рептация в полимерах.....	338
8.5.3. Смеси полимеров.....	339
8.5.4. Фазовые переходы в полимерах.....	340
8.6. Промежуточная обработка полимеров.....	341
8.7. Определение молекулярного веса.....	343
8.8. Поверхность полимеров и адгезия.....	344
8.9. Электрические свойства полимеров.....	345
8.9.1. Полупроводниковые полимеры и устройства.....	347

Глава 9

РЕМЕСЛО, СТАВШЕЕ НАУКОЙ.....	351
9.1. Технические металлы и сплавы, старые и новые.....	351
9.1.1. Затвердевание и литье.....	351
9.1.1.1. Сварка плавлением.....	356
9.1.2. Стали.....	357
9.1.3. Специальные сплавы.....	361
9.1.4. Интерметаллические соединения.....	366
9.1.5. Металлы высокой чистоты.....	367
9.2. Деформация и разрушение металлов, сплавов и композитов.....	370

9.3. Эволюция современных керамик	374
9.3.1. Фарфор.....	374
9.3.2. Рождение высокотехнологичных керамик: лампы.....	376
9.4. Спекание и уплотнение порошков	380
9.4.1. Спекание беспористых материалов	386
9.5. Прочные конструкционные керамики	389
9.5.1. Нитрид кремния.....	393
9.5.2. Разработка других керамик.....	394
9.6. Стеклокерамики	395

Глава 10

МАТЕРИАЛЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ	402
10.1. Формы экстремальности	402
10.2. Экстремальные методы обработки	402
10.2.1. Быстрое затвердевание.....	402
10.2.1.1. Металлические стекла.....	405
10.2.1.2. Остальные методы аморфизации	407
10.3. Предельные микроструктуры	408
10.3.1. Наноструктурные материалы	408
10.3.2. Микросита, образованные треками частиц	413
10.4. Сверхвысокий вакуум и наука о поверхностях	415
10.4.1. Происхождение современной науки о поверхностях.....	415
10.4.2. Создание сверхвысокого вакуума	416
10.4.3. Основные принципы науки о поверхностях	420
10.5. Предельно тонкие объекты	424
10.5.1. Тонкие пленки.....	424
10.5.1.1. Эпитаксия	425
10.5.1.2. Металлические мультислои.....	427
10.6. Предельная симметрия	429
10.6.1. Квазикристаллы	429
10.7. Сравнение предельных состояний	433

Глава 11

ХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ И БИОМИМЕТИКА	434
11.1. Возникновение химии материалов.....	434
11.1.1. Биомиметика	436
11.1.2. Самоупорядочение, или надмолекулярная химия	438
11.2. Избранные темы в химии материалов	441

11.2.1. Самопроизвольно распространяющиеся высокотемпературные реакции	441
11.2.2. Сверхкритические растворители.....	443
11.2.3. Пленки Лэнгмюра–Блоджетт.....	444
11.2.4. Колоссальное магнетосопротивление: манганиты.....	446
11.2.5. Новые методы изготовления углеродных и керамических материалов.....	448
11.2.6. Фуллерены и углеродные нанотрубки.....	450
11.2.7. Комбинаторный синтез и отбор материалов.....	456
11.3. Электрохимия.....	459
11.3.1. Современные аккумуляторы	461
11.3.1.1. Кристаллические проводники ионов	462
11.3.1.2. Полимерные ионные проводники	463
11.3.1.3. Современные аккумуляторы (продолжение).....	464
11.3.2. Топливные элементы.....	466
11.3.3. Химические сенсоры	468
11.3.4. Электролитическое экстрагирование металла	470
11.3.5. Коррозия металлов	470

Глава 12

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	472
12.1. Начала	472
12.2. Компьютерное моделирование в материаловедении	476
12.2.1. Численное моделирование в молекулярной динамике	477
12.2.1.1. Межатомные потенциалы.....	480
12.2.1.2. Метод конечных элементов	482
12.2.1.3. Примеры численного моделирования материалов.....	483
12.2.1.3.1. Зеренные границы в кремнии.....	483
12.2.1.3.2. Коллоидные «кристаллы».....	484
12.2.1.3.3. Рост зерен и другие микроструктурные изменения.....	485
12.2.1.3.4. Компьютерное моделирование полимеров	487
12.2.1.3.5. Численная модель пластической деформации.....	490
12.3. Численные модели в химической термодинамике	492

Глава 13

УПРАВЛЕНИЕ ДАННЫМИ	497
13.1. Природа проблемы	497
13.2. Категории баз данных	497

13.2.1. Таблицы Ландольта–Бернштейна, Международные справочные таблицы (International Critical Tables) и их преемники	497
13.2.2. Кристаллические структуры	501
13.2.3. Макс Хансен и его преемники: базы данных по фазовым диаграммам	502
13.2.4. Другие специализированные базы данных и использование компьютеров	505

Глава 14

УЧРЕЖДЕНИЯ И ЛИТЕРАТУРА ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ	507
14.1. Преподавание материаловедения	507
14.2. Профессиональные общества и их эволюция	512
14.2.1. Metallургические и экс-metallургические общества	513
14.2.2. Другие специализированные общества	514
14.2.3. Материаловедческие общества ab initio	514
14.3. Журналы, учебники и справочники	518
14.3.1. Журналы широкого профиля	518
14.3.2. Рождение «Acta Metallurgica»	520
14.3.3. Специализированные журналы	522
14.3.4. Учебники и справочники	523
14.4. Материаловедение в отдельных регионах	526
14.4.1. Сирил Смит и Институт изучения металлов в Чикаго	527
14.4.2. Котаро Хонда и материаловедение в Японии	530
14.4.3. Вальтер Боас и физика твердого тела в Австралии	533
14.4.4. Хорхе Сабато и материаловедение в Аргентине	537
14.4.5. Георгий Курдюмов и материаловедение в России	539
ЭПИЛОГ	544
Список литературы	548
Предметный указатель	604

Предисловие редактора к русскому изданию

Предлагаемая вниманию читателя книга известного ученого Р.У. Кана посвящена истории становления *материаловедения*, главным образом на Западе. Автор предпринял попытку проследить и описать, каким образом нелинейные процессы взаимовлияния науки и политики, науки и экономики, науки и личных амбиций ученых привели к интеграции разных областей знания и формированию новой научной дисциплины. С удовлетворением можно отметить, что поставленная задача была им с блеском выполнена и появился всеобъемлющий, фундаментальный и во многом новаторский труд, охватывающий практически все важные аспекты становления этой науки.

Роберт У. Кан (1924–2007), профессор Кембриджского университета, является автором и редактором множества книг и обзоров по физическому материаловедению и смежным дисциплинам. Русскому читателю наиболее известен его энциклопедический трехтомник по металлловедению.¹ Кан не впервые обращается и к истории науки.² В книге «Становление материаловедения» Р.У. Кан подводит промежуточный итог событиям, многие из которых происходили в течение его жизни – некоторые даже на его глазах. Как видный ученый-металловед, работавший в крупнейшем металлловедческом центре – Кембриджском университете, – он был лично знаком со многими из описанных в его книге исследователей, с некоторыми вместе работал. Ряд важных научных результатов был получен с его участием. При написании книги «Становление материаловедения» Кан попытался «объять необъятное» – собрать и обработать огромный объем научной, исторической, биографической информации и выделить ключевые события. Как отмечает и сам автор, он не претендовал на универсальную полноту и объективность описания истории материаловедения. В столь сложной и всеобъемлющей книге неизбежно присутствует субъективность. И здесь необходимо отдать автору должное – на наш взгляд, разумные пропорции при выборе сюжетов максимально соблюдены.

¹ Физическое материаловедение / Под. ред. Кана Р.У., Хаазена П. – 3-е изд., перераб. и доп. В 3 т. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987.

² Cahn, R.W. (1995) in *Twentieth Century Physics*, ed. L.M. Brown, A. Pais and B. Pippard, vol. 3 (Institute of Physics Publishing, Bristol and American Institute of Physics Press, New York) p. 1505.

Cahn, R.W. (1985) The discovery of polygonization, in *Dislocations and Properties of Real Materials* (The Institute of Metals, London) p. 12.

Cahn, R.W. (1993) The place of atomic order in the physics of solids and in metallurgy, in *Physics of New Materials*, ed. Fujita, F.E. (Springer, Berlin) p. 179. (1998) Second, updated edition.

Cahn, R.W. (1998) Metals combined – or chaos vanquished, *Proc. Roy. Inst. Great Britain* **69**, 215.

Cahn, R.W. (2000) Historical overview, in *Multiscale Phenomena in Plasticity* (NATO ASI) eds. Saada, G. et al. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) p. 1.

Единственный аспект, где эти пропорции, на наш взгляд, заметно нарушены – это отражение достижений советских и российских ученых и описание их вклада в создание материаловедения. Российскому читателю книги Р.У. Кана «Становление материаловедения» не следует судить по ней о достижениях наших соотечественников – их результаты в книге практически не представлены. Р.У. Кан упомянул, где это было уместно, лишь некоторые имена, в частности, М.В. Ломоносова, Я.И. Френкеля, Ж.И. Алфеева, А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской, Е.С. Федорова, А.Ф. Иоффе, И.В. Салли, Ю.Д. Третьякова и более подробно рассказал о Г.В. Курдюмове. По нашему мнению, в первую очередь это связано с тем, что, будучи профессором Кембриджа, Р.У. Кан просто не имел возможности собрать сколько-нибудь полную информацию о становлении материаловедения в России, поскольку исследования в этой области всегда были связаны с задачами развития промышленности и укрепления обороноспособности государства, и эта информация вплоть до самого последнего времени практически не проникала на Запад. Российскому читателю, интересующемуся историей становления отечественного материаловедения, можно напомнить, что в XX веке в нашей стране появилась целая сеть материаловедческих лабораторий и научно-исследовательских институтов – академических, вузовских и отраслевых, сотрудники которых достигли выдающихся результатов в разработке, исследовании и моделировании новых материалов, в том числе результатов, сопоставимых с теми, которые описаны Р.У. Каном, а в ряде случаев и превосходящих их. Можно сказать, что российские и западные ученые шли параллельными курсами но, к сожалению, в силу известных причин, мало взаимодействовали. Нам остается лишь отметить, что достижения российских ученых-материаловедов еще не описаны в должной мере, и выразить надежду, что книга, аналогичная книге Р.У. Кана, еще будет написана. В настоящее время такая работа начата в ННГУ при поддержке специалистов института Истории Естествознания и техники РАН. Мы приглашаем к сотрудничеству всех, кто располагает информацией по истории материаловедения в нашей стране. Наш адрес: chuvildeev@nifti.unn.ru.

В силу энциклопедичности содержания, эту книгу было сложно переводить и редактировать. Мы весьма признательны сотрудникам лаборатории физики металлов НИФТИ ННГУ, которые своими ценными советами весьма способствовали улучшению перевода.

*В.Н. Чувильдеев,
доктор физико-математических наук,
профессор Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского*

Предисловие автора

Написание этой книги преследовало две цели. Во-первых, поскольку дисциплина материаловедение сформировалась на моих глазах и при моем непосредственном участии, мне хотелось запечатлеть основные стадии этого процесса, а также его предпосылки, которые возникли гораздо раньше. Вторая цель, неотделимая от первой, состояла в том, чтобы наглядно представить современное состояние этого предмета как для незнакомых с ним читателей, так и для тех, кто достаточно хорошо знаком с наукой о материалах. Предметом моего рассмотрения стала именно наука, а не предшествовавшее ей ремесло, которое уже нашло отражение в ряде крупных работ. Моя книга предназначена для ученых и инженеров, а также для студентов, интересующихся историей материаловедения, но мне было бы особенно приятно, если бы она привлекла внимание и профессиональных историков.

В первой главе я проследил появление идеи материаловедения в науке и в промышленности, во второй и третьей рассмотрел его предысторию (эволюцию представлений об атомах, кристаллах и термодинамике) и историю ряда смежных дисциплин (интересную с точки зрения выявления параллелей), а затем более или менее подробно рассмотрел его отдельные аспекты. Данная книга ни в коем случае не является учебником по материаловедению, скорее ее можно считать пуантилистским портретом этой дисциплины, увиденным с близкого расстояния. Не следует измерять важность той или иной темы количеством страниц, отведенных мной на ее рассмотрение. Умолчание также не служит признаком незначительности. Однако я постарался соблюсти баланс между разными темами и уделить внимание тем ученым, которые внесли наибольший вклад в формирование дисциплины материаловедения.

В книге присутствует множество ссылок на литературу: они указывают либо на статьи и книги, заложившие основы той или иной темы, либо на издания, дающие картину ее современного состояния. В первых главах я обращался преимущественно к текстам, написанным в далеком прошлом, а затем, по мере того, как переходил к рассмотрению более современных вопросов, – к более поздним источникам.

Среди историков науки не утихает спор о том, кому принадлежит привилегия написания истории, подобной этой. Историки-профессионалы по понятным причинам не одобряют ученых, которые на склоне лет из самозащиты берут на себя этот труд. Некоторые из них считают, что мы, пожи-

лые ученые, в этом случае выступаем как «виги»³, не критичные «священнослужители» непрерывного процесса познания природы и обретения власти над ней, и не более того. Это отчасти справедливо. Другой спор происходит между экстерналистами, которые считают, что наукой движут главным образом социальные факторы (обычно не осознаваемые самими учеными), и теми, кто, как я, занимает более интерналистскую позицию и рассматривает научное исследование как обусловленное в первую очередь вопросами, вытекающими из логики развития знания и технологий. Спор интерналистов и экстерналистов неразрешим, но читателю следует хотя бы знать о нем. Как бы то ни было, я постарался сохранить критичность при рассмотрении истории своей собственной дисциплины и из того, что я узнал об эволюции материаловедения, вывести общие заключения о научной деятельности.

Несколько тем проходят лейтмотивом через всю книгу. Что такое научная дисциплина? Как дисциплины возникают и меняются? Может ли дисциплина быть интердисциплинарной? Является ли материаловедение настоящей дисциплиной? Эти вопросы имеют смысл. Оглядываясь назад, я вижу, что именно последний из них побудил меня к работе над этой книгой.

*Роберт Кан.
Кембридж, август 2000.*

³ А.Р. Холл назвал виггизмом «написание истории как процесса восхождения к изобильной и славной кульминации».

Благодарности

В первую очередь я хотел бы поблагодарить профессора сэра Алана Коттрелла, металлурга, который был моим другом и учителем в течение более полувека и который давал мне мудрые советы почти с тех самых пор, как я вышел из пеленок. Также он был настолько любезен, что прочитал эту книгу в машинописном варианте и сделал комментарии, как всегда полезные.

Затем я хочу отдать должное недавно умершему профессору Сирилу Стенли Смигу, металлургу и историку, который научил меня большей части того, что я знаю о правильном подходе к истории технологической дисциплины, и дал мне копии многих своих очень ценных работ, которые я неоднократно цитировал в этой книге.

Профессор сэр Брайан Пиппард в 1993 году дал мне возможность написать главу, посвященную истории материаловедения, в книге «Физика двадцатого века» 1995 года издания, редактором которой он был. Это было полезной репетицией написания настоящей книги. Указанная книга Пиппарда была для меня также ценным источником информации.

Также ценным источником стала изданная в 1992 году книга «Out of the Crystal Maze» под редакцией Лилиан Годдесон и других, посвященная физике материалов.

Доктор Фредерик Зейтц, старейшина физиков твердого тела, снабдил меня очень ценной информацией, особенно об истории полупроводников. Он, как и сэр Алан Коттрелл, является для меня замечательным примером творческой активности ученых, формально находящихся на пенсии.

Профессор Колин Рассел, историк науки и заслуженный профессор Открытого университета, дал ряд полезных советов по истории химии и научил меня философски относиться к разногласиям, сопровождающим взаимодействие ученых и историков науки. Я благодарен ему за это.

В поиске информации оказались незаменимы фонды библиотеки научной периодики Кембриджского университета, несравненной кладези знаний о недавнем прошлом и древности, и помощь ее сотрудников, а также сотрудников Уипловской библиотеки истории и философии науки и библиотеки факультета материаловедения и металлургии.

Профессора Дерек Халл, Колин Хэмфрис и Алан Уиндл с моего факультета обеспечили идеальные условия для работы, которые позволили мне посвятить себя подготовке этой книги. Я выражаю им свою благодарность.

Сотни друзей и коллег по всему миру, которых слишком много, чтобы перечислить их всех, присылали мне препринты (предварительные публикации) и репринты (переиздания) статей, часто по собственной инициативе. Те

же, кого я перечисляю ниже, предоставили интересующую меня информацию, комментарии или иллюстрации, или дали мне специальное интервью:

Келли Андерсон, В.С. Арунахалам, архивы лабораторий компании Bell, Йан ле Буар, Стивен Брэгг, Эрнест Браун, Пол Д. Бристоу, Джозеф Е. Бурке, Хендрик Б.Г. Казимир, Лео Кларебро, Клайв Козн, Питер Дей, Энн Смит Денман, Сирил Домб, Питер Данкамб, Питер Эдвардс, Моррис Файн, Джозан Фитч, Жак Фридель, Роберт Л. Фуллман, Стефано Джааланелла, Ион Иеннес, Герберт Гляйтер, Герхард Голдбек-Вуд, Чарльз Д. Грэхем, Мартин Л. Грин, А. Линдси Грир, Карл А.Г. Шнейднер младший, Питер Хаазен, Ричард Х. Дж. Ханник, Джек Харрис, сэр Дэвид Харрисон, Питер В. Хоукс, Матс Хиллерт, сэр Питер Хирш, Майкл Гоар, Джералд Холтон, Джон П. Хоу, Арчибальд Хоуи, Пэли Джонсон, Стивен Кейт, Эндрю Келлер, Питер Келлер, Дэвид Кинджери, Райнер Кирчейм, Эрнест Киркендалл, Оле Клеппа, Масахиро Койва, Геро Косторц, Эдуард В. Козлов, Эдвард Крамер, Кесин Куо, Владислав Г. Курдюмов, Элизабет Лидэм-Грин, Лайонел М. Левинсон, Эрик Лифшин, Джеймс Ливингстон, Джон В. Мартин, Тадеуш Массальски, Дэвид Мэлфорд, сэр Гарри Мэлвилл, Питер Моррис, Дженнифер Мосс, Уильям В. Муллинс, Джон Мунди, Фрэнк Набарро, Хидео Накайима, Луи Неель, Артур С. Новик, Кацухиро Отсука, Рональд Оттевилл, Дэвид Петтифор, Жан-Поль Пуарье, Дж. Д. Прайс, Юджин Рабкин, Шриниваза Ранганатам, С. Н. Р. Рао, Перси Ребоул, М. Вин Робертс, Джон Г. Роджерс, Растам Рой, Дерек В. Сондерс, Питер Пол Шепп, Герман Шмальцрид, Чангу Ши, К. Шимицу, Франс Спейпен, Хайн Штюве, Робб Томсон, Виктор Трефилов, К. Туийн, Дэвид Тарнбалл, Руслан Валиев, Аджит Рам Верма, Джеффри Уодсворт, сэр Фредерик (Нед) Уорнер, Джеймс А. Уоррен, Роберт С. Вист, Джек Г. Вестбрук, Гай Уайт, Роберт Дж. Янг, Ксиао-Донг Ксианг. Я прошу прощения, если забыл кого-либо упомянуть.

Эрик Остервийк и Лорна Кэндертон из издательства Elsevier занимались изданием книги – благодарю их за все, что они сделали.

Мой сын Эндрю помогал мне при написании этой книги – благодарю его за сыновнюю поддержку. Моя дорогая жена Пат комментировала отдельные отрывки и проверила весь текст на наличие опечаток. Более того, она сделала возможным все это предприятие не только своей верой в своего эксцентричного мужа, но и тем, что всегда поддерживала уютную домашнюю обстановку. Не уверен, что когда-нибудь смогу отблагодарить ее в должной мере.

*Роберт Кан,
Кембридж, август 2000 г.*

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

1.1. ГЕНЕЗИС ИДЕИ

Материаловедение (Materials Science) возникло в Соединенных Штатах Америки примерно в начале 1950-х годов. Так стала называться новая научная концепция, уходящая корнями в металлургию. Моя книга посвящена описанию возникновения и развития материаловедения в Америке и во всем мире, а также оценке его значения. Точно неизвестно, кто именно ввел этот термин, но очевидно, что для ряда уважаемых исследователей его употребление к 1956 году уже стало привычным. Благодаря новой концепции в Америке в 1958–1959 годах стали меняться подходы к подготовке студентов и аспирантов в университетах и возник кардинально новый метод организации академических исследований материалов. Также произошли изменения в представлениях о подходах к промышленным исследованиям, по меньшей мере в нескольких крупных лабораториях.

В этой вводной главе я сосредоточусь на институциональных началах материаловедения, во второй расскажу об истоках ряда родственных ему дисциплин, в третьей рассмотрю его идейных предшественников и ранние стадии его развития. Возникнув в США, материаловедение в течение ряда лет развивалось только в этой стране, его распространение в других странах было отсрочено по меньшей мере на десятилетие.

1.1.1. Материаловедение в университетах

Впервые слово «материаловедение» в названии университетской кафедры появилось в Северо-Западном университете, расположенном недалеко от Чикаго в штате Иллинойс. Упомянутая кафедра выросла из кафедры металлургии, и Морис Файн, который в то время ее возглавлял, документально описал стадии ее эволюции [Fine, 1990, 1994, 1996]. Файн был металлургом и проводил исследования в лабораториях компании «Белл» (Bell Laboratories), когда в начале 1954 года его пригласили посетить Северо-Западный университет и принять участие в обсуждении перспектив создания там кафедры металлургии. (В ведущих американских университетах принято организовывать кафедры преимущественно для подготовки аспирантов и, чего нет в других странах, аспирантам там читают дополнительные лекционные курсы.) Осенью 1954 года Файн начал работу в университете в качестве сотрудника новой кафедры металлургии. В речи при

вступлении в должность он выразил желание в сотрудничестве с другими кафедрами осуществлять программу материаловедения.

Несмотря на то, что, согласно своему статусу, новая кафедра была предназначена для работы на уровне аспирантов, она предоставила ряд курсов для студентов, первоначально для студентов других кафедр. Одним из сотрудников факультета был Джек Френкель (Frankel), ученик Дэниела Розенталя (Rosenthal), разработавшего аналогичный курс в Калифорнийском университете, Лос-Анжелес. Френкель переосмыслил некоторые результаты своего учителя и создал собственный лекционный курс для студентов, и на его основе написал книгу «Введение в свойства материалов» [Frankel, 1957]. По словам Файна, «этот курс и отношение Джека стали ключевыми элементами в развитии материаловедения в Северо-Западном университете». Курс был введен в качестве специального и на других кафедрах. Согласно протоколу встречи представителей факультета в мае 1956 года, было решено опубликовать в университетском бюллетене параграф, содержащий следующее положение: «Студент, который удовлетворительно завершил программу обучения, включающую большую часть таких курсов, должным образом подготовлен к профессиональной работе или дальнейшему обучению в области металлургии и *материаловедения*». Так с 1957 года студенты смогли начать изучать весь спектр материалов в рамках курса, предложенного кафедрой, которая по-прежнему носила название кафедры металлургии. В феврале 1958 года на рассмотрение декану был представлен принятый с благосклонностью документ «Значение материаловедения», в котором была высказана следующая мысль: «Традиционно материаловедение развивалось в рамках нескольких отдельных дисциплин – физики твердого тела, металлургии, химии полимеров, неорганической химии, минералогии, технологии стекла и керамик. Это искусственное разделение целой науки на отдельные части препятствует развитию материаловедения и технологии». Далее в документе делался акцент на «преимуществах объединения в группы специалистов по различным типам материалов, а также разрешения и *поощрения* их совместной деятельности и свободного обмена идеями». По всей видимости, это предложение было принято на высоком уровне, и несколькими месяцами позже, в декабре 1958 года, собрание представителей факультета металлургии абсолютным большинством голосов решило изменить название «кафедра металлургии» на «кафедра материаловедения», и в январе 1959 года попечители университета одобрили это решение.

Почти в то же время, когда состоялось это собрание, Консультационный комитет по науке при президенте США отметил попытки университетов «ввести изучение новой дисциплины материаловедение» и заявил, что им нужна помощь правительства [Psaras and Langford, 1987].

Декан факультета металлургии предупредил руководителя кафедры, что, по мнению многих американских металлургов старшего поколения, из-за отсутствия слова «металлургия» в названии новая кафедра может «потерять в привлечении студентов». Этот вопрос был оставлен открытым, но руководство кафедры не позволило себя запугать, и ее названием безоговорочно стало «кафедра *материаловедения*» (вскоре к этому названию были добавлены слова «и инженерии материалов», чтобы оно «точнее отражало оформившуюся направленность кафедры»). И кафедра не проиграла от этого. Другие кафедры в англоязычном мире были более осторожны: так, моя собственная кафедра в Кембриджском университете возникла как кафедра металлургии, затем стала кафедрой металлургии и материаловедения, и, наконец, через несколько десятилетий отважилась превратиться в кафедру материаловедения и металлургии. Последний шаг был неизбежен. Администраторы Оксфордского университета, верные своей репутации щепетильных, коллективно удивились использованию множественного числа существительного *materials* в функции прилагательного. Кафедра материаловедения в Оксфорде стала называться просто «кафедра материалов», и в некоторых других университетах произошло то же самое.

Файн, который, как мы видели, сыграл главную роль в создании новой структуры, «в последние годы обучения на кафедре металлургии (в университете Миннесоты) изучал квантовую теорию твердого тела и статистическую механику» [Fine, 1996]. Поразительно, что уже в 1940-х годах американский студент-металлург мог работать над такими темами. Должно быть, как раз благодаря такой изначальной широте кругозора материаловедческое образование и смогло возникнуть именно в Америке.

Итак, с 1959 года на кафедре материаловедения в Северо-Западном университете началось преподавание аспирантам новой дисциплины, а вскоре возникли и учебные курсы для студентов, специализирующихся по направлению «материаловедение». Идея этой дисциплины быстро распространилась в американских университетах, хотя некоторые знаменитые металлурги, такие, как Роберт Ф. Мейль (Mehl), яростно защищали ортодоксальный подход к металловедению. В 1969 году в название около 30% многочисленных американских кафедр металлургии входило сочетание слов «материаловедение» и «металлургия» [Hagwood, 1970]. Нам неизвестно, насколько быстро в этом качестве было принято словосочетание «инженерия материалов». К 1974 году в докладе Комиссии по мониторингу состояния материаловедения (Committee on the survey of materials science and engineering) [COSMAT, 1974] относительно статуса материаловедения было отмечено, что в Америке существует около девяноста имеющих отношение к материаловедению курсов подготовки на степень бакалавра, около шестидесяти из которых аккредитовано, и около пятидесяти учреж-

дений, позволяющих получить материаловедческую специальность. Сейчас в Америке осталось не так уж много кафедр металлургии; почти все они превратились в кафедры материаловедения. Цифры, которые приводят разные эксперты, несколько отличаются: так, в таблице 1.1 приведена статистика, составленная Лайлом Шварцем (Lyle Schwartz) в 1987 году на основании документов Американского общества металловедения (American Society of Metals) [Psaras and Langford, 1987].

Таблица 1.1

**Тенденции в наименовании кафедр материаловедения
в университетах США в 1964–1985 гг.**

Название кафедры	Число кафедр		
	1964	1970	1985
Кафедра минералов и горного дела	9	7	5
Кафедра металлургии	31	21	17
Кафедра материалов	11	29	51
Другие	18	21	17
Всего	69	78	90

В дальнейшем для обозначения области исследования, которой посвящена эта книга, я буду использовать термин «материаловедение». Когда по контексту целесообразно будет включить в название словосочетание «и инженерия», я буду использовать аббревиатуру MSE (Materials Science and Engineering), и иногда я буду говорить собственно об инженерии материалов.

В некоторых университетах кафедры материаловедения так и не появились, но вместо них были разработаны межкафедральные программы для специалистов, как правило, хотя и не всегда, в рамках «инженерного колледжа». Одним из первых такую программу ввел Техасский университет в Остине [Fine, 1994]. В 1994 году в ней участвовало 38 преподавателей и 90 студентов: студенты получали отличную подготовку в области материаловедения (MSE), несмотря на отсутствие кафедры с таким названием. «Специализация факультета и исследования его выпускников были сосредоточены в областях технологии материалов, химии твердого тела, инженерии и науки о полимерах, рентгеновской кристаллографии, биоматериалов, конструкционных материалов, теории материалов (что бы это ни значило!) и электротехнических материалов и устройств» [Fine, 1994]. Файн привел «за» и «против» этих двух разных путей развития аспирантских программ в области материаловедения. Возможно, техасский путь является наиболее эффективным для включения в расписание изучения полимеров (это всегда считалось трудным предприятием). Я вернусь к этой теме в главе 14.

Философия, лежащая в основе таких межкафедральных программ, тесно связана с той, что привела в 1960 году к возникновению в США междисциплинарных материаловедческих исследовательских лабораторий (параграф 1.1.3).

Для сопоставления я расскажу о том, как развивались события в другом американском университете, Массачусетском технологическом институте (Massachusetts Institute of Technology). В книге Бивера [Bever, 1988], написанной по случаю празднования столетия преподавания здесь металлургии (и горного дела), был дан хороший обзор постепенного перехода от металлургии к материаловедению; полезным дополнением к нему служит неопубликованный текст, написанный знаменитым керамистом Дэвидом Кинджером (1927–2000) [Kingery, 1999]. Как принято в американских университетах, некоторые специальности сначала намечаются в общих чертах на уровне специализации, а потом постепенно начинают преподаваться студентам. Одной из таких специальностей была керамистика, введенная в МТИ Фредериком Х. Нортоном (Norton), который пришел на факультет в 1933 году и преподавал на нем в течение 29 лет. Нортон, физик по образованию, написал работу по огнеупорным материалам. Впоследствии его область исследования расширилась, а изучение минералов пришло в упадок и было присоединено к другому факультету. Кинджер, прежде всего химик, выполнял свое докторское исследование совместно с Нортоном и сам пришел на факультет в 1950 году. По его словам, «в 1950 году еще не существовало ни материаловедения, ни керамистики, ни большей части того, что мы считаем новыми технологиями получения материалов, но семена этих дисциплин, посеянные в предыдущие десятилетия, уже были готовы взойти. На кафедре металлургии изучали металлургические технологии, материаловедение, химию и коррозию. Однако преподавание курсов о свойствах и применении металлов не отличалось особой оригинальностью⁴. Одной из сфер деятельности кафедры металлургии было изучение керамик, и, начиная с 1949 года, работа кафедры в области инженерии керамик удостоивалась самой высокой оценки. В 1950-х годах мы разработали полностью междисциплинарную программу по изучению керамик». Далее он перечисляет темы курсов, выбранных в том году для изучения студентами (скорее всего, речь идет об аспирантах), курсов науки о коллоидах, спектроскопии, термодинамики и химии поверхностей, структуры кристаллов и дифракции рентгеновских лучей, диэлектрических и ферроэлектрических материалов и квантовой физики. Выделенные курсивом слова, приведенные выше, показывают (это, впрочем, хорошо известно), что для того чтобы в чем-то преуспеть, необходимо искренне и полностью увлечься своим

⁴ Курсив автора.

делом. Для Кинджери, оказавшего исключительное влияние на эволюцию керамистики как составляющей материаловедения, керамики являли собой самое сердце и душу материаловедения. Совместно с двумя коллегами он написал по керамистике учебник для студентов [Kingery, 1976]. Постепенно он перешел к по-настоящему современным аспектам этой дисциплины, таким, например, как влияние химического состава границ зерен на свойства электронных приборов [Kingery, 1981].

В 1967 году название кафедры металлургии было (после многочисленных дискуссий) изменено на «металлургии и материаловедения», и вскоре после этого была введена новая расширенная программа курса. К этому времени – спустя девять лет после инициативы Северо-Западного университета – руководство МТИ согласилось с тем, что смена названия действительно способна повысить привлекательность кафедры для будущих студентов. В 1974 году после дальнейших резких дебатов название кафедры изменилось на «материаловедения и инженерии материалов». Следует между тем отметить, что действительность изменилась еще раньше, чем название. В этой связи уместно вспомнить слова шекспировской Джульетты: «Что значит имя? Роза пахнет розой, хоть розой назови ее, хоть нет».

Все вышесказанное относилось к американским университетам. В европейских университетах вплоть до 1960-х годов материаловедение не преподавалось. Я был первым профессором, начавшим преподавать и организовывать исследования по материаловедению в Великобритании – сначала в качестве профессора технологии в университетском колледже Северного Уэльса (1962–1964), а затем в качестве профессора материаловедения в университете Сассекса (1965–1981). Однако еще до этого, начиная с 1946 года, на кафедре металловедения в университете Бирмингема (Центральная Англия) под эффективным руководством профессора Дэниела Хэнсона (Hanson) преподавание этого прежде скорее качественного предмета превратилось в количественное и строгое. Благодаря совместной работе Алана Коттрелла (Cottrell) и Джеффри Рейнора (Raynor), Джона Эшелби (Eshelby) и Фрэнка Набарро (Nabarro) кафедра металловедения положила начало той идее о материаловедении, которая позже пришла в Америку и затем распространилась по всему миру.

Эта книга посвящена памяти Дэниела Хэнсона.

1.1.2. Материаловедение в промышленности

Прежде чем идеи материаловедения обрели имя, промышленные R&D-лаборатории уже применяли их на практике. Это можно сказать, в частности, о группе Вильяма Шокли (Shockley) в системе лабораторий телефонной компании Bell в Нью-Джерси, а также о лаборатории компании «Дженерал электрик» (General Electric) в Скенектади, штат Нью-Йорк. В

компании Bell физики, химики и металлурги сообща работали над проблемами обработки германия и кремния, полупроводников, используемых для производства транзисторов и диодов. Вильям Пфанн (Pfann), изобретатель зонной плавки, позволившей в 1950-х годах достигнуть чистоты полупроводников, достаточной для работы приборов [Riordan and Hoddeson, 1997], получил образование инженера-химика и был вдохновлен своим взаимодействием со знаменитым металловедом⁵. Позже междисциплинарные специалисты компании Bell положили начало разработке тяжелых металлических сверхпроводников. Этот процесс затронул не только неорганические материалы. В исследовательском центре «Дюпон» (Du Pont Research Station) в Делавэре еще в 1930-х годах гениальные ученые химик-органик Карозерс (Carothers) и физический химик Флори (Flory) получили возможность выполнить исследования, которые, в конце концов, привели к производству нейлона [Morawetz, 1985; Hounshell and Smith, 1988; Furukawa, 1998]. Как специалисты в разных областях химии они удачно дополнили друг друга.

Лаборатория General Electric занимает особое место в истории американских промышленных исследований. С 1900 года ее возглавлял химик Уиллис Уитни (Whitney), под руководством которого она стала первой американской исследовательской лабораторией, поднявшейся над обычным для таких лабораторий статусом «приложения» к заводу, предназначенного для решения текущих проблем [Wise, 1985]. Знаменитые ученые General Electric Вильям Кулидж (Coolidge) и Ирвинг Лэнгмюр (Langmuir) (впоследствии получивший Нобелевскую премию за работу, выполненную им в General Electric) стали незаменимыми, после того как усовершенствовали методы производства ковкого вольфрама для ламп накаливания, превратив его в спиральную нить, чтобы снизить потери тепла, и применив инертные газы, чтобы воспрепятствовать почернению лампы [Cox, 1979]. Усердное изучение Лэнгмюром взаимодействия газов и металлических поверхностей не только позволило создать лампу накаливания, но также обеспечило существенный вклад в понимание гетерогенного катализа [Gaines and Wise, 1983]. Лаборатория в Скенектади породила множество интересных с научной и значимых с коммерческой точки зрения открытий и изобретений, большая часть которых имела отношение к материаловедению. Что до эпизода с вольфрамом, то, согласно книге, опубликованной к 100-летию юбилею Кулиджа и содержащей подробное описание истории изучения вольфрама (в ней описан и ряд счастливых случайностей, которые были использованы должным образом), вложение в эту проблему 116

⁵ Речь идет о Чемпионе Мэтьюсоне. – *Прим. перев.*

тысяч долларов принесло General Electric астрономические доходы [Liebhafsky, 1974].

В 1946 году в лабораторию пришел исключительно дальновидный металлург Дж. Г. Холломон (Hollomon) (1919–1985). Он приступил к формированию новой металлургической исследовательской группы, и одним из первых исследователей, приглашенных им, стал Дэвид Тарнбалл (Turnbull), по образованию физический химик. Я цитирую некоторые заметки Тарнбалла о его замечательном руководителе, взятые из его неопубликованной автобиографии [Turnbull, 1986]: «Холломон, хорошо одетый молодой человек, тогда двадцати шести лет, был весьма необычной личностью с достаточно сильной индивидуальностью. Он был хрупкий, пылкий, полностью уверенный в себе и переполненный энтузиазмом по поводу будущего новой группы. Он описывал волшебное, но едва понятное поведение металлов, проявляющееся в виде откликов на механические или тепловые воздействия, и свои планы сформировать для решения проблем, связанных с этим поведением, междисциплинарную команду из представителей металлургии, прикладной механики, химии и физики. Он был уверен, что эти исследования должны привести к существенному расширению возможности разрабатывать и синтезировать новые материалы, которые найдут важное технологическое применение. Холломон не был похож ни на какого другого руководителя. Он редко оставался к чему-либо равнодушен и питал к людям и идеям сильную симпатию или антипатию. Свои чувства он выражал открыто и неистово, и время от времени его позиция кардинально менялась. Те, кто с ним сотрудничал, либо часто приглашались в его «святая святых», либо отправлялись за дверь в «собачью конуру». Большинство из нас, я думаю, проделало несколько кругов между «алтарем» и «собачьей конурой». Холломон мог громко и упрямо защищать идею или модель, но, придя в столкновение с убедительным аргументом, быстро и полностью менял свою позицию на противоположную без малейшего намека на затруднение и затем поддерживал противоположный взгляд с той же энергией...» В некрологе компании General Electric Чарльз Бин (Bean) отмечает: «Появившись здесь, он (Холломон. – Прим. перев.) быстро собрал междисциплинарную группу, что привело к трансформации металлургии из эмпирического искусства в область исследований, основанных на принципах физики и химии». Об этой трансформации пойдет речь в главе 5 этой книги.

Неистовая энергия и решимость Холломона в сочетании с его постоянным стремлением набирать в свою группу только лучших исследователей по прошествии пятнадцати лет дали ряд замечательных изобретений, связанных с материалами. В их числе можно назвать рукотворный алмаз, высококачественную тепловую изоляцию, вакуумный выключатель, изделия,

в которых используются треки частиц, возникающих при облучении твердых тел, поликарбонатные пластики, и, в частности, корундовую колбу «люкалокс» (Lucalox) для ламп на основе паров металла. (Разумеется, в этих работах кроме Холломона участвовали и другие руководители.) Подробный отчет об этих нововведениях и компромиссах, которые сделали их возможными, был позже написан Гаем Сьютсом и его преемником на посту директора по исследованиям Артуром Буше [Suits and Bueche, 1967]. Некоторые из этих событий я изложу чуть позже, но по вопросу о холломоновой концепции разностороннего исследования материалов я замечу, что изобретение прозрачных корундовых трубок для ламп было прямым результатом исследования Р.Л. Коблом (Coble) механизмов уплотнения в ходе спекания керамического порошка. К сожалению, опубликовано очень мало историй таких промышленных изобретений, основанных на достижениях материаловедения. Много лет назад я высказал предположение, что именно такие исследования и приводят к открытиям [Cahn, 1970].

В проектах, описанных Сьютсом и Буше, имело место сотрудничество представителей множества отдельных дисциплин (имена и научные области в их книге педантично перечислены), и именно в это время некоторые из них стали воспринимать себя как материаловедов. Холломон набросал свою собственную концепцию «Материаловедения»; именно так он озаглавил эссе, которое опубликовал через несколько лет после того, как пришел в General Electric [Hollomon, 1958]. В нем он пояснил, кого именно считает специалистами в области материаловедения. Джон Хау, который в то время работал в лаборатории атомной энергии компании «Кноллз» (Knolls Atomic Power Laboratory), рассказал мне, что в 1950-х годах они с Холломоном часто обсуждали «необходимость возникновения новых более широких терминов по мере развития соответствующих идей» [Howe, 1987]. И вполне возможно, что новая терминология и в самом деле возникла из этих дискуссий в General Electric. Холломон так заключил свое эссе: «Профессиональные сообщества должны признать эту новую концепцию и организоваться для ее поощрения и для объединения тех, кто занимается наукой и инженерией материалов. Возможно, нам даже необходимо создать Американское общество материалов с подразделениями науки и инженерии. Прикладная металлургия станет инженерией материалов. **Сначала металлургия, потом физика и, наконец, материаловедение**⁶». Этому дальновидному совету последовали лишь много лет спустя; я вернусь к этой теме в 14-й главе. Вестбрук (Westbrook) и Флейшер (Fleischer), два светила золотых дней лаборатории General Electric, недавно посвятили Холломону большую книгу со словами: «Мудрому, энергичному и успешному защит-

⁶ Выделено автором.

нику необходимости и ценности научных исследований в промышленности» [Westbrook and Fleischer, 1995]. Однако немногим позже Флейшер в другой книге [Fleischer, 1998] отметил, что когда Холломон покинул исследовательский центр и занял пост директора главной технической лаборатории General Electric, он неожиданно начал заявлять публично: «Мы уже знаем все, что нам необходимо. Самое время пойти и применить эти знания». Все зависит от обстоятельств. Неудивительно, что по мере того, как Холломон становился старше, окружающие его люди все резче делились на его неистовых поклонников и неумолимых противников, как будто он был политиком.

Сьютс и Буше заключают свои исторические описания великолепным анализом причин, методов и следствий прикладных исследований такими словами: «Истории изобретений, взятые вместе, свидетельствуют прежде всего о бесполезности попыток наклеить на различные элементы научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ такие ярлыки, как «фундаментальный», «прикладной» или «разработка». Для описания реальных прикладных работ можно выбрать любое из этих определений и обнаружить среди примеров как те, которые им соответствуют, так и те, которые противоречат».

В 1955 году авторитет Холломона в национальных промышленных кругах позволил избрать его в Национальную торговую палату Соединенных Штатов (US National Chamber of Commerce). Семью годами позже президент Кеннеди пригласил Холломона в качестве первого помощника коммерческого секретаря по науке и технологии в Вашингтон, где была учреждена Президентская комиссия по патентной системе (President's Commission on the Patent System), предназначенная для распространения лучших идей в области инноваций. Как человек от науки, Холломон сохранил привычку отвечать на вопрос: «Что такое проблема?» – словами: «90% решения проблемы в ее постановке» [Christenson, 1985].

1.1.3. Лаборатории исследования материалов

Как мы уже видели, концепция материаловедения возникла в начале 1950-х годов и к 1960 году благодаря ряду принятых в академической науке и в промышленности решений уже надежно утвердилась. В 1960 году в результате горячего обсуждения и политического лоббирования в Вашингтоне было принято еще одно крупное решение, на этот раз правительством Соединенных Штатов. Оно положило начало организации междисциплинарных лабораторий.

Согласно мемуарам Фредерика Зейтца [Seitz, 1994] и Спроула [Sproull, 1987], сложные переговоры, посвященные этому вопросу, начались в 1954 году, когда великий математик и компьютерный теоретик Джон фон Ней-

ман (von Neuman) стал «ученым членом» Комиссии по атомной энергии (АЕС), состоящей из пяти человек. (Это замечание, по всей вероятности, означает, что остальные четверо членов комиссии не были учеными.) Вслед за этим фон Нейман пригласил к себе Зейтца, одного из признанных создателей материаловедения (о его исследованиях в области материаловедения фон Нейман знал благодаря своим частым визитам в университет Иллинойса), и объяснил, что «его очень расстраивает, что его замыслы неоднократно оказывались не реализованы из-за низкого уровня науки о материалах. На вопрос, что ограничивает рост этой науки, Зейтц ответил “недостаток специалистов”». Согласно мемуарам Зейтца, фон Неймана беспокоило то, что правительство придает материаловедению второстепенное значение, и он предложил, чтобы федеральные структуры, начиная с Комиссии по атомной энергии, приняли участие в финансировании ряда междисциплинарных материаловедческих лабораторий в университетах. Затем он попросил Зейтца помочь ему в разработке проекта создания в университете Иллинойса образцовой лаборатории, которая на первой стадии должна была финансироваться Комиссией по атомной энергии. Из его просьбы было ясно, что фон Нейман имел в виду такое место, где, с одной стороны, будут поощряться междисциплинарные исследования в области материаловедения, а с другой – будет воспитываться огромное число новых экспертов.

Официальный проект был разработан и представлен на рассмотрение в начале 1957 года, но незадолго до заключения контракта фон Нейман заболел и умер. Дело было приостановлено. Однако после запуска в октябре 1957 года советского спутника произошли сразу два события: из Вашингтона поступило предложение финансировать двенадцать лабораторий, и Чарльз Йост (Yost), один из руководителей научно-исследовательского подразделения ВВС США (Air Force's Office of Air Research), был обвинен в том, что допустил приоритет СССР. После этого Дональд Стивенс (Stevens), глава металлургической и материаловедческой ветви Комиссии по атомной энергии, который помнил дальновидный план фон Неймана, особенно в отношении университета Иллинойса, попытался его воплотить. Зейтц [Seitz, 1994] подробно описывает почти сюрреалистические трудности, поставленные на пути этого проекта рядом сенаторов, ответственных за принятие в рамках бюджета статей на финансирование локальных проектов. Вместо первоначально предложенных двенадцати были основаны только три материаловедческие лаборатории – в Корнельском, Пенсильванском и Северо-Западном университетах. Материаловедческая лаборатория в Иллинойсе появилась лишь в 1962 году. Спроул [Sproull, 1987] приводит важные подробности, касающиеся деятельности многих правительственных структур, которые под настойчивым давлением со сто-

роны доктора Стивенса и Уилларда Либби (Libby) из Комиссии по атомной энергии сотрудничали в целях реализации проекта. Забавно, что официальное предложение Холломона в начале 1958 года организовать вместо многих междисциплинарных материаловедческих лабораторий одну национальную материаловедческую лабораторию быстро объединило всех вокруг первоначальной идеи. Все согласились с тем, что предложенная Холломоном лаборатория не сможет решить задачу увеличения притока опытных специалистов в области материаловедения.

Примерно через двадцать лет после начала работ, связанных с созданием новых междисциплинарных лабораторий, один из академических ученых, который с самого начала был привлечен к решению этой задачи, профессор Растам Рой [Roy, 1977] из Пенсильванского университета, красноречиво написал об основополагающем идеале междисциплинарности. Он также сделал акцент на важной роли, которую сыграли в создании таких лабораторий некоторые влиятельные ученые из промышленности, особенно уже упоминавшийся доктор Гай Сьютс из компании General Electric и доктор Вильям Бейкер из лабораторий компании Bell, который приложил большие усилия в борьбе за междисциплинарность материаловедческих исследований и в промышленности, и в университетской науке. обстоятельный обзор Бейкера [Baker, 1967] под названием «Наука о твердых телах и развитие материаловедения» свидетельствует о широте его научных интересов.

Официальное создание лабораторий, которые первоначально назывались междисциплинарными исследовательскими лабораториями, а позже – материаловедческими исследовательскими лабораториями, вызвало много сложностей, преимущественно в Вашингтоне. Их не стало меньше, когда в 1972 году ответственность за них была постепенно перенесена в Национальный научный фонд (National Science Foundation). Спроул цинично отмечает: «Тем, кто незнаком с работой федерального правительства (и особенно Капитолия), перемещение программы из одного ведомства в другое кажется простым, но оно просто только в том случае, когда цель перемещения – уничтожение программы».

Лайл (Lyle) в сборнике, опубликованном двумя национальными академиями по случаю празднования 25-летия материаловедческих исследовательских лабораторий [Psaras and Langford, 1987], привел много информации об их достижениях и образе действий. К тому времени было создано семнадцать материаловедческих исследовательских лабораторий, из которых семь или были закрыты, или находились в процессе уничтожения. Основной особенностью лабораторий было и остается тесное сотрудничество между членами разных подразделений, которое достигается, в частности, благодаря размещению в одном здании. В то время когда лаборатории

стали подотчетны Национальному научному фонду, существовало двенадцать материаловедческих исследовательских лабораторий. По сведениям Лайла, около 35% их сотрудников были физиками, 25% химиками, 19% металлургами или *сотрудниками кафедр материаловедения*, 16% были представителями других технических дисциплин (преимущественно специалистами по электротехнике) и 5% составляли представители других отраслей, таких, как математика или науки о Земле. На мой взгляд, наиболее знаковой чертой этой статистики является высокое процентное содержание физиков, которые таким образом оказались тесно вовлечены в изучение материалов. Это важно иметь в виду, поскольку, по словам Спрулла, еще в 1910 году было справедливо утверждение «химия и металлургия уже много столетий вносят вклад в понимание материалов ... но вклад физики практически равен нулю» [Sproull, 1987].

Отчет COSMAT от 1974 года (подробное рассмотрение всех аспектов материаловедения, как национальных, так и международных, организованное Национальной академией наук, и в 1976 году рецензированное Каном (репринтное издание 1992)) довольно критичен по отношению к материаловедческим исследовательским лабораториям. В нем отмечено, что скорость возрастания числа ученых степеней по традиционным металлургическим/материаловедческим специальностям в них не выше, чем по техническим специальностям в целом. Лайл в ответ на эту критику отметил, что «большая часть междисциплинарности, соответствующей первоначальной идее, реализовалась скорее посредством эволюции традиционных кафедр материаловедения, чем благодаря кардинальным изменениям во взаимодействиях между университетскими кафедрами разных направлений. Это трансакадемальное взаимодействие могло осуществиться только в сочетании с введением Национальным научным фондом идеи коллективного исследования» [Psaras and Langford, 1987]. Важно, что преподавание на «традиционных» кафедрах испытало глубокое влияние со стороны исследований, выполненных в материаловедческих исследовательских лабораториях. С позиции сегодняшнего видения, тридцать семь лет⁷ существования материаловедческих исследовательских лабораторий, несомненно, можно считать плодотворными.

1.1.4. Истоки материаловедения, определения и терминология

Эта книга ориентирована в первую очередь на профессиональных материаловедов и инженеров, а у них нет насущной потребности в четком определении предмета своей деятельности. Совершенно достаточно слов, которыми Аарон Качальский (Katchalsky) имел обыкновение характеризовать

⁷ Книга написана в 2001 году. – Прим. ред.

вать свою новую дисциплину биофизику: «Биофизика похожа на мою жену. Я знаю ее, но не могу дать ей определение» [Markl, 1998]. Тем не менее в рамках предварительного обзора истории материаловедения и MSE было бы полезно бегло ознакомиться с тем, как разные знаменитые ученые понимали свою изменчивую область исследования.

Дэвид Тарнбалл в своих «Комментариях на возникновение и эволюцию “Материаловедения”» [Turnbull, 1983] определил материаловедение «в широком смысле» как «характеризацию, понимание и контроль структуры материалов на ультрамолекулярном уровне и установление связи этой структуры со свойствами (механическими, магнитными, электрическими и т.д.) – т.е., как “Ультрамолекулярную науку”». Однако в профессиональной и образовательной практике, по его словам, материаловедение сконцентрировано на сложных особенностях поведения материалов, и особенно аспектах, связанных с кристаллическими дефектами. Его определение сразу выдает то, что Тарнбалл сложился как физический химик. Только химик или, возможно, физик полимеров делает акцент на молекулах, когда так много важных материалов не предполагает рассмотрения молекул в отрыве от атомов и ионов. Классификация в нашей области исследований иногда бывает довольно запутанной: так, в 1995 году начал публиковаться журнал под заглавием *Supramolecular Science*. Под этим словосочетанием главный редактор журнала подразумевал «надмолекулярные совокупности, кластеры и наноскопические материалы»; последнее прилагательное, по видимому, является неологизмом.

Отчет COSMAT от 1974 года определяет материаловедение как «создание и применение знания, связанного со строением, структурой и обработкой материалов, к свойствам материалов и их использованию». Вероятно, отличным примечанием к этому простому определению является то, что на заре материаловедения основной акцент делался на структуре, и особенно на дефектах структуры (чему служат доказательством знаменитые ранние работы, например работа, озаглавленная «Несовершенства в почти совершенных кристаллах» [Shockley et al., 1952]), тогда как в последние годы все больше внимания уделяется влиянию технологических параметров.

Как уже отмечалось, по словам Спрулла [Sproull, 1987], физика вплоть до 1910 года ничем не помогала пониманию материалов. Однако уже в 1930-х годах такие книги, как «Структура металлов и сплавов» Юм-Розери (Hume-Rothery), «Свойства металлов и сплавов» Мотта (Mott) и Джонса (Jones), и особенно выдающаяся книга Зейтца «Современная теория твердых тел» 1940 года издания обогатили науку о твердых телах и дали исследователям общий язык и общие идеи. Спруул сделал ударение на физике. И действительно, приведенная выше статистика дисциплинарной принадлежности в материаловедческих исследовательских лабораториях показы-

вает, что физика после долгого периода пренебрежения включилась в изучение материалов с великим энтузиазмом. Физика твердого тела сама возникла с трудом из-за большого скепсиса со стороны остальных физических направлений [Mott, 1980; Hoddeson et al., 1992]. Сейчас физика настолько тесно связана с материаловедением, что временами от физиков даже исходят предложения полностью включить материаловедение в физику, но эти предложения пока не находят понимания.

Может показаться, что названия дисциплин не играют особой роли и все определяет реальность. Я уже цитировал Шекспира по этому поводу. Но на самом деле все не так просто, и это иллюстрирует следующая история из Китая [Кюо, 1996]. В 1956 году мой информатор, специалист по электронной микроскопии, вернулся в Китай после пребывания на Западе, и его попросили помочь в разработке двенадцатилетнего плана научного и технологического развития. В то время Китай был наводнен тысячами советских специалистов, которые не ленились давать советы. Они советовали китайским властям дать образование большому числу специалистов в области *металловедения* («*metallovedenie*»). Это русское слово обозначает «знание о металлах» и близко по значению к слову «металлография», которое, в свою очередь, произошло от старого немецкого понятия (*Metallgraphie*), которое позже превратилось в *Metallkunde* (то, что мы сейчас называем по-английски *physical metallurgy*). Русские перевели для китайцев слово «металловедение» как «металлофизика», поскольку у них не было термина для обозначения физической металлургии. Результатом этого непонимания стало то, что в середине 1960-х годов китайцы обнаружили, что у них слишком много металлофизиков, получивших образование на отделениях металлофизики физических факультетов семнадцати университетов, и явный недостаток «инженеров, которые понимают сплавы и их термообработку», – хотя именно это советские эксперты на самом деле и имели в виду. К тому времени Мао стал враждебно относиться к Советскому Союзу, и советские эксперты были изгнаны из Китая. К 1980 году в китайских университетах осталось только три отделения металлофизики из первоначальных семнадцати. Затем была предпринята попытка подготавливать студентов в области материаловедения. В то время в Китае все выпускники подлежали трудоустройству по распределению, и «господин из Департамента государственного планирования», не понимая, что означает специальность «металловедение», был склонен давать выпускникам-материаловедам «должности на складе материалов».

Я посвятил почти всю вводную главу этой книги американскому опыту, поскольку материаловедение появилось именно там, но потом эта «сверхдисциплина» распространилась во многих странах, и в дальнейшем я постараюсь избежать особого акцента на Соединенных Штатах. Рассказанная

мною история о китайцах хотя и содержит долю шутки, однако показывает, что другие страны, совершая ошибки и извлекая из них уроки, вносили изменения в свои системы образования и организации исследований. Поэтому я буду делать акцент на темах и подходах в исследованиях, а не на географических особенностях.

В одном можно не сомневаться: пессимисты, которые всегда есть среди нас и которые думают, что все действительно важные открытия в материаловедении уже сделаны, ошибаются. В предисловии к сборнику статей по результатам конференции Тарнбалл [Turnbull, 1980] когда-то написал, что «десять или пятнадцать лет спустя на конференции, подобной этой, много юных энтузиастов, слишком наивных для того, чтобы поверить, что все важные открытия уже сделаны, опишут материалы и процессы, о возможности существования которых мы сейчас даже не подозреваем». Так и случилось.

Глава 2

НАУКИ, ПРЕДШЕСТВОВАВШИЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ

2.1. ПРОВЕДЕНИЕ ПАРАЛЛЕЛЕЙ

Эта книга о возникновении, природе и развитии новой дисциплины – материаловедения (MSE). Рассмотрение всех указанных аспектов в совокупности помогает понять, что, собственно, представляет собой эта научная дисциплина, а для этого необходимо изучить появление более ранних дисциплин, у которых было больше времени достигнуть зрелости. Известно, что для более четкого определения понятия могут помочь сравнения, для этого нужно взять совершенно разные примеры и выделить в них общее.

Джон Займан (Ziman), знаменитый специалист в области физики твердого тела, ставший выдающимся метаученым (тем, кто изучает природу научного процесса, а также деятельность учреждений, занимающихся научными исследованиями) и успешно проводил исследования в рамках разных дисциплин. В лекции, представленной в 1995 году в Лондонском Королевском обществе [Ziman, 1996], он сказал следующее: «Наука не может функционировать без своего рода внутренней социальной структуры, которую обеспечивает предметная специализация. Наука подразделяется на дисциплины, каждая из которых – признанная область организованного обучения и исследования. Практически невозможно быть академическим ученым, не поместив себя изначально в рамки «утвержденной» дисциплины. Тот факт, что дисциплины обычно организованы очень свободно, не делает их менее эффективными. Дисциплина есть нечто большее, чем конгломерат университетских кафедр, ученых обществ и научных журналов. Это «невидимый колледж», *чьи члены разделяют общую традицию исследования*⁸. Именно здесь академические ученые усваивают теоретические парадигмы, своды практических законов и методы, которые считаются в их отдельных дисциплинах «правильной наукой»... Признанная дисциплина или субдисциплина обеспечивает ученого понятийной базой, групповой идентичностью и социальной сценой, на которой он выступает как исследователь». Другая попытка определить понятие научной дисциплины, предпринятая историком науки Сервосом [Servos, 1990, предисловие], удивительно схожа с этой, но Сервос больше внимания уделяет интеллектуальной стороне: «Под дисциплиной я подразумеваю подобное

⁸ Курсив автора.

семье объединение индивидуумов, имеющих общее интеллектуальное происхождение и объединенных общими или частично совпадающими научными проблемами, методами и учреждениями». Эти два определения, вероятно, настолько точны, насколько мы вообще можем приблизиться к точному определению научной дисциплины.

Идея «невидимого колледжа», упомянутая Займаном, впервые была предложена Дерекком де Солла Прайсом, знаменитым историком науки и «вестником наукометрии» [Yagi et al., 1996], который в течение долгого времени писал о таких колледжах и их роли в научном поиске [Price, 1963, 1986]. Прайс одним из первых применил количественные методы к анализу публикации, чтения, цитирования, допечатного распространения и других форм личного общения ученых, включая посещение конференций. По его словам, эти занятия обозначают группы, члены которых, «кажется, овладели искусством привлекать приглашения из центров, где они могли бы работать в течение некоторого времени вместе с несколькими другими членами группы. Завершив один этап работы, они двигаются к другому центру и к другим членам группы. Затем они возвращаются на основную базу, но их верность принадлежит скорее группе, чем организации, которая их поддерживает и фактически является лишь станцией в этом круговороте. Для каждой группы существует своего рода обменный круговорот институтов, исследовательских центров и летних школ, дающий ее членам удобный случай встречаться друг с другом, так что через интервал в несколько лет каждый исследователь, который хоть как-то причастен к теме, может поработать с любым другим ученым той же категории. Такие группы образуют «невидимый колледж», по духу подобный той незримой общности, которая объединяла когда-то ученых, впоследствии в 1660 году основавших Королевское общество». Предложенная Прайсом модель «невидимого колледжа» больше подходит для определения не готовой дисциплины, но скорее намечающегося объединения. Позже такое объединение может и не перейти в полноценную дисциплину, а если переходит, то либо с ошеломляющей быстротой, как в случае с молекулярной биологией после открытия в 1953 году природы ДНК, либо медленно и осмотрительно, как это было с материаловедением.

Существуют две особенно трудные проблемы, связанные с попытками обозначить природу новой дисциплины и время ее возникновения. Одна заключается в яростном нежелании многих традиционных ученых признать за новым научным объединением какое бы то ни было значение; в этом случае революционная новая научная парадигма [Kuhn, 1970] встречает враждебность со стороны приверженцев общепринятой модели внутри самой дисциплины. Другая трудность носит более частный характер. Новая дисциплина может представлять собой либо совершенно особенную

подобласть общепринятой области исследований, как, например, в случае отделения физической химии от органической в XIX веке, либо, напротив, синтез ряда прежних более узких областей. Например, материаловедение возникло как разновидность синтеза металлургии, физики твердого тела и физической химии. Для краткости мы будем именовать эти две альтернативы *возникновение отделением* и *возникновение интеграцией*. Против этих двух видов возникновения дисциплин выдвигаются противоположные возражения: первый критикуют за слом тяжело добытого интеллектуального единства, а второй обвиняют в произвольном связывании вполне самостоятельных областей знания.

Материаловедение в свое время подверглось критике второго типа. Так, согласно утверждению Кальверта [Calvert, 1997], «металлургия является “правильной” дисциплиной, имеющей свои фундаментальные теории, методы и границы. Однако этого уже нельзя сказать о более разностороннем материаловедении, включившем в себя работу с полимерами, керамиками, стеклами и композитами. Проблема в том, что эти материалы очень разные, и, значит, материаловедение уже нельзя считать дисциплиной».

Следует отметить, что материаловедение не было одиноко в своем стремлении к интеграции. Например, вот что сказал Монтгомери [Montgomery, 1996] о своей науке геологии: «Геология – могущественная наука; ее кругозор охватывает великое множество явлений. Она единственная из дисциплин, которая не только сама – целая империя, но и включает в себе знания многих других наук – физики, химии, ботаники, зоологии, астрономии, различных типов инженерии и так далее (геологи одновременно и истинные «эксперты», и безнадежные «обобщатели»)». Лишь одно в этом утверждении ошибочно: геология не уникальна в этом отношении, материаловеды – истинные «эксперты» и безнадежные «обобщатели» в той же мере.

Однако каким бы путем новая дисциплина ни возникла, как только она утверждается должным образом, научное сообщество сразу делается «исключительно тесным», как выразился Пассмор [Passmore, 1978]. Далее он ссылается на философа Фейерабенда (Feuerabend), который уподобил науку церкви, закрывающей свою иерархию для еретиков и заменившей традиционный девиз «вне церкви нет спасения» новым – «вне науки нет познания». Наиболее известный пример этого явления – высокомерное утверждение, сделанное в начале XX века Резерфордом: «Все занятия можно разделить на физику и коллекционирование марок». Подобные претензии на исключительность со стороны тех, кто посвятил себя признанным дисциплинам, вполне закономерно привели к возникновению новых дисциплин, возникновению путем интеграции, что сыграло важную роль в появлении материаловедения.

Перед тем как рассказать о возникновении материаловедения, я сначала рассмотрю историю некоторых смежных дисциплин. Все они сформировались посредством отделения, но зрелости достигли благодаря интеграции. Очевидно, граница между этими двумя видами возникновения не абсолютна. В качестве примеров я выбрал физическую химию, техническую химию, науку о полимерах с краткими экскурсами в науку о коллоидах, физику твердого тела, химию твердого тела и механику.

2.1.1. Возникновение физической химии

В середине XIX столетия такого понятия, как «физическая химия», еще не было, зато существовала и имела долгую историю «неорганическая химия» (французы называют ее «минеральной химией»), в рамках которой изучались строение и свойства кислот, оснований и солей. Такие понятия, как атомный вес, а потом и валентность, формировались очень медленно. От неорганической химии отделилась (и все больше начинала ей противостоять) расцветающая дисциплина «органическая химия». Само ее название отразило первоначальную уверенность в том, что соединения, представляющие интерес для химиков-органиков, состоящие преимущественно из углерода, водорода и кислорода, являются областью исключительно живой материи, то есть могут быть синтезированы только живыми организмами. Это утверждение было впоследствии опровергнуто знаменитым синтезом мочевины, но к тому времени название «органическая химия» употреблялось уже в течение примерно двух столетий и давно стало общепринятым.

На протяжении XIX века конфликт между органическими и неорганическими химиками только углубился, так что даже в 1969 году один знаменитый английский химик заявил, что «неорганическая химия просто смешна». Эта цитата взята из замечательного исследования истории этого конфликта, выполненного Колином Расселом (Russell) для английского открытого университета (Open University) [Russell, 1976]. Органические химики все больше сосредоточивались на синтезе новых соединений и анализе их состава. Их задача несколько осложнялась рядом проблем, например проблемой различения атомов и молекул в газах, отсутствием таких понятий, как стереохимия и изомерия, и провалом в понимании природы химического сродства. Кроме того, не существовало согласованной теории атомов, и, что еще более серьезно, неопределенность окружала атомные массы, особенно атомные массы «неорганических» элементов. В 1860 году немецким химиком Августом Кекуле (Kekulé) (1829–1896)⁹ в Карлсруэ был организован I Международный конгресс химиков. Собралось

⁹ Именно он в 1865 году предложил кольцевую формулу бензола.

около 140 химиков, и большую часть времени они провели в спорах. Одним из участников этой конференции был итальянский химик Станислао Канницаро (Cannizzaro) (1826–1910), который представил Гипотезу своего соотечественника Авогадро (первоначально выдвинутую в 1811 году и совершенно забытую). Эта Гипотеза (она заслуживает своей прописной буквы!) прояснила путь для четкого различения, например, H и H₂. На конгрессе в Карлсруэ Канницаро красноречиво ссылаясь на идею Авогадро и раздал участникам брошюры, которые он принес с собой (между прочим, это первый случай распространения печатных материалов на конференции). Эти брошюры окончательно убедили многочисленных колеблющихся в правоте идей Авогадро, идей, которые мы сейчас изучаем в школе.

Этот случай описан здесь для того, чтобы дать понять, что химики в основном не интересовались такими вещами, как природа и сила химической связи, или тем, насколько быстро протекают реакции. Все их усилия были направлены на методы синтеза и хитрые попытки определить количество различных атомов во вновь синтезированных соединениях. «Охлаждение» между органической и неорганической химией немало этому способствовало, хотя ко времени конгресса в Карлсруэ, по крайней мере, в Германии первую скрипку играли химики-органики.

В начале XIX века жили такие гиганты натурфилософии, как Дальтон, Дэви и особенно Фарадей, которых трудно однозначно причислить к физикам или к химикам. Однако к концу века общий объем накопленной информации стал таков, что химики почувствовали, что они больше не могут позволить себе поверхностно заниматься физикой, а физики – химией, из-за страха прослыть дилетантами. В 1877 году образование химика получил человек, который не боялся прослыть дилетантом. Это был немец Вильгельм Оствальд (Ostwald) (1853–1932). Он получил степень магистра химии в Дерпте, «отдаленном аванпосте немецкой учености в русских Балтийских провинциях», если цитировать великолепный исторический обзор Сервоса [Servos, 1990]. Дерпт сейчас называется Тарту и находится в Эстонии. Недавно вышла книга, в которой освещена важная роль этой страны в развитии науки в XIX веке [Siilivask, 1998]. Оствальд был разносторонним человеком и, будучи студентом-химиком, посвящал много времени литературе, музыке и рисованию. Многие сказали бы теперь, что он был идеальным студентом. Во время своего магистерского экзамена Оствальд заявил, что «современная химия нуждается в реформе». По словам Сервоса, «это резкое утверждение Оствальда... обнаружило ту острую потребность видоизменить свое окружение, интеллектуальное и институциональное, которая прошла как основной мотив сквозь всю его карьеру... Он искал возможность перевести внимание химиков с веществ, участвующих в химических реакциях, на сами реакции. Оствальд полагал, что химики в

течение долгого времени слишком много внимания уделяли таксономическим аспектам своей науки, слишком сосредоточиваясь на составе, структуре и свойствах образцов, участвующих в химических процессах. Несмотря на все их успехи, таксономический подход в химии оставил без ответа вопросы, касающиеся пропорций, направления и выхода химических реакций. Оствальд верил, что для решения этих вопросов и для продвижения химии из числа описательных наук в ряд аналитических химии должны изучать условия, при которых соединения формируются и распадаются, и уделять внимание проблемам химического сродства и равновесия, проблемам действующих масс и скоростей реакций. Основным объектом исследований химиков, по его мысли, должны были стать «стрелка» или знак равенства в химических уравнениях.

В течение нескольких лет он оставался на своем отдаленном аванпосте, безрезультатно трудясь над идеями химического сродства, имея только одного ассистента-аспиранта. Затем в 1887 году в возрасте 34 лет он получил должность профессора химии в Лейпцигском университете, одной из твердых немецкой науки, и его жизнь совершенно перевернулась. Сначала Оствальд назвал свой институт (так немцы называют университетские кафедры) институтом «общей химии», а потом переименовал его в институт «физической химии». К концу 1890-х годов институт физической химии стал очень известен, однако он был лишь вторым институтом химии в Лейпциге – первый институт занимался органической химией, *bête noir*¹⁰ Оствальда. Оствальд выбрал для реализации своих целей физику, поскольку он считал, что эта наука уже поднялась от описательной стадии к стадии определения основных законов, которым подчиняются явления, в то время как химия еще не сделала этого. Ему очень нравилась шутка Резерфорда о физике и коллекционировании марок. Ирония, правда, состоит в том, что Резерфорд получил Нобелевскую премию в области *химии* за свои исследования радиоактивности. Сам Оствальд тоже получил Нобелевскую премию в области химии в 1909 году, номинально за свою работу над катализом, хотя его основная работа в области физической химии была посвящена закону действующих масс. (Прошло довольно много времени, прежде чем Шведская академия наук почувствовала себя достаточно уверенно, чтобы присудить химическую премию непосредственно за успехи в физической химии, которая была очень молодой наукой).

В книге Сервоса, там, где речь идет об Оствальде, физическая химия представлена подробно. Другая отличная книга по эволюции физической химии, написанная Ледлером [Laidler, 1993], более осторожна в своих попытках давать определения. Ледлер утверждает, что «физическую химию

¹⁰ Предмет ненависти (франц.).

можно представить или как часть химии, которая по определению использует физические методы, или как часть физики, которая связана с химией, т.е. с особыми химическими веществами», и далее пишет, что «несмотря на невозможность точного определения этой дисциплины, он может узнать ее, когда видит». Попытка определения Ледлера не вполне удовлетворительна, поскольку целью Оствальда было отойти от озарений, относящихся к индивидуальным веществам, и попытаться вывести общие законы.

Примерно в то время, когда Оствальд переехал в Лейпциг, он установил контакт с двумя учеными, которые сейчас тоже считаются отцами-основателями физической химии, – голландцем Якобом Вант-Гоффом (van't Hoff) (1852–1911) и шведом Сванте Аррениусом (Arrhenius) (1859–1927). Некоторые историки включают в число отцов-основателей и Роберта Бунзена (Bunsen) (1811–1899), но последний был связан скорее с экспериментальными методами, чем с химической теорией.

Вант-Гофф начинал как органический химик. К тому времени, когда он удостоился доктората в 1874 году, он уже опубликовал ставшую очень известной работу о «четырёхгранном атоме углерода», которая дала начало современной органической стереометрии. После этого он переехал сначала в Утрехт, затем в Амстердам и позже в Берлин. С 1878 года он стал заниматься исследованиями в области физической химии, особенно в области динамики реакций, осмотического давления в растворах и полиморфизма [van't Hoff, 1901], и в 1901 году был удостоен первой Нобелевской премии в области химии. То, что именно он первым из троих отцов-основателей получил Нобелевскую премию, вполне соответствует общепринятому в настоящее время мнению, что среди них он был наиболее выдающимся и оригинальным ученым.

Аррениус, насколько его профессия вообще может быть определена, начинал как физик. Он работал с профессором физики в Стокгольме и представил диссертацию по электрической проводимости водных растворов солей. Недавно была издана его биография [Crawford, 1996], в которой подробно описано, какому унижению Аррениус подвергся на экзамене в 1884 году, когда был почти положен конец его научной карьере; он не был признан годным к университетской работе. Он был не последним новатором, претерпевшим от экзаменаторов. Однако ровно через девятнадцать лет, в 1903 году, он получил Нобелевскую премию по химии. О неопределённости профессиональной принадлежности этого основателя физической химии свидетельствует то, что он был явно удивлен тем, что эта премия не по физике, поскольку считал себя физиком.

Величайшим достижением Аррениуса в годы юности было осознание и обоснование того, что атомы, составляющие соль, будучи растворёнными в воде, диссоциируют в заряженные формы, которые впоследствии стали

именоваться *ионами*. Он пришел к этой мысли благодаря трудоемкой и систематической работе по изучению изменения электропроводимости таких растворов по мере их постепенного разведения водой. Именно благодаря «физическому» подходу к этому исследованию он обнаружил, что хотя абсолютная проводимость при разбавлении падает, молекулярная проводимость возрастает, то есть каждый растворенный атом или ион в среднем делается более эффективным в «проведении электричества». Аррениус также открыл, что для стимуляции ионной диссоциации нужен ток. Эти мысли кажутся нам сейчас очевидными, но тогда они отличались исключительной оригинальностью.

Именно работа Аррениуса над ионной диссоциацией способствовала его знакомству с Оствальдом и сделала его имя знаменитым. Оствальд сразу принял его идеи и способствовал его карьере. Аррениус и Оствальд вместе создали то, что один остроумный немецкий химик назвал «дикой армией иоников». Они получили такое прозвище [Crawford, 1996], потому что «полагали, что в химических реакциях в растворе участвуют только ионы, а не распавшиеся молекулы», и поэтому ионики стали «казаками движения за реформацию немецкой химии, призванную сделать ее более аналитической и научной». Ионики вызвали сильную враждебность у некоторых химиков в Европе, а позже и в Америке, когда идеи Оствальда мигрировали туда в умах его многочисленных американских аспирантов (многих из которых он привлек в первую очередь как автор хорошего учебника *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*).

Позже, в 1890-х годах, Аррениус обратился к совершенно другим проблемам. Интересно, что у современных материаловедов его имя не ассоциируется с понятиями теории ионов (которая настолько привычна, что немногие помнят о том, кто ее создал), но они, конечно, почитают его за *уравнение Аррениуса* для скоростей химических реакций [Arrhenius, 1889] с его всемирно известной экспоненциальной зависимостью скорости от температуры. На самом деле впервые это уравнение предложил Вант-Гофф, но Аррениус показал, что его вывод небезупречен, и поэтому сейчас уравнение называют в честь Аррениуса чаще, чем в честь Вант-Гоффа (который был необыкновенно честным и скромным человеком).

Другой знаменитый ученый, который занимался изучением ионов в растворе, так долго колебался между физикой и химией, что трудно сказать, чему он был привержен в первую очередь. Я имею в виду Вальтера Нернста (Nernst). По примеру всех немецких студентов XIX века он странствовал из университета в университет (Цюрих, Берлин, Грац, Вюрцбург), изучая идеи Больцмана о статистической механике и химической термодинамике, пока в 1887 году не попал под влияние Оствальда и не был приглашен им в Лейпциг. Нернст сосредоточил свои исследовательские

усилия на теории электрохимии и через некоторое время выпустил книгу под названием «Theoretische Chemie». Его жизнь и эпоха были описаны Куртом Мендельсоном, который также уделил внимание Оствальду, Аррениусу, Больцману и другим ключевым фигурам физической химии [Mendelssohn, 1973]. Мы встретим Нернста вновь в параграфе 9.3.2.

В течение первых лет после создания физической химии Оствальд не верил в существование атомов, но, тем не менее, каким-то образом отнесся к «дикой армии иоников». Он был тверд в своем скептицизме и в 1890-х годах поддерживал невразумительную «энергетическую» теорию вместо атомной гипотезы. Правда, было не вполне понятно, каким образом ионы могут образовываться в растворе, не содержащем атомов. Наконец, в 1905 году, когда Эйнштейн установил, каким именно образом броуновское движение, изучавшееся Перреном, может быть представлено в терминах столкновения пылинок с движущимися молекулами (глава 3, параграф 3.1.1), Оствальд смягчился и публично признал существование атомов.

В Британии учение иоников столкнулось с яростной оппозицией со стороны как физиков, так и химиков, о чем пишет Долби [Dolby, 1976a] в статье, озаглавленной «Споры о теории растворов. Изучение раскола», и также в одной из глав своей книги [Dolby, 1976b]. Арьергардные бои на этом поприще продолжались очень долго. Так, Долби [Dolby, 1976a] приводит слова знаменитого английского химика Генри Армстронга (Armstrong) (1848–1937), произнесенные всего лишь через четыре года после смерти Оствальда [Armstrong, 1936]: «С вторжением религии Аррениуса произошел раскол химиков на две школы, появился новый класс химиков – людей без знания лаборатории, но имеющих в своем распоряжении достаточно математики, чтобы всех запутать». Армстронг начал критиковать идеи иоников примерно за полвека до этого, в 1888–1898 годах, но, как говорит Долби, он был «исключительным индивидуалистом, не способным уступить социальному давлению на научное сообщество или пойти на поводу у научных тенденций». Британский физик Ф.Г. Фитцджеральд (Fitzgerald), согласно Сервосу, «считал, что ионики занимаются физикой без разрешения». У любой новой дисциплины есть решительные враги вроде Армстронга или Фитцджеральда, и материаловедение не стало исключением.

В США физическая химия развивалась в прямой зависимости от роста влияния сорока четырех американских учеников Оствальда, таких, как Уиллис Уитни (Whitney), основатель первой американской промышленной исследовательской лаборатории для компании General Electric [Wise, 1985], и работавший в этой же лаборатории нобелевский лауреат Ирвинг Лэнгмюр (Langmuir). (Последний начал свое образование как металлург и впоследствии предпринял исследования в области физической химии газов и поверхностей, которые оказали сильное влияние на промышленность, осо-

бенно применительно к проблемам разработки ламп накаливания.) Роль, которую Уитни, Лэнгмюр и другие ученые играли в компании General Electric, была описана историком промышленности Уайзом [Wise, 1983] в работе, озаглавленной «Ионики в промышленности: физическая химия в General Electric, 1900–1915 годы». Уайз здесь отмечает: «Ионики могли принять атомистическую гипотезу, и некоторые принимали, но они не были обязаны сделать это». Согласно Уайзу, «для этих первопроходцев ион не был просто незавершенным атомом, каким позже сделался для ученых». Путь к пониманию обычно долог и извилист. Вехи принятия американцами новой дисциплины также подробно описаны в историческом исследовании Сервоса [Servos, 1990].

В начале XX века физическая химия, наконец, состоялась как новая научная дисциплина, трое ее основателей были удостоены Нобелевских премий, и она была безоговорочно признана американской промышленностью. Третий критерий – конечно, признание дисциплины в университетах. Институт Оствальда стал называться институтом физической химии задолго до конца XIX века. В Америке великий химик Артур Амос Нойес (Noyes) (1866–1936), еще один из студентов Оствальда, в течение многих лет боролся за введение физической химии в Массачусетском технологическом институте. Сервос достаточно подробно описал, как Нойес был вынужден вложить свои собственные деньги, чтобы ввести в МТИ подготовку по специальности «физическая химия». В конце концов, обессиленный своей борьбой, в 1919 году он оставил МТИ и вместе с таким гигантом, как Гильберт Льюис (1875–1946), двинулся на запад, в Калифорнию, чтобы развивать физическую химию там. Когда Нойес приехал в Пасадену (Калифорния), по словам Сервоса, она была так же известна своей наукой, как Новая Англия выращиванием апельсинов; но вскоре все изменилось. В Америке название университетской кафедры второстепенно; принятие дисциплины определяется созданием научно-исследовательской школы. В Европе названия кафедр придает большее значение; в ряде крупных университетов, таких, как, например, Кембридж или Бристоль, были созданы кафедры физической химии, в остальных – физическая химия изучалась как направление на кафедрах химии. К межвоенному периоду физическая химия утвердилась как в американских, так и в европейских университетах.

Следующим шагом на пути признания новой дисциплины является успешное создание ее собственных журналов, которое должно произойти после того, как она постепенно найдет отражение в журналах уже существующих. Основным американским химическим журналом долгое время был Journal of the American Chemical Society. Согласно Сервосу, в поворотном 1896 году только 5% статей этого издания были посвящены физиче-

ской химии. Десять лет спустя их количество возросло до 15% и к середине 1920-х годов более чем до 25%. Первый журнал, посвященный физической химии, был основан в Германии в 1887 году, его основал Оствальд, после того как переехал в Лейпциг. Первоначально этот журнал назывался *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre* (последнее слово значит «учение о взаимодействиях»), и его первую страницу украшал портрет Бунзена.

Через девять лет после *Zeitschrift für physikalische Chemie* появился *Journal of Physical Chemistry*, основанный в США Уайлдером Банкрофтом (Bancroft) (1867–1953), одним из американских студентов Оствальда. «Пестрая карьера» этого журнала поучительно проанализирована как Ледлером [Laidler, 1993], так и Сервосом [Servos, 1990]. Банкрофт (который провел более полувека в Корнелльском университете), судя по всему, был трудным человеком, с эксцентричным чувством юмора. Так, однажды на устном экзамене на степень доктора философии он задал вопрос: «Что в воде тушит огонь?» – и после того, как кандидат с возрастающим отчаянием сделал несколько предположений, сказал, что правильный ответ – «пожарная лодка». Очевидно, что это не идеальное поведение для редактора журнала, и тем более для экзаменатора. Я не стану здесь углубляться в капризы личности Банкрофта (об этом можно узнать у Ледлера), но многие американские физические химики, и среди них Нойес, были настолько раздражены им и его редакторскими суждениями, что бойкотировали его журнал. Это привело к финансовым проблемам. В течение некоторого времени Банкрофт поддерживал журнал на собственные средства, пока, наконец, в 1932 году не был вынужден сложить с себя обязанности редактора, и журнал перешел к Американскому химическому обществу. По словам Ледлера, «различные переговоры и дискуссии, приведшие к лишению Банкрофта полномочий редактора, привели также к основанию в 1933 году еще одного журнала, *Journal of Chemical Physics*. Первым его редактором был Гарольд Урей (Urey) (1893–1981), удостоенный в 1934 году Нобелевской премии в области химии за получение дейтерия (эта премия могла быть равным образом присуждена и в области физики). Урей как-то отметил, что публикация в *Journal of Physical Chemistry* была «похоронами без надгробного камня», поскольку его читало очень мало физиков. Новый журнал получил сильную поддержку со стороны Американского химического общества, вопреки (или благодаря?) тому факту, что он был предназначен для физиков.

Эти два журнала, посвященные *физической химии* и *химической физике*, продолжают мирно процветать до настоящего дня. Я попросил коллег-специалистов определить для меня отличие в тематике этих двух областей, но у большинства из них это вызвало затруднения. Считается, что химиче-

ская физика появилась, когда на понимание химической связи и химических процессов впервые начала влиять квантовая теория. Химическая физика должна была обеспечить внимание к квантовой механике со стороны химиков. Очевидно, что многие знаменитые ученые читают и публикуются в обоих журналах. Journal of Chemical Physics был основан в 1933 году, видимо, из-за отчаяния по поводу ухудшения качества Journal of Physical Chemistry. После смены редактора журнал физической химии стал прежним, но новый журнал, отправленный в плавание с надеждой и фанфарами, тоже не исчез. Форзац-страница Journal of Chemical Physics содержит такое заявление: «Цель Journal of Chemical Physics – перекинуть мост через пропасть между журналами физики и журналами химии. На самом деле искусственные границы между физикой и химией сейчас уже совершенно стерты, и большая и активная группа ученых вовлечена в исследования, которые имеют отношение к обоим наукам. Именно для этой группы журнал служит свою главную службу...»

В первом выпуске Journal of Chemical Physics среди прочих была опубликована классическая статья Ф.Г. Фута (Foote) и Е.Р. Джетте (Jette), посвященная дефектной структуре Fe-O. Позже металлург Фрэнк Фут (1906–1998) принял участие в Манхэттенском проекте и в исследованиях в области ядерной металлургии; так что химическая физика ни в коем случае не исключает металлургию.

Следует отметить, что химическая физика, за исключением ее собственного журнала, не несет на себе большинства опознавательных знаков признанной дисциплины, таких, как кафедры в университетах, носящие это название. Можно было бы предположить, что те, кто хочет, чтобы о них думали как о химиках, публикуются в Journal of Physical Chemistry, а те, кто предпочитает считаться физиками, – в Journal of Chemical Physics (вместе с теми немногими, которые не являются ни физиками, ни химиками). Но мне известно, что теоретические химики предпочитают публиковаться в Journal of Chemical Physics. Путь обобщающего труден...

Странную историю физической химии и химической физики продолжило создание в 1999 году нового журнала Physical Chemistry Chemical Physics: A Journal of the European Chemical Societies, который «представляет собой слияние двух освященных временем журналов, Faraday Transactions и Berichte der Bunsen-Gesellschaft – уважаемых физико-химических журналов Королевского общества химии (Соединенное Королевство) и немецкого общества Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie. С новым журналом также сотрудничают несколько других европейских химических обществ. Существует «коллегия» из двенадцати редакторов. Это явно говорит о воссоединении двух родственных дисциплин после 66 лет разъединения.

Следует отметить еще один журнал, который сыграл ключевую роль в признании и развитии физической химии и был одним из предшественников нового Physical Chemistry Chemical Physics. В 1903 году в Лондоне было основано Фарадеевское общество, призванное «способствовать изучению электрохимии, электрометаллургии, химической физики, металлографии и сходных предметов». В 1905 году общество начало публикацию The Transactions of the Faraday Society. Хотя «физическая химия» и не упоминалась среди целей работы общества, она составляла львиную долю содержания Transactions. В этом журнале публиковались приуроченные к определенному событию доклады «Фарадеевских дискуссий» (Faraday Discussions), причем все статьи публиковались заранее, так что встречи могли быть всецело отведены для интенсивных дебатов. С 1947 года «Фарадеевские дискуссии» выходили в виде отдельных томов, некоторые из них становились известными сами по себе, как, например, выпуск 1949 года или «Дискуссии о росте кристаллов» 1993 года. Сотый том «Фарадеевских дискуссий» [Faraday Discussions, 1995] был посвящен чествованию физической химии, в него вошел интересный доклад Джона Полани (Polanyi) «Как делаются открытия, и почему это происходит».

Вот что сказал по поводу возникновения физической химии Сервос: «Родившись как протест против сложившегося в конце XIX века жесткого деления физических наук на дисциплины, она (физическая химия) вскоре сама обрела все признаки дисциплины. Она появилась в 1880-х годах, затем скачкообразно выросла и в 1930-х годах породила полудюжину или более специальностей». Это точная иллюстрация возникновения «отделением». Сегодня ни одна из этих дополнительных специальностей еще не достигла статуса полноценной дисциплины, и все их огромное количество группируется под сенью физической химии и ее alter ego, химической физики.

Существует еще один признак «принятия» потенциально новой дисциплины. Это публикация учебников. Чтобы «состояться» по этому признаку, физической химии потребовалось долгое время. Один выдающийся физический химик написал автобиографию [Johnson, 1996], в которой рассказывает о последнем годе своего обучения на степень по химии в Кембридже в 1937 году: «К сожалению, в то время еще не существовало учебника (на английском языке) по общей физической химии, поэтому, как правило, было необходимо обращаться к оригинальным научным работам, на которые были ссылки в лекциях. Во многом это было хорошей практикой, хотя и занимало много времени». В 1940 году это упущение было, наконец, восполнено: потребовалось более полувека после основания первого журнала физической химии, прежде чем новая дисциплина была систематически изложена в учебнике на английском языке [Glasstone, 1940].

Таким образом, физическая химия далеко вышла за горизонт, намеченный тремя ее знаменитыми основателями. Но великий математик А.Н. Уайтхед (Whitehead) однажды отметил, что «наука, которая отказывается забыть своих основателей, обречена». Он имел в виду, что опасно отказываться двигаться в новых направлениях. Ни физическую химию, ни материаловедение нельзя в этом упрекнуть.

2.1.2. Истоки технической химии

Техническая химия (chemical engineering) как потенциальная дисциплина возникла примерно в то же время, что и физическая химия, в 1880-х годах, но ей потребовалось куда больше времени, чтобы добиться признания. Первая систематическая попытка разработать направление инженерии для задач широкомасштабного производства промышленных химикатов имела место в Бостонском технологическом институте, предшественнике Массачусетского технологического института. Согласно обзору истории технической химии [Cohen, 1996], первый курс под названием «техническая химия» в Америке был организован и предложен Льюисом Нортон (Norton) в Бостонском технологическом институте в 1888 году. Нортон, подобно многим другим американцам, получил докторскую степень в области химии в Германии. Следует отметить, что на этот раз первые намеки на новую дисциплину оформились в университетский курс, а не в исследовательскую программу, как в случае физической химии. Это различие и привело к печальной ссоре между техническими и физическими химиками в Бостоне, как раз в то время, когда появился МТИ.

Курс Нортон являл собой «несомненно, совершенное изложение технической механики (mechanical engineering) в сочетании с мощным фундаментом общей, теоретической и прикладной химии». Нортон умер молодым, и перебивающийся кое-как курс технической химии, который был под опекой кафедры химии вплоть до 1921 года, перешел под эгиду Вильяма Уолкера (Walker), еще одного американца, изучавшего химию в Германии, который имел прибыльную дополнительную практику в промышленности в качестве консультирующего химика. С начала 1900-х годов на кафедре химии возникло непримиримое противоречие между двумя группами, возглавляемыми соответственно Артуром Нойесом (Noyes) (см. параграф 2.1.1) и Вильямом Уолкером. Их ссоры описаны в книге Сервоса [Servos, 1990]. Сервос определил суть этого конфликта следующим образом: «Должен ли МТИ расширить свои задачи и стать научным университетом (он едва ли был таким в 1900 году), в котором обучение ориентировано на фундаментальные исследования и в расписании занятий широко представлены фундаментальные науки? Или же ему следует продолжить собственные традиции, сосредоточившись на подготовке инженеров и ра-

боте в области прикладных наук? Какая роль должна быть отведена фундаментальной науке: роль средства к достижению цели или самой цели?». Этот спор вечен; он не может быть окончательно разрешен, поскольку правда на обеих сторонах, но с течением времени противоречие постепенно снимается.

Нойес боролся за постепенное становление исследований в области физической химии, даже, как мы видели, вкладывая свои собственные средства в эти попытки, и стремление Уолкера сосредоточиться на промышленных аспектах, ценовом анализе и, говоря более общо, поощрение студентов оперировать скорее массами продукции, нежели пробирками, было Нойесу глубоко неприятно. Тем не менее решительно ориентированный на промышленность подход Уолкера привлекал к изучению технической химии все больше студентов (за 20 лет их количество возросло в 7 раз), и поэтому влияние Нойеса убывало, а влияние Уолкера росло до тех пор, пока Нойес в отчаянии не ушел в Калифорнийский технологический институт. Это было еще одно научное учреждение, которое возникло как незаметный местный технический центр и под руководством ряда «чистых» ученых недалеко продвинулось в искусстве поглощения прикладного фундаментальным.

Основатели материаловедения столкнулись с серьезными противоречиями того же рода, как те, которые возникли между Нойесом и Уолкером.

В университетских курсах было введено особое понятие *элементарных операций*, название для которых придумал в 1916 году Артур Литтл (Little), работавший в МТИ. Коэн [Cohen, 1996] определил их как «специфические процессы (обычно связанные скорее с физическими, чем с химическими изменениями), общие для всей химической промышленности, например, нагревание и охлаждение жидкостей, дистилляция, кристаллизация, фильтрация, пульверизация и т.д.». В 1905 году Уолкер включил элементарные операции в свой курс в МТИ (хотя еще не под этим названием) и позже совместно с соавторами представил их в хорошем учебнике. Из ряда преимуществ использования элементарных операций, перечисленных Коэном, наиболее ценным оказалось то, что благодаря своему общему характеру они составляют систему, которую может использовать специалист в любой области химической промышленности без нарушения конфиденциальности сведений своих клиентов. Уолкер и другие технические химики из университетов применяли элементарные операции из-за своей ориентации на практику, но, как объясняет Коэн, с годами эмпирическая отработка процессов была заменена другим, более аналитическим и научным подходом. Давление обстоятельств и углубление понимания смягчили ссору между практиками и служителями фундаментальной науки.

Техническая химия, как всякая новая дисциплина, столкнулась и с разногласиями по поводу ее названия: широко используемые термины вроде

«промышленной химии» или «химической технологии» вызвали серьезные возражения со стороны существующих институтов, когда возникла необходимость создания новых профессиональных организаций. Например, в Британии Общество химической промышленности серьезно воспротивилось созданию специального общества для технических химиков. Здесь нет места для подробного описания маневров, связанных с созданием Британского и Американского институтов технической химии; подробности можно узнать из статьи Коэна.

В Британии разобщение науки и инженерии в вопросе подготовки технических химиков было смягчено благодаря замечательному событию, имевшему место в Кембридже (Англия). Сразу после войны, в 1945 году, нефтяной и углехимический гигант компания «Шелл» (Shell) сделала благородное пожертвование в Кембриджский университет для создания там кафедры технической химии. Кафедру возглавил замечательный инженер-механик Теренс Фокс¹¹ (Fox) (1912–1962), который пригласил к сотрудничеству многих химиков, и в частности физических химиков. Один из приглашенных, Питер Данквертс (Danckwerts) (1916–1984), был направлен в МТИ, чтобы немного изучить техническую химию, и позже, в 1959 году, в свою очередь, стал известным главой кафедры. (Когда-то в XVIII веке другой кембриджский профессор химии, священник, точно так же был послан на континент, чтобы изучить основы химии.) Особенностью кембриджской технической химии было то, что студенты могли поступить на кафедру как после двух лет изучения инженерии, так и после двух лет изучения естественных наук, в том числе химии. В обоих случаях, приступив к изучению технической химии, они получали одинаковое научное руководство. Это сработало; по сведениям одного из сотрудников [Harrison, 1996], 80–90% студентов в техническую химию всегда приходили «научным маршрутом». Этот опыт показывает, что взгляды науки и техники могут сосуществовать в плодотворной гармонии.

То, что кембриджское пожертвование исходило из нефтяной промышленности, является важным знаком. Когда химико-техническое образование было введено в Имперском и Университетском колледжах в Лондоне, их выпускники вначале испытывали огромные трудности с трудоустройством в тяжелой химической промышленности, особенно в ICI («Империял Кемикл Индастриз»), где считалось, что и химики вполне справляются с

¹¹ Стремление Фокса к совершенству хорошо иллюстрирует следующий анекдот. На встрече в компании ICI (его предыдущее место работы) Фокс представлял окончательный вариант конструкции поддержки двухмильного кабеля. Неожиданно он стукнул себя рукой по лбу и воскликнул: «Как я мог допустить такую ошибку!». А затем пояснил встревоженным коллегам: «Я забыл учесть кривизну земной поверхности».

работой. Однако в нефтяной промышленности выпускников кафедры технической химии принимали охотно, особенно с 1953 года, когда в Британии, наконец, начали строиться нефтеперегонные заводы [Warner, 1996]. В одном британском университете (Бирмингем) даже была открыта кафедра нефтяной инженерии, которая позже превратилась в кафедру технической химии. По словам Уорнера [Warner, 1996], химики не уважали науку, основанную на насильственном разрушении структур нефти перед их повторным соединением в большие молекулы, поскольку это очень отличалось от классических методов синтеза сложных органических молекул. Поэтому разногласия между органическими и физическими химиками нашли продолжение в противоречиях между органическими химиками и нефтяными технологами. Остальные технические химики направлялись в промышленность взрывчатых веществ и особенно в атомную энергетику.

Технической химии как технологической специальности потребовалось гораздо больше времени, чем физической химии, чтобы стать признанной действующей областью исследования. Наконец эта цель была достигнута. Во втором издании Оксфордского английского словаря, составленного по историческому принципу, приведены слова из статьи, опубликованной в 1957 году в техническом журнале: «Техническая химия сейчас считается одной из четырех первых по значению технологий, наряду с гражданским строительством, электротехникой и машиностроением».

2.1.3. Наука о полимерах

В 1980 году Александра Тодда (Todd), в то время президента Королевского химического общества в Лондоне, спросили, с какой технологией связан наиболее важный вклад химии в жизнь человечества. Согласно предисловию к книге, посвященной истории высокотехнологичных полимеров [Seymour and Kirshenbaum, 1986], он ответил, что, несмотря на все чудесные медицинские достижения, наибольшим вкладом химии он считает процесс полимеризации. Я обращаюсь сейчас к стадиям развития науки о полимерах и научным открытиям, которые их сопровождали.

В течение всего XIX века химики усердно изучали общую структуру веществ и на ощупь медленно двигались к идеям стереохимии и одного из ее следствий, оптической изомерии. В 1874 году Вант-Гофф (van't Hoff), которому тогда было 22 года, предположил, что четыре валентности атома углерода (существование которых было обосновано Августом Кекуле (Kekulé) (1829–1896) в знаменитой работе 1858 года) направлены к вершинам правильного тетраэдра, и именно эта мысль побудила химиков предложить *структурные* формулы органических соединений. Но задолго до того, как был сделан этот очень важный шаг, великий шведский химик Йенс Якоб Берцелиус (Berzelius) (1779–1848) под влиянием нескольких работ по срав-

нительному структурному анализу бутана и этилена, опубликованных Майклом Фарадеем (Faraday), в 1832 году предложил «субстанции, имеющие одинаковый состав, но обладающие при этом различными свойствами, называть изомерами». В следующем году он предложил: если два вещества имеют относительно сходный состав, но разные абсолютные числа атомов в каждой молекуле, вещество, обладающее большим числом атомов, называть полимерным. Эти два термина сконструированы из древнегреческих корней «мер» (часть), «изо» (тот же) и «поли» (много).

Термин «полимер» входил в обращение медленно, а понятие, которое он представлял, еще медленнее. В 1860-х годах французский химик Марселен Бертло (Berthelot) (1827–1907) называл полимером то, что мы сейчас назвали бы *олигомером* («олиго» – несколько), – молекулу, полученную соединением только двух или трех мономеров. Использовать этот термин для обозначения молекулы с длинной цепью (макромолекулу) стали лишь много лет спустя. Бертло впервые изложил в некоторых химических подробностях полимеризацию (на самом деле олигомеризацию) в лекции, представленной им в 1863 году.

Гениальное озарение Вант-Гоффа показало, что атом углерода, связанный с химически самостоятельными группами, должен быть асимметричен, и в зависимости от расположения групп в пространстве получившееся соединение должно демонстрировать оптическую активность, т.е. при растворении в жидкости оно может вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Луи Пастер (Pasteur) (1822–1895) еще в 1850 году в своем знаменитом исследовании открыл такую оптическую активность в тартратах (винных кислотах). Но лишь еще двадцать четыре года спустя Вант-Гофф открыл причинную связь между оптическим вращением и молекулярной структурой и показал, что левая и правая винные кислоты являются *стереоизомерами*: их структуры зеркальны. Трехмерные молекулярные структуры интересовали тогда лишь очень немногих химиков. Так что Вант-Гофф был вынужден терпеть довольно злобные атаки со стороны скептически настроенных коллег, особенно со стороны Бертло. Бертло, наряду с тем, что был ученым, обладавшим огромной энергией и изобретательностью, был также своего рода интеллектуальным тираном, который никогда не мог признать свою неправоту [Jacques, 1987]. Вполне естественно, что он обратился к политике и в течение нескольких лет занимал посты министра иностранных дел и министра образования.

Эти исследования создали предпосылки для более позднего открытия явления стереоизомерии полимеров, которое считается центральным понятием в науке о них.

Эти исторические сведения взяты из блестящего исторического исследования науки о полимерах, написанного Моравецом [Morawetz, 1985,

1995], которое посвящено органической и физической химии макромолекул. Соответствующая технология и ее тесная связь с химией и стереохимией полимеризации описаны в других книгах, например книгах МакМиллана [McMillan, 1979], Лиебхафски и др. [Liebhafsky et al., 1978], Моссмана и Морриса [Mossman and Morris, 1994], а также в вышеупомянутой книге Сеймура и Киршенбаума [Seymour and Kirshenbaum, 1986].

Признание стереохимии позволило, наконец, химии мономеров, олигомеров и полимеров развиваться дальше. На протяжении XIX века это происходило очень медленно, несмотря на то, что в последние годы века уже производились, хотя и без детального понимания химии процесса, первые промышленные пластики (на основе уже полимеризованных натуральных продуктов), такие, как целлулоид и искусственный шелк из вискозы [Mossman and Morris, 1994]. Много усилий ушло на попытки понять структуру природного каучука, особенно после открытия в 1855 году вулканизации Чарльзом Гудиером (Goodyear). Каучук был разложен на компоненты (то есть девулканизирован), и затем многие исследователи пытались реполимеризовать мономерный изопрен – с очень малым успехом, пока О. Уоллач (Wallach) в 1887 году не преуспел в этом с помощью фотополимеризации. И лишь в 1897 году немецкий химик С. Энглер (Engler) понял, что «не стоило ограничивать себя мыслью, что соединяются только похожие молекулы». Это было первым намеком на то, что сополимеры (как будущие синтетические каучуки) в принципе возможны.

Каучук был только одной из многих природных макромолекул, впервые изученных в XIX веке. Его изучение сопровождалось и стимулировалось протестом органических химиков против утверждения, что полимеризованные вещества на самом деле состоят из длинных цепей с (неизбежно) варьирующимся молекулярным весом. Для органических химиков «святым Граалем» была ясно определенная молекула, обладающая известным и постоянным строением, молекулярным весом, точкой плавления и т.д., обычно очищенная дистилляцией или кристаллизацией, а эти процессы, как правило, неприменимы к полимерам. Поскольку в то время не существовало надежных методов для определения молекулярного веса больших молекул, было сложно парировать этот решительный скептицизм. Один химик, О. Циновский (Zinoffsky), в 1886 году нашел весьма изощренный путь доказательства того, что молекулярный вес несколько тысяч атомных единиц действительно существует. Он определил эмпирическую формулу гемоглобина $C_{712}H_{1130}N_{214}S_2Fe_1O_{245}$. Поскольку молекула не может содержать лишь часть атома железа, эта эмпирическая формула представляет наименьший возможный размер молекулы гемоглобина с весом 16700 а.е. Но одно дело молекула наподобие гемоглобина, почти принятая скептически настроенными органическими химиками: ее молекулярный вес постоянен;

другое дело объяснение, которое «новые химики» предложили для синтетических молекул с длинными цепями.

В конце XIX века существовала только одна активная ветвь химии, которая стояла на пути развития химии полимеров, – это было изучение коллоидов. Наука о коллоидах будет описана в параграфе 2.1.4; здесь же достаточно сказать, что исследователи коллоидов – веществ наподобие клеев, которые и дали коллоидам название, рассматривали их как маленькие частицы или мицеллы, каждая из которых состоит из нескольких молекул. Они полагали, что такие частицы удерживаются вместе внутренне слабыми «вторичными валентностями» (сейчас мы бы назвали их силами Ван-дер-Ваальса), и не сомневались в том, что предполагаемые макромолекулы действительно представляют собой мицеллы, связанные слабыми силами. Они называли их «ассоциированными коллоидами». (Была еще одна точка зрения, согласно которой некоторые полимеры состоят из коротких кольцевых структур.) По словам Моравеца, «существовало почти всеобщее убеждение, что большие частицы должны представлять собой конгломераты малых»; даже великий физический химик Артур Нойес в 1904 году публично подтвердил это. Вольфганг Оствальд (Ostwald) (1886–1943), сын Вильгельма Оствальда, был лидером науки о коллоидах и подстрекателем тех, кто смеялся над возможностью существования молекулы с длинной цепью. Большая часть ранних работ по полимерам была опубликована в *Kolloid-Zeitschrift*.

Основным и очень упорным защитником реальности молекул с длинной цепью, соединенных ковалентными связями, был немецкий химик Герман Штаудингер (Staudinger) (1881–1965), в течение некоторого времени работавший с ранее упомянутым Энглером, предсказавшим сополимеризацию. Он первым объявил о таких молекулах в лекции, прочитанной им в 1917 году в Шведском химическом обществе. Он говорил о «высокомолекулярных соединениях», позже для обозначения молекул с очень длинными цепями стал использоваться термин «высшие полимеры». До 39 лет Штаудингер занимался обычной органической химией. Затем он сменил университет, вернувшись из Швейцарии во Фрейбург в Германии, и решил посвятить остаток своей долгой активной научной жизни макромолекулам, особенно синтетическим. Как говорит Флори (Flory) в историческом введении к своему знаменитому учебнику по полимерам, изданному в 1953 году, Штаудингер показал, что «в отличие от коллоидных соединений, высшие полимеры демонстрируют коллоидные свойства во всех растворителях, в которых они растворяются». Другими словами, что они содержат *устойчивые* молекулы большой величины.

В конце 1920-х годов Штаудингер вошел в Германии в группу ученых, которые начали применять к полимерам новый метод дифракции рентге-

новских лучей. Из них следует отметить Германа Марка (Mark) (1895–1992), снискавшего великую славу одного из отцов современной науки о полимерах. Среди наиболее значимых достижений этой группы было открытие того, что натуральный каучук (аморфный или стеклоподобный) может подвергаться кристаллизации под действием растяжения. Таким образом, полимеры в конце концов оказались способны к кристаллизации, что несколько улучшило репутацию каучука в глазах противников длинных цепей. Штаудингер много времени посвятил изучению полиоксиметиленов и выяснил, что некоторые из них можно кристаллизовать (что для органических химиков является одним из признаков «истинных» химических соединений). Он обнаружил, что цепи кристаллического полиоксиметилена, равно как и других полимеров, настолько длинны, что не соответствуют элементарной ячейке кристаллических структур, которую можно выявить с помощью дифракции рентгеновских лучей, и сделал вывод, что цепи могут оканчиваться где угодно внутри кристалла, миновав несколько элементарных ячеек. Это также было для органиков как красная тряпка для быка, но в конце концов в 1930 году встреча членов Kolloid-Gesellschaft, по словам Моравца, «с очевидностью ознаменовала победу идеи молекул с длинными цепями». *Следует отметить, однако, что эта бесплодная битва между сторонниками молекул с длинными цепями и теми, кто считал полимеры просто конгломератами коллоидов, задержала создание крупных синтетических полимеров на десятилетие или даже больше.*¹²

Потребовалось много времени, чтобы объяснить, каким именно образом молекулы с длинной цепью могут быть упорядочены в правильные кристаллические решетки. В конце концов, в 1957 году три группы экспериментаторов нашли ответ. Этот эпизод представлен в главе 8.

Недавно было опубликовано историческое исследование [Furukawa, 1998], в котором замечательно представлены история исследований Штаудингера и его борьбы с противниками, а также описаны заслуги Карозерса (Carothers), о котором пойдет речь ниже.

Существуют две основные разновидности синтетических полимеров. Одна из них – полимеры, созданные методами дополнения (особенно полиэтилен и другие полиолефины), в которых мономеры просто соединяются последовательно в длинную цепь, другая – полимеры, созданные методами реакций конденсации (полиэстры, полиамиды и др.), в которых мономер присоединяется к концу цепочки с образованием маленькой побочной молекулы, например воды. Первая последовательная программа исследований, прямо направленная на обнаружение новых синтетических макромолекул, предполагала преимущественно изучение реакции конден-

¹² Курсив автора.

сации, и инициатором ее был гениальный органический химик Уоллес Карозерс (1896–1937). В 1928 году он был принят на работу американской компанией Du Pont и на следующий год (как раз перед тем, как сторонники коллоидов потерпели поражение) начал свои блестящие исследования, которые привели к открытию и коммерциализации нейлона. Это произошло как раз накануне войны. По словам Флори, исследования Карозерса «способствовали утверждению молекулярной точки зрения и рассеянию мистического настроения, которое преобладало в этой области». Необходимо также отметить существенное различие между полимерами, производными от бифункциональных мономеров (то есть тех, которые имеют только два химически активных узла), и мономеров с тремя или более узлами. Первые могут формировать цепи без ответвлений, последние образуют разветвленные трехмерные макромолекулы. Те, что описаны ниже, относятся к первому виду.

Первый большой шаг в получении ступенчатополимеризованных полимеров был сделан в 1933 году, когда компания ICI в Англии под влиянием великого американского физика Перси Бриджмена (1882–1961), который как экспериментатор посвятил свою жизнь изучению свойств материалов, сжатых большими гидростатическими давлениями (см. параграф 4.2.3), решила применить для их поиска методы высоких давлений. Сотрудники ICI обнаружили, что этиленовый газ полимеризуется под высоким давлением и при немного повышенной температуре в присутствии кислорода [Mossman and Morris, 1994]. В конце концов, преодолев многие проблемы, в тот самый день 1939 года, когда Германия вторглась в Польшу, они довели этот процесс до результата. Об этом не было объявлено, поскольку выяснилось, что такой прессованный полиэтилен, обладающий превосходными диэлектрическими свойствами, идеален в качестве изолятора в схемах радиолокационных станций, а у немцев этого вещества не было, так как Штаудингер не верил в возможность полимеризации этилена. Аналогичным образом не было объявлено о возможности использовать нейлон, потому что из него делали парашюты.

Способ обработки этиленового газа, предложенный компанией ICI, хотя и сыграл важную роль в битве за Британию, был сложным и дорогим, и после войны для получаемого с его помощью дорогостоящего продукта было тяжело найти рынок сбыта. Поэтому широкий резонанс вызвало в 1953 году известие о том, что немецким химиком Карлом Циглером (Ziegler) (1898–1973) открыт «стереоактивный» катализатор полимеризации (алюминий триэтил плюс титан тетрахлорид), с помощью которого можно полимеризовать этилен для получения готового к кристаллизации полиэтилена высокой плотности, состоящего из неразветвленных цепочек с правильным (транс) пространственным расположением групп CH_2 . Поли-

этиленом высокой плотности он был назван из-за того, что правильные построения цепи могут располагаться более плотно, нежели в частично аморфном («полукристаллическом») материале низкой плотности, полученном в результате обработки, предложенной компанией ICI.

Вскоре за успехом Циглера последовал аналогичный успех итальянского химика Джулио Натты (Natta) (1903–1979), который использовал сходный катализатор для получения стереорегулярного (изостатического) полипропилена в кристаллической форме. Затем с помощью того же катализатора в Америке был создан стереорегулярный полиизопрен, который получил название «синтетический натуральный каучук». Эти три продукта – полиэтилен, полипропилен и полиизопрен, а также их многочисленные производные были мгновенно освоены промышленностью во всем мире и трансформировали рынки полимеров, потому что, например, полиэтилен высокой плотности гораздо дешевле в производстве, нежели полиэтилен низкой плотности, и, более того, он обладает исключительными свойствами. Благодаря ловкому заключению контрактов Циглер стал одним из немногих ученых, которые выручили действительно хорошие деньги за свое открытие.

Этот огромный скачок произошел благодаря двум научным озарениям и одному техническому усовершенствованию. Озарения заключались в осознании цепочечной природы высших полимеров и роли стереотаксического характера этих цепочек. Их истинность вплоть до 1930 года принималась не везде. Техническое же усовершенствование (или, лучше, ряд усовершенствований) представляло собой совокупность постепенно усложняющихся методов определения среднего молекулярного веса и его распределения. Вначале применяли осмометрию и вискозиметрию, затем перешли к использованию ультрацентрифуги, рассеяния света и, наконец, к гелепроникающей хроматографии. Некоторые из этих разработок интересно описаны двумя их современниками и пионерами Штокмайером и Циммом [Stockmayer and Zimm, 1984] в работе под заголовком «Если смотреть проще на науку о полимерах».

Примерно до 1930 года наука о полимерах оставалась особой областью экспериментальной химии. Затем в ней стали принимать все большее участие теоретические химики и физики, применившие к пониманию термодинамики скоплений молекул с длинными цепями методы статистической механики. В частности, эти методы были применены к объяснению эластичности каучука, которое было *основной* темой в науке о полимерах. Наиболее выдающийся вклад в статистическую механику полимеров сделал Пол Флори (1910–1985), который изучил науку о полимерах, работая с Карозерсом в Du Pont. Его учебник по химии полимеров [Flory, 1953], между прочим, представляет собой наиболее выдающийся обзор всей этой

дисциплины, и через сорок восемь лет после публикации на него по-прежнему много ссылаются.

Сейчас в этом направлении лидируют физики: наиболее активными стали Сэмюэл Эдвардс (Edwards) в Кембридже и Пьер-Жиль де Жен (de Gennes) в Париже. Последний применил метод ренормгруппы (изобретенный физиками элементарных частиц) к статистике цепей полимеров [de Gennes, 1979], а также, совместно с Эдвардсом, объяснил процесс диффузии в полимерах. Физика полимеров (цепочечная статистика, эластичность полимеров, механизмы кристаллизации, высокоэластичность и пластичность, диэлектрическое поведение) постепенно получила признание и недавно была систематически изложена в учебнике [Strobl, 1996].

Когда я рассказывал о физической химии, я сказал, что научные журналы, посвященные ей, стали выходить уже вскоре после ее возникновения, а учебники были написаны гораздо позже. Наука о полимерах развивалась медленно в обоих отношениях. Книга Флори 1953 года издания стала первым систематическим трудом в этой области, хотя еще раньше вышла книга Штаудингера [Staudinger, 1932]. Статьи по науке о полимерах публиковались в *Kolloid-Zeitschrift*. Этот журнал был основан в 1906 году и издавался под таким названием до 1973 года, после чего превратился в *Colloid and Polymer Science*. Несмотря на то, что в 1920-х годах сосуществование коллоидной науки и науки о полимерах было непростым, журнал по сей день публикует работы по обеим дисциплинам, хотя работы о полимерах доминируют. Еще в 1960 году исключительно полимерам было посвящено только четыре журнала – два в Англии, один в Германии и один в России. Сейчас же эта ниша заполнена: в обзоре 1994 года перечислены 57 названий тех посвященных полимерам журналов, которые можно было найти в *Science Citation Index*, не считая малых журналов, которые там не представлены. Один крупный издатель публикует девять журналов о полимерах! *Macromolecules*, *Polymer* и *Journal of Applied Polymer Science* – наиболее цитируемые названия. Слово «физика» в названии содержит один журнал (*Journal of Polymer Science: Polymer Physics*). Многие из этих 57 журналов имеют прикладной оттенок, и область науки о полимерах, без сомнения, сейчас, как и полвека назад, по-прежнему примыкает к химии полимеров.

Таким образом, очевидно, что наука о полимерах, так медленно формировавшаяся, сейчас стала самостоятельным и важным полем исследований. Она получила свою долю Нобелевских премий – достаточно вспомнить Штаудингера, Циглера, Натта, Флори и де Жена. В ежегоднике *Metallurgy/Materials Education Yearbook 1994* года, публикуемом Международным американским обществом металловедения (ASM International) перечислены пятнадцать североамериканских университетских кафедр, специализи-

рующихся на науке о полимерах, с названиями наподобие «наука о полимерах и инженерия», «макромолекулярная наука и инженерия пластмасс». Многие эксперты в сфере материаловедения считают, что полимеры еще только находятся на пути к тому, чтобы вскоре стать наиболее широко распространенным и важным из всех классов материалов.

Более подробно о полимерах будет рассказано в главе 8.

2.1.4. Коллоиды

Идея коллоида восходит к работам англичанина Томаса Грэма (1805–1869) [Graham, 1848], который предпринял всестороннее исследование кинетики диффузии ряда жидкостей, включая растворы разнообразных веществ. Он открыл, что некоторые вещества характеризуются сверхмедленной диффузией (растворы крахмала или декстрина и, например, альбумин) и сверх того неспособностью кристаллизоваться из раствора; он назвал их *коллоидами* (то есть клееподобными). Этот термин, очевидно, можно применить как к раствору, так и прямо к растворенному веществу. Обычные растворы (солей, например), в которых диффузия происходит быстро, были названы *кристаллоидами*. Грэм также предложил наименования золь (высокотекучих растворов коллоидов) и гелей (желеобразных растворов). Он не располагал методами, которые позволили бы определить отличительную особенность коллоидов – величина их частиц больше, чем размер атомов или молекул, но обычно слишком мала, чтобы быть наблюдаемой в оптический микроскоп. Это стало ясно немного позже. Но с самого начала было понятно, что коллоидные растворы двухфазны.

После первоначальных исследований Грэма изучение коллоидов быстро развивалось, причем много внимания уделялось свойствам межфазных границ, в частности свойству адсорбции. Вследствие этого «коллоидная химия» распространилась на эмульсии и пены, а также на аэрозоли. Прошло довольно много времени, прежде чем стало понятно, что хотя золь (например, золотой золь, ранее изучавшийся Фарадеем) является суспензией мелких частиц одной фазы (твердое золото), в другой фазе, воде, благодаря осмотическому давлению он ведет себя аналогично истинному раствору. Это было доказано в 1908 году изящными экспериментами Перрена (Perrin), которые показали, что равновесное распределение в гравитационном поле взвешенных коллоидных частиц, достаточно больших, чтобы их можно было видеть в микроскоп, следует тому же правилу, что и распределение молекул газа в атмосфере. Через столетие после Джона Дальтона (Dalton) результаты Перрена наконец убедили последних скептиков в реальности атомов и молекул [Nye, 1972] (см. также главу 3, параграф 3.1.1).

Как пишет Моравец (Morawetz), «признание того, что законы, которым подчиняются зависящие от концентрации растворенных частиц свойства

(например, осмотическое давление), распространяются на полимерные растворы, не имело никакой связи с вопросом, является ли осмотически активная частица молекулой или совокупностью молекул». Коллоидные химики, как мы уже видели, в отношении полимерных растворов придерживались мнения, выраженного вторым утверждением, и вследствие этого произошел их разрыв со сторонниками вышеупомянутого макромолекулярного подхода.

Здесь нас интересует попытка корифеев коллоидной химии представить ее как отдельную дисциплину. Вокруг ее названия происходили своего рода дебаты; на время предпочтение было отдано термину «капиллярность», предложенному Гербертом Френдлихом (Freundlich) (1881–1941), бывшим ассистентом Вильгельма Оствальда. Эта область исследования долго выпускала свои собственные журналы (например, можно вспомнить *Kolloid-Zeitschrift*). Кроме того, по коллоидной химии был опубликован ряд книг. Введение в коллоидную химию, написанное Вольфгангом Оствальдом и появившееся первоначально в 1914 году, пережило бесчисленные переиздания [Ostwald, 1914]. Название этой книги в переводе звучит как «Незримый мир», и сама книга вполне в соответствии с ним источает аромат мессианства. Также следует отметить работы американского химика Вейзера [Weiser, 1939] и обзор, написанный кембриджскими физическими химиками Александером и Джонсоном [Alexander and Johnson, 1949]. Этот обзор получил название «Коллоидная наука» (не коллоидная химия), и в предисловии авторы объясняют это тем, что именно так называлась академическая кафедра в Кембридже, на которой они работали в течение ряда лет.

Эта кафедра – кафедра коллоидной науки в Кембриджском университете – была детищем Эрика Ридеала (Rideal) (1890–1974). По его собственному признанию, сделанному в 1947 году, «около двадцати лет назад нужно было попытаться построить лабораторию для обучения и проведения исследований, которая могла бы служить мостом между биологическими науками и физикой и химией». В 1920-х годах Ридеал был лектором физической химии в Кембридже, очень интересовался поверхностями и межфазными границами и сотрудничал с рядом ученых Кембриджа, занимавшихся фотохимией, электрохимией, коррозией и статистической механикой газов. Затем некий доброжелатель из Комитета по международному образованию (International Education Board) сделал благотворительный вклад, и в 1930 году появилась должность профессора коллоидной физики. Ридеал получил это назначение и переехал в стесненные условия, чтобы организовать кафедру. Вскоре поступила дальнейшая благотворительная помощь на учреждение должностей профессоров по «междисциплинарным исследованиям», и, так как должность профессора коллоидной физики перешла в другие руки, Ридеал стал профессором

коллоидной науки. Как Ридеал отмечал гораздо позже [Rideal, 1970], «не имея ни малейшего понятия о том, чем в действительности является коллоидная физика, я, конечно, принял предложение занять должность... (Позже) меня спросили, не хочу ли я оставить свою должность и стать первым профессором коллоидной науки. Это название придумал я сам, поскольку считал его куда более подходящим, чем «коллоидная физика». Оно звучало лучше и казалось более значительным». От таких случайностей зависят названия дисциплин (или мнимых дисциплин). Сначала новая кафедра стала частью кафедры химии, но в 1943 году Ридеал смог отстоять независимость своих владений на том основании, что отделение облегчило бы сотрудничество с биологами. Интерес Ридеала к границам был как буквальным, так и фигуральным.

Большая часть этой истории взята из неопубликованной автобиографии Джонсона [Johnson, 1996]. Согласно ей, а также некрологу Ридеала, подготовленному для Королевского общества [Eley, 1976], в плане проведения исследований кафедра была весьма успешна, она располагала отличным штатом и «ордой» аспирантов. Ридеал был одним из тех научных руководителей, которые извергают бесконечный поток блестящих идей и указаний на относящуюся к делу литературу и затем оставляют студента прорабатывать детали; обычно это приносит хорошие результаты. Хотя и не всегда... Одним из сотрудников Ридеала был когда-то молодой Чарльз Сноу (Snow); однажды Сноу и еще один молодой человек решили, что открыли новый витамин, и они отметили это открытие вместе с Ридеалом в местном пабе. Как Ридеал отметил впоследствии [Rideal, 1970], «к сожалению, мы ошиблись. Потом Ч.П. Сноу уехал на Сицилию, или, может, на Сардинию, он думал, что умирает, и начал писать. Он вернулся оттуда с книгой; эту книгу, «Поиск», он подарил мне, и она стала началом его литературной карьеры». Никогда не знаешь, к чему может привести неудачное исследование. К сожалению, Сноу не любил своего руководителя и, как считают, взял его в качестве прототипа для одного из своих наименее приятных персонажей.

Вклад кафедры коллоидной науки в обучение студентов был незначителен, и, кроме того, территориально она располагалась отдельно от остальной кембриджской химии. В 1946 году Ридеал принял приглашение стать директором Королевского института в Лондоне и взял с собой часть своего штата, а его преемником в Кембридже был назначен другой профессор коллоидной науки Фрэнсис Роутон (Roughton). Университет выслал секретную комиссию для оценки перспектив кафедры. Только через несколько лет выяснилось, что комиссия приняла решение о ее ликвидации, и это вызвало гнев многих в университете [Johnson, 1996]. Тем не менее члены комиссии были более успешными политиками, нежели друзья коллоидной

науки, и когда Роутон в 1966 году оставил должность, кафедра сошла со сцены. (Организация, разбиравшая персональные архивы Роутона, недавно отметила [NCUACS, 2000], что он «возглавлял на кафедре особую группу, интересы которой варьировались от физической химии белков до изучения процессов образования руды. Незадолго до ухода он попытался направить работу кафедры на изучение мембран и явлений на биологических поверхностях. Однако сомнения в существовании определенного предмета, именуемого коллоидной наукой, были столь сильны¹³, что в 1966 году название кафедры было изменено в пользу биофизики».)

Одно из светил кафедры Рональд Оттевилл (Ottewill) ушел в Бристольский университет, где он стал первым профессором коллоидной науки и затем профессором физической химии; и тем и другим – на кафедре физической химии. Эта кафедра в последние годы была одним из наиболее выдающихся центров коллоидной науки, но Оттевилл полагал, что коллоидной наукой лучше заниматься под эгидой физической химии.

Между тем известно, что старые владения кафедры коллоидной науки сейчас заняты кафедрой истории и философии науки. Насколько мне известно, другой кафедры коллоидной науки нигде в академическом мире никогда не существовало.

Я настолько подробно остановился на истории коллоидной науки, потому что она является хорошим примером крупной области исследований, которая, несмотря на определенные старания ряда ее приверженцев, так и не была принята в качестве отдельной дисциплины. От физической химии, науки о полимерах и технической химии коллоидную науку отличает то, что университеты не предоставляют возможность получить степень по коллоидной науке. Именно это считается наиболее важным для амбициозных областей исследования, желающих стать вполне полноценными дисциплинами.

Чтобы не оставить у читателя ошибочного впечатления, будто коллоидная наука не является мощной ветвью исследований, я заключаю свое повествование рассказом о новой подспециальности, которая в течение последних нескольких лет сформировалась вокруг темы *коллоидных (псевдо) кристаллов*. Эти кристаллы имеют правильный порядок, который образуется, когда суспензия (золь) полимерных (например, латексных) частиц около полумикрометра в диаметре оседает под давлением. Суспензия может содержать частицы только одного размера или два вида частиц разного размера, и тогда соотношение их радиусов, равно как и количественные пропорции двух размеров, являются регулируемыми переменными. Могут формироваться «кристаллы» наподобие AB_2 , AB_4 и AB_{13} [Bartlett et al.,

¹³ Выделено автором.

1992; Bartlett and van Megen, 1993; Grier, 1998; Pusey, 2001]. Это совершенно новая кристаллография. Она возникла из изучения природного опала, состоящего из мелких сфер кремнезема существующих в форме коллоидных кристаллов. Такие коллоидные кристаллы устойчивы благодаря неуправляемым энтропийным факторам [Frankel, 1993] в сочетании со слабым отталкиванием, создаваемым электростатическими зарядами на поверхности частиц. Этот вид коллоидной суспензии был разработан коллоидными химиками несколько лет назад как основа для красок, и сейчас она используется физиками для изучения (в замедленной съемке из-за слабого взаимодействия) фазовых переходов, в частности «таяния» [Larsen and Grier, 1996]. Все эти исследования хотя и опираются на коллоидные идеи, но проводятся полностью на кафедрах физической химии и физики. Кроме того, намечается возникновение «коллоидной инженерии»; коллоидные кристаллы можно использовать для локализации и контроля света, аналогично инженерии запрещенной (энергетической) зоны в полупроводниках (как известно, фотоны с энергиями, лежащими в запрещенной зоне, не могут распространяться сквозь среду). Такие материалы «с фотонными запрещенными зонами» недавно были описаны Джоаннопулосом и др. [Joannopoulos et al., 1997] и Бергером [Berger, 1999]; особенно доступно о них написал Пендри [Pendry, 1999].

Обзоры всей науки о коллоидах также продолжают выходить. Последним из них стала книга «Коллоидные владения, где встречаются физика, химия и биология» [Evans and Wenneström, 1999].

2.1.5. Физика и химия твердого тела

К разговору об обеих этих важных областях исследования я еще вернусь позже; здесь же они кратко описаны только потому, что по крайней мере по одному из используемых мною критериев они не могут быть сочтены полноправными дисциплинами. Обе они возникли в двадцатом столетии, так как опираются на знание кристаллической структуры, которое стало возможно только после 1912 года, когда была открыта дифракция рентгеновских лучей в кристаллах.

Описание возникновения обширной области физики твердого тела было издано в виде воспоминаний некоторых ее основоположников в сборнике Королевского общества [Mott, 1980] при участии ряда профессиональных историков науки. Гораздо подробнее эта тема была раскрыта в историческом исследовании [Hoddeson et al., 1992], авторы которого углубляются в такие вопросы, как предпосылки физики твердого тела в годы перед появлением квантовой механики, квантовая теория металлов и зонная теория, точечные дефекты и центры окраски, магнетизм, механические свойства

твердых тел, физика полупроводников и статистическая теория критических явлений.

Что же до химии твердого тела, она возникла в форме «химии кристаллов», систематического изучения химических (и физических) факторов, определяющих структуры, в которые кристаллизуются отдельные химические вещества и семейства веществ, и с 1930-х годов вплоть до нашего времени в рамках этой дисциплины было опубликовано много книг. Наиболее важное дополнение к строгой химии кристаллов с 1940-х годов и позднее заключалось в рассмотрении *дефектов кристаллической решетки* – точечных, линейных и пространственных, включая зеренные и межфазные границы. Впервые дефекты кристаллической решетки были изучены физиками твердого тела; работы по исследованию дефектов кристаллической решетки были собраны в книге, изданной группой американских (преимущественно) физиков [Shockley et al., 1952]. За ней через несколько лет последовала классическая книга голландского физика Крегера [Kröger, 1974], полностью посвященная дефектам кристаллической решетки и их связи с нестехиометрией, и отличная книга об искажении порядка в кристаллах [Parsonage and Staveley, 1979]. Текущее положение дел рассмотрено в отличном обзоре [Rao and Gopalakrishnan, 1986, 1997], перечисление глав которого может дать представление о современном статусе химии твердого тела: структура твердых тел – старые и новые аспекты; новые и улучшенные методы характеристики; методы подготовки образцов; фазовые переходы; новый взгляд на старую проблему – дефекты и нестехиометрия; отношения структура – свойства; моделирование твердых тел для различных целей – аспекты дизайна материалов; химические реакции в твердом состоянии. Здесь связь с материаловедением вполне очевидна.

Огромное количество исследований на границе между физической и структурной химией было профессионально рассмотрено Шмальцридом в книге о химической кинетике твердых тел [Schmalzried, 1995], затрагивающей такие темы, как морфология и реакции на межфазных границах, а именно окисление, внутренние реакции (такие, как внутреннее окисление), реакции под облучением и т.д.

Обе эти области исследований располагают журналами, некоторые из которых даже сочетают физику с химией (например, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*). Некоторые почтенные журналы посвящены физике твердого тела без фиксации этого в заглавии, например *Philosophical Magazine*. Известный журнал *Journal of Solid-State Chemistry* недавно был дополнен несколькими журналами со словосочетанием «химия материалов» в заглавии, но я не знаю ни одного журнала, посвященного прямо «физике материалов». Это словосочетание еще только входит в употребление, хотя я использовал его в качестве заглавия к своей статье по истории

науки [Cahn, 1995], и еще оно фигурировало в заглавиях нескольких сборников (например, [Fujita, 1994, 1998]). В названиях многих журналов появляется словосочетание «прикладная физика», значение которого не полностью совпадает с понятием физики материалов. (Некоторые математики избегают термина «прикладная математика» и предпочитают использовать «применимая (applicable) математика» как более логичный; «применимая физика», возможно, неплохой термин, но он ни разу не использовался.) Многие работы как в области физики твердого тела, так и в области химии твердого тела, конечно, публикуются в журналах общей физики и химии.

Известный исследователь в пограничной между физикой и химией области Говард Рейс (Reiss) несколько лет назад так объяснил разницу между химиком твердого тела и физиком твердого тела: один мыслит в конфигурационном пространстве, другой – в пространстве импульсов; таким образом, один является преобразованием Фурье для другого.

Поразительно, что в англоговорящем мире, где стандартной структурной единицей являются университетские кафедры, вы не найдете ни кафедр физики твердого тела, ни кафедр химии твердого тела. Эти крупные области исследований сохраняют безопасную привязку к своим уважаемым родительским дисциплинам, без каких-либо видимых неблагоприятных последствий для себя; студентам дается широкая начальная подготовка по физике или химии, и на поздних этапах обучения они получают возможность выбрать специализацию по физике твердого тела, если пожелают, но степени они получают просто по физике или химии (или, в крайнем случае, физической химии). В континентальной Европе, где вместо кафедр существуют специализированные «институты», многие институты работают в области физики твердого тела и химии твердого тела, и несколько крупных институтов, как, например, в университете Пари-Сюд (University of Paris-Sud) или в университете Бордо, специализируются исключительно в этих областях.

2.1.6. Механика сплошных сред и атомистическая механика твердых тел

При написании этого параграфа я преследовал цель дать пример стабильности существования некоторых научных областей перед лицом событий, которые, казалось бы, должны привести к их слиянию с более новыми областями, развивающимися в том же направлении.

В начале обучения большинство материаловедов усваивает некоторые элементарные аспекты предмета, который по-прежнему не очень удачно именуется «сопротивлением материалов» и включает элементарное решение таких задач, как расчет упругой деформации при непрерывной или сосредоточенной нагрузке, распределения крутящего момента по оси при

вращении или расчет напряжений ниже предела упругости в составляющих неразрезной балки. Слово «материалы» входит в его название только постольку, поскольку особые упругие свойства того или иного металла или вида дерева определяют числовые значения некоторых символов при алгебраическом решении. Этот тип простой теории является примером *механики сплошных сред*, и получение результатов в этом случае не требует каких-либо знаний о кристаллической структуре или о кристаллических свойствах простых материалов или о микроструктуре более сложных материалов. Целью изучения сопротивления материалов является расчет простых конструкций, которые не исчерпают своего запаса упругости при нагрузке.

От «сопротивления материалов» можно двигаться двумя путями. Так, инженеры-механики, инженеры-строители и прикладные математики двигаются в сторону более сложных расчетов, учитывающих «потерю устойчивости» рассчитываемых креплений, в этом случае принимается во внимание возможность пластической деформации. Остальные проблемы связаны с рассмотрением очень сложных задач упругости. Это направление механики сплошных сред является просторным полем исследования с обширной литературой (примером может служить знаменитая книга Тимошенко [Timoshenko, 1934]) и не имеет отношения к материаловедению, поскольку не подразумевает какого-то конкретного материала и даже вида материалов.

От механики сплошных сред можно двигаться в направлении чистой математики вплоть до области *рациональной механики*, которая обращается к механике жестких твердых тел Жозефа Лагранжа (Lagrange) (1736–1813) и к работам таких математиков, как Леонард Эйлер (Euler) (1707–1783) и позже Огюстен Коши (Cauchy) (1789–1857), который развивал механику деформируемых тел. Вероятно, наиболее выдающимся представителем этого направления механики сплошных сред можно считать Клиффорда Трусделла из Балтимора. В качестве примера его обстоятельных работ можно привести «Первый курс рациональной механики сплошных сред» [Truesdell, 1977, 1991]. Это один из томов в серии, посвященной чистой и прикладной математике, и автор доступно объясняет, что рациональную механику сплошных сред можно рассматривать как почти чистую математику; в предисловии он отмечает, что «физики смогли бы понять это, если бы захотели». В качестве эпиграфов он взял высказывания о строгих доказательствах, принадлежащие прежде всего метафизику и уже затем чистому математику Давиду Гильберту. В книге Трусделла [Truesdell, 1977, 1991] нет иллюстраций; в этом он полностью следует примеру Лагранжа, который считал, что хорошему алгебраисту они не нужны. Я между тем должен добавить, что доктор Трусделл пишет большую часть своих книг в

студии в своем доме, отделанном в стиле ренессанс и именуемом *Il Palazzetto*, по слухам, используя перьевую ручку. Я не знаю, почему эту отрасль математики обязательно должно определять прилагательное «рациональный»; мне кажется это тавтологичным.

Я не могу судить о том, могут ли использовать механику сплошных сред Трусделла инженеры-механики, которые разрабатывают конструкции, способные выдерживать особые нагрузки, но отсутствие в ней диаграмм заставляет меня недоумевать. В любом случае, мне кажется [Walters, 1998; Tanner and Walters, 1998], что рациональная механика была изобретением Трусделла и, по-видимому, с ним и закончится. Рождение и смерть потенциальных дисциплин продолжаются все время.

Второй путь движения от сопротивления материалов связан с изучением упругих и пластических свойств монокристаллов. Упругость кристаллов является особой самостоятельной областью исследования, восходящей к минералогии XIX века и включающей тензорную математику и детальное понимание симметрий различных кристаллов; вышеупомянутый Коши тоже имел к этому отношение. Упругость кристаллов имеет значительную практическую пользу, например, она учитывается при изготовлении колеблющихся пластинок кварца, используемых в электронных часах; эти пластинки должны быть вырезаны с точно правильной ориентацией, чтобы соответствующий модуль упругости пластинки оставался неизменным при всех температурах в оговоренном температурном интервале.

Изучение пластических свойств кристаллов металла ведет свою историю с начала XX столетия, когда Вальтер Розенхайн (Rosenhain) (см. главу 3, параграф 3.3) первым увидел линии скольжения на поверхности полированного поликристаллического металла после сгибания и понял, что пластичность включает в себя сдвиги («скольжение») вдоль отдельных плоскостей и направлений решетки. Пластичность кристаллов усердно изучается с начала 1920-х годов, и результаты этих исследований нашли воплощение в двух важных экспериментальных работах [Schmid and Boas, 1935; Elam, 1935]. В них были установлены основные законы деформации, такие, например, как правило критического напряжения сдвига для начала пластической деформации. Также в 1930-х годах было положено начало изучению пластической деформации в поликристаллических металлах в понятиях скольжения в составляющих их зернах. Оно потребовало сочетания методов механики сплошных сред и физики пластичности монокристаллов. Эта отрасль механики плодотворно развивалась как общая для инженеров-механиков, прикладных математиков, металловедов и физиков твердого тела. Главным вдохновителем этого дела был Джеффри И. Тейлор (Taylor) (1886–1975), замечательный английский специалист по динамике жидкостей, который заинтересовался пластичностью твердых тел, после

того как в 1922 году услышал в Королевском обществе лекцию о работе доктора Констанс Илам (Elam) (автора одной из ранее упомянутых книг). Илам и Тейлор работали вместе над исследованием пластичности монокристаллов в течение примерно десяти лет, и это исследование привело Тейлора к изобретению идеи дислокации в 1934 году и затем к классической работе по пластичности поликристаллов [Taylor, 1938]. На эту работу по-прежнему часто ссылаются: например, теория Тейлора о минимальном числе (5) различных плоскостей скольжения, необходимых для обеспечения формоизменения зерна, входящего в поликристалл, оказала громадное влияние на понимание пластической деформации. Собрание сочинений Тейлора включает 41 работу, посвященную твердому состоянию вещества [Batchelor, 1958]. Его вклад в науку о пластической деформации наглядно проанализирован в недавно опубликованной биографии [Batchelor, 1996].

В учебнике Хана и Хуанга отражено современное понимание пластичности поликристаллов [Khan and Huang, 1995]. Критерии для пластического течения разработаны и для сплошной среды, и для поликристалла при реализации скольжения. Эта книга содержит многочисленные схемы и иллюстрации и представляет собой удачную попытку встретить специалистов по пластичности кристаллов на полпути. Аналогичное изложение, написанное металлургами, озаглавлено «Деформация и текстура сильнодеформированных металлов». В нем описано вращение отдельных кристаллитов в ходе пластической деформации и связанное с этим изменение текстуры, процесс, который имеет большое значение для промышленности [Aernoudt, 1993].

В 1934 году был изобретен новый вид дефектов кристаллической решетки – дислокация (независимо тремя исследователями), и тремя годами позже ее существование было подтверждено. Дислокация может быть вкратце описана как элементарный (но не единственный) вектор пластической деформации в кристаллах. Она изменила понимание процесса деформации, особенно после того, как Коттрелл разработал теорию упругого взаимодействия дислокаций [Cottrell, 1953]. Затем Коттрелл написал великолепный учебник, в котором задумал соединить механику сплошных сред и «механику кристаллов» в почти единое целое [Cottrell, 1964]. С этого момента понимание в области взаимодействия точечных, линейных и объемных дефектов как при быстрой, так и при медленной пластической деформации в моно- и поликристаллах продвигалось быстро. Отличным примером того, чего может достигнуть современная теория, является создание карт механизмов деформации Фростом и Эшби [Frost and Ashby, 1982]. Такие карты показывают значения скорости деформации при нормированном напряжении и нормированной температуре, отложенных в дважды логарифмическом масштабе для отдельных металлов или керамик

с заданной зеренной (кристаллической) структурой, с использованием теоретически выведенных *основных соотношений*. Диаграмма разделена на области, соответствующие различным механизмам деформации (более подробно об этом написано в параграфе 5.1.2.2). Карты этого рода были признаны очень полезными как для инженеров материаловедов, которые разрабатывают новые материалы, так и для инженеров-механиков, которые их используют.

В результате механика упругой и пластической деформации охватила широкий спектр проблем от очень неопределенной рациональной механики до изучения кристаллического сдвига в монокристаллах, и ее интерпретация в терминах теории упругого взаимодействия между дефектами стала приводить к пониманию свойств, которые присущи отдельным материалам. Это своего рода интеллектуальная встреча между математиками и инженерами-механиками с одной стороны, и металлургами, физиками и материаловедами – с другой. Но также справедливо было бы сказать, что механика сплошных сред и то, что может быть названо (за неимением лучшего термина) *атомистической механикой*, остались по существу различными подходами к проблемам одного рода. Одна является частью технической механики, или утонченной прикладной математикой, другая стала бесспорным компонентом материаловедения, и специалисты в этих двух областях редко встречаются и что-либо обсуждают. Похоже, так оно и будет продолжаться.

Еще одной вспомогательной областью механики, важность которой возросла с эволюцией науки о полимерах, является *реология* – наука о течении, которая применима к жидкостям, гелям и мягким средам (*soft matter*). Она представляет собой замечательное сочетание современной математики и экспериментальной изобретательности, что обеспечило ей львиную долю открытий, касающихся отдельных материалов, особенно полимеров. Исторический обзор реологии с биографиями многих ее пионеров был опубликован Таннером и Уолтерсом [Tanner and Walters, 1998].

Совсем недавно люди, занимающиеся компьютерным численным моделированием кристаллов, которое включает описание дислокаций, стали пытаться перекинуть мост через разделение континуальный/атомистический. В наше время к этой работе можно привлечь исключительно мощные компьютеры. Сейчас стало возможно моделировать разнообразные аспекты механики дислокаций в понятиях атомной структуры решетки вокруг дислокаций, вместо того чтобы просто считать дислокации линиями с «макроскопическими» свойствами [Schötz et al., 1998; Gumbsch, 1998]. Все это и составляет «связь вычислительных методов на разных масштабных уровнях» [Bulatov et al., 1996]. Мы вернемся к этому в главе 12.

2.2. ЕСТЕСТВЕННАЯ ИСТОРИЯ ДИСЦИПЛИН

На этой стадии моего исследования я могу сделать лишь несколько предварительных выводов из историй, представленных выше. В конце книги я вернусь к вопросу о том, как дисциплины развиваются и когда новая дисциплина делается, выражаясь биологическим языком, способной к воспроизводству.

Итак, физическая химия эволюционировала благодаря глубокой неудовлетворенности нескольких ее основоположников текущим состоянием химии в целом. Можно сказать, что ее возникновение было вызвано исследованиями, и ее распространили по всему миру группы ученых. Техническая химия продвигалась благодаря потребностям промышленности и обусловленным этими потребностями изменениям в высшем образовании. Наука о полимерах началась с изучения некоторых природных материалов и постепенно перешла к разработке, производству и пониманию синтетических материалов. Можно назвать ее дисциплиной, движимой посредством синтеза. Наука о коллоидах (та, что исчезла, так и не достигнув статуса полноценной дисциплины) возникла из квазимистического начала как ветвь сугубо прикладной химии. Физика и химия твердого тела играют очень важную роль в развитии современного материаловедения, но жестко связаны со своими родительскими дисциплинами, бесспорными частями которых они и остались. Наконец, механика упругой и пластической деформации является областью исследования, которая всегда была и остается расколотой пополам, и ни одна из ее половинок ни в каком смысле не воспринимается как самостоятельная дисциплина. Механика течения, реология, куда ближе к признанию.

Все эти области исследования через разные промежутки времени обеспечивали себя специальными журналами и учебниками. Я пока не касался вопроса развития их профессиональных организаций. По-видимому, лучше всего в качестве критерия для отделения признанных дисциплин от остальных областей исследования подходит наличие кафедр. Признанные дисциплины имеют свои собственные университетские кафедры, и, что более важно, этим кафедрам разрешено присуждать научные степени. Собственно, именно благодаря суровой проверке научными дискуссиями дисциплина и добывается признания.

3.1. ОПОРЫ ТРЕНОЖНИКА

В университете Кембриджа последний экзамен на степень бакалавра независимо от специальности называется «трайпос», что в переводе с латыни значит «трехногий стул», или «треножник». Именно на такой стул садился когда-то один из участников экзамена, еще в далекие времена, когда экзамены были устными. Сейчас материаловедение является одним из выборных предметов в «трайпосе» естественных наук (Natural Sciences Tripos), который появился лишь в 1848 году. С 1932 года в нем была представлена металлургия, а в 1960-х ее постепенно заменило материаловедение. «Треножник» был предназначен не для нервного кандидата и не для сурового экзаменатора – его занимал человек, которого иногда называли «лукавец». Он присутствовал на экзаменах с XIV века, если не ранее, для того чтобы привнести в события немного легкости. Когда обстановка делалась слишком напряженной, он мог отпустить шутку-другую и затем просил экзаменатора продолжать. Кажется, в Швеции эта система иногда по-прежнему используется на экзаменах на докторскую степень.

Треножник и тот, кто на нем сидел, на протяжении веков помогали студентам, сдававшим классические дисциплины, философию, математику, а потом и естествознание, поддерживать чувство соразмерности. Можно сказать, что тремя качествами, необходимыми для успешной сдачи экзамена, были (и остаются) знание, справедливость и развитое чувство юмора, это вообще три качества, необходимые для хорошей жизни. По аналогии с этим треножником я предлагаю рассмотреть и три предпосылки возникновения материаловедения, связанные с развитием понимания следующих физических концептов: (1) атомов и кристаллов, (2) фазового равновесия и (3) микроструктур. Понимание этих концептов было предтечей нашего современного понимания и описания материалов. Сначала я прослежу, как оно развивалось.

3.1.1. Атомы и кристаллы

Открытие того, что материя состоит из атомов, происходило постепенно, на протяжении более двух тысячелетий, и в течение нескольких веков было связано с тем, что все новые и новые поколения ученых направляли усилия на изучение природы кристаллов. Поэтому я буду здесь сочетать экскурсии в историю атомов и в историю кристаллов.

Идея о том, что вещество состоит из первичных неделимых элементов, восходит к древним грекам (атом – древнегреч. «атомос», неспособный к делению). Самым первым ее сторонником был Демокрит (около 460 г. до н.э. – около 370 г. до н.э.), по всей видимости, бывший учеником Эпикура. Сразу же возникли вопросы, окружены ли атомы пустотой, и могут ли реально взаимодействовать соседние атомы. Демокрит предположил, что чем больше расстояние между атомами в твердом теле, тем оно более податливо. Спустя столетие Аристотель похвалил подход Демокрита и продолжил размышлять об атомах в связи с проблемой объяснения изменений свойств веществ при их соединении друг с другом – так называемом *смешении* [Emerton, 1984].

Хотя Демокрит и его современники могли только размышлять о природе материи, их роль в возникновении современной науки более важна, чем принято признавать. Выдающийся физик Эрвин Шредингер в небольшой книге «Природа и греки» [Schrödinger, 1954, 1996] в главе об *атомистах* говорит следующее: «Великая идея, которая воодушевила этих людей, заключалась в том, что мир вокруг них есть нечто, *что можно понять*, в случае если только взять на себя труд наблюдать его должным образом. Этот мир не площадка для игр богов, привидений и духов, которые действуют под влиянием минуты и более или менее произвольно, которыми движут страсти, гнев, любовь или желание отомстить, и которые могут успокоиться при религиозных жертвоприношениях. Эти люди освободились от суеверий и позабыли обо всем этом. Они видели мир как довольно сложный механизм, действующий в соответствии с вечными законами природы, и им было любопытно их открыть. Безусловно, это остается фундаментальной позицией науки вплоть до наших дней»¹⁴. Таким образом, материаловедение и другие современные дисциплины возводят свое происхождение к великим древнегреческим философам.

Следующим крупным атомистом был римлянин Лукреций (95 г. до н.э. – около 55 г. до н.э.), автор великой поэмы *De rerum natura* («О природе вещей»), в которой он изложил всеобъемлющую атомистическую гипотезу, включающую такие аспекты, как непрерывное движение атомов через связующее пространство [Furley, 1973]. Лукреций думал, что атомы характеризуются формой, величиной и весом, также он размышлял над проблемой их взаимного притяжения, представляя их имеющими глаза и крючья... наподобие липучек «Велкро»¹⁵. Вероятно, он был последним, кто подробно изложил научную теорию в стихах.

¹⁴ Шредингер Э. Природа и греки. – М. – Ижевск: изд-во «РХД», 2001. – С. 48.

¹⁵ Velcro – торговое название «липучек», использующихся для соединения элементов одежды.

После Лукреция этот вопрос вновь был поднят лишь спустя долгое время средневековыми схоластами (приблизительно 1100–1500 годы). Работу над ним продолжили Роджер Бэкон (1220–1292), Альберт Великий (около 1193–1280), а также некоторые арабо-мавританские ученые, например Аверроэс (1126–1198). Некоторые из них, особенно Альберт, в то же время пытались решить проблему природы кристаллических минералов. Аверроэс отстаивал точку зрения, что «природный минимум это такой первичный элемент, который получается после многократного деления физического тела и сохраняет его форму». Так, мельчайшая часть, скажем, квасцов должна быть частицей, которая в некотором смысле обладает формой квасцов. Альтернативная точка зрения, собственно атомистическая, такова, что и квасцы, и все остальные вещества состоят из нескольких основных строительных элементов, ни один из которых не присущ только квасцам или любому другому химическому веществу. Эта двойственность (обусловленная, выражаясь современным языком, разницей между молекулой и атомом) проходит сквозь века, и общепринятое мнение склоняется то в одну, то в другую сторону. Идея о молекулах, отличных от атомов, всерьез была возрождена только в XVII веке голландцем Исааком Бикманом (1588–1637) [Emerton, 1984, p. 112]. Другой атомист, французский философ Пьер Гассенди (1592–1655), вдохновленный Демокритом, предложил подробную модель, согласно которой атомы находятся в непрерывном свойственном им от природы движении и благодаря этому могут сталкиваться и образовывать молекулы. Для изучения на редкость запутанной истории этих идей в античности, средневековье и в ранний период развития науки следует обратиться к замечательной книге Эмертона.

Как уже отмечалось, с самого начала ученые заинтересовались природой кристаллов, преимущественно встречающихся в природе минералов. Этот эпизод истории науки можно рассматривать с двух разных сторон. Если сделать акцент на изучении внешнего вида, классификации и описании форм кристаллов, речь пойдет о кристаллографии. С другой стороны, можно проследить роль минералогии в формировании собственно науки о Земле (геологии). Первый аспект представлен в замечательном кратком докладе об истоках кристаллографии [Burke, 1966], второй – в более позднем исследовании Лаудана [Laudan, 1987].

На заре эры новой науки по мере совершенствования методов химического анализа минералы стали подразделять по принципу либо их строения, либо их внешнего вида. Сторонники второго пути начали с измерения углов между гранями кристалла; скоро начала изучаться и кристаллическая симметрия. Один из исследователей минералов (т.е. кристаллов) датчанин Николаус Стенониус, известный как Стенон (Steno) (1638–1686), заметил, что углы между гранями постоянны, и изложил свои наблюдения в книге

«Podromus. Исследование геометрических тел, от природы составляющих твердые тела» (см. английский перевод в книге Шерца [Scherz, 1969]). В этой книге он, как следует из названия, также провел сопоставление различных минералов. Стенон признал возможность существования атомов как одну из ряда конкурирующих гипотез. Позднее шведский биолог Карл Линней (Linnaeus) (1707–1778) попытался распространить на минералы таксономическую систему, созданную им для растений и животных, при этом он ориентировался на форму кристаллов; в его классификацию вошла также теория происхождения минералов с половой составляющей. Он скрупулезно измерил многие кристаллы, что дало основание его младшим современникам Роме де Лиллю и Гаюи признать его истинным основателем кристаллографии. Однако система Линнея продержалась недолго, и он не интересовался представлениями об атомах и молекулах.

Начиная уже с достаточно раннего времени некоторые исследователи считали возможным объяснять существование ровных кристаллических граней правильной упаковкой сферических и эллипсоидальных атомов. На рис. 3.1 изображены некоторые относящиеся к XVII веку возможные схемы кристаллических структур, предложенные англичанином Робертом Гуком (1635–1703) и голландцем Кристианом Гюйгенсом (1629–1695). Несколькими десятилетиями ранее нечто подобное предложил великий астроном Иоганн Кеплер (1571–1630). И Кеплер, и Гюйгенс анализировали кристаллическую симметрию в понятиях упаковки атомов. Такое упорядочение безликих атомов в правильные ряды очень отличалось от атомных моделей Рене Декарта (1596–1650), описанных Эмертоном [Emerton, 1984, р. 131]. Декарт предполагал, что кристаллы состоят из сложных элементов (например, звездообразных или в форме цветка), расположенных неупорядоченно; согласно Эмертону, это небрежение упорядоченностью связано с особой ролью, которую Декарт придавал движению частиц, и отчасти с его симпатией к несимметричным, снабженным глазами и крючьями атомам Лукреция.

В XVIII столетии идея о простых сферических атомах была снова забыта. Замечательный историк металлургии Сирил Стенли Смит в рецензии на книгу Эмертона [Smith, 1985] пишет: «...корпускулярное мышление исчезло в XVIII веке, столкнувшись с антикартезианством Ньютона. Новая математика была очень эффективна, поскольку ее плавные функции могли использовать эмпирические константы безотносительно к структуре, ведь для внешней формы достаточно простой симметрии. Были забыты даже модели Кеплера (Kepler), Гука (Hooke) и Гюйгенса (Huygens), показывающие, каким образом из сочетания сферических и сфероидальных частиц может возникать многогранная форма кристаллов». Великие французские кристаллографы того столетия Роме де Лилль и Гаюи мыслили снова не в

понятиях атомов, а в понятиях несферических «молекул», имеющих форму маленьких кристаллов.

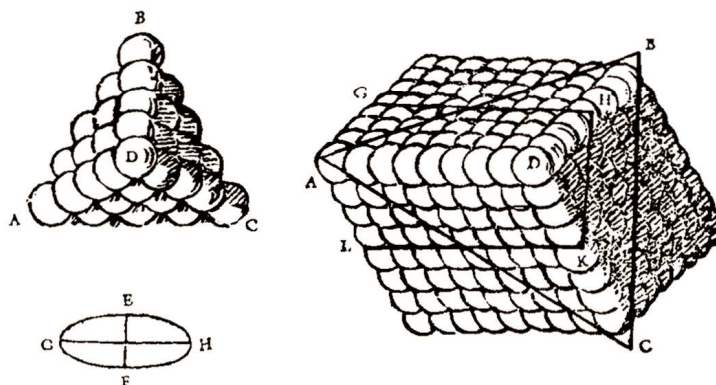


Рис. 3.1. (по Emerson, стр. 134) Возможное расположение сферических частиц, согласно Гуку (слева, по изданию «Micrographia Restaurata», Лондон, 1745) и Гюйгенсу (справа, по «Traité de la Lumière», Лейден, 1690).

Жан-Батист Роме де Лилль (Romé de l'Isle) (1736–1790) и Рене Гаюи (Haüy) (1743–1822) приписывали заслугу создания количественной кристаллографии Линнею, но на деле сами были ее создателями. Роме де Лилль был химиком и очень интересовался происхождением различных видов кристаллов, однако известен он тем, что первым обосновал положение, согласно которому углы между гранями кристаллов одного рода всегда одинаковы, как бы ни различались по форме конкретные образцы, которые могут быть сплюснутыми, вытянутыми или равноосными. Этот принцип столетием ранее был предвосхищен Стеноном. Свой вывод Роме де Лилль сделал на основании очень точных измерений с использованием контактных гониометров. Более точный оптический гониометр был изобретен только в 1809 году Вильямом Волластоном (Wollaston) (1766–1828). (Волластон, кстати, был еще одним ученым, который показал, каким образом сочетание сферических атомов может породить кристаллические формы. Еще он первым из металловедов нашел способ получать ковкую платину, а также открыл палладий и родий.)

Гаюи, священник и экспериментатор-минералог, опирался на находки Роме. Он первым весьма подробно проанализировал родство между строением блоков, из которых, по его мнению, состоят кристаллы (он их называет «интегрирующие молекулы») и положением граней кристалла. Он сформулировал закон, сейчас известный как закон рациональных параметров, который является математическим выражением схемы упорядоченных «ступеней и шагов», изображенной на рис. 3.2 (а) и воспроизведенной по книге Гаюи *Traité de Cristallographie* 1822 года издания. Говорят, Гаюи

пришел к мысли, что кристалл состоит из входящих в него молекул, имеющих форму самого кристалла, когда уронил кристалл исландского плавикового шпата и увидел, что его мелкие слоистые фрагменты все имеют форму, сходную с формой исходного кристалла. «*Tout est trouvé*», – как говорят, воскликнул он.

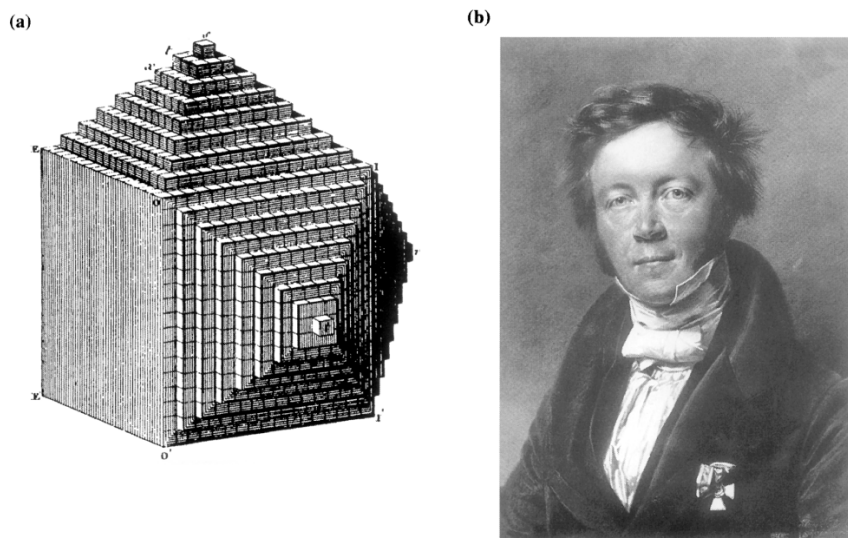


Рис. 3.2. (а) Создание с помощью ступенчатых форм кристаллических граней любой формы, начиная с простой кубической (по Haüy, 1822); (б) Эйльхарт Митчерлих (портрет предоставлен Немецким музеем, Мюнхен)

Большую часть открытий в изучении родства атомов и кристаллов химии сделали в XIX веке и позже. Здесь ключевой была роль немецкого химика Эйльхарда Митчерлиха (Mitscherlich) (1794–1863, рис. 3.2 (б)) (см. биографию в книге [Schütt, 1997]). Митчерлих был человеком необычайной широты кругозора. Сначала он занимался восточной филологией и историей, а потом, по словам Бурке [Burke, 1966], «разочаровался в этих науках» и обратился к медицине, а затем к химии. Именно Митчерлих открыл феномены изоморфизма и полиморфизма. Оказалось, что многие соли родственного состава, скажем карбонат натрия и карбонат кальция, имеют сходное кристаллическое строение и осевые соотношения, и иногда даже можно кристаллы одного вида использовать как зародыши для роста кристаллов другого вида. Вскоре была доказана возможность использования таких *изоморфных* кристаллов для определения атомной массы: так, Митчерлих использовал селенит калия, изоморфный с сульфатом калия, для определения атомной массы селена, при том, что атомная масса серы уже была известна. Позже Митчерлих установил, что одно и то же вещество может иметь две или более легко различимые кристаллические решетки,

устойчивые (что было случайно открыто) при различных температурах. (Кальцит и арагонит, два различных *полиморфа* карбоната кальция, были для минералогов самыми важными и загадочными примерами.) Наконец, Волластон и французский химик Франсуа Бедан (Beudant), примерно в одно время подтвердили существование смешанных кристаллов, которые теперь называются *твердыми растворами* (хотя в Германии используется термин *Mischkristall*).

Эти три открытия – изоморфизма, полиморфизма и смешанных кристаллов – вынесли приговор центральной идее Гаюи, согласно которой каждому соединению соответствует одна – и только одна – составляющая его молекула, и ее форма обуславливает форму кристалла. И вновь объектом изучения химиков, согласно Сирилу Смиту [Smith, 1960], стала именно молекула, составленная из атомов, взятых в определенных пропорциях, а не собственно атомы или какие бы то ни было интегрирующие молекулы. Когда в 1808 году Джон Дальтон (Dalton) (1766–1844) возвестил свою атомную гипотезу, он сделал акцент на роли в формировании кристаллов правильно расположенных атомов, но он не писал об устройстве молекул. Он полагал, что «преждевременно строить какую-либо теорию по этому вопросу, прежде чем мы откроем *из других принципов*¹⁶ количество и порядок первичных элементов» [Dalton, 1808].

Великий шведский химик Йенс Берцелиус (Berzelius) (1779–1848) объявил наиболее важными эмпирическими доказательствами атомной гипотезы находки Митчерлиха и открытие Дюлонга (Dulong) и Пти (Petit) 1819 года, состоявшее в том, что удельная теплоемкость твердых тел меняется обратно пропорционально их атомной массе. Следует отметить, что один из этих двух краеугольных камней атомной гипотезы основывался на кристаллографии, которая благодаря этому стала одним из оснований современной атомной теории.

С еще одним ученым XIX века мы уже встречались ранее в главе 2, параграфе 2.1.4. Томас Грэм (Graham) (1805–1869), основоположник идеи о коллоидах, стал известен благодаря изучению взаимной диффузии текучих сред (как газообразных, так и твердых). Недавно было отмечено, что «закон Грэма (о диффузии) важен тем, что описывает ее количественно, но главное, что на его основе диффузия может быть понята и объяснена посредством кинетической теории движения атомов, разработанной Максвеллом (Maxwell) и Клаузиусом (Clausius) чуть позже середины XIX века. Таким путем в науку вошли идеи о диффузии как процессе, связанном с произвольным движением молекул на некоторое характерное расстояние, среднюю длину свободного пробега» [Barr, 1997]. Жана Перрена (Perrin), чьи важные исследования

¹⁶ Курсив автора.

мы рассмотрим в следующую очередь, можно назвать наследником озарений Грэма. Спустя много лет, в 1900 году, Уильям Робертс-Аустен (Roberts-Austen) (1843–1905), ученик Грэма, заметил о нем [Barr, 1997]: «Я сомневаюсь, что он когда-либо мог бы желать иного признания, чем настолько полно подходящего ему – быть лидирующим атомистом своего века».

На рубеже XIX и XX веков ряд крупных химиков и некоторые физики по-прежнему относились к идее существования атомов скептически – и это через сто лет после расцвета идей Дальтона. В параграфе 2.1.1 я уже отметил, с каким недоверием относился к этой идее Оствальд. Его окончательное «обращение» произошло только в 1905 году после удачной количественной интерпретации Эйнштейном броуновского движения в терминах столкновений между молекулами и маленькими взвешенными частицами. Этот результат в сочетании с результатами кропотливых измерений Жаном Перреном броуновского движения взвешенных частиц коллоидного гуммигута позволил получить действительно хорошую оценку числа Авогадро. Замечательный экспериментальный *tour de force*¹⁷ Перрена описан в отличной исторической книге Ная [Nye, 1972]. Перрен достоин уважения за то, что он окончательно утвердил атомную гипотезу, сделав ее неуязвимой для нападок, и, по словам Ная, предшествовал Резерфорду в осознании необходимости существования атома, имеющего сложное строение. Перрен опубликовал свои результаты сначала в длинной статье [Perrin, 1909], а затем в книге [Perrin, 1913]. Автор научных очерков Моровиц [Morowitz, 1993] сетует, что «эта одна из действительно великих научных книг нашего столетия пылится на библиотечных полках и отсутствует в библиотеках, возникших после 1930 года». Моровиц приводит таблицу из книги Перрена [Perrin, 1913], воспроизведенную здесь в форме, представленной Наем [Nye, 1972], которая дает значения числа Авогадро исходя из 15 экспериментов различного рода. Вследствие трудностей эксперимента эти величины группируются гораздо выше величины, принятой сейчас, $60,22 \times 10^{22}$. Но это очень важные результаты: нет атомов – нет числа Авогадро. Перрен получил Нобелевскую премию по физике в 1926 году.

Рассматриваемый феномен	$N / 10^{22}$ (число Авогадро)
Вязкость газов (кинетическая теория)	62
Распределение частиц по высоте в разбавленных эмульсиях	68
Распределение частиц по высоте в концентрированных эмульсиях	60

¹⁷ Демонстрация силы (фр.).

Продолжение табл.

Рассматриваемый феномен	N / 10 ²² (число Авогадро)
Броуновское движение (Перрен)	
Перемещение частиц	69
Вращение частиц	65
Диффузия частиц	69
Флуктуация плотности в концентрированных эмульсиях	60
Критическая опалесценция	75
Голубизна неба	65
Распространение света в аргоне	69
Спектр абсолютно черного тела	61
Заряд на микроскопических частицах	62
Радиоактивность	
Получение гелия	64
Распад радия	71
Излучаемая энергия	60

Причины своего скептицизма относительно атомов Оствальд подробно представил в большой лекции, прочитанной им в 1895 году в Германии. Они систематически изложены в книге Штеле [Stehle, 1994], который замечает: «Самое большое затруднение, с которым сталкивались те, кто пытался убедить скептиков в реальности атомов и молекул, было отсутствие явления, делающего очевидной атомарность материи. Недвусмысленно существование этих частиц могло быть показано только посредством их наблюдения, либо прямого, либо опосредованного путем наблюдения флуктуаций вокруг среднего поведения, предсказанных кинетической теорией. Ничего подобного никто еще ни разу не видел, на что и указал Оствальд...». (Заметим, что уже в 1866 году Иоганн Лошмидт (Loschmidt) (1821–1895) использовал кинетическую теорию газов Максвелла (которая, конечно, предполагает реальность атомов или скорее молекул) вместе с адекватной оценкой поперечного сечения атомов для вычисления числа Авогадро, этого наиболее серьезного критерия существования атомов.) Резкое неприятие Оствальдом существования атомов поставило некоторых видных ученых в затруднительное положение. Так, статистическая термодинамика Людвиг Больцмана (см. параграф 3.3.2), основанная на предположении о реальности молекул, была атакована подобными Оствальду противниками атомизма, что (вместе с непримиримой враждебностью Эрнста Маха), как утверждают некоторые историки, повергло Больцмана в депрессию, которая привела его к самоубийству в 1906 году. Даже сейчас

связь между атомной гипотезой и статистической термодинамикой требует тщательного исторического анализа [Diu, 1997].

Сразу после того, как Оствальд в 1895 году произнес свою скептическую речь, пошла лавина экспериментов; она достигла своего пика десятилетием позже и сделала его сомнения неубедительными. В 1908 году в четвертом издании своей книги *Grundriss der physikalischen Chemie*¹⁸ Оствальд, наконец (ровно через сто лет после провозглашения Дальтоном атомной теории и через два года после вызванного отчаянием самоубийства Больцмана), согласился, ссылаясь на открытие Томсоном электрона и на работы Перрена по броуновскому движению, что «мы достигли недавно экспериментального подтверждения дискретной, или микрочастичной природы материи – подтверждения, которого атомная гипотеза тщетно искала в течение столетия и даже в течение тысячи лет» [Nye, 1972, p. 151]. Не только работа Эйнштейна 1905 года и обзор Перреном своих исследований [Perlin, 1909], но и открытие в 1897 году Томсоном электрона, а также фотографии, выполненные с помощью камеры Вильсона; масштабная резерфордская программа исследования радиоактивных атомов и рассеяния субатомных частиц и вытекающая из нее идея планетарного атома; измерения Мозли в 1913 году атомного рентгеновского спектра и выводы, которые из этого сделал Бор, – все это утвердило атом в глазах даже наиболее недоверчивых ученых. Совсем недавно вышла книга, в которой красиво изложено начало этой истории, связанное с проблемой электрона [Dahl, 1997]. «Физический атом» естественным образом привел к «химическому атому». В 1939 году была впервые опубликована книга Лайнуса Полинга (Pauling) «Природа химической связи и структура молекул и кристаллов». Как «физические», так и «химические» атомы были необходимыми предшественниками современного материаловедения.

Тем не менее некоторые видные ученые стояли на своем до конца. Среди наиболее известных был австриец Эрнст Мах (Mach) (1838–1916), один из тех, кто вдохновил Альберта Эйнштейна на создание специальной теории относительности. Как написано в одной из его кратких биографий [Daintith et al., 1994], «он надеялся изгнать из науки метафизику – все те чистые мыслевещи, которые не могут найти соответствия в опыте». Атомы для него были «экономными путями символизации опыта. Но мы имеем настолько же мало права ожидать от них большего, чем мы в них заложили, сколь и от алгебраических символов». Конечно, не все соглашались с древнегреческими философами, но уместно заключить этот параграф словами Эдварда Андраде (1887–1971): «Триумфальное шествие атомной гипотезы есть конспект современной физики» [Andrade, 1923].

¹⁸ «Основы физической химии» (нем.)

3.1.1.1. Дифракция рентгеновских лучей

Однако наиболее важное событие в истории кристаллографии еще только должно было произойти. Это было открытие способности кристаллов рассеивать рентгеновские лучи, позволяющей точно определить, где именно внутри кристаллической элементарной ячейки расположены атомы. Но прежде необходимо отметить наиболее примечательный факт в теории кристаллографии – разработку теории 230 пространственных групп. В середине XIX века единое королевство кристаллов было разделено по морфологическим признакам на 7 систем, 14 пространственных решеток и 32 точечные группы (последние подразумевают все способы расположения совокупности симметричных элементов, проходящих через одну точку), но ни одна из них не исчерпала всех возможных путей, посредством которых мотив (повторяющаяся группа атомов) может в принципе быть размещен в элементарной ячейке кристалла. Эта система гораздо более сложна, чем точечные группы, поскольку (1) возможны новые симметричные элементы, которые сочетают повторение или отражение с преобразованием, и (2) различные симметричные элементы, включая упомянутые, могут быть расположены внутри элементарной ячейки в различном порядке и обычно не все они проходят в ней через одну точку. Это было замечено и проанализировано тремя математически одаренными теоретиками: Е. Федоровым в России [Fedorov, 1891, 1895], А. Шенфлисом (Schönfliess) в Германии (1891 год) и В. Барлоу (Barlow) в Англии (1894 год). Все трое независимо друг от друга заявили о существовании 230 ясно различимых пространственных групп (симметричных элементов в пространстве), хотя в определении последних трех групп произошла некоторая задержка. Книга Федорова в Германии была опубликована лишь в 1895 году [Fedorov, 1895], хотя в России появилась в 1891, незадолго до того, как свои версии опубликовали другие ученые. Поскольку поначалу Федоров не встретил понимания на родине, его приоритет иногда забывается. Сведения об этих событиях и о том, как они повлияли на Федорова и Шенфлиса, были опубликованы в 1962 году в книге «Пятьдесят лет дифракции рентгеновских лучей» [Ewald, 1962, p. 341, 351], а также в ряде более ранних статей, посвященных этой теории и репринтно переизданных Йоханнесом Бийвотом и другими [Vijvoet et al., 1972]. Наиболее примечательная особенность этой чистой теории заключена в том, что она была завершена за двадцать лет до открытия экспериментального метода анализа реальных кристаллических структур; и когда такой метод, наконец, появился, теория пространственных групп оказалась необходимой для интерпретации дифракционных картин, так как позволяла при установлении местоположения одного атома в элементарной ячейке автоматически устанавливать и местоположение многих других атомов, если распознана пространственная группа (что несложно

сделать, исходя из вида самой дифракционной картины). Швейцарский кристаллограф П. Ниггли (Niggli) в 1928 году заявил, что «каждый научный структурный анализ должен начинаться с установления пространственной группы», и действительно именно Ниггли [Niggli, 1917] первым выработал методику, которая позволяет идентифицировать пространственную группу по дифрактограммам рентгеновских лучей.

В 1912 году в Мюнхене Макс фон Лауэ (von Laue) (1879–1960) попросил двух ассистентов, Пауля Книппинга (Knipping) и Вальтера Фридриха (Friedrich), направить (полихроматический) рентгеновский луч сквозь кристалл сульфата меди и далее на фотографическую пластинку, и сразу после этого они сделали то же с кристаллом цинковой обманки. Тогда они впервые обнаружили на фотопластинке рассеянные пятна. Идея этого эксперимента пришла Лауэ после беседы с Паулем Эвальдом (Ewald), который обратил его внимание на то, что атомы в кристалле расположены упорядоченно, и расстояние между ними существенно меньше, чем длина световой волны. (Это с очевидностью следовало из числа Авогадро и известной плотности кристалла.) В то время никто не знал, являются ли рентгеновские лучи волной или частицей, и тем более никто не подозревал, что и тем, и другим. Как Лауэ говорит в своей автобиографии, изданной уже посмертно [von Laue, 1962], на него произвели впечатление вычисления Арнольда Зоммерфельда (Sommerfeld), жившего в Мюнхене, которые базировались на некоторых последних экспериментах по дифракции рентгеновских лучей на узкой щели. Именно эти вычисления, опубликованные в 1912 году, навели фон Лауэ на мысль, что рентгеновские лучи имеют короткую длину волны и что для дифракции кристаллы должны подойти лучше, чем гели. Так эксперименты с сульфатом меди и цинковой обманкой показали (к удовлетворению фон Лауэ и многих других), что рентгеновские лучи действительно представляют собой волну, с длиной порядка 0,1 нм. Ключевой эксперимент мог провалиться, не успев начаться, поскольку Зоммерфельд запретил своим ассистентам Фридриху и Книппингу сотрудничать с Лауэ. Причина запрета заключалась в том, что, по его оценке, тепловые колебания в кристаллах при комнатной температуре должны были быть настолько велики, что естественный порядок полностью разрушался бы. Позже он убедился в том, что это не так (порядок не нарушается, только интенсивность дифракции понижается из-за теплового движения). Фридрих и Книппинг ослушались своего учителя и помогли фон Лауэ, который, как чистый теоретик, не мог провести эксперимент самостоятельно. Зоммерфельд был снисходителен: он сразу признал важность открытого и простил своих заблудших ассистентов.

Спустя два года были выполнены эксперименты, которые позволили определить структуры ряда простейших кристаллов, начиная с хлорида

натрия. Однако выполнены они были не Лауэ и его помощниками, а Брэггами (Bragg), Уильямом Генри (1862–1942) и Уильямом Лоуренсом (1890–1971), отцом и сыном (рис. 3.3). Ирония заключалась в том, как говорит фон Лауэ в своей автобиографии, что Брэгг-старший незадолго до этого пришел к выводу, что рентгеновские лучи являются частицами! Но в конце 1912 года работа собственного сына заставила Брэгга-старшего провозгласить, что «проблема заключается не в том, чтобы выбрать между двумя теориями рентгеновских лучей, но в том, чтобы найти одну теорию, которая обладала бы достоинствами обеих». Это действительно предусмотрительное заключение. В 1952 году на встрече в Лондоне, посвященной празднованию сорокалетнего юбилея этого знаменитого эксперимента, фон Лауэ публично признался, как он сожалел впоследствии о том, что оставил Брэггам возможность провести эти эпохальные исследования. Он не сделал этого сам, потому что был занят исследованием не природы кристаллов, а природы рентгеновских лучей. Когда объект его интереса изменился, было уже слишком поздно. В истории науки много случаев, когда увлеченный первооткрыватель важного явления не видит его дальнейших следствий, которые смотрят ему прямо в лицо. События 1912 года подробно описаны в ранее уже упомянутой книге Эвальда, там же содержится завораживающий отчет об экспериментах, выполненных самим Лоуренсом Брэггом [Ewald, 1962, p. 59–63], а тонкие взаимоотношения между Брэггом-отцом и Брэггом-сыном описаны в воспоминаниях Гвендолен Каро (Caroe) об ее отце, Уильяме Генри Брэгге [Caroe, 1978]. Недавно вышло исследование австралийского историка [Jenkin, 1995], частично основанное на неопубликованной автобиографии Уильяма Генри Брэгга. В нем есть рассказ о том, как в 1896 году в Аделаиде шестилетний школьник Лоуренс упал со своего велосипеда и серьезно повредил локоть; его отец, который читал об открытии Вильгельмом Рентгеном (Röntgen) в конце 1895 года рентгеновских лучей, в течение года с момента этого открытия смастерил первый в Австралии генератор рентгеновских лучей и благодаря ему смог получить рентгеновский снимок локтя своего сына – первый медицинский рентгеновский снимок в Австралии. Это помогло хирургу правильно вправить локоть и тем самым сохранить его подвижность. Поэтому неудивительно, что в 1912 году мысли отца и сына обратились к использованию рентгеновских лучей.

Генри Липсон (Lipson), британский кристаллограф, который знал обоих Брэггов, отметил [Lipson, 1990], что «Уильям Генри и Уильям Лоуренс Брэгги были довольно разными личностями. Можно видеть, насколько ценно взаимодействие между людьми с разнонаправленными способностями; Уильям Генри был весьма обстоятелен, тогда как Уильям Лоуренс был человеком с интуицией. Идея об отражении рентгеновских лучей пришла к нему в Тринити колледже, в Кембридже, когда он был студентом Томсона (Thomson) и не должен был думать о таких вещах».

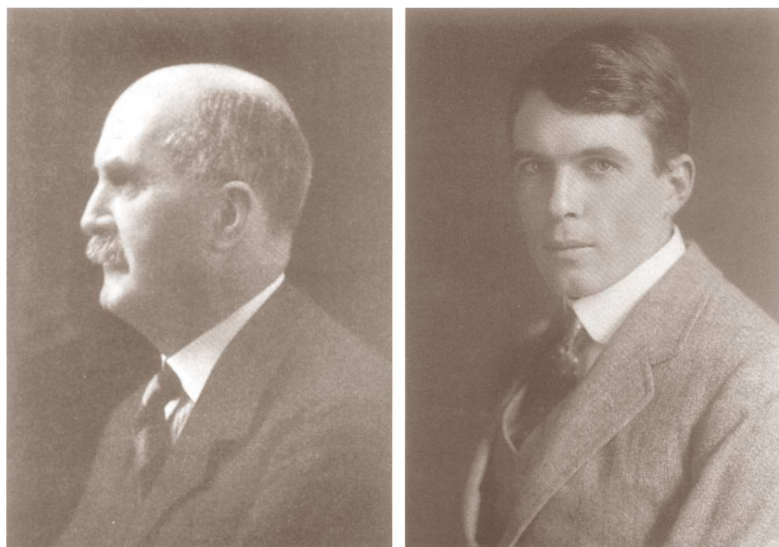


Рис. 3.3. Портреты отца и сына Брэггов
(фотографии предоставлены мистером Стивеном Брэггом)

На протяжении последующих 59 лет Лоуренс Брэгг продолжал работать в области структурного анализа кристаллов и делать одно открытие за другим; в конце своей долгой и продуктивной жизни он написал книгу «Развитие рентгенолучевого анализа» [Bragg, 1975, 1992], опубликованную посмертно. В 1912 году, когда Брэгг был еще очень молодым исследователем у Дж.Дж. Томсона в Кавендишской лаборатории в Кембридже, он решил применить дифракционную технику Лауэ (используя полихроматические рентгеновские лучи) для изучения ZnS, NaCl и других ионных кристаллов. «Когда я добился первого рентгенолучевого отражения, я в своем воодушевлении работал с углем Румкорфа (Rumkorff) слишком усердно и сжег платиновый контакт. Линкольн, механик, был очень раздражен, так как контакт стоил 10 шиллингов, и запретил мне работать с другим в течение месяца. В наши дни (т.е. около 1970 года) исследователь, открывший эффект такой новизны и важности, удостоился бы совсем другого обращения. При таких условиях я мог никогда не воплотить своих идей о дифракции рентгеновских лучей... В лаборатории моего отца (в Лидсе) трудности были другого уровня». В 1913 году Лоуренс Брэгг переехал в Лидс и вместе со своим отцом стал проводить эксперименты, применяя вновь разработанный рентгеновский спектрометр с монохроматическими рентгеновскими лучами. Статья о структуре алмаза, написанная им в 1913 году, по его собственным словам, «ознаменовала собой начало рентгеновской кристаллографии». Когда в 1938 году он вернулся в Кембридж как профессор Кавендишской лаборатории, условия там существенно улучшились.

Хотя и обойденный в этом заезде Брэггами, фон Лауэ получил Нобелевскую премию в 1914 году, за год до них.

Несмотря на быстрое нобелевское признание, удивительно, насколько много времени потребовалось для того, чтобы в научном сообществе распространился этот новый метод определения кристаллических структур – расположения атомов в кристаллах. Об этом можно судить, например, на основании редакторской статьи, написанной немецким минералогом П. Гротом (Groth) для журнала *Zeitschrift für Kristallographie*, которым он руководил в течение многих лет. Грот, который также преподавал в Мюнхене, был ведущим минералогом своего поколения и редактором знаменитого журнала *Chemische Kristallographie*. В этой статье 1928 года он проследил происхождение и развитие своего журнала и написал о многих великих кристаллографах, которых он знал. И хотя он упомянул Федорова (Fedorov), создателя теории пространственных групп (которого считал одним из двух величайших гениев кристаллографии за последние полвека), Грот ничего не сказал о дифракции рентгеновских лучей и структурном анализе кристаллов, хотя со дня их открытия прошло шестнадцать лет. В 1928 году структурный анализ, очевидно, еще не нашел достойного применения, минералоги вроде Грота извлекли из него пока лишь несколько идей, в частности структурный анализ силикатов возник лишь несколько лет спустя¹⁹.

Металлурги также не торопились осваивать новый метод и не применяли дифракцию рентгеновских лучей вплоть до 1923 года. Майкл Полани (1891–1976) в обзоре своих первых исследований [Polanyi, 1962] описывает, как в 1923 году они с Германом Марком (Mark) определили кристаллическую структуру монокристалла белого олова; сразу после того как они это сделали, им нанес визит голландский коллега, который независимо от них определил ту же структуру. Визитер горячо утверждал, что структура, определенная Полани, неверна; по словам Полани, «только через несколько часов дискуссии стало ясно, что структуры одинаковые, но оси структуры гостя повернуты относительно наших на 45°, и поэтому она выглядит иначе».

Не спешил хвалиться даже создатель теории. В 1917 году Уильям Генри Брэгг в сборнике «Наука и нация» опубликовал статью о «физических исследованиях и путях их использования» [Bragg, 1917], и хотя прошло столько времени с момента открытия рентгеновских лучей и уже пять лет

¹⁹ В 1943 году, когда Макс фон Лауэ отмечал столетие со дня рождения Грота, он поблагодарил его за поддержку гипотезы о пространственной решетке кристаллов, которая в Германии чахла, и добавил, что без этой гипотезы дифракция рентгеновских лучей, скорее всего, не могла бы быть открыта, а если бы и могла, ее совершенно невозможно было бы объяснить.

с начала их с сыном собственных открытий, о дифракции рентгеновских лучей он не сказал ни слова.

Можно провести сравнение такого медленного распространения этого нового метода в начале века с распространением одного современного изобретения. Сообщение о сканирующем туннельном микроскопе (STM) было впервые опубликовано Биннигом (Binnig) и Рорером (Rohrer) в 1983 году. Как и дифракция рентгеновских лучей, это изобретение было удостоено Нобелевской премии тремя годами позже, но в отличие от дифракции рентгеновских лучей оно было быстро принято всем миром. Это изобретение, по важности сравнимое с открытиями 1912 года, сейчас (14 лет спустя) дало многочисленные варианты и фактически породило новое направление учения о поверхностях. С его помощью исследователи могут не только видеть отдельные атомы поверхности, но и воздействовать на них [Eigler and Schweitzer, 1990]. Такое быстрое признание сканирующего туннельного микроскопа, конечно, произошло отчасти благодаря гораздо лучшим коммуникациям, но отчасти это следует приписать и способности многих ученых очень быстро, в противоположность тому, что наблюдалось в 1912 году, оценивать возможности новой техники.

В Швеции интенсивно развивалась школа кристаллографических исследований, применявшая дифракцию рентгеновских лучей для изучения фаз металлов. Ее лидерами были Арне Вестгрэн (Westgren) и Госта Фрагмен (Phragmén). Уже в 1922 году [Westgren and Phragmén, 1922] они представили анализ кристаллических структур различных фаз в сталях и первыми определили (путем измерения изменений параметров решетки в зависимости от концентрации раствора), что раствор углерода в объемно-центрированном α -железе является раствором внедрения, т.е. атомы углерода в нем занимают позиции между составляющими решетку атомами железа. В дискуссии, опубликованной в конце этой статьи, Уильям Брэгг (Bragg) указал, что Швеция, избавленная от тягот войны, оказалась способна провести эти исследования, в то время как англичане не смогли, и горячо призвал к вложениям в кристаллографию в Британии. Шведская группа также начала исследовать интерметаллиды, особенно в сплавах на основе меди. Вестгрэн определил величину элементарной ячейки соединения Cu_5Zn_8 , но не смог определить ее структуру. Эта честь досталась одному из исследователей из группы Брэгга-младшего Альберту Брэдли (Bradley), который первым определил эту структуру (с 52 атомами в элементарной ячейке) по данным дифракции на образцах, сделанных из порошка вместо монокристалла [Bradley and Thewlis, 1926]. Эта работа началась во время визита Брэдли в Швецию. Исследование было прямым предшественником важных исследований Уильяма Юм-Розери (Hume-Rothery) в 1920-х и 1930-х годах (см. параграф 3.3.1.1).

Несмотря на неспешность развития структурного анализа, шаг за шагом в него было вовлечено огромное количество исследователей. Были определены десятки тысяч кристаллических структур, более изощренными стали методики как эксперимента, так и интерпретаций, они были распространены даже на исключительно сложные биологические молекулы. Наиболее примечательным достижением стал структурный анализ кристаллического пенициллина, проведенный в 1949 году Дороти Крауфут-Ходжкин (Crowfoot-Hodgkin) и Чарльзом Банном (Bunn); этот анализ позволил получить такую информацию, которую не смогли бы дать традиционные химические исследования. К этому времени были установлены кристаллические структуры и изучена химия огромного числа неорганических веществ, что стало еще одной вероятной предпосылкой возникновения нового материаловедения.

Кристаллография – очень обширная наука, охватывающая методы определения кристаллических структур, физику кристаллов (в частности, систематическое изучение и математический анализ анизотропии), кристаллохимию и изучение фазовых превращений в твердом теле, вплоть до предсказания структур кристаллов на основе первых принципов. Это последнее направление сейчас очень активно развивается и всецело зависит от достижений в электронной теории твердого тела. Также процветает прикладная кристаллография, связанная с такими умениями, как определение преимущественных ориентаций кристаллов, иначе – текстур, в поликристаллических соединениях. Будет справедливо отметить, что среди кристаллографов те, кто занимается определением кристаллических структур, считают себя подлинными аристократами и выделяются среди лауреатов 26 Нобелевских премий, присужденных за кристаллографические достижения. Некоторые из этих ученых – химики, некоторые физики, все возрастает число биохимиков, и премии присуждались по физике, химии или медицине. И вряд ли кто-либо из них стал бы называть себя материаловедом!²⁰

Кристаллография – одна из тех областей исследования, где слились физика и химия; кристаллографы не скрывают раздражения, когда некоторые физики решительно называют кристаллографию скорее методом, нежели наукой. (Дело дошло до того, что несколько лет назад, явно по инициативе физиков, была уничтожена специализация студентов по кристаллографии в Кембридже.) Все свидетельствует о том, что ученые продолжают спорить о

²⁰ Из датированного неопределенным числом письма Лайнуса Полинга биологу [Анон., 1998]: «Вы обращаетесь ко мне как к биохимику, что едва ли правильно. Вернее было бы назвать меня химиком, или физическим химиком, или физиком, или рентгенокристаллографом, или минералогом, или молекулярным биологом, но, я полагаю, не биохимиком».

терминологии, как если бы это был спор о реальности, и этот спор нельзя воспринять иначе как попытку определить друг друга в категориях относительного превосходства или наоборот. (Кристаллография обсуждается и ниже, в параграфе 4.2.4.)

3.1.2. Фазовое равновесие и метастабильность

Я перехожу сейчас к описанию второй опоры намеченного нами треножника – фазовому равновесию.

Рукотворные материалы, такие, как бронза, сталь или фарфор, вплоть до XVIII века не «анатомировались». Как правило, их не воспринимали как материалы, имеющие какое-либо строение, хотя некоторые натурфилософы и понимали, что на различных уровнях они имеют структуру. Следует назвать имя Рене де Реомюра (de Réaumur) (1683–1757), который сделал множество выводов о мелкокомасштабной структуре сталей, детально изучая поверхности скола. В своей пространной «Истории металлографии» Смит [Smith, 1960] посвятил изучению сколов целую главу. Этот метод не требовал использования микроскопа. Другой пример макроскопических наблюдений структуры сплавов связан с изучением металлических метеоритов. Смотрителю одной из коллекций таких метеоритов, австрийцу Алоису фон Видманштеттену (Widmanstätten) (1754–1849), однажды пришла в голову удачная идея рассечь и отшлифовать один метеорит. Протравив отполированное сечение, он увидел изображение, приведенное на рис. 3.4, которое в 1820 году вошло в атлас иллюстраций метеоритов, выпущенный в Вене его ассистентом Карлом фон Шрайберсом (von Schreibers) [Smith, 1960, p. 150]. Такая «микро»структура гораздо грубее, чем у любых земных сплавов, и сейчас известно, что эта грубость структуры происходит из-за исключительно медленного охлаждения (около 1 градуса за 1 млн лет) огромных метеоритов, прорывающихся сквозь пространство и на каких-то стадиях разламывающихся на более мелкие. Медленное охлаждение приводит к фазовым превращениям, которые и создают грубые структуры. (Эта оценка является итогом одновременного измерения размеров никелевых включений в металлической части метеорита и применения сложного метода, включающего анализ треков повреждений, создаваемых продуктами деления плутония, которые оставляют следы в минеральных включениях, находящихся в металлической основе, в том случае, если метеорит имел температуру ниже критической [Fleischer et al., 1968]. Согласно расчетам, радиус метеорита во время стадии медленного охлаждения составлял 150–250 км.)



Рис. 3.4. Элбогенский железный метеорит, рассеченный, отполированный и протравленный. Рисунок выполнен с помощью пропитки протравленного сечения чернилами и использования его в качестве формы для печати. Изображение увеличено вдвое. Взято из опубликованной в 1820 году книги Карла фон Шрайберса, основанной на наблюдениях фон Видманштедта в 1808 году (по Smith, 1960, p. 151). Микроструктура такого рода сейчас известна как структура Видманштедта

В предпоследнем предложении я упомянул о фазовых превращениях. Понятие «фаза» не было известно фон Видманштедту. Не был с ним знаком и Генри Сорби (Sorby) (1826–1908), английский ученый-любитель, который был первопроходцем в изучении металлической структуры под микроскопом. Сорби начал с изучения минералогических и петрографических сколов в смешанном поляризованном свете, и считается, что именно он приспособил микроскоп к изучению микроструктуры горных пород. Первоначально геологи относились к нему с презрением, например, швейцарец де Соссюр находил смешным, что кто-то может «смотреть на горы в микроскоп». Но Сорби продолжал работу в своем родном городе Шеффилде (Англия) и через несколько лет, начиная с 1864 года, переключил свое внимание на полированные сечения сталей. Он приспособил свой микроскоп к работе с отраженным светом и показал, как позднее сказал один комментатор, что «имеет смысл смотреть на железнодорожные рельсы в микроскоп». Сорби можно было бы представить как идейного наследника великого средневекового немецкого мастера Георгия Агриколы (Agricola) (1494–1555), который прославился и как отец геологии, и как знаток металлургической практики своего времени. Сорби опубликовал результаты своих исследований сталей, а также описание своих методик наблюдения. Его работы большей частью не очень известны. В то время единственной возможностью опубликовать микроснимки было использование дорогих гравюр, и поэтому его находки 1864 года были изданы в виде беглого иллюстрированного обзора. В результате лишь немногие знали о новаторской работе Сорби, хотя в действительности его влияние на следующее поколение металлографов, в частности на Гейкока (Heusock) и Невиля (Neville), а также на французскую школу исследователей, таких, как Флорис Осмонд

(Osmond), было огромным. Вкладу Сорби в научное изучение материалов посвящена целая глава книги Смита [Smith, 1960], также этот вопрос изложен в сборнике материалов посвященной Сорби конференции [Smith, 1965], организованной к столетию его первых исследований стали. Именно Сорби первым предположил (позже, в 1887 году, когда он опубликовал обзор своих исследований железа) на основании своих микроснимков, что образец стали состоит из ряда отдельных небольших кристаллических зерен.

Следующий наш герой – человек, который, по распространенному мнению, был величайшим ученым, родившимся в Америке: Джосая Уиллард Гиббс (Gibbs) (1839–1903; рис. 3.5). Этот гений начал свои университетские штудии как инженер-механик, а в 1871 году стал профессором математической физики в Йельском университете. Перед этим он едва ли опубликовал хотя бы одну научную работу. Неясно, почему его должность имела именно такое название, ведь на момент своего назначения он еще не обратился к теории термодинамики. Йель сделал в лице Гиббса замечательное приобретение, в особенности потому, что университет не платил ему жалованья в течение многих лет и он жил на средства своей семьи. К слову, следует отметить, что в прошлом многие крупные «чистые» ученые начинали свою карьеру в качестве инженеров: наиболее замечательными примерами могут служить Поль Дирак (Dirac) или Джон Кокрофт (Cockroft) (инженеры-электротехники), а также Людвиг Витгенштейн (Wittgenstein), который начинал как инженер авиации. В отличие от них Гиббс продолжал решать такие задачи, как разработка тормозов для автомашин и зубцов для зубчатых колес даже после того, как он уже тихо совершил переворот в физической химии и металлвоведении. Он оставался в Йеле в течение всей своей жизни, работая потихоньку сам по себе, при минимуме интеллектуальных контактов с внешним миром. Он никогда не был женат. Не будет натяжкой сравнивать Гиббса с другим самодостаточным холостяком, Исааком Ньютоном, в его квазимонастырской келье в Кембридже.

В начале 1870-х годов после работ Клаузиуса (Clausius) и Карно (Carnot), когда, по словам одного из биографов Гиббса [Klein, 1970–1980], «он достиг зрелости», Гиббс направил свое внимание на основания термодинамики (со стороны инженера-механика шаг вполне объяснимый). Гиббс попытался установить первый и второй законы термодинамики на как можно более строгом основании и сконцентрировался на роли энтропии и ее максимизации. В 1873 году он опубликовал первую из своих сжатых, мастерски изложенных работ. Он начал с анализа термодинамики текучих сред, но немного позже продолжил изучать системы, в которых были представлены вместе различные состояния вещества. Такое положение захва-

тило его воображение, и он приступил к своему главному труду – «О равновесии гетерогенных веществ», в 1876 году опубликованному в журнале Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences [Gibbs, 1875–1878]. По словам Клейна, в этой работе на 300 страницах Гиббс обстоятельно изложил достижения термодинамики, объединив в одну систему химические, упругие, поверхностные, электромагнитные и электрохимические явления. Когда Гиббс [Gibbs, 1878] опубликовал краткие воспоминания об этой работе, он написал следующее:

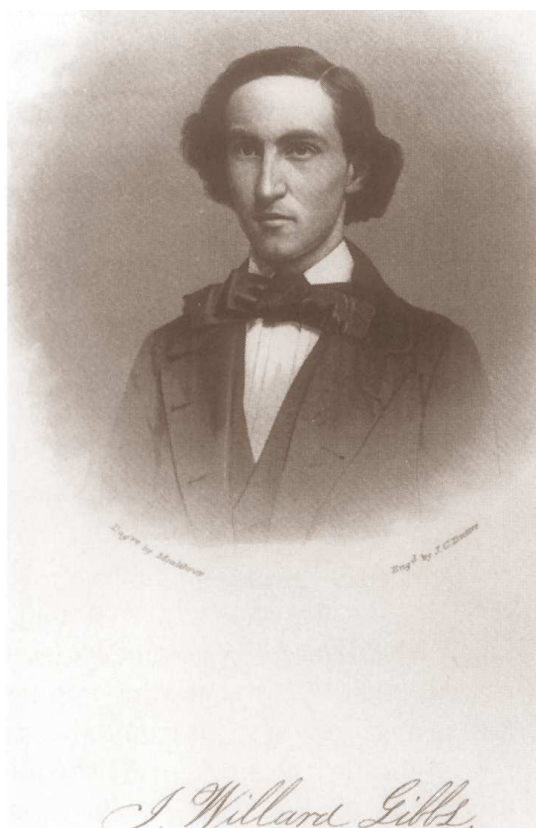


Рис. 3.5. Портрет Джозайи Уилларда Гиббса
(фотография предоставлена Ф. Зейтцем)

«Общее возрастание энтропии, которое сопровождает изменения, происходящие в любой изолированной материальной системе, обычно имеет тот результат, что когда энтропия системы достигает максимума, система приходит в состояние равновесия. Хотя этот принцип отнюдь не ускользнул от внимания физиков, его важность не кажется оцененной должным

образом. Для развития этого принципа в качестве основания общей теории термодинамического равновесия было сделано очень немного²¹».

Гиббс сосредоточился на понятии *фазы*. (Это понятие не вполне ясно для определения. Вот три определения из основных современных учебников: (1) в книге «Физическая химия металлов» [Darken and Gurry, 1953]: «Любой однородный фрагмент системы известен как фаза. Разные однородные фрагменты при одной температуре, давлении и строении – например, капли – считаются одной фазой». (2) в книге «Материаловедение» [Ruoff, 1973]: «Фаза – это занимающее определенное пространство вещество, которое в принципе может быть механически отделено от других фаз». (3) в книге «Фазовые превращения в металлах и сплавах» [Porter and Easterling, 1981]: «Фаза может быть определена как часть системы, чьи свойства и строение однородны и которая физически отлична от других частей системы». Фаза может содержать один химический *компонент* или более. Поскольку система должна быть в равновесии, возникает требование к однородности (гомогенности) строения; метастабильные фазы могут иметь градиенты состава и свойств. Затем Гиббс заинтересовался достижением условий равновесия.

В итоге в 1878 году Гиббс сформулировал два независимых, но эквивалентных критерия термодинамического равновесия: «Для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы в любых возможных изменениях состояния этой системы, которые не изменяют ее энергию (энтропию), изменение ее энтропии (энергии) являлось либо нулевым, либо отрицательным (положительным)». Гиббс далее перешел к применению этого критерия для вывода условий химического равновесия между фазами. Согласно Клейну, «результат этой работы был назван Вильгельмом Оствальдом “определяющим форму и содержание химии наступающего столетия”, а Анри Ле Шателье (Le Chatelier) сравнил его по важности для химии с результатом Антуана Лавуазье» (открывателя кислорода). На основе указанного критерия Гиббс делает вывод исключительной важности – *правило фаз*, сформулированное как $\delta = n + 2 - r$. Оно определяет число независимых вариаций δ (обычно именуемое «степенями свободы») в системе r сосуществующих фаз, содержащих n независимых химических элементов. Правило фаз, когда, наконец, оно стало широко известно, дало окончательное понимание и определение *фазовых диаграмм*, или *диаграмм равновесия*.

Сейчас говорят, что работы Гиббса, включая его бессмертную работу по гетерогенным равновесиям, не представляют особой трудности для чтения. Иным было мнение современников, многим из которых Гиббс отсылал ре-

²¹ Курсив автора.

принтные издания, поскольку номера журнала Connecticut Transactions, в котором он печатался, едва ли были широко доступны в библиотеках. Одним из его наиболее восхищенных сторонников был Джеймс Клерк Максвелл, который приложил немало усилий к тому, чтобы довести ценность работ Гиббса до английских ученых, но на деле лишь немногие из них были способны с ним согласиться. Согласно Клейну (Klein), «(Гиббс) отклонил все предложения написать трактат, который сделал бы его идеи более доступными для понимания. Даже лорд Рэлей (в письме, которое он написал Гиббсу) назвал его работу в ее первоначальном виде “слишком емкой и сложной для большинства, если не сказать, для всех, читателей”. Гиббс ответил, что, на его взгляд, напротив, мемуар “слишком *длин*ен” и демонстрирует недостаток “понимания ценности времени, собственного и чужого”». В Германии идеи Гиббса стали распространяться лишь с 1892 года, когда Оствальд перевел его работы на немецкий язык.

Человеком, в итоге представившим идеи Гиббса, и в частности правило фаз, на суд своих современников, был голландец Х.-В. Бакхёйс Розебом (Roozeboom) (1854–1907), химик, который в 1896 году наследовал Вант-Гоффу (van't Hoff) как профессор химии в университете Амстердама. Розебом услышал о работе Гиббса от своего голландского коллеги Яна Вандер-Ваальса (van der Waals) и «признал ее величайшим прорывом в химии» [Daintith et al., 1994]. В своем собственном исследовании Розебом наглядно продемонстрировал полезность правила фаз, в частности, показав, что с точки зрения термодинамики в равновесии сплавов возможно и необходимо учитывать топологические особенности фазовых диаграмм – например, что на равновесной диаграмме монофазные области должны быть разделены двухфазными областями. По словам Сирила Смита, «именно Розебому удалось [Roozeboom, 1900] рассмотреть в общих чертах диаграммы состояния (фазового равновесия) и продемонстрировать великую мощь правила фаз, немного уточнив диаграммы состояния Уильяма Робертс-Аустена». К 1900 году для прояснения равновесия сплавов принципы Гиббса стали применять и остальные ученые, в том числе Анри Ле Шателье (Le Chatelier) (1850–1936). Имя Ле Шателье увековечено также благодаря его принципу, выведенному из термодинамики Гиббса, принципу, который констатирует, что любое изменение, привнесенное в равновесную систему, приводит к такому сдвигу равновесия, который минимизирует изменение (см. обзор Бивера и Рокка [Bever and Rocca, 1951]).

Розебом вступил в продолжительную переписку [Stockdale, 1946] с двумя английскими кембриджскими исследователями, которые стали проводить совместное изучение сплавов, Чарльзом Томасом Гейкоком (Heusock) (1858–1931) и Френсисом Генри Невилем (Neville) (1847–1915) (рис. 3.6), и побудил их к определению первой действительно точной равновесной диа-

граммы для системы, не содержащей железа, – для бинарной системы медь – олово. Рис. 3.7 воспроизводит эту диаграмму, которая уже стала классической. Не считая того, что в своей работе они учли правило фаз, им принадлежат две другие большие инновации. Одна заключалась в том, что они впервые смогли измерять высокие температуры с высокой точностью, аккуратно градуируя и используя новый платиновый термометр (сопротивления), разработанный Эрнестом Гриффитсом (Griffiths) и Генри Каллендаром (Callendar), работавшими в Кембридже (сначала с Гейкоком и Невилем; потом в Кавендишской лаборатории). (Примерно в это же время во Франции Ле Шателье совершенствовал платино-платино-родиевые термомпары). Другая инновация Гейкока и Невиля состояла в использовании микроскопа по традиции Сорби, но специально для изучения структур, возникающих после установления равновесия при высоких температурах, путем изучения закаленных (быстро охлажденных) от высоких температур структур (см. параграф 3.1.3). Гейкок и Невиль основали общую лабораторию в саду одного из колледжей Кембриджа, Сидни Сассекс (Sidney Sussex College), и там с 1884 года они вместе изучали равновесие сплавов вплоть до ухода Невиля в 1908 году. Полное описание обстоятельств, приведших к организации исследовательской лаборатории в отдельном колледже, и подробную информацию о карьере Гейкока и Невиля можно найти в книге, опубликованной в 1996 году к четырехсотлетию Сидни Сассекс Колледжа [Greer, 1996].



Рис. 3.6. Чарльз Гейкок и Френсис Невиль

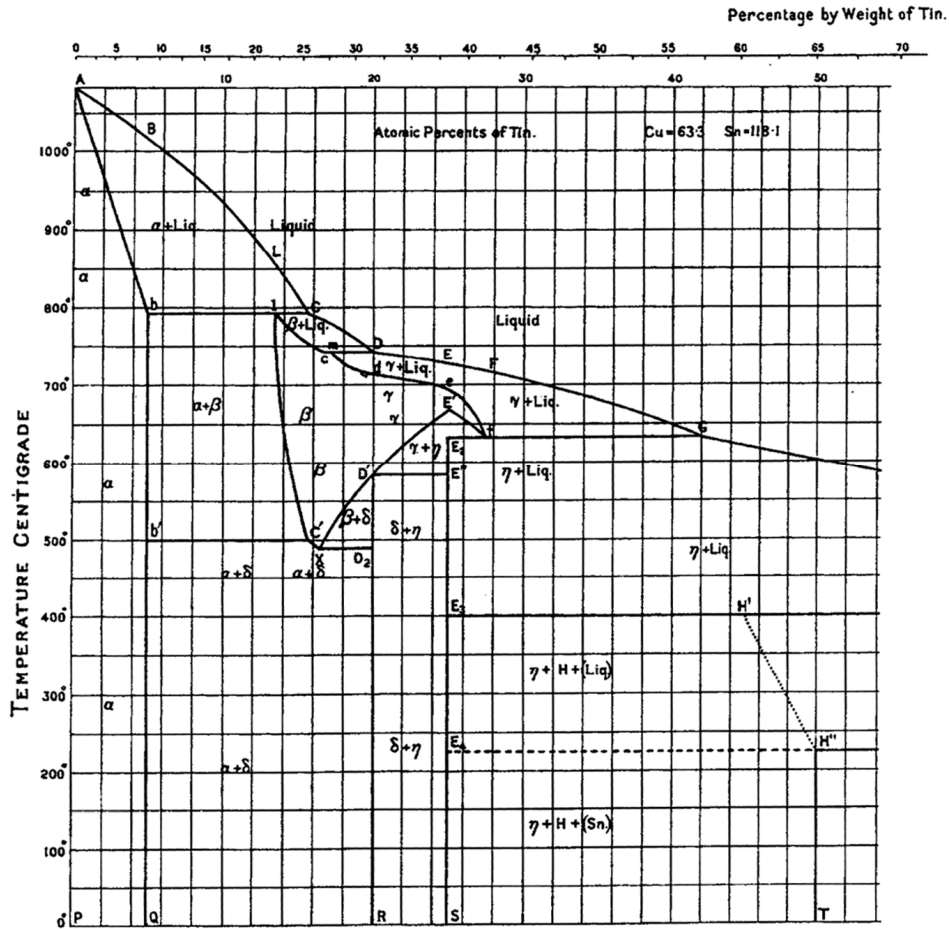


Рис. 3.7. Фрагмент фазовой диаграммы системы Cu-Sn Гейкока и Невилля

В ознаменование столетия правила фаз в немецком журнале была опубликована посвященная ему статья, в которой изложена его предыстория, основные шаги, предпринятые Гиббсом, и роль этого правила для понимания фазового равновесия [Petzow and Henig, 1977].

Большую роль в становлении изучения диаграмм фазового равновесия, иначе называемых фазовыми диаграммами, как важного раздела изучения материалов сыграл еще один ученый. Это был Густав Тамман (Tammann) (1861–1938), сын немецкоязычного русского аристократа (рис. 3.8). Одно из его имен было Аполлон, и он сам чем-то был подобен этому солнечному богу. Немецкоязычные металлурги считают Таммана своим героем [Köster, 1939, 1961], он также признан сооснователем такой дисциплины, как физическая химия, он хорошо знал Аррениуса (Arrhenius) и Вант-Гоффа (van't Hoff) и тесно общался с обоими. Он знал также Оствальда (Ostwald), но

предпочитал держать с ним дистанцию – ни один из них не был «простым» человеком. Он также был знаком с Розебомом (Rozeboom). Как отмечает в его биографии один из его потомков [Tammann, 1970–1980], в 1883 году Тамман первым начал исследования на стыке химии и физики, когда стал определять молекулярные массы веществ по изменению давления паров, – и это было за четыре года до того, как Оствальд занял свою должность в Лейпциге. Еще в Дерпте, в одной из российских прибалтийских провинций [Siilivask, 1998], под влиянием Гиббса (Gibbs) и Розебома (Rozeboom) в 1895 году Тамман начал изучать гетерогенные равновесия между жидкой и парообразной фазами, а также тройные точки на диаграммах состояний. Спустя несколько лет он пришел к важному выводу (в пике общепринятому мнению того времени), что все переходы от твердого состояния к другим фазам должны быть прерывны, в отличие от непрерывного изменения жидкость/пар, открытого Ван-дер-Ваальсом (van der Waals). Тамман опубликовал свои исследования, приведшие к этому выводу, в 1903 году.



Рис. 3.8. Густав Тамман

Несколько лет после этого он работал с Нернстом (Nernst), а затем в 1903 году его пригласили занять вновь организованную должность профессора неорганической химии в Геттингенском университете. Когда в 1907 году Нернст уехал из Геттингена, Тамман занял его должность про-

фессора физической химии и занимал ее вплоть до своего ухода в 1930 году. В Геттингене Тамман работал с исключительной энергией (его биограф писал, что он был «великаном не только внешне, но и в отношении здоровья и работоспособности; Тамман регулярно работал в своей лаборатории по десять часов в день») и возглавлял большую группу аспирантов, от которых также ожидалось, что они будут работать по много часов, и которые вызывали бурю гнева, если не могли оправдать его ожиданий. Он выпустил около 500 высококачественных публикаций, включая успешные издания своей знаменитой книги *Lehrbuch der Metallographie*. Первоначально он работал преимущественно над проблемами неорганических стекол и достиг в этой области замечательных результатов, а затем обратился к изучению металлов и сплавов. Он приступил к исследованию двойных сплавов, наметив для работы сплавы 20 распространенных металлических элементов, соединенных в различных пропорциях с шагом в 10%, всего 1900 объектов. Тамман обнаружил, благодаря преимущественно термическому анализу и микроструктурным исследованиям, какие пропорции отдельных металлов формируют правильные интерметаллические соединения, и установил, что не все присущие солям видовые валентные отношения и стехиометрические законы подходят для интерметаллических соединений. Из этих исследований он также вывел предварительную гипотезу о видах атомных решеток... и все это до того, как была открыта дифракция рентгеновских лучей. В 1925 году это вдохновенное предположение было подтверждено экспериментально, его подтвердили с помощью дифракции рентгеновских лучей заинтересовавшиеся гипотезой шведские физики. Очень многочисленные диаграммы фаз сплавов Таммана были неизбежно неточны и не могли идти ни в какое сравнение с немногочисленными, но очень точными фазовыми диаграммами Гейкока и Невилля.

Позже, после войны, Тамман еще более углубился в физику, заинтересовавшись механизмом пластической деформации и процессами возврата в деформированных металлах в процессе рекристаллизации (следуя по стопам Юинга (Ewing) и Розенхайна (Rosenhain), которые занимались этими вопросами на рубеже веков в Кембридже), пролагая путь для вскоре начавшегося широкого исследования этих тем. Таким образом, Тамман постепенно перешел от химических подходов к физическим аспектам. На деле должность профессора физической химии, которую занимал Тамман, после его ухода стала должностью профессора материаловедения, а та (после того как ушел его преемник) в конце концов стала должностью профессора физики металлов.

Вначале идеология определения диаграмм фазового равновесия распространялась довольно медленно, и именно экстраординарная энергия Таммана сделала этот подход привычным. После исследований Розебома (Ro-

zeboom), Гейкока (Heusock) и Невилля (Neville) по меньшей мере два десятилетия ушло на то, чтобы эта идеология получила широкое применение, но потом она стала центром деятельности металлургов, керамистов и химиков ряда отраслей. Наконец, в 1936 году, как мы увидим в 13-й главе, она стала достаточно известной для публикации первого учебника по бинарным металлическим фазовым диаграммам и затем и по тройным диаграммам. Медленный старт изучения равновесных диаграмм похож на описанный выше медленный старт рентгеновского определения кристаллических структур после 1912 года.

В качестве свидетельства той центральной роли, которую фазовые диаграммы играют во всем материаловедении сейчас, можно привести предметный указатель по всем 18 книгам серии «Материаловедение и технология» (Materials Science and Technology) [Cahn et al., 1991–1998]. Статей под заглавием «фазовые диаграммы» – 89, и это наиболее обширный раздел в 390-страничном перечне.

3.1.2.1. Метастабильность

Во всех работах Гиббса, а также в работах воодушевленных им исследователей фазовых диаграмм особое внимание всегда уделялось условиям равновесия. Фазовая, или равновесная, диаграмма описывает области существования фаз (единичных или множественных), а также их состав и диапазоны, устойчивые для любого состава сплава и любой температуры. Тем не менее, хотя стали долгое время упрочняли закалкой в воду, лишь благодаря открытию в 1906 году упрочнения алюминиевых сплавов выдержкой при комнатной температуре стало очевидно, что наиболее интересные сплавы не равновесны, но находятся, выражаясь метафорически, в состоянии «бесчувствия», ожидания условий, которые позволили бы им достигнуть подлинного равновесия. Такие состояния возможны благодаря тому, что при достаточно низкой температуре движение атомов (диффузия) в кристаллическом материале делается настолько медленным, что они оказываются «заморожены» в своих нестабильных положениях. В современном материаловедении такое состояние «бесчувствия» рассматривается как одно из наиболее важных.

Первым, для кого такое положение вещей стало очевидно, был Вильгельм Оствальд (Ostwald). Более того, во втором издании своей книги *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, опубликованном в 1893 году, он ввел для иллюстрации своей мысли придуманное им понятие «метастабильность». Наиболее простой случай метастабильности – просто *нестабильность*, – Оствальд уподобил перевернутой пирамиде. В какой-то момент пирамида начинает клониться, вследствие чего делается еще более нестабильной и, наконец, падает на одну из сторон, и возникает новая стабильность. Если

же верхушку у пирамиды срезать, оставив лишь маленькую плоскую поверхность, параллельную основанию, и пирамиду опять аккуратно перевернуть, она встанет на эту маленькую поверхность «метастабильно» – если ее слабо толкнуть, она вернется в исходное положение. Теперь уронить пирамиду сможет только более сильный толчок. Отталкиваясь от этой аналогии, Оствальд указал, что любому состоянию материи отвечает определенная (свободная) энергия: нестабильному состоянию соответствует локальный максимум свободной энергии, и как только состояние «разморожено», оно будет «скользить по склону» в сторону снижения свободной энергии, если можно так выразиться. Метастабильное состояние, однако, соответствует локальному минимуму свободной энергии, и система остается в этом состоянии, даже если подвижность атомов оказывается повышенной (например, вследствие нагрева). Состояние истинной стабильности, которое соответствует более низкой свободной энергии, может быть достигнуто только в том случае, если движущие силы изменения состояния позволят системе перейти через соседний энергетический максимум. Капля воды, охлажденная до температуры ниже, чем температура термодинамического замерзания, находится в состоянии метастабильного равновесия, пока она не превратится в лед. Охлажденный алюминиевый сплав первоначально нестабилен, и если атомы могут двигаться, они формируют зоны локального обогащения; такие зоны оказываются метастабильны по отношению к процессу зарождения фаз, имеющих более низкую свободную энергию. Вообще, всякий раз, когда для образования более стабильной фазы внутри менее стабильной необходим процесс зародышеобразования, последняя может быть названа метастабильной; зародыш, который еще невелик, может раствориться, и метастабильная фаза локально исчезнет. Это очень распространенная ситуация в материаловедении.

Интерпретация метастабильных фаз в терминах гиббсовой термодинамики хорошо изложена в работе ван ден Брука и Диркса [van den Broek and Dirks, 1987].

3.1.2.2. Нестехиометрия

Одна из особенностей структуры фаз, которая следует из применения правила фаз Гиббса, такова, что термодинамика позволяет фазе быть не точно стехиометрической; то есть фаза, такая как NiAl, может отходить от своего идеального строения и иметь строение, скажем, Ni₅₅Al₄₅ или Ni₄₅Al₅₅, без потери своей кристаллической структуры; все это происходит потому, что некоторые атомы занимают позиции атомов другого вида или (в частном случае NiAl или некоторых других фаз) некоторые позиции атомов остаются вакантными. Озаряющее осознание реальности нестехиометрии два века назад привело некоторых химиков к выводу, что атомы не

могут существовать, в противном случае, как им казалось, с необходимостью возникла бы строгая стехиометрия. Одним таким скептиком был известный французский химик Клод Луи Бертолле (Berthollet) (1748–1822). Обратив внимание на нестехиометрию некоторых смесей, он выдвинул на обсуждение теорию *неопределенных пропорций* в химическом соединении, которую в XIX веке успешно опровергли работы Джона Дальтона (Dalton) (1766–1844) и других. В течение столетия смеси с широким разбросом строения в равновесном состоянии были известны как *бертоллиды*, тогда как имеющие очень узкий спектр отклонений от стехиометрического строения – как *дальтони́ды*. Эта терминология сейчас, к сожалению, вышла из употребления; один из последних случаев ее использования – в работе видного шведского кристаллографа Хэгга [Häg, 1950].

3.1.3. Микроструктура

Сейчас мы переходим к третьей опоре нашего треножника, третьему сущностному предшественнику материаловедения. Это изучение микроструктуры материалов. Когда появилась практика сечения, полировки, травления и изучения строения стальных слитков, некоторые черты их структуры стало возможно увидеть невооруженным глазом. Так, на рис. 3.9 изображена «макроструктура» довольно медленно охлажденного литого бруска. На нем ясно видны вытянутые, «колоннообразные» кристаллические зерна, уходящие внутрь от поверхности слитка. Но если металл приведен в твердое состояние быстро, то, как обнаружил Генри Сорби (Sorby), его зерна будут очень мелкие, видимые только в микроскоп. Поэтому вид и размер зерна в однофазном металлическом сплаве или твердом растворе можно отнести как к макро-, так и к микроструктуре.

На рубеже веков существовала глубокая уверенность в том, что, хотя металл в своем природном состоянии и кристаллический, после его сгибания «туда-сюда» (т.е., в процессе усталостного воздействия) он местами делается аморфным (т.е., лишенным кристаллической структуры). Вместе с тем было замечено (например, [Percy, 1864]), что кристаллическая структура металла вновь проявляется при нагреве, и поэтому возникло предположение, что эти аморфные области рекристаллизуются. Первым, кто недвусмыс-



Рис. 3.9.
Макроструктура
слитка

ленно установил, что металлы состоят из маленьких кристаллических зерен, был Вальтер Розенхайн (Rosenhain) (1875–1934). В 1897 году он приехал из Австралии, чтобы провести в Кембридже исследования для своей докторантуры под руководством профессора Альфреда Юинга. Юинг (Ewing) (1855–1935) имел куда более широкие интересы, чем было принято в то время, в частности, он был одним из самых первых исследователей ферромагнетизма. Именно он ввел понятие гистерезиса в связи с магнитным поведением. С 1890 года он занимал в Кембриджском университете должность профессора теории машин и прикладной механики (professor of mechanism and applied mechanics) и настолько эффективно реформировал инженерное образование, что примирил традиционалистов с присутствием в университетском городке инженеров [Glazebrook, 1932–1935]. В 1997 году один из инженеров даже был избран на должность постоянного вице-канцлера (университетский президент). Возможно, Юинг был первым профессором механики, который изучал материалы как таковые.

Юинг попросил Розенхайна выяснить, каким образом металл может подвергаться пластической деформации без потери своей кристаллической структуры (которой, как он думал, обладают металлы.) Розенхайн начал полировать листы разных металлов, слегка сгибать их и рассматривать под микроскопом. Рис. 3.10 дает пример того, какие картины он наблюдал. Он обнаружил две вещи: во-первых, пластическая деформация вызывает сдвиг вдоль отдельных плоскостей решетки, оставляя «линии скольжения», и, во-вторых, в соседних областях, т.е. в соседних зернах кристалла, сдвиг происходит в разных направлениях. Идентификация этих отдельных областей



Рис. 3.10. Микроснимок, выполненный Розенхайном, изображающий линии скольжения в зернах свинца

как отдельных кристаллических зерен связана с тем фактом, что при химическом травлении выявляются границы таких областей и оказывается, что сами эти области имеют разную форму. (Травление полированных металлических шлифов само по себе является искусством.) Эта работа, опубликованная под названи-

ем «О кристаллической структуре металлов» [Ewing and Rosenhain, 1900], стала одной из самых важных в современном материаловедении. Вскоре после ее выхода было достигнуто первое ясное представление о рекристаллизации после пластической деформации, ставшее для практики ценным побочным продуктом исследования Розенхайна; было установлено, что при высоких температурах границы между зернами кристаллов могут перемещаться. Результаты самых ранних наблюдений над рекристаллизацией суммированы Хэмфрисом и Хатерли [Humphreys and Hatherly, 1995].

Есть доля иронии в том, что несколькими годами позже Розенхайн начал настаивать на том, что внутри линий скольжения вещество делается аморфным, что приводит к постепенному упрочнению металлов по мере деформации: для проверки этой гипотезы не было инструмента, и поэтому она была непродуктивна, но тем не менее он горячо ее защищал!

В первой редакции своего труда Юинг и Розенхайн заявили, что «Изучение металлов под микроскопом было начато Сорби и было продолжено Арнольдом (Arnold), Беренсом (Behrens), Шарпи (Charpy), Черновым (Chernoff), Хэй (Howe), Мартенсом (Martens), Осмондом (Osmond), Робертс-Аустеном (Roberts-Austen), Совье (Sauveur), Стидом (Stead), Веддингом (Wedding), Вертом (Werth) и другими» [Ewing and Rosenhain, 1900]. Но, несмотря на то, что многие английские, французские, немецкие, русские и американские металлурги использовали отражающий микроскоп, а Гриньон (Grignon) в XVIII веке во Франции видел зерна в железе даже без помощи микроскопа, см. [Smith, 1960], кристаллическая природа металлов оставалась вплоть до 1900 года предметом споров.

Еще в этой работе были приведены результаты наблюдений деформации двойникованием в нескольких металлах, в частности таких, как кадмий. Авторы ссылались на более ранние исследования минералов минералогами немецкой школы. На самом деле, те уже открыли скольжение в неметаллических минералах, но это не было известно Юингу и Розенхайну. Повторное открытие сходных явлений учеными, работавшими с разными категориями материалов, было частым явлением в исследовании материалов в XIX веке.

В то время как Юинг и Розенхайн изучали скольжение в металлах, Гейкок (Heusock) и Невиль (Neville) осваивали использование металлографического микроскопа как вспомогательного средства для определения фазовых диаграмм. Известно, что описание фазовых состояний, устойчивых только при высокой температуре, таких, например, как β -фаза на Cu-Sn диаграмме (рис. 3.7), стало возможным только с использованием микроснимков сплавов, охлажденных с разных температур, подобных тем, что изображены на рис. 3.11. Тогда и стали использоваться микроснимки, показывающие тождественность, морфологию и распределение различных

фаз в сплавах и керамических системах. После Второй мировой войны это направление очень усилилось благодаря созданию электронных микроскопов с разрешением около микрометра, позволяющих проводить в материалах анализ индивидуальных фаз. Первое описание микроструктуры сталей было опубликовано американским металлургом Альбертом Совье (1863–1939) (Sauveur), а Наттинг и Бейкер выполнили обзор применения микроструктурного анализа во многих отраслях металлургии во времена, когда электронная микроскопия еще не использовалась так широко, как теперь [Nutting and Baker, 1965].

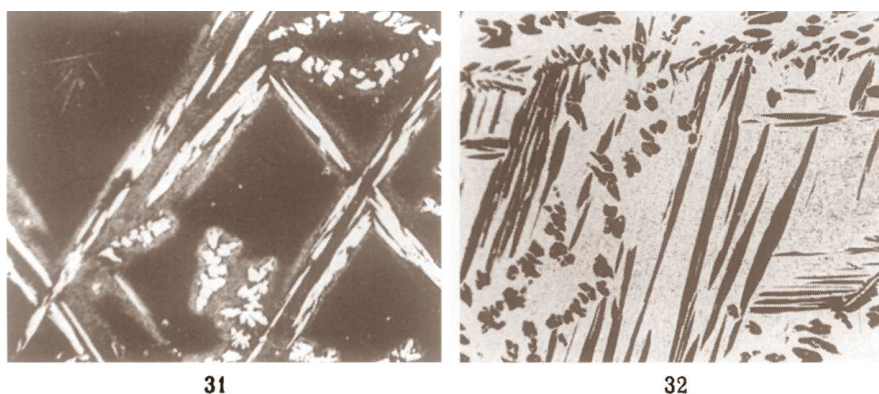


Рис. 3.11. Микроснимки сплавов Cu-Sn, выполненные Гейкоком и Невилем

Юинг и Розенхайн предположили, что форма зерен зависит в первую очередь от случайных столкновений отдельно зарождающихся кристаллитов, растущих в расплаве. Как бы то ни было, после того как рекристаллизацию и рост зерен начали изучать систематически, стало понятно, что форма зерна определяется степенью приближения к метастабильному равновесию – наиболее равновесным должен быть монокристалл, поскольку любые зеренные границы должны увеличивать свободную энергию. Известный английский металлург Сирил Деш (1874–1958) [Desch, 1919] первым проанализировал околоравновесные формы металлических зерен в поликристалле и сравнил их с формой пузырей в мыльной пене. Однако настоящий топологический анализ формы зерен был выполнен уже Сирилом Стенли Смитом (1903–1992). Его фундаментальная работа по этой теме была опубликована в 1952 году и через много лет переиздана без изменений, с целью сделать ее более доступной [Smith, 1952, 1981]. Смит тоже уподобил металлические поликристаллы рядам мыльных пузырей при заданном давлении воздуха и показал сходство форм кинетики роста зерна и

кинетики роста пузырей. Зеренные границы он мыслил при этом как имеющие граничную энергию, сходную с поверхностным натяжением мыльной пленки. Далее он глубоко проанализировал топологические соотношения между количеством плоскостей, граней и углов находящихся в контакте многогранников и частотой распределения полигональных поверхностей с различным числом граней, наблюдаемых в металлических зернах, биологических скоплениях клеток и в рядах мыльных пузырей (рис. 3.12). Работа Смита представляет собой пример критического сравнения разных категорий «материалов». Сирил Смит был исключительным человеком, мы еще вернемся к нему в главе 14. Получив образование металлурга в Бирмингемском университете, он совсем молодым эмигрировал в Америку, где стал проводить промышленные исследования и опубликовал несколько важных работ по фазовым диаграммам и фазовым превращениям. Он работал над атомной бомбой в Лос-Аламосе, затем создал Институт исследования металлов (Institute for the Study of Metals) в Чикагском университете (параграф 14.4.1), а после этого полностью посвятил себя, уже в МТИ, истории материалов и особенно отношений между научной и художественной ролью металлов. Я уже упоминал его книги, изданные в 1960 и 1965 годах.

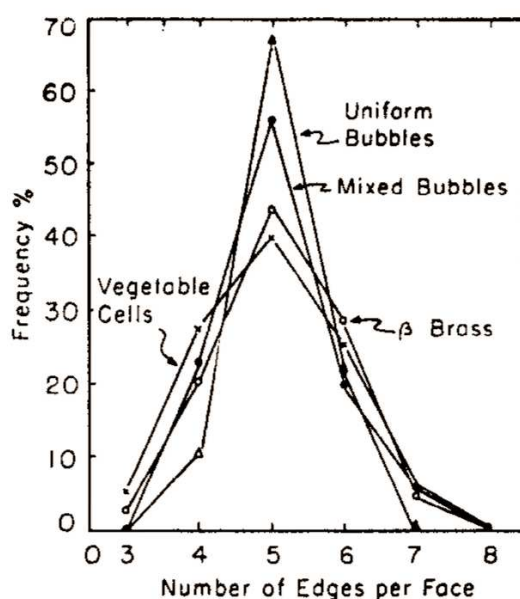


Рис. 3.12. Частота, с которой грани с различным числом углов встречаются в клетках и в мыльных пузырях (по Smith, A Search for Structure, 1981)

Количественные сравнения форм, опубликованные Дешем (Desch) в 1919 году и Смитом (Smith) в 1952 году, были с тех пор существенно углублены и привели к созданию новой науки, вначале названной количественной металлографией, а затем – *стереологией*. Она объединила материаловедение и анатомию. Благодаря использованию новых методов анализа изображений (позволяющих применять компьютерную обработку к вынесенным на дисплеи микроснимкам) и возможности работать как с однофазными, так и с многофазными микроструктурами, можно определить с оценкой статистической вероятности такие количественные характеристики микроструктур, как пространственное распределение фаз, плотность распределения частиц, среднюю величину зерна и среднее отклонение в его распределении, средний свободный пробег между фазами, анизотропию и т.д. По этой теме были выполнены два обзора – краткий, содержащий перечень более ранних работ [DeHoff, 1986], и более обстоятельный [Ехнер, 1996]. На рис. 3.13, взятом из обзора Экнера, приведены примеры того, как количественные параметры, определенные стереологически, коррелируют с практически важными механическими свойствами материалов. Далее стереология рассматривается в параграфе 5.1.2.3.

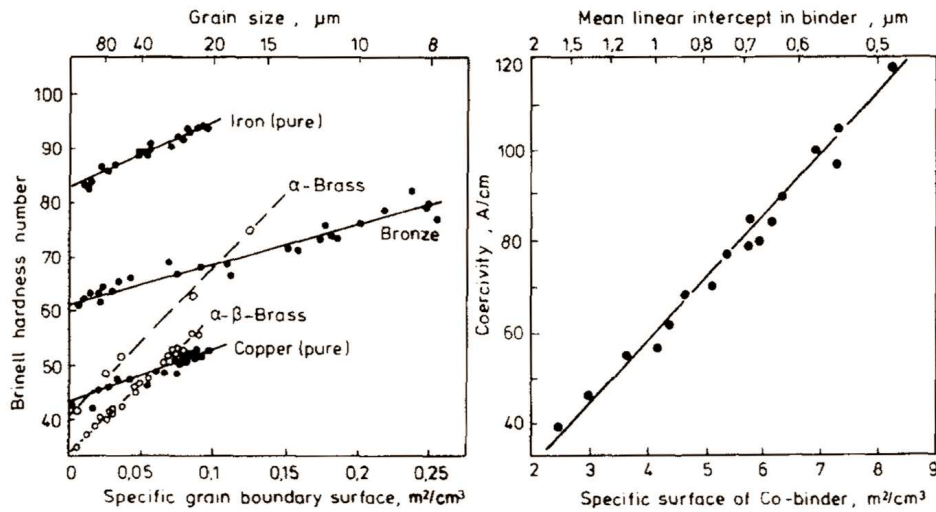


Рис. 3.13. Простая зависимость между свойствами и геометрией микроструктуры: (а) – прочность некоторых металлов как функция от удельной площади зеренных границ; (б) – коэрцитивная сила в композите системы карбидвольфрама/кобальт как функция от удельной площади, занимаемой кобальтовой связкой (по Ехнер, 1996)

Со стереологией связан также новый *метод определения картин ориентации зерен*: с его помощью определяют кристаллографические ориен-

тации совокупности зерен, и вычисляют и графически отображают на экране разориентировки между ближайшими соседями [Adams et al., 1993]. Поскольку свойства границ отдельных зерен зависят от величины и природы разориентировки, характер распределения разориентировок границ зерен влияет на ряд макроскопических свойств, в частности, на сопротивление коррозии. Путем управления распределением разориентировок границ зерен было, например, существенно продлено время работы свинцового каркаса автомобильного аккумулятора.

С исследованием микроструктуры также тесно связано изучение фазовых превращений, другого важного аспекта современного материаловедения. В качестве примеров характеристик, которые играют важную роль в современном понимании фазовых превращений, можно назвать кристаллографическую ориентацию границ между двумя фазами; взаимную ориентацию двух соседних фазовых областей; природу ступенек на межфазной границе; природу мест, где могла бы зародиться новая фаза (например, зеренные границы или линии стыков, где соприкасаются три зерна). Исторически важным примером фазового превращения можно назвать *дисперсионное твердение*, процесс постепенного упрочнения нестабильного (закаленного) сплава, (первоначально открытый в сплаве на основе Al-Cu), при хранении при комнатной или чуть более высокой температуре. Оно было случайно открыто в 1906–1909 годах в Германии Альфредом Вильмом (Wilm). В течение десятилетия этот эффект оставался подлинной загадкой, а потом американская группа исследователей [Merica et al., 1920] выяснила, что с понижением температуры в твердом алюминии резко уменьшается растворимость меди, и поэтому сплав, представляющий собой в нагретом состоянии *равновесный* твердый раствор, будучи охлажденным до комнатной температуры, делается пересыщенным твердым раствором, но из-за низкой подвижности атомов при комнатной температуре он может только очень медленно приближаться к равновесию. Эта очень важная в истории металловедения работа моментально обеспечила условия для определения других систем сплавов, способных к дисперсионному твердению, на основе анализа известных фазовых диаграмм бинарных сплавов. По словам видного американского металлурга Р.Ф. Мейля, «в металлургии нет лучшего примера могущества теории» [Mehl, 1967]. После исследований 1920 года металлурги (например, [Schmid and Wassermann, 1928]), используя рентгеновские лучи и оптический микроскоп, продолжили попытки понять, что именно служит причиной упрочнения. Дело в том, что к тому моменту, когда равновесная фаза Al-Cu₂ делается видимой в микроскоп, упрочнение вновь исчезает.

Следующим важным шагом на этом пути было одновременное и независимое наблюдение Гинье [Guinier, 1938] во Франции и Престоном

[Preston, 1938] в Шотландии с помощью сложного анализа дифракции рентгеновских лучей в *монокристаллах* сплава Al-Cu связи дисперсионного твердения с обогащенными медью «зонами», формирующимися в плоскости {100} пересыщенного кристалла. (Много лет спустя «зоны Гинье – Престона» были изучены методами электронной микроскопии, но в 1930-х годах их исследование могло быть только весьма опосредованным.) Немногим позже выяснилось, что микроструктура дисперсионно твердеющих сплавов перед окончательным формированием стабильной фазы (Al-Cu₂) проходит несколько промежуточных стадий. Современное название этого процесса – *упрочнение выделением*. Ключевую роль в его изучении сыграл микроструктурный анализ с помощью электронной микроскопии, а теория дислокации сделала возможным количественное объяснение роста уровня упрочнения вследствие увеличения в этих сплавах объемной доли частиц. После публикации первых исследований Гинье и Престона на страницах журнала «Nature», сходным образом было проанализировано дисперсионное твердение в нескольких других системах сплавов, и четверть века спустя эта проблема была уже широко исследована [Kelly and Nicholson, 1963]. Одним из побочных продуктов этих исследований стало открытие американцем Дэвидом Тарнбаллом (Turnbull) того, что процесс дисперсионного твердения ускоряется благодаря возникновению в процессе остывания совокупности избыточных вакансий решетки, которые весьма увеличивают подвижность атомов. В книге Мартина [Martin, 1968, 1998] вся история этого вопроса изложена очень понятно, с выдержками из многих классических работ. В этой связи стоит отметить тот факт, что достигнуть понимания природы дисперсионного твердения стало возможно только после того, как для этого были использованы монокристаллы. Пока монокристаллы металлов не имели никакого применения в промышленности, никто не думал об их изготовлении, но в 1930-х годах их роль в исследованиях начала возрастать (параграф 3.2.3 и глава 4, параграф 4.2.1).

Из этой истории становится ясно, каким образом происходит познание в материаловедении. Вначале процесс был чистой загадкой. Затем была открыта связь явления упрочнения с формой кривой растворимости; это было *частичное* объяснение. Далее было обнаружено, что микроструктурный процесс, который приводит к дисперсионному твердению, включает в себя образование последовательного ряда промежуточных фаз, ни одна из которых не является равновесной (очень распространенная ситуация в материаловедении, как мы сейчас знаем). Следующей стадией объяснения стало понимание того, как эти промежуточные фазы взаимодействуют с дислокациями. Затем последовало понимание роли формы зон Гинье – Престона (плоских в некоторых сплавах, сферических в остальных). Далее, кинетика упрочнения потребовала объяснений в терминах избыточных ва-

кансий и ускоренной диффузии. По мере углубления понимания Святой Грааль полной ясности отодвигается все дальше и дальше (очевидно, что и после всех этих усилий дисперсионное твердение все еще *не* исследовано полностью).

Изучение микроструктур в связи с исследованием важных свойств металлов и сплавов, особенно механических свойств, продолжает быстро развиваться. Современное состояние этого вопроса описано в сборнике, опубликованном в Германии [Aron., 1981], также этим результатам посвящено много глав в моей собственной книге по металловедению [Cahn, 1965].

Исследование микроструктуры оказывает влияние на понимание свойств не только структурных (конструкционных) материалов вроде сплавов алюминия, но также и функциональных материалов, таких, как «электронные керамики», сверхпроводящие керамики, а также материалов, подвергнутых радиационному воздействию. Вновь и вновь рассматриваются зеренные границы, их структура, состав и кристаллография. Мы с этим еще столкнемся. Сплавы, которые уже были изучены как конструкционные материалы, спустя годы возвращаются к жизни уже в качестве функциональных материалов: хорошим примером может быть Al – 4 весовых % Cu, который сейчас используется для напыления очень тонких проводящих металлических «соединений» в микросхемах. Под действием тока в таких соединениях происходит процесс, именуемый электромиграцией, который приводит к образованию пустот, которые могут разомкнуть цепь и тем самым нарушить действие микросхемы. Этот процесс энергично изучался методами, включавшими подробное рассмотрение микроструктуры с помощью электронной микроскопии, что, в свою очередь, позволило выбрать стратегию решения проблемы (например, [Shi and Greer, 1997]).

3.1.3.1. Увидеть значит поверить

В заключение этого раздела следует высказать некое общее наблюдение. В материаловедении, как и в физике элементарных частиц, *увидеть значит поверить*. Эта истина еще не подверглась должному анализу в связи с материаловедением, но она хорошо проанализирована в связи с физикой элементарных частиц (ядерной физикой). В 1911 году К.Т.Р. Вильсон (Wilson) после наблюдения облаков во время альпинистских походов изобрел так называемую «камеру Вильсона». Наполняющий ее воздух насыщается водяным паром, потом пар резко охлаждается, и одновременно сквозь него пропускаются обладающие большой энергией элементарные частицы. Эти частицы ионизируют молекулы воздуха и приводят к зарождению в них капель воды, которые отмечают треки частиц. Сказать, что это оказало стимулирующий эффект на физику элементарных частиц, было бы гигантским преуменьшением. Публикация первых фотографий Вильсона,

по всей вероятности, не случайно (как любят говорить политики-радикалы) примерно совпала по времени с моментом, когда атомную гипотезу приняло большинство твердых скептиков, разделявших мнение Марселена Бертелло, вопросившего в 1877 году (Berthelot): «Кто хотя бы раз видел молекулу газа или атом?».

Недавно один аспирант, занимающийся историей науки [Chaloner, 1997], опубликовал анализ истории изобретения Вильсона под названием: «Самый чудесный эксперимент в мире: история камеры Вильсона». Почти одновременно с ним более полное исследование истории тех же событий и их влияния на источники научной веры представил профессор истории науки в Гарварде [Galison, 1997]. Шалонер в начале своей статьи цитирует великого лорда Резерфорда (Rutherford): «Можно думать, что новый метод мистера Вильсона по существу всего лишь подтвердил выводы о свойствах излучений, уже сделанные с помощью других более опосредованных методов. Это, конечно, в некотором отношении, правда, но хотелось бы отметить, насколько важна для науки возможность удостовериться в точности этих выводов, а она возникла благодаря публикации его прекрасных фотографий». Некоторые мыслители подвергали сомнению достоверность «макетного» трека, но, по словам Галисона, даже такой авторитет, как физик-теоретик Макс Борн (Born) согласился с тем, что «в визуальном характере наблюдения есть что-то глубоко убедительное».

Изучение микроструктурных изменений с помощью микрографических методов в применении к материалам снова и снова приводило к возникновению «возможности удостовериться». Поэтому изучение микроструктуры так важно в материаловедении. Свою роль сыграло и то, что микроснимки могут быть очень красивыми. Как замечает Шалонер, фотографии Вильсона технически были совершенны. Они были красивы (как отметил Резерфорд), более красивы, чем сделанные его последователями, и поэтому их снова и снова копировали, и от этого их публичный резонанс усиливался. Шалонер приводит слова одного ученого-медика: «Возможно, именно из-за готовности верить, а не из-за сути наглядного доказательства, морфологи скорее покажется верным четкое, последовательное, упорядоченное, тонкое по текстуре *и вообще эстетически приятное* изображение, чем грубое, неупорядоченное и неотчетливое». Эстетика является пробным камнем для многих: великие физики-теоретики Дирак (Dirac) и Чандрасекар (Chandrasekhar) заявляли о своей убежденности в том, что математическая красота свидетельствует об истинности, так же говорил и знаменитый математик Харди (Hardy).

Интересно, что металлографы, которые используют для исследования металлов (а в последнее время и других материалов) микроскопы, часто проводят публичные соревнования на звание того, кто сделал наиболее

красивые и впечатляющие снимки. Наиболее замечательные микроснимки, такие, как фотографии Вильсона, снова и снова воспроизводятся в течение многих лет. Удачный пример приведен на рис. 3.14. Этот снимок выполнен около 1955 года и до сих пор часто встречается. На нем изображен источник дислокаций (параграф 3.2.3.2) в тонкой пластинке кремния. Кремний был «декорирован» небольшим количеством меди по поверхности пластины; медь быстро продиффундировала и обозначила линию дислокации в форме шестиугольника, там, где она попала в поле упругой деформации дислокации. Образец был сфотографирован сквозь специальный инфракрасный микроскоп. Сам кремний прозрачен для инфракрасных лучей, а медь нет, и поэтому «декорированная» дислокационная сетка кажется темной. Эта фотография стала одним из самых первых прямых свидетельств наличия дислокаций в кристалле; слово «прямых» здесь употребляется в том же смысле, в каком его следует употребить по отношению к треку в камере Вильсона. Это призрак, но призрак очень осязаемый.

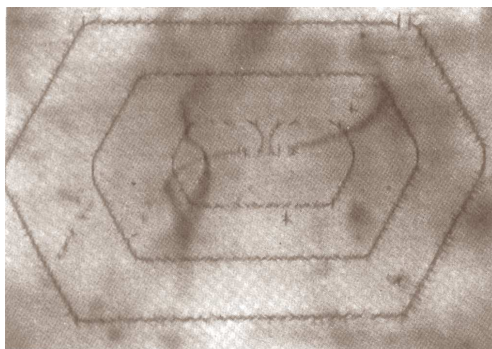


Рис. 3.14. Микроснимок источника дислокаций в кремнии, декорированном медью, выполненный с помощью оптического микроскопа (по W. C. Dash)

3.2. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ИСТОКИ

Я озаглавил эту главу «Предшественники материаловедения», и уже рассказал в ней об атомной гипотезе, кристаллографии, фазовых равновесиях и микроструктуре как основных областях исследований, без которых современное материаловедение не смогло бы возникнуть. Также я кратко описал некоторые другие области исследований, чья роль в этом была существенной. Следует помнить, что настоящая книга ни в коем случае не является учебником; я не ставил перед собой задачи обстоятельно объяснить природу различных явлений, я хотел только показать, каким образом они были изобретены или открыты и как они стали частью здания совре-

менного материаловедения. Читатель может думать, что я уделяю слишком много внимания металлам; это неизбежно, но я приложу все усилия к восстановлению равновесия.

3.2.1. Традиционная металлургия и материаловедение

До конца XIX века металлургия, хотя она и процветала и была непременным условием материальной цивилизации, оставалась ремеслом – она не была наукой или технологией в строгом значении этого слова. Я не ставил здесь цели подробно разобрать, как именно металлургия постепенно превращалась в настоящую науку, но было бы полезно выделить несколько стадий на этом пути, начав с первых текстов, посвященных металлургической практике [Biringuccio, 1540, 1945; Agricola, 1556, 1912], на которые часто ссылаются. Именно Бирингуччо первым письменно зафиксировал основные знания об изготовлении металлов и сплавов и их обработке, которые опытным путем были накоплены к XVI веку. Я процитирую слова Сирила Смита из предисловия к современному переводу труда Бирингуччо: «Подход Бирингуччо в значительной мере экспериментален: он состоит в том, чтобы без большой оглядки на «почему» рассматривать операции, действенность которых уже доказана. Этот подход был единственно возможным при уровне химических знаний того времени. Хотя Бирингуччо и выдвинул ряд рабочих гипотез, он в отличие от алхимиков не доверял теории настолько слепо, чтобы отрицать экспериментальную очевидность, когда она не соответствовала теоретическому построению». Можно сказать, что «несмотря на глубокий интерес алхимиков к управлению изменениями материи, их неодолимая вера в теорию делала их слепыми к фактам» [Smith, 1977]. То тесное взаимодействие между теорией и экспериментом, которое является отличительной особенностью современной науки, еще только должно было появиться.

Отсутствие независимых методов определения такого свойства материала как «чистота» приводило Бирингуччо к ошибкам. Так, он пишет: «Известно, что на большую чистоту этого металла (т.е. олова) указывает его большая белизна или ... характерный треск, который раздаётся, если согнуть или сжать зубами образец этого металла» [Biringuccio, 1945, p. 60]. Сейчас мы знаем, что этот треск свидетельствует о деформации двойникованием. Когда в 1954 году я писал работу, посвященную двойникованию, я взял образец заведомо «нечистого» олова, ударил по нему и услышал треск.

Однако вернемся к пути, который ведет от Бирингуччо и Агриколы к современному материаловедению. Уже знакомый нам Сирил Смит, известный специалист по истории металлургии (хотя сам он и утверждал, что вовсе не имеет навыков историка [Smith, 1981]), очень подробно проанализи-

ровал, как постепенно произошло осознание того факта, что сталь, известная в течение столетий и применявшаяся для изготовления оборонительного и наступательного оружия, представляет собой, в сущности, сплав железа и углерода. Вплоть до конца XVIII века признанной была теория состава стали, основанная на понятии флогистона [Smith, 1981]. Согласно ей, *железо является всего лишь стадией в выработке более чистого состояния, которое и есть сталь*. Только после того, как известные французские ученые провели серию тщательных химических анализов, стало, наконец, ясно, что сталь представляет собой как раз *менее* чистую форму железа, содержащую, в частности, углерод и марганец (к тому времени – времени Великой французской революции – эти элементы уже были открыты). Согласно мнению историка металлургии Вертайма [Wertime, 1961], который написал подробную историю металлургии стали и проследил эволюцию понимания ее природы, «самые истоки химии восходят к железу и его изготовлению».

Я позволю себе еще одно отступление. Тысячелетиями натурфилософы связывали чистоту не только с понятием о качестве и пригодности, но и с понятием о доблести, и все религии, не последняя среди которых иудаизм, воспевали чистоту во всем. Антрополог Мэри Дуглас (Douglas) написала знаменитый труд, красноречиво озаглавленный «Чистота и Опасность», об опасностях, связанных с *нечистотой*. Недавно вышла необычная, но увлекательная книга [Hoffmann and Schmidt, 1997] (один из соавторов этой книги знаменитый химик, другой – эксперт по Моисееву закону иудаизма), одна из глав которой посвящена тонкостям дуализма «Чистота – нечистота». Эпиграфом к этой главе служат слова пророка Иереми: «Я сделал тебя оценщиком Моих людей – и очистителем – Ты замечаешь и оцениваешь их пути. Они из бронзы и железа, они упрямо вызываются, они низки, все они действуют порочно».²² Металлургия – трудное ремесло: авторы отмечают, что Президент США Герберт Гувер (Hoover) (известный переводом труда Агриколы), который был знатоком биографий критически мыслящих людей, полагал, что Иеремиа был металлургом, «что могло быть причиной его критического образа мыслей». Лишь по прошествии долгого времени была признана справедливость утверждения, что *умышленная* нечистота (обычно ее обозначают словами «сплавы» или «легирование») часто оказывается весьма полезна. Роалд Хоффман, один из авторов вышеупомянутой книги, озаглавил один из ее параграфов «Наука и движение к нечистоте», и читатель быстро соглашается с тем, что эта мысль справедлива. Добровольное принятие умышленной нечистоты – одна из отличительных особенностей современного материаловедения. Как бы то ни было, все

²² Иер. 6:27,28.

движется по кругу: когда германий и кремний стали использовать в качестве полупроводников, стали обязательны недостижимые ранее уровни чистоты, потому что прежде чем подвергнуть германий или кремний легированию, что необходимо для производства транзисторов, эти металлоиды надо было сначала сделать исключительно чистыми. Чистота является необходимой предпосылкой легирования, или, если угодно, нечистота предшествует чистоте, которая, в свою очередь, ведет к обновленной нечистоте. Такова нынешняя ортодоксия.

В интересной книге Атчисона [Aitchison, 1960] достаточно полно проанализированы некоторые первые попытки научного, экспериментального подхода к изучению металлов и сплавов, в том числе новаторская металлография Сорби (Sorby) и открытие дисперсионного твердения. Еще с XIX века существовала традиция, в рамках которой многие наиболее успешные металлурги смотрели на научные подходы сверху вниз. Ее хорошо иллюстрирует пример выдающегося англичанина Гарри Брэрли (Brierley) (1871–1948), который в 1913 году изобрел (или лучше сказать «открыл»?) нержавеющую сталь. Он был очень скептически относительно полезности «металлографистов», как в его время именовали исследователей, применявших к изучению металлов научные методы. Следует процитировать *in extenso*, что именно Брэрли, несомненно, выдающийся металлург-изготовитель стали, сказал о конфликте между сторонниками научного и практического подходов в своей (переизданной) автобиографии: «Было бы глупо отрицать плодотворность громадного труда, терпеливого и часто безвозмездного, который заменил старый метод создания сплавов по принципу поваренной книги разумностью понимания, которое можно назвать научным. Но едва ли менее глупо было бы вообразить, что если о предмете можно говорить по существу, разумными будут любые слова. Может оказаться невозможным полностью запечатлеть в символах действия старого ремесла, и было бы ужасной ошибкой полагать, что знание, недоступное официальной науке, не может иметь ценности. Даже поверхностный наблюдатель мог бы видеть, что упрощения и исключение различных нежелательных факторов, которые возможны в лабораторном эксперименте, никоим образом не могут быть реализованы в промышленном процессе, который лабораторный эксперимент пытается смоделировать. Знать ингредиенты и внешний вид хорошо приготовленного рисового пудинга не значит, дорогой читатель, что вы способны приготовить такой же». Далее он продолжает: «То, что человек видит в микроскоп, так мало, и его видение вследствие этого настолько ограничено, что он пропускает то, что высматривал, и что было очевидно сразу для человека, чей глаз информирован опытом» [Brierley, 1995]. Такой подход никогда полностью не умирал.

В то самое время, когда Брэрли открывал нержавеющую сталь и высказывал скептицизм в вопросе о пользе «металлографистов», Вальтер Розенхайн, о котором уже шла речь в параграфе 3.1.3 и который быстро стал наиболее влиятельным металлургом в Британии, готовил важную публикацию. В 1906 году он возглавил металлургическое отделение новой Национальной физической лаборатории (National Physical Laboratory) на окраине Лондона и со своей командой ученых стал применять для изучения равновесия и свойств сплавов разнообразные физические методы. В 1913 году он написал свой шедевр, книгу под названием «Введение в изучение металловедения», которая была опубликована годом позже [Rosenhain, 1914]. Эта книга до 1934 года переиздавалась несколько раз и обозначила превращение научной металлургии из ветви прикладной химии в раздел прикладной физики. Она посвящена фазовым диаграммам, идее, которая возникла из физико-химических принципов, созданных инженером-механиком, ставшим математическим физиком, – Гиббс без труда доказал, что для гения научные ярлыки ничего не значат. Но исследователи большей частью не являются гениями.

В написанной им статье «Современная наука о металлах, чистая и прикладная» Розенхайн превозносит Новую Металлургию (которая неизменно удостоивается прописных букв) [Rosenhain, 1917]. В сущности, статья представляет собой красноречивый аргумент в защиту важности фундаментальных исследований металлов. Позиция Розенхайна диаметрально противоположна мнению Брэрли.

В течение трех десятилетий после публикации книги Розенхайна физика металлов и сплавов развивалась быстро. Так что уже в 1948 году старейшина американского металловедения Роберт Франклин Мейль (1898–1976) (см. [Smith, 1990; Smith and Mullins, 2001] и рис. 3.15) опубликовал книгу «Краткая история науки о металлах» [Mehl, 1948], выдержки из которой он затем представил в исторической главе первого издания моей книги «Металловедение» [Cahn, 1965]. Версия 1948 года содержала библиографический список из 364 книг и статей. Мастерские обзоры Мейля ценны тем, что дают представление о научных горизонтах того времени, той же цели служат и критические статьи, которые Мейль написал к концу своей карьеры [Mehl, 1960, 1967, 1975]. В 1927 году после работы с Совье (Sauveur) в Гарварде Мейль в возрасте 29 лет перешел в Исследовательскую лабораторию военно-морского флота (Naval Research Laboratory) в Вашингтоне, которая стала одной из величайших лабораторий мира (см. [Rath and De Young, 1998]), в качестве главы ее нового отдела металловедения (Physical Metallurgy Division). Позже этот отдел был переименован в отдел металлургии (Metallurgy Division), из чего следует, что выражения «металловедение» и «металлургия» стали синонимами. Так, спустя всего несколько

лет работа, проделанная Розенхайном в 1914 году, дала свой институциональный эффект. В лекции, прочитанной в 1967 году в Исследовательской лаборатории военно-морского флота (к этому времени он уже давно был профессором в Питтсбурге), Мейль пытается проанализировать природу металловедения путем подробного рассмотрения истории одного-единственного явления – распада (при термической обработке) аустенита, высокотемпературной формы железа и стали. Он пишет, что «металловедение – очень обширная область», и затем делает причудливое сравнение: «Народ США многонационален, в нем много этнических групп, и в этом сила страны. Металловедение столь же разнообразно и столь же сильно этим». Далее он утверждает уже нечто достаточно новое в истории металлургии: «Теоретики и практики взаимодействуют. Обычно при этом говорят, что “никто не верит данным эксперимента, кроме людей, которые их получают, но все верят результатам теоретического анализа, кроме человека, который его проделал”». Затем Мейль задает вопрос: «Что есть металловедение и как все-таки оно соотносится с фундаментальной физикой? Разве основная задача металлургии не в том, чтобы посредством исследования *попытаться определить проблему*, проделать предварительную научную работу, сейчас стремительно усложняющуюся, работу, на основе которой потом физик твердого тела смог бы базировать исследование явления вплоть до первопричин?» Меня восхищает такое определение природы дисциплины, которая была прямым предшественником современного материаловедения. Я перечислю дальнейшие примеры определения металловедения ниже – в этой главе, в следующих двух главах и в девятой главе.

В 1932 году Роберт Мейль в возрасте 34 лет стал профессором металлургии в Институте технологии Карнеги (Carnegie Institute of Technology) в Питтсбурге и там создал лабораторию исследований металлов (Metals Research Laboratory) [Mehl, 1975], которая оказала *определяющее* влияние на создание «новой металлургии» в Америке и сейчас остается выдающейся. Однако после войны Мейль, который так много сделал для материаловедения, горячо выступил против него, можно даже сказать, возглавил его оппозицию. Он также критиковал вакансии и дислокации, которые считал вредным изобретением физиков, которых он называл врагами металлургии. Последствия этого скептицизма для его собственной выдающейся экспериментальной работы по диффузии описаны в параграфе 4.2.2. Мейль считал, что металлургия вполне самодостаточна и, согласно недавно опубликованным воспоминаниям о нем, определил «занятие материаловедением и инженерией материалов как пустой способ получать материальную поддержку...» [Smith and Mullins, 2001]. «Тем не менее, он, без сомнения, сыграл центральную и исключительно важную роль в подготовке почвы для утверждения более широкого взгляда на материалы» [Smith and Mullins, 2001].



Рис. 3.15. Роберт Франклин Мейль
(фотография предоставлена профессором
В.В. Маллинзом)

3.2.2. Полиморфизм и фазовые превращения

В параграфе 3.1.1 мы столкнулись с кристаллографом и химиком Эйльхардом Митчерлихом (Mitscherlich), который около 1818 года открыл явление полиморфизма в некоторых веществах, в частности в сере. Это было первое признание того, что твердая фаза может менять свою кристаллическую структуру в зависимости от температуры (фазовое превращение), или иначе, что одно и то же соединение может кристаллизоваться (из расплава, пара или благодаря химической реакции) в более чем одну кристаллическую форму. Это достижение первоначально было развито минералогами, а металлурги присоединились к ним гораздо позже. Согласно недавно изданной биографии [Schütt, 1997], Митчерлих начал как востоковед, потом изучал медицину, потом склонился к химии, откуда почерпнул достаточно сведений по минералогии, чтобы исследовать симметрию кристаллов, а она уже привела его к открытию изоморфизма и полиморфизма.

Сейчас очевидно, что именно полиморфизм определенных металлов, наиболее важным из которых является железо, представляет собой ключ к упрочнению. В процессе изучения полиморфизма железа несколько деся-

тилетий были посвящены, как оказалось, выведенному яйцу – спору о β -железе. В течение долгого времени оно воспринималось как фаза, отличная от α -железа [Smith, 1965], но теперь окончательно стало ясно, что β -железо представляет собой только не ферромагнитную форму α -железа, а предполагаемый переход от β - к α -железу – температуру Кюри. β -железо исчезло из фазовой диаграммы железо-углерод и теперь все трансформации описываются как переходы между α и γ .

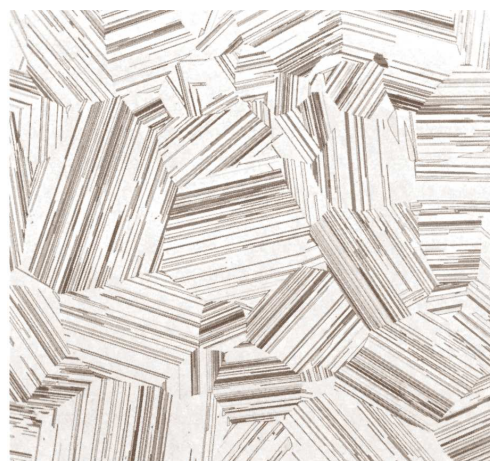
Полиморфизм в неметаллах также был подробно изучен и особенно доступно описан в книге индийских физиков [Verma and Krishna, 1966], упомянутых также в связи с изучением явления политипизма в параграфе 3.2.3.4.

Конечно, замерзание и таяние жидкости – тоже фазовые переходы, но их вплоть до XX века не изучали (параграф 9.1.1). Полиморфизм также связан с метастабильностью; так, арагонит – полиморфная форма карбоната кальция – при большинстве условий метастабилен по отношению к более знакомой форме – кальциту. Политипизм будет охарактеризован в параграфе 3.2.3.4.

Как бы то ни было, наиболее интересными формами фазовых превращений являются те, в которых одна фаза *выделяется* в другой, как при дисперсионном твердении (= упрочнение выделением). Дисперсионное твердение является прекрасным примером очень широкой категории превращений, включающих также *зародышеобразование и рост*. Эти превращения имеют несколько достаточно отличающихся аспектов, которые по отдельности изучаются различными специалистами – такое разделение труда в поиске понимания стало ключевой чертой современного материаловедения. Аспекты эти таковы: механизм зародышеобразования, механизмы роста, микроструктурные особенности конечного состояния, кристаллография конечного состояния и кинетика процесса превращения. Многие превращения такого рода, как в сплавах, так и в керамических системах, приводят к образованию *Видманштедтовой структуры*, как на рис. 3.4, но в более мелком масштабе. Красивый пример можно видеть на рис. 3.16, взятом из уже упоминавшейся в этом параграфе книги. В начале 1930-х годов К.С. Барретт (Barrett) и Р.Ф. Мейль (Mehl) в Питтсбурге предприняли кристаллографическое исследование, в ходе которого изучили отношения ориентации между родительской и дочерней фазами. Это исследование привело к осознанию того, что в превращениях такого типа пластинки фаз формируются таким образом, чтобы соответствие атомов на межфазной границе было наилучшим из возможных, и, соответственно, энергия межфазной границы была минимальна. Эта работа, а также огромное количество других исследований кратко и очень понятно описаны в одном из классических обзоров по материаловедению, книге «Структура ме-

таллов» [Barrett and Massalski, 1966]. Лежащие в основе этого процесса механизмы более полно рассмотрены в отличной книге, ранее уже упоминавшейся в этой главе [Porter and Easterling 1981], а эволюция понимания дисперсионного твердения в историческом контексте представлена Мартином [Martin, 1968, 1998].

Рис. 3.16. Видманшtedтово выпадение гексагональной плотноупакованной фазы из гранецентрированной кубической фазы в сплаве Cu-Si. Выпадение происходит на {111} плоскостях матрицы, и достигается простое эпитаксиальное кристаллографическое соответствие, $(0001)_{\text{гекс}} \parallel (111)_{\text{куб}}$ (по Barrett and Massalski, 1966)



Исторические обстоятельства, при которых в 1930-х годах Барретт и Мейль проводили эти важные исследования, были проанализированы Смитом [Smith, 1963] в свете общего изучения дифракции рентгеновских лучей и монокристаллов в 1920-х и 1930-х годах. Хотя Барретт и Мейль выполнили свою работу без использования монокристаллов и методов изучения дифракции рентгеновских лучей, тем не менее, они получили новаторские результаты. Идея *эпитаксии* – ориентационных отношений между родительскими и дочерними фазами, вовлеченными в фазовые превращения – сначала была знакома только минерологам, но к моменту завершения исследований Барретта и Мейля этот концепт стал известен и металлургам, и вскоре эта тема исследований стала одной из основных. Лаборатория Мейля в Питтсбурге в 1930-х годах была самым плодотворным центром подготовки квалифицированных исследователей-металлургов в Америке.

Выяснилось, что очень важно понимать механизмы, определяющие кинетику фазовых превращений зародышеобразования и роста, так как в промышленной практике именно они определяют режимы термической обработки в сплавах, в частности в сталях. Такая кинетика описывается, как правило, в терминах скорости зародышеобразования и скорости роста, и эти процессы тоже могут быть подразделены, в соответствии с тем, как формируются зародыши, одновременно или постепенно, и согласно тому, формируются ли они гомогенно или гетерогенно, когда например, они

связаны с зеренными границами. Анализ этой проблемы, как это часто происходило в истории материаловедения, снова и снова повторно проводился исследователями, которые не знали о более ранних (или одновременных) исследованиях. Основная форма уравнения процесса превращения $f = 1 - \exp(-kt^n)$ ²³ была разработана в Германии Густавом Тамманом из Геттингена [Tammann, 1898], в Америке Марвином Авраами (Avrami) (который запутал официальные документы тем, что вскоре после этого сменил имя), а также Андерсоном (Anderson) и ранее упомянутым Мейлем в 1939 году, и еще раз Уликом Эвансом из Кембриджа [Evans, 1945]. Эванс опубликовал работу под заглавием «Правила расширяющихся кругов и сфер в отношении к поперечному росту поверхностного слоя и зерен металлов». Говорят, что Эванса к этой теме подтолкнул интерес к механизму роста лишаев на скалах.

Кинетика контролируемых диффузией фазовых превращений в течение долгого времени остается в центре многих исследований, она очень важна для промышленной практики и в то же время является предметом исследования в фундаментальном материаловедении. Обзор этого вопроса можно найти в работе [Aaronson et al., 1978].

Другим типом фазовых превращений являются *мартенситные превращения*, названные французским металлургом Флорисом Осмондом (Osmond) по имени немецкого металлографа XIX века Адольфа Мартенса (Martens). В то время как превращения типа зарождения и роста включают миграцию атомов посредством диффузионных прыжков (параграф 4.2.2) и часто происходят очень медленно, мартенситные превращения, иногда называемые бездиффузными, подразумевают согласованный сдвиг больших групп атомов. Упрочнение углеродистой стали при быстром охлаждении из γ -фазы (аустенит), стабильной при высоких температурах, вызвано мартенситным превращением. Кристаллографические отношения, наблюдаемые в таких превращениях, гораздо сложнее тех, что наблюдаются при превращениях зародышеобразования и роста, и их разъяснение является одним из триумфов современной теории превращений. За подробностями можно обратиться к непрекаемой библии теории превращений [Christian, 1965]. О Георгии Курдюмове, русском «отце мартенсита», пойдет речь в 14-й главе.

Существуют другие промежуточные виды превращений, такие, как бейнитное, но углубление в детали может нас отвлечь. Однако должно быть сказано хотя бы слово о *разупорядочении*, которое сыграло важную роль в современном материаловедении [Barrett and Massalski, 1966]. На рис. 3.17 изображена схема наиболее изученного примера таких превращений в сис-

²³ В России это уравнение связывают с именем Колмогорова. – Прим. ред.

теме Cu-Al. Объяснение природы этого процесса было впервые дано в 1925 году в Швеции, где в 1920-х годах процветала школа «рентгенометаллографов» [Johansson and Linde, 1925]. При высокой температуре два вида атомов в сплаве размещены в узлах решетки произвольным образом, но при охлаждении они перегруппировываются и образуют достаточно строго определенный кристаллографический порядок. Так ведут себя многие сплавы, и в 1930 году стало понятно, что объяснение этого явления базируется на Гиббсовом соревновании между внутренней энергией и энтропией: при высокой температуре энтропия побеждает, и превалирует неупорядоченность, тогда как при низких температурах побеждают более сильные связи между несхожими парами атомов. Эта картина была рассчитана в знаменитой работе Брэгга и Вильямса [Bragg and Williams, 1934] на основе простого применения методов статистической механики, возможно, это было первое применение ее методов к фазовым превращениям. (Впоследствии Брэгг опубликовал воспоминания об этой работе [Bragg, 1975, 1992, p. 212]). Сформулированные здесь идеи равно применимы и к зависящей от температуры ориентации магнитных спинов в ферромагнетиках и к ориентации длинных органических молекул в жидких кристаллах. Немалую долю внимания привлекло и экспериментальное изучение разупорядочения (в некоторых материалах возникают очень сложные структуры) [Tanner and Leamy, 1974], и его теоретические исследования. Упорядоченные сплавы, сейчас именуемые *интерметаллидами*, стали важными конструкционными материалами для использования при высоких температурах. Сложная картина процесса разупорядочения, занимающего место на стыке материаловедения и физики твердого тела, была рассмотрена Каном [Cahn, 1993, 1998].

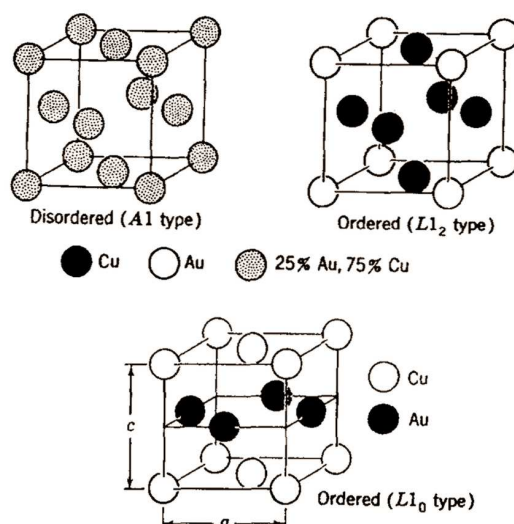


Рис. 3.17. Расположение атомов в сплавах Cu-Au

Расчеты Брэгга – Вильямса были представлены вниманию студентов, обучающихся по специальности металлургия (это было сделано еще до того, как материаловедение стало изучаться как таковое). Коттрелл [Cottrell, 1948] на основе своей преподавательской практики на кафедре металлургии Бирмингемского университета (Англия) написал новаторский учебник, в котором результаты Брэгга – Вильямса были объединены с термодинамикой Гиббса, лежащей в основе фазовых диаграмм, с электронной теорией металлов и сплавов и с элементами теории кристаллических дефектов. Эта книга стала важной вехой на пути совершенствования преподавания материаловедения и долго сохраняла свое значение.

Вскоре фазовые превращения стали предпочтительным объектом изучения для специалистов по физике твердого тела, и область их исследования была расширена на тесно связанные с ней темы фазовой стабильности и проблемы предсказаний кристаллических структур из первых принципов (например, [de Fontaine, 1979; Stocks and Gonis, 1989]). В игру включились даже профессиональные математики [Gurtin, 1984]. Исключительно широкие и разнообразные исследования фазовых превращений ведущими материалами были отмечены сборниками ряда серьезных конференций, с явным акцентом на изучении микроструктур (первый в серии [Aaronson et al., 1982]). Более тонкий том, который дает хорошее представление о характере исследований, выполняемых на обширном поприще фазовых превращений – сборник докладов конференции в честь Джона Киркалды (Kirkaldy), специалиста по ядерной физике, ставшего материаловедом [Embury and Purdy, 1988]. Его собственная большая статья в этом сборнике посвящена новой идее «термологистики» и иллюстрирует мощь идеи фазового превращения. Хорошим примером обзора всей области исследования фазовых превращений (включая затвердевание) является сборник под редакцией Хаазена [Haasen, 1991]. В нем и представлены области исследования ведущих материаловедов, и отдано должное вкладу со стороны физиков.

Хотя сначала большая часть исследований фазовых превращений проводилась на металлах и сплавах, в более позднее время акцент был перенесен на керамики и другие неорганические вещества, особенно «функциональные» материалы, обладающие полезными электрическими, магнитными или оптическими свойствами. Эту смену очень ясно иллюстрирует самое последнее собрание работ по оксидам [Boulesteix, 1998]. В мире полимеров идеи фазовых переходов и фазового равновесия не играют такой большой роли; я вернусь к этому в главе 8.

Через концептуальную пропасть между металлургами (и современными материаловедцами), с одной стороны, и теоретиками физики твердого тела и математиками – с другой, постоянно делаются попытки перекинуть мост (параграф 3.3.1), однако как только в игру вступают новые идеи и трактовки

в области фазовых превращений, вновь возникают разногласия. Примером этому может служить описание обширной области критических явлений, включающей такие сложные для понимания понятия, как ренорм-группа. Существуют кафедры, например, кафедра материаловедения в Калифорнийском технологическом институте (California Institute of Technology), которые успешно преодолевают концептуальные противоречия этого рода.

3.2.2.1. Зародышеобразование и спиновальный распад

Один из аспектов фазовых превращений стал настолько важен для металловедов, а потом и для физиков, занимающихся полимерами, что заслуживает особого внимания – это изучение зародышеобразования и спиновального распада фаз. Идея гомогенного перехода посредством зарождения одной фазы в другой (например, твердого тела в очень охлажденной жидкости) восходит к Гиббсу. В фазе постоянно возникают и исчезают мельчайшие зародыши. Если конечная фаза имеет более низкую свободную энергию, чем первоначальная, (как в том случае, когда последняя переохлаждена), то некоторые зародыши выживают. Это возможно при условии, что они успевают достигнуть размера, достаточно большого для присоединения объемной свободной энергии, превосходящей энергию, которая необходима для создания межфазной границы. Сам Эйнштейн [Einstein, 1910] исследовал теорию этого процесса применительно к зарождению капель жидкости в фазе пара. Затем теория образования зародышей была возрождена в Германии Максом Фольмером и Вебером [Volmer and Weber, 1926] и усовершенствована двумя замечательными немецкими физиками-теоретиками Ричардом Беккером и Вольфгангом Дорингом [Becker and Döring, 1935]. (В параграфе 3.2.3.3 я расскажу о том, какую роль Фольмер сыграл в судьбе теории роста кристаллов, выдвинутой Франком в 1953 году.) Возможность выполнить экспериментальные измерения появилась лишь гораздо позже. В 1950 году сотрудник компании General Electric Давид Тарнбалл представил метод деления расплава на маленькие отдельные капли. На его данные [Turnbull and Cech, 1950; Turnbull, 1952] по-прежнему часто ссылаются.

Ученым, занятым изучением фазовых превращений, потребовалось долгое время, чтобы ясно понять, что существует и другой путь возникновения новой фазы, связанный с диффузионными процессами. Именно такой процесс Нобелевский лауреат голландский физик Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс (van der Waals) (1837–1923) в своей докторской диссертации первым окрестил «спиновальным». Он пришел к выводу, что жидкость выше своей критической точки жидкость/газ имеет отрицательную сжимаемость и нестабильна в отношении *дальнейших изменений*. Сходный эффект дает отрицательная свободная энергия Гиббса, но потребовалось очень долгое

время, чтобы это понять. Наконец эта тема была рассмотрена в знаменитой теоретической работе (основанной на докторской диссертации 1956 года) шведского металлурга Матса Хиллерта [Hillert, 1961]. Он теоретически рассмотрел два альтернативных диффузионных процесса в нестабильном металлическом твердом растворе: атомную сегрегацию и атомное упорядочение. Затем этот вопрос был рассмотрен в серии замечательных статей Джоном Каном (Cahn) и Джоном Хиллиардом (Hilliard), благодаря чему эти авторы были признаны создателями современной теории спинодального распада. Сначала [Cahn and Hilliard, 1958] они воскресили идею *диффузной* межфазной границы, которая постепенно уплотняется, по мере того как нестабильная родительская фаза *постепенно* распадается на участки, отличающиеся по строению (но, как правило, имеющие сходную кристаллическую структуру); а потом Джон Кан [Cahn, 1961] распространил эту теорию на трехмерные структуры. Тогда выяснилось, что удачный пример спинодального распада в твердом теле был детально изучен еще в 1943 году в Кавендишской лаборатории Дэниелом и Липсоном [Daniel and Lipson, 1943, 1944], которые рассмотрели тройной сплав меди, никеля и железа. Несколько лет назад по случаю чествования Матса Хиллерта Кан [Cahn, 1991] в мастерской манере набросал историю понятия спинодали и представил спинодальный распад как широко распространенный альтернативный механизм классического зародышеобразования в фазовых превращениях, особенно в случае превращений твердое тело – твердое тело. Отличный обзор современного состояния теории спинодального распада и ее отношения к эксперименту и другим ветвям науки, выполнен Биндером [Binder, 1991]. Теория Хиллерта/Кана/ Хиллиарда была также признана полезной для работы исследователей в области современной физики полимеров, в частности, в связи с проблемой контроля структуры в полимерных смесях. Впервые эта теория была применена к полимерам в 1979 году (см. [Ку, 1993]).

3.2.3. Дефекты кристаллической решетки

Я рассмотрю здесь основные типы точечных дефектов, линейные дефекты и только один из многих типов двумерных дефектов. Существует хороший краткий обзор всего множества типов дефектов кристаллической решетки, а также их влияния на физические и механические свойства материалов [Beall et al., 1996].

3.2.3.1. Точечные дефекты

До сих пор я делал акцент главным образом на металлургии и материаловедении, поскольку они были отправной точкой многих современных концепций в материаловедении. Однако было бы неверно приравнять *совре-*

менное материаловедение к металлвоведению. Например, углубленное изучение ионных кристаллов способствовало постепенному прояснению природы точечных дефектов в кристаллах (они являются неотъемлемым спутником дислокаций, линейных дефектов, о которых я расскажу позже), а изучение полимерных материалов после Второй мировой войны из сферы интересов исключительно химиков начало превращаться в одно из наиболее увлекательных направлений физической науки. То же относится к важным аспектам обширной области физики полупроводников, о них я расскажу в 7 главе. Полимеры были представлены в главе 2, параграфе 2.1.3, и я к ним еще вернусь в 8 главе; здесь мы сосредоточимся на ионных кристаллах.

В начале XX столетия никто не знал, что в кристалле, как правило, небольшая часть атомов отсутствует, тем более никто не знал, что это не случайность, а условие термодинамического равновесия. Осознание в 1920-х годах того, что такие «вакансии» в состоянии равновесия обязательно должны существовать, произошло благодаря школе статистических термодинамиков, таких, как русский ученый Френкель (Frenkel) и немцы Йост (Jost), Вагнер (Wagner) и Шоттки (Schottky). Вакансия, как мы знаем теперь, это только один из видов «точечных дефектов» – например, атом, смещенный по какой-либо причине из своего узла в решетке, может попасть в небольшое пространство между атомами в кристаллической структуре, и тогда он делается «межузельным». Кроме того, в диэлектрических кристаллах точечный дефект может создать локальный избыток или недостаток электронов – то, что стало называться «центром окраски» – и тем самым вызвать сильную чувствительность кристаллов к свету, примером которой служит фотографическая реакция в галидах серебра. Во всех типах кристаллов пары вакансий могут группироваться в дивакансии или присоединиться к отдельным атомам; сходным образом могут быть сгруппированы межузельные атомы. В 1920-х годах, когда серьезное исследование точечных дефектов только начиналось, все это еще только предстояло открыть.

Примерно в то же время, когда термодинамики установили, почему в равновесных кристаллах должны существовать вакансии, другая группа физиков начала систематические экспериментальные исследования центров окраски в кристаллах диэлектриков. Большая часть этой работы была выполнена в Германии, в знаменитой физической лаборатории Роберта Пола (Pohl) (1884–1976) в Геттингене. Очень подробное описание медленного пути к систематическому знанию о поведении этих центров было опубликовано в рамках замечательной истории изучения твердого тела [Teichmann and Szymborski, 1992]. Пол был строгим эмпириком и сопротивлялся преждевременным, как он считал, попыткам теоретиков дать интерпретацию его находкам. Его ученики терпеливо и систематично рас-

смаатривали длины волн на пиках поглощения света в синтетических щелочных галидах, применяя регулирующие «легирующие добавки». (Другой подход заключался в нагреве кристаллов в парах, например, щелочных металлов.) Также проводилась работа с рентгеновским излучением (начавшаяся в первые годы столетия экспериментами Вильгельма Рентгена (Röntgen)). В 1921 году Пол опубликовал отчет о своих результатах. Другие физики в Германии в течение многих лет не обращали внимания на работу Пола или высмеивали ее как «полуфизику», поскольку применение добавок, по их мнению, обесценивало все его находки. Должно было пройти еще несколько десятилетий, прежде чем малые легирующие добавки стали преимущественным объектом исследования прикладной физики в области полупроводниковых приборов. Если Пол и разрешал какое-либо умозрительное построение, то лишь в отношении природы своих «центров окраски». Он полагал, что центры окраски имеют нелокализованный характер, и приверженцы моделей локализованных и диффузных центров окраски яростно спорили друг с другом в течение ряда лет. Но даже без теоретической модели использование Полом оптической спектроскопии с ее чрезвычайной чувствительностью к малейшим примесям привело в результате совместной работы к прорывам в других областях, например, к получению витамина D.

Одним из первых физиков-экспериментаторов, работавших с Полом над легированными ионными кристаллами, был венгр Золтан Дьюлаи (Gyulai) (1887–1968). Во время работы в Геттингене в 1926 году он открыл центры окраски, создаваемые рентгеновским излучением, и также изучал влияние пластической деформации на электрическую проводимость. Пол был впечатлен профессиональными качествами своего венгерского коллеги. Об этом можно почитать в обзоре по истории физики в Будапеште [Radnai and Kurfalvi, 1988], в этой книге также описан замечательный расцвет венгерской физики XX века, в том числе физики материалов. При этом многие величайшие венгерские физики, например: Сцилард (Szilard), Вигнер (Wigner), фон Нейман (von Neumann), фон Карман (von Karman), Габор (Gabor), фон Хевеши (von Hevesy), Курти (Kurti) (который недавно умер в возрасте 90 лет), Теллер (Teller) (он еще жив²⁴) – были вынуждены покинуть родину, поскольку непрерывное сочетание революции и тирании сделало жизнь дома слишком неудобной или даже опасной. Дьюлаи был одним из тех, кто вернулся, и позже возглавил Физическое общество им. Лоранда Этвеша (Lorand Eötvös Physical Society) в Будапеште.

Попытки создания теории явления, которое Пол открыл на практике, начались в России. Русские физики (особенно Яков Френкель и Лев Лан-

²⁴ Эдвард Теллер умер 10 сентября 2003 года в Стэнфорде, Калифорния. – Прим. перев.

дау) оказались более заинтересованы исследованиями Пола (Pohl), чем большая часть его собственных соотечественников. В начале 1930-х годов Френкель (Frenkel), Ландау (Landau) и Рудольф Пайерлс (Peierls) поддерживали идею об электродефекте, захваченном «максимально искаженной частью решетки», которая позже эволюционировала в идею об «экситоне», возбужденном атоме. Наконец, в 1934 году Вальтер Шоттки (Schottky) в Германии первым предположил, что центры окраски включают в себя сочетание анионной вакансии и дополнительного (захваченного) электрона – сейчас этот дефект иногда называется дефектом Шоттки. (Шоттки был «чистый» ученый, он не любил преподавание и предпочел работу в промышленности, где занимался меднозакисными выпрямителями; таким образом, он подошел к фундаментальной проблеме щелочных галидов через прикладную задачу, что было в то время необычно).

Вслед за немецкими и русскими исследователями существенный вклад в изучение центров окраски внесли ученые Британии и США. В 1937 году по инициативе Невилла Мотта (Mott) (1905–1996; рис. 3.18) в Бристольском университете в Англии была проведена физическая конференция по проблеме центров окраски, положившая начало целому ряду важных физических конференций, посвященных разнообразным темам, включая также дислокации, рост кристаллов и физику полимеров. На этой конференции Пол прочитал длинную лекцию, посвященную экспериментальным результатам, а Р.В. Гарни (Gurney) и Мотт (Mott) предложили на обсуждение квантовую теорию центров окраски, ставшую вскоре после этого основой для их знаменитой модели фотографического эффекта. (Эти события позже были описаны в отдельной статье [Mitchell, 1980].)

В США проблемой центров окраски занимался Фредерик Зейтц (Seitz) (р. 1911)²⁵ (рис. 3.19). Сначала он вместе со своим научным руководителем Юджином Вигнером (Wigner) прославился как создатель модели для вычисления электронной структуры простого металла натрия. Потом он два года проработал в главном исследовательском центре компании General Electric (в первой и в то время самой сильной из крупных промышленных лабораторий Америки). Там он стал заниматься поиском подходящих фосфоресцентных материалов («фосфоров») для использования в качестве покрытия в электронно-лучевых трубках; в целях решения своей задачи он начал изучать работы Пола. (Эти и другие периоды своей жизни Зейтц описал в автобиографических заметках, опубликованных Королевским обществом [Seitz, 1980], и позже в автобиографии [Seitz, 1994].) Общение с Моттом привело к тому, что Зейтц сосредоточил свое внимание на дефектах кристаллической решетки. Многие из тех, кто впоследствии

²⁵ Фредерик Зейтц (1911–2008). – *Прим. перев.*

принял участие в создании теории центров окраски, во время войны сначала работали над усовершенствованием «фосфоров» для радаров (телевизионные трубки были далеко в будущем), а затем переключились на смежную тему радиационных повреждений в связи с Манхэттенским проектом. После войны Зейтц вернулся к проблеме центров окраски, и в 1946 году опубликовал первый из двух знаменитых обзоров [Seitz, 1946], отражавших его решительные попытки разобраться в природе этого явления. К этому времени теория уже была подкреплена целевыми экспериментами: Отто Штерн (Stern) (с двумя коллегами) установил, что в случае, когда ионные кристаллы существенно «затемнены» в результате действия излучений и, соответственно, насыщены центрами окраски, происходит измеримое уменьшение плотности кристаллов примерно на одну десятитысячную. (Это замечательно точное измерение плотности было достигнуто путем использования плавающего столбика, наполненного жидкостью таким образом, что эта жидкость имеет небольшое постепенное изменение плотности от вершины столбика к его дну.) Концентрация вакансий в металлах была напрямую измерена с помощью не менее оригинальной экспериментальной методики, предложенной Федером и Новиком [Feder and Nowick, 1958] и позже развитой Симмонсом и Балуффи [Simmons and Balluffi, 1960–1963]. Они сравнили результаты дилатометрии (измерения изменений длины как функции изменения температуры) с точными рентгеновскими измерениями параметров решетки и благодаря этому выделили вклад скопления вакансий в изменение объема при различных температурах. Эта методика оказалась очень плодотворной.



Рис. 3.18. Невил Френсис Мотт
(фотография предоставлена
миссис Джоан Фитч)



Рис. 3.19. Фредерик Зейтц
(фотография предоставлена
доктором Зейтцем)

Время вакансий, наконец, пришло. После периода интенсивных исследований Зейтц опубликовал второй обзор по центрам окраски [Seitz, 1954]. В нем он выделил двенадцать типов центров окраски, включая одиночные, сдвоенные и строенные вакансии. Многие из них позже были признаны ошибочными, но, тем не менее, «упрочению репутации Зейтца способствовало то, что с конца 1940-х годов его экспериментальные и теоретические усилия непрерывно сближались и были направлены на решение ясно определенных проблем» [Teichmann and Szymborski, 1992]. Формировался симбиоз количественной теории и эксперимента (который более подробно будет рассмотрен в 5 главе), одновременно в отношении как металлов, так и неметаллов.

Новик описал историю исследований дефектов кристаллической решетки в 1949–1959 годах и назвал это время «золотым веком дефектов кристаллической решетки» [Nowick, 1996]. Позже вышел более подробный обзор [Kraftmakher, 1998], в котором была прослежена связь между равновесными вакансиями и «теплофизическими» свойствами металлов и приведена таблица из 32 основных работ, написанных в 1926–1992 годы и содержащих широкий диапазон тем и методов.

Точечные дефекты изучаются во многих разделах материаловедения: мы еще вернемся к ним в связи с диффузией (глава 4, параграф 4.2.2) и радиационными повреждениями (глава 5, параграф 5.1.3).

3.2.3.2. *Линейные дефекты: дислокации*

В истории материаловедения изобретение дислокаций является наиболее поразительным примером идеи, которая возникла, как только пришло ее время. Дислокация – это *линейный дефект* в кристалле, она таким образом связана с полем упругих напряжений внутри кристалла, что внешнее напряжение заставляет ее двигаться и тем самым вызывает непрерывное изменение формы кристалла, то есть пластическую деформацию. Дислокации были изобретены – именно изобретены, первоначально они *не* были открыты – преимущественно из-за большого несоответствия между величиной напряжения, необходимого для пластической деформации кристалла, вычисленной из первых принципов, и гораздо меньшей величиной напряжения, которое требуется для этого на самом деле. Кроме того, необходимость введения этого объяснения была продиктована и тем, что наблюдалось увеличение прочности любого кристаллического материала, подвергнутого пластической деформации, – так называемое *деформационное упрочнение*. Мысль о дислокациях осенила почти одновременно троих ученых – ранее уже упоминавшихся Майкла Полани (Polanyi) (1891–1976), Джеффри Тейлора (Taylor) (1886–1975), и Игона Орована (Orowan) (1902–1989). Из них двое были эмигрантами-венграми, что еще раз напоминает о том, какой замечательный вклад в науку сделан уроженцами этой страны.

Все три статьи о дислокациях были опубликованы в 1934 году [Polanyi, 1934; Taylor, 1934; Orowan, 1934]. На рис. 3.20 изображены первоначальный набросок краевой дислокации, выполненный Орованом, и схема движения дислокации, предложенная Тейлором. Всем троим соизобретателям было известно, что пластическая деформация происходит посредством скольжения по кристаллографической плоскости, испытывающей более высокое напряжение сдвига, чем любая другая плоскость (см. глава 4, параграф 4.2.1). Тейлор и его коллега Квинни (Quinney) также предприняли замечательно точное калориметрическое исследование, чтобы определить, какое количество работы, затраченной для деформации образца металла, останется в нем в качестве сохраненной энергии после деформации, и Тейлор решил, что эта сохраненная энергия должна быть локализована как упругая деформация в некоторых дефектах кристалла. Он также считал, что упрочнение должно происходить при взаимодействии между этими дефектами и должно усиливаться с концентрацией дефектов благодаря неизвестному механизму. Орован был также заинтригован тем фактом, что некоторые из кристаллов цинка, будучи упруго нагружены, деформировались прерывно, скачками (он размышлял над этим наблюдением в течение всей жизни, как размышляли над самыми важными своими наблюдениями многие великие ученые) и решил, что каждый «скачок», должно быть, соответствует действию одного дефекта. Далее все трое обнаружили, что пластическая деформация возникает при напряжениях куда меньших (примерно в 1000 раз),

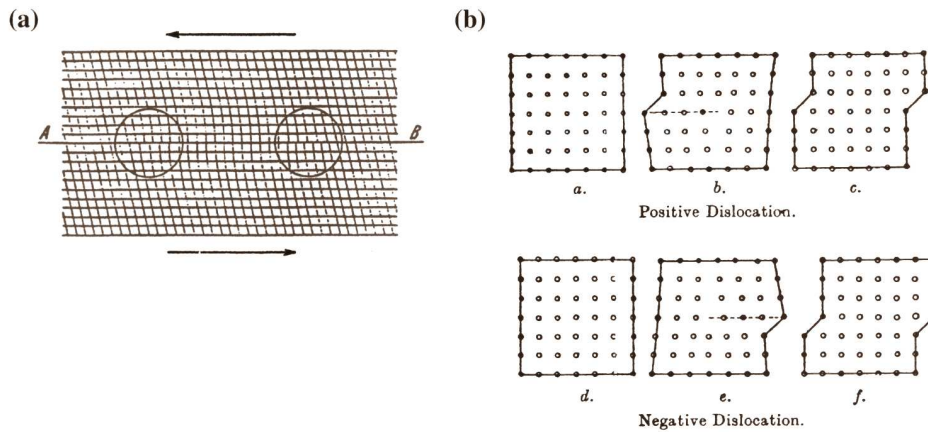


Рис. 3.20. Краевая дислокация, модели Орована (а) и Тейлора (б)

чем было бы необходимо, если бы была одновременно задействована вся плоскость скольжения. Дефекты, изображенные на рис. 3.20, могут дви-

гаться при весьма небольших напряжениях, вследствие того, что одновременно приходит в движение только небольшая часть плоскости скольжения. В указанных трех работах это явление объясняется локальной концентрацией упругих напряжений, но на самом деле более точно было бы объяснить его уменьшением напряжения, необходимого для движения дефекта. Только Тейлор использовал эту теорию для интерпретации процесса деформационного упрочнения, и он без сомнения был подвигнут к этому размышлением над своими измерениями накопленной энергии холодной деформации [Taylor and Quinney, 1934].

Это очень упрощенное изложение сложных мыслительных процессов, которые привели Полани, Тейлора и Орована к сходным выводам, можно дополнить, обратившись к их автобиографическим заметкам. Из собственных слов Полани [Polanyi, 1962] следует интересный факт, что его работа была завершена в действительности несколькими месяцами раньше, чем работа Орована. Но поскольку Полани был в постоянном контакте с Орованом, он узнал, что идеи Орована тоже быстро обретают форму, умышленно выждал и представил свою работу одновременно с Орованом, и статьи вышли в одном выпуске *Zeitschrift für Physik*. Полани был джентльменом старой школы; его понимание этики было, без сомнений, одним из импульсов, которые позже заставили его стать профессиональным философом; после 1934 года он оставил тему пластичности кристаллов. Что касается Тейлора и эволюции его идей, недавно вышла его биография [Batchelor, 1996], в которую вошли статьи, написанные Невиллом Моттом и самим Тейлором. В конце своей статьи Тейлор отметил, что когда он закончил работу над объяснением пластичности кристаллов, он поспешил вернуться к своей излюбленной механике жидкостей и к дизайну новых якорей (он был увлеченным яхтсменом). Тем не менее, Тейлору принадлежит множество работ по механике монокристаллов и поликристаллов, по калориметрическому определению накопленной энергии холодной обработки (он получил возможность основательно поработать над этой сложной проблемой) и работ по изучению природы деформационного упрочнения. Все его работы, посвященные этой обширной области, а именно сорок одна, были изданы под одной обложкой [Batchelor, 1958]. Однако дислокации в этих работах почти не представлены.

Один только Орован продолжил работать над этой темой и внес ряд плодотворных идей в теорию взаимодействия между движущимися и неподвижными дислокациями, а также между движущимися дислокациями и другими препятствиями внутри кристалла. Взгляд на события с точки зрения Орована представлен в его замечательной биографии. Орован подтверждает самоотреченное решение Полани: «...когда я понял, что дислокации важны и заслуживают публикации, я написал Полани, с которым

обсуждал их несколько раз, предлагая опубликовать совместную работу. Он ответил, что это моя идея и статью следует опубликовать мне. Наконец мы договорились, что пошлем редактору *Zeitschrift für Physik* профессору Шелу (Scheel) отдельные статьи и попросим его напечатать их рядом. Он выполнил нашу просьбу» [Nabarro and Argon, 1995]. Полвека спустя Орован отозвался скептически о версии Тейлора; он даже написал в письме к одному из мемуаристов, что «его теория вообще не была теорией!». В биографии Орована в числе прочего описано, как Орован избежал карьеры инженера-электротехника, которую собирался навязать ему отец (чтобы быть уверенным, что его сын сможет заработать на жизнь). Орован учился в Геттингенском университете и поставил перед собой цель проводить один день в неделю, свободный от конструирования трансформаторов, в передовой физической лаборатории. В конце 1928 года он пришел к профессору Ричарду Беккеру (Becker) – выдающемуся специалисту по физике твердого тела, с которым мы еще встретимся, – чтобы получить подпись в зачетке. По словам самого Орована, сохраненным биографией, «моя жизнь изменилась благодаря тому обстоятельству, что профессорский кабинет был очень просторным. Беккер был нелюдимый и нерешительный человек; но к тому времени, когда я дошел до двери, он, наконец, принял решение, позвал меня назад и спросил, не заинтересуюсь ли я экспериментальной проверкой "небольшой теории пластичности", над которой он сам работал в течение трех лет. Пластичность была прозаическим и скромным предложением в век де Бройля (de Broglie), Гейзенберга (Heisenberg) и Шредингера (Schrödinger), но это было лучше, чем расчет шестидесятого трансформатора, и я с удовольствием принял его. Я сообщил моему отцу, что я занялся физикой, и он принял известие со стоической покорностью» [Nabarro and Argon, 1995]. Впоследствии благодаря другой случайности – студент задал ему провокационный вопрос – темой его докторской диссертации стала не пластичность, а расслоение слюды! Потом была работа, которая привела к дислокациям. От таких небольших случайностей может зависеть работа исследователя.

После 1934 года исследование дислокаций продвигалось очень медленно, и к началу войны было сделано немного. После войны исследование на первых порах также продвигалось медленно. На мой взгляд, не было совпадением то, что теоретическая работа по дислокациям вновь оживилась примерно в то же время, когда были опубликованы первые экспериментальные свидетельства действительного существования дислокаций, которые превратили «изобретение» в «открытие». В соответствии с моим замечанием в параграфе 3.1.3, это был случай из серии «увидеть значит поверить». Все эти многочисленные экспериментальные доказательства были получены с помощью микроскопа, и первым из них стало опублико-

ванное в 1947 году мое собственное наблюдение процесса полигонизации, выполненное по совету Орована – моего научного руководителя. Если кристалл металла пластически согнуть, то геометрически необходимо, чтобы число положительных дислокаций в нем было выше, чем отрицательных; если кристалл вслед за этим нагреть, большая часть дислокаций противоположных знаков в результате «переползания» уничтожит друг друга, но оставшиеся дислокации сложатся в устойчивые стенки субзеренных границ, которые можно выявить с помощью травления. Теория упругости быстро подтвердила, что такие стенки являются наиболее стабильной формой ряда дислокаций одного знака. Подробная история открытия полигонизации опубликована [Cahn, 1985]. Исследователи Bell Laboratories Company [Vogel et al., 1953] продолжили работу в этом направлении и доказали на кристаллах германия, что плотность ямок травления вдоль малоугловых субграниц прямо соответствует плотности дислокаций, необходимых для формирования измеряемого экспериментально угла разворота границы.

Потом события развивались быстро: Дж.В. Митчелл в Бристоле «декорировал» пространственную структуру дислокаций в хлориде серебра путем облучения кристаллов ультрафиолетовым светом, чтобы вызвать образование мелких кристаллов серебра на предпочтительных позициях, а именно на линиях дислокаций. Он подробно описал события, которые привели к созданию этого непрямого метода наблюдения геометрии дислокаций [Mitchell 1980]. Я уже говорил о том, как Деш (Dash) выявил дислокации в кремнии, «декорировав» их медью (рис. 3.14). Другой группе исследователей (Гилман (Gilman) и Джонстон (Johnston)) из компании General Electric удалось выявить с помощью повторного травления последовательные позиции дислокаций во фториде лития; в том месте, где линии дислокаций достигают поверхности, при травлении возникают «остродонные» ямки травления, те же места, где они прежде выходили на поверхность и были протравлены, но где их уже нет, отмечены «туподонными» ямками травления. Этот метод сыграл огромную роль в определении зависимости скорости движения дислокаций от величины приложенного напряжения. Все эти методы выявления линий дислокаций, основанные на применении микроскопа, были мастерски описаны в обзоре, выполненном профессиональным микроскопистом [Amelinckx, 1964]. Кроме того, прямые наблюдения дислокаций представлены в рамках специального раздела в обзоре истории исследований механических свойств твердых тел [Braun, 1992].

«Окончательно убеждающим аргументом» в 1956 году стала работа Питера Хирша (Hirsch) и его группы в Кавендишской лаборатории. В 1954 году эти ученые стали работать на просвечивающем электронном микроскопе и в следующем году получили изображения дислокаций в деформи-

рованных тонких пластинах алюминия (решетка вблизи дислокаций искажена, брэггово отражение пучка электронов отклоняется на небольшой угол). Использовать именно алюминий для выявления линий дислокаций предложил Майкл Вилан (Whelan). Как только стало возможно получение с одной и той же области наблюдения и изображений и картины местной дифракции, в середине 1956 года были получены первые убедительные изображения движущихся дислокаций – спустя более двадцати лет после первоначальной публикации гипотезы о дислокациях. История этих эпохальных исследований была изложена Хиршем [Hirsh, 1986] и кратко пересказана мной в параграфе 6.2.2.1. Невилл Мотт рассказывал, что ощутил восторг, когда «его студент ворвался в кабинет» и умолял его пойти и посмотреть на движущуюся дислокацию. Джеффри Тейлор, который в то время работал в Кембридже над другими вопросами, был очень польщен, увидев свою гипотезу так элегантно подтвержденной.

С самого начала было совершенно непонятно, как относительно немногочисленные дислокации, растущие в кристаллах, во время пластической деформации могут резко увеличивать свою концентрацию (плотность) более чем в тысячу раз. Сейчас принято думать, что причиной этого явления служит источник Франка-Рида – сегмент линии дислокации между двумя точками закрепления (образованными другими дислокациями, непараллельными к плоскости источника), который быстро движется под напряжением, проходит полный круг и возвращается к своей начальной форме, чтобы вновь все повторить (пример такого источника представлен на рис. 3.14). Чарльз Франк (Frank) (1911–1998) оставил краткий и выразительный рассказ о том, каким образом эта структура получила свое имя [Frank, 1980]. Франк и его будущий соавтор Торнтон Рид (Read), который в то время работал в лабораториях компании Bell, познакомились друг с другом в 1950 году в отеле в Питтсбурге. Сразу же после того, как Франк прочитал в Корнелльском университете лекцию, в которой описал структуру источника дислокаций, ему передали в отеле, что Рид хочет что-то ему сказать. Рид высказал в точности ту же идею. Сравнив, они обнаружили, что накануне в течение одного и того же часа у них были одинаковые мысли. В этой связи хозяин отеля заметил: «Очевидно, вам следует написать совместную работу», что они и сделали [Frank and Read, 1950]. Вот такое редкое и удивительное совпадение.

Многое для понимания динамики дислокации в напряженных кристаллах сделал Мотт, который работал со своим коллегой Франком Набарро и консультировался с Орованом. Особенно важной стала написанная Моттом и Набарро работа о напряжении пластического течения в кристалле, упороченном твердым раствором или когерентными частицами [Mott and Nabarro, 1941]. Вслед за ней вышли работы Кёлера [Köhler, 1941] и Зейтца

и Рида [Seitz and Read, 1941]. Впоследствии Набарро опубликовал статью об их с Моттом совместной работе [Nabarro, 1980]. Набарро принадлежит ряд важных идей в теории дислокаций, например, что влияние зеренных границ на напряжение пластического течения обратно пропорционально квадратному корню из диаметра зерна, это было позже экспериментально подтверждено Норманом Петчем (Petch) и Эриком Холлом (Hall).

Первоначальное понимание геометрии и динамики дислокаций и обстоятельное рассуждение о роли вакансий в диффузии можно найти в одной из первых классических книг по дефектам кристаллической решетки, труднодоступной монографии под названием «Несовершенства в почти совершенных кристаллах», написанной по результатам конференции, проведенной в 1950 году в США [Shockley et al., 1952]²⁶. Поскольку в 1950 году экспериментальные подтверждения существования дислокаций были все еще очень немногочисленны, основной упор в ней был сделан на подробном изучении линий скольжения. Орован не участвовал в этом сборнике, но двумя годами позже его статья о динамике дислокаций появилась в другой книге [Köhler et al., 1954]. Первый систематический отчет об упругой теории дислокаций, основанный в значительной степени на его собственных результатах, был опубликован Коттреллом [Cottrell, 1953]. Эта книга стала очень известна, и на нее по-прежнему часто ссылаются. В 5-й главе я еще вернусь к Коттреллу.

3.2.3.3. Рост кристаллов

Итак, как уже было сказано, перед Второй мировой войной создатели теории дислокаций пришли к этому понятию, пытаясь объяснить явное несоответствие между результатами вычисления и измерения напряжений, приводящих к пластической деформации. Другое несоответствие того же рода привело к еще одному замечательному достижению послевоенного материаловедения.

Вскоре после войны на физическую кафедру Бристольского университета в Англии, возглавляемую Невиллом Моттом (Mott), перешел физик из Южной Африки Чарльз Франк (Frank) (1911–1998; рис. 3.21). Согласно интервью Брауна с Франком [Braun, 1992], Мотт попросил Франка прочитать

²⁶ Упомянутый в этом сборнике Шокли был тем самым Уильямом Шокли, который в 1947 году участвовал в изобретении транзистора. Вскоре после этого важного события работа в лабораториях компании «Белл» перестала его удовлетворять (он фактически порвал со своими соизобретателями Вальтером Браттейном и Джоном Бардином), как подробно описано в увлекательной истории транзистора [Riordan and Hoddeson, 1997]. Все еще продолжая работать в лабораториях компании «Белл», он в течение ряда лет плотно занимался геометрией дислокаций, чтобы уйти от переживания неудач, связанных с карьерой, а затем окончательно посвятил себя производству транзисторов. – *Прим. авт.*

курс лекций по теории роста кристаллов (тогда для него малознакомой), и Франк взял за основу этого курса учебник, опубликованный в Германии перед войной, который его друг прислал ему в качестве «послевоенного подарка» [Frank, 1985]. Это была книга физического химика Макса Фольмера [Volmer, 1939] о кинетике фазовых превращений, посвященная главным образом обсуждению понятия *зародышеобразования*, – теме, по которой Фольмер написал в соавторстве одну из самых важных работ межвоенного времени [Volmer and Weber, 1926]. Мы вернемся к этому важному вопросу в параграфе 4.2.2.1. Здесь же достаточно сказать, что речь идет о «препятствии» к образованию первого маленького «шарика» стабильной фазы в недрах фазы, которая стала метастабильной благодаря охлаждению или (в случае раствора) пересыщению. В данном случае я открыто отдаю предпочтение термину «метастабильный» перед термином «нестабильный». Беспорядочные температурные флуктуации создают мельчайшие «зародыши» разной величины, но пока они не достигнут критической величины, они не могут «выжить», и вновь растворяются, и в этом суть метастабильности. Физическая причина этого явления заключается в том, что для создания межфазной границы между зародышем стабильной фазы и объемом метастабильной фазы необходима энергия, – тем большая, чем меньше сам зародыш. Теория такого «гомогенного» зародышеобразования, также известная как «классическая теория», восходит к Фольмеру и Веберу (см. [Kelton, 1991]).

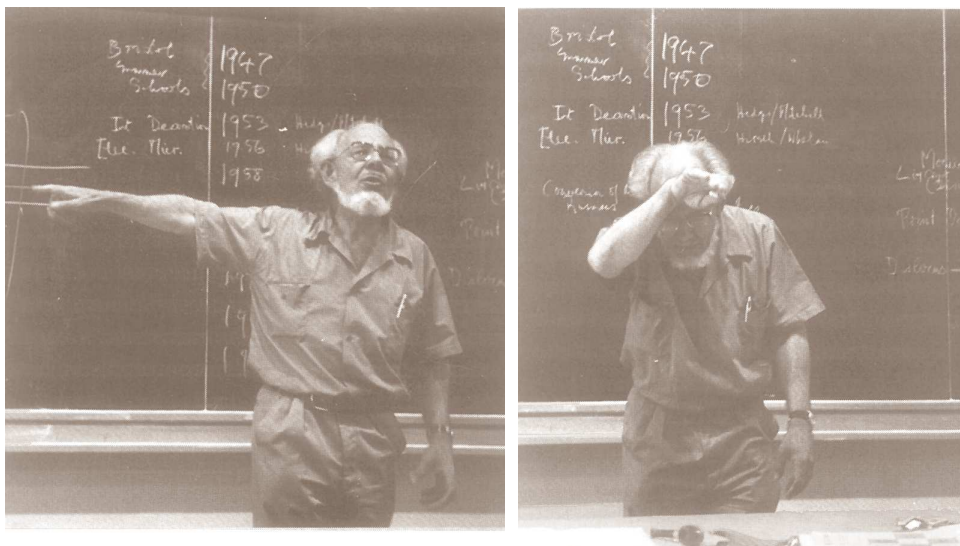


Рис. 3.21. Чарльз Франк
(фотографии предоставлены профессором Ж.-П. Пуарье)

В 1947 году, когда Чарльз Франк изучал идеи Фольмера, сам Фольмер томился в плену в сталинской России, как описано в книге о советском проекте по созданию ядерной бомбы [Riehl and Seitz, 1996], и поэтому Франк не мог с ним консультироваться. Вместо этого он спорил с соседями по комнате, Н. Кабрерой (Cabreza) и Дж. Бертоном (Burton). В своей книге Фольмер описал рост кристаллов йода из пара уже при 1%-ном пересыщении, и Бертон и Кабрера, поощренные рассудительным Франком, вычислили, какое пересыщение необходимо, чтобы заставить расти *совершенный* (свободный от дефектов) кристалл йода. Используя методы, описанные в работе Фольмера, а также в другой ценной немецкой работе, посвященной описанию двумерного зародышеобразования [Becker and Döring, 1935], они заключили, что необходимо пересыщение в 50%. Проблема здесь заключается в том, что осажденный атом йода «охотно» присоединяется к краю растущего слоя (для этого достаточно небольшого пересыщения), но как только слой полностью заполнен, новому приходящему атому для формирования устойчивого зародыша необходимо объединиться с несколькими другими и сделать это прежде, чем он испарится.

В то время как Бертон и Кабрера выполняли свои вычисления, Франк Набарро, которому суждено было стать впоследствии «первосвященником» дислокаций, привлек внимание Франка к (постулированному) существованию винтовых дислокаций. Они отличаются от краевых дислокаций, изображенных на рис. 3.20, тем, что вектор (Бюргерса), который определяет «квант» смещения при сдвиге, для этих дислокаций не перпендикулярен к линии дислокации, как на рис. 3.20, но параллелен ей, как на рис. 3.22. Во вспышке вдохновения Франк понял, что этот вид дефектов объясняет разрыв между теорией и экспериментом, выявленный Бертоном, поскольку при наличии винтовых дислокаций растущий слой никогда не может быть заполнен: по мере того как слой поворачивается относительно оси дислокации, всегда существует ступенька, к которой могут присоединиться новые атомы йода.

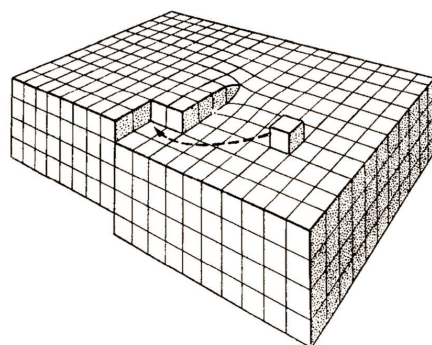


Рис. 3.22. Винтовая дислокация и рост кристаллов, по W. T. Read

В 1949 году на знаменитой Фарадеевской дискуссии о росте кристаллов в Бристоле [Faraday Society, 1949, 1959a] Бертон и Кабрера рассказали о своих расчетах, а Франк представил модель роста дислокаций, которую разработал лишь за несколько дней до открытия конференции. Втроем они в 1949 году кратко представили этот сюжет в журнале «Nature» и пространно в знаменитой работе, на которую много ссылаются [Burton et al., 1951]. Фольмер, конечно, не мог посетить эту дискуссию, но Ричард Беккер там был и представил теоретическую статью. Так что у Беккера была двойная связь с дислокациями: во-первых, в 1928 году он поддержал Орована, и это привело к работе 1934 года, и, во-вторых, он был соавтором книги, которая подтолкнула Бертону, Кабреру и Франку к мысли, которую они высказали в Бристолле в 1949 году и полностью реализовали к 1951 году.

Модель Франка подразумевает как неизбежное следствие, что растущая поверхность принимает форму спирали – каждый новый виток встает на предыдущие. По всей видимости, прежде никто не замечал таких спиралей, однако на следующей бристольской конференции, проходившей позже в 1949 году, молодой минералог Л.Дж. Гриффин (Griffin), работавший на другой физической кафедре, с некоторым трудом привлек внимание Франка и показал ему прекрасные спирали роста на поверхности кристалла берилла, выявленные благодаря фазово-контрастной микроскопии (которая позволяет определять высоту ступенек гораздо меньших, чем длина волны света). Браун рассказывает историю бристольской теории роста кристаллов на основании интервью с Франком и отмечает, что эффект открытия Гриффина был «ошеломляющий... Картинки были продемонстрированы всем и вызвали великое возбуждение» [Braun, 1992]. Я был там и могу это подтвердить. После того как снимки Гриффина были опубликованы, другие микроскописты в течение месяца увидели спирали роста во всех видах остальных кристаллов. Это еще одна замечательная иллюстрация мысли, что экспериментаторы часто не видят того, что очевидно, пока не узнают точно, что именно надо искать.

События 1934 и 1949 годов действительно важны тем, что в обоих случаях теоретическое нововведение стало непосредственным следствием обнаружения существенного расхождения между результатами измерений и старой теорией и поиска его объяснения. То, что это подразумевает, рассмотрено в 5-й главе.

Предсказание Франком спирального роста поверхностей кристалла, за которым последовало удачное подтверждение, имело не прямое, но огромное влияние на другой аспект современной науки. В своей книге «Двойная спираль: воспоминания об открытии структуры ДНК», Уотсон описывает, как незадолго до окончательного подтверждения спиральной структуры ДНК, он и Крик (Crick) спорили о том, имеет ли табачный мозаичный ви-

рус спиральную структуру; Крик в этом сомневался. Уотсон писал: «Я тут же пал духом, но затем наткнулся на факт, из которого неопровержимо следовало, что субъединицы должны располагаться спирально.

Как-то после ужина я от нечего делать прочел материалы дискуссии Фарадеевского общества по структуре металлов (он запомнил неверно: на самом деле этот выпуск был посвящен росту кристаллов). Там я наткнулся на остроумную теорию Ф.Ч. Франка, объяснявшую, как растут кристаллы. Безукоризненные расчеты каждый раз давали один и тот же парадоксальный результат: кристаллы никак не могут расти хотя бы приблизительно так, как они растут на самом деле. Франк заметил, что этот парадокс снимается, если кристаллы в действительности не столь правильны, как считалось, а содержат дислокации, в результате чего всегда образуются свободные уютные уголки, куда могут пристроиться новые атомы.

Несколько дней спустя ... мне внезапно пришло в голову, что каждую частицу табачного мозаичного вируса нужно представлять себе в виде крохотного кристалла, растущего, как и все прочие кристаллы, благодаря существованию таких уютных уголков. А еще важнее было то, что проще всего эти уютные уголки возникали при спиральной укладке субъединиц. Идея была настолько простой, что не могла не оказаться верной» [Watson, 1968]. Крик остался несогласен, но идея, которая привела к открытию двойной спирали, прочно утвердилась в сознании Уотсона.

3.2.3.4. Политипизм

Сразу после того как в 1950 году Франк и его коллеги объявили о своем триумфе, молодой индийский физик Аджит Рам Верма (Verma) был удостоен стипендии, давшей ему возможность предпринять исследование в лаборатории знаменитого микроскописта С. Толанского (Tolansky) в Лондонском университете. У Толанского уже был богатый опыт определения мельчайших шероховатостей поверхностей, порядка одного атома высотой. Для этого он применял два метода: метод фазово-контрастной микроскопии (такой же, как использованный Гриффином, одним из его учеников) и тонкий метод многолучевой интерферометрии, который позволяет создавать очень узкие и четкие интерференционные полосы, прерывающиеся там, где на поверхности имеются ступеньки. Толанский попросил Верма сосредоточиться на изучении поверхностей кристаллов. В автобиографическом эссе Верма пишет, что привез из Индии разнообразные кристаллы, в том числе кристаллы карбида кремния SiC [Verma, 1982]. Он сразу отправился искать спирали роста. Верма увидел свои первые спирали роста в обычный оптический микроскоп, просто подышав на плоскость. Как он позже понял, капли воды конденсировались из пара преимущественно на ребрах спирали, и делали видимыми самые низкие ступеньки; так

одна форма зародышеобразования была «призвана» для того, чтобы служить изучению другой. Затем он использовал для измерения высоты ступенек методы фазово-контрастной и многолучевой интерферометрии. Верма опубликовал свои первые фотографии спиралей роста в карбиде кремния в журнале «Nature», и обнаружил, что на той же странице в соседней статье, написанной Северином Амелингом из Бельгии [Verma and Amelinckx, 1951], описано в точности то же самое явление (рис. 3.23). Оба измерили высоту ступеньки и нашли ее соответствующей по высоте элементарной ячейке. (Этот эпизод напоминает также соседствовавшие, но совершенно независимые публикации в 1938 году в журнале Nature писем Гинье (Guinier) и Престона (Preston) относительно механизма дисперсионного твердения.)



Рис. 3.23. Рост по спирали кристалла карбида кремния, начинающийся в точке возникновения винтовой дислокации (изображение предоставлено профессором С. Амелинksom)

В карбиде кремния проще увидеть и измерить высоту ступеньки, чем в кристаллах вроде берилла, поскольку у SiC есть *политипы*, впервые открытые немецким кристаллографом Баумхауером [Baumhauer, 1912]. Кристалл представляет собой последовательность плотноупакованных слоев идентичной структуры, но поставленных на вершину друг друга различными способами (рис. 3.24). Самая простая разновидность SiC просто по-

вторяет шаги ABCABC и т.д., и высота шага соответствует только трем слоям. Однако было найдено много других последовательностей построения, например ABCACBСABACBСВ – для этой «15R» структуры повторяющаяся высота должна быть в 5 раз больше, чем для последовательности ABC. В таких политипах последовательность может повториться лишь после 33 и даже большего числа отдельных слоев. Верма, в конце концов, смог показать, что во всех политипах высота шага спирали соответствует высоте распространяющейся элементарной ячейки, и позже он сделал то же самое для других политипичных кристаллов, таких, как CdI_2 и RbI_2 . Подробности можно найти в его книге [Verma, 1953] и в упомянутой выше биографии. Как и другие описанные здесь явления, политипизм с момента определения спиралей роста был предметом интенсивных исследований. Недавно было проведено исследование, связанное с фазовыми превращениями: в политипах были обнаружены дислокационные механизмы, позволяющие трансформировать один политип в другой [Pirouz and Yang, 1992].

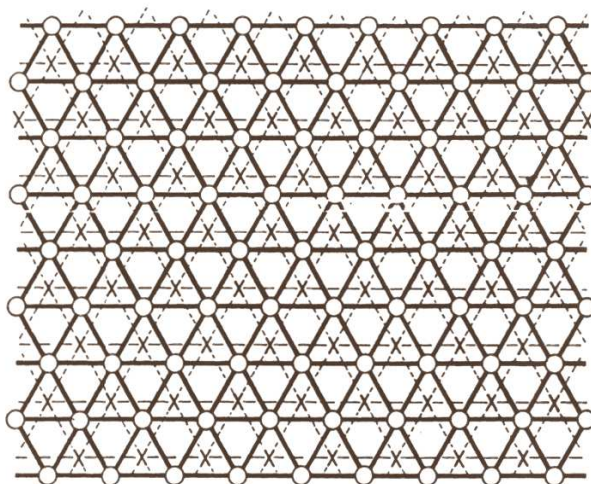


Рис. 3.24. Проекция карбида кремния на плоскость (0001) (по Verma, 1953)

Нарушения в последовательности расположения атомов называются *дефектами упаковки*, они представляют собой одну из нескольких форм двумерных дефектов кристаллической решетки, и их обычно находят в металлах, особенно таких, как кобальт, где присутствуют две структуры, кубическая и гексагональная плотноупакованная, которые немного отличаются свободной энергией. В металлах дефекты упаковки представляют собой также часть структуры краевых дислокаций; единичные дислокации

могут расщепляться на частичные дислокации, разделенные дефектами упаковки, и это расщепление находит существенное отражение в механических свойствах. Это открытие сделал в 1948 году Вильям Шокли (Shockley) со своим коллегой Р.Д. Гейденрейхом (Heidenreich), сразу после создания первого транзистора.

Дефекты упаковки и иногда собственно политипизм присущи многим неорганическим соединениям – например, сульфиду цинка, оксиду цинка, оксиду бериллия. Интерес к этим дефектам сейчас возрастает в связи с концентрацией внимания на электронной теории фазовой стабильности и компьютерном численном моделировании дефектов решетки всех видов. Исследователи пытаются соотнести концентрацию дефектов упаковки с различными измеряемыми свойствами обсуждаемых соединений, такими, например, как «степень ионизации», и таким образом пролить свет на электронную структуру и фазовую стабильность двух конкурирующих структур, дающих начало дефектам.

3.2.3.5. Кристаллическая структура, кристаллические дефекты и химические реакции

Большая часть интересующих материаловедов химических реакций – например, поверхностное окисление, внутреннее окисление, фотографический процесс и электрохимические реакции в твердом теле – предполагает участие как минимум одного реагента в твердом состоянии. Все они жестко зависят от дефектов кристаллической решетки, особенно от концентрации точечных дефектов. Замечу, что в этом случае термодинамика точечных дефектов, особенно в ионных соединениях, куда более сложна, чем в металлах, которые однокомпонентны. Я сделаю здесь только поверхностный обзор.

Эту ветвь материаловедения основали два немецких физических химика, В. Шоттки (Schottky) и К. Вагнер (Wagner), и ее история очень доступно изложена в биографии Карла Вагнера (1901–1977) другим исследователем химии твердого тела Германом Шмальцридом [Schmalzried, 1991], и также в собственном обзоре Вагнера, посвященном «точечным дефектам и их взаимодействию» [Wagner, 1977] – его последней публикации. О Шоттки я уже вскользь упоминал в связи с исследованием школой Пола (Pohl) центров окраски (параграф 3.2.3.1). В основу построений Вагнера легли работы русского ученого Якова Френкеля, который первым понял, что в соединении типа AgBr некоторые ионы Ag должны двигаться в равновесии в межузельные позиции, уравнивая уменьшение внутренней энергии, связанное с ростом электростатического взаимодействия ионов вследствие энтропийных факторов. Вагнер и Шоттки [Wagner and Schottky, 1930; Wagner, 1931] рассмотрели точечные дефекты в металлических твердых

растворах и затем в ионных кристаллах, исходя из того, что температура, давление и химический потенциал являются независимыми переменными; это были фундаментальные работы. Шмальцрид твердо заявляет, что «с 1930-х годов необходимость в установлении типов дефектов в равновесных кристаллах не уменьшалась. Делать какие-либо предположения об обусловленных дефектами свойствах кристалла (в том числе свойствах реакций) возможно только тогда, когда известны типы и концентрации дефектов в зависимости от химических потенциалов компонентов» [Schmalzried, 1991]. Вагнер за время долгих плодотворных исследований пришел к изучению химических реакций в твердых телах, особенно с участием электрического тока, и процессов диффузии (неотделимых от реакций в твердых телах). Например, некоторые из его первых исследований были посвящены изучению устойчивого оксида циркония, основного элемента ряда химических сенсоров. Он первым понял [Wagner, 1943], что в этом соединении возникновение тока обеспечивают именно ионы, а не электроны, и тем самым подготовил путь для изучения сверхионных проводников, которые сейчас применяют в сложных батареях и в топливных элементах. Вагнер ввел использование намеренно нестехиометрических соединений в целях контроля концентрации точечных дефектов. Это предполагало возможность контроля сложных (оксидных) полупроводников. Он также представил важное исследование кинетики и механизма поверхностного окисления и позже «оствальдова созревания» (предпочтительного роста больших частиц выпадающих фаз за счет более мелких). Внимание остальных исследователей сосредоточилось на изучении дефектов в неорганических кристаллах. Одной из наиболее известных стала статья Фута (Foote) и Джетте (Jette) о дефектах в оксиде железа FeO, которая вышла в 1933 году в первом выпуске *Journal of Chemical Physics*. Я уже упоминал о ней в параграфе 2.1.1. Систематическое описание таких дефектов, большей частью в ионных кристаллах, и их взаимодействие представлены в замечательной книге Крёгера [Kröger, 1964]; большая часть ее посвящена тому, что автор называет «химией дефектов».

Вопросу, о котором шла речь в предыдущем параграфе, посвящена также недавно вышедшая монография Шмальцрида «Химическая кинетика твердых тел» [Schmalzried, 1995]. Хотя преимущественное внимание в ней уделено роли точечных дефектов в управлении химической кинетикой, роль дислокаций в гетерогенном зародышеобразовании также представляет интерес – этот вопрос был рассмотрен Сяо и Хаазеном [Xiao and Haasen, 1989]. Также, наряду с другими темами, представлена теория окисления Вагнера. Редко случается, что ученые, изучающие твердые тела, собираются вместе, чтобы сообща рассмотреть интересные их вопросы; одним из немногочисленных примеров этому стала Фарадеевская дискуссия (1959б),

посвященная «Дефектам кристаллической структуры и химической активности твердых тел». Еще одним важным обзором является книга Рао и Гопалакришны [Rao and Gopalakrishna, 1986, 1997], в которой систематически описаны дефекты и рассмотрены их связи с нестехиометрией и «плоскости сдвига» – линейные дефекты в нестехиометрических соединениях, таких, например, как оксиды ниобия. В этой книге также содержится описание историй открытия отдельных соединений и глава, посвященная *разработке* множества химических веществ для особых функциональных задач. Разнообразные дефекты, а не только простые точечные, представлены в книге «Беспорядок в кристаллах» [Parsonage and Staveley, 1978], в ней кратко описаны такие непонятные и кажущиеся парадоксальными состояния вещества, как «стеклянные кристаллы» (также рассмотренные Каном [Cahn, 1975]) – кристаллы, часто органические, в которых один структурный элемент может свободно вращаться, тогда как другой остается неподвижно закрепленным в решетке; в случае охлаждения такого кристалла атомы первого элемента оказываются «вморожены» в структуру. «Стеклянные кристаллы», в свою очередь, тесно связаны с так называемыми «пластическими кристаллами», в которых органические составляющие свободно вращаются: такие кристаллы настолько непрочны, что часто пластически деформируются уже под собственной тяжестью.

Уместно сказать здесь также о наиболее замечательной из всех реакций, связанной с дефектами, – фотографическом процессе в бромиде серебра. Начало его объяснению в терминах точечных дефектов было положено в Бристоле Моттом и Гарни [Mott and Gurney, 1940, 1948].²⁷ Основные этапы этого процесса представлены на рис. 3.25: захваченный фотон опосредованно заставляет нейтральный атом серебра попасть на поверхность кристаллита. Впоследствии было установлено, что для зарождения фазы здесь достаточно всего четырех атомов; такой зародыш оказывается достаточно велик, чтобы развиваться под действием последующей химической обработки, благодаря которой весь кристаллит превращается в серебро, что приводит к потемнению фотографической эмульсии на этом участке. Соединение AgBr обладает широким спектром физических свойств, которые позволяют ему поглощать свет с большой длиной волны и с большой эффективностью генерировать пары электрон/дырка (так что захваченными оказываются более 10% всех фотонов). Фотоэлектроны имеют необычно долгую продолжительность существования, несколько микросекунд. Кроме того, на поверхности кристалла имеется лишь несколько «удобных» позиций, в которых могут располагаться ионы серебра, так что четырехатом-

²⁷ Фредерик Зейтц недавно отметил [Seitz, 1998], что в течение долгого времени он считал, что Невилл Мотт удостоился Нобелевской премии один, и что он получил ее гораздо раньше.

ный зародыш формируется очень легко. Американский физик Лоуренс Слифкин [Slifkin, 1972, 1975], проанализировав эти свойства, а также другие, здесь не отмеченные, оценил вероятность сочетания различных физических свойств, которые делают возможным изготовление высокочувствительного фотоснимка. Он оценил вероятность этого события примерно в 10^{-8} , и поэтому неудивительно, что все попытки найти более дешевый и продуктивный заменитель для AgBr неизменно терпели неудачу (до тех пор, пока в качестве альтернативы не стали использовать цифровую камеру). Слифкин прямо утверждает: «Процесс фотографии является чудом – а если и не чудом, то, по крайней мере, выдающимся феноменом».

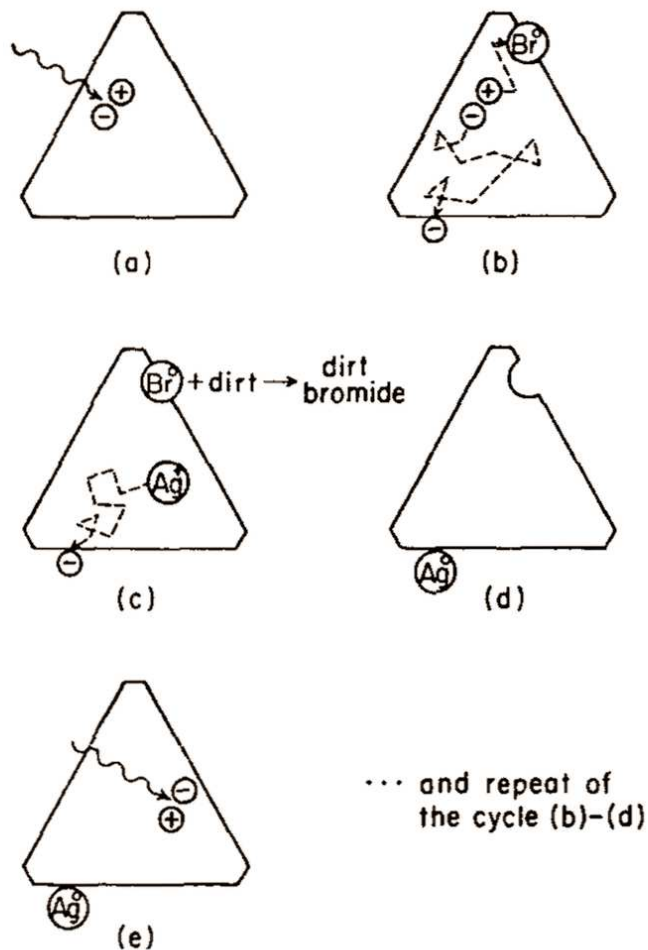


Рис. 3.25. Модель формирования скрытого изображения, предложенная Гарни и Моттом (по Slifkin, 1972)

Еще одна категория химических свойств, связанная с дефектами – это катализ (он подразумевает ультрамалый размер кристаллов и существование микроканалов неизменного размера, которые служат фильтрами для молекул различной величины). Вопрос о том, относится ли к сфере материаловедения гетерогенный катализ, представляющий собой очень оживленное поле деятельности, является спорным; поэтому мне здесь остается только отослать читателя к выдающемуся историческому обзору, выполненному одним из основных сторонников этой точки зрения [Thomas, 1994]. Он начинает свое исследование с описания открытия Гэмфри Дэви (Davy) в Королевском институте (Royal Institution) в Лондоне. Дэви обнаружил, что тонкий платиновый провод накаляется до свечения при соприкосновении с легко воспламеняющейся смесью (например, смесью природного газа и воздуха) и остается таким, пока смесь не израсходуется полностью. Позднее это подвигло немца Дёберейнера (Döbereiner) на основе этого наблюдения создать газовый осветитель. Прошло значительное время, прежде чем успехи в изучении поверхности позволили объяснить это явление; сейчас катализ является обширной, практически важной и очень сложной ветвью материаловедения.

3.2.4. Кристаллохимия и физика кристаллов

Структура хлорида натрия, определенная Брэггами в 1913 году, стала потрясением для многих химиков. В 1927 году в письме в редакцию журнала «Nature» Лоуренс Брэгг (Bragg) сделал простейший (не на тот момент) вывод, что «в хлориде натрия, по всей видимости, нет ни одной молекулы вида NaCl. Число атомов натрия и хлора уравнивается за счет шахматного порядка их расположения. Свойства NaCl – результат геометрии, а не парности атомов». Неугомонный химик Генри Армстронг (Armstrong), (во второй главе уже упоминалось, как он смеялся над претензиями «иоников», которые полагали, что многие соединения свободно расходятся на ионы, если их растворить в воде), энергично выступил против положения Брэгга на страницах журнала Nature [Armstrong, 1927]. Армстронг сказал о его модели, что это «несовместимый со здравым смыслом абсурдный в полной степени нехимический крикет. Химия не является ни шахматами, ни геометрией, чем бы там ни была физика рентгеновских лучей. Нельзя далее оставлять без ответа такую неправомерную клевету на молекулярный характер соли, нашей самой важной приправы». И еще он заявил, что «химикам сейчас самое время еще раз позаботиться о своей науке и защитить неофитов от произвола ложных богов...» [Armstrong, 1927]. Создается впечатление, что Армстронгу просто не нравились ионы! Двумя годами раньше, также в «Nature», он утверждал, что «догматизм в науке является отрицанием науки». В тот момент он был как никогда прав.

Эта небольшая история показывает, какие сложности создавала новая наука анализа кристаллической структуры для химиков того времени. В конце 1920-х годов Лоуренс Брэгг совместно с В.Х. Тейлором (Taylor) и коллегами исследовал огромное разнообразие структур силикатов и ключевую зависимость этих структур от соотношения Si/O. Для этого потребовалось создать полностью новые принципы для области знаний, которая получила название *кристаллохимии*, как описано в ретроспективном обзоре Лавеса [Laves, 1962]. Важный вклад в эту науку сделал гениальный норвежский геохимик Виктор Мориц Гольдшмидт (Goldschmidt) (1888–1947; рис. 3.26). Он выполнял свою огромную работу в области кристаллохимии, науки, которую он создал, в 1923–1929 годы, когда Брэгг только начинал изучать кристаллические структуры силикатов.



Рис. 3.26. Виктор Гольдшмидт
(фотография предоставлена
Королевским обществом)

Гольдшмидт родился в Швейцарии в еврейской семье, его отец был замечательным физическим химиком. Сначала он учился в Амстердаме и Гейдельберге, но в возрасте 13 лет, когда его отец стал профессором в Осло, переехал в Норвегию. Юный Гольдшмидт поступил в университет в Христиании (Осло) для изучения химии (со своим отцом), минералогии и

геологии, трех дисциплин, которые он позже соединил в своей деятельности с ошеломляющим эффектом. Окончив обучение, он в 23 года стал доктором, – в Норвегии эту степень обычно получают между 30 и 40 годами. В течение некоторого времени он путешествовал по Европе, обучаясь у мастеров своего дела, например, у минералога Грота (Groth) он изучал петрографию, то есть геологию. В 1914 году, в возрасте 26 лет он попросил о предоставлении ему кафедры в Стокгольме. Однако, прежде чем шведский король успел утвердить назначение (такая формальность была и остается обычной в университетах Старого света), обычно медлительные норвежские академические авторитеты поспешили удовлетворить другой его запрос, и он стал беспрецедентно молодым профессором минералогии университета Осло. Пятнадцатью годами позже он уехал в Геттинген, но нацистское преследование заставило его бежать в 1935 году обратно в Норвегию, бросив и многочисленное исследовательское оборудование, которое он приобрел, и имущество своей семьи. Затем во время войны он пережил непростые времена, особенно после того как использовал свою геологическую экспертизу, для того чтобы ввести в заблуждение нацистских оккупантов относительно местоположения норвежских полезных ископаемых, и им заинтересовалось гестапо. Вновь все его имущество было конфисковано; он чудом избежал отправки в концентрационный лагерь в Польшу и бежал через Швецию в Британию. После войны он вернулся в Норвегию, но его здоровье было подорвано, и он умер в 1947 году в печальном состоянии паранойи. Обычно его признают лучшим норвежским ученым.

В военное время Гольдшмидт стал героем нескольких мрачных анекдотов. Например, говорят, что он тогда постоянно носил с собой капсулу цианида, и когда один знакомый профессор попросил его достать еще такую же и для него, он ответил: «Яд только для профессоров химии. Вы как профессор механики должны будете воспользоваться веревкой».

На мой взгляд, лучше всего о Гольдшмидте сказано в лекции британского кристаллографа и эрудита Джона Десмонда Бернала [Bernal, 1949], прочитанной в присутствии продолжившего дело этого знаменитого петролога Лайнуса Полинга (Pauling), а также в некрологе Королевского общества (Royal Society) [Tilley, 1948–1949]. Геологи видят важнейшую заслугу Гольдшмидта в том, что он благодаря своим исключительным способностям специалиста в области аналитической неорганической химии выполнил систематизацию геохимического распределения элементов. Все его геохимические и минералогические исследования были опубликованы единой серией книг под заглавием «Правила геохимического распределения элементов». Для материаловедов же, как ясно из слов Бернала, право Гольдшмидта на бессмертие зиждется на его систематизации кристалло-

химии, которая на самом деле имела очень четкую связь с его теориями, касающимися факторов, управляющих распределением элементов в недрах Земли.

За свою профессиональную жизнь Гольдшмидт воспитал нескольких знаменитых исследователей, которые работали на стыке минералогии и материаловедения. Многие из них не жили в Норвегии, например, Фриц Лавес, швейцарский минералог и кристаллохимик, и Уильям Захариасен (Zachariasen), норвежец, который женился на дочери одного из норвежских учителей Гольдшмидта и в течение 44 лет был профессором в Чикаго. Он первым в 1930-х годах сделал фундаментальный вклад в структурный анализ и понимание структуры стекла (параграф 7.5), а затем (в Лос-Аламосе во время войны) плодотворно занимался кристаллографией трансурановых элементов [Petterson, 1982]. Примечательно, что Захариасен получил степень доктора в Осло в возрасте 22 лет, будучи даже моложе, чем его замечательный учитель. Работа Гольдшмидта в разных странах сделала его учеников большими интернационалистами, чем было принято в то время.

В 1923–1925 годах Гольдшмидт и его коллеги изучили (и в большинстве случаев синтезировали) более 200 соединений, состоящих из 75 различных элементов, проанализировали природные минералы, в частности посредством метода рентгенолюминесценции (новый метод, основанный на открытии Манне Сигбана (Sigban) в Швеции), и исследовали их все методом дифракции рентгеновских лучей. Особое внимание Гольдшмидт уделял оксидам, галидам и сульфидам. Особенно примечательным было исследование редкоземельных полубиоксидов (A_2X_3 соединений), в результате которого по мере изучения семейства лантаноидов были обнаружены три новые кристаллические структуры, и, отталкиваясь от измерений параметров решетки этих структур, он открыл знаменитое «лантаноидное сжатие». Он смог определить стандартные размеры катионов и анионов, различающихся зарядом иона. Он нашел, что наиболее важным фактором, определяющим кристаллическую структуру, является соотношение радиусов ионов, поскольку этим соотношением определяется *координационное число* ионов. Благодаря Гольдшмидту координация стала *решающим* фактором в кристаллической химии. Так, простые бинарные AX соединения обладают координацией 3:3 при соотношении радиусов $<0,22$, 4:4 при соотношении в интервале $0,22 - 0,41$, 6:6 вплоть до $0,73$ и 8:8 свыше этого. Это, однако, было только исходной точкой. Далее было установлено, что кристаллические структуры ионных соединений и также их геохимическое расположение подчиняются общим правилам, включающим (а) числовые соотношения зарядов составляющих ионов, (б) соотношения их радиусов (отчасти регулируемые зарядом каждого рода ионов) и (в) поляризуемость крупных анионов и мощность поляризации мелких катионов, которые вместе опре-

деляют искажения формы ионов. Эти результаты были опубликованы в 1926 году в Норвегии в двух классических работах на немецком языке.

Позже в 1920-х годах он приступил к изучению кристаллов с ковалентной связью и интерметаллических соединений, определил, что они подчиняются разным правилам, и подтвердил, что к интерметаллическим соединениям неприменимы стандартные представления о валентности. Он установил «Гольдшмидтовские радиусы» атомов металлов, которые зависят от координационного числа атомов в кристаллических структурах. Эти радиусы уже давно изучают на младших курсах все студенты-металлурги. До Гольдшмидта ионные и атомные радиусы были неясными и «наглядными» понятиями; после его работы они стали точными и полезными величинами. Сейчас известно, что такие радиусы не являются строго постоянными для определенного координационного числа, но несколько меняются в зависимости от длины связи с противоионом, с которым связан средний ион (например, [Gibbs et al., 1997]), но это не умаляет великой практической пользы понятий, введенных Гольдшмидтом.

Когда Лайнус Полинг в Калифорнии стал заниматься современной наукой кристаллохимией, то наряду со структурными принципами, представленными школой Брэгга и касающимися многих типов силикатов, он принял в качестве опоры идеи Гольдшмидта. Более подробные сведения о кристаллохимии можно почерпнуть из книги Эванса [Evans, 1939, 1964].

В расцвете своей жизни Гольдшмидт «был человеком удивительной энергии и изобилия идей. Даже периоды болезни не могли ослабить пылание его разума, непрерывно направленного на решение проблем, которые он сам ставил» [Tilley, 1948–1949]. Его знания и память были изумительны; в Геттингене Макс Борн (Born) часто просил его помощи, и Гольдшмидт диктовал ему по памяти длинные (и точные) ряды цифр. Эта способность была сопряжена со свободными привычками организации. Согласно Тилли, «он всегда помнил, где он спрятал нужную работу, и это было тем более удивительно, что он имел привычку не разбираться на письменном столе, а занимать другой, после того как старый оказывался завален бумагами. Поэтому постепенно письменные столы появились почти во всех комнатах в его доме, а когда осталась только кухонная раковина в неиспользуемой кухне, то она была покрыта доской и тоже подверглась вышеописанной участи».

Наверное, наиболее влиятельным из коллег Гольдшмидта, наряду с В.Х. Захариасеном (Zachariasen), был немец Фриц Лавес (Laves) (1906–1978). Он увлекся минералогией в возрасте 12 лет, когда знаменитый профессор Мюгге (Mügge) позволил ему пользоваться своим минералогическим музеем, а в 1930 году, получив в Цюрихе под руководством кристаллографа и минералога Пауля Ниггли (Niggli) степень доктора, присоединился к Гольдшмидту

в Геттингене. Он провел свои наиболее плодотворные годы в нескольких немецких университетах и университете Чикаго (где также работал Захариясен). Лавес прославил свое имя изучением полевых шпатов, которые в то время, когда Лавес приехал в Геттинген, успешно изучал У.Л. Брэгг. Он продолжил развивать идеи Гольдшмидта о центральной роли геометрии (соотношении размеров ионов или атомов) в определении кристаллической структуры. Несколькими годами позже в Англии он выявил дополнительную роль электронных факторов (см. параграф 3.3.1). Он написал важную работу о кристаллических структурах интерметаллидов [Laves, 1967]. После его смерти был опубликован длинный некролог на английском языке, в который также вошли описание развития минералогической кристаллографии в XX веке и весь перечень публикаций Лавеса [Hellner, 1980].

3.2.5. Физическая минералогия и геофизика

Итак, именно минералогии и ее неразлучному близнецу кристаллографии принадлежит ключевая роль в утверждении атомной гипотезы. Тем не менее, на протяжении столетий минералогия была раем для систематизаторов (Резерфорд называл ее «коллекционированием марок»), и современная наука коснулась ее всерьез только в 1920-х и 1930-х годах, когда Гольдшмидт и Лавес создали кристаллохимию. По словам Лавеса, дифракция рентгеновских лучей была так поздно применена к минералам, особенно в Германии, потому что традиционно кристаллография относилась не к физике, а к минералогии, и физики, которые были «хранителями» дифракции рентгеновских лучей, предпочитали держаться от нее подальше, а минералоги слишком медленно приобретали необходимые навыки [Laves, 1959].

Хотя некоторые минералоги, такие, как Грот (Groth), и применяли к изучению минералов физический и математический методы, особенно тензорное описание анизотропии, подход, который нашел отражение в книге Ная [Nye, 1957], до 1970-х годов современной «физики минералов» не существовало [Poirier, 1998], а затем она была поглощена современной геофизикой. Ученого-геофизика, как правило, интересуют физические и механические свойства горных пород и металлов под исключительно высоким давлением, он изучает тепловые потоки, перенос вещества и фазовые превращения материалов глубоко в земле (включая частично жидкое железное ядро). Он занимается преимущественно объяснением сложных явлений сейсмологии. Часть необходимой ему информации дают эксперименты, физические или механические, на небольших объектах, подвергаемых воздействию высокого давления, в частности в алмазных наковальнях, которые позволяют изучать дифракцию рентгеновских лучей в образцах, находящихся под гидростатическим давлением. Позже арсенал геофизиков/минералогов пополнили методы вычисления «из первых принципов» свойств материалов под очень вы-

соким давлением и особенно компьютерное численное моделирование таких свойств. Многие из ученых, применяющих эти методы, изучали как физику твердого тела, так и материаловедение. Они также обогатили геофизику основными методами материаловедения, такими, как просвечивающая электронная микроскопия (вероятно, первым к минералам этот метод применил Д. МакКоннелл (McConnell), который работал сначала в Кембридже, а сейчас в Оксфорде) и механика кристаллов. Старейшиной материаловедов, изучающих пластические и упругие свойства минералов под гидростатическим давлением и стабильность фаз при больших касательных напряжениях, является М.С. Патерсон (Paterson) из Канберры, Австралия [Paterson, 1973]. Профессор геофизики в Париже Ж.-П. Пуарье (Poirier) получил металлургическое образование, и один из его специальных методов заключается в изучении свойств «аналогичных материалов» вместо свойств недоступных полиморфов, находящихся в земной мантии под высоким давлением, например в изучении CaTiO_3 вместо $(\text{Mg,Fe})\text{Si}_3$ [Poirier, 1988; Besson et al., 1996].

Одной из первых метод компьютерного численного моделирования (см. главу 12) применила к минералам группа физиков и химиков Харвелльской лаборатории под руководством А.М. Стоунхэма (Stoneham). Этот подход стал активно использоваться Г.Д. Прайсом (Price) в Университетском колледже, Лондон: примером может служить компьютерное вычисление ионной диффузии в MgO при высоких температурах и давлениях [Vocadlo et al., 1995]. Другим впечатляющим подходом является изучение процесса плавления железа при давлениях, по мнению ученых, существующих в земной коре, *ab initio calculations* [Alfè et al., 1999]. Были получены существенные результаты, обеспечившие лучшее понимание свойств железа, находящегося в земной коре. Согласно расчетам, температура его плавления при таком давлении равна 6670 К. В пояснении к этому исследованию в том же выпуске журнала Nature Буковински (Bukowinski) замечает, что «земной шар можно помыслить как устройство для создания высокого давления, как просторное поле взаимодействия геофизических наблюдений с экспериментальным и вычислительным материаловедением. Для исследований это весьма выигрышная ситуация».

К настоящему времени возникла «вычислительная минералогия». Вычисления из первых принципов используются, среди прочего, для оценки свойств переноса как твердого, так и расплавленного железа под очень сильными давлениями, характерными для земной коры [Vocadlo et al., 1997]. Действительный профессор минералогии Экхарт Салье (Salje), работающий на кафедре наук о земле в Кембридже, изначально получил образование как математический физик, и он использует для объяснения таких явлений, как ферроупругость в минералах, статистическую механику и теорию критических явлений; он также применяет уроки, извлеченные из

изучения минералов, к пониманию высокотемпературных сверхпроводников. Вообще, современные минералоги и геофизики гораздо свободнее взаимодействуют с различного рода материаловедами, физиками, химиками твердого тела и инженерами, нежели их предшественники предыдущего поколения. Ими были созданы новые журналы, например, *Physics and Chemistry of Minerals*.

3.3. РОЛЬ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Итак, вновь перечислим опоры воображаемого треножника, на который замыкается структура материаловедения: атомы и кристаллы; фазовое равновесие; микроструктура. Конечно, они не являются полностью независимыми областями исследования. Микроструктура состоит из геометрически расположенных в пространстве фаз, фазы контролирует термодинамика Гиббса и определяет атомно-кристаллическая структура. Фазы и их взаимоотношения могут быть поняты также в физических терминах; действительно, термодинамика Гиббса представляет собой крупную ветвь физики, и один специалист в области статистической физики охарактеризовал Гиббса как «великого пионера современной физики». Завершая эту длинную главу, самое время очертить физические основы современного материаловедения.

3.3.1. Квантовая теория и электронная теория твердых тел

После того как в 1901 году Макс Планк написал свою замечательную работу и представил уравнение $\varepsilon = h\nu$, которое Штете назвал «бомбой с часовым механизмом» [Stehle, 1994], потребовалось несколько лет, прежде чем кто-либо всерьез обратил внимание на революционную идею квантования энергии. Реакция была столь же замедленна, как несколько лет спустя реакция на открытие дифракции рентгеновских лучей в кристаллах. Только после того, как в 1905 году Эйнштейн использовал идеи Планка для интерпретации фотоэффекта (за эту работу Эйнштейн получил Нобелевскую премию), физики начали их изучать и принимать во внимание. Работа Нильса Бора 1911 года, в которой была представлена идея квантования уровней энергии электронов в свободном атоме, не касалась свойств атомов, организованных в твердые тела.

Еще больше времени потребовалось на то, чтобы идеи о квантах заразили физику твердого тела. Дело в том, что в начале двадцатого столетия физика твердого тела еще не воспринималась как самостоятельная область исследований, а выпущенный Невиллом Моттом для Королевского общества сборник статей «Начала физики твердого тела» [Mott, 1980] с очевид-

ностью показал, что вплоть до 1920-х годов не существовало почти ничего, что соответствовало бы этому названию. В данном случае мне интересно влияние, которое квантовая теория оказала на теорию поведения электронов в твердых телах. В первой четверти столетия практически все внимание было сосредоточено на теории Друде – Лоренца свободных электронов в металлах. Оказалось, что очень сложно объяснить аномалии удельной теплоемкости твердых тел, а также понять, почему некоторые твердые тела плохо проводят электричество или не проводят его вообще. Такие темы продолжали возбуждать интерес, пока, в конце концов, к теории твердых тел не была применена квантовая теория. Это произошло только после создания в 1926 году Эрвином Шредингером и Вернером Гейзенбергом волновой механики и введения тогда же принципа запрета Паули, и концепции статистики Ферми – Дирака. Повторение этой известной истории сейчас не входит в мою задачу, и читатель может обратиться к работам специалистов, например, к обзору Рехенберга [Rechenberg, 1995].

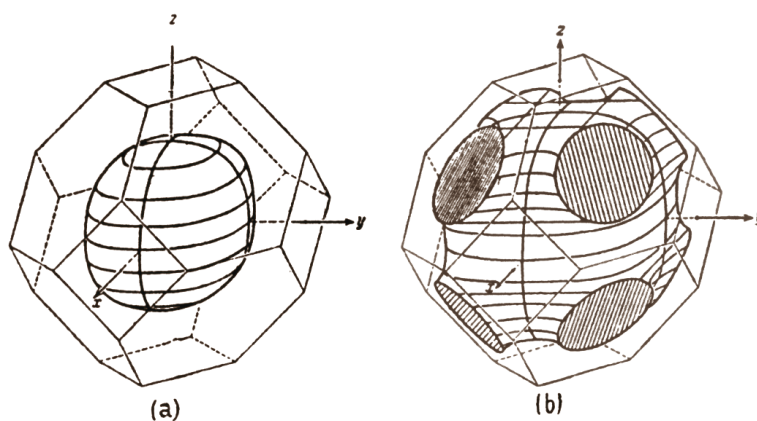
В сборнике 1980 года есть описание эволюции квантово-механической электронной теории металлов в 1900–1928 годах, выполненное историками Годдесон и Баумом [Mott, 1980, p. 8]. Тема была закрыта в 1926 году, когда Паули рассмотрел теорию парамагнетизма в металлах и доказал в знаменитой работе [Pauli, 1926], что наблюдения слабого парамагнетизма в различных металлах свидетельствуют о том, что металлы подчиняются статистике Ферми-Дирака – т.е., что электроны в металлах следуют его принципу запрета. Вскоре Арнольд Зоммерфельд применил этот подход для создания смешанной теории металлов – и классической, и квантовой, но подлинный прогресс был достигнут лишь после создания линейной теории твердых тел. Эта заслуга принадлежит Феликсу Блоху, который в 1928 году применил к твердым телам волновую механику, считая «свободные» электроны волнами, распространяющимися сквозь решетку, *не отскакивая от составляющих ее отдельных неподвижных ионов металлов*, и Леону Бриллюэну [Brillouin, 1930], который продемонстрировал, что некоторые из тех же волн электронов должны дифрагировать на ионных плоскостях, что удовлетворяет правилу Брэгга – и это, в свою очередь, определяет скорости, с которыми электроны могут перемещаться сквозь решетку. Блох [Mott, 1980, p. 24] сам описал свою работу над *электронами в кристаллах*, начавшуюся с диссертации, написанной под руководством Гейзенберга в 1927 году. Яснее и понятнее всего история этих исследований изложена Пиппардом, в той части книги, которая посвящена «электронам в твердых телах» [Pippard, 1995], под которыми он подразумевает главным образом электроны в металлах. Его повествование начинается с теории Друде – Лоренца и сложностей ранних работ по эффекту Холла и термоэлектричеству,

и затем освещает современные проблемы, такие, как магнеторезистивный эффект. Но эрой героев в этой области могут считаться 1926–1930 годы.

Эволюция квантово-механической теории металлов и связанной с ней зонной теории твердых тел описана во второй и третьей главах книги «В кристаллическом лабиринте», которая является своего рода официальной историей физики твердого тела [Hoddeson et al., 1992].

Я рассмотрю историю открытия и изучения полупроводников, а также приведу описание их свойств в терминах зонной теории в главе 7, параграфе 7.2.1. Пиппард также выполнил краткий обзор первых исследований в области полупроводников.

В своей исторической главе Пиппард говорит также о собственных исследованиях, которые, как считается, оказали в 1950-х годах заметное влияние на теоретическую физику металлов. В 1940 году был открыт «аномальный скин-эффект», повышение электрического сопротивления в поверхностных слоях металла (не сверхпроводника) при включении высокочастотного поля; при высоких частотах ток ограничен поверхностным слоем. Сондгеймер [Sondheimer, 1954] развил теорию этого эффекта и показал его связь с формой поверхности Ферми – области максимально возможных кинетических энергий электрона в различных кристаллических направлениях твердого тела. Первоначально считалось, что она всегда сферична, но Пиппард под влиянием работы Сондгеймера провел эксперименты по аномальному скин-эффекту в кристаллах меди и при помощи виртуозно проведенного исследования выполнил первые описания [Pippard, 1957] реальной формы поверхности Ферми (рис. 3.27). Она представлена в k -пространстве, то есть, каждый вектор изначально представляет электрон с волновым вектором (k).



[Courtesy Clarendon Press.]

Рис. 3.27. Первая зона Бриллюэна в гранцентрированной кубической структуре, по Pippard

Следует рассказать еще о двух классических работах. Физик-иммигрант венгерского происхождения Юджин Вигнер и его ученик Фредерик Зейтц, о которых уже шла речь ранее (рис. 3.19), написали теоретические труды [Wigner and Seitz, 1933, 1934] о происхождении сил сцепления твердого натрия. Они выбрали этот мало изученный металл, поскольку в нем было проще провести измерения с должной точностью, чем в других более известных металлах. Необходимо было вычислить волновую функцию свободных (валентных) электронов. Очень упрощенно говоря, валентный электрон гораздо свободнее в металле, чем в отдельном атоме, и потенциальная энергия электрона в областях между ионами ниже, чем на том же расстоянии в отдельном атоме. Это и удерживает ионы в решетке. Методы, которые Вигнер и Зейтц использовали для проведения своих вычислений, по-прежнему актуальны, и многие считают, что именно эти их работы обозначили рождение современной физики твердого тела. Успех сотрудничества с Вигнером побудил Зейтца к написанию книги по физике твердого тела, получившей название «Современная теория твердых тел» [Seitz, 1940]. Эта книга суммировала все сведения по физике твердого тела, известные на тот момент, и, по-видимому, именно она убедила тысячи исследователей, работавших в этой области, в важности квантовой теории. Об этой исключительно важной книге Зейтц в своей автобиографии с чрезмерной скромностью заметил: «Она была переиздана издательством «Довер Пресс» (Dover Press) и, значит, имеет, по меньшей мере, археологическую ценность» [Seitz, 1994, p. 83].

Спустя двадцать четыре года вышло другое описание этой области исследований под заголовком «Физика твердого тела» [Wert and Thomson, 1964]. Во вступительном слове к этой книге Зейтц сказал следующее: «Эта замечательная книга, написанная под влиянием моей старой книги и превзошедшая ее почти во всех отношениях, представляет собой учебник для молодых современных инженеров. Поколением раньше она могла бы обещать основательный материал для аспирантов-физиков, специализирующихся в области физики твердого тела²⁸. То, что эта книга написана двумя сотрудниками кафедры металлургии (в университете Иллинойса) свидетельствует о том, что сейчас техника склонна впитывать достижения фундаментальной науки, имеющей отношение к обслуживаемым ею технологиям».

Критическое отношение к физическому изучению твердых тел, которое выказывали в 1930-х годах некоторые знаменитые физики, зиждилось на их отношении к твердым телам, особенно полупроводникам, как к непорочно «грязным», неупорядоченным сущностям. Известно, что когда в

²⁸ Курсив автора.

1933 году молодой Пайерлс показал своему научному руководителю Паули некоторые вычисления, касающиеся остаточного электрического сопротивления в (нечистых) твердых телах, Паули взорвался: «Я нахожу вредным, когда молодые физики привыкают к физике «по порядку величины». Остаточное сопротивление не относится к «чистым явлениям», и вам не следует валяться в грязи». Резкость этого выражения лучше заметна в изначальном немецком варианте: «...im Dreck soll man nicht wühlen» [Hoddeson et al., 1992]. Отчасти такое отношение было протестом против экспериментальных работ в институте Пола в Геттингене, где шло систематическое изучение центров окраски в ионных кристаллах с умышленно введенными примесями. Сторонником такого критического отношения был и знаменитый американский физик Исидор Раби (1898–1988), который в 1920-х годах провел несколько лет в Германии. В конце 1940-х годов он заявил в разговоре с одним из своих аспирантов в Колумбийском университете, что «физическая кафедра Колумбийского университета никогда не сдастся физике грязи». Есть доля иронии в том, что это было сказано как раз тогда, когда в Bell Laboratories шла работа над изобретением транзистора, принцип действия которого основан на контроле примесей.

3.3.1.1. Понимание сплавов в терминах электронной теории

Вплоть до начала 1930-х годов зонная теория твердых тел не оказывала на умы металлургов никакого воздействия. Заслуга в том, что эта ситуация изменилась, всецело принадлежит двум замечательным людям – Уильяму Юм-Розери (Hume-Rothery) из Оксфорда и Гарри Джонсу (Jones) из Бристоля; первый из них был по образованию химиком, а второй математическим физиком.

Юм-Розери (1899–1968; рис. 3.28; биографические сведения о нем представлены Рейнором [Raynor, 1969] и Петтифором [Pettifor, 2000]) получил химическое образование в Оксфорде, где и провел всю свою дальнейшую научную жизнь. Однако степень доктора он получил в Имперском колледже в Лондоне, где провел под руководством Гарольда Карпентера (Carpenter), местного профессора металлургии (мы встретим его вновь в параграфе 4.2.1), исследование по теме, связанной с изучением структуры и свойств интерметаллических соединений. В то время, когда ведущим вопросом химии была природа валентности, эти соединения представляли несомненный интерес для блестящего химика, поскольку обычным правилам валентности они не подчинялись. Исследовательская работа превратила Юм-Розери в убежденного металлурга, он даже добился введения в Оксфордском университете металлургии в качестве полностью самостоятельного учебного предмета. Это произошло в 1949 году, несколько позже, чем в Кембридже. Юм-Розери проводил свои знаменитые исследования в тече-

ние 23 лет, в первое время за единственным прибором в маленькой комнате, без долговременных гарантий в качестве стипендиата-исследователя Королевского общества, а потом его сторонники, наконец, изыскали средства для введения для него сначала должности профессора-совместителя и вскоре после этого и постоянной должности профессора металлургии. Он поддерживал связи со многими знаменитыми химиками и физиками своего времени и пользовался их поддержкой. Здесь можно назвать имена физического химика Сирила Хиншелвуда (Hinshelwood) из Оксфорда и теоретического физика Невилла Мотта (Mott) (1905–1996; рис. 3.18) из Бристолья. Мотт уже неоднократно упоминался в этой главе, особенно в связи с теорией дислокаций, он сыграл важную роль в развитии материаловедения.

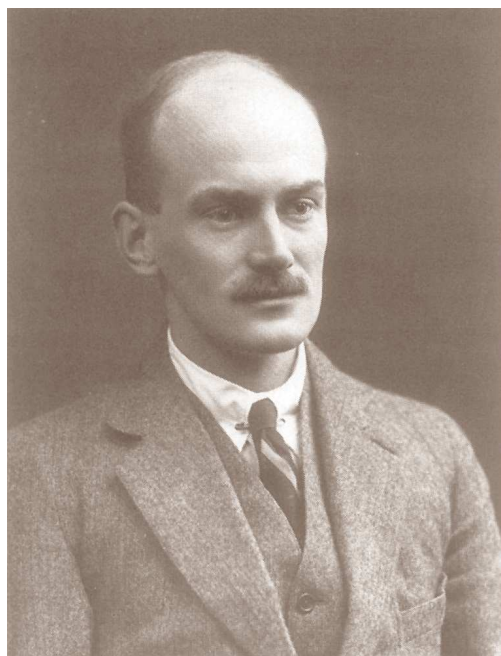


Рис. 3.28. Уильям Юм-Розери в юности
(фотография предоставлена
миссис Дженнифер Мосс)

В краткой заметке, написанной уже после смерти Юм-Розери и помещенной в историческом сборнике Мотта, Б.Р. Коулс (Coles) (металлург, ставший физиком-экспериментатором) отметил, что «Юм-Розери первым ясно увидел, что любой сплав замещения, состоящий из двух металлов, следует рассматривать как огромную молекулу, содержащую электронный газ, в который входят обе составляющие. Существенный интерес представ-

ляло среднее число внешних электронов на атом...» [Mott, 1980, p. 54]. Он со своими студентами построил с большой точностью ряд фазовых диаграмм, особенно сплавов на основе меди, серебра и золота, и затем выделил закономерности, управляющие появлением интерметаллических фаз в этих системах. В своих работах от [Hume-Rothery, 1926] до ставшего классическим исследования сплавов на основе меди и серебра [Hume-Rothery et al., 1934] Юм-Розери опытным путем установил, что последовательная смена фаз происходит при особых значениях (таких, как 3/2 или 21/13) отношения числа свободных (валентных) электронов к числу атомов металлов. Поскольку растворитель и раствор обычно приносят в сплавы различное число валентных электронов, это отношение меняется по мере возрастания концентрации раствора. Фазы, изученные Юм-Розери, стали известны как *электронные фазы*. В течение весьма долгого времени он продолжал изучение фазовых диаграмм, а также большое внимание уделил роли атомного размера, выступающего в качестве параметра, руководящего растворимостью, в чем следовал за Морицом Гольдшмидтом (Goldschmidt) (почти своим современником). Это, в свою очередь, привело к созданию долговременной программы анализа стабильности фаз сплавов с учетом параметров их решеток.

В 1932 или 1933 году (см. [Jones, 1980]) на лекции, прочитанной У.Л. Брэггом (Bragg) на физической кафедре Мотта в Бристоле, молодой исследователь Гарри Джонс услышал об эмпирических закономерностях Юм-Розери и сразу же предпринял попытки понять причины формирования γ -латуни Cu_5Zn_8 , кристаллическую структуру которой определил один из учеников Брэгга Альберт Брэдли (Bradley). Если сильно упростить, в основу предложенной Джонсом теории легло представление о том, что при добавлении поливалентного растворенного вещества (Zn) в моновалентный гранцентрированный кубический растворитель (Cu), сферическая (по тогдашнему общему мнению) поверхность Ферми меди расширяется, и, наконец, касается первой зоны Бриллюэна (рис. 3.27). Когда это происходит, плотность энергетического состояния электронов сильно меняется, и именно это приводит к увеличению Гиббсовой свободной энергии первоначальной фазы в степени, достаточной для стабилизации новой кристаллической структуры. Так сначала возникает структура β -латуни, а затем γ -латуни. Джонс показал, что теория, полностью основанная на квантовой теории электронов в твердых телах, объясняет ряд металлургических наблюдений фазовой стабильности [Jones, 1934]. Эта работа стала более известной после публикации важного теоретического труда Мотта и Джонса [Mott and Jones, 1936], на который и сейчас часто ссылаются.

Юм-Розери написал ряд книг, в которых популяризировал свои результаты и также введенную Джонсом теоретическую модель. Первой была

издана в 1931 году книга «Металлическое состояние». В 1936 году была впервые опубликована Институтом металлов в Лондоне книга «Структура металлов и сплавов». Впоследствии она пережила много переизданий с рядом выдающихся соавторов. В еще одной, более упрощенной книге Юм-Розери собрал под одной обложкой статьи, ранее изданные в журнале промышленной металлургии, и представляющие собой беседы между старым и молодым металлургами. Юм-Розери встретил большое противодействие со стороны тех старших металлургов (таких, как уже известный нам Гарри Брэрли (Brearley)), которые считали, что их профессиональное объединение, Институт металлов, не должно публиковать такие туманные тома, как «Структура металлов и сплавов». Однако Юм-Розери настоял на своем и сумел добиться изменений в системе металлургического образования, начав с кафедры металловедения в университете Бирмингема, где его наиболее одаренный ученик Джеффри Рейнор (Raynor) с 1948 года проповедовал «евангелие» новой металлургии. Читатель вспомнит, что в 1917 году свою собственную «новую металлургию» пропагандировал Розенхайн. Двадцать лет спустя Юм-Розери обновил значение слова «новый» в этом словосочетании. Вслед за книгой Юм-Розери было издано много других работ, представляющих собой попытки изложить современную электронную теорию металлов для ученых, получивших металлургическое или материаловедческое образование; можно назвать книги Коттрелла [Cottrell, 1988] и Петтифора и Коттрелла [Pettifor and Cottrell, 1992], а также классический учебник Коттрелла, о котором уже шла речь [Cottrell, 1964].

После того как Пиппард [Pippard, 1957] обнаружил, что поверхность Ферми чистой меди все-таки не сферическая и *даже без добавления какого-либо поливалентного растворенного вещества* почти касается первой зоны Бриллюэна (рис. 3.27, справа), стало казаться, будто вся теоретическая конструкция, выдвинутая для объяснения электронных фаз Юм-Розери, рухнула, теория Джонса лишилась сути, и согласие между ней и экспериментальными находками Юм-Розери просто случайно. Но, как однажды заметил историк науки Геральд Холтон (Holton), «кладбище неудавшихся ученых усеяно теми, кто не вынес разочарования, когда его идеи первоначально показались неправильными». В должное время очевидное бедствие перестало казаться таковым. Коттрелл в небольшом учебнике по электронной теории, опубликованном точно через полвека после его первой книги [Cottrell, 1998], дал объяснение тому, что произошло. В 1930-х годах еще не было компьютеров, и поэтому Джонс был вынужден в ходе работы над своей теорией сделать ряд упрощающих приближений. Одно из них, так называемое «приближение твердых границ», сводилось к тому, что форма распределения плотности состояний по мере возрастания отношения числа электронов к атомам остается фиксированной, другое –

что поверхность Ферми остается сферической, даже когда она касается границы зоны Бриллюэна. В 1937 году Джонс (Jones) пересмотрел некоторые из своих приближений, но даже с учетом этого по-прежнему продолжало казаться, что исследование Пиппарда (Pippard) подрывает его основы. Однако на самом деле, как выяснилось позже, хотя по отдельности вскрытые работой Пиппарда теоретические просчеты Джонса и вносили несоответствие, их сочетание его гасило. (Это нередко бывает в истории теоретической науки.) В результате была создана новая теория [Paxton et al., 1997], которая отказывается от приближений Джонса и учитывает правильное влияние d -электронов (чего не мог сделать Джонс). По словам Коттрелла, «современная теория, используя возможности современных компьютеров, смогла отказаться от обоих приближений и благодаря их взаимному уничтожению достигла того же результата – или даже лучшего – но на более фундаментальном основании».

Роль же Юм-Розери как одного из основных создателей современного материаловедения остается несомненной.

Идеи Юм-Розери (Hume-Rothery) и их теоретическое развитие Моттом и Джонсом вызвали волну исследований по всему миру. Наиболее замечательным «новообращенным» был французский физик Жак Фридель (Friedel), о котором уже упоминалось в связи с дислокациями (параграф 3.2.3.2). После войны, во время которой он учился в Эколь Политехник (Ecole Polytechnique), он решил стать специалистом по квантовой механике. Поскольку во Франции серьезных исследований в этой области не проводилось, для ее изучения Фридель принял решение пройти докторантуру в Бристоле под руководством Невилла Мотта. В то время у французов не были распространены поездки за границу с целью углубленного изучения какой-либо ветви физики. В своей автобиографии Фридель [Friedel, 1994] описывает «le choc de Bristol (1949–1952)»^{*} и трудности, с которыми он столкнулся при выборе темы, соответствующей его целям. Темой диссертации Фридель избрал электронную теорию металлических твердых растворов, которая впоследствии принесла ему известность. Вскоре были опубликованы первые результаты [Friedel, 1952], и за ними последовали более хитроумные исследования, особенно рассмотрение распределения электронов проводимости в атоме сплава, валентность которого отлична от валентности кристалла-хозяина. Он смог представить экранирующий заряд как ряд концентрических ореолов [Friedel, 1958], характеризующихся более высокой и более низкой электронной плотностью, вокруг атома растворенного вещества, так называемые «колебания Фриделя». Позже были выполнены и другие исследования, и Фридель основал в Париже

^{*} «Бристольский шок» (фр.).

выдающуюся школу, имеющую филиалы по всей Франции. Его деятельность нашла отражение в книге, посвященной истории физики твердого тела во Франции [Guinier, 1988].

Тем временем электронная теория была воскрешена и в Оксфорде, где прежде работал Юм-Розери. В настоящее время ее поддерживает выдающийся математический физик Давид Петтифор (Pettifor).

В этой главе я уже несколько раз упоминал Невилла Мотта (Mott), который работал вначале в Бристоле, а затем в Кембридже; сейчас самое время сказать несколько слов и о его выдающейся личности. Будучи великолепным теоретиком, он без усилий взаимодействовал с экспериментаторами. У него был свой собственный уникальный метод работы. Недавно на открытии бронзового бюста Мотта в Кавендишской лаборатории (июнь 2000) Малькольм Лонгейр (Longair) процитировал слова этого ученого, сказанные им о самом себе: «Я не экспериментатор и совсем не математик – моя теория обрывается на уравнении Шредингера. Все, что я делал – наблюдал действительность, на изнанке конверта производил вычисления и говорил теоретику: «Вот что будет, если вы примените свой метод к этой проблеме». И то же самое я говорил экспериментатору». И, заключил Лонгейр, работа Мотта выражает самую суть Кавендишской традиции. Воспоминания о Мотте собраны в книге Дэвиса [Davis, 1998].

3.3.2. Статистическая механика

Одной из странностей истории физики является то, что строгая теория поведения хаотического скопления молекул – газа – была создана за несколько десятилетий до экспериментального открытия упорядоченной кристаллической решетки твердых тел. Попытки создать кинетическую теорию газов восходят к 1738 году, к работе швейцарского математика Даниила Бернулли (Bernouilli). После него к этой проблеме обращались в 1820 Джон Герпат (Herapath) и в 1845 году Джеймс Уотерстон (Waterston). Но первые шаги на пути к точному объяснению сделал в 1860-х годах великий Джеймс Клерк Максвелл. Эти шаги были гигантскими. Он проинтерпретировал отношение давление – объем – температура газа в терминах вероятностного (или статистического) анализа поведения очень больших совокупностей взаимно соударяющихся молекул – *кинетической теории газов*. Максвелл первым понял, что *не* все молекулы имеют одинаковую кинетическую энергию. *Максвеллово распределение* кинетических энергий совокупностей молекул сделало бы его имя бессмертным, даже если бы не существовало уравнений электромагнетизма. Созданная Максвеллом наука иногда называется *статистической механикой*, иногда *статистической термодинамикой*.

Эта теория в течение долгого времени применялась к текучим средам различных видов. К твердым телам она была применена гораздо позже, в 1925 году, в Германии, когда В. Ленц (Lenz) вместе со своим учеником Изингом (Ising) создал теорию *критических явлений*, осветившую ряд явлений в твердых телах, например, ферромагнетизм и переходы порядок – беспорядок. Эта важная область теории, которая до сих пор не имеет подходящего названия, стала крупной областью исследования и была отмечена Нобелевской премией, присужденной в 1982 году Кеннету Вильсону (Wilson). Началась эта теория с решения вопроса о том, будет ли ряд спинов, привязанных к упорядоченному строю атомов, автоматически создавать (параллельную) ориентацию спинов и ферромагнетизм. Изинг создал теорию для одномерной цепочки магнитных моментов и ошибочно предположил, что и при большем числе измерений ферромагнетизм не возникает. В 1936 году Рудольф Пайерлс (Peierls) распространил эту теорию на два и три измерения и доказал, что предположение Изинга было ошибочным.

Часть теоретиков, беспокойно мечущихся между физикой и материаловедением (многие из них работают на кафедрах материаловедения) стали специалистами в области статистической термодинамики твердых тел, особенно теории критических явлений, работая в особых отраслях, таких, как изучение переходов порядок – беспорядок. Подробное обсуждение критических явлений заставило бы нас слишком углубиться в область математической физики. Существуют великолепные исторические обзоры этой области науки (например, [Brush, 1967]). Поразительно, что имя Изинга сохранилось в названии модели Изинга, хотя, по мнению Домба (высказанному при личном общении), «Изинг был ученым низкого ранга, который по капризу судьбы был удостоен оставить свое имя на тысячах работ, некоторые из которых на редкость хороши. Его собственный вклад в эту область был незначителен». Название иногда отмечает не того человека.

С исторической точки зрения интересен спор, касающийся взаимных претензий Максвелла (Maxwell) из Англии, Джосайи Уилларда Гиббса (Gibbs) из Америки и Людвиг Больцмана (Boltzmann) из Австрии на то, чтобы считаться подлинным отцом статистической термодинамики – в отличие от макроскопической химической термодинамики, где приоритет Гиббса неоспорим. Претензия Гиббса зиждется на книге, изданной им в 1902 году [Gibbs, 1902], но эта книга написана гораздо позднее, чем классические работы Больцмана. Из работ Больцмана особенно важны две. Одна посвящена изучению процесса, в ходе которого газ, первоначально неравновесный, достигает распределения Максвелла-Больцмана (как оно сейчас называется). Вторая представляет собой предпринятое им в 1877 году углубленное исследование понятия энтропии, выраженного в отноше-

нии $S = k \log W$, где S – энтропия и W – вероятность микросостояния. Это бессмертное уравнение высечено на надгробии Больцмана. Именно работы Больцмана сделали возможным расцвет статистической термодинамики твердых тел.

В биографии Больцмана [Cercignani, 1998] эти события представлены с исторической точностью. Взаимоотношениям Гиббса и Больцмана в ней отведена целая глава, кульминацией которой является параграф «Почему заслугу создания статистической механики обычно приписывают Гиббсу, а не Больцману?». Черчиньяни объясняет этот факт тем, что многие физики начала века были незнакомы с работами Больцмана. Отчасти причина этого кроется в неясности его немецкого стиля (но ведь и работы Гиббса тоже не очень-то просты для чтения!), отчасти в том, что великие «законодатели мод» в физике того времени Бор и Эйнштейн сами почти не знали работ Больцмана и были склонны их замалчивать. Эти обстоятельства служат примером того, насколько сложным делом может оказаться справедливое распределение заслуг в истории науки.

3.3.3. Магнетизм

В течение целого столетия основной задачей как физиков, так и материаловедов было сначала изучение разнообразных магнитных свойств твердых тел, а затем разработка хитроумных способов их контроля. История магнетизма проливает свет на некоторые аспекты современного материаловедения.

По всей видимости, первым, кто всерьез задумался о происхождении ферромагнетизма, то есть о природе характерных особенностей сильных постоянных магнитов, был выдающийся кембриджский инженер Альфред Юинг [Ewing, 1890], тот самый, который был научным руководителем молодого Вальтера Розенхайна (Rosenhain). Он понял, что, возможно, отдельные магнитные моменты, связанные с каждым атомом в твердом теле, каким-то образом сохраняют одинаковую направленность, и предпринял серию экспериментов с решеткой намагниченных иголок, которые показали, что такое взаимодействие действительно могло иметь место. Должно быть, это была одна из первых механических имитационных моделей физического процесса. Их популярность возрастала до тех пор, пока, в конце концов, их не сменили компьютерные численные модели (глава 12). Также в 1880-х годах Юинг исследовал природу (ферро)магнитного *гистерезиса* и именно он изобрел термин «гистерезис», что в переводе с древнегреческого означает «опоздание».

Основная загадка магнитного железняка и намагниченных игл для компасов была в том, чтобы найти ответ на вопрос, откуда исходит сильный магнетизм (то, что мы сейчас называем «*ферромагнетизм*»), и что лежит в

основе магнитного поведения? Первое исследование поведения (природного) магнитного железняка было написано в 1269 году. А в 1600 году Вильям Гилберт (Gilbert) (1544–1603) опубликовал замечательный классический труд *De magnetibus, magneticisque corporibus, et de magno magnetis telluris* («О магните, магнитных телах и великом магните, земле»). По словам одного биографа, «это удивительно «современная» работа – строго экспериментальная, делающая упор на наблюдениях и отмечающая как недоказанные многие народные верования о магнетизме, такие, например, как приписываемая алмазу способность притягивать железо. Гилберт отметил, что игла компаса подчиняется магнитному наклонению (когда показывает вниз), и, отталкиваясь от экспериментов со сферическим магнитом, объяснил это тем, что земля действует как стержневой магнит. Его книга оказала глубокое влияние на создание нового «механического» взгляда на науку» [Daintith et al., 1994]. С тех пор изучение магнетизма выступало в качестве связующего звена между отдельными дисциплинами.

В начале XX века основное внимание ученые уделяли диамагнитным и парамагнитным материалам (которые составляют большую часть элементов и соединений); я не обсуждаю их здесь за недостатком времени. У истоков современного понимания магнетизма стоял Пьер Вейсс (Weiss) (1865–1940). Он обратился к идеям Юинга и сформулировал понятие «молекулярного поля», благодаря которому отдельные атомные магниты, существование которых он считал неизбежным, взаимодействуют между собой, вследствие чего возрастает и делается «видным» намагничивание каждого атомного магнита [Weiss, 1907]. В историческом обзоре магнитных исследований [Keith and Quédec, 1992] эта идея Вейсса представлена следующим образом: «В совокупности взаимодействия внутри ферромагнитной среды дают тот же результат, что и теоретическое "среднее поле"». Такие теоретические «средние поля» впоследствии стали распространенной идеей в теории твердого тела. Однако понятно, что чистое магнитное взаимодействие между соседствующими атомными мини-магнитами не настолько велико, чтобы с его помощью можно было объяснить возникновение поля.

Следующий важный шаг был сделан в 1928 году Гейзенбергом (Heisenberg), который показал, что причина ферромагнетизма лежит в квантово-механическом обменном взаимодействии между электронами, подчиняющимися принципу запрета Паули; это обменное взаимодействие происходит в кристаллической решетке между соседними атомами. По-прежнему оставалось неясным, откуда берутся магнитные моменты отдельных атомов, если принять во внимание, что основная составляющая этих моментов заключена в *скомпенсированных* спинах совокупностей электронов. Здесь интересно привести слова Юм-Розери, взятые из другой его популярной

книги «Атомная теория для исследователей-металлургов»: «При абсолютном нуле электроны заполняют $N/2$ самых низких энергетических состояний, каждое из которых насчитывает два электрона противоположных спинов. Поскольку каждое электронное состояние не может содержать более одного электрона данного спина, понятно, что любое преобладание электронов данного спина должно увеличивать энергию Ферми, и ферромагнетизм может существовать только в том случае, когда какой-либо другой фактор эту энергию снижает» [Hume-Rothery, 1946]. Далее Юм-Розери выделяет центральную роль обменной энергии Гейзенберга, благодаря которой происходит окончательная стабилизация энергетических зон, содержащих неравное число векторов положительных и отрицательных спинов. В 1946 году было существенным допущением сказать, что *знак* энергии обменного взаимодействия зависит от расстояния между соседними атомами, и что если это расстояние слишком мало, ферромагнетизм (с параллельными атомными моментами) невозможен, и вместо этого моменты соседних атомов располагаются *антипараллельно*, создавая *антиферромагнетизм*. В 1936 году это явление для марганца предсказал замечательный физик Луи Неель (Néel) (1904–2000), выдающийся ученик Пьера Вейсса, несмотря на его пренебрежение квантовой механикой. (Его портрет помещен в главе 7, на рис. 7.8.) Тогда не существовало прямого способа доказать реальность таких антипараллельных рядов атомных моментов, но позже стало возможно установить расположение атомных спинов с помощью дифракции нейтронов, и таким образом были открыты многие антиферромагнетики. Впоследствии Неель стал одним из наиболее известных специалистов в области магнетизма; он возделал свое собственное поле, и со временем оно дало богатый урожай (см. главу «Магнетизм в воззрении Нееля» в книге [Keith and Quédec, 1992, p. 394]). Одним из доказательств важной роли межатомного расстояния в определении того, параллельно или антипараллельно расположены атомные моменты, было случайное открытие в 1889 году сплава Гейслера, Cu_2MnAl , который ферромагнитен, хотя, казалось бы, ни один из составляющих его элементов не является магнитным (антиферромагнетизм марганца тогда не был известен). Этот сплав вызывал глубокое любопытство задолго до того, как были установлены его свойства. Так, американский физик Роберт Вуд писал о нем в 1904 году лорду Рэлею: «Несколько дней назад я приобрел в Берлине немного этого вещества и сформировал образец. Пробую чувствительность магнитом. Я предполагаю, что алюминий и медь каким-то образом настолько ослабляют молекулы марганца, что они могут вращаться» [Reingold and Reingold, 1981]; он был недалек от истины! В 1934 году было обнаружено, что в этой фазе происходит переход порядок – беспорядок, и что ее упорядоченная форма является ферромагнитной, а неупорядоченная

полностью немагнитна (на самом деле, как позже выяснилось, антиферромагнитна). В упорядоченной форме расстояние между ближайшими атомами марганца в кристаллической структуре больше, чем среднее расстояние в разупорядоченной форме, и благодаря этому наблюдается ферромагнетизм. Эта захватывающая история изложена Каном [Cahn, 1998].

Переход от ферромагнитного взаимодействия к антиферромагнитному между соседними атомами отображается «кривой Нееля – Слейтера», которая является графиком величины и знака взаимодействия в зависимости от величины межатомного расстояния. Эта кривая была подвергнута критике по мере того, как стали поступать некоторые противоречащие ей экспериментальные данные (например, [Schrobiner-Paramantellos et al., 1998]). В физике, равно как и в материаловедении, простые идеи имеют тенденцию заменяться постепенно усложняющимися.

Природа обменной энергии, и того, как именно стабилизируются несбалансированные спиновые системы, после работ Юм-Розери изучалась более глубоко; Коттрелл в своей книге [Cottrell, 1988, p. 101] предлагает очень ясный нематематический взгляд на современное состояние этого вопроса.

Читатель, интересующийся магнитной теорией, может почерпнуть некоторые исторические сведения из обзора, выполненного американским физиком Андерсоном [Anderson, 1979].

До сих пор я рассматривал только обоснование существования ферромагнетизма посредством фундаментальной квантовой физики. Его дополняет применение статистической механики для объяснения постепенного разрушения упорядоченности атомных моментов по мере повышения температуры. Оно, в свою очередь, привело Брэгга и Вильямса к уже знакомой нам теории среднего поля для описания постепенного нарушения атомного порядка в сверхрешетках по мере их нагревания. В настоящее время активно изучается взаимосвязь между изменениями в атомном порядке и изменениями в магнитном порядке; несколько постоянных магнитных материалов имеют сверхрешетки.

Достаточно самостоятельно развивается обширная сфера как теоретических, так и экспериментальных исследований, которую можно обозначить словосочетанием *технический магнетизм*. Справедливости ради следует отметить, что ни одна другая крупная ветвь материаловедения не являет такого глубокого разрыва между фундаментальной и технической сторонами, как технический магнетизм. Хотя точнее было бы сказать, что его квантово-механический и статистическо-механический аспекты сделались настолько абстрактными, что до них нет дела даже материаловедам, специализирующимся на сложных материалах, и наоборот, большинство фундаментальных физиков (Неель является исключением) вовсе не интересуется техническими проблемами; они разделяют мнение Паули.

Когда Вейсс придумал свою модель ферромагнетизма, он сразу оказался перед необходимостью объяснить, почему кусок железа, помещенный в постепенно возрастающее магнитное поле, постепенно делается более намагниченным. Он понял, что это можно объяснить только с помощью двух связанных гипотез: во-первых, что атомные моменты располагаются вдоль особых кристаллических направлений (связь между решеткой и магнетизмом); и во-вторых, что кристалл должен быть разделен на *домены*, каждый из которых намагничивается вдоль своего кристаллографического вектора, например, (100), (010) или (001), как в положительном, так и отрицательном направления намагничивания. В отсутствие сообщающего энергию поля эти домены макроскопически компенсируют друг друга, и кристалл не имеет результирующего магнитного момента. Стадии Юингова цикла гистерезиса включают миграцию доменных границ, так что некоторые домены (намагничиваемые примерно параллельно по отношению к внешнему полю) растут, а остальные исчезают. Другой механизм, механизм вращения группы атомных моментов, требует гораздо большей энергии и сложнее в достижении.

Доменная теория была началом того, что я называю техническим магнетизмом; к тому времени, когда домены были обнаружены на самом деле, она несколько усовершенствовалась. Затем был долгий период, в течение которого выяснилось, что зависимость между двухфазными структурами в сплавах и «коэрцитивная сила», необходимая для разрушения макроскопического намагничивания в материале, привязаны сложным образом к торможению доменных границ диспергированными фазами или, точнее, местными полями напряжений, создаваемыми такими фазами. Это наблюдение было тесно связано с усовершенствованием постоянных магнитов, также известных как «твердые» магниты. Термины «твердый» и «мягкий» в этом контексте отмечают тесную параллель между движением дислокаций и движением доменных границ сквозь локальные поля напряжений в кристаллах.

Тесное взаимодействие между исследователями микроструктур и фазовых диаграмм, с одной стороны, и теми, чья задача состоит в том, чтобы улучшать магнитомягкие и магнитотвердые материалы – с другой, может быть проиллюстрировано множеством историй. Например, несколько лет назад как потенциальный материал для создания улучшенных постоянных магнитов, которые одновременно были бы ковкими, исследовались сплавы Fe-Cr-Co. Термодинамический расчет фазовых диаграмм открыл область смешиваемости в тройной фазовой диаграмме и «Омма (Nomma) с коллегами экспериментальным путем подтвердили существование максимума в области смешиваемости и нашли, что термомагнитная обработка в этой области эффективна для упорядочения и удлинения ферромагнитных до-

менов в направлении, параллельном направлению приложенного магнитного поля, что в результате дает замечательное улучшение магнитных свойств сплавов» [Анон., 1982]. Речь идет о еще двух темах исследований в области технического магнетизма: о роли формы и размеров магнитных доменов в магнитных свойствах и об искусстве термообработки сплавов в магнитном поле.

Отдельной областью изучения является улучшение магнитной проницаемости в «магнитомягких» сплавах, используемых в трансформаторах и двигателях, посредством выравнивания ориентации отдельных кристаллических зерен или, иначе, создания предпочтительной ориентации. Оно стало важным направлением в разработке пластин трансформаторов из сплавов Fe-Si, введенных более столетия назад и до сих пор широко используемых.

Еще одним достижением технического магнетизма стало состоявшееся примерно в 1970 году открытие того, что металлическое стекло, несмотря на отсутствие в нем кристаллической решетки, может быть ферромагнетиком. Уже сам факт отсутствия решетки делает металлическое стекло очень «мягким» магнитным материалом, легко намагничиваемым и поэтому очень подходящим для пластин трансформаторов. Недавно оно стало очень востребованным. Также примечательно открытие и интенсивное исследование в течение прошлого десятилетия соединений, включающих редкоземельные металлы, особенно самарий и неодим, с целью изготовления исключительно мощных постоянных магнитов [Kirchmayr, 1996]. Еще раньше, во время последней войны в лабораториях компании Philips в Нидерландах были открыты магнитные «ферриты» (сложные оксиды, содержащие железо). Это событие было связано в первую очередь с именем голландского физика Снука (Snoek) и оказало заметное влияние на промышленность. Не последнюю роль оно сыграло в совершенствовании аудио- и видеопроекторов, для производства которых используется порошок этих материалов. Такие материалы *ферритмагнитны*, т.е. представляют собой нечто среднее между ферромагнитными и антиферромагнитными материалами. В них результирующие магнитные моменты двух видов атомов, намагниченных в противоположных направлениях, неравны и создают макроскопическое намагничивание. Ферриты были первыми изолирующими магнитными материалами, нашедшими широкое применение в промышленности (см. параграф 7.3).

В магнитных исследованиях большую роль играли промышленные лаборатории, такие как гигантские лаборатории компаний Philips (Нидерланды), General Electric (США) и Siemens (Германия). Этот вопрос освещен в статье [Keith and Quédec, 1992]. Например, в 1950-х годах в компании General Electric были разработаны постоянные магниты, использующие

свойства малых вытянутых магнитных доменов. Самой первой, по всей видимости, исследованиями в области магнетизма занялась в конце XIX века лаборатория французской компании Imphy. В 1896 году Шарль-Эдуар Гийом (Guillaume), швейцарский металлург, работавший в Париже, открыл железоникелевый сплав, имевший вблизи комнатной температуры нулевой коэффициент теплового расширения, и (при поддержке компании Imphy) выявил в этом сплаве вблизи комнатной температуры потерю ферромагнетизма, что предполагает «магнитострикционное» сокращение, которое компенсирует обычное тепловое расширение. В результате была создана программа развития в области, ставшей известной как «металлургия прецизионных сплавов», и разработаны продукты «инвар» (Invar) и «элинвар» (Elinvar), которые по-прежнему производятся в большом масштабе и являются, например, важными составляющими цветных телевизионных трубок. В 1920 году Гийом получил Нобелевскую премию по физике, и это была единственная премия по физике, присужденная за достижение в области металлургии. Подробно эти события изложены в издании, посвященном столетию этого открытия [Béranger et al., 1996].

Позже промышленные магнитные исследования пережили резкий взлет благодаря использованию магнитной записи в запоминающих устройствах ЭВМ. Пока они не получили распространения, совершенствовалась аудио-запись на магнитную ленту: сначала в 1900 году возникла запись на железные провода, а во время Первой мировой войны в Германии появилась запись на гибкую ленту с покрытием из оксида железа. О запоминающих устройствах ЭВМ, старых и новых, мы поговорим в параграфе 7.4. Были и неудачные идеи. Например, так называемая «пузырьковая память» (один ее бит связан со столкновением изолированного домена с его позиции на соседнюю) [Wernick and Chin, 1992] оказалась слишком дорогой. Однако безусловным успехом стало изобретение магниторезистивной многослойной тонкой пленки. Она была разработана в 1960-х годах в Гренобльской лаборатории Нееля: тонкие пленки из сочетания ферромагнетика и антиферромагнетика обладали новым видом магнитной анизотропии обменной связи (как у Гейзенберга), благодаря ей при приложении магнитного поля перпендикулярно пленке происходило необычно большое изменение электрического сопротивления (явление, известное как эффект Томсона). Это изменение в удельном сопротивлении могло быть использовано для обозначения подлежащего записи электронного сигнала. Этот вопрос был забыт на несколько лет и в 1978 году возник опять. Сейчас многослойные пленки, такие, как Co-Pt, широко используются как магниторезистивная память. Рассмотрению этого вопроса посвящен специальный обзор [Simonds, 1995]. (См. также параграф 7.4.) Можно сказать, что исследова-

ния этого рода еще раз продемонстрировали возможность наведения мостов между квантовыми теоретиками и учеными-практиками.

Исследования в области технического магнетизма способствовали развитию не только информационных технологий. Как постоянные магниты, так и электромагниты широко используются в промышленности; например, в качестве составляющих современных двигателей. Также магниты обоих видов устанавливают в радарх, в которых вращающийся блок поднят от соприкосновения на магнитной подушке, благодаря чему достигается вращение, свободное от трения. Ультрацентрифуги, сыгравшие такую важную роль в определении молекулярной массы полимеров (см. главу 8, параграф 8.7), также опираются на такие магнитные подушки.

Магнетизм иногда используется очень неожиданным образом. Самое последнее нововведение – использование «магнитореологической полировки». Американская компания QED Технология в Рочестере, Нью-Йорк, разработала полирующее средство, суспензию карбонильного железа, оксида церия (жесткого абразива) и других материалов. Магнитное поле преобразует эту суспензию из движущейся жидкости в недеформируемое твердое тело. Покрытие из суспензии принимает форму шероховатого объекта, предназначенного для полировки, а затем «твердеет» для ускорения полировки без использования формы. Это применяется, например, при полировке асферических линз.

Магнитным исследованиям посвящено большое количество литературы, как журналов, так и книг, кроме того, существует ряд изданий по истории этого вопроса. Классической считается книга, упрощенно именуемая «Ферромагнетизм» [Vozorth, 1951], написанная Ричардом Бозортом (1896–1981). Книга Бейтса освещает главным образом фундаментальные аспекты [Bates, 1961]. Замечательный обзор связи между металлургией и магнетизмом представлен специалистом по постоянным магнитам Куртом Озелитцем [Noselitz, 1952] в одном из семинарских томов, прежде публиковавшихся Американским обществом материаловедения [ASM, 1959]. В этом томе авторы углубляются до таких «таинственных» вопросов, как теория эффектов, вызванных отжигом сплавов в магнитном поле. Разумный баланс между фундаментальной физикой и техническими соображениями поддерживает известная книга, которая тоже называется «Ферромагнетизм» [Becker and Döring, 1939]. Постепенное развитие идей технологических (преимущественно промышленных) исследований ферромагнитных материалов рассмотрено в двух обзорных работах Якобса [Jacobs, 1969, 1979], вторая из которых имеет подзаголовок «Обзор достижений за четверть века». Саксмитом выполнен обзор исследований в области технического магнетизма, основное внимание в котором уделяется работе британских ученых [Sucksmith, 1949].

ДОСТОИНСТВА ДОПОЛНИТЕЛЬНОСТИ

4.1. РОЛЬ ПАРЕПИСТЕМ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Во всех областях исследования есть свои основные темы. Например, в машиностроении (mechanical engineering) это теплоперенос, в технической химии – теория дистилляции, в физике – статистическая механика. Основная тема металловедения (physical metallurgy) – фазовые превращения. Подобно тому, как патриархи породили десятки потомков, основные темы дали начало множеству неосновных, и жизнеспособность каждой науки прямо зависит от активности исследований по этим вспомогательным темам. Это настолько очевидно, что об этом не стоит говорить, однако еще двести лет назад едва ли кто-нибудь осознавал справедливость этих слов. То, что тогда воспринималось как нелепость, сейчас кажется банальным.

Какое слово следует использовать для обозначения таких вспомогательных тем? Можно выбрать одно из сухих определений, например, «подотрасль», «субдисциплина», «специальность», «вспомогательная тема», но все они в недостаточной мере подчеркивают важность этого понятия для анализа прогресса материаловедения. Поэтому я предпочел бы ввести неологизм, предложенный моим коллегой из Кембриджа: *парепистема*. Этот термин произведен от древнегреческого «эпистеме» (область знания, наука, отсюда «эпистемология»), с добавлением префикса «пара-», который, помимо всего прочего, обозначает «дополнительный». Термин *парепистема* может быть без натяжек перенесен в другие западные языки, подобно многим словам, взятым из древнегреческого и латыни, таким, как «энтропия», «энергия», «ион», и удовлетворяет еще одному требованию к новому научному термину, от него можно образовать прилагательное (например, «энергетический», «ионный» и т.д.) «парепистемный».

Замечательным примером важности сужения объекта исследования, которое и подразумевает понятие парепистема, является случай исследования Эйльхардом Митчерлихом (Mitcherlich) в 1818 году кристаллических форм фосфата калия и арсената калия (глава 3, параграф 3.1.1). Эта работа неожиданно привела его к открытию изоморфизма в кристаллических образцах, что, в свою очередь, дало весомые доказательства в пользу обсуждавшейся тогда атомной гипотезы. Часто открытие общего характера происходит вследствие очень узконаправленного наблюдения.

Над одинаковыми парепистемами работают небольшие группы ученых, члены которых живут в разных городах мира и знакомы друг с другом

лично; в изучении других задействованы большие общности исследователей, разделенные на бесчисленные подгруппы. Однако все парепистемы объединяет то, что ни одна из них не подходит под определение научной дисциплины, данное мною во 2-й главе этой книги: хотя каждая из них и входит составной частью в курс подготовки к получению степени в университетах, ни одна из материаловедческих парепистем, которые я приведу в качестве примеров ниже, не является предметом такой подготовки сама по себе – даже кристаллография²⁹, какой бы крупной областью исследования она ни была.

Сущность концепта парепистемы, я полагаю, в том, что парепистемное исследование направлено на решение практической проблемы *неявно*. Во всех науках ведутся споры о целесообразности проведения таких исследований. Так, в обзоре исследовательской программы по геному малого червя *C. elegans* (первый полностью расшифрованный геном животного), представленном недавно после напряженной восьмилетней работы [Pennisi, 1998], приведены некоторые мнения об этом эпохальном проекте. Не все считают полезной трату миллионов долларов на «что-то, что не решает полностью биологических проблем», согласно мнению одного из участников дискуссии. Согласно другой точке зрения, «нам неожиданно открылся не просто наш собственный ген, но окружающий мир. Мы видим лес, а не отдельное дерево». «Видение» леса, а не дерева – такова ценность парепистемного исследования в любой области.

Для демонстрации важности парепистем, или, иначе говоря, достоинств дополнительности, проанализируем здесь всего несколько примеров из многих сотен, которые можно было бы выбрать из обширной области материаловедения.

4.2. НЕКОТОРЫЕ ПЕРЕПИСТЕМЫ

4.2.1. Монокристаллы металлов

Как уже было сказано в параграфе 3.1.3, в 1900 году Вальтер Розенхайн (Rosenhain) опубликовал снимки, ставшие убедительным доказательством того, что металлы состоят из отдельных кристаллических зерен, и что пластическая деформация металла происходит путем скольжения вдоль определенных плоскостей в каждом зерне. Прошло еще два десятилетия, прежде чем ученые всерьез задумались о преобразовании кусочка металла в *монокристалл*, так чтобы можно было изучить кристаллографию процесса

²⁹ В России кристаллография обладает всеми признаками научной дисциплины. – *Прим. ред.*

скольжения как самостоятельное явление. В этом не было смысла, пока не появилась возможность определять кристаллографическую ориентацию кристалла с помощью дифракции рентгеновских лучей. Дифракция была открыта лишь в 1912 году, и новый метод стал медленно распространяться в мире науки. Поэтому неудивительно, что идея выращивания металлических монокристаллов сформировалась только в конце Первой мировой войны.

Развитие этой парепистемы со всеми остановками и рывками, обусловленными яростным соперничеством между учеными и разочарованием некоторых из них, рассмотрел историк науки Стивен Кейт [Keith, 1998]. Более кратко эволюция умения выращивать монокристаллы изложена в первой главе книги, написанной непосредственной участницей этих событий [Elam, 1935]. Существуют два метода выращивания кристаллов: «деформация – отжиг» и выращивание кристалла из расплава.

Первый метод («деформация – отжиг») возник раньше, вследствие случайного обнаружения в конце XIX века в некоторых стальных образцах необычно больших зерен. Выяснилось, что большие зерна ухудшают свойства этих образцов, и великий американский металлург Альберт Совье (Sauveur) провел исследование, направленное на поиск путей *предотвращения* их формирования, особенно в железе и стали. В 1912 году Совье опубликовал вывод, что большие зерна формируются в том случае, когда первоначально свободное от деформации железо получает *небольшую* (критическую) деформацию и в дальнейшем отжигается: деформированный металл рекристаллизуется, формируя несколько больших новых зерен. Если деформация меньше, чем критическая величина, не происходит вообще никакой рекристаллизации, если больше, тогда образуется много маленьких зерен. Это можно увидеть на рис. 4.1, взятом из классического «металлографического атласа» [Hanemann and Schrader, 1927]. Также это следует из следующего опыта Анри Ле Шателье, проведенного в 1911 году во Франции: шарик из упрочненной стали был вдавлен в поверхность кусочка мягкой стали, который затем был отожжен. При таком вдавливании при малой местной деформации получаются большие зерна, а также становится очевидным существование критической деформации. Метод «деформация – отжиг», использующий деформацию растяжения, в свое время позволил получить большие кристаллы железа [Edwards and Pfeil, 1924], никакой другой метод тут не подошел бы, поскольку во время охлаждения железа с температуры плавления происходят аллотропные превращения. Однако первыми были получены большие кристаллы алюминия.

История исследований, которые привели к получению больших кристаллов алюминия, несколько запутана, поэтому Кейт ее изложил довольно подробно. Предположительно первой публикацией по этой теме стала

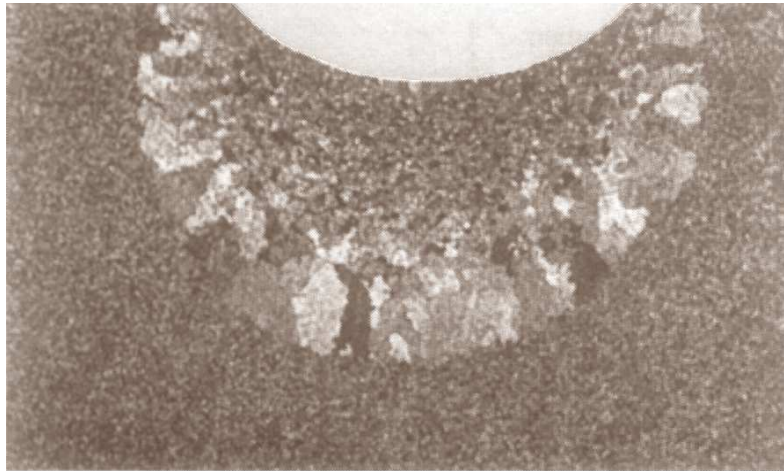


Рис. 4.1. Низкоуглеродная мягкая сталь, отожженная, подвергнута вдавливанию шарика упрочненной стали (12 мм в диаметре) по методу Бринелля, а затем в течение 30 минут отпущенная при температуре 750°C и рассеченная. Наибольшую величину зерна имеют в области, где достигнута критическая деформация рекристаллизации (по Hanemann and Schrader, 1927, изображение предоставлено М. Хиллертом)

работа американца Роберта Андерсона, в которой он описал роль деформации, предшествующей отжигу [Anderson, 1918]. Мой покойный тесть Дэниел Хэнсон (Hanson) (1892–1953), во время Первой мировой войны работавший с Розенхайном в Национальной физической лаборатории близ Лондона, рассказывал мне, что он уже тогда получил первые кристаллы алюминия, но обстоятельства воспрепятствовали немедленной публикации результатов. Я унаследовал два из его кристаллов (размером более 100 см³) и передал их Музею науки в Лондоне. Сотрудница этого музея Джейн Боуэн [Bowen, 1981] провела архивное исследование и подтвердила, что Хэнсон действительно получил первые кристаллы незадолго до окончания первой мировой войны. Другим ранним «игроком» был Ричард Селигман (Seligman), работавший тогда на кафедре металлургии Г.С.Г. Карпентера (Carpenter) в Имперском колледже. Селигман по какой-то причине потерял интерес к этой проблеме, но прежде заявил в печати, что работает над получением монокристаллов алюминия, консультируясь с Розенхайном. (Очевидно, ему нравился этот металл, т.к. позже он основал знаменитое предприятие APV (Aluminium Plant and Vessel Company).) По-видимому, когда Карпентер услышал о неопубликованном успехе Хэнсона, он возобновил программу исследований Селигмана и совместно с Констанс Илам опубликовал в 1921 году первую работу, посвященную изготовлению

больших монокристаллов металлов посредством метода «деформация – отжиг» и исследованию их упругих свойств [Carpenter and Elam, 1921]. Вскоре кристаллы алюминия, полученные этим способом, стали использоваться для изучения изменений в структуре, происходящих при испытаниях на усталость [Gough et al., 1928], а еще чуть позже Хэнсон использовал сходные кристаллы для изучения механизмов ползучести.

Другим методом выращивания больших кристаллов металлов является контролируемая кристаллизация из расплава. В 1913–1914 годах два физика Б.Б. Бейкер (Baker) и Е.Н. да К. Андраде (Andrade) опубликовали результаты исследований пластической деформации в выращенных из расплава кристаллах натрия, калия и ртути. Однако ключевая работа по этой теме была написана поляком Яном Чохральским [Czochralski, 1917]. Он погружал холодную стеклянную трубку в резервуар с расплавленным Pb, Sn или Zn и медленно и постепенно вынимал монокристалл, который, если кинетика процесса была рассчитана правильно, формировался в точке погружения, образуя длинный цилиндр. Имя Чохральского увековечено в основанном на его изобретении сложном процессе выращивания больших кристаллов кремния для промышленного изготовления интегральных схем.

Вероятно, первым метод Чохральского в целях научного исследования использовал Майкл Полани (Polanyi) (1891–1976), который в 1922–1923 годах совместно с металлургом Эрихом Шмидом (Schmid) (1896–1983) и специалистом по полимерам Германом Марком (Mark) (1895–1992) изучал пластическую деформацию в кристаллах металлов в Институте химии волокон в Берлин-Далеме. В те дни талантливые ученые часто пользовались поразительной свободой следовать своей интуиции, как им было угодно, вне зависимости от их формальных специализаций или штатных обязанностей по месту работы. В своих воспоминаниях Полани [Polanyi, 1962] рассказал, как Марк приспособил метод Чохральского для работы с оловом, покрыв поверхность расплава листом слюды, в котором было сделано небольшое отверстие. В 1921 году сам Полани использовал кристаллы природной каменной соли и кристаллы чистого вольфрама, выделенные из нитей накаливания электрической лампы, для того, чтобы показать, что кристаллы металлов, подвергнутые пластической деформации, деформационно упрочняются. Когда великий старейшина немецкой металлургии Густав Тамман проявил скептицизм в отношении этой работы (он скептически относился ко всему, созданному за пределами Геттингена), его реакция, конечно, подхлестнула молодого Полани, и он исследовал дополнительно цинк и олово [Mark et al., 1922]. Деформационное упрочнение было подтверждено и точно измерено, и благодаря этим измерениям Шмид вывел правило расчета критического напряжения сдвига для пластической деформации. По собственным словам Полани: «Мы были счаст-

ливы решением проблемы, «созревшей для решения», стоившей наших усилий и достаточно крупной для привлечения наших знаний из различных областей науки». Как раз перед тем как вышла эта статья, Карпентер и Робертсон опубликовали свое исследование по алюминию; действительно, время для этого пришло. К концу 1923 года Полани перешел к другим вопросам (он претерпел много интеллектуальных метаморфоз, в конце концов став профессором философии университета Манчестера), но Эрих Шмид не терял активного интереса к пластической деформации кристаллов металлов, и в 1935 году совместно с Вальтером Боасом опубликовал книгу *Kristallplastizität*, объединившую результаты изучения пластической деформации, полученные с 1921 года и всецело обусловленные доступностью монокристаллов металлов. О «зрелости» этой проблемы свидетельствовало еще и то, что книга *Kristallplastizität* вышла одновременно с книгой д-ра Илам по той же теме. На рис. 4.2 изображена медаль, отлитая в 1974 году в честь 50-й годовщины открытия Шмида. Согласно вышедшей в 1922 году статье Марка, Полани и Шмида о правиле определения критического напряжения сдвига, кристалл начинает пластически деформироваться, когда напряжение сдвига в наиболее благоприятной для потенциального скольжения плоскости достигает критической величины.

Рис. 4.2. Медаль, выпущенная в Австрии к 50-й годовщине открытия правила определения критического напряжения сдвига Эрихом Шмидом. На ней изображен стереографический треугольник с «изобарами», изображающими ориентации кристаллов с одинаковым уровнем сдвиговых напряжений (изображение предоставлено Г.П. Штюве)



В связи с проблемой выращивания металлических кристаллов из расплава, кроме имени Чохральского, всегда упоминается еще одно имя – имя Перси Бриджмена (Bridgman) (1882–1961), американского физика, который получил Нобелевскую премию за свои исследования в области высоких давлений (см. 4.2.3). Для многих экспериментов по изучению физических свойств металлов (как при обычном, так и при высоком давле-

нии), например, зависимости термоэлектрических свойств от кристаллографической ориентации, ему нужны были монокристаллы, и в 1925 году он опубликовал статью, в которой изложил свой метод их получения [Bridgman, 1925]. Этот метод заключался в том, что расплав металла помещали в стеклянную или кварцевую трубку, давление в которой медленно уменьшалось. На конце трубки зарождались кристаллы, и благодаря сжатию только один из них проделывал весь путь по трубке в главную камеру. В следующей работе Бриджмен описал, каким образом, аккуратно закрепляя стеклянный сосуд при помощи ремней, можно получать кристаллы с различной кристаллографической ориентацией [Bridgman, 1928]. В статье 1925 года он отметил, что выращивание монокристалла из расплава «сметает» растворенные примеси в остаточный расплав, так что большая часть кристалла чище, чем первоначальный расплав. Таким образом, он предвосхитил более чем на двадцать лет открытие зонной перекристаллизации.

Монокристаллы металлов использовались не только для изучения пластической деформации. Одним из наиболее эффектных эпизодов в исследовании монокристаллов был знаменитый случай, когда Ф.В. Юнг, изучавший в Окриджской национальной лаборатории (Oak Ridge National Laboratory) (США) анизотропию скоростей окисления различных кристаллографических плоскостей, использовал для этой цели сферические медные кристаллы [Young et al., 1956]. Они были изготовлены из цилиндрических монокристаллов меди, аккуратно отполированы механическим способом и затем идеально «отглажены» анодной электролитической полировкой для устранения поверхностных шероховатостей, вызванных механической полировкой. На рис. 4.3 изображена картина оптической интерференции в таком кристалле после окисления на воздухе, ясно указывающая на его кубическую симметрию. Такие эксперименты использовались для изучения кинетики окисления различных граней кристалла и сравнения с предсказаниями распространенной тогда теории кинетики окисления. Юнг, обычно, после предварительного травления исследовал в кристаллах меди дислокации (1951–1968), но изучение окисления показало, что такие кристаллы могут быть очень полезны и для других фундаментальных металлургических исследований.

Подробный критический обзор методик и проблем выращивания кристаллов легкоплавких металлов из расплава был опубликован Госсом [Goss, 1963], а тугоплавких металлов (что представляет куда большие трудности) – Шадлером [Schadler, 1963].

Стоит остановиться на анализе мотиваций получения монокристаллов металлов и того, как оно, в свою очередь, повлияло на развитие металлургии. Первоначально металлурги изучали рекристаллизацию с целью предотвратить случайное возникновение крупных зерен в элементах

конструкций, которое могло уменьшить срок их службы. По словам Кейта, «Кристаллы железа были получены сначала Эдвардсом (Edwards), а затем Пфейлом (Pfeil) в результате исследований, направленных на предотвращение рекристаллизации в металлах во время промышленных процессов, что было важно с коммерческой точки зрения» [Keith, 1998]. Затем некоторые дальновидные металлурги, такие, как Хэнсон [Hanson, 1924] и Хонда [Honda, 1924], узрели скрытые возможности фундаментальных исследований рекристаллизации. Так, Хэнсон отметил: «Оно (создание металлических кристаллов) открыло такую возможность изучения свойств металлов, и, в частности, железа и стали, которой не было ранее» [Hanson, 1924]. В течение десяти последующих лет такие исследования энергично проводились по всему миру. Бриджмен, который как физик опередил свое время, увидел сходные возможности с точки зрения физики. Таким образом, развитие этой парепистемы сначала происходило большей частью случайно, с ориентацией на практические цели, а затем привело ко многим фундаментальным открытиям.

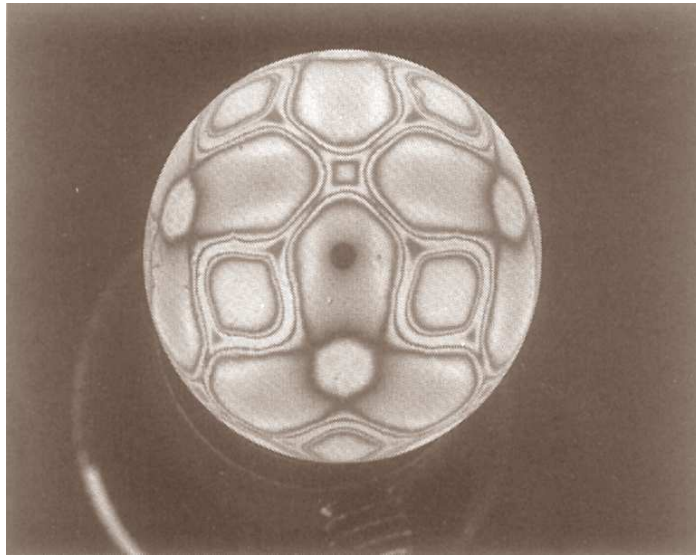


Рис. 4.3. Полированный сферический монокристалл меди, подвергнутый окислению, чтобы продемонстрировать анизотропию скоростей окисления (по Young et al, 1956)

Изучение роста неметаллических кристаллов развивалось отчасти как чисто академическое направление, которое привело к возникновению ряда важных идей, например, к предсказанию Чарльзом Франком роста кристаллов по спирали линий дислокаций (глава 3, параграф 3.2.3.3). С другой

стороны, оно развивалось и как практическое направление, поскольку, например, кварцевые и рубиновые кристаллы были необходимы для производства стандартов частоты, кварцевых часов, лазеров и следящих систем. Выращивались и некоторые необычные монокристаллы, включая кристаллы твердого гелия, растущие со скоростью 0,1 мкм в секунду примерно при 1 К [Schuster et al. 1996]. Рост кристаллов стал очень широкой областью исследования, по этой парепистеме было опубликовано бесчисленное количество книг и существует несколько журналов (например, *Journal of Crystal Growth*), но только выращивание монокристаллов металлов возникло благодаря желанию избежать возникновения крупных зерен.

В течение многих лет металлические монокристаллы использовались только как средство для фундаментальных исследований. Лишь в начале 1970-х годов из них в надежде на повышение характеристик ползучести стали изготавливать лопасти газовых турбин, и эта идея оказалась удачной [Duhl, 1989].

4.2.2. Диффузия

Образцом материаловедческой парепистемы является тема проникновения атомов одного типа через кристаллическую или аморфную структуру, состоящую из атомов другого типа. Эта тема возникла немногим более столетия назад и стала центральной по отношению ко многим аспектам физики твердого тела. По ней вышло огромное количество литературы, и проводятся специализированные конференции, на которые приезжают сотни участников.

Современный специалист по истории диффузии Барр [Barr, 1997] обнаружил работу по диффузии твердого тела, выполненную еще в XVII веке натурфилософом Робертом Бойлем [Boyle, 1684]. Бойль был одним из тех людей, которых в Англии эпохи Реставрации называли «любопытными». Он описал несколько экспериментов с медью и несколькими другими элементами, и пришел к выводу, что «существует способ, с помощью которого без использования солей серы или мышьяка можно поместить твердую и тяжелую пропитку в поры меди и придать ей желательный цвет. Я не уточню способа, поскольку им можно злоупотребить» [Boyle, 1684]. Барр заключил, что Бойль растворил в меди цинк и на пятьдесят лет предвосхитил открытие сплава Cu-Zn, сделанное в 1732 году Кристофером Пинчбеком (Pinchbeck). Такой сплав позже был назван томпак³⁰ и использовался как дешевая имитация золота. Бойль по понятным причинам беспокоился, что его эксперимент, если его подробно описать, может привести к росту числа случаев подделки золотых монет. Выполнив поперечное

³⁰ В оригинале – «pinchbeck». – *Прим. перев.*

сечение образца и изучив его, Бойль доказал, что цинк действительно глупо проникает в медь (без расплавления меди). Находки Бойля были совершенно забыты более чем на триста лет, время для них еще не пришло. Тем не менее, есть доля иронии в том, что эта первая попытка изучить диффузию в твердом теле подверглась замалчиванию отчасти именно из-за того, что была слишком успешной.

Следующим этапом стало исследование англичанина Томаса Грэма, который уже известен нам по параграфу 2.1.4 как основоположник коллоидной науки и в параграфе 3.1.1 назван «ведущим атомистом своего века». В 1830-х годах [Graham, 1833] он изучал диффузию различных газов в воздухе сквозь пористую пробку, которая замедляла движение молекул газа, и установил, что скорость движения газа связана с его молекулярным весом. Это была первая попытка количественного изучения диффузии, хоть и не в твердых телах. Исследования Грэма впервые показали, что стандартную тогда статическую решетчатую модель газа (согласно которой, молекулы газа организованы в очень разреженную из-за взаимного отталкивания решетку (см. [Mendoza, 1990])), следует заменить на динамическую модель, в которой все молекулы находятся в непрерывном движении. Позже Грэм изучал диффузию в жидкостях.

Далее, немец Адольф Фик (1829–1901) под воздействием исследований Грэма предпринял попытку превратить диффузию в полностью количественный концепт и сформулировал правило, названное его именем, описывающее связь интенсивности диффузии с величиной градиента концентрации [Fick, 1855]. Он подтвердил свое правило исследованиями диффузии в жидкостях. В статье, посвященной этой известной теории, Тиррелл высказал мнение, что великая заслуга Фика заключается в заданном им побудительном мотиве, который на протяжении более ста лет направлял уточняющую экспериментальную работу в этой области. Также он отметил, что «по достоинству оценить заслуги Фика позволяет даже беглый взгляд на пространственные и почти нечитаемые описания Грэма» [Tutrell, 1964].

Первое точное исследование диффузии в *твердых телах* было выполнено Вильямом Робертс-Аустеном (Roberts-Austen) (1843–1902), который провел свою трудовую жизнь в Лондоне (рис. 4.4). Иногда говорят, что главным вкладом Грэма в науку было трудоустройство Робертс-Аустена в качестве своего ассистента на Лондонский монетный двор (London Mint) (фабрику по чеканке монеты), где тот стал квалифицированным оценщиком, занимающимся количественным анализом концентрации металлов. Робертс-Аустен, чрезвычайно трудолюбивый работник, не только обесмертил свое имя, исследуя диффузию, но также сыграл великую роль во введении бинарных фазовых диаграмм металлов. Так, в 1897 году он представил первую диаграмму «температура – концентрация» для системы

железо – углерод, которую голландец Рузевум (Roozeboom) (параграф 3.1.2) вскоре после этого превратил в собственно фазовую диаграмму. В честь Робертс-Аустена была названа гранцентрированная кубическая форма железа, *аустенит*. Недавно была опубликована статья [Kaysner and Patterson, 1998], посвященная этому аспекту его выдающейся карьеры, в которую также вошло описание основных событий его жизни. О его работе над диффузией писал Барр [Barr, 1997], а более популярно Койва [Koiwa, 1998], который позже кратко изложил и основные этапы карьеры Фика.



Рис. 4.4. В. Робертс-Аустен
(портрет предоставлен М. МакЛином,
Имперский колледж, Лондон)

В своей классической работе, посвященной диффузии в твердых телах, Робертс-Аустен отмечает, что «его длительное знакомство с исследованиями Грэма практически вынудило его попытаться включить в свою работу диффузию жидкостей в металлы» [Roberts-Austen, 1896a]. Далее он

говорит, что первоначально он отказывался от этой работы, так как у него не было аппаратуры для точного измерения высоких температур. Эта проблема была примерно в то же время решена Гейкоком (Heuscock) и Невилем (Neville) (параграф 3.1.2), приспособившими для этой цели новый тогда платиновый термометр сопротивления. Робертс-Аустен, однако, использовал платино-платино-родиевую термопару Ле Шателье, соединенную с его собственным устройством для записи температуры как функции от времени. Его исследования диффузии твердых тел стали возможны по трем причинам: их идея была подсказана его учителем Грэмом; теоретический базис для анализа его находок был создан Фиком; и необходимая точность в измерении температуры пришла с усовершенствованием инструментов. Все эти три компонента – идея, теория и инструменты – являются необходимым условием для любого крупного успеха в экспериментальном исследовании.

Исследование Робертс-Аустена было сосредоточено в первую очередь на изучении диффузии золота в твердый свинец. Это был удачный выбор, поскольку диффузия золота в твердый свинец происходит быстро, и это сделало измерения проще, чем если бы он отдал предпочтение другим парам элементов. Робертс-Аустен выбрал низкоплавкий растворитель, поскольку справедливо предположил, что температура расплава играет основную роль в определении способности к диффузии. Примерно в то же время он опубликовал и первый профиль проникновения диффундирующего углерода в железо [Roberts-Austen, 1896б]; это была самая первая работа в новом *Journal of the Iron and Steel Institute*. Согласно Барру, неясно, понял ли Робертс-Аустен, что кинетика диффузии экспоненциально связана с температурой, в соответствии с идеей Аррениуса об энергии активации (параграф 2.1.1), но к 1922 году эта связь, несомненно, была очевидна для Дэшмана и Лэнгмюра [Dushman and Langmuir, 1922].

Некоторые отклонения экспериментальных данных от закона Аррениуса, в свою очередь, указали на существование нестандартных механизмов диффузии. Действительно, после спада активности, продлившегося четверть века, в 1920-х годах интерес исследователей переключился на *механизм* диффузии в твердом теле. История этих запутанных дискуссий, и поныне продолжающихся, была рассказана Туийном [Tuijn, 1997], а также изложена в уже упоминавшихся статьях Койва. В 1684 году Бойль мельком сослался на вещество, «проникающее в поры меди», и это стало темой жарких дебатов в 1920-х и 1930-х годах. Вопрос заключался в том, могут ли атомы просто менять положение в решетке без помощи дефектов кристаллической структуры, или диффузия зависит от существования и миграции вакантных узлов решетки (вакансий), или же она зависит от способности атомов растворенного вещества скачками перемещаться внутри

решетки в междуузлия. Я уже изложил историю идеи точечных дефектов в главе 3 (параграф 3.2.3.1), но рассказал не обо всех ее участниках. В 1924 году во время посещения Германии русский ученый Яков Френкель опубликовал важную статью [Frenkel, 1924], в которой он доказывал, что поскольку атомы в кристалле могут возгоняться (испаряться) с поверхности, они должны быть способны перемещаться и внутри кристалла, то есть атом способен уйти с его обычного места в междуузлие, создавая так называемый «дефект Френкеля» (вакансия + межузельный атом рядом). Он рассмотрел этот вопрос подробнее в следующей статье [Frenkel, 1926], которую Шмальцрид в своем учебнике по химической кинетике твердых тел назвал «наиболее плодотворной теоретической работой» [Schmalzried, 1995]. В ней он указал, что в «ионном» кристалле, таком, как бромид серебра, некоторые серебряные ионы будут «испаряться» в промежуточные позиции, минуя вакансии серебра; при этом два типа ионов будут вести себя по-разному, в зависимости от своей величины. Френкель понял, что наличие точечных дефектов является *признаком равновесия* кристалла, и их концентрацию определяет, по словам Шмальцрида, «компромисс между упорядочивающей энергией взаимодействия и вносящим энтропию беспорядком (в данном случае, беспорядком в виде точечных дефектов)» [Schmalzried, 1995]. В своем роде эта идея была столь же революционной, как и первоначальное описание Уиллардом Гиббсом (Gibbs) химического равновесия в понятиях термодинамики.

Здесь невозможно описать все сложные исследования и продолжительные дебаты, которые, в конце концов, привели к ясному пониманию важной роли вакансий в диффузии, а основные события можно почерпнуть из беглого обзора Туийна. Важным вопросом в этих дебатах был зафиксированный в 1947 году *эффект Киркендалла* – движение относительно исходного местоположения межфазной границы инертного маркера, внедренного между двумя металлами, спаянными вместе перед диффузионным отжигом. Это движение объясняется тем, что вакансии в двух металлах движутся с различной скоростью. Этот эффект был обнаружен Смигельскасом и Киркендаллом [Smigelskas and Kirkendall, 1947], и затем подвергся безжалостной критике учителя Киркендалла, Роберта Мейля (Mehl) (уважаемого металлурга, который уже упоминался в параграфе 3.2.1), и поэтому потребовалось много времени на его полную доработку. Позднее, в 1951 году, один из более поздних учеников Мейля, Карреа да Сильва, обосновал беспорность эффекта Киркендалла, и на своем смертном одре в 1976 году Мейль согласился с Киркендаллом (который тем временем давно оставил исследовательскую работу и стал научным администратором – такова судьба многих талантливых исследователей). Эта

история подробно рассказана в исторической заметке об эффекте Киркендалла [Nakajima, 1997]; ее непременно стоит прочитать.

В некоторых материалах, особенно в полупроводниках, ключевую роль в диффузии играют межузельные атомы. Так, Франк и Тарнбалл [Frank and Turnbull, 1956] предположили, что атомы меди, растворенные в германии, существуют как в виде атомов замещения (вместе с вакансиями), так и в виде атомов внедрения, и вакансии и межузельные атомы меди диффундируют независимо друг от друга. Такая диффузия может быть очень быстрой, и это ее свойство было использовано при получении знаменитого микроснимка, изображенного на рис. 3.14 в предыдущей главе. В настоящее время известно, что межузельные атомы и других металлов, растворенные в кремнии, также диффундируют очень быстро [Weber, 1988].

Тарнбалл был инициатором и другого открытия, имеющего большое практическое значение. В конце 1950-х годов, работая в исследовательских лабораториях компании «Дженерал Электрик», занимавшихся в то время фундаментальными исследованиями, он и его коллеги [DeSorbo et al., 1958] смогли объяснить, почему сплавы Al-Cu, охлажденные до комнатной температуры, дисперсионно твердеют (связанный с диффузией процесс) на несколько порядков быстрее, чем можно предположить, исходя из экстраполяции измеренных скоростей диффузии при высоких температурах. Посредством хитроумных измерений электрического сопротивления, позволивших точно определить энергии активации, они смогли обосновать, что это неравенство возникло благодаря избытку вакансий, «замороженных» в сплаве вследствие очень быстрого его охлаждения с высокой температуры. Сейчас известно, что такие «вмерзшие вакансии» играют роль во многих металлургических процессах.

Еще одной дополнительной областью исследований было изучение явления высоких концентраций диффундирующего растворимого вещества, такого, например, как углерод в железе, вызывающего замедление растворения (в случае углерода – в гранцентрированном кубическом аустените) из-за взаимного отталкивания соседних растворенных атомов углерода. В дальнейшем высокие концентрации углерода могут вызвать остановку движения атомов замещения [Babu and Bhadeshia, 1995]. Эти последние два явления, «вмерзшие» вакансии и явление влияния концентрации, показывают, как одна крупная парепистема может поддерживать меньшие парепистемы.

От изучения диффузии одного элемента в другой можно перекинуть мостик к изучению диффузии элемента в самого себя – самодиффузии. На первый взгляд, эта идея не имеет смысла; что может произойти оттого, что идентичные атомы изменяют свое местоположение в кристаллическом твердом теле? На самом же деле, самодиффузия играет ключевую роль в

многочисленных процессах, имеющих практическое значение: ползучести, радиационных повреждениях, росте пор, эволюции микроструктуры в процессе отжига. Попытки понять, как происходит самодиффузия, привели к более глубокому пониманию диффузии вообще. Для изучения самодиффузии был найден способ отличать некоторые атомы элемента от остальных. Это делается с помощью радиоактивных атомов и измерения радиоактивности или с применением устойчивых изотопов и масс-спектрометрии. Начало использованию радиоизотопов было положено венгерским химиком Дьердем фон Хевеши (von Hevesy) (1885–1966). В 1921 году он начал работать с природными радиоизотопами, которые были конечным продуктом радиоактивного распада (^{210}Pb и ^{212}Pb), а затем перешел к исследованию искусственных изотопов. Как пишет Койва [Koiwa, 1998], фон Хевеши обратился к своим экспериментам со свинцом после неудачи с отделением радия D (как оказалось, изотопа свинца) от основной массы свинца. Это еще один, наряду со случаем предотвращения чрезмерного роста зерен в железе, пример того, как полезная, хотя и неожиданная идея может возникнуть вследствие неудачи ряда экспериментов. Позже фон Хевеши совершил и другие подвиги, такие, как открытие элемента гафния.

Изложение сути многочисленных экспериментов и теорий, вызванных к жизни идеей Хевеши, заняло бы слишком много места, и читателю лучше обратиться к замечательному критическому обзору Зеегера [Seeger, 1997]. В частности, эта идея породила модель случайных блужданий для описания миграции вакансий с учетом нехаотических аспектов, выражаемых посредством «коэффициента корреляции». Математика случайных блужданий применяется в весьма отдаленных областях знания, таких, как описание закручивания длинных цепей полимеров и объяснение упругих свойств резины. (Недавно идея случайных блужданий была положена в основу «междисциплинарного» параграфа в учебнике по материаловедению [Allen and Thomas, 1999].)

После того как оказалось, что некоторые графики логарифма коэффициента диффузии от температуры представляют собой кривые, стало ясно, что не только моновакансии, но и дивакансии могут играть роль в самодиффузии. Все это описано Зеегером [Seeger, 1997].

Перемещение заряженных ионов в щелочных галидах и в изолирующих керамиках представляет собой отдельную парепистему, поскольку здесь огромную роль играют электрические поля. Она описана в ранее уже упоминавшейся книге Шмальцрида [Schmalzried, 1995], а также в обзоре одного из ее первопроходцев [Nowick, 1984]. Изучение этих явлений в свою очередь привело к совершенствованию ионных проводников, в которых ток проводят ионы, а не электроны (этого мы коснемся подробнее в главе 11, параграфе 11.3.1.1).

Существует специализированный журнал по диффузии Defect and Diffusion Forum, в котором публикуются текущие материалы международных конференций, посвященных этой парепистеме.

В следующей главе я рассмотрю некоторые из областей материаловедения, в которых большую роль играет понимание и количественное описание диффузии, и в частности самодиффузии.

4.2.3. Исследование высоких давлений

В параграфе 3.2.5 я уже упомянул о том, что измерение физических и механических свойств веществ при высоких давлениях помогает понять процессы, происходящие внутри Земли. Такого рода измерения начали проводиться в начале XX века, но пока еще интуитивно, поскольку не были сформированы экспериментальные методы. Давления, как правило, создавались гидравлическим способом, но возникали трудности с калибровкой прессов и герметичностью их швов. Они разрешились в результате деятельности замечательного человека Перси Бриджмена (1882–1961). Он жил в Гарвардском университете сначала в качестве студента, потом младшего научного сотрудника и с 1919 года профессора, и хотя он всю свою жизнь (кроме времени войны) самозабвенно посвящал проведению фундаментальных исследований, неожиданно оказал огромное влияние на промышленные технологии. Статья о его работе опубликована в сборнике биографий, подготовленном для Национальной академии наук [Kemble and Birch, 1970], кроме того, издана его научная биография [Walter, 1990]. На рис. 4.5 изображен его портрет. Бесчисленные работы Бриджмена (около 230 только по исследованию высоких давлений) были опубликованы в 1984 году издательством «Гарвард Юниверсити Пресс» (Harvard University Press). Он сам написал две книги, в которых привел обзоры своих исследований с 1906 года. В одной из них [Bridgman, 1931, 1949] есть историческая глава. Согласно ей, в XIX веке исследователи уделяли внимание преимущественно сжижению газов и изучению сверхкритических состояний, при которых исчезает различие между газообразным и жидким состояниями вещества. В начале XX века, по мере того как исследования сосредоточивались в геологических лабораториях, оно стало смещаться на изучение конденсированного состояния жидкостей и твердых тел. Вторая из вышеупомянутых книг [Bridgman, 1952] всецело посвящена пластичности и разрушению тел под давлением. Совсем недавно вышла книга Хазена [Hazen, 1999], посвященная синтезу алмазов, в которой есть замечательная глава «Наследие Перси Бриджмена».

Бриджмен пришел к исследованию высоких давлений, занимаясь проверкой предположения о связи между плотностью стекла заданного состава и его показателем преломления. Скоро он настолько увлекся технической

проблемой создания высоких давлений, позволяющих сделать необходимые измерения свойств, что сосредоточился на этом и забыл о показателях преломления. (Благодаря именно такому смещению внимания и возник ряд



Рис. 4.5. П.В. Бриджмен (фотография предоставлена Г. Холтоном, Гарвардский университет)

парепистем.) Бриджмен был отличным механиком и не допускал к своей работе ремесленников; мемуаристы отмечают его «плодотворное механическое воображение и исключительную ловкость движений». Скоро он разработал спай для прессов, который становился тем тверже, чем больше было давление; этот спай решил основную проблему исследований высокого давления. Бриджмен также изучил металлургию в достаточной степе-

ни, для того чтобы выбирать подходящие высокопрочные стали для деталей своих механизмов. У него было несколько аспирантов, но большую часть своих исследований он выполнял собственноручно. (Рассказывали, что когда в 1946 году стало известно о том, что он получил Нобелевскую премию, студент, попытавшийся оторвать его во время проведения экспериментальных занятий, чтобы об этом сообщить, был отослан прочь с просьбой изложить детали позже.) Пока его аппарат работал хорошо, он занимался преимущественно электрическими свойствами, особенно монокристаллов (см. параграф 4.2.1). Но после того как стали происходить неожиданные перекосы и поломки оборудования, он настолько заинтересовался их природой, что предпринял тщательное исследование эффекта возрастания под действием гидростатического давления пластической деформируемости металлов и минералов (некоторые из которых в нормальном состоянии очень хрупки). По этой теме он выполнил исследование для вооруженных сил Соединенных Штатов, которое привело к внедрению некоторых его результатов, и написал книгу [Bridgman, 1952]. В дальнейшем эта тематика продолжила развитие в геологических лабораториях.

Бриджмен был твердо убежден в важности эмпирических исследований, как можно в меньшей степени находящихся под диктатом теории. Например, он не признавал квантовой механики и теории дислокаций. Он увлекся философией физических исследований; к слову, он опубликовал знаменитую книгу по дисперсионному анализу и еще одну по «логике современной физики». Но когда он попытался перенести свои идеи в область социальных наук, то оказался втянутым в неприятные споры; такое случилось с рядом знаменитых ученых, например, с Дж.Д. Берналом. В книге Уолтера подробно рассмотрена и эта сторона жизни Бриджмена [Walter, 1990].

Важно отметить, что хотя Бриджмен и проводил строго фундаментальные исследования, он способствовал созданию ряда важных промышленных технологий. Так, его работа по исследованию механических свойств привела к созданию технологии формовки металлических изделий под высоким давлением [Frey and Goldman, 1967]. В относительно «слабом» гидростатическом прессе, создающем давление до 10^5 фунтов/дюйм (0,7 ГПа), оказалось возможным добиться без разрушения и без промежуточных отжигов чрезвычайно высоких деформаций меди, и в ходе одной операции получить детали сложной формы. По словам сотрудников «Форд Мотор Кампани» (Ford Motor Company) Фрея и Гольдмана, эта технология оказалась «очень доходной», и они прямо выразили признательность Бриджмену за ее создание.

В другой статье той же книги два экс-директора по исследованиям Исследовательского центра корпорации General Electric Сьютс и Буше увеко-

вечили историю «алмазной фабрики» General Electric [Suits and Bueche, 1967]. В 1941 году компания заключила с Бриджменом контракт на проведение исследований, однако вскоре началась война и помешала ему работать над этой темой; в любом случае, он был недостаточно сведущ в химии, чтобы осознать нужду в металлических катализаторах. После окончания войны компания General Electric приобрела у Бриджмена оборудование для создания высоких давлений и стала проводить собственные исследования. Впоследствии, в конце 1954 года, когда был усовершенствован метод достижения сверхвысоких температур и давлений и установлена ключевая роль катализаторов, компания наладила промышленный синтез алмазной крошки при высоких температурах и давлениях. Согласно книге Хазена, сейчас компания каждый год производит около 100 тонн синтетических алмазов (преимущественно крошки для шлифовальных и режущих инструментов), «что составляет почти 9/10 всех каратов, использующихся в мире» [Hazen, 1999]. В последние годы появились методы производства алмазов в форме покрытий тонких листов путем напыления из пара при низком давлении. Эти методы также находят растущее применение, хотя они и не связаны с подходом, основанным на давлении. Они представляют собой пример *вызова и ответа*, аналогично усовершенствованию технологии получения кристаллической трансформаторной листовой стали в ответ на вызов, брошенный появлением аморфных металлических лент (металлических стекол).

Исследовательская программа компании General Electric была хотя и наиболее удачной, но далеко не единственной попыткой создать синтетические алмазы. В России подобные исследования проводились с начала 1930-х годов, но языковой барьер и секретность привели к тому, что эти важные работы не были известны в течение многих лет, пока о них не был опубликован подробный отчет [DeVries et al., 1996]. Другая попытка синтезировать алмазы, которая привела к успеху в 1953 году, но не получила развития, была предпринята Компанией ASEA в Швеции. Этот эпизод кратко рассказан в четвертой главе книги Хазена под заголовком «Балтазар фон Платен и невероятная алмазная машина» [Hazen, 1999].

В 1955 году было введено и с 1970 года получило широкое распространение горячее изостатическое прессование (HIP). Этот современный метод обработки материалов был разработан компанией ASEA и стал непосредственным результатом шведских алмазных исследований начала 1950-х годов. Он заключается в том, что материал нагревается в печи, помещенной внутри корпуса большого (холодного) пресса, рабочая камера которого наполнена находящимся под высоким давлением аргоном. Для того чтобы процесс шел должным образом, были разработаны специальные методы, в том числе упрочнение рабочей камеры при помощи проволоочной обмотки.

Благодаря горячему изостатическому прессованию можно, например, полностью избавиться от микропористости материала, возникшей в ходе его получения или службы. Этот метод стали использовать для решения таких задач, как хранение радиоактивных отходов в керамических цилиндрах, упрочнение карбидов [Engel and Hübner, 1978], гомогенизация быстрорежущих инструментальных сталей, залечивание пор в отливках и «восстановление» использованных лопастей турбин реактивных двигателей путем избавления от пористости, обусловленной ползучестью в ходе длительной эксплуатации. Позже этот метод стали широко использовать для создания высокопрочных порошковых материалов, а в компании General Electric горячее изостатическое прессование применялось даже для восстановления поврежденных карборундовых блоков, передающих давление. Горячее изостатическое прессование является отличным примером полезного для инженеров-материаловедов процесса, развившегося из того, что первоначально было частью парепистемного исследования.

Интересно отметить, что независимо от разработки компании ASEA, также в 1955 году, горячее изостатическое прессование было изобретено по контракту с Комиссией атомной энергетики (Atomic Energy Commission) в Баттельском мемориальном институте (Battelle Memorial Institute), Колумбус, штат Огайо, с целью обеспечить работу с элементами ядерного топлива с точным контролем размеров.

Можно смоделировать механизмы уплотнения материалов при различных температурах и представить их в виде диаграмм горячего изостатического прессования [Arzt et al., 1983]. Этот процесс аналогичен созданию карт механизмов деформации, о которых я расскажу в параграфе 5.1.2.2.

Сам Бриджмен, как он подробно описал в своей книге [Bridgman, 1931], занимался такими вопросами, как электрическое сопротивление, электро- и теплопроводность, термоэлектрические явления, объемная упругость в твердых телах и вязкость жидкостей. Способность измерить все эти свойства в небольших камерах давления свидетельствует о его замечательном экспериментальном мастерстве. Также одну из глав своей книги он посвятил фазовым превращениям под действием давления, в нее вошли, по всей видимости, оригинальные описания полиморфов льда, образующихся под давлением (и «тяжелого льда»). В последние десятилетия интерес к явлению полиморфизма под давлением неуклонно растет. Сейчас в обычных камерах легко достижимы давления, превышающие 20 ГПа. Разработаны также маленькие алмазные наковальни, которые делают возможным исследование дифракции рентгеновских лучей под давлениями больше 200 ГПа. Сейчас давления, как правило, получают с помощью ударных волн, и изучают рентгеновскими методами. Эти исследования представлены в обзоре Руоффа [Ruoff, 1991], а популярный отчет о методах их проведения завер-

шает книгу Хазена [Hazen, 1999]. Анализ кристаллических структур льда при различных температурах и давлениях представляет собой хороший пример исследовательской программы, которая находится на стыке нескольких специальностей (обычно ее относят к физической химии). Первые работы по этой программе были выполнены Бриджменом в 1935 году, несколько лет назад были зарегистрированы девять различных полиморфов льда [Savage, 1988], а к настоящему моменту, вероятно, известно еще больше таких полиморфов. Оказалось, что у многих элементов есть полиморфы, которые возникают под давлением и, как правило, формируются очень медленно [Young, 1991].

Применение высоких давлений имеет настолько большое значение для изучения кристаллических структур, что Международный союз кристаллографии (International Union of Crystallography) учредил комиссию по высоким давлениям. В 1998 году этой комиссией в Аргоннской национальной лаборатории (Argonne National Laboratory) в Иллинойсе (родине синхротронных исследований структур) был организован семинар, в котором приняло участие 117 исследователей. В 1999 году на организованном в Глазго большом Конгрессе Международного союза кристаллографии комиссия по высоким давлениям провела несколько симпозиумов, в которых приняло участие огромное число ученых, и было прочитано множество докладов, опубликованных в работе [IUCr, 2000]. Одним из обнародованных там открытий было то, что из диоксида углерода при высоком давлении формируется полимер.

Замечательная книга Роберта Хазена о производстве алмазов представляет собой очень ценный источник информации по этому вопросу. Заметим, что еще раньше Хазен опубликовал научно-популярную книгу об исследовании высоких давлений под заголовком «Новые алхимики: взятие рубежей высокого давления» [Hazen, 1993].

В настоящее время изучением высоких давлений заняты представители многих областей исследования. В сборнике по результатам конференции по высоким давлениям [Wentzovich et al., 1998] представлены статьи не только по геологии, но и по микроэлектронике, сверхкритическим фазовым превращениям в жидкостях, изучаемым инженерами-химиками (всё возвращается на круги своя), обработке порошков в экстремальных условиях, и т.д. Одна статья посвящена «Современному источнику фотонов» (Advanced Photon Source) (оборудование для синхротронного излучения), новому устройству, которое может быть одинадцатью способами, включая взятую в проекции времени дифракцию рентгеновских лучей, применено для характеристики материалов «при ультравысоких давлениях и температурах». Именно эта пестрота тематики надолго задержала появление научного журнала, полностью посвященного парепистеме высокого

давления, High Pressure Research. Многие исследования по высоким давлениям по-прежнему публикуются в журналах по материаловедению и по науке о Земле.

Вот так исследование, проведенное выдающимся ученым для удовлетворения собственного любопытства, привело к созданию прогрессивных экспериментальных методов, неожиданным разработкам и развитию многих новых направлений исследований.

4.2.4. Кристаллография

В 3-й главе, начиная с параграфа 3.1.1.1, я обсудил ряд вопросов, связанных с кристаллами – дифракцию рентгеновских лучей, полиморфизм и фазовые превращения, дефекты кристаллической решетки, рост кристаллов, политипизм, связь кристаллической структуры и химической активности, химию и физику кристаллов. Все эти темы принадлежат, в большей или меньшей степени, к обширной парепистеме *кристаллографии*. В 1 главе я назвал изучение кристаллов одним из основных *предшественников* материаловедения, и это действительно так, а вышеупомянутые темы, как и многие другие, представляют собой лишь часть этой большой парепистемы, поскольку ни одна из них изначально не была прямо направлена на решение конкретных практических задач.

Кристаллография является совершенно особой парепистемой, во-первых, потому что ей занимается очень широкий круг ученых, во-вторых, потому что среди них есть «аристократия» – люди, которые используют для определения структур кристаллов дифракцию рентгеновских лучей. У кристаллографии, единственной среди описанных мной парепистем, есть свой собственный научный союз, Международный союз кристаллографии (IUCr), подчиненный с 1948 года Международному совету научных союзов (ICSU). Его возникновение описано историком Совета [Greenaway, 1996]. Международный союз кристаллографии «появился благодаря развитию не кристаллографии, которая возникла в XVII веке, но рентгенокристаллографии, которая существует примерно с 1913 года. К 1946 году рентгенокристаллографов в мире стало достаточно, чтобы они, общаясь друг с другом, захотели объединиться, однако создание простого ученого сообщества не вполне отвечало их нуждам, *поскольку их предмет уже с успехом применялся для решения проблем в других областях науки, как чистой, так и прикладной*³¹. Лучшей формой был Союз, с его обеспеченными Советом связями с другими Союдами». Мы уже знаем из 3-й главы, что старый кристаллографический журнал *Zeitschrift für Kristallographie* не спешил после 1912 года признавать важность дифракции рентгеновских

³¹ Курсив автора.

лучей. Новый Совет, основанный в 1948 году, создал свой собственный крупный журнал *Acta Crystallographica*. Его латинское название, как и латинские названия многих других журналов того времени, символизирует интернационализм. Интересно отметить, что Международный союз кристаллографии процветает, в то время как материаловедение (MSE) не имеет научного единства. Нужен историк общественных явлений, чтобы попытаться проанализировать причины этого явления.

В дополнение к объединяющему Международному союзу кристаллографии в разных странах действуют многочисленные национальные кристаллографические ассоциации. Некоторые из них созданы под эгидой таких организаций, как британский Институт физики (*the Institute of Physics*). Я сомневаюсь в том, что существует еще хотя бы одна парепистема, настолько щедро обеспеченная профессиональными объединениями по всему миру.

Методы кристаллографии были взяты на вооружение и представителями других областей исследования. Их стали использовать сначала металлурги, а позже и материаловеды (и химики твердого тела) в первую очередь для определения структур интерметаллических соединений. Кроме того, эти методы оказались полезны для развития таких дополнительных парепистем, как изучение ориентационных отношений при фазовых превращениях и изучение предпочтительных ориентаций, иначе «текстур» (текстура – статистически предпочтительное положение осей отдельных зерен кристаллов в поликристаллах). Впрочем, ученые, занятые этими задачами, не принадлежат к «аристократии». Изучение текстуры, как при помощи дифракции рентгеновских лучей, так и посредством компьютерного численного моделирования, стало обширной вспомогательной подобластью, совсем недавно отмеченной публикацией большой книги [Kocks et al., 1998].

Физика также тесно связана с кристаллографией. Например, она занимается подробным изучением совершенства кристаллов, от степени которого существенно зависят дифракционные свойства. Эта тема существует с момента открытия явления дифракции рентгеновских лучей, и последний ее обзор был выполнен Лалом в статье «Реальная структура реальных кристаллов» [LaI, 1998]. В известной книге Ная, на которую по-прежнему часто ссылаются, систематически изложена математическая теория кристаллографической анизотропии [Nye, 1957], восходящая к великим немецким минерологам XIX века. Тем не менее, физики все в большей степени ощущают неоднозначность подлинной природы своей связи с кристаллографией. Так, в 1999 году группа физической кристаллографии (*the Physical Crystallography Group*) британского Института физики решила сменить свое название на «группа физики структур конденсированного вещества» (*Structural Condensed Matter Physics Group*); слово «кристаллография» было изъято из ее названия.

Наверное, последним общим обзором кристаллографии во всех ее многочисленных аспектах, включая кристаллохимию, физику кристаллов, историю кристаллографических идей и основы методов определения кристаллических структур, была знаменитая книга Брэггов, отца и сына [Bragg and Bragg, 1939], знаменитых физиков и основоположников исследований дифракции рентгеновских лучей.

Химические кристаллографы также начинают пересматривать свои задачи. Так, в предисловии к книге [Rogers and Zaworotko, 1999] Дж.Р. Дезираю (Desiraju) пишет, что «определение большинства структур с малым количеством молекул стало простой операцией, и начинают возникать кристаллографические базы данных» (см. параграф 13.2.2). Интерес химических кристаллографов, сейчас правильнее называемых структурными химиками, сместился с задачи определения кристаллической структуры к задаче ее синтеза. Вопрос при этом ставится так: «Что следует сделать, чтобы получить кристаллическую структуру с заданной архитектурой, геометрией, формой и назначением?».

Многие науки отдали дань кристаллографии, о чем свидетельствует книга, опубликованная в ознаменование 50-й годовщины Acta Crystallographica и Международного союза кристаллографии [Schenk, 1998]. В ней представлены кристаллографические аспекты физики, химии, биохимии, теории сверхпроводимости, нейтронной дифракции, и некоторые из ее статей содержат экскурсы в историю.

Кристаллографы-«аристократы», занятые определением кристаллических структур, довольно часто удостаивались нобелевского признания. Ученые, работающие над проблемами кристаллографии, получили не менее двадцати шести Нобелевских премий по физике, химии и биохимии. Это одна из тех областей исследования, где физика и химия тесно переплелись. К тому же, сам ее характер остается спорным предметом, поскольку многие физики считают ее скорее методом, нежели полноценной наукой, а исследователи, занятые определением структур кристаллов, как нам уже известно, в течение многих лет были склонны считать любого, кто изучает кристаллы с других точек зрения, гражданами второго сорта.

Поразительно то, что, несмотря на огромную роль, которую кристаллография играет в физике, химии, биохимии, фармакологии и материаловедении, существует всего несколько программ, дающих возможность получить степень бакалавра по кристаллографии. Знаменитый Институт кристаллографии в Москве, когда был в расцвете, присуждал ученые степени по кристаллографии (он также готовил аспирантов)³². Это делали и

³² И в настоящее время существует Ваковская специальность 01.04.18 «Кристаллография, физика кристаллов».

другие русские институты. В Бёкбек колледже (Birkbeck College) в Лондонском университете есть знаменитая, благодаря славе Дж.Д. Бернала, кафедра кристаллографии, на которой присуждаются ученые степени в наше время. Также возможно получение степени по кристаллографии в Нидерландах. Была попытка ввести ученую степень по кристаллографии на кафедре физики в Кембриджском университете, но она не увенчалась успехом. Те студенты Кембриджа, которые желают специализироваться по этой пареπισтеме, вынуждены получать степень по наукам о Земле. Выходит, что небольшая пареπισтема коллоидной науки и обширная пареπισтема кристаллографии в этом отношении равны: практически невозможно получить степень ни по одной из них.

4.2.5. Сверхпластичность

В заключение перечня избранных мною примеров материаловедческих пареπισтем я хотел бы рассказать об одной очень специфической области исследования, которая превратилась в крупную промышленную технологию – о сверхпластичности. Ее определение звучит следующим образом: «Сверхпластичность есть способность поликристаллического материала при растяжении демонстрировать до разрушения очень высокое и обычно равномерное удлинение». В данном случае речь идет о тысячах процентов; мировой рекорд сейчас держит японец Хигаши, получивший удлинение более чем 8000%.

Впервые описание этого явления было сделано в 1912 году английским металлургом Бенгоу. Он изучал двухфазную латунь, подвергая ее деформации с небольшой скоростью при разных температурах вплоть до 800°, и получил максимальную деформацию примерно в 160% при температуре 700°. Его краткое описание было очень удачным: «Некая специальная латунь при определенных условиях будет подобно стеклу обладать большим удлинением» [Bengough, 1912]. В течение последующих тридцати пяти лет случайные исследования различных двухфазных сплавов подтвердили существование такого типа поведения: сплавы в условиях сверхпластичности ведут себя наподобие стёкол, вроде пирекса или аморфного кремнезема, при этом сохраняя кристаллическую структуру. Так, Пирсон [Pearson, 1934] растянул сплав Bi-Sn примерно на 2000% (см. рис. 4.6). При сверхпластическом течении напряжение σ , необходимое для достижения скорости деформации, равной $d\varepsilon/dt$, может быть описано приближительной формулой $\sigma \sim (d\varepsilon/dt)^m$; для стекла $m = 1$, для металла эта величина обычно гораздо ниже. Когда коэффициент m высок, формирование шейки при растяжении затруднено. В стекле возможно очень быстрое волочение; например, несколько лет назад выяснилось, что капля аморфного кремнезема может быть вытянута в очень тонкое волокно (для подвесов инструмен-

тов), если выстрелить ею как стрелой из натянутого лука. В сплавах скорость и механизм такой деформации заметно отличается: он включает ползучесть Набарро – Херринга, в которой не участвуют дислокации. При приложении напряжения деформация происходит из-за вызванной напряжением диффузии вакансий от зеренных границ, перпендикулярных напряжению, к границам, лежащим параллельно ему. Действие этого важного механизма, который является ключевым по отношению к сверхпластичности³³, было описано в работах Набарро [Nabarro, 1948] и Херринга [Herring, 1950]. Этот процесс играет важную роль при деформациях, осуществляемых при малых напряжениях и высоких температурах, и учитывается при построении карт механизмов деформации, представленных в следующей главе (параграф 5.1.2.2). Для достижения больших сверхпластических деформаций необходимы очень мелкие зерна (несколько микрометров в диаметре) и относительно небольшие скорости деформации (как правило, меньше 0,01 в секунду), чтобы диффузия вакансий могла происходить равномерно и обеспечивать заданную скорость деформации. Также имеет место скольжение на зеренных границах. Сверхпластичные сплавы всегда двухфазны, поскольку вторая фаза необходима для сдерживания роста зерна при высоких температурах, а высокая температура важна для ускорения диффузии вакансий.

В 1964 году, через полвека после первого наблюдения сверхпластичности группа исследователей МТИ под руководством Бэкофена впервые обосновала возможности промышленного применения этого явления; до этого оно считалось научным курьезом, собственно, парепистемой. В 1970 году был выдан первый патент на сверхпластичные никелевые сплавы, и в книге, посвященной материалам со сверхмелкими зёрнами, был опубликован обзор «текущего состояния приложений сверхпластичности» [Headley et al., 1970]. В 1976 году после семи лет изучения простых эвтектических сплавов Al-Cu в Великобритании был запатентован, а затем обнародован [Grimes et al., 1976] сплав под торговым названием «Супрал» (SUPRAL) (Al – 6 весовых % Cu – 0,5 весовых % Zr). Этот сплав обладает сверхпластичностью при умеренно высокой скорости деформации, и зерно его остается мелким из-за мелкодисперсных частиц второй фазы. Выяснилось, что изделия из него можно формовать при умеренных напряжениях и с использованием матриц (определяющих конечную форму), изготовленных из недорогих материалов. Эта технология позволила получать небольшие

³³ В настоящее время является общепринятым, что ключевым механизмом сверхпластической деформации является зернограничное проскальзывание, аккомодация которого, в основном, обеспечивается внутриверным дислокационным скольжением и лишь отчасти обусловлена механизмами диффузионной ползучести. – *Прим. ред.*

партии продукции без использования дорогих матриц из инструментальной стали, таких, как применяемые для прессовки стальных корпусов автомобилей. Через несколько лет уже был разработан широкий спектр сплавов алюминия, пригодных для сверхпластической формовки. В 1976 году был выпущен первый крупный обзор предложенных для объяснения этого явления моделей [Edington et al., 1976], который вызвал вспышку интереса к сверхпластичности во всем мире. Первая международная конференция по этой теме была созвана в 1982 году.

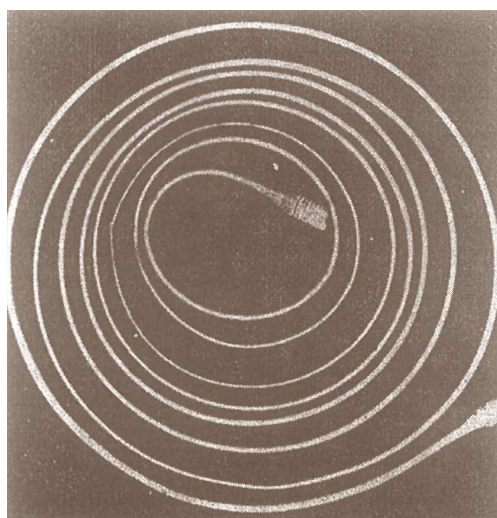


Рис. 4.6. Знаменитый снимок образца сплава Bi-Sn, выполненный в 1934 году Пирсоном, на котором изображено удлинение этого образца на 1950%

В 1986 году японские исследователи [Wakai et al., 1986] открыли, что сверхмелкозернистые керамики также можно сверхпластично деформировать; в силу свойств дислокаций в керамиках эти материалы являются хрупкими, но могут легко деформироваться в условиях действия механизма Набарро – Херринга. Это открытие было вскоре распространено на интерметаллические соединения, которые также весьма хрупки. Достижения в этой области после 1986 года описаны в обзоре [Nieh, 1997]. И уже после того, как вышла книга Ни, исследование Р. Валиева в России показало, что существует новый способ³⁴ продеформировать сплав настолько

³⁴ Упомянутый оригинальный способ создания больших пластических деформаций, основанный на идее многократного применения деформации простого сдвига (simple shear), был предложен в СССР в 1972 году В.М. Сегалом и реализован им с коллегами в технологии равноканально-углового прессования (РКУП).

сильно, что внутри крупных зерен сформируются внутри мелкие субзерна, и вследствие этого способность к сверхпластичности в таком сильно деформированном сплаве повысится.

Эта история – прекрасный пример парепистемы, которая возникла как металлургический курьез, постепенно развилась в хорошо понятный феномен и, наконец, стала важным промышленным процессом.

4.3. ГЕНЕЗИС И СОЕДИНЕНИЕ ПАРЕПИСТЕМ

Парепистемы вырастают из любопытства отдельных личностей, которое в свою очередь зажигает любопытство в остальных. Если какое-то исследование прямо направлено на решение специфической практической проблемы, то это не парепистема, а часть основного исследования, однако усовершенствование метода, используемого для решения практических проблем, может стать началом парепистемы.

Исследование, движимое любопытством, – таково определение, которое я предпочитаю термину «фундаментальный»; оно подразумевает настойчивое и внимательное следование пути, куда бы тот ни повел. Когда Исаака Ньютона спросили, как он делает свои открытия, он ответил «постоянно вдумываясь. Я держу предмет все время перед собой и жду, пока первые проблески мало-помалу не озарят меня светом». Центральный мотив, любопытство, было с юмором облечено в рифмы А.Э. Хаусманом:

Смешала хорошей горчицы
Амелия густо и круто
И щедро заправила ею
Десертное сладкое блюдо.
Дождавшись, когда ее мама,
Отведав немного, скривится,
Она заключила: «Так вот как
На маму влияет горчица!»³⁵

Вторым мотивом является стремление к ясности, представление о котором можно извлечь из одного разговора Дирака с Оппенгеймером, случившегося много лет назад [Pais, 1995]. Дирак был изумлен соседством в душе Оппенгеймера страсти к Данте, и вообще к поэзии, с увлеченностью теоретической физикой, и он спросил, «Почему поэзия?». Оппенгеймер ответил: «Физики стараются объяснить простыми словами то, чего никто прежде не

Физика и механика процесса РКУП подробно описана в книге Segal V.M. [Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др. – Мн.: Навука і тэхніка, 1994. – 232 с.]. – *Прим. ред.*

³⁵ Перевод Т. Лабутиной.

понимал. Что касается поэтов, то они делают нечто прямо противоположное». Возможно, перефразировав это применительно к материаловедению, мы могли бы сказать: «В материаловедении мы стараемся воспроизводимыми методами создать то, чего никто прежде не мог создать...».

Простые термины могут быть ловушкой или обманом. При изучении материалов нужно быть готовым встретиться с трудностями, и следует сомневаться и в хорошо разработанных теоретических системах, выдвинутых слишком поспешно, как всегда сомневался Бриджмен. Как Уайт [White, 1970] сказал о «теории вихрей» Декарта: «Что касается знаменитой «физики вихрей», которая была весьма популярна в 1600-е годы, она обладала всеми достоинствами совершенного произведения искусства. Все было объяснено. Не осталось ни одной незавершенности. На все вопросы были найдены ответы. Единственным ее недостатком было то, что она не была верной».

Исследования, движимые любопытством, которые могли бы привести к новым плодотворным парепистемам, переживают сейчас довольно тяжелые времена. Макс Перуц (Perutz), кристаллограф, который определил структуру гемоглобина и в течение многих лет возглавлял лабораторию молекулярной биологии в Кембридже, в последние годы часто сетовал на стремление *управлять* исследованиями, даже в академической сфере. Он приводил в пример многие удивительные достижения сотрудников его старой лаборатории, к которым привели исследования, движимые свободным любопытством. Иногда кажется, что эта битва уже проиграна, но факт существования многочисленных, и полностью самоуправляющихся парепистемных «общностей», например, в области диффузии и в области высоких давлений, утверждает в мысли, что, возможно, все не так безнадежно.

Наконец, я хочу сказать несколько слов о важности объединения парепистем для достижения практических целей. Что касается материаловедения, то, объединяясь с целью достижения практических целей, обусловленные любопытством исследования выплачивают тем самым свой долг основной науке. В качестве примера можно привести создание Грегори Олсоном в Северо-Западном университете того, что он назвал «системное проектирование материалов» [Olson, 1993]. Он поставил перед собой и своими студентами задачу разработать новую сверхпрочную мартенситную сталь для долгосрочного использования. Сначала он как можно точнее сформулировал цели и ограничения, затем задал категорию разрабатываемого сплава. После этого он, держа в уме целый ряд *совершенно разных* парепистем, сосредоточил внимание на выборе желательного типа микроструктуры. Он принял во внимание (1) упрочнение дисперсными частицами как функцию их размера и объемной доли, (2) стабильность зеренной структуры (по отношению к явлению роста зерен), (3) легирующие добав-

ки, обеспечивающие измельчение зеренной структуры (при литье), (4) твердорастворное упрочнение, (5) химию границ зерен, в том числе аспекты, связанные с зернограничной сегрегацией. Далее он привлек остальные парепистемы, связывающие тип микроструктуры с методами обработки, и использовал CALPHAD (вычисление фазовых диаграмм исходя из термодимических данных). После нескольких циклов теоретической оптимизации определилось несколько перспективных составов. На этом заканчивается теория, и начинается эмпирическая стадия, которой никогда не удастся полностью избежать. Благодаря использованию и соединению парепистем становится возможным существенно сузить спектр объектов, выбираемых для экспериментальной проверки.

БЕГСТВО ОТ НАГЛЯДНОСТИ

5.1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ В МЕТАЛЛОВЕДЕНИИ (PHYSICAL METALLURGY)

В астрофизике реальность не может измениться в результате действий наблюдателя. К звездам неприменим классический принцип научного эксперимента, заключающийся в изменении одного из параметров и наблюдении результатов. В этом случае единственным способом изучения является выдвижение гипотез, направленных на интерпретацию некоторого аспекта того, что видно «снаружи». И принятие этих гипотез зависит всецело от их *количественной самонепротиворечивости*. В первые десятилетия развития металловедения металлурги были склонны игнорировать такую «схему» познания.

Суть этого вопроса иллюстрирует отрывок из книги Джеймса Глейка (Gleick) о Ричарде Фейнмане: «Многие из его современников наблюдали полную свободу полета его мысли, однако когда он говорил о своих методах, то делал упор не на свободу, но на необходимость. Для Фейнмана самой сутью научного воображения было могущественное и почти мучительное правило. То, что создает ученый, должно соответствовать реальности. Оно должно соответствовать тому, что уже известно. Он говорил, что научное воображение – это воображение в смиренной рубашке... Правила гармонии были для Моцарта клеткой такой же прочной, как форма сонета для Шекспира. Настолько прочной, насколько и освобождающей – поздние критики находят, что суть творящего гения в контрапункте структуры и свободы, предписания и изобретательности» [Gleick, 1992].

Эти слова подходят и для описания изменений, происходивших в металловедении в начале 1950-х годов.

Розенхайн (Rosenhain) (параграф 3.2.1), создатель идеи металловедения, очень интересовался фундаментальной физикой металлов. В его время, около 1914 года, это означало, что он искал, в частности, ответы на следующие вопросы: какова структура границ между отдельными кристаллическими зернами в поликристаллических металлах (на самом деле все промышленные металлы являются поликристаллическими) и почему металл упрочняется в процессе пластической деформации? Розенхайн предложил общую модель, так называемую модель аморфного цемента, согласно которой зерна на зеренных границах скреплены «аморфным цементом», а механическое упрочнение происходит благодаря накоплению слоев

аморфного материала между им же впервые обнаруженными линиями скольжения. Эти ошибочные идеи он с величайшим красноречием в течение многих лет защищал против яростных нападок. В конце концов, металлурги точно так же начали спорить об основах, как в течение долгого времени это делали физики. Относительно этого периода и особенно теории аморфного цемента на зеренных границах биограф Розенхайна говорит следующее: «Хотя в научном плане теория Розенхайна была неверна, она была очень практична. Она привлекла внимание металлургов к тому, что при высоких температурах зеренные границы хрупки, и поэтому термическая обработка, включающая горячую или холодную обработку вместе с отжигом, может привести к выгодам в одних отношениях и к существенным проблемам, таким, как «горячеломкость» (этот термин обозначает хрупкость при высоких температурах) в других. Для достижения успеха в технологии и на практике точное теоретическое объяснение необходимо не всегда. К нему нужно стремиться, конечно, но на практике часто бывает достаточно «наглядного» довода, облеченного в простые слова» [Kelly, 1976]. Это противоречивое требование затрагивает самую суть отношений между той металлургией, которая была, и той, которая должна была из нее получиться под действием физических идей и, что важнее, вследствие вмешательства физиков. Мы еще вернемся к этому вопросу.

Как мы видели, Розенхайн яростно защищал свою модель структуры зеренных границ, основанную на представлении, что эти промежутки заполняет слой аморфного, или стеклоподобного, материала. Споры велись вокруг следующей двусторонней проблемы: во-первых, не было никакой теоретической модели, позволяющей предсказать свойства такого слоя, исходя из его предполагаемой толщины и строения, и, во-вторых, не было достаточного количества экспериментальных данных о свойствах зеренных границ, например, таких, как их удельная энергия. Этот пробел, в свою очередь, был до некоторой степени обусловлен отсутствием подходящих экспериментальных методов, но не только: никто не измерял энергию зеренной границы как функцию от угла разворота между соседними кристаллическими решетками не потому, что это было трудно сделать, а потому, что металлурги не видели смысла в этом действии. Изучение зеренной границы *самой по себе* – парепистема – считалось пустой тратой времени; зеренные границы привлекали внимание только в той степени, в какой они определяли полезные свойства материала, например, пластичность. Другими словами, большинство металлургов еще не придавали никакого значения разработке парепистем.

Правой рукой Розенхайна был английский металлург Дэниел Хэнсон (Hanson), и Розенхайн заразил его своей страстью к описанию пластической деформации металлов (и вообще металлургии) в терминах атомисти-

ки. В 1926 году Хэнсон стал профессором металлургии в университете Бирмингема. В годы Великой депрессии его кафедра почти перестала существовать, но после войны, когда условия немного улучшились, он решил осуществить свои желания. По словам Брауна: «Когда война окончилась, и люди вновь смогли задуматься о свободных исследованиях, Хэнсон основал две исследовательские группы, финансируемые Департаментом научных и промышленных исследований (the Department of Scientific and Industrial Research). Одна под руководством Джеффри Рейнора (Raynor) из Оксфорда (он работал с Юм-Розери, параграф 3.3.1.1) должна была изучать строение сплавов. Другую возглавил бывший студент Хэнсона Алан Коттрелл (Cottrell), и ее целью стало изучение прочности и пластичности. С дислокациями Коттрелл познакомился еще будучи студентом, поскольку книга Тейлора 1934 года была рекомендована Хэнсоном к прочтению всем студентам последнего года обучения» [Braun, 1992]. Впоследствии Коттрелл опубликовал воспоминания о том, как изучал дислокации во время своего пребывания в Бирмингеме [Cottrell, 1980]. Дэниел Хэнсон, чьей памяти посвящена эта книга, своим решением и организаторским мастерством реформировал понимание и преподавание металловедения, введя традицию понимания свойств в терминах атомистики и сделав нужный акцент на теории, и это обеспечило появление материаловедения уже через несколько лет после его безвременной смерти.

5.1.1. Теория дислокаций

В параграфе 3.2.3.2 читатель познакомился с дислокациями (и с книгой Джеффри Тейлора 1934 года издания) и также смог проследить, каким образом различного рода зримые подтверждения их существования позволили постепенно преодолеть первоначальный скепсис. Как бы то ни было, к тому времени, когда в конце 1950-х годов металлурги, а также и физики были покорены принципом «увидеть значит поверить», произошло еще одно событие.

После Второй мировой войны дислокации были подняты на щит некоторыми предприимчивыми металлургами, которые признали их причиной (в чисто «наглядной» (качественной) манере и даже не имея подтверждения их существованию) целого ряда явлений, в частности, таких, как хрупкость. После того как ими было брошено заявление, что они могут объяснить все, «уважаемые» ученые сочли, что они не объясняют ничего.

Прежде всего требовалось уйти от «наглядности». Этот рубеж был перейден в 1947 году, когда Коттрелл сформулировал сугубо количественную теорию «зуба текучести» в мягкой стали. Когда образец такой стали растягивается, он деформируется упруго до тех пор, пока при некотором напряжении *неожиданно* не поддается и затем продолжает деформиро-

ваться при меньшем напряжении. Если опыт прервать, то после некоторого времени пребывания образца при той же температуре прежнее напряжение пластического течения восстанавливается, то есть сталь вновь упрочняется или «старится» после деформации. Это явление имело практическую ценность, его много обсуждали, но так до конца и не поняли. Тогда под влиянием теоретиков дислокаций Игона Орована и Фрэнка Набарро Коттрелл предложил новую модель, суть которой он кратко представил в докладе на конференции по дислокациям, проходившей в Бристоле в 1947 году. Эта модель так описана в книге Брауна: «Установлено, что атомы растворенного вещества, отличающиеся по размеру от атомов растворителя (атомы углерода, например) могут снижать гидростатические напряжения в кристалле, и поэтому будут двигаться в области наибольших напряжений. В результате они будут собираться вокруг дислокаций, формируя «атмосферы», сходные с ионными атмосферами из теории электролитов Дебая – Хюккеля. Условия формирования и свойства этих атмосфер были изучены, и эта теория была применена к проблемам выделения, ползучести и предела текучести» [Braun, 1992].

Значение новой модели Коттрелла обусловлено простой формулировкой «Установлено...» и проведенной им параллелью с теорией электролитов Дебая – Хюккеля. Это был один из первых случаев, когда количественный урок для решения металлургической проблемы был извлечен из близкой, но совершенно другой науки.

Коттрелл (позже для формулирования окончательной версии его теории к нему присоединился Брюс Билби) благодаря точному применению к этой проблеме теории упругости смог выразить в цифрах градиент концентрации углеродных атмосфер, который определяет, как «сгущается» атмосфера на линии дислокации, обеспечивая вклад в напряжение пластического течения, связанный с дополнительной силой, необходимой для отрыва дислокации от атмосферы. И, что гораздо важнее, он смог предсказать временной закон, управляющий восстановлением атмосферы после отрыва от нее дислокации в случае, когда напряжение превысило предел текучести, – т.е. определить, какова кинетика старения после деформации. Это дало возможность сравнить результаты точных измерений с результатами точной теории. Ключевым аспектом стала проверка кинетики старения после деформации, потому что теория смогла предсказать зависимость концентрации атомов углерода в атмосфере от времени t старения после деформации в виде $t^{2/3}$.

В 1951 году этот закон старения после деформации был проверен Харпером [Harper, 1951] с помощью метода, который вполне отвечал изменениям, произошедшим в металловедении примерно в середине столетия. Было необходимо измерить зависимость от времени количества *свободного*

углерода, растворенного в железе, при том, что растворимость углерода в железе при нормальной температуре гораздо меньше 1%. Харпер поставил эту совершенно невозможную задачу и получил точки, показанные на рис. 5.1. Для этого он использовал крутильный маятник, который был изобретен голландским физиком Снуком вскоре после начала войны [Snoek, 1940, 1941] и оставался неизвестен за пределами Нидерландов вплоть до ее конца. Аппарат Харпера – Снука изображен на рис. 5.2(a). Образец, имеющий форму проволоки, помещается под небольшим натяжением в упругий зажим, и ему придается свободное вращательное колебание. Амплитуда колебания постепенно уменьшается из-за внутреннего трения, или затухания: было показано, что при определенных условиях это затухание обусловлено растворенным углеродом (и также азотом, если он присутствует). Грубо говоря, растворенные атомы углерода, будучи маленькими по размеру, сидят в междоузлиях решетки железа вплотную к границе кубической элементарной ячейки железа, и когда эта граница упруго сдавливается, а перпендикулярная к ней растягивается под действием приложенного напряжения, тогда равновесные концентрации углерода в междоузлиях на разных краях куба делаются слегка различными и атомы перепрыгивают в растянутые области, предпочитая сидеть в междоузлиях, где доступное пространство несколько больше. По прошествии полуцикла колебания сдвинутый край делается растянутым, и наоборот. Когда частота внешних колебаний соответствует частоте прыжков атомов углерода между соседними междоузлиями, затухание максимально. Если установить, каким образом температура пикового затухания меняется в зависимости от

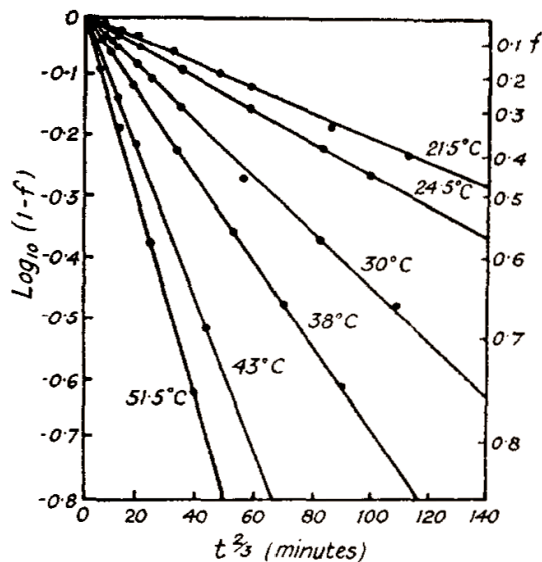


Рис. 5.1. Доля f атомов углерода, возвращающихся в «атмосферу», окружающую дислокацию. Определено с помощью крутильного маятника Снука

изменяемой (регулируемой) частоты маятника (рис. 5.2(b)), можно определить частоту прыжков и, значит, коэффициент диффузии углерода. Это возможно даже при температуре ниже комнатной, когда он очень мал (рис. 5.2(c)). Тонкости этого «упругого» метода и остальных с ним связанных были впервые изучены Кларенсом Зенером и описаны в его работе [Zener, 1948]; полностью теория была изложена позже в классической работе американцев Новика и Берри [Nowick and Berry, 1972]. Величина пика затухания пропорциональна количеству углерода в растворе. Атом углерода, расположенный в «атмосфере» вокруг дислокации, «связан» напряжениями, создаваемыми дислокациями, и поэтому не может колебаться между междоузлиями решетки и, следовательно, не участвует в пике затухания.

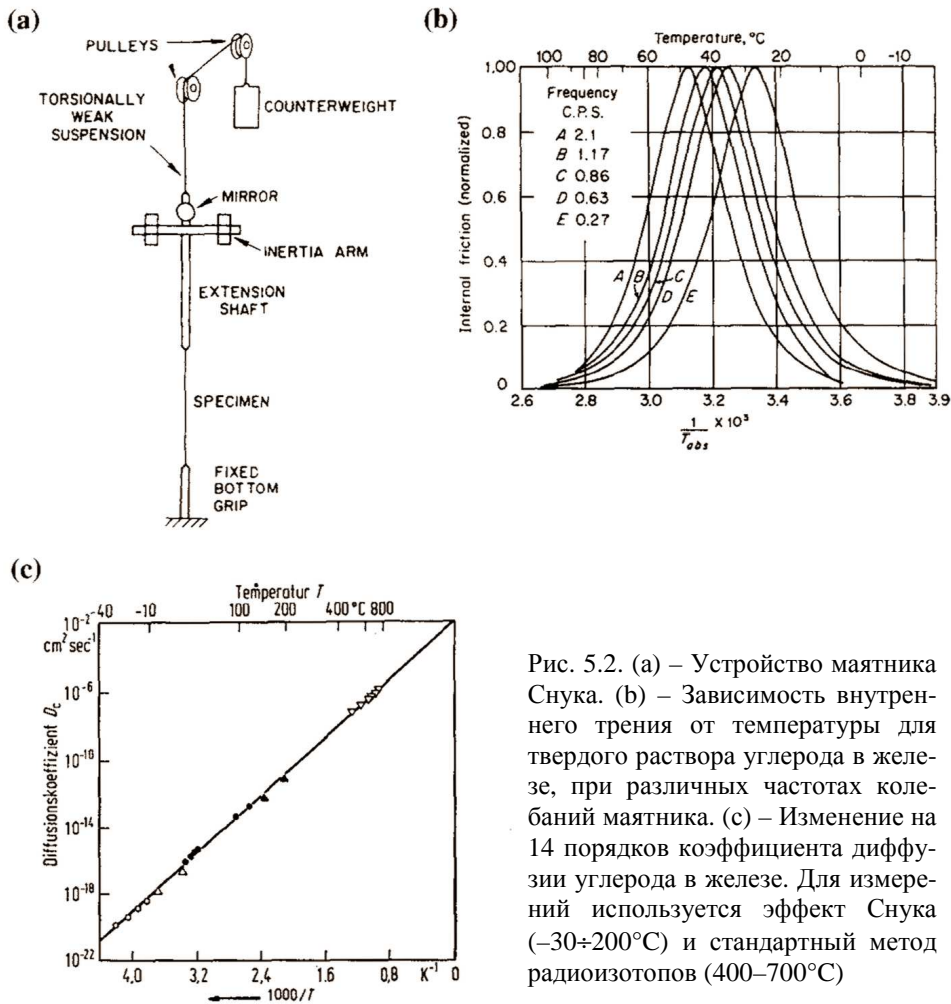


Рис. 5.2. (a) – Устройство маятника Снука. (b) – Зависимость внутреннего трения от температуры для твердого раствора углерода в железе, при различных частотах колебаний маятника. (c) – Изменение на 14 порядков коэффициента диффузии углерода в железе. Для измерений используется эффект Снука (−30÷200°C) и стандартный метод радиоизотопов (400–700°C)

С помощью простых приемов растяжения стальной проволоки до напряжения пластического течения, зажимания ее в маятнике Снука и измерения изменений коэффициента затухания с течением времени при температуре, близкой к температуре окружающей среды, Харпер получил экспериментальные точки, показанные на рис. 5.1. (Здесь f является долей растворенного углерода, который перемещается к атмосферам вокруг дислокации.) Правило $t^{2/3}$ было надежно подтверждено и, сравнивая углы наклона линий, соответствующих разным температурам, можно установить, что энергия активации старения после деформации идентична энергии активации диффузии углерода в железе, что видно из рис. 5.2(а). После работы Харпера модель, объединяющая напряжение пластического течения и старение после деформации, предложенная Коттреллом и Билби, стала общепринятой, и общепринятым стал факт существования дислокаций, хотя в то время их еще никто не наблюдал. Приход эры дислокаций ознаменовала книга Коттрелла по теории дислокаций [Cottrell, 1953], первое строгое количественное описание того, как постулированные дислокации должны взаимодействовать с напряжениями и препятствиями. На эту работу по-прежнему часто ссылаются. Исследованию Коттрелла помогла теоретическая работа Фрэнка Набарро в Бристоле, который вычислил реакцию движущихся под действием напряжений дислокаций на препятствия в кристалле. Набарро посвятил всю свою научную жизнь теории дислокаций, а также написал и отредактировал множество крупных работ на эту тему.

Совсем недавно [Wilde et al., 2000], через полвека после косвенной демонстрации, наконец, стало возможно увидеть углеродные атмосферы вокруг дислокаций в стали напрямую, с помощью автоэмиссионного микроскопа (см. параграф 6.2.4). Максимальная концентрация углерода в таких атмосферах составила 8 ± 2 at. % углерода.

Следует еще раз перечислить ключевые моменты этой истории, поскольку она очень ясно иллюстрирует изменения, произошедшие в металлведении в середине столетия. Первый, это точная теория явления, желательна без свободных параметров, а второй, это привлеченный для ее проверки метод измерения (маятник Снука), исключительно простой, легкий в использовании, но вместе с тем пригодный для количественной интерпретации, благодаря чему теорию становится возможным проверить в цифрах. Человек, мыслящий наглядными категориями, никогда не смог бы предположить, что крутильный маятник может принести пользу для измерения концентрации растворенного углерода!

Маятник Снука, который, по наиболее общему мнению, является средством измерения параметров релаксации, был использован и для измерения релаксаций, обусловленных тангенциальным смещением на границах зерен. Исследования в этой области в течение последних пятидесяти пяти

лет проводил выдающийся китайский физик Тин-суй Ке (Кê). Он заинтересовался этим методом в 1945 году под влиянием Кларенса Зенера и с тех пор работал над ним сначала в Чикаго, затем в Китае. Исключительная настойчивость Ке была отмечена медалью и приглашением представить в Америке обзорную лекцию. Эта лекция была опубликована незадолго до его смерти [Кê, 1999].

Теперь самое время вернуться к Розенхайну и его границам зерен. Структура дислокационных границ зерен была описана в книге Коттрелла. Около 1949 года Чалмерс высказал предположение, что граница зерна имеет «переходную решетку», представляющую собой нечто среднее между двумя граничащими решетками. Одновременно Шокли и Рид [Schockley and Read, 1949, 1950] гипотетически предположили, что переходная решетка на самом деле состоит из стенки дислокаций, и рассчитали, каким образом должна меняться энергия зеренной границы при увеличении угла разориентировки зерен относительно заданной оси вращения. (Речь идет о том самом Шокли, который принимал участие в изобретении транзистора; однако в это время его рабочие отношения с коллегами стали настолько плохими, что он на время сменил сферу своей деятельности.) Вскоре их гипотеза была проверена экспериментом [Aust and Chalmers, 1950]: был разработан метод, основанный на измерении угла между гранями, где сходятся три границы или зеренная граница и свободная поверхность. Как видно из рисунка 5.3, теория (только с одним подгоночным параметром) вполне соответствует эксперименту. Его можно было провести гораздо раньше, но никто не видел смысла в его проведении.

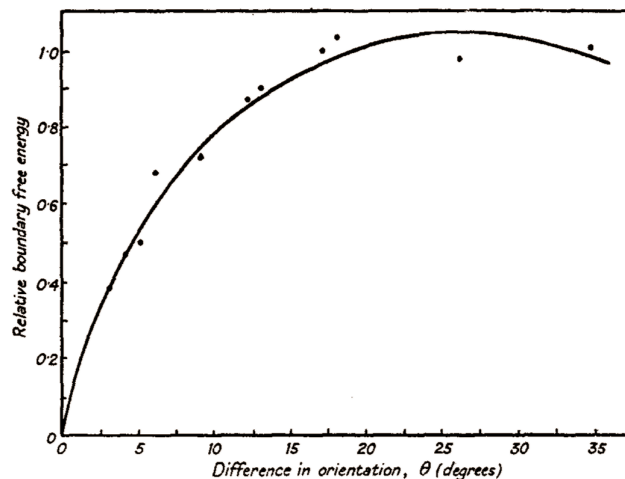


Рис. 5.3. Изменение удельной энергии зеренной границы в зависимости от ориентации. Теоретическая кривая и экспериментально полученные величины (показанные точками) (1950)

Так появилась новая парепистема: ее возникновение нашло отражение в классическом труде МакЛина [McLean, 1957], который работал в старой лаборатории Розенхайна. Сейчас изучение атомной структуры межфазных и особенно межзеренных границ фактически стало научной индустрией: современное ее состояние кратко представлено в книге в 715 страниц толщиной [Wolf and Yip, 1992]. Столь же обстоятельно дан полный обзор всех видов границ раздела [Sutton and Balluffi, 1995], те же авторы написали статью [Balluffi and Sutton, 1996] о том, «почему нас должна интересовать атомная структура границ раздела».

В параграфе 9.4 приведен один из наиболее изящных экспериментов, направленных на детальное изучение термодинамики границ зерен.

5.1.2. Другие победы количественного подхода

Описанные в предыдущем параграфе события относятся к концу 1940-х – началу 1950-х годов, в металловедении в то время происходила *количественная революция*, которая проложила путь современному материаловедению. Тогда же (см. параграф 3.2.3.1) сходная революция происходила в физике твердого тела. Она была вызвана реакцией на экспериментальную работу исследователя Пола (Pohl), который полагался только на эмпирические наблюдения, и привела к изучению точечных дефектов (в 1946 и 1954 годах вышли классические работы Зейтца (Seitz) по природе центров окраски в ионных кристаллах). Несмотря на то, что эти две области исследования, физика твердого тела и металловедение, не были тесно связаны, количественная революция охватила их одновременно.

К тому времени исследователи уже располагали хорошими возможностями для проведения высокоточных измерений, позволяющих учитывать источники случайных и систематических ошибок, и сложилась традиция проведения таких измерений. Согласно историческому обзору Дайсона [Dyson, 1999], «отцом современной науки» был Джеймс Брэдли (Bradley), английский астроном, который в 1729 году сумел определить положения звезд с точностью примерно до десятых долей секунды дуги, в 100 раз более точно, чем современники Исаака Ньютона, и открыл звездную аберрацию. Вскоре после этого также в Англии Джон Харрисон (Harrison) сконструировал первый действующий морской хронометр, модель, позволившую преодолеть целый ряд систематических ошибок. После этих событий лучшие химики и физики поняли, что значит выполнять ультрапрецизионные измерения, и осознали жизненную необходимость высокой точности на пути к пониманию. В этой связи актуальны слова знаменитого шотландского физика Уильяма Томсона, лорда Кельвина, которые он произнес в 1883 году в Лондоне на лекции инженерам-строителям: «...если вы можете измерить и выразить в числах то, о чем говорите, – вы знаете это»;

но если вы не можете измерить, если не можете выразить числами, – ваши знания скудны и недостаточны. Они могут быть началом науки, но едва ли одной лишь силой вашей мысли превратятся в ее фундамент». К тому же, одной традиции проведения точных измерений недостаточно, столь же важно изобретение принципиально новых видов инструментов, и к этому мы вернемся в следующей главе.

Возможно, Брэдли был изобретателем современной *экспериментальной* науки, но столь же важная традиция интерпретации точных измерений в терминах такой же точной теории сложилась позже. Одним из первых таких теоретиков был Максвелл, за ним последовали Больцман в статистической механике и Гиббс в химической термодинамике, и это произошло более чем через столетие после Брэдли. Как мы видели, для того чтобы нормы *теоретической* строгости были введены в металлургии, потребовалось в силу ее более прикладного характера даже на столетие больше времени, однако в некоторых других областях исследования такая строгость утвердилась несколько ранее: согласно недавно вышедшему обзору истории «структурного анализа», относящегося к проблеме прочности конструкций [Neuman, 1998], его точная количественная теория была разработана уже к началу XIX века.

Быстрые шаги в понимании природы и свойств материалов потребовали одновременного совершенствования мастерства как в измерении, так и в теории. Металлурги поняли это только примерно к середине XX века, в то же время, когда материаловедение стало оформляться в качестве новой дисциплины.

Новые традиции точности в теории ускорили развитие многих других па-репистем, наиболее важными из которых были энтропийная теория высокоэластичности в полимерах, достигшая зрелости в середине века [Treloar, 1951], и вычисление фазовых диаграмм (CALPHAD) на основе измерений термодинамических величин (тепловых эффектов реакции, коэффициентов активности и т.д.). Первую фазовую диаграмму построил в Нидерландах Мейеринг [Meijering, 1957] для системы Ni-Cr-Cu, а недавно вышла история создания CALPHAD [Saunders and Miodownik, 1998]. Я вернусь к ней в главе 12 (12.3), а высокоэластичность рассмотрю в главе 8 (8.5.1).

Далее я приведу примеры синергии между теорией и экспериментом, а затем – еще два примера количественных разработок.

5.1.2.1. Принцип Пастера

По мере того, как материаловедение делалось в своих методах более количественным и менее наглядным, в центре его оказывалась одна особенность – власть неожиданности. Ученые существенно продвигались вперед тогда, когда то, что они наблюдали, было удивительным, неожиданным

или резко противоречило существующей теории. Первым *фактор неожиданности* оценил Пастер, который видел источник научного таланта в том, чтобы «savoir s'étonner à propos» (уметь к месту удивляться). Этот принцип он применил еще юношей в 1848 году к своим наблюдениям оптического вращения плоскости поляризации некоторыми прозрачными кристаллами. Позже, в 1860 году, он заключил, что молекулы в кристаллах, судя по всему, должны иметь несимметричную форму, и эта новая идея была систематически проработана вскоре после этого Вант-Гоффом, который тем самым создал стереохимию. Актуальное следствие из принципа Пастера таково: «случай благоприятствует подготовленному уму». *Поскольку* фактор неожиданности предполагает полную непредсказуемость, ученый, который сделал нетривиальный вывод, как правило создает источник длительных разногласий. Я приведу в хронологическом порядке несколько примеров:

1. В 1907 году Пьер Вейсс понял, что единственный способ объяснить явления, связанные с ферромагнетизмом, которые противоречили представлениям о парамагнетизме, – постулировать существование ферромагнитных доменов. Увидеть эти домены ученые смогли лишь несколько лет спустя.

2. Модель строения атома, предложенная Эрнестом Резерфордом. В 1909 году коллеги Резерфорда Гейгер и Марсден обнаружили, что при бомбардировке тонкой металлической пленки альфа-частицами некоторые (одна на 8000) из них отклоняются на 90° и даже более. Резерфорд позже отметил, что «это было почти столь же неправдоподобно, как если бы вы произвели выстрел по обрывку папиросной бумаги 15-дюймовым снарядом, а он вернулся бы назад и угодил в вас». В свете тщательно построенной им теории рассеяния наблюдаемое явление было совершенно несовместимо с распространенной тогда моделью атома в виде «пудинга с изюмом». Это побудило его предложить планетарную модель атома, согласно которой большая часть массы атома сконцентрирована в очень небольшом объеме ядра, что и заставляет альфа-частицы отскакивать назад (см. [Stehle, 1994]). Слова Резерфорда, выражающие изумление, всегда казались мне *истинной иллюстрацией* принципа Пастера.

3. Мы уже видели, как Орован, Полани и Тейлор в 1934 году независимо друг от друга для устранения существенного несовпадения между измеренными и исчисленными напряжениями пластического течения в монокристаллах металлов постулировали существование дислокаций.

4. Английский инженер Алан Арнольд Гриффитс (1893–1963; рис. 5.4) сразу после Первой мировой войны [Griffith, 1920] обратил внимание на огромное расхождение между результатом измерения сопротивления излому хрупких материалов, таких, как стеклянное волокно, и его приближительной теоретической оценкой. Гриффитс постулировал наличие в материалах совокупности мельчайших поверхностных трещин и опреде-

лил, каким образом они будут «распространять» приложенное напряжение: коэффициент концентрации напряжений будет возрастать с увеличением их глубины. Поскольку разрушение определяется величиной самой глубокой из трещин, гипотеза Гриффитса оказалась способна также объяснить, почему более толстые волокна в среднем оказываются более хрупкими (увеличение поверхности повышает статистическую вероятность возникновения по меньшей мере одной глубокой трещины). Работа Гриффитса – одна из наиболее часто цитируемых во всей истории материаловедения, Дж.Дж. Гилман в поясняющем комментарии на нее заметил: «Один из уроков, который может быть извлечен из истории теории Гриффитса, – насколько значительные последствия может иметь хорошая фундаментальная идея. Лэнгмюр назвал такую идею «дивергентной», это значит, что она началась с малого и разрастается и вглубь, и вширь».



Рис. 5.4. Портрет А.А. Гриффитса на серебряной медали, выполненный по заказу компании Rolls Royce, его старинного работодателя

5. В 1949 году Чарльз Франк открыл, что для быстрого роста кристалла при малом пересыщении требуется участие винтовых дислокаций, возникающих на его поверхности (параграф 3.2.3.3). Это позволило объяснить, почему между реальным уровнем пересыщения, необходимого для роста кристалла, и его теоретической оценкой наблюдалось серьезное расхождение.

6. В 1957 году Эндрю Келлер (1925–1999) определил, что полимер полиэтилен в неразветвленной форме можно кристаллизовать из раствора, и обнаружил, что длина средней молекулы такого полимера значительно

превышает толщину полученного кристалла. Из этого он заключил, что цепи полимеров, видимо, закручиваются вокруг самих себя. Остальные ученые не согласились с его выводом, и Келлер нечаянно ввязался в одну из самых жестоких битв в истории материаловедения. Об этом позже будет сказано в главе 8, параграфе 8.4.2.

Во всех этих примерах действует принцип Пастера. Неожданность здесь обусловлена расхождением между первоначальной количественной теорией и результатами точных измерений, и именно она приводит к появлению нового понимания. Принцип Пастера остается одним из могущественных мотивационных факторов в развитии материаловедения.

5.1.2.2. Карты механизмов деформации и карты отбора материалов

Как только в середине XX столетия получила признание упругая теория дислокаций, утвердились и количественные теории разных видов пластической деформации. Была проведена теоретическая и экспериментальная работа, позволяющая ответить на следующие вопросы: Какова для данного материала связь между напряжением и деформацией при заданной скорости деформации, температуре и размере зерна? Какова скорость деформации при ползучести для заданного материала при фиксированной величине зерна и заданной температуре? Уравнения скорости таких процессов были установлены к 1970-м годам. Суть в том, что *механизм* пластического течения меняется в зависимости от сочетания напряжения, температуры и размера зерна. Например, металл с очень мелкими зёрнами при небольшом напряжении и повышенной температуре деформируется преимущественно с помощью «диффузионной ползучести», в которой дислокации не участвуют совсем, а деформация происходит посредством диффузии вакансий через зёрна или по границам зёрен.

Когда эти процессы стали более понятны, выдающийся материаловед Майкл Эшби [Ashby, 1972] и его коллега Гарольд Фрост изобрели *карты механизмов деформации*. На рис. 5.5 (а) и (б) изображены примеры карт механизмов деформации специального сплава на основе никеля, используемого при изготовлении реактивных двигателей, MAR-M200 и состоящего из зёрен двух видов, существенно различающихся по размеру. Заданы оси напряжения (нормированного к модулю упругого сдвига) и температуры, нормированной на температуру плавления. Поле разделено на области сочетания напряжений и температур, в которых доминирует свой механизм деформации; на графиках также изображен участок, соответствующий условиям работы лопасти стандартной турбины реактивного двигателя. Видно, что предсказанная для лопасти скорость деформации (обусловленная диффузионной ползучестью, контролируемой диффузией по границам зёрен) при увеличении размера зерна от 100 мкм до 10 мм снижается более чем в сто раз.

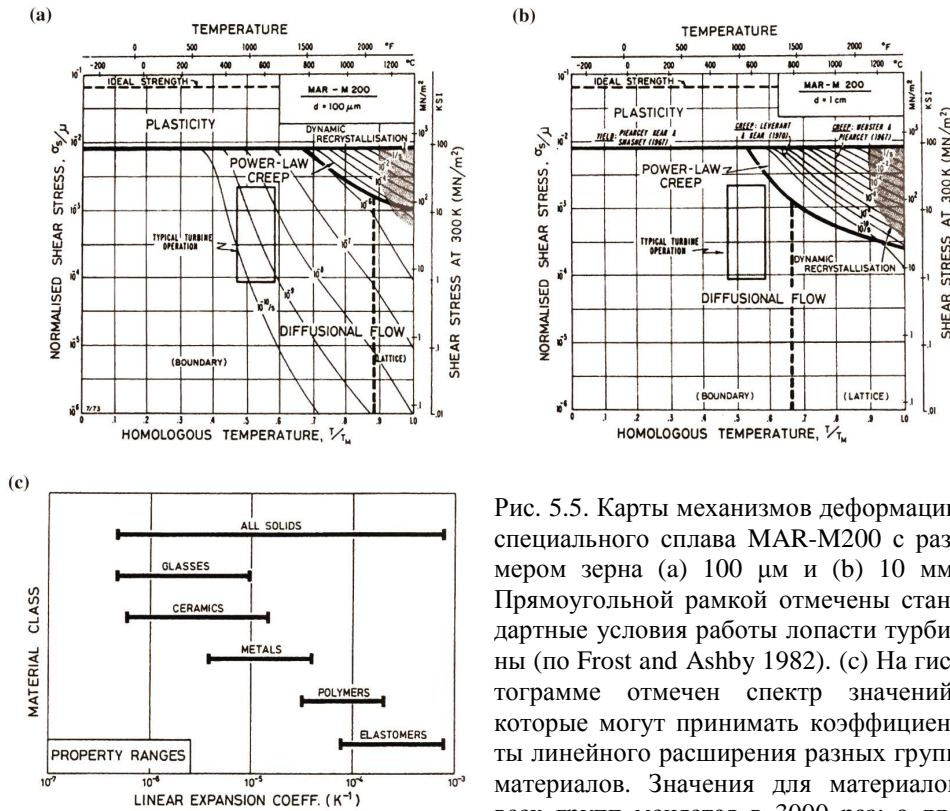


Рис. 5.5. Карты механизмов деформации специального сплава MAR-M200 с размером зерна (а) 100 μm и (б) 10 мм. Прямоугольной рамкой отмечены стандартные условия работы лопасти турбины (по Frost and Ashby 1982). (с) На гистограмме отмечен спектр значений, которые могут принимать коэффициенты линейного расширения разных групп материалов. Значения для материалов всех групп меняется в 3000 раз; а для материалов одной группы, как правило, в 20 раз (по Ashby 1998)

Построение, расчет и применение таких карт описаны в работе Фроста и Эшби [Frost and Ashby, 1982]. В ней также дан обзор различных механизмов деформации и факторов, ограничивающих ее скорость (таких, как «трение решетки» или переползание дислокаций в сочетании со скольжением, или ползучесть Набарро – Херринга (см. параграф 4.2.5)), рассмотрены соответствующие основные уравнения (иначе, уравнения для скорости деформации) и описаны стадии построения карт, например, подобных представленной на рис. 5.5; для этого используется простая компьютерная программа. Границы, обозначенные жирными линиями, соответствуют условиям, при которых два смежных механизма будут обеспечивать одинаковую скорость деформации. Следует сделать также некоторые предположения о «наложении» параллельных механизмов деформации. Составителю карты следует критически отнестись к надежности экспериментальных данных, если данные для одного и того же материала противоречат друг другу. В книге Фроста и Эшби приведены карты деформации

для разных металлов, сплавов и керамических материалов, а также примеры способов применения таких карт. Например, с помощью карты деформации можно определить механизм течения при заданных условиях, или можно приблизительно оценить общую деформацию за время службы изделия, ей можно воспользоваться для отбора сплавов или для разработки экспериментов, которые позволили бы получить больше информации относительно какого-либо механизма течения. Наконец, карты имеют значительную педагогическую ценность в университетском преподавании.

Десять лет спустя идея карт механизмов деформации подтолкнула Эшби к еще одной важной разработке – *картам отбора материалов*. Они представляют собой, например, графики зависимости модуля Юнга от плотности материала (как правило, при комнатной температуре), и отражают свойства отдельных групп совсем разных материалов – полимеров, дерева, сплавов, пен. Диаграммы можно использовать для выбора материала в соответствии с критериями минимального веса, в зависимости от того, насколько важна устойчивость к разрушению, деформации, продольному изгибу и т.д. Такие карты инженеры-конструкторы могут использовать, даже не являясь экспертами в области материаловедения. Я не буду здесь вдаваться в детали, читатель может обратиться к книге Эшби [Ashby, 1992], а также более поздней работе, в которой изложены принципы создания карт отбора материалов для использования при высокой температуре [Ashby and Abel, 1995]. Этот подход сходен с тем, что Зигмунд назвал «топологической оптимизацией: орудием для подгонки структур и материалов» [Sigmund, 2000]. Такова методика конструирования сложных устойчивых к перегрузкам структур с минимальной массой, например, для производства самолетов. Зигмунд отмечает также, что «любой материал является структурой, если смотреть на него в микроскоп с достаточным увеличением» [Sigmund, 2000].

Следующая стадия развития подхода Эшби связана с введением основанных на физике оценок свойств материалов в тех случаях, когда они не были измерены [Ashby, 1998; Bassett et al., 1998], когда желательна независимая перепроверка величин или когда может оказаться полезным установление спектра свойств групп материалов. Пример разновидности оценок, возможных благодаря такому подходу, дает рис. 5.5 (с). Еще более современной ступенью в применении подхода Эшби к отбору материалов является анализ полной стоимости использования альтернативных материалов (ведь производится большое число более или менее идентичных). Например, балка, выполненная из металлической пены, столь же прочна, сколь и цельнометаллическая, но имеет меньшую массу. Однако из-за высокой стоимости производства такой пены, подробный анализ дает основание считать ее применение нецелесообразным [Maine and Ashby, 2000].

Такие карты и методы оптимизации представляют собой примеры применения количественной революции к решению задач инженерии материалов.

5.1.2.3. Стереология

В параграфе 3.1.3 была подчеркнута центральная роль *микроструктуры* в материаловедении. Были рассмотрены двухфазные и многофазные структуры, а также морфология зерен в поликристаллических однофазных микроструктурах. Что не излагалось во всех деталях, так это отношение между свойствами, в частности, механическими свойствами, и такими величинами, как средний размер зерна, объемная доля и форма твердых частиц, средний свободный пробег дислокаций в двухфазных структурах. Некоторые специалисты-материаловеды заняты исключительно изучением этих соотношений. Для установления таких зависимостей необходимо найти надежные методы измерения соответствующих величин. Это предмет парепистемы *стереологии*, иначе известной как *количественная металлография*, суть которой заключается в получении статистической информации о трехмерной микроструктуре на основании изучения двумерных сечений образца. Эта задача подразумевает, во-первых, *анализ изображения*, который сейчас включает измерение на микроснимках с помощью компьютера таких переменных, как доля площади, занимаемой дисперсной фазой в двухфазной смеси, или измерение среднего расстояния между частицами, и во-вторых, создание теоретической основы для преобразования сведений о двумерных сечениях в информацию о трехмерной структуре с соответствующей оценкой возможных ошибок. Все это куда менее очевидно, чем кажется на первый взгляд: так, кристаллические зерна в однофазном поликристалле отличаются по величине, могут быть разного размера в разных направлениях, и также надо помнить, что сечение делит большую часть зерен не по их максимальному диаметру. Все эти факторы должны быть учтены при оценке реальной средней величины зерна.

Стереология возникла в 1960-х годах благодаря усилиям не только материаловедов, но также анатомов и минералогов. На рис. 3.13 изображены два примера взаимоотношений свойство – микроструктура, взятые из работ ведущих современных специалистов [Exner and Hougardy, 1988; Exner, 1996]. На рис. 3.13 (а) изображен график зависимости механического свойства (в данном случае, твердости на вдавливание) от геометрических параметров зерен: на нем вместо величины, обратной квадратному корню из размера зерна, показана суммарная площадь границ зерен. Определение площади межфазной поверхности является одной из наиболее трудных задач в стереологии. На рис. 3.13 (б) представлена зависимость коэрцитивной силы кобальтовой фазы «тяжелого композита» Co/WC от доли меж-

фазных границ на единицу объема. На рис. 5.6 изображен предел текучести в зависимости от размера зерна или расстояния между частицами в некоторых сплавах: линейная зависимость между пределом текучести и обратным значением квадратного корня из (среднего) размера зерна известна как *закон Холла – Петча*, установление которого стало одним из первых признаков количественной революции в металлургии. Первая книга, в которой была подробно описана практическая и теоретическая стереология, была составлена двумя знаменитыми американскими исследователями ДеХоффом и Райнсом [DeHoff and Rhines, 1968]. За ней последовал целый ряд книг, исчерпывающий обзор которых был выполнен Экснером [Exner, 1996]. В течение последних нескольких лет возникла специализированная форма анализа микроструктур, базирующаяся на компьютеризованном анализе изображений, – *фрактальный анализ*. Большая часть многотомной литературы по фракталам, изучение которых началось с работы математика Бенуа Мандельброта из ИВМ, не относится к задачам материаловедения, но существует такая подпарепистема фрактального анализа, которая определяет соотношение между размерностью фрактала и трещиностойкостью: один такой пример был проанализирован Каном [Cahn, 1989].

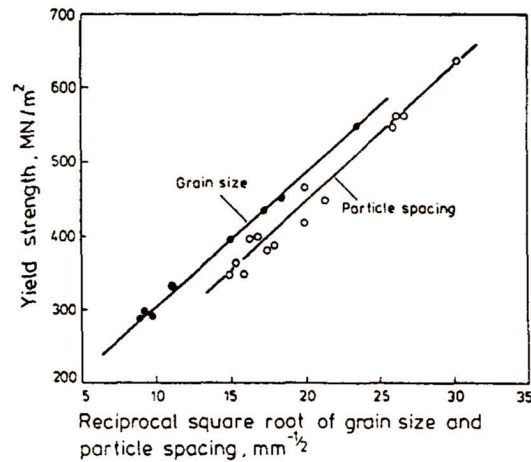


Рис. 5.6. Зависимость предела текучести от размера зерна или расстояния между частицами (рисунок предоставлен Г.Е. Экснером)

Вся эта область исследований является замечательной иллюстрацией глубокого изменения, произошедшего в середине XX столетия и связанного с идеей внедрения количественных методов в материаловедение и его наследника материаловедение.

5.1.3. Радиационные повреждения

Первые ядерные реакторы были построены во время Второй мировой войны в Америке в ходе конструирования атомных бомб. Сразу же после войны в нескольких странах началось развитие национальной атомной энергетики, и сразу стало ясно, что при разработке ядерных реакторов должно быть принято во внимание действие нейтронного излучения, гамма-излучения и продуктов деления ядер на топливо, замедлители и конструкционные материалы. В крупных государственных лабораториях ряда стран были запущены масштабные программы исследований, которые стали поразительным примером использования в промышленной практике фундаментальных исследований и одним из лучших образцов количественного подхода к исследованиям в области материаловедения. Недавно вышла книга, одна из глав которой посвящена истории использования атомной энергии в мирных целях (особое внимание уделено событиям в Великобритании), а также последствиям радиации [West and Harris, 1999].

На заре ядерной энергетики (и во время войны) в качестве топлива для всех тепловых реакторов использовался металлический уран. Аллотроп урана, существующий при комнатной температуре (α -уран) очень анизотропен по структуре и свойствам. Оказалось, что поликристаллический уран, как правило, имеет преимущественную ориентацию совокупности зерен (т.е. «текстуру») и, следовательно, размерно неустойчив при периодическом изменении температуры и нейтронном облучении. Топливный стержень мог легко превысить свою первоначальную длину в несколько раз. В этом случае топливные элементы прожгли бы свои контейнеры и выпустили радиоактивность в систему охлаждения. Для решения этой проблемы на ранних этапах нужно было срочно предпринять какие-то действия, и было введено использование подходящей термообработки урана в высокотемпературной (β -фаза) области с последующим охлаждением: благодаря ей ориентации α -зерен становились фактически неупорядоченными, что существенно ослабляло остроту проблемы. Позже добавление некоторых легирующих элементов сделало ориентацию зерен еще более хаотичной, и также закономерно вызвало измельчение зерен. Эти исследования описаны в классическом труде, посвященном урану [Holden, 1958]. Несмотря на частичный успех в устранении проблем, происходящих от анизотропии, «уран оказался настолько труден для работы, что в середине 1950-х годов был как топливо отвергнут по всему миру» [Lander et al., 1994]. Кроме того, как отметили те же авторы, с точки зрения металлургии, «как только фундаментальные исследования (главным образом, исследование монокристаллов) показали, что анизотропия теплового расширения и обусловленное ею возникновение пространственной неупорядоченности в ходе облучения нейтронами являются *природным* свойством

металла, от него отказались в пользу оксида. *Это, без сомнения, является примером одного из наиболее быстрых изменений в технологии, вызванных фундаментальным исследованием!*³⁶

Внимательное изучение хронологии этого эпизода дает еще один урок. Первоначально наблюдение обусловленного излучением «роста» урана было чисто феноменологическим.³⁷ По словам Холдена, вначале было выдвинуто много противоречивых теорий, особенно для объяснения «обусловленного излучением роста» (а также «роста, вызванного периодическим изменением температуры»), и только в конце 1950-х годов, когда началось исследование монокристаллов урана, возникло общее убеждение в том, что причина этого явления кроется в анизотропии диффузионных свойств [Seigle and Opinsky, 1957]. Теория указала, что межузельные атомы движутся предпочтительно в направлениях [010], а вакансии в направлениях [100], и это ведет к наблюдаемому искажению формы. Одних феноменологических фактов оказалось достаточно, чтобы применить это явление на практике. Не было никакой необходимости ждать полного понимания лежащих в его основе процессов. Однако исследования Сигла и Опински (на монокристаллах) открыли путь для последующего понимания многих других вызываемых излучением явлений. Также следует отметить, что понимание «роста» урана под действием излучения оказалось связано с проблемой выращивания монокристаллов (которое, как подтверждает мой собственный опыт 1949 года, в случае урана было очень трудным) и детальным пониманием диффузии – двумя парепистемами, описанными в 4-й главе.

Роль межузельных атомов (атомов, внедренных между атомами решетки) стала центральной в изучении пострадиационных эффектов. В то время, когда в 1957 году Сигл и Опински проводили свои исследования, на одном из английских реакторов в Уиндскейле случилась серьезная авария по причине неожиданного перегрева графитового замедлителя (материал, который используется для замедления нейтронов в реакторе до скоростей, при которых они более действенны для обеспечения деления ядер урана). Причину этого приписали «эффекту Вигнера», выделению энергии упругой деформации, связанной с атомами углерода, «втиснутыми» в между-

³⁶ Курсив автора.

³⁷ Хотя это прилагательное в научной литературе и используется свободно, оно определяет сложное понятие. В соответствии с Оксфордским английским словарем, в 1940 году философ науки Уильям Вевелл заметил, что «каждая наука, если это действительно наука, должна содержать три составляющих: феноменологию, этиологию и теорию». Словарь определяет этиологию как обозначение причин и передачу смыслов. Таким образом, феноменологическая стадия развития науки подразумевает должное наблюдение видимых явлений, тогда как скрытые причины и предпосылки подробно рассматриваются позже.

зельные позиции. Когда эта энергия делается слишком существенной, энергия деформации «релаксирует» с нагревом графита, и по мере нагревания этот процесс делается сначала самоподдерживающимся, а потом, наконец, катастрофическим. Эта авария потребовала безотлагательного создания программы поисков безопасного освобождения «энергии Вигнера» в графите: ключевые эксперименты ретроспективно описаны Коттреллом [Cottrell, 1981], работавшим по этой программе.

В Великобритании по-прежнему одновременно с более современными продолжают использоваться и тепловые реакторы на металлическом уране (в этом отношении Ландер и другие были не вполне правы, говоря о повсеместном отказе от металлического урана). В 1956 году Коттрелл (который тогда работал на Управление атомной энергетики (Atomic Energy Authority)), исходя из основных принципов, установил механизм, благодаря которому металлический α -уран обнаруживает ползучесть под действием небольшого напряжения: это оказалось связано с ростом отдельных анизотропных зерен, процессом, вызывающим возникновение локальных напряжений между зернами. Простой эксперимент с помещением урана внутрь ядерного реактора подтвердил существование такого эффекта [Cottrell and Roberts, 1956], и конструкция реактора была немедленно изменена. Это еще один пример быстрого изменения технологии в результате фундаментального исследования.

К 1969 году, когда был опубликован крупный обзор по этим вопросам [Thompson, 1969], важным направлением исследований стало изучение поведения точечных дефектов и дислокаций в кристаллах, подвергшихся бомбардировке нейтронами. Еще через десятилетие был сделан существенный шаг вперед, и количественная теория объединилась с феноменологическим знанием. Гиттус опубликовал книгу, в которую вошли новые, судя по названиям глав, темы: «Пузыри», «Поры» и «Ползучесть, ускоренная облучением» [Gittus, 1978].

Успешное применение теории для объяснения поведения облученных твердых тел и осуществления полезных предсказаний привело к созданию парепистемы «атомного моделирования». Эта идея была озвучена на 60-летнем юбилее Рональда Баллоу (Bullough), Харвелльского ученого, который сыграл важную роль во введении таких моделей. В своей книге Коттрелл [Cottrell, 1992] замечает: «Хотя атомистическая теория осталась до некоторой степени феноменологической, например, в своих расчетах процессов радиационного повреждения она использует измеренные энергии точечных дефектов, две ее составляющих позволили существенно расширить наше понимание поведения материалов. Первая – что искажения решетки, вызванные такими дефектами, как дислокации или трещины, достаточно стабильны и поэтому могут быть точно описаны посредством

линейной упругости. Вторая – что формы, которые может принимать дефект решетки, определяются кристаллографическими особенностями; будучи упорядоченной, структура может искажаться только упорядоченно. Используя эти представления, атомистические теории могут обеспечить невероятно подробное и точное описание сложных структур и свойств».

Стоит потратить некоторое время на обсуждение проблемы возникновения пузырей в облученном ядерном топливе. Большая часть связанной с ней исследовательской работы была выполнена в 1960-х годах, чему предшествовало изучение диспергирования при нагреве природного минерала ториянита. В результате радиоактивного распада тория образуется гелий, и когда этот гелий накапливается в трещинах минерала, тот «разлетается вдребезги» (слова из книги [Barnes and Mazey, 1957]). Уран также делится с образованием ряда продуктов деления, включая благородные газы и в первую очередь гелий. В равновесном состоянии они нерастворимы и могут образовывать зародыши, накапливаясь в дефектах решетки и на границах выпадающих фаз и вызывая разбухание топлива. Изучение этих пузырей (некоторые исследования основывались на модельных системах, таких, как гелий, введенный в медь) привело к ряду важных открытий в области материаловедения, выходящих далеко за пределы атомной энергетики, в том числе к детальному пониманию движения пузырей в *твердых телах* при перепаде температур. Для того чтобы снизить влияние пузырей, было важно вызвать зарождение как можно большего их числа, поскольку при одном и том же количестве газа множество мелких пузырей приводят к гораздо меньшему разбуханию, чем несколько крупных. Для достижения высокой плотности пузырей, в свою очередь, требуется точное понимание процесса их зарождения. Гиттус очень доступно описывает это важное исследование. Этот вопрос сейчас даже освещен в учебнике по физике материалов для студентов [Quég , 1998].

Тема «поры» отмечает начало эры исследований радиационных повреждений. Поры подобны пузырям, но не имеют отношения к образованию газов при делении ядер. Когда образующиеся в результате бомбардировки решетки высокоэнергетическими частицами межузельные атомы и вакансии не компенсируют друг друга, создается избыточная концентрация вакансий, они собираются в *пустые* пузыри, и получают «поры». Этот процесс особенно важен в связи с эксплуатацией так называемых реакторов на быстрых нейтронах, в которых нет замедлителя деления нейтронов. Понимание образования и свойств пор требует детального понимания свойств точечных дефектов (см. книгу Гиттуса [Gittus, 1978], а также американскую работу Корбетта и Йанниело [Corbett and Ianniello, 1972]). Отличным примером очень изящной количественной теории избыточной абсорбции отдельных видов точечных дефектов в разных «пунктах назна-

чения» в границах зерен, на дислокациях, дефектах упаковки и в самих порах является работа Брайлсфорда и Баллоу [Brailsford and Bullough, 1981]. Можно сказать, что эта книга представляет собой апофеоз теории дефектов, приложенной к исследованию радиационных повреждений. Другим следствием изучения пор стали исследования новых явлений, которые в радиационных повреждениях роли не играли, но на много лет приковали к себе внимание исследователей твердого тела, например, формирование *решеток пор*, первым наблюдателем которых стал Эванс [Evans, 1971]. Совокупности мелких пор в металлах, таких, как молибден, формируют решетки, внешне схожие с решетками металла, но с гораздо большим периодом решетки. Интересны попытки понять, взаимодействия какого именно рода приводят к возникновению в решетке металла такой решетки пор. Сейчас, спустя тридцать лет, этот вопрос по-прежнему остается актуальным.

Стоит рассмотреть значение обсуждения проблемы радиационных повреждений для дальнейшего развития материаловедения в целом. Кратко к этой теме обращается Мансур [Mansur, 1993] в предисловии к двухсотому тому *Journal of Nuclear Materials*. Он отмечает, что все, что известно о свойствах межузельных точечных дефектов, и большая часть информации о вакансиях получены благодаря изучению атомного разупорядочения твердых тел под действием облучения. На этом знании, а также на изучении связанных с ним структурных изменений, вызванных диффузией, основана разработка устойчивых к облучению материалов для атомных и ядерных реакторов. Наконец, Мансур особо отмечает, что некоторые технологии улучшения свойств поверхности, особенно ионная имплантация, возникли непосредственно благодаря изучению радиационных повреждений. Взаимопомощь инженерии и исследования материалов для конструирования ядерных реакторов является прекрасным примером их взаимовыгодного сотрудничества в области материаловедения.

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Характеризация материалов является важнейшей задачей современного материаловедения. Фактически, этот термин употребляется для обозначения совокупности действий, охватывающих качественный и количественный анализ химического строения материала и изменения его от фазы к фазе; рассмотрения пространственного распределения зерен, фаз и меньших составляющих структуры, модификаций кристаллических структур, а также размера, природы и распределения несовершенств структуры (включая стереологический анализ, выделенный в 5-й главе).

Слову *characterisation* сложно дать точное определение. Английский Оксфордский словарь (2-е издание) предлагает три варианта. Первый, «создание точной формы чего-либо; форма, пресс-форма или отпечаток, полученный с его помощью», скорее означает, что форма «чего бы то ни было» может быть изменена тем, кто выполняет характеризацию. Второй, «описание характеристик или существенных черт; воспроизведение в словах», приближает нас к смыслу характеризации, как его понимают в материаловедении, хотя точнее было бы сказать «воспроизведение в числах и образах», нежели «воспроизведение в словах». И, наконец, третьего определения, «создание фиктивных знаков», лучше избегать тем, кто желает серьезно заниматься материаловедением.

Выдающийся специалист в области характеризации Эрик Лифшин (Lifshin) рассказал мне, что в 1960-х годах в исследовательском центре компании General Electric в течение некоторого времени вместе работали две группы американских специалистов, одна из которых занималась металлографией, а другая – аналитической химией. Вскоре, после того как идея материаловедения утвердилась в Америке, они сформировали объединенную группу и назвали ее Materials Characterisation Operation. Видимо, именно с тех пор этот термин стали использовать в материаловедении, и я думаю, что первоначально он обозначал деятельность сотрудников промышленных лабораторий, таких, как и сам Лифшин, который долгое время

³⁸ В настоящее время это слово весьма редко используется в русском языке. Попытки перевести английское слово «characterisation» с помощью различных словарей показали, что проще и эффективнее ввести такой термин – хотя бы для адекватного перевода этого текста и может быть – кто знает – способствовать его более широкому использованию. – *Прим. ред.*

работал в составе большой группы, занимавшейся характеристикой, в General Electric Corporate R&D Centre. Я просмотрел подборку университетских учебников по материаловедению за 1960-е и 1970-е годы, и ни в одном из них не нашел этого термина, значит, он получил распространение не раньше 1980-х. В 1986 году издательство Pergamon Press (Oxford) опубликовало «Энциклопедию материаловедения», в которую вошло много статей по «методам исследования и характеристики материалов» под редакцией Лифшина, Лифшин также написал обстоятельный обзор всей этой области исследований [Lifshin, 1986]. Позже вышла еще одна энциклопедия, в ней был описан очень широкий спектр методов, но более поверхностно [Brundle et al., 1992].

Но задолго до этих энциклопедий появилась книга, посвященная «физическим методам изучения металлов» [Chalmers and Quarrell, 1941, 1960]. Она была впервые опубликована в 1941 году, и в ней были описаны в числе прочих и некоторые особые методы, такие, например, как изучение способности твердых тел к демпфированию (параграф 5.1). Как отметили ее авторы во втором издании, «не последним из многих событий, которые произошли с момента выхода 1-го издания, стало обращение металлургов к чистой науке и к современным методам, основанным на научных принципах». Оба издания относятся к тому временному периоду, с которым я в 5-й главе связал «количественную революцию».

Словосочетание «специалист по характеристике» (я так назвал Лифшина) – это почти оксюморон: ее методы настолько многочисленны, разнообразны и сложны, что никто не сможет стать истинным знатоком их всех, даже если он посвятит им все свое рабочее время. Эта проблема стоит еще серьезнее для тех материаловедов, чей основной интерес лежит в какой-либо другой области. Как отметил Лифшин в предисловии к энциклопедии характеристики материалов, «ученым и инженерам очень сложно следить даже за достижениями в собственных областях, тем более им трудно быть знатоками характеристики материалов. Тем не менее, очень важно иметь общее понимание современных аналитических методов, чтобы быть способным эффективно взаимодействовать с экспертами в этой области»³⁹ [Cahn and Lifshin, 1993].

Я намерен в этой главе строго придерживаться исторического подхода, и остановиться подробнее лишь на некоторых из многочисленных методов «исследования и характеристики материалов». Нет сомнений в том, что эти методы, и специализированные исследования, направленные на их непрерывное улучшение, составляют самую суть современного материаловедения.

³⁹ Курсив автора.

6.2. ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ

В параграфе 3.1.3 я уже говорил о микроструктуре как одной из «опор треножника», одном из трех важных концептов, предшествовавших материаловедению. Экспериментальное изучение микроструктуры посредством микроскопов называется *металлографией*. В последние годы были предложены такие неологизмы как керамография и даже материалография, но они не прижились, и первоначальный термин по-прежнему употребляется в названиях журналов и конкурсов на лучший и наиболее интересный микроснимок, хотя теперь он относится ко всему материаловедению, а не только к металлам. Почти сто лет назад под словом «металлография» в немецкоязычных странах подразумевали примерно то же, что мы сейчас называем металлургием (*physical metallurgy*) (например, знаменитая книга Густава Таммана 1912 года издания называется *Lehrbuch der Metallographie*), а в Англии выходил журнал *The Metallographist*. Металлографами называли себя профессионалы в этой области. Как я уже сказал в параграфе 3.2.1, металлурги относились к ним сдержанно. Можно повторить здесь слова Гарри Брэрли (*Brearly*), выдающегося металлурга того времени: «То, что человек видит в микроскоп, так мало, и его видение вследствие этого настолько ограничено, что он упускает то, что высматривал и что сразу очевидно для человека, чей взгляд информирован опытом». Более ярко эта идея была выражена ранее, в 1837 году, кокни Сэмом Уэллером, персонажем романа Диккенса «Посмертные записки Пиквикского клуба»: «Да, у меня есть глаза, – ответил Сэм, – и в этом-то все дело. Будь у меня вместо них пара патентованных газовых микроскопов особой силы, увеличивающих в два миллиона раз, может быть я и увидел бы сквозь лестницу и сквозь сосновую дверь, но коли у меня есть только глаза, то, понимаете ли, зрение мое ограничено».

Такой взгляд на вещи никогда не умирал, и в нем действительно что-то есть: чем выше увеличение, с которым рассматривается объект, тем меньше оснований быть уверенным, что рассматриваемое типично для всего объекта. Старая привычка изучения образцов при целом спектре масштабов увеличения уходит, и это печально.

6.2.1. Оптический микроскоп

Систематически оптический микроскоп впервые стал использовать в Англии Роберт Гук (*Hooke*), о чем свидетельствует его знаменитая книга «Микрография», написанная в 1665 году. Вскоре после этого, в 1702 году, оптический микроскоп начал применять голландец Антони ван Левенгук (*van Leeuwenhoek*). Выполненные с помощью микроскопа наблюдения, в том числе металлических образцов, были проанализированы Смитом

[Smith, 1960] в книге «История металлографии». Левенгук (van Leeuwenhoek) первым графически изобразил металлические дендриты, но в то время микроскописты видели металлические микроstructures неясно. Решительный шаг в 1864–1865 годах был сделан Генри Сорби (Sorby) (параграф 3.1.2) [Smith, 1960, p. 175], который изобрел «перпендикулярное освещение» в микроскопе (рис. 6.1). Это изобретение позволило ему рассматривать полированные сечения непрозрачных материалов, а именно металлов и сплавов, и благодаря химическому травлению он смог обнаружить в их микроstructure отдельные фазы. Сорби потребовалось много времени, чтобы преодолеть широко распространенный скепсис относительно такого способа использования микроскопа. Но на рубеже веков микрографический метод Сорби применили первые исследователи фазовых диаграмм, и его действительная ценность была, наконец, признана.

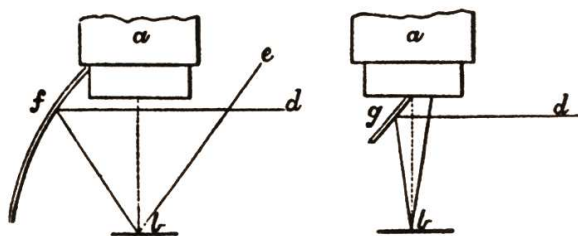


Рис. 6.1. Параболический отражатель Бека и плоское зеркало Сорби, введенные Сорби (из Quarterly Journal of the Microscopical Society, 1865)

Метод «перпендикулярного освещения» Сорби стал использоваться во всех металлографических лабораториях. Тем временем минералогии усовершенствовали микроскоп для использования света, проходящего сквозь тонкие просвечивающиеся сечения камня. Минералогическая микроскопия обрела новое направление развития, когда выяснилось, что (анизотропные) кристаллы с низкой симметрией обладают двумя отдельными абсолютными показателями преломления в зависимости от плоскости поляризации падающего света. Особенно эффективным этот метод стал после того, как в конце XIX века был введен метод сходящегося пучка падающего света, и стало использоваться понятие *индикатриса* как средство идентификации минералов в многофазных структурах. Поляризованный свет также применяется металлургами, но только как средство анализа микроstructures в некубических металлах. Этот метод может оказать существенную помощь в достижении четкого контраста в сплавах, которые нелегко травить, например, при изучении ромбоэдрических поликристаллов CuPt (рис. 6.2) [Irani and Cahn, 1973].



Рис. 6.2. Стехиометрическое соединение CuPt, выдержанное 157 часов при температуре 550°C. Фотография микроструктуры, сделанная в поляризованном свете. Виден рост доменов упорядоченной фазы гетерогенно зарождающихся на границах зерен и у царапин на поверхностях (по Irani and Cahn, 1973)

Как правило, метод просвечивания образца поляризованным светом встречается в минералогической литературе, но существует и замечательная книга, рассматривающая его в связи с идентификацией кристаллов и структурным анализом [Vunn, 1945].

Во второй половине XX века появилось несколько новых вариантов оптической микроскопии, например, фазово-контрастная микроскопия (изобретенная во Франции) и микроскопия с использованием многолучевой интерференции (изобретенная в Англии). Появились методы, которые позволяют четко различать изменения глубины, существенно меньшие, чем длина волны света; эти методы, в частности, использовались в исследовании политипизма (параграф 3.2.3.4). Позже был разработан радикально новый метод конфокальной оптической микроскопии [Turner and Szarowski, 1993]. С его помощью стало достижимо четкое разрешение изображения все более глубоких слоев образца, прозрачного или непрозрачного, посредством последовательной фокусировки на разных слоях и «улавливания» отраженного нефокусированного рассеянного света. Существуют также варианты микроскопии, в которых применяется ультрафиолетовый и инфракрасный свет. Первый улучшает разрешающую силу микроскопа, которая определяется длиной световой волны, второй используется для специальных исследований (см., например, рис. 3.14).

Инструменты, методы и лежащая в их основе теория оптической микроскопии для материаловедов хорошо изложены в книге [Telle and Petzow, 1992]. Одним из последних обзоров, включающих металлографические методы *всех* видов, оптическую и электронную микроскопию и также такой метод, как испытание на микротвердость, стала замечательная книга Филипс [Phillips, 1971].

В последнее время появилось так много электронно-оптических инструментов для проведения материаловедческих исследований, что многие молодые специалисты признали оптическую микроскопию совершенно устаревшей и прибегают к ней все реже. Отрицательное следствие этого, отмеченное выше, заключается в том, что уходит в прошлое традиция использовать при изучении материалов широкий спектр средств и методов.

6.2.2. Электронная микроскопия

Давно известно, что разрешающая способность оптических микроскопов определяется длиной световой волны, и согласно теории Аббе (Abbé), лежит вблизи одного микрометра. Если попробовать использовать более высокое увеличение, то исследователь увидит лишь пушистую бахрому дифракции вместо четкой картины. В 1924 году де Бройль (de Broglie) показал, что пучок моноэнергетических электронов имеет характеристики волны, длина которой обратно пропорциональна кинетической энергии, и при увеличении напряжения до нескольких тысяч вольт можно получить длину волны гораздо меньшую, чем длина волны видимого света. Стало достаточно очевидно, что если такой луч использовать для формирования изображения, то предел разрешения Аббе должен быть гораздо меньше, чем для любого светового микроскопа. Теория де Бройля была с успехом подтверждена в 1927 году Г.П. Томсоном (Thomson), сыном Дж.Дж. Томсона, и А. Рейдом (Reid), которые показали, что пучок электронов в кристалле дифрагирует, как и рентгеновские лучи. Более того, вскоре после этого инженеры разработали такие приборы, как электронно-лучевая трубка и осциллоскоп. Это открыло путь попыткам создать электронный микроскоп.

Сложность заключалась в том, что электроны, разумеется, не могут фокусироваться стеклянными линзами, и было необходимо использовать магнитные и электростатические «линзы». В 1926/27 гг. немец Ханс Буш (Busch) опубликовал несколько плодотворных работ об аналогии между воздействием магнитного или электрического полей на электроны и формальной геометрической оптикой. Затем группа немецких инженеров и два молодых докторанта немец Эрнст Руска (Ruska) и венгр Денис Габор (Gabor) занялись поэтапной разработкой электронно-оптических систем с (преимущественно) магнитными линзами, и в 1931 году был сконструиро-

ван первый примитивный двухлинзовый микроскоп. Идеологом этой работы был Э. Руска, который много лет спустя [Ruska, 1980] опубликовал о ней книгу. (Впоследствии Э. Руска и Д. Габор были удостоены за это изобретение Нобелевских премий.) К 1933 году Руска получил разрешение значительно большее, чем при работе с самым лучшим оптическим микроскопом; однако вскоре стало ясно, что разрешение электронных микроскопов тоже ограничено, и что предельное, ниже ангстрема, разрешение, выведенное из теории Аббе, даже отдаленно недостижимо. В 1937 году компания Siemens в Германии объявила о выпуске первого электронного микроскопа «серийного производства», с замечательным разрешением примерно в 7 нм. Много микроскопов Siemens стало вновь выпускаться после войны, примерно с 1955 года, и использоваться во всем мире.

За дальнейшими подробностями читатель может обратиться к блестящему историческому обзору [Mulvey, 1995], в котором также описаны интеллектуальные и практические проблемы создания микроскопа и выделены стадии его последующей эволюции. Примечательно, что электронно-оптическое устройство первых выпускаемых микроскопов оставалось точно таким же, как и устройство первого экспериментального микроскопа Руски.

6.2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Даже если разгонять электроны разностью потенциалов в 100–200 кВ, их способность проникать сквозь твердые материалы, такие как металлы, составляет величину порядка микрометра, и поэтому на заре просвечивающей электронной микроскопии стандартным способом подготовки образцов были полировка, травление и затем изготовление тонкой (низкоплотной) пластичной реплики, фиксирующей рельеф поверхности. С помощью этого метода были изучены, например, такие объекты, как линии тонкого скольжения на поверхности деформированных металлов. Биологи в то время уже могли направлять потоки электронов сквозь тонкие сечения неплотных материалов, подготовленных посредством микротомии, но материаловеды никогда не думали о такой возможности.

Впервые о ней задумался Питер Хирш, в то время аспирант-физик в Кавендишской лаборатории в Кембридже (рис. 6.3 (а)). Его история, подробно изложенная им в двух работах [Hirsch, 1980, 1986], показывает, как скромное начало может привести к значимым результатам. Если говорить кратко, в 1946 году Хирш (со своим коллегой Дж.Н. Келларом (Kellar)) был озадачен руководителем своей докторской темы В.Х. Тейлором (Taylor) проблемой из области физики металлов, которая с позиции современного человека выглядит тривиальной. Что служит причиной уширения рентгеновских дифракционных линий в пластически деформированных металлах: внутренние напряжения или фрагментация решетки?

Первую из этих идей отстаивал кембриджский физик Генри Липсон (Lipson), вторую – немного эксцентричный австралиец В.А. Вуд (Wood), который вдобавок был вдохновенным врагом идеи дислокаций. К радости своего преподавателя профессора Лоуренса Брэгга (Bragg), Хирш (Hirsch) использовал для решения этого вопроса рентгеновские лучи. В случае правоты Вуда обычно гладкие дифракционные кольца стали бы «пятнистыми», так как каждый фрагмент создал бы свое собственное дифракционное пятно. Поскольку изучаемые фрагменты были очень малы, для применения этого метода было необходимо использовать очень тонкий луч. Некоторые из экспериментов подтвердили идею Вуда. Однако выяснилось, что генерирование достаточно сильного рентгеновского микролуча вызывает некоторые трудности, и Хирш предложил заменить рентгеновский луч тонким потоком электронов в электронном микроскопе. Первоначально предполагалось использовать этот инструмент именно в качестве устройства для наблюдения дифракции, но через некоторое время американец Р.Д. Гейденрейх (Heidenreich), который в 1949 году, наблюдая в электронный микроскоп кристаллы деформированного алюминия, обнаружил, что они разделены на «мелкие части», подал Хиршу идею использовать также функцию формирования изображения. Исследуя кованую золотую фольгу, Хирш обнаружил в плоскости {111} некоторые явления, которые *должны были* иметь отношение к дислокациям.

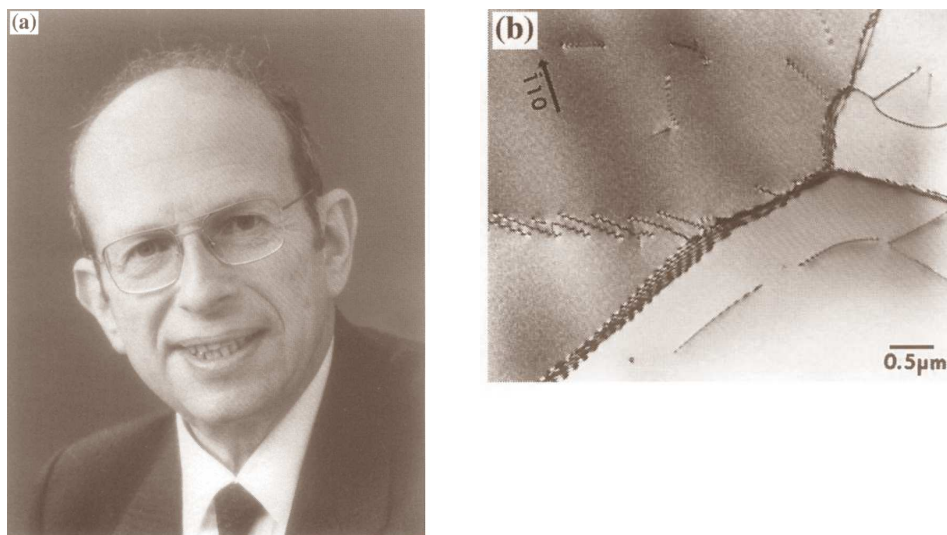


Рис. 6.3. (a) – Портрет Питера Хирша (фотография предоставлена Сэром Питером Хиршем). (b) – Снимок дислокаций на субгранице в интерметаллическом соединении (Ni, Fe)Al, выполненный с помощью просвечивающего электронного микроскопа (Kong and Munroe, 1994) (снимок предоставлен редактором журнала *Intermetallics*)

Затем Хирш получил степень доктора философии и углубился в работу в промышленности, но в 1953 году он был удостоен стипендии, которая позволила ему вернуться в Кембридж, и здесь он принялся вместе с М.Дж. Виланом (Whelan) и при поддержке сэра Невилла Мотта (Mott), который вскоре после этого унаследовал от Брэгга место кавендишского профессора, применять все знания о теории дифракции рентгеновских лучей к решению задачи «сделать дислокации видимыми» в электронный микроскоп. Сначала нужно было усовершенствовать методы утонения пластин металла без их повреждения, что и было сделано с помощью В. Боллмана (Bollmann) из Швейцарии. Затем началась охота на дислокации. Важно было определить, какая именно часть дифрагированного «сигнала» создает изображение в микроскопе. Хирш и Вилан пришли к выводу, что создание изображения всегда сопровождается «дифракция в избранной области». В 1956 году, через целых три года после начала работ, их группа глазами Р. Хорна (Horne), наконец, увидела линии дислокаций.

Ключом в данном случае была теория. Хорошее знакомство первопроектировщиков как с кинематической, так и с динамической теорией дифракции, а также с «реальной структурой реальных кристаллов» (предмет обзора Лала, приведенного в параграфе 4.2.4) позволило им постепенно придумать, как достичь хорошей контрастности для наблюдения различных видов дислокаций и, позже, остальных дефектов, таких, как дефекты упаковки. В этой работе также принимали участие и другие физики, которые с тех пор стали знамениты, например, А. Келли (Kelly) и Дж. Менгер (Menter). В своей статье 1986 года Хирш постарался не забыть никого из них.

Я не имею возможности вдаваться в дальнейшие подробности; достаточно сказать, что теория дифракции, лежащая в основе формирования изображения в электронном микроскопе, играет куда более важную роль в грамотном применении просвечивающего электронного микроскопа, чем в применении оптического микроскопа. По словам автора одной из аннотаций на учебник электронной микроскопии, «мир просвечивающей электронной микроскопии весьма отличается от мира оптической микроскопии. Здесь практически ни одно изображение нельзя воспринимать непосредственно». Скажем, для определения вектора Бюргерса дислокации методом, основанным на эффекте исчезновения ее изображения при особых условиях «освещения», требуется точное знание механизма формирования изображения. Более того, от его детального понимания зависит возможность введения технических усовершенствований, таких, например, как метод слабых пучков [Cockayne et al., 1969]. По мере того, как с течением времени происходило усовершенствование методов получения изображения в микроскопах, благодаря применению лучших линз, применению компьютерного контроля действий и усовершенствованию

электронных пушек для того, чтобы использовать более тонкие лучи, необходимость понимания механизмов формирования изображений даже возросла. В конце концов, разрешающая способность приблизилась к $1\text{--}2 \text{ \AA}$ (0,1–0,2 нм) и в микроскопах с высоким разрешением стали видны ряды атомов.

Рис. 6.3 (б) представляет собой хороший пример отчетливого изображения дислокации. Он соседствует с портретом Питера Хирша, символизируя его вклад в современную металлографию. Фотография выполнена в Австралии, в стране, которая достигла непревзойденных успехов в электронной микроскопии.

Для получения представления о высокой сложности анализа формирования изображений достаточно обратиться к работам классиков в этой области – а именно, к работам [Hirsch et al., 1965; Amelinckx, 1992] и книге из Австралии, посвященной теории формирования изображений и его численного моделирования при изучении межфазных границ раздела [Fogwood and Clarebrough, 1991].

В настоящее время просвечивающие электронные микроскопы с их вариантами (растровые просвечивающие микроскопы, аналитические микроскопы, микроскопы с большим разрешением, микроскопы с высоким напряжением) являются важными инструментами для изучения материалов. С их помощью изучают все виды дефектов кристаллической структуры, радиационные повреждения, нестехиометрические соединения, особенности атомного порядка, многофазные микроструктуры, стадии фазовых превращений, взаимную ориентацию фаз, рекристаллизацию, локальные текстуры, состав фаз и многие другие характеристики. Электронный микроскоп был признан «орудием тысячелетия в сфере характеристики материалов» [Newbury and Williams, 2000].

Здесь целесообразно отдельно упомянуть об электронной микроскопии высокого разрешения, которая позволяет «видеть» столбики атомов, перпендикулярные к поверхности образца. Несмотря на то, что разрешение в этом случае выше, чем диаметр атома, изображение нельзя интерпретировать однозначно без использования компьютерного численного моделирования изображений, позволяющего ответить на вопрос, соответствует ли предполагаемая интерпретация тому, что действительно видно. Этот метод моделирования изображений стал основным в работе химиков твердого тела, изучающих сложные, нестехиометрические оксиды, и чрезвычайно эффективным в отношении дефектов микроструктуры.

Один из специалистов по применению этого метода недавно охарактеризовал его значение следующим образом: «Что узнало материаловедение благодаря электронной микроскопии высокого разрешения? В наиболее общих чертах, примерно с 1970 года электронная микроскопия высокого

разрешения научила материаловедов, что настоящие материалы – от минералов до ферромагнитных керамик и квазикристаллов – имеют не столь совершенное атомное строение, как казалось ранее. С ее помощью было открыто множество микрофаз, и изрядное количество литературы по электронной микроскопии наполнено работами по распознаванию политипов (параграф 3.2.3.4) и микрофаз. Суммарный эффект всех ее разработок дал теоретикам уверенность в правильности их атомных моделей дефектов» [Spence, 1999]. На рис. 6.4 приведен один из отличных снимков с высоким разрешением из обзора Спенса; в центре совершенно отчетливо видны отдельные столбики атомов.

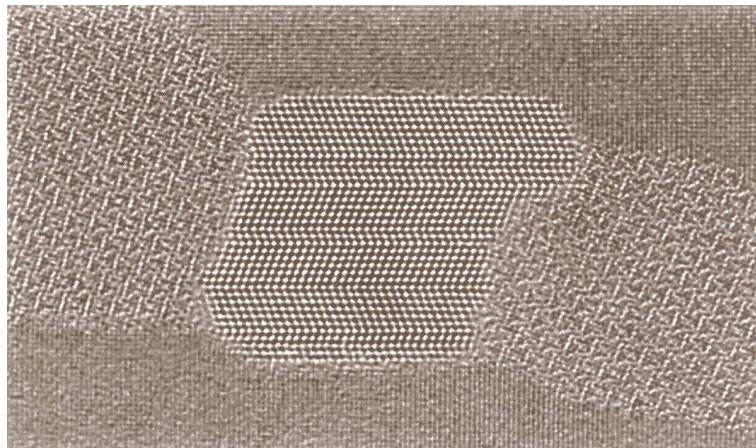


Рис. 6.4. Снимок, сделанный с помощью электронного микроскопа с высоким разрешением, демонстрирующий возникновение упрочняющих частей (преципитатов) в поршневом сплаве. Матрица сверху и снизу – алюминий, частица в центре – кремний. Частицы фаз слева и справа имеют состав: $Al_5Cu_2Mg_8Si_5$. (Впервые опубликовано [Spence 1999], здесь воспроизведено с любезного разрешения автора, В. Радмиловича)

Усовершенствование просвечивающих электронных микроскопов, направленное на достижение более высокого разрешения и введение разнообразных новых функций, наряду с развитием теории формирования изображений составляет одну из широчайших и наиболее важных параллелей в материаловедении. За те четыре десятилетия, которые прошли с тех пор, как компания Siemens в конце 1950-х годов на свой страх и риск запустила серийное производство весьма немногочисленных микроскопов, в эту промышленность были вложены огромные суммы денег.

Важным вариантом просвечивающей электронной микроскопии является растровая просвечивающая электронная микроскопия, в ее основе лежит использование особенно тонкого луча, который проникает сквозь вещество образца и создает изображение на экране для катодных лучей. Этот метод имеет значительные преимущества для анализа состава, и недавнее усовершенствование нейтрализации различных форм аберраций при формировании изображения обещает разрешение лучше, чем 1 \AA (0,1 нм). Этот вид микроскопии гораздо моложе, чем описанный далее метод.

6.2.2.2. Растровая электронная микроскопия

Материалы, которые невозможно результативно изучать, пропуская сквозь них пучки электронов (например, усиленные волокнами композиты), и материалы, для исследования которых необходимо получить изображение поверхности с куда большим разрешением, чем позволяет оптическая микроскопия, изучают с помощью растрового электронного микроскопа. Идея этого метода заключается в том, что поверхность образца сканирует очень тонко сфокусированный «чувствительный» луч (как правило, он охватывает площадь гораздо меньшую, чем квадратный миллиметр), и вторичные (или отскочившие назад) электроны, вылетающие оттуда, где луч «встречает» поверхность, собирают и подсчитывают. Меняющийся сигнал, который используется для модулирования пробегающего луча в катодном осциллокопе, передает увеличенное изображение на экран точно так же, как формируется телевизионное изображение. Эти микроскопы в материаловедческих лабораториях так же важны, как и просвечивающие, но с их появлением было гораздо больше проблем. Первые коммерческие растровые микроскопы появились в 1963 году.

Возникновение современного растрового микроскопа очень подробно описано его создателем Отли (1904–1996) [Oatley, 1982]. Успеху Отли предшествовали две попытки, обе в промышленности, одна была сделана Манфредом фон Арденне (von Ardenne) в Германии в 1939 году, и другая Владимиром Зворыкиным (Zworykin) с соратниками в Америке в 1942 году. Ни один из их приборов не работал достаточно хорошо; одна из трудностей заключалась в том, что сигнал был настолько слаб, что на сканирование одного кадра уходили минуты. Отли получил физическое образование и познакомился с техникой, когда работал над радаром во время войны. После войны он стал работать на кафедре техники в Кембриджском университете, где ввел в расписание курс электротехники (light electrical engineering) (до этого кафедра почти полностью была сосредоточена на машиностроении и строительстве). В 1948 году Отли предпринял попытку создания растрового электронного микроскопа с помощью аспирантов, для которых это было бы учебной практикой. Как он говорит в своей статье, прежде чем

попасть на кафедру техники Кембриджа, он в течение некоторого времени читал лекции по физике, и поэтому благосклонно смотрел на исследовательские проекты, которые «можно было отнести к прикладной физике».

Отли продолжает такими словами: «Проект претендента на степень доктора философии должен обеспечить его хорошей практикой и, если он выполняет экспериментальную работу, ему следует позаботиться о выборе проблемы, которая должна включать в себя конструирование или усовершенствование какого-либо достаточно сложного механизма. К тому же я всегда полагал, что университетское исследование в технической области должно быть захватывающим и не должно опасаться «умозрительных» проектов. Отчасти потому, что это исключает прямое соревнование с промышленностью, которая, имея дело с «безопасным» проектом, может получить решение гораздо быстрее, но также и по двум другим причинам, которые упоминаются реже. В первую очередь, университетское исследование относительно дешево. Старшие сотрудники уже получают деньги за свою преподавательскую деятельность (вспомним, что это относится к 1948 году), а младшие – претенденты на степень доктора философии, получают гранты, которые обычно мало сравнимы с зарплатами работников промышленности. Таким образом, в университете выяснить, насколько осуществим тот или иной «умозрительный» проект, можно с гораздо меньшими затратами, чем в промышленности. А поскольку проект в любом случае предусматривает хорошую практику и ведет к степени доктора философии, невозможность получить желаемый результат не обязательно воспринимается как несчастье. (Кандидат на степень доктора философии должен, несомненно, оцениваться по безупречности его работы, а не по конечному результату.)» [Oatley, 1982]. Соответственно, в конце стандартного трехгодичного периода пребывания в университете в качестве докторанта (речь идет о британской практике), проект можно закрыть, если это представляется целесообразным, без особых сожалений.

Отли (Oatley) и ряд его замечательных учеников, работая вместе с остальными в Кавендишской лаборатории, постепенно разработали полезный прибор: наиболее важной его составляющей был эффективный сцинтилляционный счетчик для формирующих изображение электронов. Счетчики практически той же конструкции используются и по сей день. Последним из учеников Отли был А.Н. Броерс (Broers), который впоследствии стал главой инженерного направления в Кембридже и сейчас является вице-канцлером (= президентом) университета.

Наибольшую трудность для Отли составило убедить промышленные фирмы выпускать прибор, и, по его собственным словам, «дело сдвинулось с мертвой точки довольно неожиданно». В 1949 году Кастен (Castaing) и Гинье (Guinier) во Франции сообщили о создании электронного микроана-

лизатора для анализа локальных структур в образце (см. следующий параграф), а в 1953 году в Кавендише В.Е. Косслетт (Cosslett) дал задание аспиранту Питеру Данкамбу (Duncumb) добавить к этой идее функцию сканирования. Данкамб справился с заданием, и благодаря этой новой характеристике Отли наконец удалось заинтересовать Cambridge Instrument Company в производстве небольшой партии растровых электронных микроскопов с функцией анализа под маркой Stereoscan. Это название вполне оправдывалось замечательной глубиной фокуса и возникающим вследствие этого стереоскопическим эффектом, демонстрируемым полученными с помощью прибора изображениями. На рис. 6.5 изображены «металлические вис커еры», увиденные с помощью первой машины, проданной компанией в 1963 году [Gardner and Cahn, 1966]. На рис. 6.6 изображен внешний вид «брызг» на поверхности металла, возникших вследствие бомбардировки направленными ионами аргона с высокой энергией [Stewart and Thompson, 1969]. Стюарт был одним из учеников Отли, сыгравшим значительную роль в разработке приборов

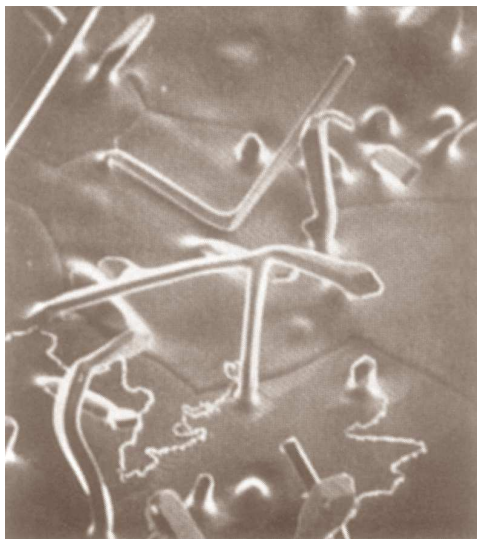


Рис. 6.5. Полученное с помощью одной из первых моделей сканирующего электронного микроскопа $\times 250$ изображение нитевидных кристаллов (усов), выращенных при 1150°C на поверхности железо-алюминиевого сплава (Gardner and Cahn, 1966).



Рис. 6.6. Полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа изображение поверхности кристаллов олова, подвергшихся бомбардировке ионами аргона с энергией 5 кэВ (Stewart and Thompson, 1969).

Глава книги, написанная Анвином [Unwin, 1990] концентрирует внимание на пользующихся спросом *механических* компонентах Stereoscan, и его

более поздней версии для геологов и минералогов Geoscan, и также дает общую информацию о Cambridge Instrument Company и ее роли в производстве растровых микроскопов.

Обычные приборы могут достигать разрешения 5–10 нм, лучшие – около 1 нм. Замечательная глубина фокуса достигается путем использования очень малой числовой апертуры, и это способствует достижению лучшего разрешения, которое определяется не дифракцией, как в оптических микроскопах, но различными формами абберации. С помощью растровых электронных микроскопов можно проводить анализ состава (но с куда меньшей точностью, чем с помощью приборов, описанных в следующем параграфе). В них также существует такой способ формирования изображений, который дает «контраст атомных номеров», так что элементы с различными атомными номерами на изображении полированной поверхности могут быть показаны с разной степенью яркости.

Еще один новый и часто используемый вариант микроскопии позволяет определять ориентацию зерен (orientation imaging microscopy) [Adams et al., 1993]. В этом случае компьютерная программа автоматически интерпретирует картину, созданную отскочившими от зерна электронами (переход от зерна к зерну осуществляется автоматически), и затем найденные ориентации соседних зерен используются для создания изображения поликристалла с указанными на нем зерненными границами (они обозначены цветом или толщиной) и величиной разориентировки на каждой границе. Совсем недавно с помощью этого вида микроскопии была оценена эффективность новых методов изготовления поликристаллического керамического сверхпроводника, микроструктура которого не должна содержать большеугловых границ, поскольку сверхпроводимость на таких границах падает.

Приборы Stereoscan имели огромный успех и их преемники, произведенные преимущественно в Британии, Франции, Японии и США, продавались тысячами в течение многих лет. Они незаменимы в работе современных материаловедческих лабораторий. Более того, они нашли применение, о котором нельзя было и мечтать, когда Отли разрабатывал свой первый прибор: их сейчас используют для создания изображений интегральных микросхем и для поиска в них мелких дефектов.

6.2.2.3. Электронно-микроскопический микроанализ

Прибор, о котором пойдет речь дальше, на мой взгляд, является наиболее важным достижением в характеристике со времени Второй мировой войны. Он полностью трансформировал изучение материалов в аспекте их состава.

Генри Мозли (Moseley) (1887–1915) в 1913 году изучал рентгеновские лучи, испускаемые различными чистыми металлами при бомбардировке

электронами, обладающими высокой энергией, используя анализирующий кристалл для того, чтобы классифицировать длины волн, полученных посредством дифракции. Он определил ярко выраженные «характеристические длины волн», свои для каждого элемента, наложенные на слабый радиационный фон бесконечного ряда длин волн, и выявил математическую регулярность, связывающую характеристические длины волн с атомными числами. Его исследование открыло путь атомной модели Нильса Бора, а также сделало возможным анализ состава чисто физическими средствами. Мозли был весьма многообещающим ученым и мог бы добиться большего, если бы не погиб на войне. Его работа – еще один пример проекта, предпринятого для решения фундаментальной проблемы, – познания природы атомов, – который привел к великим практическим результатам.

Характеристические длины волн можно двояко использовать для анализа состава: с помощью подхода Мозли, заставляя электроны падать на изучаемую поверхность и анализируя выход рентгеновских лучей или применяя (коротковолновые) рентгеновские лучи с высокой энергией для бомбардировки поверхности, чтобы получить вторичные «флюоресцентные» рентгеновские лучи. Этот метод часто используется для анализа состава, но до недавнего времени только с усреднением по площади в несколько квадратных миллиметров. Говорят, что в 1999 году группа французских физиков проверила с помощью «микрофлюоресценции» подлинность спорной работы художника Ван Гога: они пропустили сквозь краску на определенном участке картины рентгеновский луч диаметром порядка одного миллиметра и, не разрушив поверхность, оценили ее местный состав. Представленный ниже прибор имеет даже лучшую разрешающую способность, впрочем, следует признать, что работу Ван Гога нельзя поместить в вакуумную камеру микроскопа, не повредив.

На деле, изучение расположения элементов в образце в микроскопическом масштабе можно производить только с помощью метода бомбардировки электронами. Представленный здесь прибор был изобретен французским физиком Раймоном Кастеном (Castaing) (1921–1998) (рис. 6.7). В 1947 году он стал работать в ONERA (Office National d'Etudes et de Recherches Aeronautiques), Национальном управлении исследований по авиации в пригороде Парижа, и там он в рамках своего докторского проекта построил первый микроанализатор. (Во Франции достаточно распространена практика выполнения докторского проекта в государственных лабораториях, а не в университетах.) Предложение поступило со стороны великого французского кристаллографа Андре Гинье (Guinier), который хотел определить состав предвыделений (в подвергшемся дисперсионному твердению сплаве) размером менее микрометра. Предварительные результаты Кастена были представлены на конференции в

Делфте в 1949 году, но во всей полноте это исследование нашло воплощение в его докторской диссертации [Castaing, 1951] – наверное, наиболее часто цитируемой диссертации в истории материаловедения; она считается «очень интересным документом, блестящим результатом теоретических и экспериментальных исследований автора».



Рис. 6.7. Портрет Раймона Кастена
(помещён с любезного разрешения доктора
П. В. Хоукса и мадам Кастен)

В приборе Кастена тонко направленный пучок электронов и вращающийся анализирующий кристалл в сочетании с детектором позволяли определять длины волн и интенсивность излучения рентгеновских лучей, исходящих из места попадания пучка электронов; также там был оптический микроскоп для определения места попадания по отношению к микроструктуре образца. Согласно некрологу на смерть Кастена, «первоначально он намеревался достигнуть своей цели в течение нескольких недель, но был вдвойне разочарован: во-первых, экспериментальные трудности намного превысили его ожидания, а, во-вторых, спустя много месяцев упорной работы он обнаружил, что при задуманной конструкции

электронного микроанализатора область образца, возбуждаемая входящими электронами, превышает микрон из-за диффузии электронов внутри образца» [Heinrich, 1999]. Коллеги убедили его, что даже этот результат в дальнейшем будет большим благом для материаловедения, и он продолжил свои исследования. Он показал, что для точного количественного анализа (характерная) линия интенсивности для каждого излучаемого элемента в образце нуждается в сопоставлении с соответствующей линией интенсивности стандартного образца известного состава. Он также определил, что при оценке измеренной интенсивности нужно делать поправки на абсорбцию рентгеновских лучей и флуоресценцию внутри образца, а также принимать в расчет среднюю атомную массу исследуемого вещества. Разработанная Кастеном методика по-прежнему актуальна [Heinrich, 1999].

В предыдущем параграфе я рассказал, как в 1953 году Питер Данкамб (Duncumb) из Кембриджа добавил в прибор Кастена функцию сканирования, и именно это стало решающим аргументом, убедившим промышленность выпускать сканирующий электронный микроскоп Stereoscan и потом также микроанализатор Microscan. Это усовершенствование позволило создать набор карт состава для каждого элемента, содержащегося в образце (см. рис. 6.8). Недавно был выпущен посвященный Кастену сборник статей. В нем Данкамб описал многочисленные механические и электронно-оптические версии микроанализатора, созданные для металлургов и геологов, рассказал о внедрении функции сканирования и «пятидесяти годах эволюции» микроанализа [Duncumb, 2000], а Ньюбери – о значении микроанализа для развития материаловедения [Newbury, 2000]. Более подробно о приборе Кастена и его современном применении написал Лифшин [Lifshin, 1994].

Сканирующий электронный микроскоп и электронный микроанализатор возникли как разные приборы, каждый со своими функциями, и хотя они постепенно сблизались, но по-прежнему остаются разными приборами. Современный сканирующий электронный микроскоп оборудован «энергодисперсионным» анализатором, он позволяет определить с помощью сцинтилляционного детектора с электронной схемой энергию сигнала, которая однозначно указывает атомное число возбужденного элемента; он удобен в эксплуатации, но менее точен, чем предложенный Кастеном кристаллический детектор (он известен как «волнодисперсионный» анализатор). Основной целью сканирующего электронного микроскопа является повышение разрешения и увеличение глубины фокуса. Электронный микроанализатор предназначен для точного химического анализа, обеспечивающего высочайшее из возможных точечное разрешение. Первоначально в этом приборе использовался оптический микроскоп, потом он был заменен устройством, которое позволяет «отскакивающим» электронам формировать изображение, но качество этого изображения хуже, чем в сканирующем электронном микроскопе.

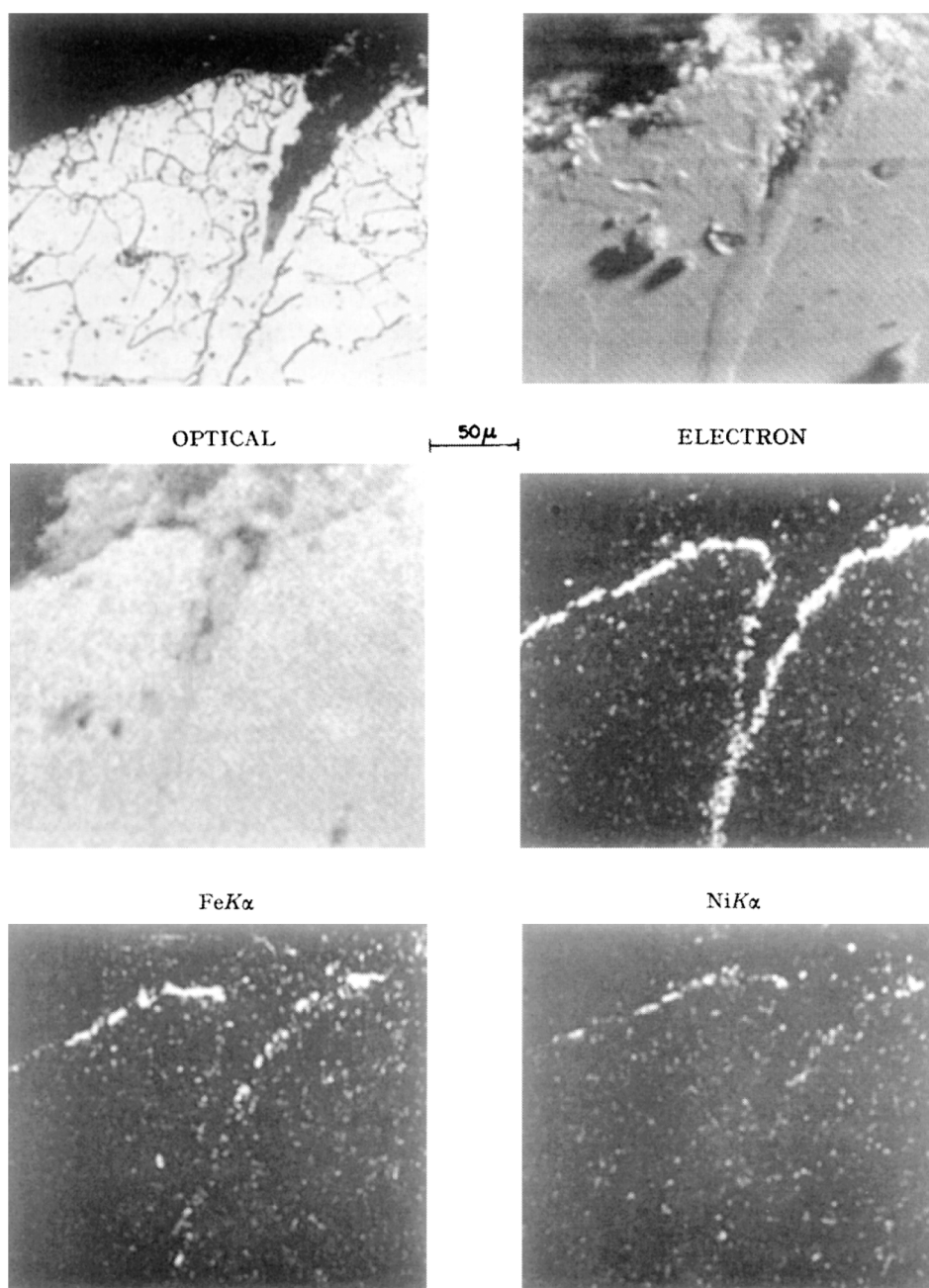


Рис. 6.8. Снимок, сделанный с помощью первой модели сканирующего электронного микроскопа. На фото показаны поверхностные сегрегации примесей Ni, Cu и Sn, растворенных в стали в очень малых концентрациях. Две последние примеси, сегрегирующие на внутренних поверхностях, становятся причиной появления горячих трещин (хрупкости при высоких температурах) и эти исследования прямо продемонстрировали причину этого явления.

Методы анализа состава с применением как «энергодисперсионного», так и «волнодисперсионного» анализа используются сейчас также и в просвечивающих электронных микроскопах – прибор, позволяющий это сделать, называется «аналитический просвечивающий электронный микроскоп». Также все чаще в просвечивающих электронных микроскопах применяется метод, при котором энергетические потери формирующего изображение электронов связывают со свойствами поглощающих атомов (спектрометрия потерь энергии электронами); недавно он был совмещен со сканированием для формирования соответствующих изображений.

6.2.3. Сканирующая туннельная микроскопия и ее модификации

Сканирующий туннельный микроскоп был изобретен в 1981 году Г. Биннигом (Binnig) и Х. Рорером (Rohrer) в Цюрихской лаборатории IBM, и первая статья о нем была опубликована годом позже [Binnig et al., 1982]. Этот микроскоп представляет собой устройство для изображения расположения атомов на поверхностях, и его разрешение гораздо выше, чем у любого другого прибора, дающего изображение. На рис. 6.9 (а) представлены схематическая диаграмма первого такого микроскопа и принцип его работы. Основные детали его механизма – очень тонкое металлическое острие и привод, выполненный из пьезоэлектрического материала, в котором измерение небольшого изменения длины может быть обеспечено чисто электрическими средствами. Принцип его действия заключается в том, что с помощью движений опор привода туннельный ток между острием и образцом поддерживается постоянным; а необходимые для этого перемещения, масштаб которых составляет примерно ангстрем (0,1 нм), записываются и формируют изображение на катодном мониторе. Таким образом, изображение атомов выражается в понятиях изменения высоты. Первоначально пионеры IBM использовали этот метод для изучения кристаллографии (см. рис. 6.9 (б)) поверхностного слоя кристалла кремния – основного элемента, изучаемого современной наукой о поверхности (параграф 10.3). Спустя три года после своего изобретения Бинниг и Рорер получили Нобелевскую премию.

Согласно обзорной статье об этой области исследований, «изобретению сканирующего туннельного микроскопа предшествовали эксперименты по развитию такого метода изображения поверхности, при котором острие сканировало бы поверхность, не касаясь ее, и обратная связь для контроля этого процесса осуществлялась бы за счет туннельного тока между острием и образцом» [DiNardo, 1994]. В конце 1960-х годов в Национальном бюро стандартов около Вашингтона, был создан прибор, работающий на сходных со сканирующим туннельным микроскопом принципах, но он оказался неудачным, поскольку был слишком чувствителен к искажающим

изображение лабораторным вибрациям. Бинниг и Рорер в Цюрихе успешно справились с этой проблемой путем использования сверхпроводящего магнитного подвеса.

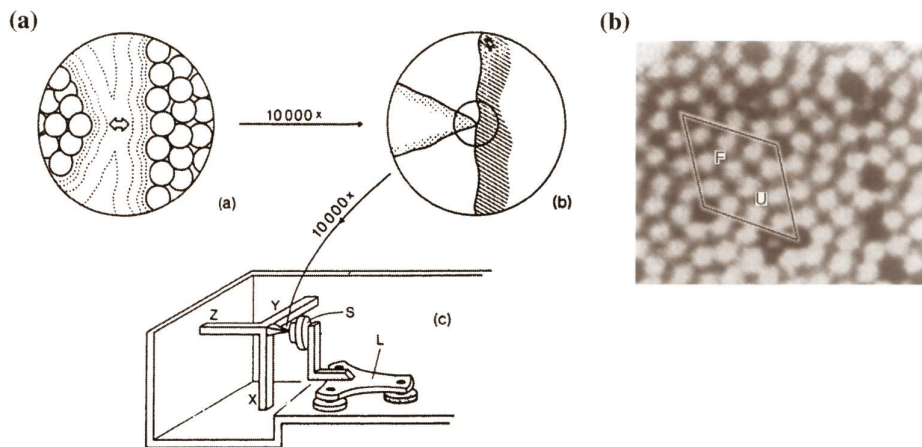


Рис. 6.9. (а) – Схема изобретенного Биннигом и Рорером сканирующего туннельного микроскопа. (б) – Изображение «7x7» поверхностной структуры в плоскости {111} кремния, полученное Хамерсом и другими с помощью сканирующего туннельного микроскопа (Hamers et al., 1986)

Статья [DiNardo, 1994] написана спустя 11 лет после выхода первых работ в области сканирующей туннельной микроскопии, но в ней содержится уже около 350 ссылок на литературу по этой теме, что составляет лишь небольшую часть всех опубликованных работ по ней. Показательно сравнение с открытием дифракции рентгеновских лучей: Брэгги опубликовали свои результаты в 1912 году и также получили Нобелевскую премию через три года. Однако (спустя 11 лет) в 1923 году дифракция рентгеновских лучей привлекала лишь внимание кристаллографов (как показано в параграфе 3.1.1.1); минералогии, например, вообще ею не интересовались. Современные телекоммуникации и культура проведения конференций оказывают существенное влияние на науку – очень быстро возникло множество вопросов, требующих применения методов сканирующей туннельной микроскопии.

Несмотря на то, что действие сканирующего туннельного микроскопа предполагает возможность осуществления исключительно точных перемещений, современная версия этого прибора проста в эксплуатации. Более того, существует огромное число его модификаций, например, таких, как атомный силовой микроскоп, в котором острие касается поверхности с

измеримой, хотя и небольшой силой. Его можно использовать и для изучения непроводящих образцов. Как отмечает ДиНардо (DiNardo), «обычно сканирующий туннельный микроскоп используется для получения топографии поверхности, не обязательно на атомном уровне, но также на интервале размеров от менее 10 нм до более 1 мкм». Например, именно таким образом получают изображения так называемых квантовых точек и квантовых ям, обычно до 100 нм размером. ДиНардо приводит и другие способы его применения.

Особенно интересно использование острия сканирующего туннельного микроскопа (оно может двигаться как горизонтально, так и вертикально) для того, чтобы переставлять отдельные атомы на поверхности кристалла, что позволяет создавать из атомов фигуры заданной формы: атом можно захватить, поднять и переместить под визуальным контролем. Впервые это было продемонстрировано в IBM в Калифорнии Эглером и Швейцером [Eigler and Schweizer, 1990], которые перемещали отдельные атомы ксенона на поверхности {110} кристалла никеля. Вскоре были опубликованы и многие другие варианты управления атомами с помощью сканирующего туннельного микроскопа [DiNardo, 1994].

В настоящее время появилось так много способов применения сканирующего туннельного микроскопа и его вариантов, что этот замечательный прибор вполне достоин того, чтобы встать рядом с электронным микроанализатором, как один из наиболее полезных инструментов для характеристики поверхности.

6.2.4. Автоэмиссионная микроскопия

Можно получить сильно увеличенное изображение, если концу тонкой металлической проволоки придать форму полушария 100–500 нм диаметром, сделать его анодом в электрической цепи, и затем поместить его в вакуумную трубку и приложить к нему высокое отрицательное напряжение. Впервые этот способ применил немецкий физик Е.В. Мюллер (Müller) в 1937 году. После войны Мюллер поселился в Америке и постепенно совершенствовал его.

Первоначально прибор получил название полевого эмиссионного микроскопа, и принцип его работы был основан на вызванной электрическим полем эмиссии электронов с очень тонкого острия. Благодаря форме острия электрическое поле вблизи него могло быть очень велико; вплотную к искривленной поверхности можно было получить напряжение в 20–50 В/нм, приложив напряжение в 10 кВ. В 1928 году Фаулер (Fowler) и Нордхейм (Nordheim) описали эмиссию электронов в таких условиях в терминах волновой механики. Электроны с острия распространяются во все стороны в стеклянной камере с сильно разреженной атмосферой,

на некотором расстоянии от острия они сталкиваются со слоем фосфора и дают изображение острия, увеличенное в миллион раз. В отчете Мюллера об этом приборе [Müller, 1962] нет ссылок на публикации, датированные годами ранее 1956 года. К 1962 году были получены картины на основе электронной эмиссии для многих тугоплавких металлов, таких, как W, Ta, Mo, Pt, Ni; металл должен быть тугоплавким, чтобы при комнатной температуре выдержать напряжение, создаваемое сильным электрическим полем. Мюллер отметил, что если поле достаточно сильное (и его знак отрицательный), и ионы металла могут оторваться с острия и создать изображение на экране.

В 1960-х годах прибор был усовершенствован Мюллером путем создания в камере слабого давления инертного газа. При благоприятных условиях атомы газа ионизировались, сталкиваясь с атомами металла на поверхности острия, и именно эти ионы газа теперь формировали изображение – отсюда и название *полевая автоэмиссионная микроскопия*. Разрешение в 2–3 нм, заявленное Мюллером в его статье 1962 года, было постепенно увеличено, в частности, путем охлаждения острия до температуры жидкого азота, так что на изображении стало возможно отчетливо различать отдельные атомы. В 1960-е–1980-е годы несколько групп исследователей с помощью этого метода изучали границы зерен, вакансии, антифазные домены в упорядоченных соединениях и особенно структуры до и после фазовых превращений (например, [Haasen, 1985]), о нем была опубликована книга [Müller and Tsong, 1969]. В начале 1970-х годов красивыми изображениями атомной структуры острия образца часто иллюстрировали книги по металлографии и металловедению.

С 1970-х годов, и особенно в 1980-х, полевой автоэмиссионный микроскоп стал более востребованным и превратился в *атомный анализатор*. Как и в случае с электронным микроанализатором, изображение и анализ при этом объединились в одном приборе. Все атомные анализаторы работают по принципу выбивания из поверхности острия образца ионов металла, в отличие от полевых автоэмиссионных микроскопов, которые оперируют ионами инертного газа. В первоначальной версии атомного анализатора в экране делалось небольшое отверстие, и импульсное испускание ионов металла вызывалось путем подачи на образец наносекундных импульсов напряжения. Затем испущенные ионы с помощью электрического поля направлялись по траектории длиной 1–2 метра. Чем тяжелее ион, тем медленнее он двигался, и это позволяло для распознавания разных металлов использовать масс-спектрометрию. Конечно, с помощью такого прибора можно было проанализировать состав образца лишь на небольшую глубину, но получение профилей состава в глубину делалось в прин-

ципе достижимо путем постепенного выбивания ионов с его поверхности под действием поля.

Для компенсации широты спектра энергий испускаемых ионов, ограничивающей разрешение прибора, применяют различные ионно-оптические приемы. С помощью самых поздних версий атомного анализатора [Cerezo et al., 1988] можно получить информацию как о расположении атомов, так и о составе вещества. Отверстие в экране, на котором формируется изображение, исчезло, а он сам заменен чувствительным экраном, каждой точке которого соответствует свое время полета, и таким образом получается элементная карта с исключительно высоким (фактически атомным) разрешением. Для получения верных результатов здесь требуется исключительно тонкий компьютерный контроль.

В книге [Cerezo and Smith, 1994] подробно представлена история эволюции эмиссионных приборов от полевого автоэмиссионного микроскопа до самого современного анализатора, основанного на измерении времени полета ионов. Ее авторы, два исследователя из Оксфордского университета, стали мировыми лидерами в области разработки и применения атомного анализатора. Этот прибор используют преимущественно для изучения дисперсионного твердения и других фазовых превращений, где необходимо исключительно высокое разрешение. Совсем недавно оксфордской группе удалось получить изображение углеродной «атмосферы», формирующейся вокруг линии дислокации, через полвека после того, как такие атмосферы были впервые идентифицированы с помощью косвенных методов (параграф 5.1). С помощью изображающего атомного анализатора изучают также металлические мультислои Cu-Co, обладающие магниторезистивными свойствами (параграфы 7.4, 10.5.1.2); исследователи смогли соотнести магниторезистивность с такими переменными, как кривизна слоев и размытость зон изменения состава между последовательными слоями [Larson et al., 1999]. Для проведения таких исследований никакой другой метод не подходит.

Недавно было описано еще несколько методов, которые сочетают получение изображения со спектрометрическим анализом состава. Теперь следует перейти собственно к спектрометрии.

6.3. СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Оптическая эмиссионная спектроскопия (впоследствии спектрометрия) была основным дополнением к химическому анализу методами «мокрой химии» вплоть до начала 1940-х годов. На металлургических факультетах университетов аналитические химики, специалисты в первую очередь в

мокрой химии, качественной и количественной, традиционно работали на постоянной основе, и именно эти методы ложились в основу базовой подготовки выпускников. Сейчас это совершенно исчезло.

Скелли и Келигер [Skelly and Keliher, 1992] подробно изложили историю оптической спектроскопии и спектрометрии, отдельно XIX и XX века, а затем описали ее роль в современной науке. Кроме эмиссионной спектрометрии, подразумевающей наличие дуги пламени, «заряженной» анализируемым материалом, существуют методы флюоресцентной спектрометрии (при которой образец подвергается действию света и излучает характерный свет с более низкой энергией квантов) и, в особенности, метод атомной абсорбционной спектрометрии, изобретенный в 1955 году Аланом Уолшем (Walsh) (1916–1998). В этом случае подлежащий анализу раствор испаряют, а через резервуар с паром пропускают подходящий свет: состав выводится из линий абсорбции в спектре. Абсорбционный метод сейчас широко распространен.

Еще одним важным методом стала спектрометрия Рамана. «В 1928 году индийский физик К.В. Раман (позже ставший первым индийским Нобелевским лауреатом) заявил об открытии в прозрачных веществах смещения линий частоты рассеянного света относительно падающего. Раман отметил, что смещение линий не зависит от возбуждающего излучения и характеризуется свойствами самого образца» [Purcell, 1993]. Говорят, что ученый пришел к этому открытию, пытаясь понять, почему Средиземное море имеет такой насыщенный голубой цвет. Этот метод очень широко распространен, например, с его помощью исследуют полимеры и кремний для микросхем (с использованием волн, проходящих сквозь кремний).

В дополнение к методам «мокрой химии» и оптическому спектрометрическому методу, часто используемым для анализа элементов, присутствующих в очень небольших количествах, существуют и другие методы, о которых здесь можно только упомянуть. Один из них – метод масс-спектрометрии, он позволяет измерить относительное содержание отдельных изотопов: ионизированные и испущенные с кончика иглы полевого ионного микроскопа под действием очень сильного электрического поля атомы затем могут быть проанализированы по массе изотопов. Метод масс-спектрометрии стал очень эффективным как для парепистемных, так и для прикладных исследований.

После Второй мировой войны возникла совокупность методов, называемая хроматографией [Carnahan, 1993], которую можно применить к газам, жидкостям и гелям: она основана на разделении составляющих, чаще всего летучих, в струе движущегося газа в соответствии с силой их взаимодействия с «перегораживающей жидкостью», которая играет роль полупроницаемого барьера. Например, в газовой хроматографии «прибы-

тие» различных летучих составляющих может быть зафиксировано при помощи чувствительного электронного термометра. Одна из версий хроматографии используется для определения распределения молекулярного веса в полимерах (см. главу 8, параграф 8.7).

Еще одну группу методов можно назвать неоптической спектрометрией: в их основе лежит использование Оже-электронов – вторичных электронов, возбужденных электронным облучением, и фотоэлектронов, возникающих под действием электромагнитного излучения с большой энергией (рентгеновских лучей). (Фотоэлектронную спектрометрию обычно называют ESCA, «электронная спектрометрия для химического анализа».) Эти методы часто сочетают с использованием увеличения, что требует крупногабаритных и дорогих инструментов, работающих в очень высоком вакууме. Достигнутые за последние десятилетия радикальные усовершенствования в области получения вакуума привнесли в практику несколько новых методов характеристики: сверхвысокий вакуум позволил спокойно изучать поверхность, не опасаясь ее загрязнения молекулами, оседающими на нее при недостаточном уровне вакуума уже в течение первых секунд (параграф 10.4).

Применение любого современного чувствительного метода спектрометрии, как правило, требует использования стремительно растущих в цене приборов, а значит, должен существовать постоянный штат экспертов, которые бы их обслуживали и готовили к работе для пользователей. Эксперты, однако, часто предпочитают посвящать себя усовершенствованию этих приборов и методов интерпретации их показаний: таким образом, возникает постоянная натянутость отношений между теми, кто хочет получить с помощью приборов ответы на свои вопросы и теми, от кого это зависит.

6.3.1. Анализ следов элементов

В материаловедении часто стоит задача идентифицировать и измерить концентрацию вещества, присутствующего в очень малых количествах, миллионных или даже биллионных долях – следов элемента. Сложность этой задачи связана с тем, что количество анализируемого вещества часто также очень мало: например, иногда в распоряжении исследователя есть лишь несколько миллиграммов, как это бывает при судебной экспертизе. Второе важное требование заключается в том, чтобы установить области концентрации следов элементов в твердом теле; чаще всего они скапливаются на зеренных границах, поверхностях (включая внутренние поверхности пор) и межфазных границах. Следы элементов часто влияют на протекание таких явлений, как зернограницное охрупчивание [Hondros et al., 1996], поглощение нейтронов в ядерном топливе и замедлителях; на электрические свойства электрокерамик (параграф 7.2.2), на кинетику диспер-

сионного твердения в сплавах алюминия (и кинетику других фазовых переходов, таких, как реакции упорядочения), и особенно на процессы в оптоволокнах (параграф 7.5.1).

В справочнике по характеристике материалов и химическому анализу [Sibilia, 1988] приведен краткий обзор различных методов анализа следов элементов с точки зрения их чувствительности. Так, например, пределы обнаружения различных элементов методом оптической эмиссионной спектроскопии установлены в диапазоне от 0,002 мг для бериллия до 0,2 мг для свинца или кремния. Для атомной спектроскопии поглощения единицей измерения служит мг на литр раствора, и пределы обнаружения составляют от 0,00005 до 0,001 мг на литр. Поскольку для проведения анализа используется лишь маленькая часть литра, абсолютные пределы обнаружения вещества в этом случае гораздо меньше, чем при эмиссионном методе. Для анализа следов элементов широко применяется метод нейтронной активации [Hossain, 1992]: образец, масса которого может составлять не более 1 мг, подвергают действию нейтронов в ядерном реакторе, в результате чего происходит ядерное превращение и выделяется ряд радиоактивных частиц. Можно определить их состав и измерить количество, рассмотрев природу, энергию и интенсивность излучения, испускаемого образцами после возбуждения и полураспада первоначальных изотопов. Таким образом, в полимерах можно анализировать кислород, азот и фтор, а в оптоволокне следы элементов.

Анализ следов элементов стал настолько важен, в частности для промышленности, что возникли коммерческие лаборатории, специализирующиеся на анализе малых и сверхмалых количеств вещества. Одна такая компания, расположенная в Индии, специализируется на «масс-спектрометрии тлеющего разряда высокого разрешения». Согласно ее рекламе, этот метод эффективен при наличии всего нескольких миллиардных частей вещества. Кроме того, она предлагает такие виды «мокрого» химического анализа, которые сейчас «практически невозможно найти в США».

Тщательный анализ следов элементов может оказать большое влияние на жизнь человеческого общества. Замечательный пример этому можно усмотреть в карьере Клэра Паттерсона (1922–1995) [Flagel, 1996], который избрал делом своей жизни выявление причин появления и определение концентрации свинца в атмосфере и человеческом организме; в процессе анализа он измерял мельчайшие количества и «определял примесь свинца из неизвестных источников, приближаясь к методам "чистого анализа"». Прямым следствием скрупулезной работы Паттерсона стала мировая политика наложения запрета на содержание свинца в испаряющихся веществах и промышленных товарах.

6.3.2. Ядерные методы

Отмеченный в предыдущем параграфе метод нейтронной активации – один из целого ряда «ядерных методов» (методов, которые зависят от реакции атомных ядер на радиацию или от испускания радиации ядрами), применяемых при изучении твердых тел. Радиоактивные изотопы («меченые атомы») применяют в исследованиях с тех самых пор, когда фон Хевеши проводил первые измерения диффузии (параграф 4.2.2). Эти методы стали самостоятельным полем исследований, и на их развитии сосредоточена работа ряда физических лабораторий, таких, как второй физический институт в Геттингенском университете. Их обзор с точки зрения изучения конденсированных сред изложен в специальной работе [Schatz and Weidinger, 1996]. (Термин «конденсированная среда» используют преимущественно физики, под ним подразумевают и твердые материалы всех видов (кристаллические вещества и стекла), и жидкости.)

Мессбауэровская спектроскопия, важный метод, удостоившийся Нобелевской премии, носит имя своего создателя, Рудольфа Мёссбауэра, который открыл это явление в 1958 году, когда был студентом-физиком в Германии, и в том же году (после преодоления значительных трудностей с издателями) опубликовал его. Обнаруженное им явление было настолько удивительно, что «вначале казалось, что никто его не отметил, не заинтересовался им и не поверил в него. Когда же оно было, наконец, оценено, научное сообщество было очаровано, и многие ученые сразу же стали его изучать» [Gonser and Aubertin, 1993]. Абрагам [Abragam, 1987] же отмечает, что «огромная заслуга Мёссбауэра заключалась не столько в том, что он заметил это явление, которое на самом деле было давно известно, и только невероятная слепота исследователей мешала его заметить, сколько в том, что он предложил его объяснение». Нобелевская премия была присуждена Мёссбауэру в 1961 году, *de facto* за его первую публикацию.

Эффект Мёссбауэра является сложным квантовым явлением, и в нескольких словах его можно объяснить только очень схематично. Как правило, когда возбужденное ядро испускает квант энергии (гамма-луч), чтобы вернуться к своему «основному состоянию», оно получает «отдачу». Вследствие этого исходящему излучению присуща постоянная «ширина линии» и некоторый диапазон частот, что является прямым следствием принципа неопределенности Гейзенберга. Мёссбауэр показал, что некоторые изотопы могут осуществлять эмиссию без потери энергии на отдачу (при этом не происходит обмена энергией с кристаллом), и гамма-луч сохраняет энергию полностью. В этом случае линии излучения имеют исключительно малую ширину. Если испускаемый гамма-луч затем пропускать через стационарный поглотитель, содержащий тот же изотоп, тонкий гамма-луч поглощается резонансно. Вскоре было обнаружено, что

квантовые свойства ядра зависят от гипертонкого взаимодействия, создаваемого электронами, находящимися по соседству с поглощающим ядром. При этом если поглотитель перемещать (самое большее на несколько миллиметров в секунду), то благодаря эффекту Доплера частота гамма-луча изменяется и резонансное поглощение восстанавливается. Измеряя спектр абсорбции как функцию скорости движения поглотителя, можно построить карты поля гипертонкого взаимодействия. Сейчас мессбауэровскую спектрометрию широко применяют при изучении конденсированных веществ, особенно ферромагнитных материалов.

Еще одним методом характеристики, широко используемым на практике, является ядерный ферромагнитный резонанс, отмеченный в 1952 году Нобелевской премией по физике, присужденной совместно американцам Эдварду Перселлу и Феликсу Блоху (см. [Purcell et al., 1946; Bloch, 1946]). Его суть в том, что если образец поместить в сильное, гомогенное и постоянное магнитное поле и подвергнуть его действию магнитного поля с малой радиочастотой, при соответствующих обстоятельствах образец сможет резонансно поглощать радиочастотную энергию. Для этого метода тоже подходят лишь немногие изотопы, и многое зависит от остроты резонанса. В самом начале исследований Перселла и Блоха, сразу же после Второй мировой войны, выяснилось, что для этого метода особенно подходят жидкости; твердые тела стали изучать немного позже (см. [Early, 2001]). Анатолий Абрагам, русский эмигрант во Францию [Abragam, 1987], был одним из первых физиков, учившихся у создателей этого метода и добавивших к нему собственные разработки; в своих мемуарах он интересно описывает деятельность своих учителей и свое с ними взаимодействие. Еще раньше «замена Найта» – использование изменения резонансной частоты в зависимости от химического окружения резонирующих ядер, аналогичное мессбауэровскому использованию эффекта Доплера, сделало этот метод интересным и для химиков, причем интерес к нему все возрастал. В самом начале обзор, сделанный физиками для металлургов [Bloembergen and Rowland, 1953], продемонстрировал некоторые из возможностей применения ядерного ферромагнитного резонанса и замены Найта к решению металлургических вопросов. Чуть позже внимание материаловедов привлекло такое его применение, как «динамическое сужение» – сужение резонансной «линии», когда атомы вокруг резонирующего ядра «прыгают» с высокой частотой, поскольку это движение «смазывает» структуру соседних атомов, которые могли бы линию расширить. Известно, что это единственный способ измерить самодиффузию алюминия, у которого нет подходящих для измерения диффузии радиоизотопов [Rowland and Fradin, 1969]; изотоп ^{27}Al , единственный присутствующий в природном алюминии, очень подходит для измерений ядерного магнитного резонанса. Дей-

ствительно, будучи применен к ^{27}Al , этот метод дает отличные результаты при изучении структуры кристаллов таких минералов, как полевой шпат [Smith, 1983]. Эта последняя разработка свидетельствует о том, что современные методы, такие, как метод ядерного магнитного резонанса, возникшие в качестве дополнения к методам дифракции для изучения структур, постепенно находят применение как методы измерения таких параметров, как интенсивность диффузии.

Важной ветвью «ядерных методов» изучения твердых тел является бомбардировка образца высокоэнергетическими частицами с целью изучения изменений состава по глубине, или «профилирование» (лишь в пределах нескольких микрометров). Это явление носит название резерфордского отраженного рассеяния. Как правило, для него используются высокоэнергетические протоны или ядра гелия (альфа-частицы), набравшие скорость в ускорителе частиц. Бомбардировка ионами металлов используется для производства интегральных схем методом «ионной имплантации». Недавно вышла книга [Nastasi et al., 1996], в которой подробно рассмотрена теория такого рассеяния и имплантации.

Относительно недавно возник еще один метод, такой же удивительный, как мессбауэровская спектроскопия – это спектроскопия аннигиляции позитронов. Позитроны – положительные электроны, в 1920-х годах физик-теоретик Дирак предсказал их существование, а несколько лет спустя они были открыты с помощью камер Вильсона. Позитроны испускает целый ряд распространенных радиоизотопов, и поэтому они уже считаются обычным орудием исследования. Обладающие высокой энергией позитроны внедряются в кристалл и очень скоро «замедляются» при взаимодействии с колебаниями решетки. Затем они диффундируют в решетку и, в конце концов, погибают при столкновении с электронами. Весь процесс занимает несколько пикосекунд. Время жизни позитрона можно вычислить благодаря тому, что и возникновение его, и распад знаменуются испусканием гамма-кванта. Когда в структуре присутствует много вакансий, позитроны попадают в эти свободные позиции и остаются в них в течение некоторого времени, избегая аннигиляции. Таким образом, средняя продолжительность жизни позитронов возрастает. Это позволяет измерить концентрацию вакансий, а с помощью другого метода, слишком сложного, чтобы его здесь описать, можно также оценить и их подвижность. Первый обзор этой области принадлежит Зеегеру [Seeger, 1973].

Наконец было бы уместно отметить рассеяние и дифракцию нейтронов. Уместно, потому что, во-первых, пучки нейтронов получают в ядерных реакторах, а во-вторых, потому что основное рассеяние нейтронов связано с ядрами атомов, а не как в случае рентгеновских лучей, с внеядерными электронами. Также нейтроны чувствительны к магнитным моментам в

твердых телах, что позволяет оценить расположение атомных магнитных спинов. Далее, интенсивность рассеяния определяется характеристикой ядра, и не возрастает монотонно с увеличением атомного номера: легкие элементы, в частности дейтерий (изотоп водорода), интенсивно рассеивают нейтроны, что позволяет идентифицировать позиции водорода в кристаллических структурах. В одной из глав книги [Schatz and Weidinger, 1996] описаны процессы получения, рассеяния и измерения параметров нейтронов, а также приведены примеры нескольких из многочисленных способов применения этого метода в кристаллографии. Нейтроны применяют также при изучении структуры жидкостей и стекол, поскольку с их помощью можно получить информацию об амплитудах тепловых колебаний и других явлениях. При неупругом рассеянии нейтроны теряют или получают энергию, взаимодействуя с возбуждениями решетки, и дают информацию о колебаниях решетки (фононах) и о «спиновых волнах». Такая информация помогает пониманию процессов фазовых переходов, сверхпроводимости и магнитных свойств.

Одним из основных центров исследования дифракции и неупругого рассеяния нейтронов стала Брукхевенская национальная лаборатория в Лонг-Айленде, Нью-Йорк. Недавно была издана книга по истории этой лаборатории [Crease, 1999], и в ней описаны подробности разработки и применения ядерного реактора с большой плотностью нейтронного потока, запущенного в 1965 году. (В течение долгого времени он не использовался, а совсем недавно, в 1999 году, был отключен.) Лаборатория Брукхевен была основана для проведения ядерных исследований, но через некоторое время ее реактор стал использоваться также для проведения исследований по физике твердого тела; в течение ряда лет между этими двумя областями исследования происходила борьба за взаимоуважение. В 1968 году японский иммигрант Джен Ширан (Shirane) (родился в 1924 году)⁴⁰ возглавил группу, изучающую твердые тела нейтронными методами, и вместе со знаменитым физиком Джорджем Динсом (Dienes) начал работать над проведением исследований мирового значения в области физики твердого тела в самом сердце ядерной физики. Подробности этого непростого сотрудничества тоже описаны в книге. Однако не Ширан был создателем нейтронной дифракции; эта заслуга принадлежит Клиффорду Шаллу (Shull) и Эрнесту Воллану (Wollan), которые начали применять этот метод в 1951 году в Окриджской лаборатории, в частности с целью изучения ферромагнитных материалов. В 1994 году за эту работу была (с некоторой задержкой) присуждена Нобелевская премия по физике, о чем еще раз будет упомянуто в параграфе 7.3. Недавно вышел обзор достижений в области нейтронной кристаллографии [Willis, 1998].

⁴⁰ Джен Ширан (1924–2005). – *Прим. перев.*

6.4. ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Процедуры измерения изменений какого-либо из физических или механических свойств образца, происходящих при его нагреве, или, наоборот, в том случае, когда температура его неизменна, составляют разновидность термоаналитических методов характеристики, таких, как дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия, термогравиметрия. Подробный обзор этих и нескольких связанных с ними методов выполнен Галлахером [Gallagher, 1992].

Дилатометрия – самый старый из них. По существу, ничего не может быть проще. Длина образца измеряется по мере его нагревания и наносится на график как функция от температуры. Постепенное приращение теплового расширения нарушается при приближении к температуре, при которой происходит фазовый переход или изменение магнитного характера. На рис. 6.10 изображено, как по мере нагревания сплава постепенно исчезает состояние дальнего порядка [Cahn et al., 1987]. Этот метод в последнее время почти вышел из употребления, потому что кажется слишком простым и безыскусным; это грустно, поскольку он может быть очень полезным. Совсем недавно вышла статья, авторы которой продемонстрировали, каким именно образом, зная известные параметры решетки, можно применить дилатометр к количественному анализу изотермического распада аустенита [Li et al., 2000].

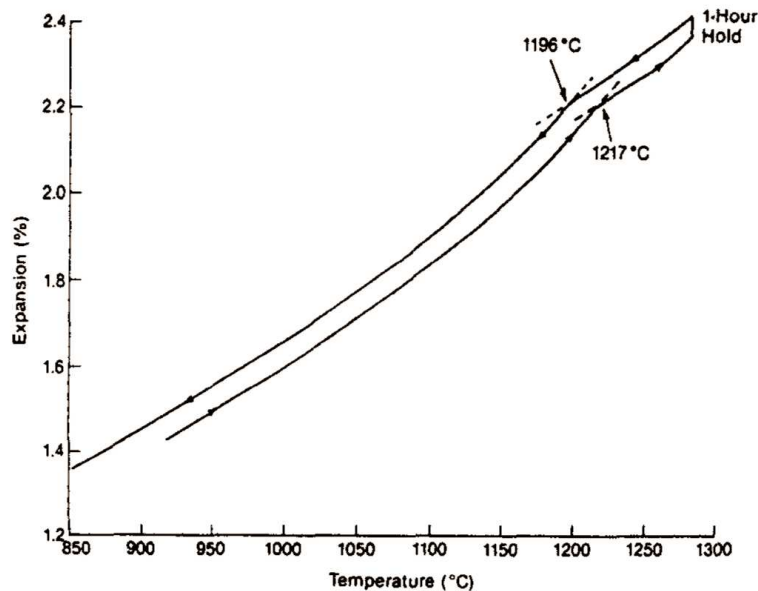


Рис. 6.10. Дилатометрическая кривая образца сплава Ni-Al-Fe при температурах, близких к температуре перехода порядок – беспорядок (Cahn et al., 1987)

Первый действительно точный дилатометр был чисто механическим прибором, в нем измерение изменений длины происходило с помощью зеркал и лучей света. Его создателем был французский инженер Пьер Шевенар (Chevenard). В начале XX века Шевенар был приглашен французской металлургической компанией Imphy для организации лаборатории, которая способствовала бы развитию точной металлургии (la métallurgie de précision). Он сотрудничал с Шарлем-Эдуаром Гийомом (Guillaume), сыном швейцарского часовщика, с 1883 года работавшим в Международном бюро мер и весов в городе Севр (предместье Парижа). Гийому требовалось для изготовления дополнительных эталонов длины найти сплав с низким коэффициентом теплового расширения (основные эталоны были изготовлены из драгоценных металлов, слишком дорогих для широкого использования). Поставленным условиям удовлетворил сплав железа с примерно 30% никеля, имеющий необычно низкий (около нуля) коэффициент теплового расширения. В сотрудничестве с компанией Imphy Гийом работал над ним и его вариантами в течение многих лет и в 1896 году представил инвар, сплав Fe–36%Ni с практически нулевым при комнатной температуре коэффициентом расширения. Гийом и Шевенар, два энтузиаста точности, изучали свойства тройных сплавов, влияние разных вариантов обработки, предпочтительную кристаллографическую ориентацию и т.д. на основании температурных характеристик, которые, в конце концов, были прослежены до температуры исчезновения ферромагнетизма и связанной с ним магнитострикции, компенсирующей обычное тепловое расширение. В 1920 году Гийом был удостоен Нобелевской премии по физике. Это был единственный случай ее присуждения за открытие в области металлургии. История открытия, совершенствования и широкого распространения инвара изложена в книге, изданной по случаю столетия его изобретения [Béanger et al., 1996]. Интересно, что «эффект инвара» до сих пор не объяснен; лишь совсем недавно возникла компьютерная численная модель соответствующего упорядочения магнитных спинов, претендующая на то, чтобы закрыть этот вопрос раз и навсегда [van Schilfgaarde et al., 1999].

Термогравиметрией называется метод измерения изменений веса как функции температуры и времени. Он применяется главным образом для изучения кинетики окисления и коррозионных процессов – как правило, на небольших образцах, при этом тепловой микробаланс достигается за счет электромагнитной самокомпенсации смещений, этот метод исключительно чувствителен (вплоть до уровня микрограммов) и устойчив к вибрации.

Другие распространенные температурные методы – дифференциальный термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия. С их помощью определяют температуры, при которых резко меняется удельная теплоемкость, или образец выделяет или поглощает теплоту. Метод

дифференциального термического анализа был изобретен еще Ле Шателье (Le Chatelier) в 1887 году во Франции, и на рубеже веков усовершенствован Робертс-Аустеном (Roberts-Austen) (параграф 4.2.2). Образцу дают остывать и при особых температурах наблюдают аномалии в скорости охлаждения. Этот простой в сущности метод часто используется в качестве вспомогательного при построении фазовых диаграмм, поскольку легко позволяет определить начало затвердевания или другой фазовый переход.

История дифференциальной сканирующей калориметрии более запутанная. Современный вариант этого метода был изобретен в 1964 году в Perkin – Elmer Company [Watson et al., 1964]. Он заключается в следующем: два образца, исследуемый и контрольный, одновременно нагреваются до одинаковой температуры; платиновые термометры сопротивления на каждом образце представляют собой мостовую схему, и любое нарушение равновесия приводит к тому, что нагреватель начинает больше греть тот или иной образец; в результате исследователь получает количественно точный график зависимости теплового потока от температуры, позволяющий определить удельную теплоемкость и количество выделяемой или поглощаемой теплоты. Температурный предел современного дифференциального сканирующего калориметра – 700°. Такие приборы используют для определения температуры стеклования в полимерах, а также в металлических стеклах, и особенно для изучения всех видов фазовых превращений. Также с их помощью можно, соблюдая особую осторожность, в изотермических режимах изучать кинетику фазовых превращений.

Предшественники современного дифференциального сканирующего калориметра многочисленны и разнообразны, они восходят к XIX столетию и попыткам точно определить механический эквивалент теплоты, предпринимавшимся для определения «сохраненной энергии холодной обработки», то есть энтальпии, накапливаемой в металле или сплаве при пластической деформации (см. [Titchener and Bever, 1958; Bever et al., 1973]). В 1950-х и 1960-х годах этот вопрос изучали в связи с выяснением причин увеличения числа дислокаций и вакансий, сопровождающего пластическую деформацию, и было разработано множество калориметрических приборов. Наиболее значительные работы по этой теме: [Quinney and Taylor, 1937]⁴¹ и [Clarebrough et al., 1952]. Вторая из этих работ была опубликована исследователями из Австралии, которые изобрели калориметр до того, как был создан аналогичный прибор компании Perkin – Elmer; см. 14.4.3. Австралийский калориметр использовался не только для изучения деформированных металлов, но также и для изучения фазовых превращений, особенно

⁴¹ Тот самый Тейлор, который несколькими годами ранее участвовал в «изобретении» дислокаций. – *Прим. авт.*

переходов медленного упорядочения. Еще знаменит калориметр, спроектированный Сайксом [Sykes, 1935], он был, должно быть, первым прибором для изучения перехода порядок – разупорядочение в сплавах.

На рис. 6.11 изображен знаменитый пример применения изотермической калориметрии. Гордон [Gordon, 1955] продеформировал очень чистую медь, отжег образцы в своем прецизионном калориметре и измерил выход тепла как функцию от времени. В этом металле выход тепла строго пропорционален доле рекристаллизованного металла. Этот подход является альтернативой количественной металлографии и в умелых руках дает даже более точные результаты, чем конкурирующий метод. Более поздней разработкой [Chen and Spaeren, 1991] стал анализ изотермической кривой при отжиге материала, который может быть собственно аморфным или нанокристаллическим (например, пленка висмута, напыленная при низкой температуре). Форма изотермы позволяет выделять зародышеобразование и рост кристаллической фазы.

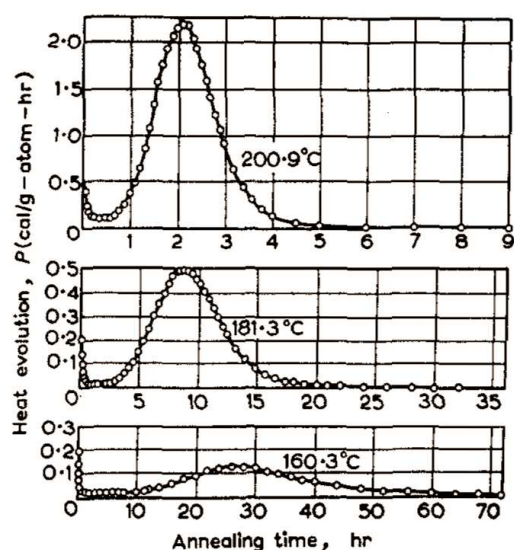


Рис. 6.11. Измеренная калориметром величина высвобождающейся внутренней энергии меди, деформированной в холодном состоянии (Gordon, 1955)

6.5. ТВЕРДОСТЬ

Большую долю области характеризации занимает измерение механических свойств. Основной методикой здесь является испытание на растяжение, которое в свою очередь связано с различными испытаниями, необходимыми для измерения трещиностойкости (которую можно определить как

способность противостоять ослабляющему действию дефектов). Разработаны специальные методики для изучения сопротивления ударам тел, движущихся с высокой скоростью, что важно как в гражданских (столкновение самолета с птицами), так и в военных целях. Проводятся также испытания для измерения модулей упругости для различных направлений анизотропного кристалла; это важно, например, для правильного использования кварцевых кристаллических пластинок в кварцевых часах.

Я здесь остановлюсь на описании только одного метода – измерения твердости. Идея вдавливания твердого объекта, стали или алмаза, в гладкую поверхность под известной нагрузкой и измерения размера вмятины восходит к XIX веку, поскольку является простым и быстрым способом определения механической прочности материала. «Чистые» ученые старались избегать этой методики, считая ее грубой, а ее результаты негодными для интерпретации в терминах фундаментальной науки (например, предельное напряжение сдвига и интенсивность деформационного упрочнения). Существовало два вида испытаний: испытание на твердость по Бриннелю, при котором используется прочная стальная сфера, и испытание на твердость по Виккерсу, с использованием граненого в форме пирамиды алмаза. В первом случае твердость определяется как нагрузка, деленная на искривленную площадь вмятины; во втором измеряется диагональ квадратного отпечатка. Прибор для испытания на твердость по Виккерсу был в свое время дополнен оптическим микроскопом, что позволило производить испытания на микротвердость отдельных элементов микроструктур, и сейчас этот метод очень популярен.

Испытание по Бриннелю, хотя всегда и считалось эмпирическим, получило распространение, и не последнюю роль в этом сыграла книга Тейбора [Tabor, 1951]. Интерес Тейбора к твердости вырос из многолетнего изучения области взаимодействия между прижатыми друг к другу твердыми телами, в сочетании с исследованиями трения и смазки. Недостаток испытания по Бриннелю заключается в том, что различные нагрузки дают геометрически несходные вмятины и несопоставимые величины твердости. В 1908 году немецкий инженер Э. Мейер предложил определять твердость в терминах площади отпечатка, образующегося в плоскости исследуемой поверхности. Согласно эмпирическому закону Мейера, $W = k d^n$, где W – нагрузка, d – диаметр отпечатка, а k и n – константы материала. Оказалось, что n связана со способностью подвергнутого испытанию материала к деформационному упрочнению, и вследствие этого анализ Мейера в течение какого-то времени использовался как экономичный способ оценки этой способности. Большая часть занимательной книги Тейбора посвящена обстоятельному рассмотрению анализа Мейера и способов его применения, хотя сейчас такая форма анализа используется гораздо реже.

По Бриннелю испытывают также и очень хрупкие материалы, эта идея восходит к 1896 году, к деятельности другого немецкого инженера, Х.Х. Герца. На рис. 6.12 схематично изображено испытание по Герцу. Если жесткий стальной шар вдавить в полированную поверхность оконного стекла, то при определенной нагрузке неожиданно возникнет кольцевая трещина. Величина необходимой нагрузки зависит от величины самой большой микротрещины, существовавшей на поверхности стекла на момент испытания (понятие начальной микротрещины было постулировано в 1922 году А.А. Гриффитсом, см. параграф 5.1.2.1). Статистическое распределение глубин таких микротрещин можно оценить с помощью большого количества сходных испытаний одного и того же образца. Ценность испытания по Герцу в изучении хрупких материалов подробно представлена Лоуном [Lawn, 1993].

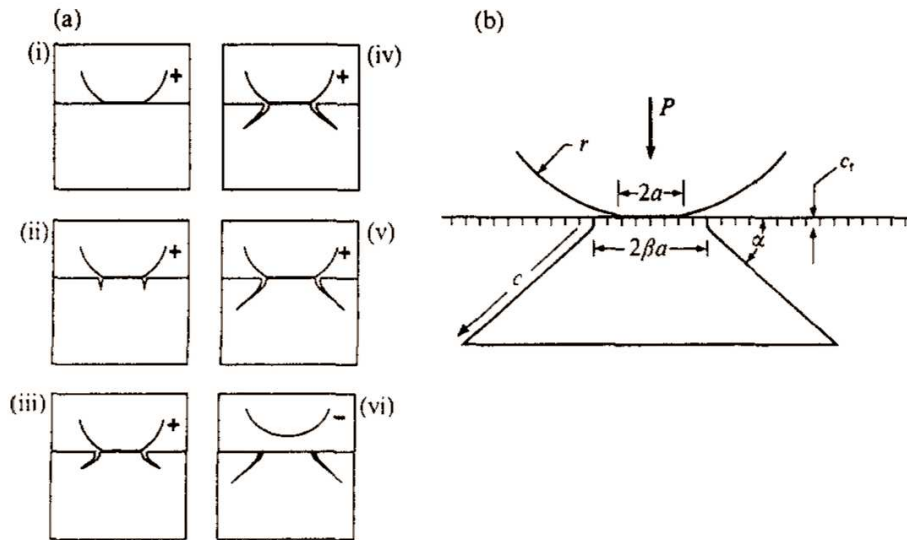


Рис. 6.12. Эволюция и геометрия трещины Герца (Lawn, 1993)

Недавно был создан «микродатчик механических свойств» (лучше даже было бы сказать «нано датчик»), он оставляет отпечаток глубиной гораздо меньше микрометра [Oliver, 1993]. Он позволяет задать нагрузку в 120 мН (1 мН \approx 0,1 г), но обычно используется лишь ее десятая часть, и твердость оценивается с помощью электронного измерения глубины отпечатка, пока индентор соприкасается с поверхностью. Вся процедура наноиндентирования и затем движения индентора к следующему участку производится автоматически и контролируется с помощью компьютера. Сейчас такой микродатчик коммерчески доступен. По мнению Оливера, «микродатчик

механических свойств продвигает понимание нами макроскопических свойств так же, как химический микродатчик улучшил наше понимание химии материалов, а просвечивающий электронный микроскоп – понимание структур» [Oliver, 1993]. Его применяют для характеристики материалов, поверхность которых упрочнена с помощью ионной имплантации, так как обычно этот процесс затрагивает лишь один или два микрометра поверхности; быстро закаленных материалов, часто представляющих собой очень тонкие фольги, которые невозможно надежно исследовать с помощью обычного измерения микротвердости (поскольку глубина отпечатка при этом получается равной толщине образца); для измерения местного модуля упругости и так далее.

Так чисто эмпирическая несложная методика характеристики (измерение твердости) может перерасти в ряд современных методов, пригодных для решения сложных проблем.

6.6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

За недостатком места многие методы характеристики я был вынужден оставить за рамками этого исторического обзора. Некоторые методы рассмотрены в других частях книги. Дифракционные методы, включающие эффективные методы рассеяния под небольшими углами (я сказал лишь нескольких слов о нейтронной дифракции), были опущены отчасти и в связи с тем, что я уже уделил должное внимание дифракции рентгеновских лучей. Не обсуждались и методы измерения электрических и магнитных свойств. Таких важных методов характеристики поверхностей, как например, дифракция электронов с низкой энергией, я только коснулся, говоря о сканирующей туннельной микроскопии (но они кратко рассмотрены в главе 10). Другой важный метод профилирования состава в областях вблизи поверхности, вторичная ионная масс-спектрометрия (еще одно изобретение Раймона Кастена), также не была описана ввиду недостатка места. Стереология была рассмотрена в 5-й главе, равно как и один из примеров измерения затухания упругих колебаний, но роль и важность методов изучения затухания колебаний (внутреннего трения) в рамках материаловедения читателю остается принять на веру.

Как бы то ни было, я считаю, что сказанного достаточно для подтверждения моей мысли о том, что современные методы характеристики находятся в центре материаловедения в его современном воплощении, последовавшем за количественной революцией середины века. Эта революция всем обязана появлению доступных, чувствительных и точных методов измерения и характеристики.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

7.1. ВВЕДЕНИЕ

Постепенно в материаловедении возникло разделение на материаловедение *конструкционных материалов* и материаловедение *функциональных материалов*. Конструкционные материалы отбирают по признаку их удельной прочности, функциональные материалы – по признаку природы их отклика на электрические, магнитные, оптические или химические воздействия, а иногда даже по эстетическим соображениям. Дать точное определение функционального материала гораздо труднее, нежели определение конструкционного. В эту главу я счел целесообразным включить функциональные керамики, а керамики, усовершенствованные по принципу сопротивления механическому напряжению или просто их красоты, описал в 9-й главе. Я не собираюсь сейчас подробно рассказывать обо всех функциональных материалах, их слишком много, лишь остановлюсь на нескольких исторически важных аспектах этой области материаловедения.

7.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

7.2.1. Полупроводники

Кремний в настоящее время является наиболее изученным из всех материалов. Его свойствам посвящено, должно быть, больше научных работ, чем свойствам какого-либо другого вещества. Он является *модельным* полупроводниковым материалом, и все знают о его исключительной технологической ценности.

Интересно отметить, что еще семьдесят лет назад все выглядело совершенно иначе. Термин «полупроводник», судя по всему, впервые был использован Алессандро Вольта (Volta), в честь которого назван вольт, в работе, которую он направил в 1782 году в Лондонское королевское общество. Согласно обзору истории изучения полупроводников [Busch, 1993], Вольта рассмотрел скорость, с которой разряжается заряженный электрометр, когда к его контакту прикасаются различные вещества, соединенные с землей. Таким образом, Вольта смог проследить различия между металлами, изоляторами и (занимающими промежуточное положение) полупроводниками. В 1840 году Гэмфри Дэви (Davy) первым установил, что проводимость металлов по мере увеличения температуры падает, и вскоре

после этого Майкл Фарадей (Faraday) рассмотрел множество соединений, электрическая проводимость которых менялась с изменением температуры противоположным металлам образом. Он обнаружил, что в сульфиде серебра примерно при 175°C происходит скачкообразное изменение проводимости. Это открытие в 1851 году подтолкнуло немца Иоганна Гитторфа (Hittorf) к тому, чтобы предпринять тщательное изучение сульфида серебра, Ag_2S , а также Cu_2S . Это были первые тщательно изученные истинные полупроводники. Сульфид меди в форме тонких пленок, напыленных на пластины меди посредством соответствующей газофазной реакции, в 1920-х и 1930-х годах стал использоваться для выпрямления переменного тока. Его пригодность для этой цели была обнаружена эмпирически, когда механизм проводимости в полупроводниках еще не был понят. Другим эмпирическим достижением стало использование селеновых фоторешеток в фотографических экспонометрах. Я сам, будучи школьником, пользовался таким экспонометром. В течение столетия после исследований Гитторфа о сульфиде серебра были написаны сотни работ, и постепенно стало ясно, что, по словам Буша, «результаты экспериментов очень зависят от подготовки образцов, особенно от степени их чистоты и отклонений от стехиометрии». Наконец образцы были подвергнуты зонной плавке под контролируемым давлением паров серы, и Джунод [Junod, 1959] в Швейцарии получил результаты, представленные на рис. 7.1. Разрыв при 170°C связан с переходом полупроводник – металл, который дает редкую возможность сравнить характеристики металлов и полупроводников в одном веществе.

Большие трудности в получении воспроизводимых результатов, возникшие при работе с Ag_2S , укрепили предубеждение многих физиков против изучения полупроводников. Это предубеждение было особенно сильным в 1930-х годах, тогда многие ученые просто не видели смысла тратить время на полупроводники. Великий квантовый физик Вольфганг Паули (Pauli), чьи уничижительные взгляды на достоинства физики твердого тела уже упоминались (параграф 3.3.1), был особенно презрителен по отношению к полупроводникам в письме, написанном им в 1931 году студенту Рудольфу Пайерлсу: «Не следует работать с полупроводниками, они являются всего лишь грязью (eine Schweinerei); кто знает, существуют ли они вообще». В 1930 году геттингенский физик Б. Гудден (Gudden) представил обзор всего, что было на тот момент известно о полупроводниках благодаря экспериментам, и заключил, что полупроводниками могут быть только «нечистые» вещества; то есть, он, по сути, отверг возможность существования собственной полупроводимости. Буш в своей уже упомянутой статье рассказывает, как друзья предупреждали его, когда он в 1938 году в Швейцарии начал исследования полупроводимости в карбиде кремния, что работа над полупроводниками означает научное самоубийство.

Вскоре после этого, когда он проводил семинар по результатам своих исследований, коллега сказал ему: «Какая польза может быть от полупроводников? Никакой. Они неустойчивы и невоспроизводимы» [Busch, 1993].

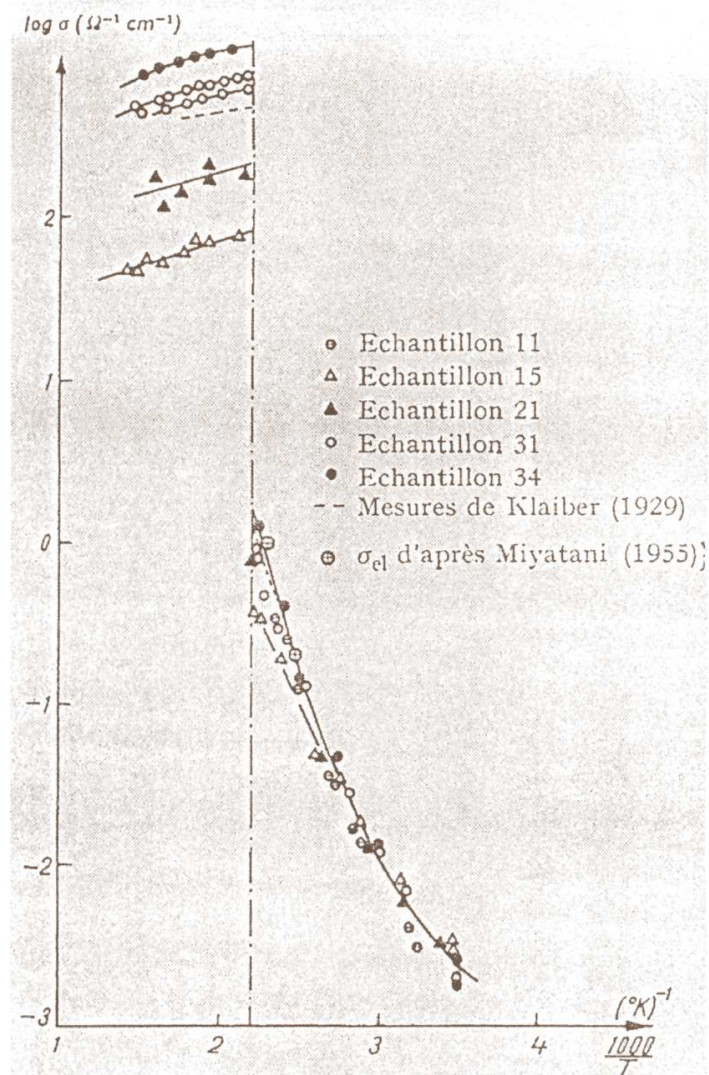


Рис. 7.1. Температурная зависимость электрической проводимости Ag_2S (по Junod 1959)

Не будет преувеличением заявить, что именно исследования полупроводников, начатые в конце 1930-х годов, убедили физиков в том, что неперенным условием понимания природы полупроводников и, значит, неперенным условием их успешного использования, являются скрупу-

лезный контроль чистоты, стехиометрии и совершенства кристаллов, а также развитие методов характеристики, помогающих определить эти свойства. Это относится не только к полупроводникам, но и ко многим другим видам материалов.

Примерно в то же время, когда Гудден и Паули выражали свои скептические взгляды, физик-теоретик Алан Вильсон (Wilson) из Кембриджа (во время посещения Гейзенберга) написал две классические работы по зонной теории полупроводников [Wilson, 1931], в которых впервые обозначил разницу между примесными и чистыми полупроводниками и постулировал существование доноров и акцепторов. Его теория ясно объяснила, почему плотность носителя резко возрастает с температурой, и почему полупроводники в отличие от металлов лучше проводят, будучи нагретыми. Гейзенберг примерно в то же время установил, что «дырки» эквивалентны положительно заряженным носителям. Работы Вильсона ознаменовали начало современного подхода к полупроводникам. Гораздо позже [Wilson, 1980], после того как он оставил науку и стал успешным руководителем в промышленности, Вильсон написал о своих достижениях в теории твердого тела книгу под заголовком «Возможности упущенные и реализованные». В ней он отметил, что когда, вернувшись в Кембридж после поездки в Германию, он высказал предположение, что такое вещество, как германий было бы небезынтересно изучить подробнее, то в ответ «молчание было оглушительное».

В 1939 году он написал первый учебник по физике полупроводников [Wilson, 1939]. В некрологе на смерть Вильсона (1906–1995) Сондгеймер отметил, что «в этом учебнике Вильсон постарался представить полупроводники ясно и упрощенно, но не поверхностно, и книги Вильсона сделали достижения в области физики твердого тела за 1930-е годы доступными для широкого круга физиков, металлургов и инженеров» [Sondheimer, 1999].

7.2.1.1. Кремний и германий

Изучение кремния началось задолго до событий 1947 года, которые привели к изобретению транзистора, хотя на первых этапах оно было несколько бессистемным. Фредерик Зейтц (Seitz) и Норманн Айншпрух (Einspruch) в Америке предприняли историческое исследование «запутанной прелюдии к веку кремниевой электроники» и опубликовали его результаты [Seitz, 1996; Seitz and Einspruch, 1998].

В начале XX века кремний очень невысокой чистоты использовался в металлургии стали и в металлургии сплавов алюминия: например, листы сплава железо-кремний благодаря своим отличным магнитным свойствам, отсутствию фазовых превращений и низкой стоимости использовались и

до сих пор используются для изготовления пластин трансформаторов. Однако в качестве полупроводника кремний впервые был рассмотрен в 1906 году американским исследователем Гринлифом Виттером Пикардом (Pickard), который искал хороший детектор для приема сообщений, пересылаемых с помощью нового беспроводного телеграфа. Пикард экспериментировал с комбинациями вискер-кристалл (система, состоящая из кристалла и прижатого к нему тонкого металлического проводка-вискера), ему был нужен лучший вариант для выпрямления радиочастотных сигналов. По словам Зейтца, он провел испытания более 30000 комбинаций, в том числе с кристаллами галенита, карбида кремния и кремния с разным содержанием металла (последний был получен от компании Westinghouse, видимо, в грубой поликристаллической форме), и в 1906 году получил патент на этот способ применения кремния. Многие любители вначале играли с такими детекторами; было общеизвестно, что отдельные области на поверхности кристалла («места наивысшей активности») гораздо чувствительнее, чем другие. В том же году, когда Пикард получил патент, Ли ДеФорест (DeForest) изобрел вакуумную триодную лампу, и когда она была достаточно усовершенствована, она (и ее преемница пентодная лампа) вытеснила полупроводниковый детектор.

Больше на кремниевом фронте ничего не происходило вплоть до начала Второй мировой войны, когда начались интенсивные исследования в области радаров. Проблемы обнаружения требовали использования сверхвысокочастотных волн, а вакуумные лампы не были приспособлены для их выпрямления. Немец Ганс Голлман (Hollmann) перед самой войной опубликовал книгу по высокочастотным методам, в которой он отметил, что изобретение вискер-кристалл как раз подходит для выпрямления волн в этом частотном диапазоне. Потом в 1938 году другой немец Юрген Ротгард (Rottgard) сделал вывод, что для решения этих задач наилучшей комбинацией является сочетание кремний-вольфрам. К счастью для союзников, немецкое высшее командование его работой не заинтересовалось, но она случайно попала на глаза британским исследователям, занимавшимся радаром, в частности Денису Робертсону (Robertson). Он убедил другого физика Герберта Скиннера (Skinner) подвергнуть эти данные самой тщательной проверке. В результате в июле 1940 года было создано выпрямляющее устройство на кремний-вольфраме, заключенное в стекло и погруженное в жидкость, вызывающую затухание вибраций. Устройство представляло собой элемент из металлургического кремния, впаянный в вольфрамовый пруток, который мог быть помещен в стеклянную трубку. Немного раньше американские физики независимо от английских разработали очень похожее устройство. Вскоре после этого компания Du Pont в Америке нашла способ изготавливать гораздо более чистый кремний, и так

началось англо-американское сотрудничество, которое вскоре привело к созданию эффективных радаров.

Все это убедило многих ученых принять кремний всерьез как *полезный* электрический материал, что открыло путь для его исследований в системе лабораторий Bell Laboratories Company в Нью-Джерси. Эти работы начались в конце войны. Их вдохновителем был Мервин Келли (Kelly), физик со степенью доктора философии, который с 1936 года руководил в Bell Laboratories исследовательской группой. До получения докторской степени он работал с Милликеном (Millikan) над его знаменитым методом капли масла для измерения заряда электрона и с тех пор стал убежденным сторонником идеи важности фундаментальных исследований. В Bell Labs он пришел в 1920-х годах. Когда «замораживание спроса» на исследования, вызванное Великой депрессией 1929 года, в 1936 году, наконец, смягчилось, Келли пригласил на работу физика Вильяма Шокли (Shockley), который одиннадцатью годами позже вошел в триумvirат изобретателей транзистора. Шокли вспоминал напутствие Келли: «Вместо того чтобы использовать механические средства, такие, как реле, которые создают бесконечные досадные проблемы поддержки, включение телефона нужно сделать электронным. Келли акцентировал важность этой цели настолько энергично, что это произвело на меня неизгладимое впечатление». Таким образом, Келли сформулировал свою основную стратегию более чем за десятилетие до того, как она была реализована. В 1938 году он реорганизовал физические исследования в Bell Labs, создав новую независимую группу по исследованию физики твердого тела, в которую он включил Шокли, одного металлурга и еще одного физика. Келли настоял на том, чтобы эти ученые занимались только фундаментальными исследованиями и предоставляли развитие своих идей другим. Такая стратегия была действительно революционной для промышленности.

Я взял эту информацию из довольно примечательной книги «Пламя кристалла: рождение информационной эпохи» [Riordan and Hoddeson, 1997], в которой систематически, но очень доступно изложены события, приведшие к открытию транзистора и его последствиям. На мой взгляд, это лучшая книга о цепи событий, которые привели к успеху, и о личных характеристиках их основных участников.

В конце 1930-х годов два сотрудника лабораторий Bell Рассел Ол (Ohl) и Джордж Соутворт (Southworth) пытались изучать СВЧ-радиоволны при помощи вакуумных ламп, но, как и Скиннер по ту сторону Атлантики, не преуспели. Однажды Соутворт, с детства радиолобитель, вспомнил свои старые устройства из кремния и вискера и распорядился принести несколько штук со склада подержанных радиозапчастей. Так же как и у Скиннера чуть позже, приспособления работали. После этого Ол и Соутворт провели

систематические исследования (не зная о сходной работе Пикарда в 1906 году!) и тоже остановили свой выбор на кремнии; снова были локализованы точки перегрева. Теперь надо было понять природу этих точек. К исследованию подключились металлурги: Джек Скафф (Scaff) и Генри Теурер (Theurer) в 1939 году вырастили кристаллы кремния и в сотрудничестве с Олом и Соутвортом наконец нашли такие области в бруске кремния, с каждой стороны которых свойства были различными; знак выпрямления был противоположным. Металлурги назвали эти области *n-типа* и *p-типа*. Далее, Ол обнаружил, что в кусочке кремния, содержащем области *обоих* типов, наблюдается сильная зависимость электрической проводимости от освещения. «Барьер *p-n*» позволяет кремнию действовать как выпрямителю. Металлурги провели множество экспериментов с целью выявления примесей, определяющих тип области; оказалось, что это преимущественно элементы 3-й и 5-й групп периодической таблицы. Это исследование оказалось бесценным для открытия транзистора.

В начале 1940 года Ол показал Келли свои результаты, и Келли понял, что его интуиция оказалась верной. После этого работа лабораторий компании Bell всецело сосредоточилась на радарах и кремниевых выпрямителях для них. Вплоть до 1945 года фундаментальные исследования не возобновлялись. В 1945 году к работе был привлечен теоретик Джон Бардин (Bardeen), и он в свою очередь стал неразлучен с Вальтером Браттейном (Brattain), старейшим сотрудником и отличным экспериментатором, который работал в лаборатории с конца 1920-х годов. Вильям Шокли стал третьим членом триумvirата, хотя почти с самого начала они с Бардином оказались настолько несовместимы, что Бардин иногда был близок к уходу с должности. Но натянутость отношений может быть не только подавляющей, но и продуктивной.

Некоторые из сотрудников лаборатории Bell уже пытались заниматься германием, элементом, родственным кремнию, но были обескуражены, так же как и Вильсон по ту сторону Атлантики десятилетием ранее. В конце концов, германием стал вплотную заниматься Бардин, и создание в 1947 году транзистора стало результатом работы именно с этим элементом; его выбор определило то, что оксид с его поверхности может быть смыт водой.

К 1947 году Бардин, основываясь на некоторых экспериментах Шокли, пришел к идее «поверхностного состояния» в полупроводниках (замечательный теоретический прорыв), к идее, что переход от *n-* к *p-* типу вблизи поверхности полупроводника может происходить под действием сильного внешнего поля. Систематические исследования, в которых отразилась эта идея, а также понимание природы мест *p-n* перехода в том же году привели к созданию транзистора, усилительного устройства, в действии подобного электровакуумному прибору, но в миниатюрном исполнении, и работающе-

го при высоких частотах, при которых тогдашние электронные лампы были бесполезны. Транзистор состоит из нескольких *p-n* переходов и электродов. Первоначальный транзистор, имевший точечный контакт совсем как устройство на основе вискера, был, в сущности, работой Бардина и Браттейна; Шокли затем усовершенствовал его преемника, контактный транзистор, в котором не было сложных для производства точечных контактов, что позволило производить такие изделия в больших количествах. На рис. 7.2 схематически изображены основные элементы любого транзистора.

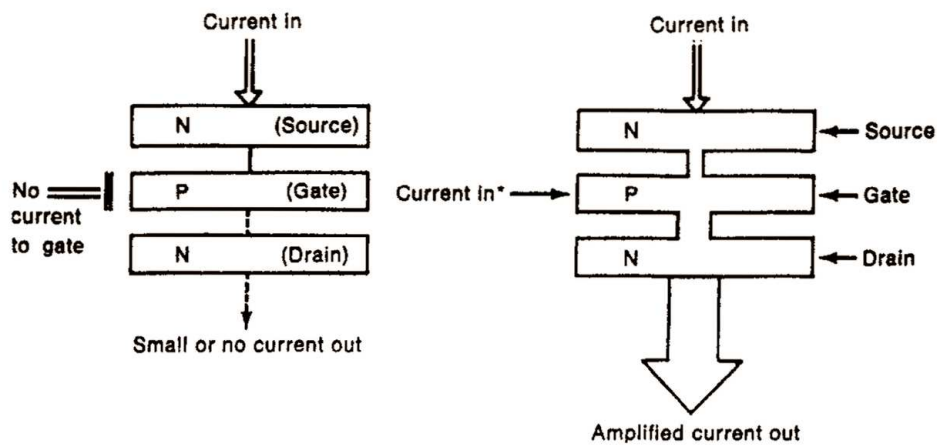


Рис. 7.2. Принцип действия транзистора

Джон Бардин был действительно замечательным ученым, а также очень замкнутым и молчаливым человеком. Пиппард [Pippard, 1995] в некрологе на его смерть рассказал, что когда однажды «Джон вернулся домой из лаборатории, зашел на кухню и сказал жене «Мы кое-что открыли сегодня», его жена Джейн могла ответить на это оказавшееся эпохальным заявление только «Это интересно, но мне пора накрывать на стол»».

Я не буду здесь подробно описывать этапы создания первого транзистора, а также этапы его усовершенствования и миниатюризации и переход от германия к кремнию, читателю лучше обратиться к систематической и интересной книге Риордана и Годдесона [Riordan and Hoddeson, 1997]. Однако я предполагаю рассказать о появлении интегральных схем, положивших начало веку информатики, а перед этим хочу сделать еще несколько замечаний о взаимодействии физиков и металлургов при создании транзистора.

7.2.1.2. Сотрудничество физиков, химиков и металлургов

Изобретение транзистора было, несомненно, триумфом физиков; именно физическая интуиция Джона Бардина помогла исследователям преодолеть многие препятствия и заблуждения. Последующие стадии усовершенствования полупроводниковых устройств (не только многих видов транзисторов, но и излучающих диодов, фоторешеток и позже запоминающих устройств ЭВМ) также оставались в ведении своего рода элиты физиков. Важнейшей задачей стала задача подробного описания строения энергетических зон электронов в полупроводниках, которая требовала как теоретических, так и экспериментальных навыков. Впечатление о том, как начинался этот поиск, можно почерпнуть из статьи Германа [Herman, 1984]. В лабораториях компании Bell к тому же было несколько «хранителей ворот», физиков с энциклопедическими знаниями в области физики твердого тела, которые могли подсказать исследователям, какие новые направления перспективны: самым лучшим из них был Коньерс Херринг (Herring), которого Герман назвал «виртуальной энциклопедией физики твердого тела» [Herman, 1984]. Не так давно Херринг написал энциклопедическое введение в физику твердого тела [Herring, 1991]. Эта задача почти невыполнима, но ему это удалось.

Однако в одиночку физики никогда бы не смогли создать надежный, пригодный к массовому производству транзистор. Мы видели, что незадолго до событий 1947 года Скафф и Теурер нашли p - и n -области и представили тонкий химический анализ, который позволил определить их природу. Но это было только начало. Первый транзистор был успешно изготовлен из пластины германия, отколотой от поликристалла; руководство компании отвергло идею попытаться использовать для этой цели монокристалл. Однако монокристаллами увлеченно занимался один химик из лабораторий компании Bell, Гордон Тил (Teal). Он был настоящий одиночка и держал свою работу в секрете, пока, наконец, его не поддержал его менеджер. Тил выбрал метод роста кристалла, как оказалось, основанный на методе Чохральского (параграф 4.2.1), и вскоре стало ясно, что как для германия, так и для кремния использование монокристаллов является существенным шагом вперед, особенно потому, что межкристаллитные границы оказались «электрически активны». Также стало ясно, что дислокации тоже электрически активны и мешают работе транзистора, и через некоторое время обнаружилось, что лучшим способом устранения дислокаций является тщательный контроль роста монокристаллов. В результате можно получить кристалл, содержащий менее ста линий дислокаций на квадратный сантиметр, это существенно (в миллион раз) меньше, чем в обычном материале. Заслуга установления этого факта принадлежит Дешу [Dash, 1958, 1959], о котором уже шла речь в связи с рис. 3.14, подтвер-

дившем существование дислокаций. Действительно, работа, выполненная в лабораториях компании Bell, дала некоторые из самых первых подтверждений существования этих дефектов. Позже изучение и контроль кристаллических дефектов в кремнии, в частности дефектов упаковки, стало самостоятельным полем исследования.

Роль металлургов лабораторий Bell в создании первых транзисторов была представлена в историческом обзоре, выполненном Скаффом [Scaff, 1970], который на тот момент был директором материаловедческой лаборатории компании (Materials Research Laboratory).

Для производства транзистора требовалось не только получить фактически лишенный дефектов материал, но и достичь уровней чистоты, никогда ранее не достигавшихся. Технология производства заключалась в том, чтобы начать со сверхчистого германия или кремния и затем «легировать» этот материал (посредством растворения или твердофазной диффузии) элементами 3-й или 5-й групп для создания областей контролируемого строения и состава с заданной концентрацией носителей p -типа и n -типа. (Изучение диффузии в полупроводниках было обречено на то, чтобы стать крупной самостоятельной парепистемой.) На протяжении 1940-х и 1950-х годов германий и кремний не получалось отделить от их руд и в необходимой мере очистить – до тех пор, пока сотрудник лабораторий Bell Вильям Пфанн (Pfann) не изобрел зонную плавку. (История этого события, написанная им самим, хранится в архивах лабораторий компании Bell.)

Пфанн начал работать в компании Bell в должности обычного лаборанта, полировал образцы и напылял пленки. Кроме того, он посещал вечерние занятия и впоследствии получил степень бакалавра в области технической химии. В своих воспоминаниях Пфанн увековечил посещение им лекции известного металловеда того времени Чемпиона Мэтьюсона (Mathewson) о пластическом течении и скольжении в кристаллах. Как до него Розенхайн (Rosenhain), юный Пфанн был очарован. Поэтому, когда его менеджер Е.Е. Шумахер (Schumacher) предложил ему согласно традиции компании Bell «самому распоряжаться половиной своего времени и делать все, что он захочет», он, тогда еще ассистент, избрал изучение деформации кристаллов свинца, легированных сурьмой (в Bell System они использовались для изготовления оболочек кабелей). Пфанн хотел создать кристаллы однородного строения и вскоре изобрел зонную плавку. Он считал «эту идею очевидной каждому», но, по всей видимости, так поразил руководителя исследовательской группы компании Bell своей технической оригинальностью, что был признан полноправным членом технического штата, не имея докторской степени. Пфанн так описывает это событие. После того, как Вильям Шокли высказал недовольство тем, что германий, с которым он работает, недостаточно чист, Пфанн на своем рабочем месте

«положил ноги на стол и отклонился на стуле назад к подоконнику, чтобы немного вздремнуть, по установившейся тогда привычке. Едва я заснул, как неожиданно проснулся, вернул стул на место со стуком, который я и сейчас помню, и понял, что если пропустить сквозь брусок германия серию расплавленных зон, то произойдет повторная фракционная кристаллизация». Каждая зона будет забирать с собой часть «нечистоты», пока концентрация растворенных примесей вблизи одного из концов прута не уменьшится до уровня одного на сотни миллионов атомов. Пфанн описал свой метод и его математическую интерпретацию в статье [Pfann, 1954] и в книге [Pfann, 1958, 1966]. Случайное изобретение и усовершенствование зонной плавки стало одним из факторов, превративших литье из «наглядного» умения в количественную науку.

Сейчас методы очистки кремния через газообразное промежуточное вещество настолько улучшились, что зонная плавка уже не требуется. К тому же, она, вероятно, была бы невозможна из-за существенного увеличения диаметра кристаллов. Современные химические методы подготовки кремния позволяют достичь уровня примесей в одну часть на 10^{12} . В современных учебниках по физике полупроводников зонная плавка даже не упоминается; но в течение более чем десятилетия именно благодаря ей было возможно производство транзисторов.

Первоначально физики, металлурги и химики в рамках системы лабораторий компании Bell группировались по профессиональному признаку, но опыт сотрудничества в создании полупроводниковых устройств постепенно сблизил их, и сейчас многие сотрудники лабораторий определили бы себя просто как материаловедов.

7.2.1.3. Интегральные схемы

Когда в 1936 году Вильям Шокли пришел в компанию Bell, Мервин Келли поставил перед ним цель заменить ненадежный металлический язычок реле электронным переключателем. К концу 1950-х годов стали уже ненадежными электронные схемы, объединяющие отдельные транзисторы (которые вытеснили вакуумные трубки). Они стали очень сложными, большое число паяных соединений стало приводить к дефектам и неожиданным поломкам. Самыми сложными были схемы компьютеров. В первых компьютерах применялись вакуумные трубки, которые могли перегореть, и металлические реле, которые иногда ломались. (Распространенный сейчас термин «баг» (bug) возник, когда однажды внутри реле оказался мотылек и нарушил его работу. По слухам, легендарный мотылек по-прежнему где-то хранится под стеклом.) Потом вместо них стали использовать транзисторы, и «корнем зла» стали ошибки их соединений.

В 1958–1959 годах два американских изобретателя – Джек Килби (Kilby) и Роберт Нойс (Noyce) – независимо друг от друга нашли возможность обойти эту проблему. Килби был сотрудником новой фирмы Texas Instruments, Нойс работал в другой молодой компании Fairchild Electronics, которую основал Вильям Шокли после того, как оставил Bell. Шокли оказался настолько плохим управляющим, что его штат взбунтовался, и Нойс основал новую компанию, чтобы использовать его идеи, одна из которых заключалась в том, чтобы разместить всю схему на одной маленькой пластине кристалла кремния («чип»), закрепив на местах маленькие транзисторы и конденсаторы и расположив металлические соединения на поверхности чипа. Идея сработала сразу же, и триумфально. Первоначально ставилась цель существенно повысить надежность, но вскоре стало ясно, что миниатюризация обуславливает другие плюсы: во-первых, низкие требования к мощности и очень небольшое выделение тепла (которое нежелательно); во-вторых, возможность разместить сложную электрическую схему, например, для микропроцессоров или компьютерной памяти, в небольшом объеме, что было жизненно важно для компьютеров луноходного проекта «Аполлон» (рис. 7.3); и, самое главное, низкую стоимость схемы. Уже с самых первых чипов Килби и Нойса плотность размещения устройств на интегральных схемах год за годом стремительно возрастала, и этот процесс до сих пор еще не исчерпал своих возможностей. История

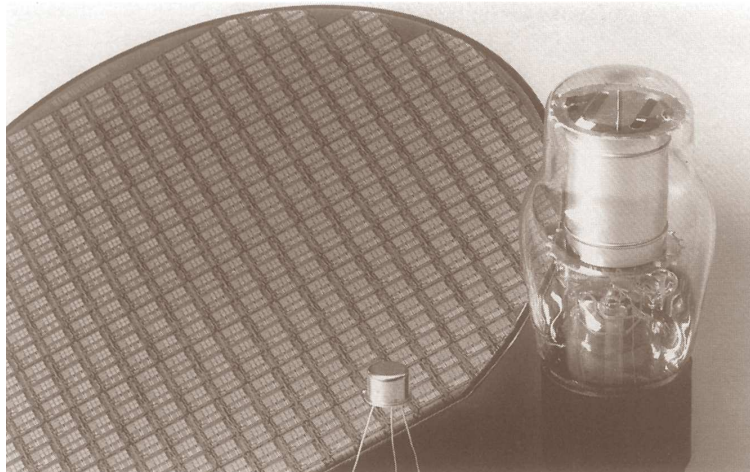


Рис. 7.3. Эволюция электроники: вакуумная трубка, отдельный транзистор в защитной оболочке и кремниевая плата диаметром 150 мм с сотнями чипов интегральных схем. Каждый чип площадью 1 кв. см содержит более миллиона транзисторов размером 0,35 μm (фотография предоставлена М.Л. Грином из Bell Laboratories/Lucent Technologies)

изобретения и ранних этапов развития интегральных схем хорошо рассказана в книге Рейда [Reid, 1984]. Некоторые из относительно примитивных методов, применявшихся на заре интегральных схем, описаны в обзоре Бейкера [Baker, 1967], в то время бывшего вице-президентом исследований в Bell Laboratories. Этот обзор охватывает многие связанные с материалами аспекты электроники и коммуникации. В 2000 году Килби был удостоен Нобелевской премии.

Сейчас, через сорок лет после изобретения, технологии производства интегральных схем стали настолько сложными и дорогими, что затмевают даже производство авиалайнеров. Для изготовления одной схемы требуется выполнить нескольких десятков промышленных операций, позволяющих разместить с точностью до доли микрометра последовательные слои, имеющие электрический контакт. В этот процесс входит целый спектр сложных химических операций и автоматических проверок на каждой стадии, при условии исключительной чистоты среды, препятствующей попаданию в схему мельчайших пылинок. Эпитаксиальное напыление (благодаря которому кристаллическая решетка напыленной пленки продолжает решетку подложки), травление, окисление, напыление слоев, обладающих эффектом фотоспротивления, для формирования «маски» для расположения последующего слоя, местная или дифференциальная диффузия легирующих элементов или как альтернатива ионная имплантация, все они представляют пареписемы в этой технологии и требуют знаний и умений материаловедов. Затраты на создание фабрики по производству интегральных схем составляют миллиарды долларов и стабильно растут, а цена интегральной схемы *каждого транзистора* стабильно снижается. Согласно Полу [Paul, 2000] современные микропроцессоры (так называется функциональная интегральная схема) содержат около 11 миллионов транзисторов, стоимостью в 0,003 американских цента каждый. Низкая стоимость сложных схем сделала возможной информационную эру.

Возникновение интегральных схем и их производство жестко вовлекло материаловедов в современную электронику, поставив перед ними задачи оптимизации процессов производства и решения вновь возникающих проблем. Приведем один пример. Многие материаловеды работали над проблемами *миграции электронов* в тонких металлических проводниках, встроенных в интегральные схемы, процесса, в конце концов приводящего к коротким замыканиям и поломке схем. При современной высокой плотности тока мигрирующие электроны своим полем оказывают воздействие на ионы металла и двигают их в направлении анода. Эту проблему позволяет решить, в частности, соответствующая сварка алюминиевых контактов и контроль микроструктуры – что, в сущности, подразумевает контроль размера и формы кристаллических зерен и их предпочтительной

ориентации, т.е., текстуры. В некоторых статьях отражены масштабы такого использования методов материаловедения [Attardi and Rosenberg, 1970; Ames et al., 1970]. Исследование миграции электронов в алюминии вскоре может стать неактуальным, поскольку недавно были введены действительно эффективные барьеры для диффузии между кремнием и напыленным материалом, такие, как нитрид вольфрама, что сделало возможной замену алюминия медными проводниками [Anon., 1998]. Поскольку медь является лучшим проводником, происходят меньшие теплотери, что в свою очередь позволяет достигать более высоких «скоростей передачи», то есть, создать более быстрый компьютер. Я печатаю этот абзац на компьютере Макинтоша, работающем на новых чипах с медными проводниками.

Исследования в области материаловедения направлены также на предотвращение снижения качества микросхем. Так, в структурах с многослойным напылением металлокерамики постепенно уступают место полимерным пленкам, особенно температурно-устойчивым полиамамидам. Некоторое время внушала беспокойство диффузия меди в кремний сквозь полимерную пленку. Соответственно, диффузия металлов сквозь полимеры стала отдельным полем исследования [Faurel et al., 1998], и выяснилось, что благородные металлы (и медь), диффундируют очень медленно, несомненно, благодаря тому, что атомы металла способствуют образованию поперечных связей между цепями полимеров. Таким образом, под воздействием технологии микросхем ранее бывшие совершенно отдельными области материаловедения начинают соединяться.

В современных учебниках детально описаны производство, характеристика и свойства полупроводниковых устройств, в том числе интегральных схем, для изготовления которых используется не только кремний, но также различные полупроводниковые соединения, такие, как GaAs. Здесь я не буду говорить о них подробно. Читатель может обратиться к замечательным работам Бахмана [Bachmann, 1995], Джексона [Jackson, 1996] а также Махаяна и Шри Харша [Mahajan and Sree Harsha, 1999]. В частности, в шестой главе книги Бахмана и в шестой главе книги Махаяна и Шри Харша представлены весьма сложные методы эпитаксиального выращивания пленок – крупнейшей парепистемы современного материаловедения.

Попытка предсказать темпы дальнейшего уменьшения размеров интегральных схем была сделана Глисоном [Gleason, 2000]. Он начал с некоторой статистики: за последние двадцать пять лет число транзисторов на единицу поверхности кремния выросло на 250 порядков, и плотность схем сейчас такова, что 20000 ячеек (каждая с транзистором и конденсатором) соответствуют поперечному сечению человеческого волоса. Неуклонное уменьшение схем, экспоненциально зависящее от времени, известно как закон Мура (Мур был одним из основоположников этой индустрии).

Вопрос в том, будет ли закон Мура продолжать действовать еще в течение нескольких лет. Глисон утверждает, что «все попытки предсказать, когда закон Мура перестанет действовать, оказались неудачными, и он по-прежнему в силе». В настоящее время проблемы перешли в сферу оптики: разрешающая способность оптики, используемой для размещения слоев на изготавливаемой схеме (сейчас такая оптика стоит около миллиона долларов за инструмент) имеет ограничение. Огромные усилия уходят на разработку новых коротковолновых лазеров, таких, как лазеры на основе фтористого аргона (для которых требуются линзы из фтористого кальция), и, сверх того, рассматривается возможность использования электронов. Современные инженеры не останавливаются ни перед какими вызовами.

7.2.1.4. Технология ширины запрещенной зоны: ограниченные гетероструктуры

Когда толщина кристаллической пленки сравнима с длиной волны де Бройля, зоны проводимости и валентные зоны разбиваются на подзоны, и по мере уменьшения толщины энергия Ферми электронов меняется. Это приводит к так называемым квантовым размерным эффектам, которые были предсказаны в России Лифшицем и Косевичем [Lifshitz and Kosevich, 1953]. Фрагмент полупроводника, который очень мал в одном, двух или трех измерениях – *ограниченная структура* – называется соответственно квантовой ямой, квантовой нитью или квантовой точкой, и на протяжении последних двух десятилетий они стали объектами многих фундаментальных физических исследований. Однако мир материаловедения начал всерьез вовлекаться в эту проблему, когда несколько квантовых ям соединили в то, что сейчас называют гетероструктурой.

Новая глава в использовании полупроводников открылась теоретической работой двух физиков, работавших в исследовательской лаборатории ИВМ штата Нью-Йорк, Л. Эсаки (Esaki), японского иммигранта, который впоследствии вернулся в Японию, и Р. Цу [Esaki and Tsu, 1970]. Они предсказали, что в тонкой многослойной структуре, состоящей из двух различных полупроводников (или полупроводника и изолятора), большое значение приобретает туннельный эффект между квантовыми ямами, и формируется «сверхрешетка» с энергетическими мини-зонами. Тремя годами позже Эсаки и Цу подтвердили свою идею экспериментально. Другое название, используемое для такой сверхрешетки, – «ограниченная гетероструктура». Эта идея оказалась столь плодотворной для возникшей области оптоэлектроники, что в свое время была отмечена Нобелевской премией. Основное применение сверхрешетки нашли в *перестраиваемом лазере*.

Оптический лазер, устройство для генерации когерентного, обладающего фактически одной длиной волны и узко направленного света, впервые

был создан Чарльзом Таунсом в 1960 году. Он состоял тогда по существу из кристалла обогащенного синтетического рубина, ограниченного с двух сторон точно параллельными друг другу зеркалами, и источника света, нужного для того, чтобы «накачивать» энергию в кристалл, пока он не «разрядится» быстрой вспышкой света. Примерно в то же время был изобретен светоиспускающий полупроводниковый диод, который, в свою очередь, в 1963 году был путем использования мест соединения *p-n* в GaAs и оснащения зеркалами преобразован в полупроводниковый лазер (первым это изобретение запатентовал русский ученый Жорес Алферов). Именно он служит источником света в проигрывателях компакт-дисков. Его ограниченность заключалась в том, что сам выбранный полупроводник определял длины испускаемых волн, и поэтому некоторые цвета, особенно в сине-зеленом диапазоне, были недоступны. Кроме того, первые полупроводниковые лазеры были нестабильны и быстро теряли свою светимость. Именно отсюда возникли ограниченные гетероструктуры и вместе с ними идея *технологии ширины запрещенной зоны*. Алферов получил Нобелевскую премию по физике в 2000 году.

Для создания ограниченной гетероструктуры необходимо напылить один на другой очень тонкие и однородные слои в соответствии с точной инструкцией относительно их чередования и их толщин. Лучшее для этого подходит метод эпитаксии молекулярным пучком, при котором пучки из источников испарения осаждаются на нижележащий слой, помещенный в вакуум. Управляемые компьютером экраны в сочетании с системами наблюдения за дифракцией электронов позволяют контролировать геометрию слоев в процессе их роста. Эпитаксия молекулярным пучком является хорошим примером высокотехнологичных методов производства, необходимых для современной электроники и оптоэлектроники. Она была введена вскоре после того, как о ней заявили Эсаки и Цу, доведена до совершенства А.Й. Чо (Cho) и Ф. Капассо (Capasso) в лабораториях компании Bell и распространилась повсюду. В частности, она используется для производства большинства полупроводниковых лазеров, которые входят в проигрыватели компакт-дисков. В 1971 году Р. Казаринов в России, основываясь на теории Эсаки и Цу, предложил для изготовления туннельных лазеров использовать сверхрешетки: проходя из одной квантовой ямы в другую, электроны испускали бы фотоны с длиной волны, отвечающей энергии, теряющейся при каждом прыжке. В 1994 году молодой физик Дж. Фэйст (Faist) создал теоретический «рецепт» для квантового каскадного лазера, содержащего примерно 500 слоев полупроводниковых соединений типа GaInAs и AlInAs различной толщины. На рис. 7.4 изображена такая последовательность слоев, самый толстый из которых составляет всего 3 атома. Такая система позволила получить очень яркий свет прежде недостижимой

длины волны. Примерно в то же время группа ученых из лабораторий компании Bell посредством эпитаксии молекулярным пучком выполнила из полупроводниковых соединений лавинный фотодиод. Он используется в качестве светочувствительного детектора и наряду с оптическим усилителем необходим для работы «повторителей» в оптических волоконных коммуникациях. Инженерия самих стеклянных волокон представлена ниже в этой главе. Еще одной линией развития в технологии ширины запрещенной зоны стало производство кремний-германиевых гетероструктур [Whall and Parker, 1995]. В перспективе с помощью этих двух простых полупроводников можно будет получить свойства, которыми обладают более дорогие полупроводниковые соединения.

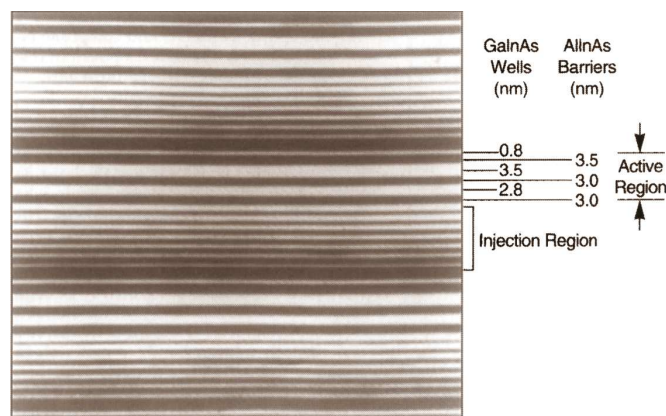


Рис. 7.4. Электронный снимок поперечного разреза квантового каскадного полупроводникового лазера (по Cho 1995)

Наивысшим достижением этой линии исследований стала разработка очень ярких синих или зеленых полупроводниковых лазеров на основе гетероструктур, выполненных из нитридов элементов 3-й группы (GaN, InN, AlN или тройных соединений). Благодаря им стало возможно генерировать излучение с длинами волн, ранее недостижимыми с помощью других полупроводников, и создать настолько яркие и долгодействующие лазеры, что их можно использовать в качестве огней автомагистралей. Они не только яркие и долгодействующие, но и достаточно дешевые. Их стоимость на единицу мощности испускаемого света составляет около одной десятой стоимости ламп накаливания, в то время как срок их действия примерно в 100 раз больше (как правило, 100000 часов). В сочетании с фосфором эти устройства могут давать такой яркий *белый* свет, что не за горами их использование для домашнего освещения. Широко

распространено мнение, что нитрид галлия GaN и его «сплавы» являются наиболее важными полупроводниковыми материалами после кремния, и получение света из этих источников может вызвать технологическую революцию. Первая работа в этой области была выполнена японским исследователем Шуйи Накамурой [Nakamura, 1996], и прогресс был настолько быстрым, что уже к следующему году потребовался обзор [Ponce and Bour, 1997], что характеризует интенсивность исследований.

Другой линией развития стала разработка полупроводниковых лазеров, испускающих свет под прямым углом к слоям гетероструктуры. Замечательный пример такого устройства, также разработанного в Японии в 1996 году, схематически показан на рис. 7.5. Активная область лазера состоит из квантовых точек, самопроизвольно образующих решетку, когда тонкие слои распадаются под воздействием деформации. Области, отмеченные «DBR», являются мультислоями AlAs/GaAs, организованными таким образом, чтобы работать как рефлекторы Брэгга и быть эффективными зеркалами лазерного света. Статья, в которой описана эта система [Fasor, 1997], озаглавлена «Быстрый, дешевый и очень яркий».

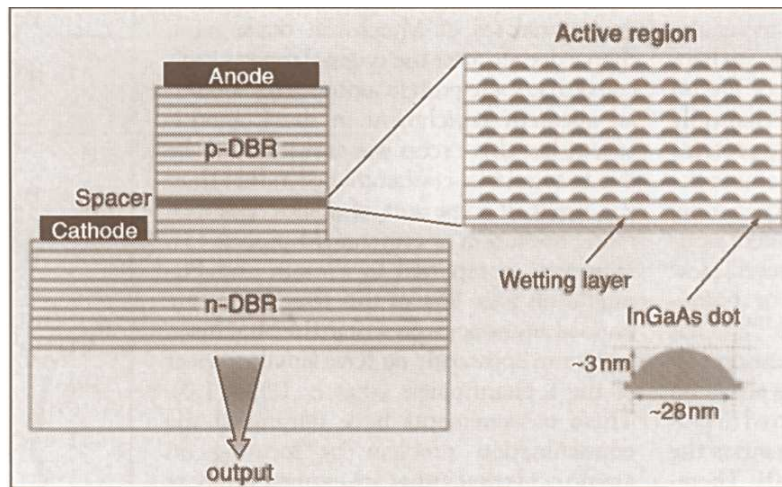


Рис. 7.5. Полупроводниковый плоскостный лазер с вертикальным резонатором на квантовых точках, активный слой которого состоит из самоупорядоченных квантовых точек $\text{In}_{0,5}\text{GaAs}_{0,5}$ (Fasor, 1997)

Лазеры *не только* изготавливают из полупроводников. В течение нескольких лет устаревшие импульсные рубиновые лазеры использовались для «залечивания» дефектов решетки кристаллических полупроводников, вызванных введением (более правильно, «имплантацией») ионов легирующего вещества, обладающих высокой кинетической энергией. Оно

может происходить без существенного перемещения имплантированных атомов легирующего вещества. Процесс отжига с помощью импульсных лазеров дал повод к яростной полемике, подробности которой слишком сложны, чтобы в них здесь углубляться. В течение многих лет Общество по изучению материалов (Materials Research Society) проводило ежегодные симпозиумы в попытках завершить этот диспут, но закончился он только сейчас. Точки зрения спорящих сторон изложены в статье Бойда [Boyd, 1985], а подробный обзор вопроса выполнен Фэйром [Fair, 1993].

Я привел эти примеры исследований в области технологии полупроводников и оптоэлектроники для того, чтобы дать представление о ее современном развитии. В работе Чо [Cho, 1995] можно найти доступный технический обзор метода эпитаксии молекулярным пучком и его успешного применения, а в популярной книге Амато [Amato, 1997] более впечатляющее и яркое описание деятельности Капассо и его коллег в лабораториях компании Bell. Подробный исторический обзор достижений в «оптической и оптоэлектронной физике» приведен в главе книги Брауна и Пайка [Brown and Pike, 1995].

Все эти книги лишь едва намекают на то, как много разнообразных полупроводниковых приборов было разработано за последнее столетие. Гораздо красноречивее выборка из 141 наиболее известных научно-исследовательских работ, посвященных полупроводниковым приборам, некоторые из которых датируются первыми годами двадцатого века [Sze, 1991]. Большая часть полупроводниковых исследований даже сейчас носит парепистемный характер и направлена на более глубокое понимание сложной физики полупроводников. В качестве хорошего примера можно привести недавно выполненное исследование «изотопных» полупроводников, его обзор был написан Галлером [Haller, 1995]. Оно началось с изучения изотопно обогащенного алмаза: после того как из такого алмаза был удален содержащийся в нем в небольших количествах (примерно 1,1%) C^{13} и остался почти чистый C^{12} , из-за уменьшения фононного рассеяния его удельная теплопроводность возросла примерно на 150%. Этот эффект сразу нашел применение в производстве синтетически выращенных изотопно-обогащенных алмазов для изготовления поглотителей тепла, используемых в электронных устройствах. Затем изотопная инженерия была применена к германию, и были разработаны методы для использования германиевых гетероструктур с двумя отдельными стабильными изотопами как особенно надежного средства измерения самодиффузии. Галлер полагает, что это только начало, за которым последует создание широкого спектра устройств, основанных на методах изотопной инженерии. В этой связи следует отметить требование использовать при производстве кремниевых пластин вместо нормального водорода газообразный дейтерий (тяжелый

водород), что существенно снижает вероятность брака схем, поскольку он нейтрализует опасные свободные связи на межфазной границе между кремнием и оксидом кремния [Glanz, 1996].

Наконец, следует сказать о позиции кремния по отношению к другим полупроводниковым соединениям. В 2000 году кремний по-прежнему представляет около 98% мирового рынка полупроводников: в основном, благодаря низкой себестоимости, а также ценности свойств диоксида кремния и нитрида кремния для изготовления изолирующих слоев [Paul, 2000]. Согласно Полу, в продолжающемся соперничестве между кремнием и полупроводниковыми соединениями кремний, легированный германием, не уступает чистому кремнию. Каспер и его коллеги [Kasper et al., 1975] первыми изготовили с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии высококачественные Si-Ge пленки в форме деформированной сверхрешетки. Этот подход позволяет осуществлять модификацию энергии ширины запрещенной зоны кремния и дает инженеру возможность «разрабатывать множество экзотических структур». Одно из достоинств Si-Ge пленок заключается в том, что они позволили создать быстродействующие транзисторы для работы при предельных частотах.

7.2.1.5. Фотоэлементы с запирающим слоем

Выше уже упоминался селеновый экспонометр. Его история восходит к изучению селена Адамсом и Деєм [Adams and Day, 1877], в 1885 году его усовершенствовал Чарльз Фритт, и, наконец, в 1930-х годах этот прибор стал коммерческим продуктом, составив конкуренцию устройству на основе оксида меди. Такой экспонометр был достаточно эффективен для фотографических целей, но как электрический генератор не годился.

Идея использовать для преобразования солнечного света в электричество тонкий кремниевый элемент, содержащий параллельный поверхности *p-n*-переход, принадлежала группе исследователей из лабораторий компании Bell [Chaplin et al., 1954], которые и разработали первыми достаточно эффективный вариант. Четырьмя годами позже ряд таких элементов был установлен на спутнике, и с тех пор все спутники укомплектовывались солнечными батареями. Постепенно были изобретены процедуры для преобразования все более широкого спектра длин волн падающего излучения, и, наконец, стало возможно изготавливать элементы, эффективность которых составляет 20%. Параллельно шло изучение и других материалов, но исследователи, перебрав многие варианты, в конце концов, все равно возвращались к кремнию. Эта проблема всегда требовала для своего решения значительных финансовых затрат, поскольку эффективные элементы производятся главным образом из пластин монокристаллов, изготовление которых не может быть дешевым, и каждый элемент содержит несколько

слоев, немного различающихся в химическом отношении, чтобы поглощать излучение разных частей солнечного спектра. Первоначально стоимость солнечных батарей составляла более 20\$ за ватт. Десять лет назад она опустилась до 10\$, а сейчас достигла 5\$. Вплоть до недавнего времени солнечные батареи в силу своей высокой стоимости использовались только в особых случаях, например, во внешнем космосе. В 1990 году вышел доступно написанный анализ экономических, а также многих технических аспектов производства и применения солнечных батарей [Zweibel, 1990], а через пять лет еще один обзор [Loferski, 1995]. К 1997 году индустрия солнечных батарей охватила 38% мира, и в Германии, Японии и США сейчас быстро развивается программа установки рядов солнечных батарей (примерно 30 кв.м.), соединенных с электросетью, на крыши жилых домов. В качестве основы таких батарей используются как монокристаллические, так и аморфные элементы (о них речь пойдет ниже). Кажется, это долгожданное чудо техники наконец-то стало реальностью.

В настоящее время начинается пересмотр старой идеи об использовании электричества, вырабатываемого рядами солнечных батарей, для электролиза воды с целью получения водорода для топливных элементов автомобильных двигателей (параграф 11.3.2). Исследовательские группы некоторых стран работают над проблемами фотоэлементов и топливных элементов одновременно.

Альтернативой использованию монокристаллов в солнечной батарее является использование аморфного кремния. В течение многих лет считалось, что он не подходит из-за избытка в нем захватывающих электроны дефектов, которые исключают *p-n*-переход. Однако исследования, начатые в 1969 году, показали, что хорошие выпрямляющие переходы в аморфном кремнии возможны, если изготовить его из газообразного (кремневодород) вещества так, чтобы в нем оставалось небольшое количество водорода. Исследовательская группа из Шотландии [Speag, 1974] пришла к выводу об эффективности солнечных батарей, выполненных из такого материала. Метод быстро превратился в развитую технологию, благодаря которой были созданы солнечные батареи, обладающие эффективностью примерно 14%, и вскоре вышла книга, посвященная этой области исследования и методикам получения «водородного аморфного кремния» [Street, 1991]. Исследования возможностей этой технологии продолжают [Schropp and Zeeman, 1998], аморфный кремний относительно *недорогой*, может быть размещен на больших поверхностях и при этом сохраняет хорошие полупроводниковые свойства. Из него изготавливают пользующиеся спросом светочувствительные черепицы для жилых домов.

Может показаться неожиданным, что аморфный материал при отсутствии плоскостей решетки обладает отчетливыми энергетическими зонами,

но, как отмечено в книге Стрита, «атомы аморфного кремния имеют тот же тетраэдральный локальный порядок, что и атомы кристаллического кремния, с изменением угла связи (всего лишь) на 10%, и куда меньшим разупорядочением длины связи». Недавно было проведено исследование, которое показало, что при внедрении в аморфный кремний достаточного количества водорода он приобретает способность переходить из аморфного состояния в микрокристаллическое, и что наилучшими свойствами он обладает вблизи порога этого перехода. В материаловедении достаточно часто бывает, что материал достигает лучших свойств вблизи состояния неустойчивости.

Еще одной альтернативой монокристаллам является тонкопленочная солнечная батарея. Для нее нельзя использовать кремний, поскольку он весьма проницаем для солнечного излучения, и его слой будет относительно толстым. Лучшим материалом для этой цели сейчас считается тонкая пленка $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$, эффективность которой в небольших экспериментальных батареях приближается к 17%. Поглощение света этим материалом имеет высокую интенсивность, и общая толщина активного слоя (на стеклянной основе) составляет всего 2 мкм.

Наконец, следует отметить подход, на создание которого ученых вдохновила цветная фотография, где чувствительность фотоэмульсии к свету определенной длины волны обеспечивают специальные пропитки. Фотоэлектролиз имеет долгую историю, но не может соперничать с кремниевыми фотоэлементами. Кан рассмотрел возможность использования диоксида титана TiO_2 *n*-типа [Cahn, 1983]. Швейцарские исследователи соединили коллоидный TiO_2 с красящими монослоями и погрузили его в жидкий электролит [Regain and Grätzel, 1991]. Они определили, что эту систему можно использовать как фотоэлемент, эффективность которого составляет примерно 12%. Эта работа вызвала гонку исследований в смежных областях, подогреваемую перспективой создания недорогой, нечувствительной к примесям батареи, которая была бы гораздо дешевле любой кремниевой батареи. Жидкий электролит делает производство батареи более сложным, но твердые полимерные электролиты по-прежнему недостаточно эффективны. Долговременные ставки на эту технологию достаточно высоки [Hodgson and Wilkie, 2000].

7.2.2. Электрические керамики

Описанная в параграфе 3.2.3.1 работа над проблемой центров окраски (большая часть которой проводилась в 1930-х годах) и ее последствия для понимания поведения электрически заряженных дефектов в изолирующих и полупроводниковых кристаллических материалах оказались полезны при исследованиях керамики для электротехники и электронной промышленно-

сти. Предмет этот обширен, и здесь уместно лишь пунктиром наметить, что произошло за последние восемьдесят лет.

Основные категории «электрической/оптической керамики» таковы: «фосфоры» для экранов телевизоров, радаров и осциллоскопов; резисторы, в том числе те, сопротивление которых зависит от напряжения, и термочувствительные резисторы; диэлектрики, включая сегнетоэлектрики; пьезоэлектрические материалы, вновь включая сегнетоэлектрики; пироэлектрические керамики; электрооптические керамики и магнитные керамики.

В параграфе 3.2.3.1 я уже сказал, что Фредерик Зейтц приступил к изучению центров окраски перед войной во время своего временного пребывания в General Electric Research Laboratory, где он был допущен к изучению «фосфоров», которые могли преобразовывать энергию пучка электронов в видимое излучение, как это требуется для работы осциллоскопов и телевизоров. Термин «фосфор» обычно используется для обозначения материалов, которые флуоресцируют и фосфоресцируют (то есть, испускают свет в течение некоторого времени после того, как источник света выключен). Такие материалы уже изучались в начале XX века, особенно в Германии, и первые результаты их исследования были опубликованы Ленардом и другими [Lenard et al., 1928]. «Фосфоры» представляли острый интерес также для Владимира Зворыкина, харизматичного русского иммигранта в Америку. Он хотел создать телевизионную промышленность еще в конце 1920-х годов, но не сумел убедить своих работодателей, компанию Westinghouse, в реалистичности этой цели. Как пишет в своем историческом исследовании Нотис [Notis, 1986], Зворыкин после этой неудачи перешел в другую компанию, Радиокорпорацию Америки (RCA), и сумел убедить ее руководство поставить на коммерческую основу как телевидение, так и электронные микроскопы. Для этого ему требовался надежный и распространенный материал (чтобы использовать его как «фосфор»), время устойчивого свечения которого составило бы не менее 1/30 секунды (в то время он считал, что необходимо добиться 30 обновлений изображения в трубке в секунду). Зворыкину посчастливилось случайно встретиться с гениальным технологом-керамистом Гобартом Кранером (Kraner). Кранер изучал кристаллические глазури на декоративных керамиках (это была инновация, поскольку большая часть глазурей была стеклянной), и в том числе глазури из силиката цинка [Kraner, 1924]. Он и его коллеги обнаружили, что при добавлении марганца в качестве катализатора зародышеобразования для инициирования кристаллизации первоначально стеклянного вещества, полученная кристаллическая глазурь становится флуоресцентной. Прежде в качестве «фосфора» использовался природный силикат цинка, минеральный виллемит, но он был неустойчив, невоспроизводим и очень редок. Кранер объяснил Зворыкину, что синтетический силикат цин-

ка Zn_2SiO_4 будет куда лучшим «фосфором», если его «активировать» добавлением 1% марганца. Это важное для Зворыкина открытие произошло как раз вовремя и помогло ему убедить Радиокорпорацию Америки (RCA) приступить к широкомасштабному производству телевизионных трубок. Кранер, скромный человек, который редко публиковался, представил-таки лекцию о креативности и необходимости взаимодействия между людьми для ее стимуляции [Kraner, 1971]. История материаловедения полна случаев, когда удачные встречи отдельных исследователей приводили к очень важным, нужным и своевременным открытиям.

«Фосфоры», способные преобразовать энергию рентгеновских лучей в видимый свет, начали изучаться вскоре после открытия рентгеновских лучей. Вольфрамат кальция $CaWO_4$ оказался более чувствительным к рентгеновским лучам, чем фотографическая пленка того времени. Впоследствии были открыты многие более эффективные «фосфоры», все с добавлением ионов редкоземельных элементов, как недавно описал индийский физик Мохарил [Moharil, 1994]. Начало истории всех этих «фосфоров», светящихся под действием как электронов, так и рентгеновских лучей, было рассмотрено Гарвеем [Harvey, 1957]. (Книга Гарвея называется «Люминесценция», как и вся эта область исследования.) Подобласть электролюминесценции, испускание света некоторыми кристаллами при прохождении через них тока, была рассмотрена Генишем [Henisch, 1964].

Относительно простое исследование люминесценции и фосфоресценции (основанное на действии центров окраски) сейчас распространилось на нелинейные оптические кристаллы, в которых индекс рефракции чувствителен к интенсивности света или (в случае фоторефракции [Agullo-López, 1994]) также к его ориентации. Типичным представителем нелинейных оптических кристаллов является ниобат лития.

Керамические проводники также очень разнообразны, и потребовалось провести много фундаментальных исследований, чтобы подробно изучить их свойства. Хорошим примером может служить цинково-оксидный *варистор* (то есть резистор, характеристики которого зависят от напряжения). Он состоит из зерен полупроводника ZnO , которые разделены тонкими межзеренными слоями, содержащими много висмута и обладающими большим сопротивлением, нежели зерна. По мере роста напряжения все больше межзеренных слоев начинает участвовать в передаче тока. Эти важные материалы были описаны в Японии (стране, достигшей неоспоримого лидерства в исследовании этого вида керамики, которую они называют «функциональной» или «тонкой» керамикой) [Miyayama and Yanagida, 1988] и в Англии [Moulson and Herbert, 1990]. Сходной микроструктурой обладают и другие виды проводников, особенно материалы с положительным и отрицательным температурными коэффициентами удельного сопро-

тивления. Например, материалы с положительным температурным коэффициентом [Kulwicki, 1981] – это легированные поликристаллические сегнетоэлектрики, обычно титанат бария (монокристаллы не подходят), и их свойства связаны с переходом сегнетоэлектрик – параэлектрик на насыщенных легирующим веществом зеренных границах, который приводит к огромному скачку сопротивления. Такую керамику можно использовать для предотвращения температурных скачков в электронных приборах.

Специалист по варисторам Левинсон [Levinson, 1985] рассказал мне о начале истории этих керамик. Эффект варистора впервые был установлен в России при изучении системы $ZnO-B_2O_3$, но это произошло случайно, и его исследование не было продолжено. В середине 1960-х годов он был замечен в Японии работавшим в промышленности ученым М. Мацуока (Matsushita) и подробно изучен. С 1968 года началось производство варисторов, а результаты исследования Мацуоки были впервые опубликованы в 1969 году. Компания, в которой работал Мацуока, Matsushita в течение долгого времени производила резисторы, прокаливая их материал в водороде; компания надеялась сэкономить, прокаливая его на воздухе, и ZnO был одним из материалов, протестированных для этой цели. Электроды были прикреплены к резистору через горючие серебросодержащие краски. Однажды температурный контроль не сработал, и оказалось, что ZnO резистор ведет себя неожиданным образом: он уже не подчиняется закону Ома. Позже выяснилось, что в серебряной краске была примесь висмута, и он при высокой температуре продифундировал в ZnO . В Matsushita увидели перспективу в изучении этого явления, и компания стала делать попытки добиться дальнейшего улучшения свойств материала, систематически «сбрасывая в него периодическую таблицу». Над этим работало 50–100 штатных специалистов, и в результате были получены сотни патентов. Теперь висмут, и другие добавки, перешли из разряда примесей (нежелательных элементов) в разряд легирующих (желательных) элементов. Как и в случае полупроводниковых устройств, одна миллионная доля таких добавок могла оказать существенное влияние на свойства материала, и в дальнейшем это стало ключевым фактором в производстве и развитии электрокерамик.

В книге под редакцией Левинсона [Levinson, 1981] подробно рассмотрены явления на зеренных границах в электрокерамиках, с учетом зонной теории, необходимой для объяснения основных эффектов. В ней также был приведен великолепный обзор всех подобных явлений, выполненный уже знакомым нам по первой главе Д. Кинджери (Kingery), и обзор работ по варисторам, написанный их создателем Мацуока. Книга наглядно продемонстрировала, что интересы керамистов уже не ограничены темами наподобие фарфора (который будет подробнее обсужден в девятой главе), и немалая заслуга в этом принадлежит Кинджери.

Открытие действия варистора произошло в результате случайности, и это очень характерно для материаловедения. Некто, обладающий необходимыми фундаментальными знаниями и привычкой к наблюдению неожиданного, иногда оказывается в нужное время в нужном месте. Примечательно, насколько часто это происходит. Другая характерная для материаловедения особенность – важная роль мельчайших концентраций примесей. Первыми на нее обратили внимание металлурги, затем подошла очередь физиков (которые так долго не придавали значения чистоте материалов), когда они серьезно занялись полупроводниками, и, наконец, эстафета была передана керамистам. Роль примесей в металлургии, чаще всего вредная, иногда (например, при производстве вольфрамовых нитей для электроламп) полезная, но во всех случаях действительно важная, была недавно освещена в учебниках [Briant 1999, Bartha et al., 1995]. Идея «движения в сторону материалов с примесями» была нами прослежена в параграфе 3.2.1, в связи с ролью примесей в «старой металлургии».

7.2.2.1. Сегнетоэлектрики⁸⁶

В предыдущем параграфе упоминались керамики с положительным температурным коэффициентом, и было отмечено, что они выполнены из сегнетоэлектрического материала.

Сегнетоэлектрические кристаллы составляют обширный класс, типичным представителем которого является титанат бария, $BaTiO_3$, а более известным уже в течение двух столетий – неудобный и нестабильный органический кристалл сегнетова соль (которая была открыта аптекарем Сеньетом из Ла-Рошели и применялась как легкое слабительное). Сегнетова соль – это разновидность тартрата натрия, побочного продукта, возникающего при изготовлении бургундского вина – обычное вещество для того, кто живет в Ла-Рошели. Выяснилось, что из него легко выращивать большие кристаллы, и физики, привлеченные этой особенностью, с 1824 года изучали такие кристаллы и открыли вначале их пьезоэлектрические, а затем пьезоэлектрические свойства. *Пьезоэлектричество* предполагает смену электрической поляризации в нагретом кристалле, а *пьезоэлектричество* – поляризацию, осуществляемую при деформации (или, наоборот, деформацию при приложении электрического поля). Несколько исследова-

⁸⁶ В английской версии «ferroelectrics». – *Прим. перев.*

Слово ferroelectric представляет собой лингвистический курьез. Оно производно от слова ferromagnetic, и корень ferro- в нем подразумевает самопроизвольное намагничивание, однако изобретатели этого названия предпочли забыть, что в слове ferromagnetic ferro- обозначает железо. Еще более странным с точки зрения лингвистики является термин ferroelastic, который употребляется для обозначения спонтанной деформации неметаллических кристаллов. – *Прим. авт.*

телей, очарованных этими красивыми большими кристаллами, измерили их *диэлектрическую постоянную* и рассмотрели ее отношение к показателю преломления. Однако от многочисленных исследователей в Америке и России сегнетоэлектрические свойства сегнетовой соли ускользнули. О различных отклонениях диэлектрической постоянной и существовании температуры Кюри стало известно только после того, как Георг Буш (Busch), аспирант Петера Дебая (Debye) в Цюрихе, начал работать над практически совершенными кристаллами, которые он сам вырастил. Тогда и были определены сегнетоэлектрические свойства сегнетовой соли. Недавно, будучи уже в преклонном возрасте, Буш описал занимательную предысторию сегнетоэлектричества [Busch, 1991].

К 1930-м годам сегнетова соль приобрела незавидную репутацию материала с невоспроизводимыми свойствами, незавидную даже в большей степени, чем репутация полупроводников. И после того, как сегнетоэлектричество было выявлено и изучено в KN_2PO_4 , от работы с сегнетовой солью отказались. Затем во время войны ученые британской промышленной лаборатории открыли еще одно важное соединение с сильными сегнетоэлектрическими свойствами – титанат бария, BaTiO_3 , и хранили это вещество в секрете. Мего [Megaw, 1945] из Кембриджа определила структуру этого кристалла, выявив самопроизвольную деформацию, связанную с электрическим моментом, и затем на кафедре физики Бристольского университета, основываясь отчасти на советских работах, Девоншир, наконец, представил полную феноменологическую теорию сегнетоэлектричества [Devonshire, 1949]. Явление это связано с изменением симметрии кристалла при критической температуре, при которой он делится на мелкие двойниковые домены с противоположными электрическими векторами, как впервые было показано Кеем [Kay, 1948] в Бристоле. Элен Мего написала первую книгу о сегнетоэлектрических кристаллах [Megaw, 1957].

Этот интересный с научной точки зрения кристалл, BaTiO_3 , благодаря очень высоким диэлектрическим характеристикам используется в конденсаторах, а сильные пьезоэлектрические свойства позволяют применять его, например, для звуковой локации. Сущностной особенностью любого сегнетоэлектрика является то, что он имеет собственный электрический момент, скрытый в отсутствие возбуждающего поля вследствие наличия доменов, которые точно так же, как магнитные домены в ферромагнетиках, оставляют вещество макроскопически нейтральным. Очень сложная история исследования сегнетоэлектричества после 1932 года, наполненная многочисленными горячими спорами, изложена Кроссом и Ньюнхемом [Cross and Newnham, 1986] и Кэнцигом [Känzig, 1991]. В 1930-х годах Кэнциг был одним из блестящих студентов Дебая в Цюрихе. В истории Кросса и Ньюнхема приведен любопытный эпизод о том, как в 1950-х годах Бернд

Маттиас из лабораторий компании Bell конкурировал с Реем Пепински из университета Пенсильвании в том, кто откроет новые сегнетоэлектрические кристаллы. Позже он вновь соревновался с коллегами, чтобы выявить лучшую температуру перехода к сверхпроводимости в примитивных (т.е., металлических) сверхпроводниках. У каждого ученого есть его собственный тайный источник вдохновения, если только ему посчастливится его найти. Замечательная личность Маттиаса и его влияние на многих современников нашли отражение в сборнике статей, подготовленном к его 60-летию юбилею [Clogston et al., 1978]. В это издание вошла также подробная информация о его докторантах и публикациях. Его собственные принципы исследования и то, как он преуспел в достижении своего «феноменального рекорда нахождения материалов с необычными свойствами», стали темой поучительного интервью [Colborn et al., 1966].

Потом были открыты и другие сегнетоэлектрические кристаллы. В наше время самой распространенной из пьезоэлектрических (сегнетоэлектрических) керамик является PZT – $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$.

Свойства материалов с положительным температурным коэффициентом прямо зависят от сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах на основе BaTiO_3 , которым посредством легирования сообщена полупроводимость. Это типичный пример взаимоотношений между различными электрическими явлениями в керамиках.

Вследствие ярко выраженных пьезоэлектрических свойств «электрострикцию» в сегнетоэлектриках, вызываемую приложенным электрическим полем, можно использовать для создания напряжения (как магнитоэлектрострикцию в ферромагнитных материалах). Так, титанат бария используется для изготовления держателей образцов в туннельных электронных микроскопах (параграф 6.2.3), что позволяет обеспечить точность смещений, необходимую для работы этих приборов. Ньюнхем представил интересный отчет о современном применении электрострикции и магнитоэлектрострикции в «умных материалах» [Newnham, 1997].

Сегнетоэлектрики также являются носителями электрооптических свойств. Электрическое поле, приложенное к прозрачному кристаллу, производит двойное лучепреломление, которое можно использовать для модуляции светового сигнала. Электрооптические кристаллы (кроме прочего) можно применить в интегральных электрооптических устройствах, в которых место потока электронов занимает свет. Совсем недавно на этот предмет посредством «стратегии на основе комбинирования материалов» была проверена серия кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [Li et al., 2000]. В рамках этого подхода, как далее описано в 11-й главе, используется «непрерывная диаграмма состояния», то есть с помощью методов нанесения тонких пленок подготавливается пленка непрерывно меняющегося состава, которая затем подвергается сложной оптической проверке.

7.2.2.2. Сверхионные проводники

Следующей обширной разновидностью функциональных керамик являются *сверхионные проводники*. Этот термин был введен Ротом [Roth, 1972] (тогда он работал в лаборатории компании General Electric). Хотя его работа была опубликована в Journal of Solid-State Chemistry, она с тем же правом могла быть опубликована в Physical Review, но у кристаллографов принято, что люди, работающие в этой области, делятся на тех, кто считает себя химиками, и тех, кто считает себя физиками. Сверхионные проводники – это ионные кристаллы, в которых и катионы, и анионы движутся под действием электрического поля с такой легкостью, что эти кристаллы ведут себя как настоящие проводники, несмотря на неподвижность электронов, например, легированный натрием оксид алюминия, $\text{NaO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, иначе называемый бета-корунд. Для облегчения рентгеновского анализа Рот заменил часть натрия серебром и определил, что серебро в некоторых плоскостях занимает лишь часть позиций, оставляя много других позиций вакантными. Такое расположение обуславливает исключительно высокую мобильность атомов серебра (или натрия, на месте которых они находятся). Эти вакантно-насыщенные плоскости описаны как аморфные. Сейчас получено много других сверхионных проводников, и они все чаще с успехом применяются в качестве электролитов в твердых аккумуляторных батареях и топливных элементах (см. главу 11). Им посвящен особый журнал Solid State Ionics.

Для того чтобы представить все вышеизложенное в исторической перспективе, необходимо отметить, что ионные проводники (без приставки «сверх») известны с конца XIX века, Нернст разработал лампу на основе одного из них – двуокиси циркония (см. параграф 9.3.2). В главе 11 рассмотрено использование двуокиси циркония для изготовления газовых сенсоров.

7.2.2.3. Термоэлектрические материалы

Каждый материаловед привык пользоваться для измерения температуры термопарой. Это приспособление, состоящее из двух спаянных вместе элементов, выполненных из различных металлов, или, чаще, сплавов или полупроводников. Температура определяется на месте спая (перехода), тогда как другой конец каждого из соединенных проводов припаян к медному проводу, где поддерживается известная температура. Такой спай (переход) генерирует напряжение Зеебека, названное в честь немецкого открывателя этого феномена, физика Томаса Зеебека (Seebeck) (1770–1831); его открытие было сделано в 1822 году. Вскоре после этого, в 1834 году, французский часовщик Жан Пельтье (Peltier) (1785–1845) открыл эффект, обратный эффекту Зеебека, заключающийся в том, что при прохождении тока

через спай происходит нагревание или охлаждение. Прошло много лет, прежде чем связанные с этими открытиями явления нашли объяснение и применение.

Пиппард [Pippard, 1995] приводит запутанную историю интерпретации этих эффектов, основываясь, в свою очередь, на более раннем обзоре [Ziman, 1960]. Он начинает с описания «некоторой путаницы, отчасти связанной с наследием Максвелла и его последователей, которые пытались избежать введения идеи заряженных частиц, и рассматривали в качестве проводника электромагнитных процессов эфир; перенос энергии частицей был чужд их мысли». Предпосылки для понимания появились не раньше начала XX века, когда выросло поколение физиков, хорошо знакомых с идеей электронов. В 1920-х годах Лоренц (Lorentz) и Зоммерфельд (Sommerfeld) дали объяснение поведению электронов в области спая между двумя металлами. Мотт и Джонс [Mott and Jones, 1936] установили, что коэффициент Зеебека пропорционален абсолютной температуре и $(d\sigma/dE_F)$, где σ – плотность электронных состояний, а E_F – энергия Ферми. Из этого следует, что когда концентрация электронов σ и значения E_F низкие (как в полуметаллах, вроде висмута, и в полупроводниках), тогда заданное изменение в E_F производит большое изменение в σ , и коэффициент Зеебека и электрический выход для заданной температурной разницы оказывается большим.

Человеком, который понял важность этого открытия и разработал термоэлектрические устройства на полуметаллических соединениях и полупроводниках, был А.Ф. Иоффе из Ленинграда (Санкт-Петербурга), глава замечательного института прикладных физических исследований – того самого, в котором Жорес Алферов впоследствии изобрел полупроводниковый лазер. Иоффе написал обзор [Joffe and Stil'bans, 1959], в котором представил анализ «физических проблем термоэлектричества» и подробнейшим образом изложил критерии выбора термоэлектрических материалов. Особое внимание он уделил вопросу влияния эффекта Пельтье на термоэлектрическое охлаждение, и представил его в своей книге [Joffe, 1957]. На Западе термоэлектрическое охлаждение стало известно благодаря другой важной книге [Goldsmid, 1964]. В конце концов оказалось, что для практического применения этого явления недостаточна предельная эффективность даже таких многообещающих материалов, как Bi_2Te_3 .

Долгий период покоя после этих событий был нарушен очередным всплеском открытий, который пришелся на 1990-е годы. Термоэлектрический коэффициент полезного действия, зависящий от физических параметров, выражается в виде безразмерного *параметра качества*, ZT , где $Z = S^2/k\rho$. Здесь S – коэффициент Зеебека, k – удельная теплоемкость, ρ – электрическое удельное сопротивление. Высокая удельная теплоем-

кость выравнивает температурный градиент, а высокое удельное сопротивление снижает ток до заданной величины S . (Сейчас подобные параметры качества широко применяются при выборе материалов или структур для определенных задач; вполне может оказаться, что именно этот параметр качества был первым). Дальнейшие усилия были направлены на снижение k , в надежде повысить ZT сверх максимально достигнутой величины, примерно равной единице. Слак [Slack, 1995] приводит несколько правил, которые позволили бы довести ZT до максимума, и замечает, что «настоящий термоэлектрический материал должен проводить электричество, как кристалл, а тепло – как стекло». Эти слова взяты из выполненного Сейлсом замечательного обзора исследований, направленных на достижение именно этой цели [Sales, 1997]. Сейлс описал в нем и свое собственное исследование «заполненных скуттерудитов с содержанием сурьмы», группы кристаллов, производных от природного норвежского минерала. Среди них наиболее удачен состав типа $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$. В нем редкоземельные атомы (в данном случае Ce), расположенные в просторных «клетках» (рис. 7.6), колеблются, придавая характеристику аморфности фононам в материале и таким образом влияя на теплопроводность; такая система «гремящих, заключенных в клетки атомов» была предсказана Слаком. Этот эпизод показывает, насколько эффективными могут быть в наше время подходы химии твердого тела для создания совершенно новых материалов.

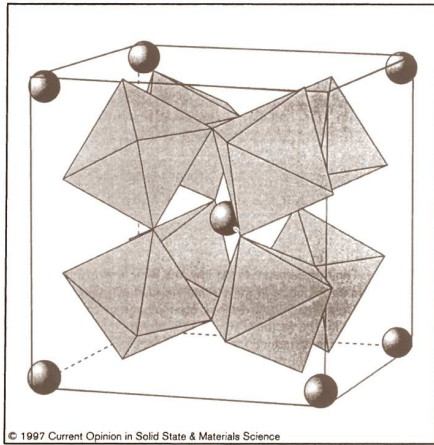


Рис. 7.6. Структура кристалла антимонида скуттерудита. Атом переходного металла (Fe или Co), расположенный в центре каждого октаэдра, связан с атомами сурьмы, находящимися в его вершинах. Редкоземельные атомы (малые сферы) расположены в «ячейках», образованных восемью октаэдрами. По-видимому, именно большая амплитуда колебаний редкоземельных атомов в их ячейках является причиной удивительно низкой теплопроводности этого материала (Sales, 1997)

Сейлс описал и еще одну стратегию, связанную со сверхструктурами, обсуждавшимися в параграфе 7.2.1.4. Группой Милдредра Дрессельхауза (Dresselhaus) в МТИ [Hicks et al., 1993] было высказано предположение, что создание квантовых ям в полупроводнике должно улучшить его параметр качества по сравнению с тем же полупроводником, взятым в обычной форме. Квантовые ямы PbTe были заключены в соответствующие запи-

рающие слои. Значения ZT , равные примерно двум, рассчитаны в предположении о единичных квантовых ямах. Этот фрагмент дает представление о тесных связях, которые сейчас часто устанавливаются между достаточно различными функциональными свойствами материалов.

Недавно несколько ветвей физики объединились в попытке «улучшить» чистый висмут, довести значение его параметра ZT хотя бы до двух, чтобы сделать его идеальным в отношении термоэлектрических свойств. Шик и его коллеги [Shick et al., 1999] применили теоретические методы из первых принципов и оценили структуру электронных связей висмута как функцию угла между осями кристаллической решетки (висмут имеет ромбоэдрическую структуру, его элементарная ячейка может быть описана как раздавленный куб). Они пришли к выводу, что небольшое изменение этого угла должно существенно улучшить термоэлектрические свойства висмута благодаря облегчению фазового перехода полуметалл – полупроводник. Авторы полагают, что этого эффекта можно добиться, если эпитаксиально нанести Bi на подложку таким образом, чтобы угол между осями стал меньше. Будучи теоретиками, они оставили воплощение этой идеи материаловедам.

7.2.2.4. *Сверхпроводящие керамики*

В 1908 году Гейке Каммерлинг-Оннес (Kammerlingh-Onnes), осуществив в своей лаборатории в Лейдене, Нидерланды, первое сжижение гелия, начал измерения, которые в течение нескольких последующих лет привели к открытию явления сверхпроводимости – электрической проводимости с нулевым сопротивлением – в металлах. В 1911 году он определил, что ртуть при температуре ниже $4,2^\circ$ по Кельвину полностью теряет сопротивление. Это событие и события следующих нескольких десятилетий описаны в главе книги по истории физики твердого тела [Hoddeson et al., 1992]. В 1986 году Беднорц и Мюллер [Bednorz and Müller, 1986] открыли первую из содержащих оксид меди керамик, родственных перовскиту. Критические температуры сверхпроводимости таких керамик достигают точки кипения жидкого азота и даже превосходят ее, что гораздо выше, чем у любых металлов и сплавов. Это открытие вызвало целую лавину исследований. Краткий обзор этих двух классов сверхпроводников выполнен Гебаллом и Халмом [Geballe and Hulm, 1992]. К тому времени уже были достаточно изучены сложные явления, связанные с подавлением сверхпроводимости в сильных магнитных полях, и были разработаны высокоустойчивые к такому подавлению интерметаллические соединения. Их стали использовать при производстве обмоток сверхпроводящих электромагнитов, например, для компьютеризованных томографов, применяющихся в медицине.

В 1957 году Бардин (Bardeen), Купер (Cooper) и Шриффер (Schrieffer) предложили электронную теорию сверхпроводимости металлов, но механизм сверхпроводимости оксидов по-прежнему остается полем битвы соперничающих интерпретаций. В настоящее время много внимания привлекает технология оксидных («высокотемпературных») сверхпроводников. Эту технологию можно применить для изготовления пригодных к сматыванию проводов или лент из очень хрупкого материала. То, что эти материалы не обсуждаются здесь подробно, ни в коем случае не свидетельствует об отсутствии интереса к ним и не может служить мерилем их важности: просто они не поддаются поверхностному обзору, а здесь нет места для подробного обсуждения, которого они, несомненно, заслуживают.

Не так давно тесная связь между теоретическими и технологическими подходами к изучению высокотемпературных сверхпроводников стала объектом исследования группы историков науки под руководством знаменитого ученого Джералда Холтона [Holton et al., 1996]. Группа Холтона пришла к выводу, что «изучение обстоятельств успешных исследований вновь показало, что взаимодействие между первоначально абстрактным фундаментальным знанием, технологией и продуктом настолько велико, что их следует признать тесно сплетенными частями единого целого, и они далеко не самостоятельны». Эта работа входит в число книг, посвященных анализу оснований важных технических достижений (например, [Suits and Bueche, 1967; TRACES, 1968]), количество которых неуклонно возрастает. Анализ Холтона оказался весьма своевременным ввиду того, что применение высокотемпературной сверхпроводимости к практическим задачам столкнулось с исключительными трудностями [Goyal, 1995].

В этой книге я рассмотрю только один технологический аспект, связанный с высокотемпературными сверхпроводниками. Сверхпроводимость в керамиках на основе оксида меди, в сущности, имеет место только в одной плоскости кристалла. Если соседние зерна в поликристалле (а эти материалы всегда представляют собой поликристаллы) взаимно разориентированы более чем на 10° , то сверхпроводимость падает до такой степени, что ее могут подавить даже достаточно слабые магнитные поля. Поэтому необходимо найти способ создавать тонкие пленки с такой эпитаксиальной ориентацией, чтобы угол разориентировки соседних зерен был очень небольшим. Таким образом, повторяю, именно зеренные границы являются ключом к свойствам сверхпроводящих материалов. Замечательно строгого упорядочения ориентации зерен можно достигнуть с помощью «парамагнитного отжига», затвердевания соединения в присутствии магнитного поля [de Rango et al., 1991]. Однако возникающая при этом неупорядоченность ориентаций все-таки еще слишком велика для практического применения таких сверхпроводников.

Недавно в Окриджской Национальной лаборатории в Америке большая группа материаловедов [Goyal et al., 1999] разработала метод, который позволяет, используя промежуточный эпитаксиальный оксидный слой, поместить сверхпроводящую керамическую пленку со строго определенной ориентацией на точно ориентированную пластину сплава, изготовленную путем прокатки с последующим отжигом. Именно такие усложненные методы сейчас выходят на первый план в технологии материаловедения.

Исследование сверхпроводимости распространилось и на другие ветви физики и материаловедения. Например, было проведено исследование [Keusin-Elbaum et al., 1997], в ходе которого с помощью пучка высокоэнергетических протонов ученые смогли существенно повысить токопроводящую способность содержащей ртуть керамики $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$, создавая в некоторых атомах ртути условия для деления ядер. Сверхпроводящие свойства керамики менялись под действием радиоактивного распада. Авторы предполагают, что этот процесс можно будет осуществлять в промышленных масштабах.

Уже известно, что сверхпроводимость присуща не только тем керамическим соединениям, которые содержат оксид меди. В Индии было проведено несколько необычное исследование [Nagarajan et al., 1994; Gupta, 1999], которое выявило сверхпроводимость в ряду сплавов типа RE-Ni-B-C, четырехкомпонентных борокарбидах, где под RE подразумевается редкоземельный металл. Была обнаружена связь между сверхпроводимостью и дальним магнитным порядком. Температуры перехода пока не впечатляют, но уже сам тот факт, что целый ряд керамик может обладать сверхпроводимостью, весьма обнадеживает.

7.3. МАГНИТНЫЕ КЕРАМИКИ

Исследовательская лаборатория «Филипс Глуилампен фабрикен» (Philips Gloeilampenfabrieken) (фабрика ламп накаливания) в Эйнховене (Нидерланды) представляет собой один из предметов гордости промышленной науки и техники. В 1942 году в эту компанию пришел замечательный голландский физик Хендрик Казимир (1909–2000), до этого работавший с Бором и Паули. В книге его мемуаров есть глава об истории компании и лаборатории [Casimir, 1983]. Компания Philips была основана в 1891 году двумя братьями Филипс Герардом и Антоном и их отцом Фридрихом. Незадолго до начала первой мировой войны Герард посетил новую лабораторию компании General Electric в Скенектади, штат Нью-Йорк. Проводившиеся там исследования ламп и вольфрамовых нитей произвели на него настолько сильное впечатление, что он решил открыть такую же лаборато-

рию в Эйндховене. В начале 1914 года молодой голландский физик Жиль Холст (Holst) приступил к обязанностям ее первого научного руководителя, и оставался на этом посту вплоть до 1946 года, когда ему наследовал триумвират, состоящий из Казимира и еще двоих ученых. Отзыв Казимира о методах и принципах Холста должен заинтриговать любого человека, интересующегося промышленными исследованиями. Холст «редко давал своим подчиненным точно определенные задания. Он старался, чтобы люди увлекались тем, чем увлекался он сам – и обычно ему это удавалось». Также он «не верил в строгую иерархическую структуру». Более того, Казимир отмечает, что Холст «избегал крайностей авторитаризма и строгой регламентации, основывая авторитет на реальной компетенции, и в случае сомнения предпочитая анархию». Также он не делил лабораторию на научные направления, а создавал междисциплинарные команды. Это очень напоминает принципы, которые были приняты в лаборатории General Electric в пору ее расцвета.

Таково предисловие к краткому рассказу о развитии магнитных ферритов в лаборатории Philips перед, во время и сразу после Второй мировой войны. Душой исследований в этой области был Якоб Луи Снук (Snoek) (1902–1950), голландский физик, которого мы уже встречали в параграфе 5.1, в связи с крутильным маятником для измерения внутреннего трения, который он изобрел в компании Philips в конце 1930-х годов. Снук был ученым того самого типа, который нравился Холсту, – в высшей степени оригинальным самостоятельным исследователем. К 1934 году компания Philips уже не ограничивала свою деятельность лампами накаливания, и Холст увидел, что в электромагнитах и трансформаторах с железным сердечником в результате вихревых токов происходят существенные потери. Он подсчитал, что если бы можно было на замену железу найти *электрически изолирующий* магнитный материал, его свойства были бы неоценимы для промышленности. Поэтому он поручил Снуку рассмотреть магнетит (природный магнит), давно известный оксид Fe_3O_4 , обладающий магнитными свойствами. Этот минерал лучше описать как $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Первоначально планировалось поискать другие магнитные оксиды вида $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MeO}$, где Me – другой двухвалентный металл. В качестве Me были испытаны Cu, Zn, Co, Ni и некоторые другие металлы. С точки зрения физики проблему эту энергично разрабатывал Снук, со стороны химии – его также одаренный коллега Е. Дж. В. Вервей. Вскоре после того, как Снук приступил к работе, вышла первая из его статей [Snoek, 1936]. Жизнь Снука оборвалась неожиданно. В 1950 году он покинул Philips и Нидерланды, возможно, в поисках лучшей жизни или потому что не получил в Philips того повышения, на которое рассчитывал (Вервей стал одним из директоров по исследованиям). Снук перешел в

американскую консультационную фирму, но меньше чем через год погиб в автомобильной катастрофе в возрасте 48 лет.

Все эти материалы, которые вскоре получили название *ферриты* (не путать с объемно центрированной аллотропической модификацией чистого железа) имеют структуру шпинели. Шпинель – типовое название для $MgAl_2O_4$. Структура кристалла этого соединения впервые была определена еще в 1915 году Лоуренсом Брэггом и изображена на рис. 7.7. В нормальной шпинельной структуре двухвалентные катионы Mg^{2+} занимают тетраэдрические (А) позиции, а трехвалентные катионы Al^{3+} – октаэдрические (В) позиции. Атомы кислорода несколько смещены относительно диагоналей на расстояние, зависящее от радиуса катиона. Впоследствии Снук, Вервей и Гилман установили, что некоторым из этих соединений свойственна обращенная шпинельная структура, в которой Fe^{3+} занимает все А

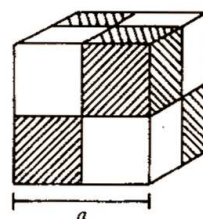
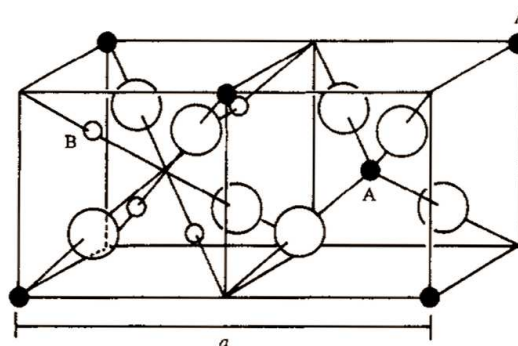


Рис. 7.7. Шпинельная структура. Элементарную ячейку можно разделить на октанты. В двух октантах показаны тетраэдрично расположенные катионы А, октаэдрично расположенные катионы В и атомы кислорода (большие круги) (взято из Smit and Wijn, 1959)



позиции, а В позиции заняты отчасти Me^{2+} , отчасти Fe^{3+} . Также существуют промежуточные структуры, и еще наблюдаются полиморфные изменения: сам магнетит возникает в результате искажения кубической решетки при температуре ниже 120° по Кельвину. За годы упорного труда Вервей установил тонкие энергетические правила, определяющие порядок кристаллизации отдельных ферритов. Недавно вышла книга, во второй главе которой дано краткое их описание [Valenzuela, 1994]. Снук и Вервей также открыли разновидность гексагональных ферритов, таких, как феррит бария $BaFe_{12}O_{19}$ (более точно $MeO \cdot 6Fe_2O_3$).

Оказалось, что обращенные ферриты в основном являются ценными магнитомягкими материалами (т.е. обладают высокой магнитной проницаемостью), Снук назвал эту разновидность *феррокубы*. Гексагональные ферриты, в частности, феррит бария, (*гексаферриты*) являются постоянными магнитами. Работа над этими двумя разновидностями ферритов продвигалась благодаря тесному взаимодействию физического понимания и кристаллохимии, их апологетами были Снук и Вервей.

Многие ферриты *ферримагнитны* – они содержат два отдельных вида катионов, обладающих противоположно направленными, но не равными магнитными моментами, которые дают макроскопически результирующий магнитный момент. Понимание этой формы магнетизма было достигнуто уже после того, как в изучение ферритов включились Снук и Вервей, благодаря тому, что в 1936 году Луи Неель высказал предположение о существовании *антиферромагнетизма*, характеризующегося тем, что в структуре присутствуют два вида ионов противоположных спинов, но их число одинаково, и поэтому макроскопически результирующее намагничивание *отсутствует* [Néel, 1936]. (См. также параграф 3.3.3.) Неель (1904–2000), крупная фигура в истории магнетизма (рис. 7.8), обнаружил, что при определенных геометрических условиях соседние ионы могут размещаться таким образом, что их магнитные спины будут расположены антипараллельно; в своей работе он особенно отметил марганец, который вопреки ожиданиям не обладает макроскопическим магнетизмом. Двумя годами позже другой французский физик в свою очередь обнаружил, что MnO на самом деле обладает всеми предсказанными особенностями антиферромагнетика, и позже то же самое было установлено и для самого марганца.

Вскоре после открытия Вервеем того, что магнитные шпинели, изучавшиеся в Philips, на самом деле представляют собой обращенные шпинели, Неель [Néel, 1948] приложил идеи, разработанные им накануне войны применительно к антиферромагнетизму, для объяснения этих структур и установил, что два рода их катионов должны иметь антипараллельные спины; он изобрел термин «ферримагнетизм», и также обнаружил, что при определенной температуре, аналогичной температуре Кюри, и антиферромагнетизм, и ферримагнетизм исчезают. Эта температура сейчас известна как температура Нееля. Чуть позже [Shull et al., 1951] для подтверждения существования в марганце антипараллельных спинов в Окридже был применен новый метод дифракции нейтронов, чувствительный к магнитным спинам. Открытие ферримагнетизма состоялось, и после этого дальнейшее изучение этого вида магнитных материалов, как «мягких», так и «твердых», уже не останавливалось. Первоначальная цель Холста была успешно достигнута.



Рис. 7.8. Л.Е.Ф. Неель (фотография предоставлена профессором Неелем)

Более полно этапы изучения природы магнитов, здесь лишь перечисленные, и особенно плодотворная роль Нееля представлены в отличном историческом исследовании [Keith and Quédec, 1992].

Многие научные и технологические аспекты подготовки, испытания и понимания ферритов, существенные для их применения, были рассмотрены в работе Смита и Вийна [Smit and Wijn, 1959] и Валенцуэла [Valenzuela, 1994]. В замечательной книге Ньюнхема [Newnham, 1975] представлен очень широкий спектр функциональных материалов (включая магнитные материалы), рассмотренных с точки зрения химии кристаллов. Эта книга представляет собой наиболее полное рассмотрение функциональных материалов.

Ферриты нашли применение в 1948 году, когда в Брукхевенской национальной лаборатории в Америке начал разрабатываться гигантский синхротрон. Конструкторы решили, что использование металлического сердечника для электромагнита невозможно, поскольку энергия будет рассеиваться вследствие гистерезиса и вихревых токов. Один человек из

группы конструкторов слышал о новых ферритах и пригласил компанию Philips к сотрудничеству. Ему неожиданно ответили, что сотрудники Philips не знают, как делать образцы размером больше спичечного коробка. Тем не менее, они решили найти возможность удовлетворить потребности группы из Брукхевена и начали в 1949 году поставлять большие образцы. Согласно недавно опубликованной истории Брукхевена [Crease, 1999], «изготовление образцов ферритов существенно более крупных размеров при низкой цене расширило возможности для использования их во многих других устройствах», и синхротрон, работа над которым в 1952 году была, наконец, полностью завершена, «стал первым случаем применения ферритов в США».

Казимир в своих воспоминаниях пишет, что когда представители компании Philips впервые посетили Брукхевен, они дали группе конструкторов очень осторожный список гарантированных магнитных свойств материала, и позже в Брукхевене с удовольствием обнаружили, что материал даже лучше, чем ожидалось. По словам Казимира, в Брукхевене пришли к выводу, что компания Philips «говорит мало, но зато правду» [Casimir, 1983].

7.4. ЗАПОМИНАЮЩИЕ УСТРОЙСТВА ЭВМ

Казимир оставил интересное описание того, как в 1960-х и начале 1970-х годов производили запоминающие устройства с произвольным порядком выборки (RAM): «Фабрика накопителей памяти, например, та, что была запущена компанией North American Philips, всегда поражала меня своей удивительной организацией. В одном ее конце выгружались, смешивались, прессовались в формы и обжигались в больших печах обыкновенная ржавчина и другие столь же «мирские» вещества, в другом – дамы с маникюром на руках под аккомпанемент мягкой музыки пропускали разноцветные провода сквозь маленькие кольца и сплетали их в сетки». Речь идет о производстве запоминающих устройств на магнитных сердечниках (рис. 7.9), для изготовления которых применялись «мягкие» ферриты. Такое устройство обладает квадратной петлей гистерезиса, и поэтому направление намагничивания можно менять на обратное путем включения четко определенного критического магнитного поля. Ток, текущий по проводу, создает вокруг него круговое поле; расположение проводов таково, что ток, текущий по одному из проводов, не способен изменить направление намагничивания в кольце, но если по ортогональному проводу пустить такой же ток, объединенный эффект двух токов достаточен для изменения направления намагничивания. Считывание данных, хранящихся в памяти, действует на нее разрушительно, и требует операции перезаписи в случае, если информацию необходимо сохранить.

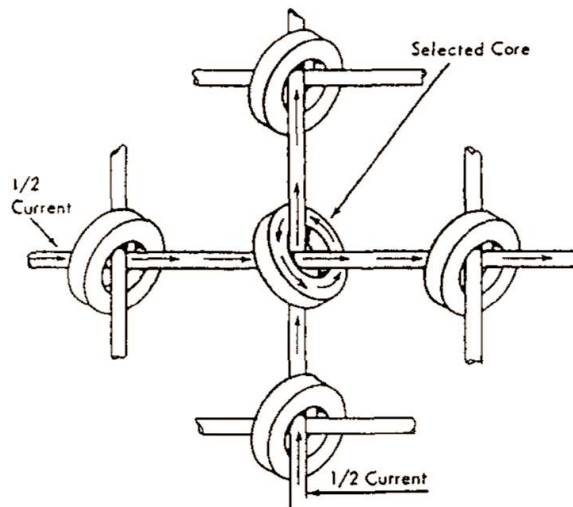


Рис. 7.9. Фрагмент памяти на магнитном сердечнике
(по IBM News, 1967)

Согласно обзору истории конструирования памяти [Yeack-Scranton, 1994], в 1960-х годах такие запоминающие устройства на магнитных сердечниках со временем доступа равным примерно 1 мкс были конкурентоспособны в плане цены и имели стоимость примерно 10000 долларов за мегабайт. (Сейчас полупроводниковая память объемом 48 мегабайт стоит менее 100 долларов, т.е. она дешевле более чем в 5000 раз.) Сложность операций плетения вручную была такова, что производились только запоминающие устройства на несколько сотен байт. Именно в то время при записи дат «19» пропускалось, чтобы сохранить несколько байт дорогостоящей памяти, что породило впоследствии страшные истории об ожидающемся в результате перехода 1900–2000 «баге миллениума».

Современные динамические запоминающие устройства с произвольным порядком выборки (DRAMs) представляют собой полупроводниковые устройства типа транзистор/конденсатор, время доступа к ним измеряется в наносекундах, и они очень дешевые. Запоминающие устройства на магнитных сердечниках изготавливались из магнитных колец не менее миллиметра в диаметре, так что мегабайт памяти занимал квадратные метры. В DRAM для мегабайта достаточно лишь нескольких квадратных миллиметров. Другой версией DRAM является память-только-чтение (ROM), основная в действии любого компьютера и незаменимая с того дня, когда она была впервые произведена. Мы видим, что эволюция магнитной памяти подразумевает существенное снижение цены и уменьшение занимаемого

устройством объема. Это очень похоже на сюжет с заменой вакуумных ламп сначала отдельными транзисторами, а затем интегральными схемами.

Для работы любого компьютера необходима как долговременная, так и кратковременная (RAM) память. Многие изменилось с тех пор, как перед Второй мировой войной стали использовать перфоленту; недавно вышла книга по истории магнитной записи [Livingston, 1998]. Сейчас основным носителем долговременной памяти является жесткий диск, в нем установлен (посредством электродинамической подъемной силы) маленький подковообразный электромагнит, который располагается всего в микрометре (сейчас уже в доле микрометра) над полированной ферромагнитной тонкой пленкой, напыленной в вакууме на полированную жесткую немагнитную основу, изготовленную, например, из сплава Al-Mg. Для обеспечения износостойкости в случае непреднамеренного касания поверхности записывающей головкой основа покрыта тонким углеродным слоем. Согласно вышеупомянутому обзору, в 1994 году обычной была плотность записи порядка 30 мегабайт на квадратный сантиметр при стоимости 1 доллар за мегабайт и скоростью регистрации данных 9 мегабайт в секунду, и год за годом она быстро возрастала. Первое устройство типа жесткого диска было представлено в 1956 году компанией IBM. Оно называлось RAMAC, метод учета и контроля выборочного доступа, и представляло собой 50 алюминиевых дисков диаметром 60 сантиметров каждый и устройство, способное сохранять 5 миллионов «символов». Сейчас для такого объема информации потребовалось бы менее квадратного сантиметра, а RAMAC весил примерно тонну и занимал место как два современных холодильника. Я позаимствовал эти сведения из обзора перспектив в сфере разработки жестких дисков [Toigo, 2000], там же было написано, что идея магнитного покрытия RAMAC возникла из аналогии с грунтовкой, применявшейся для обработки поверхности при оформлении моста «Золотые ворота» в Сан-Франциско.

Йек-Скрентоном была описана также магнитная пузырьковая память, которая к настоящему времени вышла из употребления. Магнитный пузырек – это отдельный цилиндрический магнитный домен, поляризованный в направлении, противоположном направлению намагничивания окружающей его тонкой магнитной пленки. Как правило, пленка изготавливалась из редкоземельного железного граната и помещалась на немагнитную основу. Информация в этом случае сохранялась благодаря созданию и движению цепочек таких пузырей, (диаметр каждого из которых составлял примерно микрометр), учитываемых посредством магнитного сенсора. Этот очень остроумный и необычный подход в 1970-х годах привлекал немало внимания. В течение некоторого времени он успешно применялся для таких устройств как ручной калькулятор, но в конце концов плотность размещения

информации и скорость действия его стали недостаточны. В области магнитной памяти борьба идет не на жизнь, а на смерть.

В основе самой последней разработки в области чисто магнитной памяти лежит так называемый гигантский магниторезистивный эффект, связанный со свойствами магнитных сверхтонких пленок. В 1954 году Неель с его необъяснимой проницательностью предсказал, что в очень тонких пленках (толщиной 1–2 нм) возможно перпендикулярное намагничивание, которое связано (еще не полностью понятным способом) со сниженной симметрией атомов поверхности. На следующем этапе были изучены многослойные тонкие пленки с чередованием магнитных и немагнитных материалов (например, Co/Cu или Dy/Y), толщина каждого слоя в которых составляла порядка нескольких нанометров. Выяснилось, что если толщина выдержана правильно, такие мультислои антиферромагнитны. Впервые это исключительное магнитное явление наблюдалось недавно, в 1986 году [Grünberg et al., 1986], и его происхождение по-прежнему остается предметом обсуждений. Кроме того, было открыто, что под действием магнитного поля, перпендикулярного пленке, электрическое сопротивление сверхтонких мультислоев, например, Co/Cu или Fe/Cr, меняется в широком интервале значений (например, [Baibich et al., 1988]). При небольших магнитных полях напряженностью около одного эрстеда наблюдаются легко измеряемые изменения сопротивления, а в некоторых мультислойных системах сопротивление меняется на 3% на 1 эрстед поля. Это явление все чаще применяется для хранения информации в компьютерах, причем плотность хранения информации в таких системах может быть значительно увеличена. Все эти разнообразные усовершенствования, связанные с использованием сверхтонких пленок и мультислоев, представлены в обзоре Хаусона [Howson, 1994]. Другая форма магниторезистивного эффекта (иногда именуемого «колоссальным» для того, чтобы отличать его от просто «гигантского») найдена в большинстве ортомагнитных соединений; я рассмотрю их в 11-й главе. Недавно был выпущен обзор [Simonds, 1995], в котором были проанализированы особенности устройства памяти компьютерного жесткого диска, особенно памяти, основанной на магниторезистивном эффекте, в терминах плотности хранения информации и ее связи с уменьшением расстояния между диском и читающей головкой.

Следующими видами компьютерной памяти стали оптическая и магнитооптическая запись. Здесь возможно лишь перечислить большой спектр разработок в этом направлении. Чисто оптическая запись используется для производства различных видов компакт-дисков, на которые записывают музыку и видео, преимущественно только для чтения. Ряды желобков и наклонов «выжжены» в их поверхности при помощи полупроводниковых лазеров, которые позволяют достичь сверхтонкой фокусировки света, не-

обходимой для размещения информации в тесно соседствующих каналах [Burke, 1995]. Бурке описал материалы, которые используются для таких устройств, и продуманные коды для исправления ошибок.

Магнитооптическая запись основана на эффекте Керра, вращении плоскости поляризации плоскополяризованного света, отраженного намагниченной поверхностью, в направлении, зависящем от типа намагничивания. Использование высоко избирательных анализаторов позволяет фиксировать наличие или отсутствие каждого малого фрагмента информации. В настоящее время широко используется вид систем многократной записи, основанный на фазовых изменениях. Принцип его действия таков: с помощью лазерного луча материал (обычно сплав редкоземельного металла с переходным металлом) нагревается выше критической температуры, затем охлаждается под действием поля, чтобы сохранилась остаточная намагниченность, после этого намагниченность может быть считана гораздо более слабым лучом лазера. Если информацию нужно стереть, для возвращения пленке ее первоначального состояния используется лазерный луч определенной интенсивности. Таким образом, свет используется и для «печати» информации, и для ее распознавания, и для ее стирания, а магнетизм является формой, в которой хранится память [Buschow, 1989; Burke, 1995].

Из следующих параграфов станет понятно, почему получение и исследование пленок толщиной порядка нанометра (около 4–5 атомов) в последние десятилетия стало крупной самостоятельной областью исследований. Одним из распространенных методов в этой области является уже упоминавшаяся мною молекулярно-пучковая эпитаксия.

7.5. ОПТИЧЕСКОЕ СТЕКЛО

Мне очень нравится моя камера Лейка, в первую очередь за высокое качество линз и их расположение в объективе. Такое качество зависит от нескольких факторов: состава стекла; его абсолютной однородности и отсутствия внутренних напряжений; конструкции объективов, что относится уже к области геометрической оптики; а также точности шлифовки, полировки и размещения линз.

Линзы камеры Лейка и многие другие компоненты ее оптической системы изготовлены из оксидных стекол. Из таких стекол обычно изготавливают лабораторное оборудование, окна и различные сосуды. Почти все стекла представляют собой сочетание различных оксидов, главным образом, SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , BaO , самый важный из которых оксид кремния. Если смесь оксидов составлена правильно, то при охлаждении, даже достаточно медленном, она не кристаллизуется. При повторном на-

гревании такое твердое тело размягчается постепенно, без отчетливо выраженной температуры плавления, характерной для кристаллов. Интерес к внутренней структуре стекол появился давно, но исследована она была только после того, как к этой проблеме обратился У.Х. Захариасен (Zachariasen), знаменитый норвежско-американский кристаллограф, чью фамилию я уже упоминал в параграфе 3.2.4. В 1932 году он опубликовал работу о структуре простых оксидных стекол, на которую сейчас по-прежнему часто ссылаются [Zachariasen, 1932]. На рис. 7.10 (а) изображена (двухмерно) предложенная им модель для гипотетически чистого стекла A_2O_3 , а на рис. 7.10 (б) представлена модель для стекла из силиката натрия, описанная в другой работе Захариасена (большая часть которой проделана в сотрудничестве с Б.Е. Уорреном). Например, SiO_2 и B_2O_3 являются стеклообразующими оксидами, а Na_2O нет, однако, если смешать SiO_2 и Na_2O , получится стекло с лучшими свойствами. В своем обзоре форм и свойств оксидных стекол Роусон [Rawson, 1991] отмечает, что первая работа Захариасена «замечательна тем, что она полностью спекулятивная и качественная – в ней нет никаких описаний новых наблюдений». Эксперименты описаны в дальнейших работах. Центральная гипотеза Захариасена заключается в том, что внутренняя энергия стеклообразной (стеклянной) формы оксида не должна быть существенно выше, нежели внутренняя энергия кристаллической формы, и значит, полиэдры кислорода, уже определенные в кристаллических силикатах Лоуренсом Брэггом, содержатся и в стеклянной форме тоже. Эта гипотеза привела его к выводам в пользу чистого стеклообразователя, устроенного так, чтобы кислород не был связан с более чем с двумя А атомами, полиэдры кислорода имели бы общие углы, но не ребра или грани, и каждый полиэдр имел с другим по крайней мере три общих угла. На рис. 7.10 (б) к *стеклообразователю* добавлен *стеклопреобразователь*, и в этом случае больше атомов кислорода становится «несвязующими», соответственно снижается вязкость, и также меняются остальные свойства. Позже Уоррен с учениками провел в МТИ экспериментальную работу с применением рассеяния рентгеновских лучей. Она полностью подтвердила правильность модели Захариасена и дала статистическую информацию о, например, распределении О-А-О углов. Процесс постепенного размягчения стекла при нагреве характеризуется *температурой стеклования*, при которой вязкость стекла падает до критического уровня. Изучение природы стеклования привело ко многим исследованиям и описано во множестве журнальных публикаций. Одна из важных особенностей этого процесса состоит в том, что продолжительный отжиг сразу после стеклования медленно упрочняет стекло и также избавляет его от внутренних напряжений. Поэтому отжиг оптического стекла является ключевой частью производства высококачественных оптических изделий.

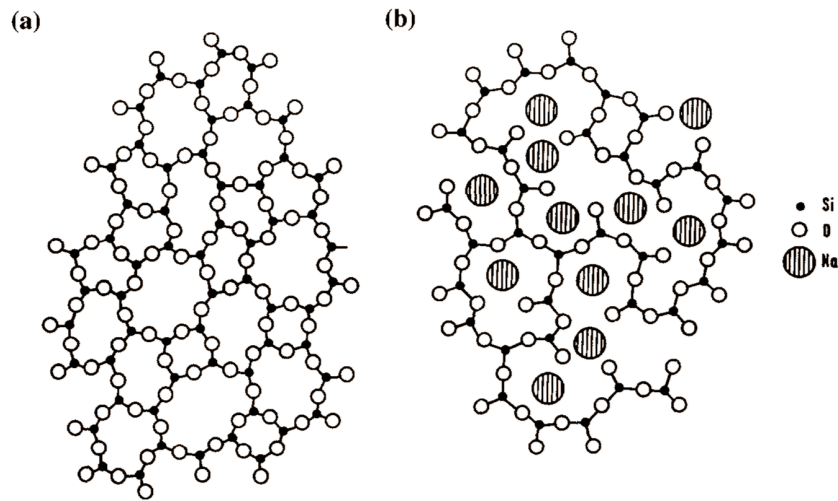


Рис. 7.10. (a) – Двухмерная модель стекла A_2O_3 , по Захариасену (1932).
 (b) – Двухмерная модель натрий-силикатного стекла

Оптические стекла, преимущественно оксидные, составляют особый класс материалов. Их наиболее важными физическими свойствами, не считая высокой проницаемости для всех или большинства видимых длин волн, являются абсолютный показатель преломления и дисперсия, то есть зависимость абсолютного показателя преломления от длины волны света. Другим важным свойством всех стекол, о котором редко говорят подробно, является их изотропность. Это значит, что их показатель преломления, в отличие от показателя преломления многих видов прозрачных кристаллов или поликристаллов, не меняется в зависимости от направления распространения света. Эти аспекты представлены в обзоре свойств оптических стекол [Weber, 1991]. Важным свойством стекол является то, что их показатель преломления и дисперсию можно выразить простой зависимостью от процентного соотношения их компонентов [Huggins and Sun, 1943], что существенно упрощает конструирование стекла для оптических целей. Хотя эти свойства, конечно, зависят от плотности, они не *структурночувствительны*, и вследствие этого слабо меняются под действием отжига.

Здесь целесообразно сделать краткое отступление и поговорить об идее «структурночувствительности». В 1933 году немецкий физик Адольф Сmekал (Smekal) впервые разделил свойства на те, которые определяет «структура» – подразумевается кристаллическая структура, зеренная структура и все виды кристаллических дефектов – и те, что зависят главным образом от состава. Структурночувствительны преимущественно пластические механические свойства. Физические свойства, такие, как тепловое расширение,

удельная теплоемкость, модули упругости, ширина запрещенной энергетической зоны электрона, показатель преломления, дисперсия, в свою очередь, неструктурночувствительны. Поляризационно-оптические свойства (например, искусственное двойное лучепреломление стекла при воздействии напряжения, используемое для измерения распределения напряжений оптическими средствами) тоже неструктурночувствительны. Идея Смекала вызвала широкий интерес материаловедов. Ее принятие сопровождало включению первоначально равнодушных к проблематике твердого тела физиков в интенсивную работу по этим темам.

Рассеяние в большинстве стекол жестко связано с изменением длины волны. Некоторые стекла отличаются аномальным рассеянием, они применяются для конструирования систем цветокорректирующих линз, так называемых апохроматических объективов.

Также существует целый спектр других оптических свойств, которые здесь невозможно описать подробно, например, нелинейные, когда поляризация непропорциональна приложенному электрическому полю. К ним относятся «нелинейности под воздействием света»: если под действием лазерного луча в оптоволокне возникает стоячая волна, она может привести к перманентной модуляции показателя преломления, вследствие чего под воздействием света возникает дифракционная решетка. (Первое сообщение о свойстве фоторефракции относилось к кристаллу LiNbO_3 [Ashkin et al., 1966].) Разработка такого рода оптических материалов превратилась за последние десятилетия в объединившую и стекла, и кристаллы обширную область исследований, направленных на управление оптическими сигналами в телекоммуникациях.

Точный обзор достижений в области обработки оптической информации содержит книга, изданная несколько лет назад Европейской комиссией (European Commission) [Kotte et al., 1989], а нелинейные оптические материалы рассмотрены Блуrom [Bloor, 1994].

7.5.1. Оптоволокно

Одним из наиболее эффективных достижений современного материаловедения являются конструирование, совершенствование и использование для обеспечения широкополосной связи тонких стеклянных волокон. При передаче сообщений (телефонные разговоры, телевизионные сигналы и электронная почта) электронные сигналы сначала переводят в череду оптических импульсов и посылают их по особым образом сконструированным волокнам, а потом вновь переводят в электронные сигналы. По одному волокну одновременно можно послать сотни тысяч отдельных сообщений, поскольку частота света очень высока и «полоса пропускания канала», которая определяет, какой диапазон частот необходим для передачи одного

сообщения, при применении света становится очень узкой. Это отличает свет от прежних стандартных носителей информации, микроволн.

То, что стеклянное волокно может «захватить» свет и, многократно отразив его внутренней поверхностью, перенести на несколько метров, было известно французским физикам еще в XIX веке. Об этом написано в замечательной популярной книге Эхта [Necht, 1999]. В XX веке были решены первоочередные проблемы передачи света, такие, как утечка света на стыках отдельных волокон, и пучки волокон стали применяться в хирургических инструментах, например, в гастроскопах для изучения дефектов стенок желудка, и в технике для передачи сложных изображений на очень короткие расстояния. Идея использования волокон для телекоммуникаций на большие расстояния зародилась и укрепилась в 1964–1966 годах благодаря творческому и решительному китайскому иммигранту в Британии Чарльзу К. Као (Као) (р. 1933). Он работал в компании Standard Telephone Laboratories на востоке Англии. В начале 1960-х годов руководство компании пришло к выводу, что ни одно из средств коммуникации того времени, даже основанное на миллиметровых микроволнах, не обладает необходимой для передачи сообщений пропускной способностью. И, как пишет Эхт, менеджер, руководивший группой Као, неохотно пришел к выводу, что «единственный выход – оптоволокно». «Неохота» диктовалась опасением, что возникнут затруднения с его производством. Когда в 1964 году менеджер был соблазнен должностью профессора в Австралии, работа над проектом была передана в руки Као. Перед ним встали две задачи: нужно было продумать размещение наполнителя волокна и его покрытия, так как без покрытия с несовершенной поверхности волокна терялось слишком много света, и, во-вторых, само волокно поглощало часть света, что в 1964 году означало, что даже в лучших волокнах после 20 метров оставался только 1% от его первоначальной интенсивности.

На рис. 7.11 изображены варианты решения первой задачи – многоволновая и одноволновая передача света. При многоволновой передаче свет передается многими путями, а при одноволновой существует только один путь. Основной проблемой при многоволновой передаче является постепенное «растекание» четкого импульса. Его можно уменьшить с помощью замены внешнего покрытия из слабо отражающего стекла дополнительным слоем, имеющим постепенно меняющийся показатель отражения, но полностью исключить нельзя. Сложность одноволновой передачи заключается в том, что в этом случае диаметр наполнителя, обладающего высоким сопротивлением, должен быть порядка длины волны света и составлять около 1 мкм. Достичь этого технологически очень сложно. Као начал изучать теорию поглощения света, и пришел к выводу, что коренным образом улучшить передачу можно лишь за счет чистоты. Он и его ассистент

Хокхем также внимательно изучили теорию коммуникаций, и затем [Као and Hockham, 1966] опубликовали очень подробное описание будущего светоптоического канала связи, заявив, что проблемы конструирования и производства волокон вполне разрешимы. Работа привлекла внимание ученых всего мира и побудила их к исследованиям в этой области, что и было целью Као. Многие компании начали искать решение этой проблемы, но их быстро разочаровали технические трудности, и они оставили исследования. Као продолжал работать, и, наконец, его настойчивость и сотрудничество с другими исследователями принесли результаты. Компания Као и его ближайшие сподвижники из Британской почтовой службы (British Post Office) смогли продемонстрировать оптическую связь в действии. Эхт в своей замечательной книге описал эти события.

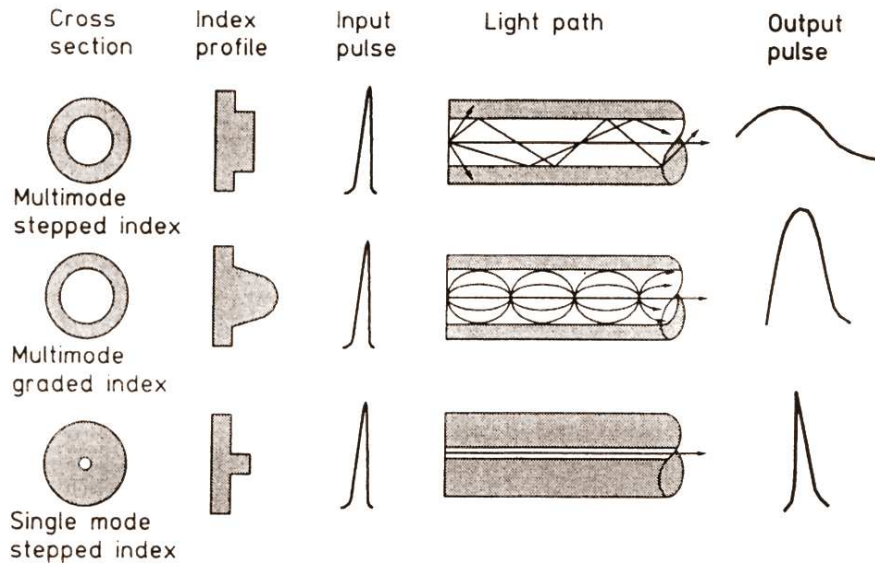


Рис. 7.11. Оптоволокна. Показаны траектории света для профилей с различным коэффициентом преломления (по MacChesney and DiGiovanni, 1991)

Као лучше всего представить как «борца за результаты», исследователи инновационных процессов в промышленности считают эту роль самой важной для продвижения сложной инновации к успеху. Этот вывод был сделан в 1970-х годах в опубликованном мной анализе истории открытий [Cahn, 1970]. Као мог бы стать идеальным примером для моей работы, но в то время, когда я ее писал, он все еще старался убедить сомневающихся.

Попытки Као и его коллег увеличить прозрачность волокна путем химического устранения примесей в стекле не принесли большого успеха: требовался уровень чистоты, вполне сравнимый с уровнем чистоты кремния для интегральных схем. Он был достигнут тем же путем, какой сейчас используется для производства полупроводникового кремния: благодаря разнице парциального давления кремний можно отделить от галогенных примесей в газообразном состоянии, используя тетрахлорид кремния. Этот метод был найден Р.Д. Маурером (Maurer) и его коллегами из Corning Glass Company, штат Нью-Йорк, исследовательская лаборатория которой была мировым лидером в области исследования стекла. Эхт подробно описал эти события, но собственно изобретение заключалось в том, что было решено взять трубку из стекла с высоким показателем отражения, поместить на ее внутреннюю поверхность сажу кремнезема, а затем вытянуть ее в тонкое волокно. Правильный показатель отражения в сочетании с высокой трещиностойкостью был получен с помощью напыления на поверхность небольшого количества диоксида германия, а также путем использования смеси чистого тетрахлорида германия и тетрахлорида кремния. Это волокно превзошло ожидания Као. Потери при его эксплуатации составили лишь 20 децибел на километр. Метод трубка/сажа также позволил получить отличные одноволновые волокна. Эти методы подробно описаны двумя учеными из компании Bell [MacChesney and DiGiovanni, 1991]. Сейчас одноволновые волокна передают большую часть оптических посланий, и их светопрозрачность улучшена настолько, что потери в предпочтительных «окнах» длин волн, 1,33 и 1,55 мкм составляют менее 1 децибел на километр.

Продолжаются попытки обеспечить еще большую светопрозрачность стеклянных волокон. Совсем недавно было проведено исследование [Thomas et al., 2000], которое объяснило, каким образом вода, или, точнее, поглощающие свет ионы OH^{2-} , способствуют уменьшению прозрачности кремнеземного стекла, теоретический предел потерь которого при длине волны 1,55 мкм должен составлять 0,2 децибела на километр. Вода проникает в стекло вследствие использования кислородно-водородных горелок, и исследователи измерили скорость диффузии воды в волокно. Получилось, что светопрозрачность волокна зависит от расстояния до его центра, поскольку концентрация ионов OH^{2-} снижается по направлению к центру. Таким образом, в случае отказа от использования кислородно-водородных горелок, возможно дальнейшее улучшение светопрозрачности волокна.

Прежде чем оптические коммуникации смогли достичь необходимого совершенства, нужно было решить еще четыре сложных вопроса. Во-первых, вопрос об источнике света. Во-вторых, требовалось найти

средство для модуляции интенсивности света, синхронно с модуляцией электрического сигнала. Требовалось найти удобный способ увеличивать интенсивность света, т.е. фактически создать ретрансляторы для передачи сигналов на большие расстояния по трансатлантическому кабелю и т.д. И, наконец, был необходим надежный детектор для перевода света в электронные сигналы. Здесь нет возможности вдаваться в детали: достаточно сказать, что в настоящее время предпочтительным источником света являются гетероструктурные полупроводниковые лазеры, которые после многолетней работы по улучшению их стабильности стали достаточно надежны. Кроме того, существует большое количество возможных модуляторов и детекторов, основанных на магнитооптическом, акустооптическом и других эффектах [Nishizawa and Minakata, 1996]. Увеличение интенсивности света стало возможно благодаря возбуждению с помощью лазера волокна с добавками эрбия, как было в 1987 году независимо открыто в Саутгемптонне и в лабораториях компании Bell. Для одновременного функционирования миллиона каналов в оптоволокне, толщина которого составляет микрометр, необходимо задействовать много длин волн, что в свою очередь требует применения лазеров с быстрой настройкой и точными детекторами, поэтому использование сетей стало предельно сложным технически и дорогим. Как следует из рис. 7.12, высокий уровень «мультиплексирования» каналов был достигнут к 1995 году.

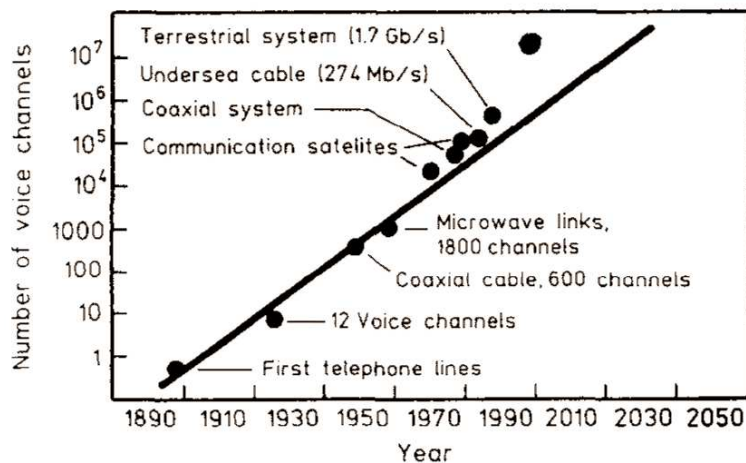


Рис. 7.12. Емкость путей передачи информации возрастает экспоненциально. Число речевых каналов передающего волокна быстро возрастает в зависимости от частоты сигнального посредника. Три крайние справа точки относятся к оптоволоконной передаче информации (по MacChesney and DiGiovanni, 1991, с добавлениями)

На протяжении последних двух десятилетий устойчиво возрастало не только число сообщений, которые можно послать по оптоволокну, но и скорость передачи. Согласно Сато [Sato, 2000], в Японии эта скорость вследствие усовершенствования как волокон и лазеров, так и сетевых систем и устройств за десятилетие возрастает примерно на порядок.

7.6. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

О материалах привычно думать как о твердых телах. Когда несколько лет назад я редактировал энциклопедию по материалам, мне казалось, что требуется усилие воображения для того, чтобы включить в нее статьи, посвященные различным аспектам исследования воды или чернилам. Тем не менее, еще одну разновидность материалов представляют собой жидкие кристаллы, незаменимые для бытовой электроники, например, недорогих дисплеев в часах или калькуляторах. Их физика трудна для понимания, а история удивительна.

Существует несколько разновидностей жидких кристаллов: для простоты можно представить их как совокупности длинных молекул, как правило, располагающихся однонаправленно. По степени упорядоченности они делятся (в порядке возрастания) на нематики, холестерики и смектики. Ориентация их молекул зависит от изменения температуры, что сходно с поведением спинов в ферромагнетиках или с атомным порядком в некоторых сплавах. История этих интересных материалов восходит к 1888 году, когда ботаник и химик Фридрих Райнитцер (Reinitzer) послал несколько холестерических сложных эфиров «молекулярному физика» Отто Леману (Lehmann). Эти ученые могут считаться первооткрывателями жидких кристаллов. Соединения Райницера обладали двумя разными температурами плавления с разницей в 30° . Поскольку природа кристаллической структуры была неизвестна, это явление вызвало большое недоумение. Леман рассмотрел структуру курьезной фазы между двумя точками плавления в электрическом поле и при поляризованном свете и заключил, что эта фаза представляет собой очень мягкий, или «текучий», кристалл. Он первым описал в нем необычные дефектные структуры (сейчас они называются «дисклинации»). Затем на сцене появился знаменитый химик твердого тела Густав Тамман (Tammann). Он был очень авторитарен и, утвердившись в звании первого профессора Геттингена, наотрез отказался признать «текучие кристаллы» новым видом фаз, несмотря на публикацию Леманом в 1904 году книги, объединившей все, что о них было известно. В течение многих лет продолжались яростные споры, и это описано в двух поучительных исторических статьях Келкера [Kelker, 1973, 1988]. Леман,

и прежде бывший эксцентричным и одиноким, стал еще более эксцентричным и одиноким, и посвятил последние двадцать лет своей жизни написанию серии работ по Жидким Кристаллам и Теориям Жизни⁸⁷.

На протяжении первой половины XX века прогресс в этой области исследований происходил преимущественно благодаря химикам, которые открывали все новые типы жидких кристаллов. Затем были привлечены физики, особенно теоретики, и объяснение структуры и свойств жидких кристаллов быстро шагнуло вперед. В этой связи следует отметить деятельность французского кристаллографа Жоржа Фриделя, деда Жака Фриделя, современного светила французской физики твердого тела. Именно Жорж Фридель изобрел классификацию жидких кристаллов как нематиков, холестериков и смектиков. Как отмечает в своей автобиографии Жак Фридель [Friedel, 1994], по семейному преданию, классификация «была составлена во время дневного отдыха Жоржа Фриделя с дочерьми, особенно Мари, которая была знатоком древнегреческого языка». Фридель-дед определил, что низкая вязкость жидких кристаллов позволяет им легко менять состояние равновесия при изменении внешних условий, особенно электрического поля, и поэтому можно сказать, что он создал прообразы современных технологий использования этих материалов. На обзор жидких кристаллов, выполненный им в 1922 году [Friedel, 1922], сейчас по-прежнему часто ссылаются. Современное состояние понимания строения дефектов и статистической механики жидких кристаллов подробно описано в классических книгах де Жена и Проста [de Gennes and Prost, 1993], работающих в Париже, и Чандрасекара [Chandrasekhar, 1992], живущего в Бангалоре, Индия. (Чандрасекар и его коллеги также открыли новый вид жидких кристаллов с дискообразными молекулами).

В жидких кристаллах ориентация вектора совокупности жидкокристаллических молекул зависит от величины локально приложенного электрического поля, которое меняет способ отражения падающего света; трение скольжения в кристалле по поверхности стекла сообщает «память» стеклу и заключенному под ним жидкому кристаллу. Для приложения поля используют прозрачные керамические проводники, как правило, оксид олова. Бахадур [Bahadur, 1991] рассмотрел многочисленные и разнообразные способы применения жидких кристаллов. Сложные основы жидких кристаллов, включая различные химические типы, представлены в первом томе справочной серии [Demus et al., 1998]. Связь между физикой и технологией жидких кристаллов очень доступно описана Слакином [Sluckin, 2000]. Особенно полезные статьи о химии и физике жидких кристаллов, а также их использовании собраны в протоколах Дискуссий Королевского общест-

⁸⁷ Прописные буквы Р.У. Кана. – Прим. перев.

ва [Hilsum and Raynes, 1983]. Более популярный обзор жидких кристаллов представлен Коллинзом [Collins, 1990].

Было бы уместно сравнить бурную историю жидких кристаллов с историей центров окраски в ионных кристаллах: в обоих случаях за решительным эмпиризмом последовал яростный спор между соперничающими теоретическими школами, и только системный теоретический подход привел к пониманию идеи, а затем и к ее широкому практическому применению. Можно сказать, что для того, чтобы каждая из этих областей нашла практическое применение, одного эмпирического подхода оказалось недостаточно, должна была еще возникнуть хорошая теория.

7.7. КСЕРОГРАФИЯ

С точки зрения практики, возможно, наиболее удачным из многочисленных изобретений, описанных в этой главе, стала ксерография, или фотокопирование документов, вместе с ее потомком, лазерной печатью. С исторической точки зрения этот вопрос был рассмотрен Мортон [Mort, 1994], который писал, что «в начале 1930-х годов был найден способ получения отпечатков, основанный на электростатически заряженных изоляторах, притягивающих заряженные трением порошки». Согласно книге о развитии физики в Будапеште [Radnai and Kunfalvi, 1988], этот предшественник современной ксерографии был создан венгерским физиком Палом Селени (1884–1954), который между войнами работал в лабораториях компании «Тангсрам» (Tungsram Laboratories) в Будапеште. Однако Владимир Козьмич Зворыкин, тот самый, который уже упоминался в главе 7.2.2, во время посещения Будапешта, по всей вероятности, отсоветовал руководству компании заниматься этой темой. Очевидно, он также высмеял (впоследствии успешный) электронный умножитель, изобретенный другим венгерским физиком, Золтаном Беем (который недавно умер). Если верить этой книге, Зворыкин, по всей видимости, был первым носителем синдрома промышленного скептицизма.

Возвращаясь к обзору Морта, отметим, что первая широко известная версия ксерографии была изобретена в 1938 году американским физиком Честером Карлсоном (Carlson). В ее основе лежало использование аморфной серы как фоточувствительного рецептора и порошка растения *Lycoperidium* (плаун). Карлсону потребовалось шесть лет, чтобы получить 3000 долларов промышленной поддержки, и, наконец, в 1948 году был представлен первый фотокопирующий аппарат, основанный на аморфном селене. Спрос на него значительно превысил ожидания. Позже селен был заменен более надежными синтетическими аморфными полимерными

пленками; таково еще одно крупное промышленное применение аморфных материалов. Морт отметил существенную роль, которую Джон Бардин как консультант и директор компании сыграл на ранних этапах в поощрении развития прикладной ксерографии. Подробное описание технической стороны ксерографического фотокопирования выполнено Хайсом [Haas, 1998]. Как говорят, Карлсон страдал подагрой и находил совершенно невозможным ручное копирование. Вспомним, что Александр Грэхем Белл, основоположник телефона, был профессионально связан со слабо слышащими людьми. Каждый успешный изобретатель нуждается в собственном стимуле для работы.

Известен даже еще более ранний предшественник ксерографии, нежели разработанный Селени. Его автором был Георг Кристоф Лихтенберг (Lichtenberg) (1742–1799), первый немецкий профессор экспериментальной физики (в Геттингене), и влиятельный в своей родной Германии ученый (о нем было написано Биланьюком [Bilaniuk, 1970–1980] и Бриксом [Brix, 1985]). Помимо многого другого, Лихтенберг изучал пространственное расположение искровых каналов при электростатических разрядах, сейчас именуемых «фигурами Лихтенберга», и в 1777 году продемонстрировал, что видимая фигура из липких частиц пыли на поверхности диэлектрика может после стирания пыли проявиться повторно. Карлсон утверждал: «Георг Кристоф Лихтенберг, профессор физики в Геттингенском университете, жадный до экспериментов с электричеством, открыл первый процесс электростатической записи, посредством которого он создал так называемые «фигуры Лихтенберга», по сей день носящие его имя». Лихтенберг также прославился своими афоризмами; одно из его высказываний гласит, что тот, кто не понимает ничего, кроме химии, не может понять и химии в достаточной мере (примечательно, что он предпочел в качестве примера не использовать свою собственную науку). Его афоризм напоминает карикатуру, напечатанную в 1970-х годах в «Нью-Йоркер», на которой грустный металлург говорит своему соседу на вечеринке с коктейлями: «К своим шестидесяти годам я узнал многое, но, к сожалению, почти все из этого об алюминии».

Если ксерографическое копирование и лазерная печать, которая от него произошла, были триумфом физиков, то изобретение машин для факсов произошло благодаря химикам, усовершенствовавшим современную светочувствительную бумагу. Большая часть этих работ была выполнена в Японии.

7.8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многочисленные и различные разработки, рассмотренные в этой главе, свидетельствуют о центральной роли в современном материаловедении функциональных материалов. Появилось даже мнение, что конструкционные (выдерживающие нагрузку) материалы неактуальны и их научное изучение не столь важно. Сидя на выдерживающих нагрузку стульях, на легком выдерживающем нагрузку полу в аэроплане, поддерживаемом выдерживающими нагрузку крыльями и движимом выдерживающими нагрузку лопастями турбины, люди могут печатать свои рассуждения об актуальности на механической клавиатуре функционального компьютера. Позиция «все или ничего» не помогает приблизиться к реальным перспективам современного материаловедения. Несомненная правда лишь в том, что функциональные материалы и их применение являются достижением послевоенных десятилетий: большая часть бесчисленных ссылок, относящихся к этой главе, датирована последними сорока годами. Очень вероятно, что баланс вложений и внимания в материаловедении будет продолжать постепенно смещаться от конструкционных материалов к функциональным, но наверняка никогда не сместится полностью.

Глава 8 РЕВОЛЮЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

8.1. Начала

Во второй главе этой книги, в параграфе 2.1.3, я уже рассмотрел тот период исследования полимеров, когда их природа была предметом горячих дискуссий, завершившихся в итоге признанием существования длинноцепочечных молекул. Для удобства читателя напомним вкратце последовательность этих событий.

Изучение природы полимерных молекул было с самого начала связано с открытиями Вант-Гоффа (van't Hoff) в области стереохимии и с идеей о существовании изомеров. Основные разногласия возникали между приверженцами мнения, что полимеры являются «коллоидными совокупностями» малых молекул определенного молекулярного веса, и теми, кто, как, например, Штаудингер (Staudinger), считал, что полимеры представляют собой связанные посредством ковалентной связи длинноцепочечные молекулы, молекулярный вес которых велик, но непостоянен. Этот спор продолжался вплоть до 1930 года, когда ученые стали искать более эффективные пути определения молекулярного веса и его распределения.

Открытие стереоактивных катализаторов, способствующих полимеризации мономеров, превратило изучение полимеров из деятельности, направленной прежде всего на удовлетворение любопытства нескольких эксцентричных химиков, в широкомасштабное промышленное предприятие. Эти открытия начались в 1930-х годах, когда сотрудники английской компании ICI (Imperial Chemical Industries) обнаружили, что сочетание высокого давления и кислорода позволяет получить улучшенную форму полиэтилена, и достигли пика в начале 1950-х годов, когда Циглер (Ziegler) и Натта (Natta) открыли катализаторы полимеризации при низком давлении. С помощью этих катализаторов были получены сначала полиэтилен, а потом и другие продукты. В результате благоприятного стечения обстоятельств Карозерс (Carothers) в Америке создал новые синтетические волокна и в начале 1930-х годов открыл нейлон. В то же самое время химики решали сложную задачу создания синтетического каучука.

После 1930 года, когда, наконец, в общих чертах была понята истинная природа полимеров, их изучение перестало быть областью только органической химии, к нему были привлечены физические химики (например, Пол Флори (Flory)) и физики (например, Чарльз Франк (Frank)). В этой ко-

роткой главе я постараюсь обозначить расширяющийся круг исследований в области полимеров.

Во второй главе я уже рекомендовал несколько книг по истории науки о полимерах. Здесь я только повторю заглавия наиболее важных из них. Лучшее краткое изложение событий вплоть до 1960 года приведено в работе «Полимеры: Истоки и развитие науки» [Mogawetz, 1985]. Последняя глава замечательного издания «Изобретающая наука о полимерах: Штаудингер, Карозерс и возникновение макромолекулярной химии» [Furukawa, 1998] посвящена подробному обсуждению «наследства Штаудингера и Карозерса». В этих двух книгах внимание сосредоточено преимущественно на фундаментальной науке, хотя рассмотрены также и промышленные достижения. Полностью промышленным достижениям посвящен британский сборник «Эволюция пластмасс» [Mossman and Morris, 1994] под редакцией специалистов Музея науки в Лондоне. Немного раньше была опубликована большая книга «Высшие полимеры: их происхождение и развитие» [Seymour and Kirshenbaum, 1986], в которой приведена классификация видов и типов полимеров (например, полиэстра, стирола, полипропилена, эпоксидных смол, эластомеров и др.), а также рассмотрен их синтез и способы их применения. А еще раньше вышла добротная работа об открытии каталитических методов получения синтетических стереорегулярных полимеров, которая помогла созданию современной технологии полимеров [McMillan, 1979].

8.2. Синтез полимеров

Работа с любым материалом начинается с его добычи или синтеза. В случае с металлом исходным состоянием является руда, которую нужно отделить от сопутствующей породы, а затем переплавить, чтобы получить этот металл, который в свою очередь подлежит дальнейшей очистке. В XIX веке основной отраслью материаловедения была металлургия. Она важна и сейчас, особенно потому, что металлы стали добывать и из более бедных руд. Однако постепенно металлургия выплавки стала ветвью технической химии и исчезла из университетских курсов материаловедения. Люди, специализирующиеся в области конструкционной или декоративной керамики или стекла, тоже связаны с первичной переработкой сырья, но в этом случае исходным состоянием является обогащенный оксид, а не руда, добываемая из земных недр.

Цель этого отступления в том, чтобы поместить обширную область химии полимеров, или полимерного синтеза, в исторический контекст. Первые полимеры в XIX веке либо изготавливались из натурального

сырья, такого как хлопок или камфора, либо сами по себе были натуральными (каучук). В то время перед исследователями стояла важная задача – найти замену для таких материалов, как слоновая кость или черепаший панцирь, которые становились редкими. Распространилось прилагательное «искусственный», употреблявшееся по отношению к материалам, использовавшимся для изготовления бильярдных шаров, гребней и жестких воротников (например, целлулоид), а также по отношению к самым первым волокнам («искусственный шелк»). Вероятно, первым настоящим синтетическим полимером, выполненным в начале XX века из лабораторных веществ (фенола и формальдегида), был бакелит. Его создали независимо друг от друга Лео Бекеланд (1863–1944) и Джеймс Суинберн (1858–1958). Впоследствии, и особенно после создания в 1939 году компанией ICI первого катализатора для полимеризации этилена под высоким давлением, ученые стали применять и постепенно совершенствовать классические методы органической химии. Первоначально они ставили перед собой задачу собственно осуществления полимеризации; но вскоре химики начали сосредоточивать внимание на задачах контроля *протяженности* полимеризованных молекул и контроля их стереохимических параметров. Если верить вводной главе («Органическая химия и синтез полимеров») совсем недавно вышедшей книги по химии полимеров [Müllen, 1999], «химики-органики даже сейчас имеют тенденцию избегать полимеров, и довольны, когда «полимеры» остаются на вершине их хроматографического столбика. Они считают полимеры чем-то загадочным, а людей, изготавливающих их, подозрительными. Полидисперсные соединения (то есть те, в которых меняется молекулярный вес) не признаются «подлинными», и принято считать, что метод образования связей, однажды введенный для синтеза малого соединения, можно без дальнейшего усложнения распространить на синтез полимеров». Специалисты по полимерам считаются «наполовину» химиками. Мюллен пишет о том, что «поскольку синтез должен быть «практическим» и обеспечивать получение достаточных количеств вещества, необходимо тщательно исследовать ограничения метода синтеза в отношении возникновения побочных продуктов и дефектов структуры, например чтобы установить надежную связь структура – свойства». Эта ситуация напоминает о трудностях, с которыми столкнулись первые исследователи полупроводников, когда содержащие излишнее количество примесей материалы, с которыми они работали, все остальные сочли слишком несовершенными и слишком нестабильными. И следует отметить, что в работе Мюллена содержится описание огромного количества химических и каталитических приемов, разработанных для того, чтобы оптимизировать методы синтеза.

Химию полимеров от традиционной синтетической органической химии отличает необходимость регулировать в полимерном продукте средний молекулярный вес и диапазон молекулярных весов (степень «полидисперсности»). Такая регулировка возможна благодаря так называемой «живой радикальной полимеризации» [Sawamoto and Kamigaito, 1999], при которой для запуска реакции полимеризации применяются «инициаторы», а для остановки «обволакивающие (capping) реагенты». Сейчас настолько хорошо разработаны методы получения полимеров с почти однородным молекулярным весом, что такие материалы имеют свое собственное определение – «модельные полимеры» – и широко применяются как при разработке новых материалов, структур и свойств, так и при проверке идей в области физики полимеров [Fettes and Thomas, 1993]. В общем последние разработки в области катализа полимеризации сделали возможной точную регулировку не только молекулярного веса, но и последовательности мономеров, вводимых для синтеза сополимеров, и стереопоследовательности [Kobayashi, 1997].

Особой формой полимеризации является полимеризация в твердом состоянии. С ее помощью были получены монокристаллы диацетиленов, что позволило развернуть работу по исследованию электропроводящих полимеров. Облучение также стали использовать для усиления полимеризации или структурирования полимеров, например каучуков в ходе производства шин [Charlesby, 1988].

Время от времени ученые открывают совершенно новые разновидности полимеров, и это заставляет специалистов по синтезу приступать к поискам новых эффективных методов полимеризации. Например, в 1980-х годах были открыты дендримеры [Janssen and Meijer, 1999] – полимеры, которые растут из «ядра» и цепочки которых при этом разветвляются подобно ветвям дерева (отсюда название – от древнегреческого слова, означающего «дерево»). Можно получить дендримеры с практически любым молекулярным весом, но методы их синтеза исключительно трудоемки и требуют много времени.

В 1960-х годах стандартным учебником по науке о полимерах был учебник Биллмейера [Billmeyer, 1962]; полимеризации, то есть химии полимеров, были посвящены 125 из его 600 страниц. Но сейчас ситуация изменилась: химия полимеров постепенно сделалась самостоятельной наукой, почти полностью отошедшей от остальной науки о полимерах, со своими собственными журналами и конференциями; стала наукой, определенно не являющейся составной частью материаловедения, наукой, которая не рассматривается уже в работах общего характера, посвященных науке о полимерах. Соответственно, далее в этой главе она не будет рассматриваться. Сейчас составляющей частью материаловедения являются

такие аспекты науки о полимерах, как технология полимеров и физика полимеров.

8.3. Основные понятия науки о полимерах

Вся наука о полимерах строится вокруг ряда понятий, которые сильно отличаются от тех, что используются при изучении других разновидностей материалов, в частности металлов. Приподнять завесу тайны, окружающей науку о полимерах в глазах остальных материаловедов, я пригласил знаменитого специалиста по науке о полимерах, который первоначально был специалистом по металловедению, и попросил его написать для книги по физическому металловедению под моей редакцией главу «Путеводитель металлурга по полимерам» [Windle, 1996].

Вот некоторые из основных понятий, рассмотренных в этой главе. Полимеры могут быть гомополимерами (состоящими из мономеров одного вида) или сополимерами, состоящими из (обычно) двух химически различных видов мономеров. Соплимеры, в свою очередь, могут быть статистически смешанного типа (статистические сополимеры) или состоящими из звеньев двух видов мономеров (блок-сополимеры или, при наличии боковых цепей, привитые сополимеры); длины звеньев могут широко варьироваться. Обе разновидности сополимеров имеют переменный молекулярный вес; «полидисперсность» может быть как слабой, так и значительной. Цепи могут быть линейными или разветвленными; линейные цепи могут быть стереорегулярными (звенья которых расположены в соответствии с некоторой закономерностью) или неупорядоченными (атактические цепи). В зависимости от своего химического состава полимер при повторном нагревании может либо вновь размягчаться (термопласт), либо необратимо затвердевать (термореактивный материал).

Многие полимеры аморфны, то есть их структура напоминает стекло, «замороженное» при температуре фазового перехода, зависящей от скорости нагревания или охлаждения. Даже кристаллические полимеры имеют температурный интервал плавления, зависящий от молекулярного веса. (Именно эти две особенности – переменный молекулярный вес и отсутствие четко определенной температуры плавления – создавали трудности для первых органических химиков, когда они начали изучать полимеры.)

Полимер может состоять из цепей различной длины, которые неупорядоченно расположены в пространстве и образуют поперечные связи. Длина цепей, структура полимера и температура определяют, жесткий это будет материал, текучий или – промежуточное состояние – высокоэластичный, то есть каучукообразный. Текучие полимеры вязкоупруги, этим их механические свойства отличаются от свойств жидкостей, например воды или

расплавленных металлов. Высокоэластичные полимеры сверхвязкие, и их упругость почти полностью обусловлена энтропией; такие материалы в отличие от неполимерных материалов при нагревании становятся жестче.

Аморфные стереорегулярные полимеры могут кристаллизоваться, в этом случае соседние цепи становятся параллельными. Из-за неизбежной запутанности цепей в аморфном состоянии обычно достижимо только умеренное упорядочение цепей аморфного полимера. Более того, в большинстве случаев полная кристаллизация невозможна, и поэтому большая часть полимеров остается частично кристаллической. Именно эта особенность, частичная кристалличность, является наиболее ярким признаком полимеров, позволяющим отличить их от других материалов. Кристаллизация может происходить из раствора или из расплава, с образованием сферолитов, или может быть вызвана механическим воздействием (как в каучуке или сильно натянутых волокнах). Последнее свойство тоже отличает полимеры от остальных материалов. Элементарные ячейки в кристаллах гораздо меньше, чем длина цепей полимеров, и это обуславливает уникальные особенности структуры полимеров, описанные далее.

Большинство пар гомополимеров взаимно не смешивается, и фазовые диаграммы в науке о полимерах мало применимы, что является еще одним важным отличием полимеров от металлов и керамик. Двухфазные области могут существовать и при более низких, и при более высоких температурах, чем однофазные. Это еще одна отличительная черта.

Обычно пластическую деформацию в полимерах не анализируют в терминах дислокаций, поскольку их кристалличность, как правило, не настолько совершенна, чтобы это имело смысл. Тем не менее полимеры упрочняются подобно металлам: если их волокна сильно натянуть, они благодаря связи углерод-углерод делаются чрезвычайно крепкими. При деформации в полимерах, особенно аморфных, образуются «волосные трещины» – тонкие области, полные мельчайших пустот. Они не наблюдаются у остальных материалов, с ними тесно связана механика разрушения именно полимеров. Волосные трещины распространяются как обычные трещины, но в отличие от последних позволяют материалу выдерживать некоторую нагрузку. Как говорит Уиндл, «развитие волосовины является сильным, хотя и локализованным, механизмом поглощения энергии, который вносит существенный вклад в сопротивление разрушению; таким образом, волосная трещина представляет собой зарождающуюся трещину, то есть ее появление и развитие является механизмом разрушения *и одновременно* является механизмом упрочнения».

Для характеристики полимеров используются разнообразные методы: широко распространенные, такие как дифракция рентгеновских лучей, спектроскопия Рамана и электронная микроскопия; менее распространен-

ные, такие как рассеяние нейтронов или ядерный магнитный резонанс; и применимые только к полимерам, в частности специальные методы для измерения молекулярного веса и его распределения.

Вполне понятно, почему многие материаловеды не хотят работать с полимерами, которые кажутся им слишком необычными материалами. Тем не менее с 1930-х годов существенный вклад в их понимание внесли специалисты по физической химии; а в последующие десятилетия на изучение структур полимеров полностью переключились многие физики и даже металлурги. Как мы увидим в следующем параграфе, началось «перекрестное опыление» между наукой о полимерах и другими ветвями материаловедения.

8.4. Кристаллические и частично кристаллические полимеры

8.4.1. Сферолиты

Чаще всего при кристаллизации полимеров формируются *сферолиты* (рис. 8.1 (а) и (б)), они могут расти из раствора, расплава или из твердой аморфной формы полимера. Сферолиты образуются также в ряде неорганических систем, но только в полимерах они являются предпочтительной кристаллической формой. Впервые они были описаны двумя британскими кристаллографами, работавшими в химической промышленности [Bunn and Alcock, 1945]. Эти ученые использовали оптическую микроскопию и дифракцию рентгеновских лучей; оказалось, что в сферолитах отдельные цепи полимеров располагаются по касательной (перпендикулярно радиус-вектору) и изотермическая скорость их роста постоянна и не зависит от радиуса.

Универсальность этой морфологии подвигла ученых на многочисленные теоретические исследования. В этой связи можно отметить идею о том, что наличие нежелательных примесей или растворенных веществ приводит к «переохлаждению химического состава» [Keith and Padden, 1963], выдвинутую в соответствии с новой тогда теорией быстроохлажденных сплавов Чалмерса (Chalmers) и Руттера (Rutter) (см. главу 9, параграф 9.1.1). В данном случае под «примесями» подразумеваются неупорядоченные (атактические) или разветвленные цепи. При наличии примесей в металлах возникают упорядоченные выступы на межфазных границах растущего кристалла, а в полимерах формируются единичные волокна, что схематично показано на рисунке 8.1 (б).

Сферолиты следует отличать от дендримеров, которые тоже имеют сферическую форму. Дендример представляет собой отдельную молекулу

полимера особого рода, которая развивается из ядра с помощью многократного ветвления.

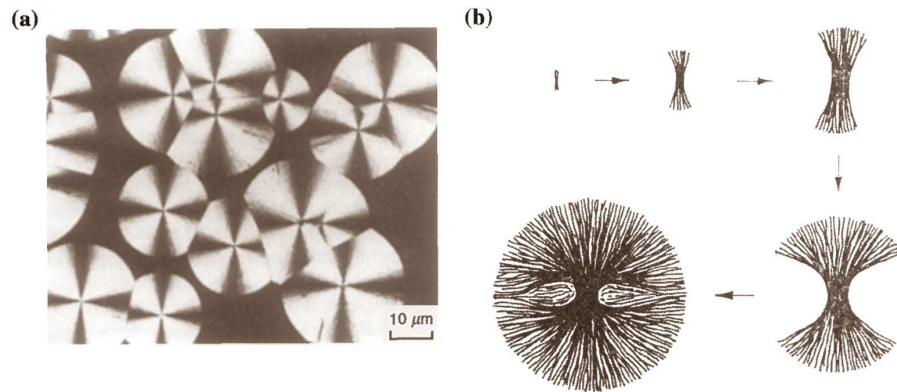


Рис. 8.1. (а) Сферолиты, растущие в тонкой пленке изотактического полистирола, увиденные с помощью оптического микроскопа с пересекающимися полярами

(из Bassett, 1981, по Keith, 1963). (b) Схема роста сферолитов (по Bassett 1981). Волокна состоят из зигзагообразных цепей полимеров

8.4.2. Ламельные кристаллы полимеров

Совсем другую морфологию имеют полимеры, выращенные из раствора. Первые эксперименты, в 1930-х годах и затем в начале 1950-х, были поставлены на гуттаперче, весьма неустойчивом природном полимере. Описание кристаллической морфологии охарактеризованного синтетического полимера впервые представил Жаккорден [Jaccordine, 1955], который выращивал в бензоле или ксилене из раствора линейного полиэтилена тонкие пластинки с молекулярным весом, примерно равным 10000. На рисунке 8.2 представлена совокупность таких кристаллов. Сообщение Жаккордена сразу же привлекло внимание специалистов в области полимеров, и

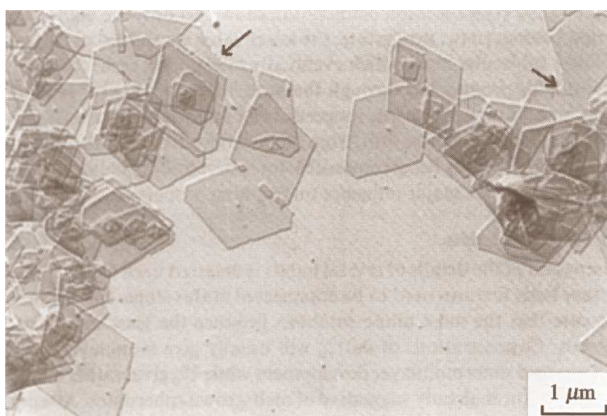


Рис. 8.2. Ромбовидные монокристаллы полиэтилена, выращенные из раствора

с помощью метода для выращивания монослойных кристаллов.

Снимок получен с помощью электронного микроскопа (по Bassett 1981) через два года три исследователя независимо друг от друга подтвердили существование таких кристаллов полиэтилена [Till, 1957; Keller, 1957; Fischer, 1957]. Кристаллы были охарактеризованы, и при помощи дифракции электронов в электронном микроскопе было установлено, что их цепи полимеров ориентированы перпендикулярно плоскости слоя. (Так началась гонка исследований, сопровождаемых исключительно яростными спорами об интерпретации данных, которая продолжается и по сей день.)

Описанные выше монокристаллические пластинки могут возникнуть только в стереорегулярных полимерах, в которых последовательность мономеров организована в упорядоченную систему. На рисунке 8.3 изображена элементарная ячейка кристалла полиэтилена по Келлеру [Keller, 1968].

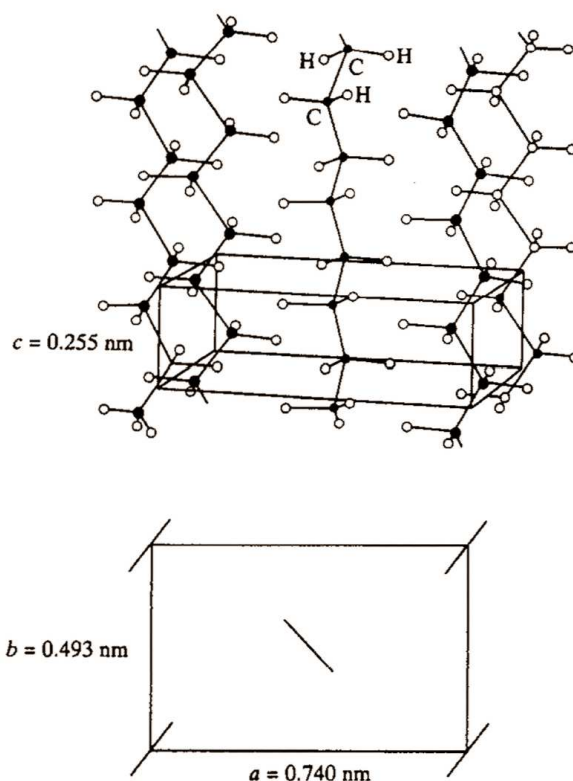


Рис. 8.3. Элементарная ячейка кристаллического полиэтилена (по Keller 1968)

Одним из исследователей, активно изучавших полимерные кристаллы, был П.Х. Гейл (Geil). В 1960 году он описал рост кристаллов нейлона из раствора, а позже, в книге о монокристаллах полимеров [Geil, 1963], отметил, что все подобные кристаллы, выращенные из разбавленного раствора, состоят из тонких пластинок, или ламелей, толщина которых составляет примерно 100 \AA . Опубликованные к настоящему моменту данные по полиэтилену показывают, что толщина его пластинок колеблется между 250 и 500 \AA ($25\text{--}50 \text{ nm}$), резко возрастающая с температурой кристаллизации. Она зависит от полимера, растворителя, температуры, концентрации и пересыщения. Толщина такого кристалла гораздо меньше, чем длина цепи полимера с молекулярным весом 10000 , которая должна превышать 1000 \AA . Напрашивается вывод о том, что каждая цепь сложена несколько раз. По словам Келлера, «когда цепи некуда больше продолжаться, сгибание является простой необходимостью». (С 1933 года было известно, что некоторые парафины могут кристаллизоваться с образованием двух длинных

прямых цепей и одного перегиба, длина которого составляет примерно пять атомов углерода.) Этот неожиданный вывод стало сложнее принять после того, как стало известно, что под действием отжига тонкие кристаллы постепенно утолщаются; и как это интерпретировать исходя из теории многократных сгибов, было непонятно.

В течение десятилетия, последовавшего за открытием 1957 года, возникло множество теорий, с помощью которых ученые пытались, во-первых, объяснить, каким образом тонкие кристаллы со сгибами могут иметь более низкую свободную энергию, нежели толстые кристаллы без сгибов, и, во-вторых, определить, упорядоченно или случайным образом располагаются петли возникающей полимерной цепи. Оба вопроса довольно сложны. Гейл в своей книге освещает эти темы. Например, в основу одной из нескольких «термодинамических» моделей легло наблюдение того, что амплитуда тепловых колебаний цепи в кристалле увеличивается по мере роста длины ее несогнутой части. Если принять во внимание эту зависимость, а также энергию концевой группы цепи, термодинамика позволяет предсказать толщину кристалла, при которой результирующая свободная энергия минимальна при температурах, обычно используемых для кристаллизации. Впервые такая модель была предложена Лауритzenом и Хоффманом [Lauritzen and Hoffman, 1960]. Использовались также «кинетические» модели, которые заостряют внимание на кинетических ограничениях процесса образования сгибов. Экспериментальные данные по этой проблеме возможно получить посредством микроскопии, а также с помощью метода рассеяния нейтронов (в полимерах, в которых некоторые атомы водорода замещены дейтерием, рассеивающим нейтроны сильнее) и различных видов спектроскопии. Микроскопия в 60-е годы еще не позволяла рассматривать отдельные цепи и их сгибы, так что аргументы в пользу какой-либо модели были непрямыми. Непонятное тогда утолщение пластины кристалла при отжиге сейчас полностью объясняется частичным «плавлением» и последующей кристаллизацией. Это немного напоминает поведение фаз, выделяющихся во время рекристаллизации деформированного сплава; согласно одной из моделей, кристаллиты под действием проходящей зеренной границы растворяются, а затем выделяются вновь.

Теоретическая полемика постепенно сосредоточилась на вопросе, являются ли сложенные цепи упорядоченными, а их отдельные участки «соседствующими» или, наоборот, они расположены произвольно (см. рис. 8.4).

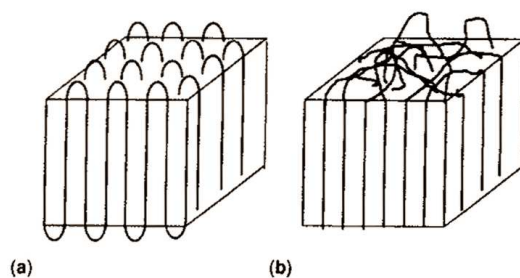


Рис. 8.4. Схема расположения перегибов цепей в монокристалле полимера.

(a) упорядоченная модель; (b) неупорядоченная модель

В конце концов к спору решительно присоединился великий старейшина статистической механики полимеров Пол Флори, и оппоненты встретились на знаменитом обсуждении в Фарадеевском обществе (в то время отделении Королевского химического общества в Лондоне). Келлер в своей статье [Keller, 1979] попытался беспристрастно выделить основные точки зрения (его собственные предпочтения были отданы модели «соседств»), но его миротворческой миссии несколько помешали резкий тон «Введения», опубликованного в том же сборнике его бристольским коллегой Чарльзом Франком (который к 1979 году перестал заниматься ростом кристаллов и перешел к изучению кристаллов полимеров), а также весьма резкие замечания пожилого Пола Флори, который был принципиальным противником модели «соседств». Франк предупредил, что «согласовываться с одними и теми же данными дифракции могут очень разные модели». Он также весьма своевременно напомнил (и слова его можно в равной степени отнести и к рассеянию нейтронов и к дифракции рентгеновских лучей), что «все, что мы можем делать, это создавать модели и смотреть, насколько они соответствуют данным о рассеянии в пределах экспериментальной ошибки. Если не соответствуют, они не верны. Если соответствуют, они не обязательно верны. Следует привлекать все возможные методы для адекватного отбора моделей, подлежащих последующей проверке». По результатам дискуссии Флори сказал следующее: «При внимательном чтении статей сборника становится очевидным, что основной их темой и целью является осуждение тех, кто безрассудно осмелился бросить вызов священной доктрине поликристаллических полимеров с правильно сложенной цепью. Это намерение заявлено во «Введении», резкий тон которого защищает от критики неубедительные доводы, собранные в поддержку модели сгибов цепи с соседствующим расположением. Эта предвзятость сохраняется и в последующих статьях и комментариях...». А относительно

статей оппонентов модели «соседств» он заметил, что их направленность «внушает надежду на то, что в этой важной области когда-нибудь верх одержит здравый смысл».

На научных встречах не принято вести диалог в таких выражениях, и Фарадеевская дискуссия 1979 года показывает, что страсть к спорам отнюдь не является сферой исключительно политиков, социологов и литераторов. Но какими бы болезненными подобные инциденты ни были для участников, тем не менее это один из возможных путей достижения научного прогресса.

Споры продолжались еще несколько лет, пока не появился сканирующий туннельный микроскоп; с его помощью было достигнуто разрешение, позволившее прояснить истинное положение дел. Недавно была опубликована статья [Boyd and Badyal, 1997] о ламельных кристаллах полидиметилсилана, изученных посредством атомного силового микроскопа (параграф 6.2.3). Ее авторы отметили следующее: «Благодаря атомной силовой микроскопии сгибы цепей полимеров на поверхности монокристаллов полидиметилсилана можно рассматривать в молекулярном масштабе. Сопоставление с предыдущими данными дифракции электронов и рентгеновских лучей показывает, что полимерная цепь, сгибающаяся на поверхности, согласуется с моделью упорядоченных «соседств»». Наиболее полная информация о последних исследованиях монокристаллов полимеров представлена в главе книги Лотца и Уитмана [Lotz and Wittmann, 1993].

Эндрю Келлер (1925–1999; рис. 8.5) был химиком и работал на кафедре физики Бристольского университета. В течение нескольких десятилетий он совместно со своим наставником Чарльзом Франком усердно трудился над исследованием морфологии полимеров, особенно кристаллических полимеров. На праздновании 80-летнего юбилея Франка Келлер представил обстоятельный обзор достижений Франка после 1957 года [Keller, 1991], а также рассказал о том, как созданная Франком на кафедре особая атмосфера сделала возможными его собственные исследования и открытия. Стоит прочитать об этом, чтобы смягчить негативное впечатление от Фарадеевской дискуссии 1979 года.

В заключение важно отметить следующее: из-за того, что упорядоченные цепи располагаются с небольшими смещениями по спирали, кристаллические полимеры могут быть полиморфными. Это явление, которое в науке о полимерах не имеет такого значения, как в материаловедении, рассмотрено в книге [Lotz and Wittmann, 1993].



Рис. 8.5. Эндрю Келлер (1925 – 1999)
(фото предоставлено доктором П. Келлером)

8.4.3. Частичная кристалличность

Выше речь шла о монокристаллах, которые получают из раствора; однако в промышленной практике, как правило, большая часть полимеров производится из расплава, и такие полимеры (в соответствии с их химией) или полностью аморфны, или кристалличны на 30–70%. Строго говоря, небольшой некристаллический компонент присутствует даже в «совершенных» ламельных монокристаллах, полученных из раствора, – это те части цепи, которые «завиваются» на поверхности пластины. В промышленных полимерах расстояние между соседними пластинками дает достаточно простора для случайного расположения цепей, и в зависимости от обработки оно может быть больше или меньше (рис. 8.6). Попытки провести четкую грань между «подлинно кристаллическими» и разупорядоченными областями оказались неубедительны; и термины, которыми обозначается степень кристалличности полимеров, четко не определены.

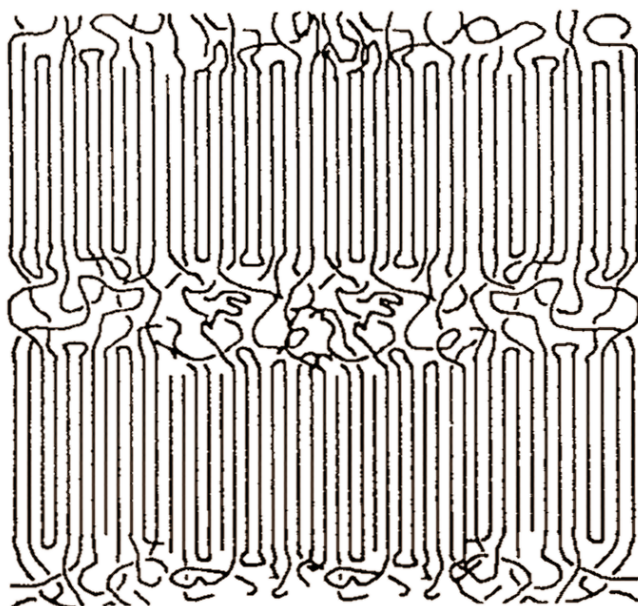


Рис. 8.6. Схематическое изображение полукристаллического полимера, на котором видны как складки цепи, так и сгибы между пластинками. Толщина пластинок 5–50 нм (по Windle 1996)

Наиболее интересной из известных форм полимеров является так называемая структура типа «шиш-кебаб» (рис. 8.7). Благодаря микроскопам она уже на протяжении десятилетий знакома исследователям. Ее систематическое изучение первым начал Пеннингс в Нидерландах [Pennings et al., 1970]. Он получил эту структуру посредством волочения вязкого полимерного раствора (геля), образующегося вблизи вращающейся лопатки, погруженной в раствор. Позже Макклей и Келлер [Mackley and Keller, 1975] установили, что ту же структуру можно получить в текучем растворе с осевым градиентом скорости, и таким образом положили начало исследованиям течения растворов или расплавов как средства достижения желаемой морфологии полимеров. Структура типа «шиш-кебаб» состоит из по существу однонаправленных, но некристаллических цепей, расположенных таким образом, что на определенном расстоянии друг от друга вдоль волокна часть цепей отходит наружу и образует кристаллическую пластинку, прикрепленную к волокну. Сравнительно недавно Келлер и Колнаар [Keller and Kolnaar, 1997] описали тонкое строение структуры «шиш-кебаб», но, на мой взгляд, даже сейчас никто на самом деле не

понимает, как и почему она возникает и какие факторы определяют периодичность пластинок.

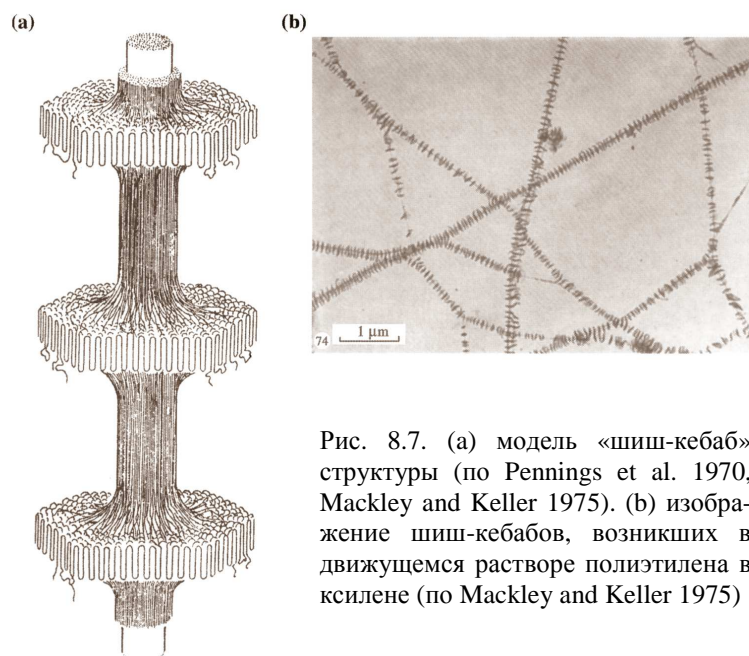


Рис. 8.7. (а) модель «шиш-кебаб» структуры (по Pennings et al. 1970, Mackley and Keller 1975). (b) изображение шиш-кебабов, возникших в движущемся растворе полиэтилена в ксилене (по Mackley and Keller 1975)

8.4.4. Пластическая деформация частично кристаллических полимеров

Частично кристаллический полимер, как правило, содержит как аморфные области, существующие в температурном интервале высокой эластичности (подобной эластичности резины) (см. параграф 8.5.1) и поэтому обладающие упругими свойствами, так и кристаллические, которые при приложении напряжения деформируются пластически. Обычно кристаллические области интенсивно упрочняются при деформации; именно поэтому некоторые волокна полимеров (см. параграф 8.4.5) достигают своей предельной прочности при вытягивании.

Пластическая деформация таких полимеров является предметом многочисленных исследований, и раз в три года по этому вопросу собираются конференции. По всей видимости, этот процесс радикально отличается от процесса деформации металлов. Несколько лет назад был опубликован обзор данных о полиэтилене [Young, 1988]. Предел текучести полиэтилена находится в линейной зависимости от степени его кристалличности и резко возрастает с увеличением толщины кристаллических областей; судя по всему, молекулярный вес вопреки ожиданиям при этом не играет заметной

роли. Все это достаточно ясно показывает, что только кристаллические области деформируются необратимо. Уже в 1972 году [Petermann and Gleiter, 1972] в частично-кристаллическом полиэтилене с помощью электронной микроскопии были обнаружены винтовые дислокации с векторами Бюргерса, параллельными цепям; также было получено убедительное подтверждение тому, что винтовые дислокации под действием напряжения образуют ступеньки. Юнг [Young, 1974] представил модель предела текучести полиэтилена в терминах термической активации дислокаций на краях кристаллических пластинок под действием приложенного напряжения сдвига. Подобный этому подход применяется для описания текучести в металлах и керамиках.

В настоящее время стал широко использоваться получаемый с помощью катализаторов Циглера-Натты изотактический (пространственно упорядоченный) полипропилен, как правило кристаллический на 60%. Причина успеха этого материала кроется в открытии *полипропиленового шарнира* [Hanna, 1990]. Много лет назад обнаружилось (о первоначальном открытии, судя по всему, документов не сохранилось), что тонкий лист, выполненный из этого полимера, при интенсивной деформации на ограниченном участке посредством многократного перегибания туда-сюда, подвергается «переориентации сгибанием» и делается очень прочным и стойким к усталостному разрушению. На рисунке 8.8 изображена схема такого «полипропиленового шарнира». Ханна считает, что наличие в полипропилене такого «шарнира» объясняет быстрый рост промышленного применения этого материала [Hanna, 1990]. Следует добавить, что уникальная способность полипропилена противостоять усталостному разрушению до сих пор никак не объяснена.

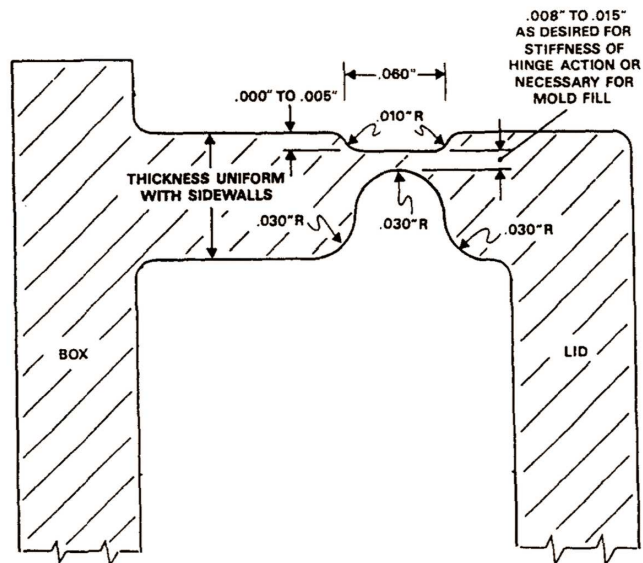


Рис. 8.8. Конструкция пропиленового шарнира (по Hanna 1990)

Механические свойства полимеров, равно как и многие другие вопросы, связанные с их разработкой, представлены в книге [McCrum et al., 1998].

8.4.5. Полимерные волокна

Если не брать вискозу и другие «синтетические волокна», первым полимерным текстильным волокном стал нейлон, открытый в 1935 году химиком Уоллесом Хьюмом Карозерсом (1896–1937) в исследовательских лабораториях компании «Дюпон» (Du Pont) в Америке. Он был впервые пущен в производство в 1940 году: из него стали шить парашюты для вооруженных сил. Вскоре после нейлона нашли применение и другие полимерные волокна. В том же году появился высокопрочный полиэтилен, а в 1941 году «Терилен» – терефталат полиэтилена (в американском варианте «Дакрон»). Благодаря использованию этих волокон изменилось значение полимеров среди материалов.

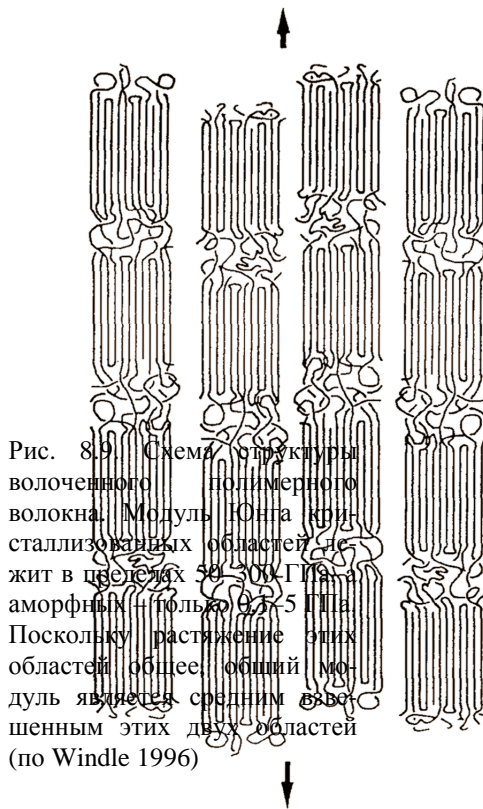


Рис. 8.9. Схема структуры волокончатого полимерного волокна. Модуль Юнга кристаллизованных областей лежит в пределах 50–200 ГПа, а аморфных – только 0,5–5 ГПа. Поскольку растяжение этих областей общее, общий модуль является средним взвешенным этих двух областей (по Windle 1996)

Производство нейлоновых волокон включает операцию волочения, сходную с волочением нити оптического стекла (параграф 7.5.1), которая служит для упорядочения цепей. Эта форма волочения совершенствовалась вплоть до того момента, пока не стали стабильно получаться прочные волокна с очень высокой упорядоченностью цепей. По-видимому, именно Франк [Frank, 1970] первым оценил, исходя из первооснов, предел прочности и твердость, которые можно было бы ожидать в таких продуктах при высоком упорядочении. Схематическое изображение таких волокон представлено на рис. 8.9. Высокий модуль упругости предполагает не только высокую упорядоченность цепей, но также малый объем области межкристаллитной запутанности. Свойства полимеров значительно различаются в зависимости от состава и обработки: так, веревки из нейлона обладают высокой упругостью при растяжении, они способны погасить высокую кинетическую энергию падающего тела, и их используют альпинисты; а териленовая (дакроновая) бечева обладает очень высоким модулем упругости и хорошо подходит для изготовления тетивы для луков.

Проблемы, связанные с использованием зависимости свойств полимеров от ориентации их волокон, были впервые рассмотрены в специальном

выпуске «Journal of Materials Science» [Ward, 1971b]. Впоследствии они также нашли отражение в книге под редакцией Чиферри и Уорда [Ciferri and Ward, 1979] и в книге Бастиаанзена [Bastiaansen, 1997].

8.5. Статистическая механика полимеров

Приблизительно с 1910 года физические химики изучали характеристики полимерных растворов путем измерения такого свойства, как осмотическое давление, и находили эти растворы «неидеальными». Истории этих исследований посвящена шестнадцатая глава книги Мораветца [Morawetz, 1985]. Все изменилось после того, как независимо друг от друга американцы Хаггинс [Huggins, 1942] и Флори [Flory, 1942] сформулировали статистическую теорию свободной энергии (Гиббса) для смешанных гомополимеров в растворе (одна из этих работ была опубликована в «Journal of Physical Chemistry», другая – в «Journal of Chemical Physics»). Теория Флори – Хаггинса смогла возникнуть, когда сформировалась идея о том, что цепи полимеров очень гибкие и в растворах могут располагаться по-разному. Флори изложил эту теорию в своей книге «Принципы химии полимеров» [Flory, 1953], на которую и сейчас по-прежнему часто ссылаются; следующей его книгой стала «Статистическая механика цепных молекул» [Flory, 1969]. К этим судьбоносным исследованиям Пола Флори (1910–1985) подтолкнул Вильям Карозерс, когда они встретились в компании «Дюпон» (Du Pont) в 1934 году. Карозерс стал основоположником той «реставрации физического подхода» в науке о полимерах, которая описана в пятой главе книги Фурукавы, посвященной Штаудингеру и Карозерсу. В 1974 году Флори получил Нобелевскую премию по химии.

Уравнение Флори – Хаггинса стало ключом к пониманию процессов смешивания различных полимеров – как в растворе, так и в расплаве. При любом расчете свободной энергии используются такие понятия, как энтальпия (внутренняя энергия) и энтропия. Дело в том, что *конфигурационная энтропия* перемешивания цепей полимеров гораздо ниже, чем конфигурационная энтропия перемешивания атомов в металлическом твердом растворе. Грубо это можно объяснить тем, что составляющие полимерную цепь атомы неразделимо связаны вместе и поэтому в меньшей степени склонны к перестановке, нежели «свободные» атомы в металлическом сплаве; при этом различие тем больше, чем выше средний молекулярный вес цепей полимеров. Пределы энтальпии полимерной и металлической систем различаются намного меньше. В результате, по словам Уиндла [Windle, 1996], «в полимерных системах, где молекулярный вес цепей велик, будет преобладать энтальпия (в выражении для свободной энергии).

При условии, что «подобное притягивает подобное», энтальпия всегда будет положительной, и растворимость, или «смешиваемость», по терминологии науки о полимерах, будет маловероятна. Именно это и наблюдается. *Как правило, разнородные полимеры не растворяются друг в друге.* Тем не менее существуют важные и интересные исключения». Поскольку атомы, составляющие разные цепи, притягивают или отталкивают друг друга, в растворе могут быть пары полимеров, которые смешиваются при высоких температурах, но ниже критической распадаются на фазы или, наоборот, взаиморастворены при низких температурах и делятся на фазы при нагревании. Однако справедливости ради следует отметить, что формирование твердых растворов в полимерах очень редко и поэтому в науке о полимерах фазовые диаграммы играют весьма скромную роль, по сравнению с их центральной ролью в металлургии и при производстве керамик.

8.5.1. Высокоэластичность: эластомеры

Каучук был очень важным материалом в индустрии полимеров с самого ее возникновения. Производство натурального каучука было осложнено суровой экономической обстановкой, которая делала поставки сырья непредсказуемыми, и поэтому с начала XX века предпринимались попытки изготовить синтетический каучук. В 1930-х годах было запущено производство широкого спектра синтетических каучукоподобных материалов. Первоначально оно осуществлялось немецкой промышленностью под жестким контролем со стороны Гитлера, но потом немецкие технологии стали известны некоторым американским компаниям, и с 1942 года, когда Америка вступила в войну, они стали быстро совершенствоваться. В конце 1930-х годов США, вдвое превосходя Германию по численности населения, производили в 15 раз больше автомобилей, что делало Америку весьма заинтересованной в надежных поставках сырья. Все эти разнообразные каучуки – «эластомеры» на языке полимеров – химически и по свойствам отличались от природного каучука, полиизопрена. Эластомер, химически идентичный природному каучуку, был успешно синтезирован только в 1953 году, в Соединенных Штатах. До того времени шины тяжелых грузовиков, пользовавшихся особенным спросом, можно было изготовить только из природного каучука. История этого вопроса с точки зрения химии представлена Моравецом [Morawetz, 1985] в восьмой главе его книги, а с точки зрения политики и экономики – Моррисом [Morris, 1994].

К 1960-м годам к услугам разработчиков шин был уже широкий спектр синтетических каучуков. Дэвид Тейбор (Tabor), который занимался в Кавендишской лаборатории Кембриджа исследованием трения между твердыми телами, сформулировал гипотезу, согласно которой сцепление шины с поверхностью дороги имеет непосредственное отношение к эла-

стичности каучука, из которого данная шина изготовлена. Вскоре эта идея получила дальнейшее развитие, и сцепление стало связываться с механическим гистерезисом – задержкой проявления эластичности. Поскольку при деформации каучука с высоким механическим гистерезисом выделяется много тепла, возникла необходимость при изготовлении центральной части и «подшвы» шины, в которой выделяется основная часть тепла во время качения колеса, использовать разные эластомеры. На некоторое время такая конструкция шины стала образцовой. Тонкая связь между упруговязкими свойствами эластомеров и рабочими характеристиками шин хорошо описана в работе Бонда [Bond 1990], который реализовал идеи Тейбора.

Первоначально синтетический каучук производили, не понимая, почему он обладает исключительной эластичностью при растяжении, которая и является *raison d'être*⁸⁸ многочисленных способов его применения. В пятнадцатой главе своей замечательной книги Моравецц описывает, каким образом была разгадана эта загадка. Все началось в Германии. Мейер и его коллеги [Meier et al., 1932] на основе тщательных измерений поглощения и выделения тепла при растяжении и сжатии каучука сделали предположение, что корни высокоэластичности лежат в конфигурационной энтропии. В 1934 году В. Кун представил экспериментальные доказательства того, что, вопреки предположению Штаудингера, цепи полимеров в каучукообразном или расплавленном состоянии не жесткие, а в каждой С-С связи может происходить свободное вращение цепи. В том же году Гут и Марк [Guth and Mark, 1934] выдвинули и сегодня не потерявшую своего значения теорию, связывающую высокоэластичность с тем, что гибкая полимерная цепь на разных своих участках может быть закручена вокруг самой себя в разной степени (речь идет о том самом Германе Марке, который двенадцатью годами раньше занимался исследованием монокристаллов металлов, см. параграф 4.2.1). Полностью прямая цепь может иметь только одно возможное расположение в пространстве, но чем более она закручена, чем меньше расстояние между ее концами, тем большее количество ее пространственных конфигураций возможно. Это означает, что конфигурационная энтропия будет препятствовать попыткам привести цепь от более вероятного состояния (закрученного) к менее вероятному (распрявленному), и в этом заключается причина возникновения восстанавливающей силы, благодаря которой растянутая каучуковая полоса сжимается. Высокоэластичность – это энтропия, ставшая осязаемой.

⁸⁸ Смысл существования (франц.).

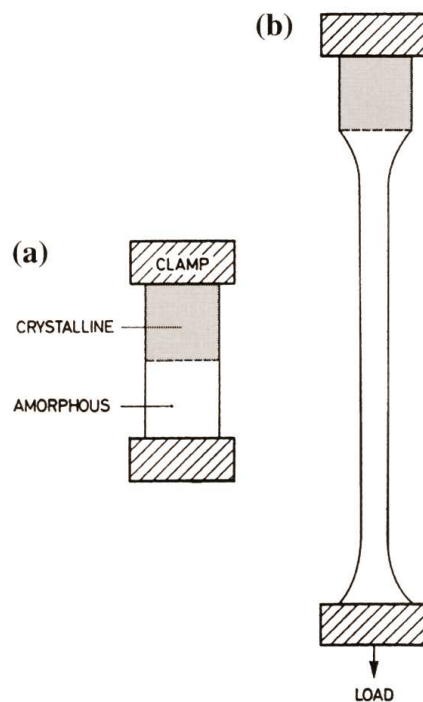
Для того чтобы поведение отдельной цепи определяло поведение их совокупности, соседние цепи должны соединяться, что достигается частичной вулканизацией каучука. Стало очевидно, что по мере растяжения каучук постепенно кристаллизуется, сначала обратимо. Каучук также может быть кристаллизован с помощью охлаждения до нужной температуры, вследствие чего цепи утрачивают предпочтительную ориентацию. Если каучук охлажден до температуры ниже его перехода в стеклообразное состояние, цепь перестает быть гибкой и высокоэластические свойства каучука исчезают.

Современная теория каучука изложена в третьей главе небольшой книги Трилора [Treloar, 1958]. На одном из рисунков Трилора (рис. 8.10), взятом из его более поздней книги [Treloar, 1970], изображен образец каучука, который был полностью кристаллизован, а затем частично возвращен в аморфную форму с помощью нагрева. Если образец затем выдержать при соответствующей температуре, структура обеих его частей сохранится метастабильной, но при растяжении будет вытягиваться только аморфная часть.

О сложности современной статистической теории высокоэластичности можно судить, ознакомившись с седьмой главой недавно изданной книги Стробла «Физика полимеров» [Strobl, 1996].

8.5.2. Диффузия и рептация в полимерах

В параграфе 4.2.2 была подчеркнута центральная роль диффузии атомов во многих областях материаловедения. Это равным образом справедливо и для полимеров, но природа диффузии в этих материалах особая, поскольку цепи полимеров спутываются друг с другом и не могут друг друга пересекать. Важной особенностью упруговязких свойств полимеров является «память»: их можно деформировать на сотни процентов и через короткое время после снятия напряжения они вновь почти полно-



стью приобретают свою первоначальную форму [Ferry, 1980]; это свойство лежит в основе действия липкой ленты (скотча). С другой стороны, если поддерживать приложенное напряжение в течение длительного времени, из-за диффузии память о первоначальной форме постепенно исчезает.

Основной способ, с помощью которого молекула полимера может диффундировать сквозь совокупность цепей, – это *рептация*, которую можно описать как броуновское движение цепи полимеров среди неподвижных препятствий. Идея рептации и ее развитие принадлежат де Жену [De Gennes, 1971] и Эдвардсу [Edwards, 1976]. Процесс рептации схематически показан на рис. 8.11. Мы видим, что, хотя цепь стеснена соседями, изображенными в виде точек (пересечения цепей), и изогнутая молекула вынуждена оставаться внутри «виртуальной трубки», внутри этой трубки

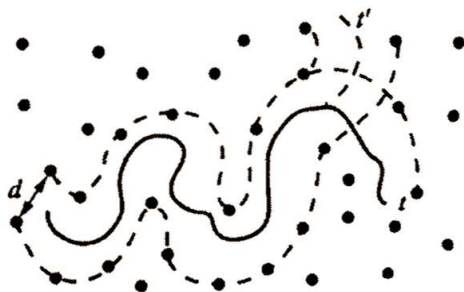


Рис. 8.11. Рептация цепи полимера. Цепь змееобразно движется по условной трубке

она может двигаться подобно змее. Конечно, ее подвижность уменьшается по мере увеличения длины цепи. Кинетика этого процесса и его отношение к традиционной диффузии кратко изложены в статье [Léger and Viovy, 1994].

8.5.3. Смеси полимеров

«Сплавы» полимеров исследователи обычно именуют *полимерными смесями*. Недавно был сделан их обзор [Robeson, 1994], и его автор отметил, что «первопричина волны академического и промышленного интереса к полимерным смесям непосредственно связана с возможностями их практического применения». Он отметил, что свойства полимеров, особенно механические свойства, оказываются лучше, если их цепи совместимы. Первый коммерческий смешанный синтетический полимер появился в начале 1940-х годов, когда для повышения устойчивости каучука к окислению и ультрафиолету поливинил хлорид был смешан с сополимером бутадиен-акрилонитрилом (форма каучука). Робесон упоминает сделанный в 1968 году обзор смесей полимеров, в котором было описано всего

двенадцать материалов, и из них лишь несколько являлись сополимерами на самом деле.

Блок-сополимер не следует рассматривать как пример смеси полимеров, поскольку в нем существует только одна совокупность цепей, хотя и неоднородных по составу. Примерами блок-сополимеров являются различные формы ударновязкого каучукового полистирола. Сам по себе полистирол дешевый и прочный полимер, но очень хрупкий. В 1930-х годах обнаружилось, что его хрупкость можно устранить посредством его сополимеризации синтетическим эластомером (каучуком), таким как полибутадиен. Основным продуктом этого процесса стал акрилонитрил-бутадиен-стирен. После проведения более 10 000 лабораторных экспериментов, направленных на понимание его химии, этот сополимер был окончательно коммерциализирован в 1953 году [Pavelich, 1986]. Интересная особенность таких сополимеров заключается в том, что каучуковые блоки, прикрепленные к разным цепям, располагаются в них вплотную друг к другу, так что фрагменты (часто микросферы) каучука распределяются по матрице полистирола упорядоченно. Поэтому каучукомодифицированный полистирол можно растянуть на 50%, хотя чистый полистирол уже при очень небольшом растяжении разрушается с образованием сетки волосных трещин (см. параграф 8.3). Аргон и Коэн [Argon and Kohen, 1989] определили, что эта способность обусловлена тем, что в каучукомодифицированном полистироле на границах фаз между «стеклянной» матрицей и более податливыми включениями зарождается огромное количество мельчайших трещин. Они обеспечивают аккомодацию и «снимают» внутренние напряжения, связанные с неоднородностью пластической деформации. Развитие «неломких» полимеров на каучуковой основе описано в книге Бакнелла [Bucknell, 1977].

Разделение блоков полибутадиена и полистирола на отдельные «фазы» ставит интересный теоретический вопрос. А допустимо ли рассматривать их как отдельные фазы, если блоки соединены ковалентными связями в одних и тех же цепях полимеров? Это явление ставит под сомнение некоторые уже принятые идеи, например фазовое правило Финдли (Findlay), которое определяет форму фазовых диаграмм. Я не знаю ответа. В обзоре методов обработки и свойств блок-сополимеров с «межфазными» границами раздела Иное и Марешалем [Inoue and Maréchal, 1997] проведено сравнение структур, полученных из ранее существовавших цепей сополимеров, и структур, полученных с помощью распада гомополимеров, и их дальнейшей сополимеризации на месте в твердом состоянии. Это еще раз говорит о том, что наука о полимерах изучает такие процессы и затрагивает такие вопросы, которые не имеют аналогов в остальных отраслях материаловедения.

Микроструктуры сополимеров имеют несколько особенностей. Так, было обнаружено [Hanna et al., 1993], что *статистический* сополимер двух ароматических мономеров образует цепи, в которых статистические, но сходные последовательности двух мономеров, принадлежащие различным цепям, «находят» друг друга и «упорядочиваются и составляют многослойную структуру, обладающую кристаллической периодичностью в направлении, перпендикулярном цепям, но лишенную периодичности в направлении, им параллельном». Таков пример «самоорганизации» при регулировании формы цепей полимеров. Сейчас эта проблема является значимой в химии материалов. Недавно вышла статья под названием «Регулирование формы полимеров посредством самоорганизации дендритных ветвей» [Percec et al., 1998].

8.5.4. Фазовые переходы в полимерах

В предыдущем параграфе я спрашивал, каким образом следует применить правило фаз к структуре блок-сополимеров, и признал, что не знаю, как это сделать. Фазовые переходы в полимерах оказались сложнее, нежели в металлах и керамиках, и для их описания был выработан ряд новых принципов. Одно ясно: в литературе, посвященной полимерам, фазовые диаграммы (диаграммы равновесия) встречаются очень редко, и я не знаю ни одного собрания фазовых диаграмм полимеров (для сравнения отмечу, что собрания фазовых диаграмм металлов и керамик насчитывают многие тысячи единиц).

Одним из немногих исследователей, вплотную занимающихся фазовыми переходами в полимерах, особенно в двухкомпонентных системах, и время от времени составляющих фазовые диаграммы, является Хьюго Бергманс (Berghmans) из Бельгии. В написанной им в соавторстве статье [Aerts et al., 1993] представлена система полиэтилен – дифенил эфир, описана связь между свойствами и морфологией фаз и приведена фазовая диаграмма. Он особо отмечает, что к таким системам классическое правило фаз неприменимо: согласно правилу фаз состояние с двумя жидкими фазами и одной кристаллической не должно зависеть от температуры, но в полимерах это не так (утверждение автора) из-за «полидисперсности» полимеров, то есть из-за того, что в полимерах наблюдается широкий разброс молекул по размерам и массам. Это, очевидно, не имеет аналогов среди металлических сплавов и керамик.

Фазовые переходы в полимерах, и в частности их метастабильность, лучше всего рассмотрены Келлером и его коллегами. Когда Келлер [Keller, 1995] впервые обратился к этой теме, он отметил, что в полимерах едва ли может быть достигнуто состояние полного равновесия и метастабильность является правилом. Он даже заявил о том, что при изменении величины

кристаллитов происходит обращение стабильности. Его идеи были представлены в двух работах, написанных им незадолго до смерти [Cheng and Keller, 1998; Keller and Cheng, 1998]. Согласно его наблюдениям, в кристалле полимера могут быть участки различной толщины, вследствие этого обладающие различной степенью метастабильности и различной температурой плавления. В другой работе толщина кристалла была представлена им «способной к квантованию» в зависимости от изменения температуры кристаллизации. Я не могу здесь углубляться в дальнейшие подробности, но очевидно, что изучение термодинамических, кинетических и морфологических сторон фазовых переходов в полимерах очень перспективно.

8.6. Промежуточная обработка полимеров

Нет никакой другой отрасли материаловедения, где обработка в такой степени определяла бы свойства продукта, как в науке о полимерах. Все ее методы, такие как инъекционная плавка, экструзия, вытяжка для повышения свойств, литье под давлением, литье тонких пленок, могут обеспечить желаемую морфологию и вытекающие из нее свойства только при условии осуществления тонкой регулировки. Проблема тем сложнее, что упруговязкие свойства расплавов полимеров зависят не только от химической природы полимера, но также от его среднего молекулярного веса и его распределения. Большинство процессов обработки (но ни в коем случае не все) начинается с расплава, но вытягивание ультрапрочных волокон происходит в твердом состоянии. Литье, в значении, знакомом по металлам, не распространено, в отличие от спекания порошка. В совершенствовании технологии обработки особенно важную роль играет компьютерное моделирование; этот вопрос кратко изложен в главе 12.

Одним словом, свойства конечного полимерного продукта во многом зависят от особенностей его обработки. Это подчеркивает и заголовок главы, открывающей посвященную обработке полимеров книгу – «Выбор обработки и свойства» [Meijer, 1997]. Свойства полимеров зависят не только от выбранного вида обработки, но и от их химической структуры. Эта связь подчеркнута в знаменитом справочнике по полимерам – «Свойства полимеров» [van Krevelen, 1990], который посвящен «зависимости свойств полимеров от их химической структуры и влияния аддитивных групп».

Здесь невозможно углубляться в какие-либо подробности истории методов обработки; я лишь отмечу, что она восходит к викторианским истокам технологии полимеров. Так, согласно [Mossman and Morris, 1994],

в 1865 году в производство паркесина⁸⁹ была введена камфора, и его листы стали получаться более однородными. Совершенствование обработки всегда было неотъемлемой частью развития полимеров.

Другой важной частью науки о полимерах, изложить которую в надлежащих подробностях нет возможности, является теория течения упруго-вязких полимерных расплавов. Эта тема тесно связана и с диффузией, и с обработкой. Природа текучих сред входит в область изучения *реологии*, название которой происходит от древнегреческого выражения «панта реи» – все течет, приписываемого древнегреческому философу Гераклиту. Термин «реология» появился в 1929 году, и тогда же в США было основано первое научное национальное общество реологов. С этого времени акцент в реологии делался на изучении жидких полимеров и их особого поведения под напряжением (см., в частности, [Ferry, 1980]). Недавно Теннер и Уолтерс опубликовали выдающуюся работу по истории реологии, объединившую сведения об отцах-основателях, школах и диспутах между ними [Tanner and Walters, 1998]. Упомянутые работы составили отличную компанию книге о механических свойствах твердых полимеров [Ward, 1971a].

⁸⁹ Британский химик Александр Паркер из Бирмингема изобрел ксилонит в 1855 г. Добавляя различные масла в нитроцеллюлозу, он получил пасту, которая после высушивания выглядела как слоновая кость или рог. Изобретатель назвал это вещество «паркесином» и изготовил из него несколько изделий, которые экспонировались на Всемирной выставке 1862 г. в Лондоне, где Паркер был удостоен почетной награды за отличное качество продукции. – *Прим. перев.*

8.7. Определение молекулярного веса

В конце 1930-х годов единственным методом определения среднего молекулярного веса полимеров был метод химического анализа концентрации конечных групп цепочек; он не являлся очень точным и мог быть применен не ко всем полимерам. В своих воспоминаниях о становлении науки о полимерах Штокмайер и Цимм [Stockmayer and Zimm, 1984] описали сложности применения в этой сфере физико-химических методов, хорошо отработанных для других случаев. Для определения молекулярного веса растворенного вещества в слабом растворе использовался закон Рауля (согласно которому величина идеального «терма» уменьшается обратно пропорционально его молекулярному весу), но для выделения неидеальных «термов», которые характерны для полимеров и не зависят от молекулярного веса, исследователь был вынужден обращаться к еще более низким концентрациям и в конце концов «истощал свой запас точности измерений». Методы, предложенные в 1940-х и 1950-х годах, проанализированы в одиннадцатой главе книги Мораветца.

В 1930-х годах шведский химик Т. Сведберг (Svedberg) предложил новый метод. Сведберг изобрел ультрацентрифугу – инструмент, в котором раствор (коллоидных частиц, белков или синтетических полимеров) подвергается действию сил, во много раз превосходящих силу тяжести. Путем измерения поглощения света как функции положения на длине колбы во время вращения центрифуги оценивается равновесное распределение концентрации (для достижения которого могут потребоваться недели). Стоимость ультрацентрифуги была высокой, и поэтому данный подход стал далеко не сразу широко применяться для изучения полимеров; компания «Дюпон» приобрела первый прибор такой конструкции в 1937 году. Но в конце концов этот метод стал основным, и Сведберг (который работал преимущественно с белками) получил Нобелевскую премию. Градиенты равновесной концентрации с молекулярным весом связала та самая теория, которую Эйнштейн выдвинул в своей работе 1905 года, посвященной броуновскому движению и способствовавшей утверждению атомной гипотезы (параграф 3.1.1).

Два классических подхода к определению молекулярного веса полимеров, осмометрия и вискозиметрия, восходят к началу XX века. Возникновение осмометрии было вызвано техническими трудностями с мембранами. Вискозиметрия появилась вследствие долгих споров о теории. Штаудингер разработал свою собственную теорию связи между внутренним трением и молекулярным весом, основанную на допущении жесткости цепей. Моравец утверждает, что, «хотя позже оказалось, что «правило» Штаудингера не действует, вряд ли можно усомниться в том, что его при-

нятие в свое время способствовало прогрессу науки о полимерах». Это напоминает о том, как ошибочные представления Розенхайна об «аморфном слое» на границах зерен в металлах тем не менее стимулировали исследования зеренных границ. Особенно энергичны были те исследователи, которые хотели доказать, что Розенхайн ошибается. Мотивация научных исследований не всегда безупречна. Вискозиметрия имеет существенные недостатки связанные, в частности, с тем, что внутреннее трение зависит от формы цепи, от ее разветвленности и других факторов.

Во время Второй мировой войны возник еще один метод, опирающийся на идеи Эйнштейна, на этот раз на статью 1910 года, в которой тот исчислил рассеяние света, исходя из плотности и флуктуаций состава вещества, – метод, основанный на явлении рассеяния света растворами полимеров. Вначале он применялся для определения величины частиц в коллоидных растворах, особенно Раманом в Индии (например, [Raman, 1927]). Потом знаменитый голландский физический химик Петер Дебай (1884–1966), который в 1940-х годах эмигрировал в США, использовал его для решения более сложных проблем науки о полимерах. Штокмайер и Цимм подробно описали, как благодаря теории Дебая [Debye, 1944] постепенно стало возможным определение молекулярного веса с помощью рассеяния света.

Попытки решить проблему определения молекулярного веса увенчало изобретение гелевой проникающей хроматографии. Работа в этом направлении стала приносить плоды уже в 1952 году, но окончательно этот метод был доведен до совершенства Муром [Moore, 1964]. Он заключается в следующем. Вертикальная трубочка наполняется кусочками «макропористой» смолы, цепи которой объединены поперечными связями, и по ней пропускается раствор полимера (гель). Раствор полимера проходит сквозь трубочку медленнее, когда его молекулы малы, и через какое-то время оказывается, что распространение молекул зависит не только от среднего молекулярного веса, но также, особенно на первых стадиях, от такого важного параметра, как его распределение.

Этот краткий обзор затрагивает лишь один аспект характеристики структуры полимеров, но с остальными дело обстоит аналогичным образом. Как и в остальных разделах материаловедения, в науке о полимерах методы и теории характеристики очень важны.

8.8. Поверхность полимеров и адгезия

Большинство адгезивов либо полностью полимерно, либо содержит крупные полимерные составляющие, поэтому изучение поверхностей является важной отраслью науки о полимерах, и существенным аспектом

здесь является рептация. Для изучения структуры поверхностей и приповерхностных областей в полимерах было разработано большое количество методов характеристики. Об активности исследований в этой области можно судить по тому, что 98-й том «Фарадеевских дискуссий», изданный в 1995 году, был целиком посвящен «Поверхностям и межфазным границам полимеров». От природы поверхностей полимеров зависит не только адгезия. Как написано в параграфе 7.6, жидкокристаллический дисплей представляет собой стеклянную пластину, покрытую полиимидом в сочетании с жидкокристаллическим слоем. Полиимид необходим для того, чтобы осуществить упорядочение поведения молекул жидкого кристалла. Недавно было доказано, что «причесывание» полиимидного покрытия светом производит существенное упорядочение цепей. Экспериментальным путем ученые выяснили, что такое «причесывание» необходимо для подготовки стеклянных пластин к использованию.

Как правило, адгезия наблюдается, когда полимер (полимеры) доведен до температуры, превышающей температуру его стеклования, что делает возможной диффузию в полимере (рептацию). Полимеры могут диффундировать не только в другие полимеры, но также, например, в достаточно проницаемые металлические поверхности. В деталях этот процесс изучал Браун [Brown, 1991, 1995]. Один из возможных методов исследования диффузии заключается в использовании двухблочного сополимера и дейтерировании одного из блоков – так, чтобы после взаимной диффузии можно было определить расположение остаточного дейтерия (тяжелого водорода). Оказывается, что в зависимости от длины цепей слой адгезива разрушается или отрывом или «разрезанием» на стыке между блоками. Другой аспект рассмотрения свойств слоя адгезива связан с энергией, необходимой для развития и распространения волосных трещин на межфазных границах, которые были подробно изучены Крамером. Когда адгезив обладает «правильными» высокоэластичными свойствами, можно простым нажатием пальца создать очень слабые связи, обратимые без ущерба для поверхности; по этому принципу действуют хорошо известные Post-itTM метки («стикеры»).

Более подробно об адгезии написано в книге Кинлока [Kinloch, 1987].

8.9. Электрические свойства полимеров

Вплоть до 80-х годов XX века понятие «электрические свойства» полимеров (или любых других органических химических веществ) было эквивалентно понятию «диэлектрические свойства»; органические проводники и полупроводники еще не были известны. Полимеры использовались

(и по-прежнему используются) в качестве диэлектриков в конденсаторах и для изоляции кабелей, особенно в радарных системах, а позже (в форме полиимидов) для создания диэлектрических слоев в интегральных схемах. Диэлектрическая проницаемость и фактор потерь (аналогичные магнитной проницаемости и гистерезису в ферромагнетиках) связаны со структурной релаксацией в отдельных молекулах полимеров и вследствие этого также с механическим гистерезисом, когда полимер находится под действием переменных механических напряжений. Параметры затухания можно измерять при частотах в диапазоне от 50 с^{-1} до 10^{11} с^{-1} ; необходимые для этого методы были разработаны Артуром фон Гиппелем из Америки и Уиллисом Джексоном из Британии. Их работы вошли в знаменитую монографию фон Гиппеля [von Hippel, 1954]. В другой книге, также получившей статус классической [McCrum et al., 1967], были рассмотрены диэлектрическая и механическая релаксация и гистерезис в полимерах. В ней механизмы релаксации различного типа описаны в понятиях процессов движения молекул. Современное состояние этого вопроса представлено Вильямсом [Williams, 1993].

В 1972 году был создан первый устойчивый органический проводник, одна из форм TCNQ – тетрацианоквинодиметан. Его проводимость при комнатной температуре оказалась близка к проводимости металлов типа свинца и алюминия. Это свойство связано с длинной формой молекул вещества. Изучение органических (не полимерных) проводников (комбинированных «синтетических металлов») быстро расширялось, и вскоре по этой теме стал выходить журнал. Лавина исследований органических полупроводников (с очень низкими критическими температурами) обрушилась даже раньше, и в 1969 году по этим материалам была проведена первая (и последняя) международная конференция. История органических (неполимерных) проводников и сверхпроводников была изложена Жеромом [Jérome, 1986], а чуть позже Кемпбелл Скотт дал краткую характеристику этой сферы исследований, отметив ее успехи и провалы [Campbell Scott, 1997]. По его словам, примерно в 1980 году «устойчивый на воздухе полимер с проводимостью меди стал святым Граалем. Говоря о прошлом, трудно поверить, что всерьез рассматривалось использование пластиков вместо проволоки, контактов, обмоток, соленоидов и т.д.». Так что можно сказать, что «синтетические металлы» пришли и ушли.

В следующий обзор «электрических свойств полимеров» [Blythe, 1979] кроме подробного рассмотрения диэлектрических свойств вошла глава по проводимости – как ионной, так и электронной. Что касается ионной проводимости, история ионообменных мембранных фильтров как средства разделения электролитов восходит к середине XX века: впервые полупроницаемая по отношению к ионам полимерная мембрана была использована

в 1950 году для опреснения воды [Jusa and McRae, 1950], подробно такие мембраны описаны Стратманом [Strathmann, 1994]. Гораздо позже стали использовать сложные полимерные мембраны в качестве электролитов для экспериментальных перезарядных батарей и особенно успешно для топливных элементов. Обсуждение этого вопроса будет продолжено в 11 главе.

Двадцать лет назад, примерно в то время, когда интерес к «синтетическим металлам» достиг своего апогея, началось исследование полимерных полупроводников. Сейчас такие полимеры активно изучаются и дают большие надежды.

Особую группу составляют полимеры, обладающие ионной проводимостью; их используют для изготовления мембран из твердых электролитов для современных батарей и некоторых видов топливных элементов (параграф 11.3.1.2).

8.9.1. Полупроводниковые полимеры и устройства

Ключевым понятием в области исследования полупроводниковых полимеров является понятие «*сопряженная цепь*». Упрощенная диаграмма структуры полиацетилена C_nH_n (рис. 8.12), в которой опущены атомы водорода, позволяет видеть в ней чередование одинарных и двойных связей. Существует несколько аспектов изучения сопряженных связей. Например, можно изучать распределение электронного заряда на связывающих орбиталях [Friend et al., 1999]. А можно визуализировать движение заряда по цепи посредством пошагового перемещения двойных связей; скажем, справа налево (двигаясь от (а) к (б) в фигуре) [Windle, 1996]. В этом случае важно знать, что в состоянии равновесия двойные связи короче одинарных примерно на 0,003–0,004 нм (около 1–2%), что имеет большое значение. Длина связи не может «догнать» движение электронов, поскольку последние двигаются гораздо быстрее, чем происходит опосредованный фононами процесс, благодаря которому она меняется. Расхождение между действительной длиной и равновесной длиной связей создает напряжение, и вследствие этого возникает запрещенная энергетическая зона, отвечающая за полупроводниковые свойства материала. Ширина запрещенной зоны изменяется, если присутствуют «ошибки» в цепи, существующие в форме солитонов (рис. 8.11 (с) и (д)); такие дефекты связаны с примесями, которые в полимерах должны составлять сотые доли процента, а не миллионные, как в неорганических полупроводниках. Электрон или дырка прикрепляется к солитону, и таким образом создается заряженный дефект, именуемый поляроном. Если полимер пространственно строго упорядочен, такие сопряженные цепи имеют хорошие полупроводниковые свойства.

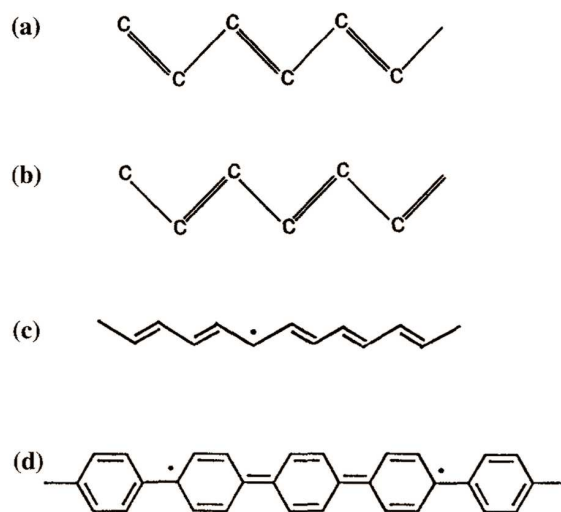


Рис. 8.12. Сопряженная цепь поли(ацетилена). (а) переходит в (b) при движении заряда вдоль молекулы. (с) и (d) изображают цепи соответственно поли(ацетилена) и поли(пара фенилена), каждая из которых содержит солитоны (по Windle 1996)

Один из первых случаев наблюдения в полупроводниковом полимере высокой проводимости имел место при исследовании полиацетилена японской группой ученых [Shirakawa and Ikeda, 1971], и именно от этого эксперимента следует вести историю попыток создания полупроводниковых полимерных устройств. Вскоре стало понятно, что такие полимеры имеют существенный недостаток: большая их часть исключительно устойчива к действию потенциальных растворителей, вследствие чего они не могут быть превращены в раствор, и, помимо этого, они неплавки (перед плавлением распадаются). Следовательно, стандартные формы обработки полимеров к ним применить нельзя. Один из способов решения этой проблемы – начинать обработку с монокристалла мономера диацетилена и осуществлять его полимеризацию в твердом состоянии. Очень важным фактором успеха полимеров в конкуренции с остальными материалами, которые опередили их на десятилетия, была низкая цена. Поэтому развитие полимеров продолжилось только после изобретения специального ухищрения («Durham route») [Edwards and Feast, 1980], посредством которого исходный полимер, чувствительный к распространенным растворителям, мог быть получен без особых финансовых затрат, а для производства полиацетилена затем подвергался термической обработке. Потом удалось раство-

ритель полифенилин винилин, или ППВ (наиболее полезный полупроводниковый полимер), прикрепив к кольцам фенилина соответствующие боковые цепи. В таком состоянии его можно было подвергнуть процедуре спиннингования (капля раствора падает на быстро вращающуюся подложку), что является самым дешевым способом изготовления тонкой однородной пленки. Эти нюансы обработки были рассмотрены в статье Френда [Friend, 1994], который основал две исследовательские группы в Кембридже (одну академическую и одну промышленную); а также в химическом обзоре Вильсона [Wilson, 1998], в то время бывшего его коллегой.

К 1988 году на основе полиацетилена был разработан ряд устройств, таких как транзистор МОСФЕТ (MOSFET) [Burroughes et al., 1988], а в следующем десятилетии появился полевой транзистор и, что особенно примечательно, в полимерных устройствах стала применяться электролюминесценция. Френд [Friend, 1994] сначала упоминает об этом, а позже, в другой своей статье, представляет этот вопрос гораздо более подробно [Friend et al., 1999]. В ней описаны полимерные излучающие светодиоды, которые состоят из полимерной пленки, расположенной между двумя электродами, один из которых прозрачный, и тщательно контролируемых межфазных границ между полимером и электродами (покрытыми соответствующими пленками). Для этой цели был избран ППВ.

Согласно Френду [Friend et al., 1999], полимерные светоизлучающие диоды развивались настолько быстро, что сейчас они равны по эффективности лампам накаливания, а также полупроводниковым InGaN-лазерам с зеленым светом, появившимся примерно в то же время (параграф 7.2.1.4). Кроме того, если бы был найден способ поместить полимерные излучающие светодиоды на полимерную подложку без использования стекла, они стали бы настолько дешевы (особенно если для этого были бы использованы методы печати), что ими можно было бы укомплектовывать такие устройства, как мобильные телефоны. А если доработать их, чтобы они излучали свет определенных цветов (в настоящее время они излучают в широком диапазоне длин волн), то они станут кандидатами для использования в полноцветных плоскоэкранных дисплеях, представляющих рынок с объемом в десятки миллиардов долларов в год.

Последний обзор состояния и перспектив «полимерной электроники» [Samuel, 2000], выполненный молодым физиком, работающим в университете Дурхэма (Англия), оценивает отдаленные возможности этого направления, включая использование цепей сополимеров, блоки которых могли бы отвечать за отдельные функции, и дендримерных молекул. Эти молекулы должны быть разработаны таким образом, чтобы «внутренние области обладали запланированными электронными свойствами и были бы связаны производными связями с группами на поверхности, выбранными для

контроля параметров обработки». В специальном отступлении Самуэль подчеркивает достоинства «гибкой электроники» на гибких подложках, которые не ломаются.

Полимеры прошли долгий путь от паркетина, целлулоида и бакелита; они стали как функциональными, так и конструкционными материалами. Один из новых способов использования полимеров основан на их точной микрочеканке, с точным контролем давления и температуры. С его помощью изготавливают электронные чипы, содержащие микроканалы для капиллярного электрофореза, приспособления микроструйной техники и микрооптические компоненты.

Глава 9 РЕМЕСЛО, СТАВШЕЕ НАУКОЙ

9.1. Технические металлы и сплавы, старые и новые

В параграфе 3.2.1 я рассказал о рождении в начале XX века новой металлургии и о яростном сопротивлении металлургов-«практиков» «металлографии». В этой главе я приведу несколько примеров перехода от старой металлургии к новой и затем скажу несколько слов о превращении старой науки о керамике в новую. В последнем издании моей книги по металловедению [Cahn and Haasen, 1996] около трех тысяч страниц, но даже в ней некоторые парепистемы я мог изложить только поверхностно. Очевидно, что и в этой главе мне придется быть кратким, в противном случае будут нарушены пропорции всей книги.

9.1.1. Затвердевание и литье

Металлическим предметам можно придать форму тремя распространенными путями: литьем, пластической деформацией и спеканием порошка. В течение многих веков, с самых первобытных времен, литье было ремеслом, окутанным суеверием даже более, чем должно. Для увеличения прочности литых предметов мастера сопровождали плавление металла и литье его в форму различными магическими ритуалами. Например, в мемуарах великого скульптора эпохи Возрождения Бенвенуто Челлини есть множество весьма ярких описаний проблем, с которыми он сталкивался при литье своих статуй, и магических ухищрений, к которым он прибегал для их решения. Дефекты отливки оставались серьезной проблемой вплоть до двадцатого столетия. Согласно статье Маллинза, даже в 1930 году огромные литые якоря тяжелых крейсеров Флота США могли содержать множество дефектов и быть вследствие этого некачественными. Роберт Мейль (см. параграф 3.2.1) предложил метод гамма-лучевой радиографии для определения дефектов в больших литых телах и, по словам Маллинза, «произвел большую сенсацию в инженерии и практике металлургии» [Mullins, 2000]. Это произошло до появления искусственных радиоизотопов.

Все достижения в области литья можно отнести к одной из двух категорий: к инновациям в технической области или к успехам научного объяснения процесса затвердевания сплавов. Для читателей этой книги не будет сюрпризом, что эти две ветви впоследствии тесно переплелись. Среди инноваций в технической области следует отметить совершенствование

литья в форму – высокоскоростное литье тугоплавких сплавов в металлическую форму, литье в керамическую форму, затем непрерывную разливку металлических профилей и «тиксолитье» (использование продолженной полутвердой стадии для устранения дефектов отливки). Все они описаны в классической работе Флемингса [Flemings, 1974].

Заслуга понимания основ процесса затвердевания принадлежит прежде всего Брюсу Чалмерсу (Chalmers) и его исследовательской школе, которая базировалась сначала в Университете Торонто, а с 1953 года в Гарварде. Так случилось, что эти исследования происходили на моих глазах. В 1947–1948 годах Чалмерс (1907–1990; английский физик, ставший металлургом, окончивший докторантуру в Лондоне у знаменитого специалиста по выращиванию и использованию металлических кристаллов Невилля Андраде) заведовал отделом металлургии в недавно основанном атомном центре в Харвелле (Англия), где я был «новичком». В своем маленьком кабинете он построил простое приспособление, при помощи которого изучал, когда бывал свободен от своих административных обязанностей, затвердевание кристаллов олова, металла с удобной низкой температурой плавления (Я вспоминаю, как использовал эту его манию, давая ему на подпись приказы о покупке необходимых мне железок, которые он подписывал не глядя). Однажды он слил расплав из частично затвердевшего кристалла – и изучил межфазную границу жидкость – твердое тело. Она выглядела как структура, показанная на рис. 9.1 – «сотообразный» узор; и когда по его просьбе я подготовил протравленное сечение слитка вблизи межфазной

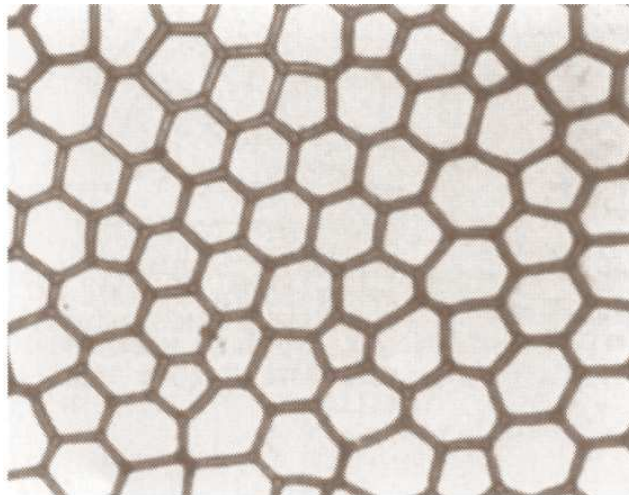


Рис. 9.1. Поверхность сотообразно затвердевшего сплава Pb-Sn. Увеличено в 150 раз (по Chadwick 1967)

границы, оно выглядело сходным образом. Это наводило на мысль, что примеси сосредоточены на границах ячеек. Чалмерс твердо решил разобраться в этом вопросе, ему требовалась поддержка, и в 1948 году он принял приглашение переехать в Университет Торонто в Канаде. В 1953 году вышли две знаменитые статьи [Rutter and Chalmers, 1953; Tiller et al., 1953], вторая из которых была опубликована в первом томе «Acta Metallurgica» – нового журнала по фундаментальной металлургии. Чалмерс принимал участие в создании этого журнала и был в течение многих лет его редактором (см. главу 14.3.2).

На рис. 9.2 изображена схема процесса затвердевания. Предполагается, что в затвердевающем металле содержится небольшое количество растворенной примеси. На рисунке (а) изображена типичная часть фазовой диаграммы; на рисунке (б) показано установившееся (но неравновесное) повышенное распределение соответствующего растворенного вещества, обусловленное ограниченной скоростью его диффузии во время непрерывного затвердевания; рисунки (с) и (д) показывают соответствующее распределение температуры *равновесной* жидкости над границей твердое тело

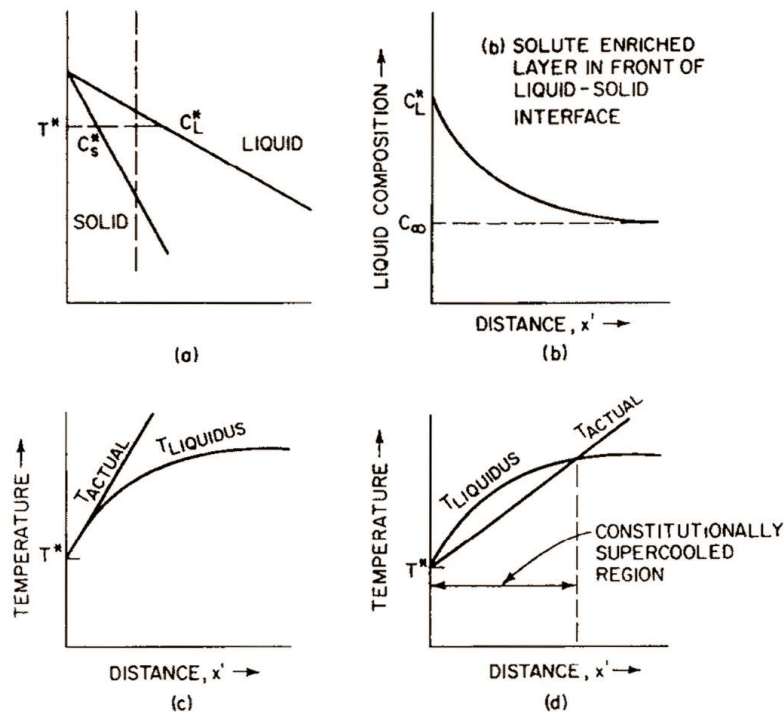


Рис. 9.2. Переохлаждение в ходе затвердевания сплава: (а) фазовая диаграмма;

(b) слой с повышенным содержанием растворенного вещества на границе твердое тело – жидкость; (c) условия, при которых граница устойчива; (d) условия,

при которых граница неустойчива

жидкость, зависящее от локального содержания растворенного вещества. Дальнейшее течение процесса зависит от температуры: когда она высока (c), затвердевание происходит путем устойчивого движения плоского фронта; если случайно на межфазной границе сформируется выступ, он быстро продвинется в сверхнагретое окружение и мгновенно растает. Если температура ниже (d), ситуация представляет собой то, что Чалмерс назвал *переохлаждением химического состава*. В этом случае на границе жидкость – кристалл развиваются неустойчивости в форме выступов из-за того, что температура «нечистого» металла в этих местах ниже его равновесной температуры затвердевания; каждый выступ ограничивает часть растворенного вещества от окружения, приводя к такому расположению, как на рис. 9.1. Можно сформулировать и теоретический критерий переохлаждения химического состава: отношение температурного градиента в металле к скорости роста кристалла должно превышать критическую величину. Впоследствии бесчисленные работы подтвердили правильность этого анализа, который представляет собой одно из наиболее примечательных послевоенных достижений в области металловедения. Чалмерс опубликовал материалы об этом исследовании [Chalmers, 1974].

Спустя несколько лет был предпринят анализ стабильности зарождающихся выступов на более сложном уровне [Mullins and Sekerka, 1963, 1964; Sekerka, 1965], что привело к добавлению в описание этого процесса новых переменных, таких как теплопроводность. Следующей стадией было подробное теоретическое и экспериментальное изучение в 1970-х годах образования дендритов – иглообразных кристаллов, растущих по основным кристаллографическим направлениям и разветвляющихся (подобно деревьям) на вторичные, а иногда третичные отростки. Их зарождение, по всей видимости, связано с межфазной неустойчивостью обсуждаемого здесь типа. На рис. 9.3 изображена компьютерная численная модель ряда дендритов, растущего из единого зародыша в переохлажденной жидкости. Образование дендритов в терминах геометрии округления кончиков и пересыщения изучалось на протяжении двух десятилетий. За это время для проверки ряда тщательно разработанных теорий было проведено много экспериментов с прозрачными органическими химическими веществами [Biloni and Boettinger, 1996]. Еще раньше был издан специальный выпуск журнала «Materials Science and Engineering» [Jones and Kurz, 1984], который ознаменовал тридцатилетие модели переохлаждения химического состава. В него вошла двадцать одна краткая обзорная статья, что сделало

его отличным источником для оценки современного ему состояния знаний о процессе затвердевания. Другим источником стала книга Курца и Фишера [Kurz and Fisher, 1984], опубликованная в том же году.

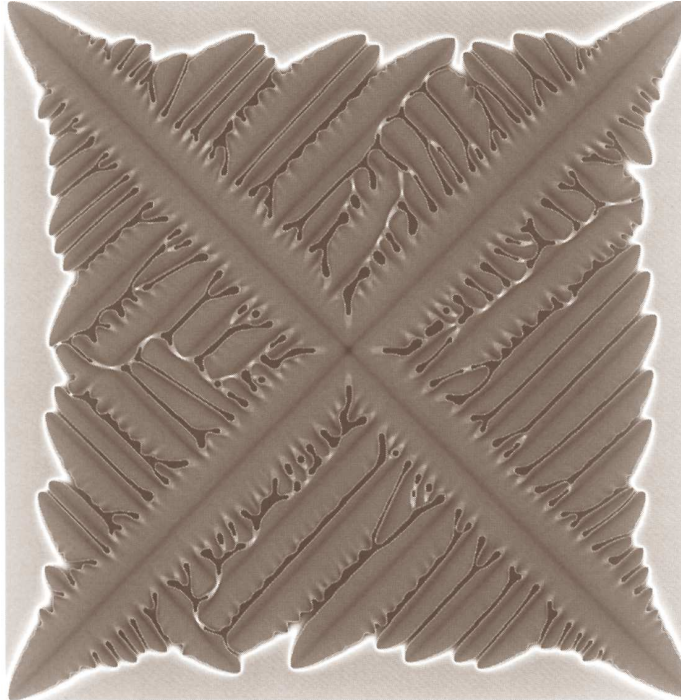


Рис. 9.3. Компьютерная численная модель дендритов, возникающих в сплаве

Ni-Cu с содержанием 41 at.% Cu. Локальный состав дендрита можно определить по оттенкам цвета изображения (рис. предоставлен В.Дж. Боттингером и Дж.А. Уорреном)

Ранее упоминавшееся тиксолитье также основано на дендритном затвердевании сплавов: полузатвердевший сплав штампуются под давлением в матрицу, дендриты распадаются на небольшие фрагменты, и при относительно низкой температуре формируется плотный (лишенный пустот) продукт. Флеминг и Мерабиан представили его, а также еще несколько связанных с ним методов в 1971 году, а недавно Флеминг вновь описал их в своей статье [Flemings, 1991].

Еще одним крупным техническим нововведением в области литья является увеличение пластичности чугуна посредством добавления магния,

заставляющего графит, который обязательно присутствует в чугунах, превратиться из повышенной хрупкой чешуйчатой формы в устойчивые к внешним воздействиям сферолиты (это очень похоже на описанный в главе 8 эффект, относящийся к полимерам). Этот метод, доведенный до совершенства в 1970-х годах [Mogrogh, 1986], был примером регулирования зародышеобразования, которое очень важно для литья. Следующим примером стала «модификация» литых сплавов Al-Si путем добавления следов металла Na; для объяснения этого эмпирического метода понадобились десятилетние фундаментальные исследования. Это пример весьма распространенного объяснения «постфактум».

Такие случаи эмпирических открытий, только через несколько лет находящих объяснение, были основным доводом «практиков» в споре о полезности «металлографов» (параграф 3.2.1), но на самом деле исследование, предпринятое для объяснения эмпирической находки, часто открывает путь дальнейшим неэмпирическим усовершенствованиям. Хорошим примером этого можно считать исследование путей управления измельчением зерен при литье сплавов алюминия. Мельчайшие частицы интерметаллических соединений TiB_2 и Al_3Ti в течение долгого времени использовались для ускорения зародышеобразования из расплава. Исследования [Schumacher et al., 1998] показали, как можно использовать металлическое стекло на основе алюминия для анализа процесса гетерогенного зародышеобразования: частицы TiB_2 и Al_3Ti добавляются к составу Al-Y-Ni-Co, который охлаждается со скоростью примерно миллион градусов в секунду, благодаря чему образуется металлическое стекло – фактически застывшая жидкость. Это равноценно остановке затвердевания расплава на очень ранней стадии, так что границы между частицами-катализаторами зародышеобразования и сплавом Al и эпитаксиальное согласование между ними могут быть рассмотрены в состоянии покоя посредством электронной микроскопии. Оказалось, что зародышеобразование катализируется на отдельных гранях кристаллита Al_3Ti , который сам прикреплен к частице TiB_2 . Это наблюдение позволило разработать надежные методы улучшения процесса измельчения зерен. Таков впечатляющий пример применения современного металловедения к практической задаче.

9.1.1.1. Сварка плавлением

Одним из наиболее важных процессов в металлургии является сварка плавлением – соединение двух металлических объектов при взаимном контакте посредством расплавления участков поверхности и повторного затвердевания расплавленного металла. Было разработано много различных методов создания зоны расплава, но все они сходны в том, что при такой сварке возникает ряд микроструктурных зон: прежде всего это

собственно зона сварки, а затем зона термического влияния – участок, который сам не расплавился, но подвергся действию тепла, исходящего из зоны сварки. Вдобавок распространение тепла и изменение структуры на участках, которые подверглись плавлению, приводят к внутренним напряжениям. Микроструктура зоны сварки особенно чувствительна к составу; в случае со сталями особое значение имеет содержание углерода.

Краткие и ясные сведения о микроструктуре зон расплава в сталях содержатся в более общих работах [Honeycombe and Bhadeshia, 1981, 1995; Porter and Easterling, 1981], в которых даны ссылки на специальные исследования.

9.1.2. Стали

В течение большей части второго тысячелетия нашей эры аристократом среди сплавов была сталь. Ее использовали для изготовления доспехов и мечей, а также для разных гражданских целей. Европейские, индийские и японские оружейные мастера соперничали друг с другом в изготовлении стали. Первоначально слово «сталь» употреблялось только в единственном числе, поскольку оно обозначало простую углеродистую сталь, правда с различным количеством углерода, оставшимся после очищения сырого чугуна. Этот процесс очищения, т.е. собственно производство стали, совершенствовался медленно, веками, и самые главные открытия пришлось на XIX век. Они связаны с именами замечательных новаторов, таких как Бессемер, Сименс и Томас в Британии, и привели к совершенно новым процессам, получившим развитие в XX веке во многих странах мира (особенно в США, Австрии и Японии). Существует хороший обзор основных технологических достижений в эволюции получения стали, рассмотренных в социально-экономическом контексте [Tenenbaum, 1976]. Краткий обзор основных этапов можно также найти в вышедшей совсем недавно книге Веста и Харриса [West and Harris, 1999], в которой упомянут даже британский премьер-министр Стенли Болдуин, выходец из семьи стальных фабрикантов. К концу XIX века, в связи с появлением изобилия легированных сталей, о «сталях» говорили уже во множественном числе.

Можно извлечь уроки из истории истинного аристократа среди стальных изделий – японского самурайского меча, который достиг вершин своего совершенства в XIII веке. Этот примечательный предмет вооружения состоит из прочного, относительно мягкого лезвия, соединенного диффузионной сваркой с высокоуглеродистым, очень крепкой кромкой, покрытым декоративным узором, похожим на тот, который характерен для поздней дамасской стали. Самурайскому мечу посвящена статья [Martin, 2000], многозначительно озаглавленная «Роль традиции в создании предметов материальной культуры». Ее автор описывает найденные методом

проб и ошибок исключительно сложные (и полностью эмпирические) действия, многочисленные сгибания иковки (которые косвенным образом приводят к постепенному извлечению углерода из горящего древесного угля), за которыми следует регулируемое остужение водой, смягченное обкладыванием глиной постепенно меняющейся толщины. Причем «японцы ничего не знали об углероде. В те времена, когда изготавливались лучшие мечи, о нем не знал никто. Вплоть до конца XVIII века углерод не воспринимался как отдельный материал, как химический элемент. Не знали они и о том, что случайно добавляли этот очень важный элемент в ходе процесса получения железа из его руды, из оксида железа и затем во времяковки». Процесс обкладки глиной должен был протекать строго в соответствии с требованиями: малейшая ошибка или нарушение покрытия могли погубить меч. Так что, согласно Мартину, с тех пор как однажды, наконец, все получилось наилучшим образом, ничто в процессе не должно было измениться. «Найдя глину, которая подходит, вы ее сберегаете. Вы берете ее столько, чтобы хватило на всю жизнь... Вы должны относиться очень внимательно к поверхности стали, к которой вы прикладываете суспензию: не должно быть ни намека на жир, не должно быть слишком гладко, не должно быть ни частички, которая могла бы отделиться... Единственный способ получить хороший результат – повторять каждую стадию настолько точно, насколько это возможно». Таково ремесло на его высшей ступени, но здесь нет науки. Как только ремесленник усовершенствовал процесс, тот должен «застыть». В свою очередь, научный анализ, поскольку он дает понимание того, что происходит на каждой стадии, позволяет постепенно, но, без сомнения, гораздо быстрее улучшать отдельные стороны процесса. Эти изменения и начали происходить в конце XIX века. Однако следует отметить, что японский меч, веками совершенствовавшийся искусными и терпеливыми ремесленниками исключительно эмпирическим путем, остался непревзойденным.

Потом крупнейшей ветвью металлургии стало научное изучение зависимости фазовых превращений в стали, подвергнутой в твердом состоянии термической обработке, от размеров изделия и состава вещества. Об этом свидетельствуют такие классические работы, как работа Давенпорта и Бейна [Davenport and Bain, 1930], изданная в Америке. Эта работа, представляющая собой исследование фазы, возникающей при изотермическом превращении аустенита (гранецентрированного кубического аллотропа железа) и связанного с ней упрочнения стали, была репринтно издана в 1970 году Американским обществом металловедения (American Society of Metals) как часть избранной металлургической классики, в сопровождении комментария, помещающего ее в исторический контекст [Raxton, 1970]. Исследования такого рода, включая изучение «способности к упрочнению»

различных сталей, представлены с точки зрения изучения фазовых превращений в одном из лучших трудов, опубликованных после войны [Porter and Easterling, 1981].

После Второй мировой войны сталепроизводство и металловедение сталей начали развиваться быстрее. По всему миру был основан ряд промышленных исследовательских лабораторий, в их числе можно отметить лабораторию United States Steel Corporation в Пенсильвании, где были выполнены некоторые всемирно известные исследования, как технологические, так и научные. В 1970-х годах промышленная металлургия, особенно в Америке, переживала подъем, и тогда заметно увеличился набор на металлургические отделения и на отделения материаловедения в университетах (рис. 9.4). К 1982 году [Flemings and Cahn, 2000] «газеты, журналы и телеэфир были наполнены историями о величии стальной промышленности, автомобильной промышленности и многих других родственных им отраслей. Затем спрос на инженеров, работающих в этих отраслях, был удовлетворен, и начался долгий период «спада». В глазах студентов кафедры материаловедения оказались связаны с этими непреуспевающими отраслями, и набор внезапно прекратился. До 1984 года уменьшившиеся в числе ранее набранные студенты двигались к выпуску» (см. рис. 9.4). «Затруднения» почувствовали не только университеты: в Америке и в Европе были бесцеремонно закрыты многие промышленные металлургические лаборатории, специализировавшиеся как в черной, так и в цветной металлургии; металлургия стали продолжала быстро развиваться лишь в Японии. С того времени производство стали обрело незаслуженную репутацию промышленности «дымных труб» и «пояса ржавчины».

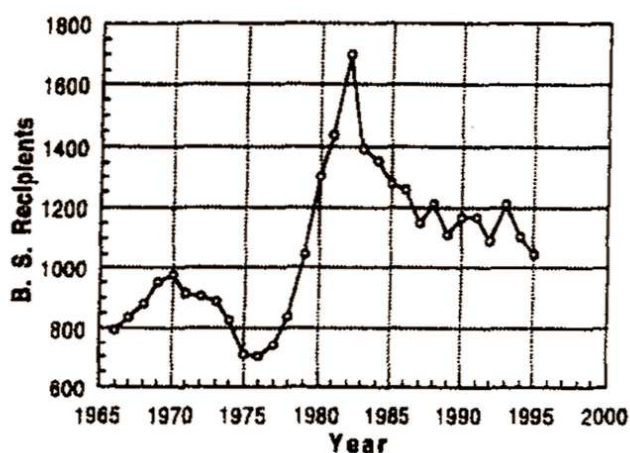


Рис. 9.4. Информация о получении степени бакалавра по металлургии и материаловедению в США в период с 1966 по 1995 годы

(по Flemings and Cahn 2000)

Как и все реакции, эта оказалась сильно преувеличенной. Нет сомнений в том, что стали по-прежнему остаются крупнейшим классом конструкционных металлических материалов и их характеристики устойчиво улучшаются благодаря металлостроению и применению современных технологий. Это можно сказать как о высококачественных легированных, так и об обычных углеродистых сталях. Наиболее важное усовершенствование связано с внедрением микролегирования, которое предполагает улучшение сталей благодаря созданию особого класса сталей с небольшим количеством легирующих элементов, порядка 1%, и часто также с очень низким содержанием углерода. Они получили название высокопрочных низколегированных (NSLA) сталей. Один из их вариантов – широко используемая для строительных работ и постройки мостов сталь, устойчивая к коррозии на открытом воздухе. Хороший обзор этой большой и неоднородной группы сталей был представлен Гладманом [Gladman, 1997]. Для особых целей были разработаны и другие их разновидности, такие как двухфазные стали (мартенсит в матрице феррита), мартенситностареющие стали (дисперсионно-твердеющие мартенситы, используемые там, где требуется исключительная прочность), а также большое количество инструментальных сталей для изготовления режущих инструментов. Большая часть этих разработок была выполнена в течение последних двух десятилетий XX века, несмотря на постепенное исчезновение исследовательских лабораторий, занимающихся сталями.

Пожалуй, наиболее важная из всех инноваций была связана с применением термомеханической обработки, регулируемого воздействия одновременно тепла и деформации, для улучшения механических свойств сталей, особенно сверхмикролегированных. Такие процессы, как «контролируемая прокатка», сейчас являются в сталепроизводстве стандартной процедурой.

В 1972 году Nippon Steel Corporation впервые стала использовать «непрерывные линии отжига и отпуска», в которых прокатанный стальной лист подвергается термической обработке и остужается непосредственно во время движения под прямым контролем с помощью компьютера. Для того чтобы результат был наилучшим, особенно когда речь идет об изготовлении легко формующего листа для корпуса автомобиля, состав стали должен быть подобран под конкретный процесс; состав стали и ее обработка неразрывно связаны друг с другом. Сейчас по всему миру используются десятки этих огромных технологических линий [Ohashi, 1988].

Частью особого подбора составов сталей как к технологической операции, так и к конечному использованию, является неуклонное движение в

сторону *чистых сталей* – сплавов, содержащих, как правило, менее чем двадцать частей к миллиону нежелательных примесей, и особенно нерастворимых включений. Такие стали сейчас используются для изготовления корпусов автомобилей, волооченых стальных кружек для напитков, затевающих масок для цветных ТВ-трубок, шариковых подшипников и газопроводов. В число элементов, требующих особого регулирования, входят P, S, N, H, Cu, Ni, Bi, Pb, Zn и Sn (содержание многих из них возрастает, если использовать при изготовлении стали стальной лом). Следует отметить, что углерод, когда-то бывший главной составляющей стали, сейчас является элементом, который должен для некоторых целей присутствовать в очень небольших количествах. Недавно был выполнен обзор «очень чистых, беспримесных сталей» и методов удаления нежелательных примесей [Cramb, 1999]. Для такой очистки применяются усложненные современные методы химии высоких температур, такие как электрошлаковая очистка.

Пикеринг выполнил два хороших общих обзора типов и методов обработки современных сталей [Pickering, 1978, 1992].

В заключение этого параграфа я хочу вернуться к волнениям начала 1980-х годов, направленным против «дымных труб». Рис. 9.4 ясно показывает, что даже после уменьшения числа студентов-металлургов, число выпускников по соответствующей специальности все равно осталось выше отметок 1960-х и 1970-х годов, которые были временем великого оптимизма. Можно сделать вывод, что стали, своего рода индикатор состояния металлургии в целом, находится сейчас в добром здравии; в последние десятилетия было сделано многое, и еще больше предстоит. Этот параграф я заключаю фразой из недавно изданной обзорной статьи, озаглавленной «От уравнения Шредингера к прокатному цеху» [Jordan, 1996]: «Настоящее время дарит беспрецедентные возможности для изучения сплавов, особенно это касается фундаментальных исследований и перспектив их применения».

9.1.3. Специальные сплавы

Специальные сплавы – это класс материалов, в настоящее время составляющий аристократию металлургического мира. Это именно те сплавы, которые сделали возможным создание реактивного двигателя, и они служат примером того, чего можно достичь сведением вместе и использованием всех возможностей современного металловедения и металлургии для достижения самой дерзкой цели.

В 1884 году в Англии Чарльзом Парсонсом были запатентованы паровые турбины, а в 1924 году для улучшения характеристик вращающихся частей турбин начали использоваться стали Ni-Cr-Mo. Их можно считать предшественниками специальных сплавов. Современная газовая турбина, в

которой, в отличие от паровой, сгорание происходит внутри, была изобретена в 1939 году, независимо в Германии и Британии. Прилагательное «современный» в данном контексте уместно, поскольку более простые формы турбин появились гораздо раньше. В Англии в деревенских домах, построенных в XVII веке и позднее, встречаются простые колеса, похожие на турбины, которые вращаются от движения теплого воздуха в домашнем камине и соединены с вращающейся спицей для жарки мяса. В начале 1930-х годов были доработаны турбонавески, по существу маленькие газовые турбины, использовавшиеся для сжатия и нагрева входящего воздуха, и это позволило аэродвигателям внутреннего сгорания (поршневым) функционировать на больших высотах, где давление воздуха недостаточно высокое. Кстати, сейчас они применяются для усиления современных автомобильных двигателей даже на уровне моря. Совсем другим вызовом, впервые принятым Хансом фон Охайном (von Ohain) в Германии и Френком Виттлом (Whittle) в Британии примерно в начале Второй мировой войны (в 1939 году), было приведение в движение самолета исключительно посредством движения воздуха, усиленного газовой турбиной. Нужно было найти сплавы для изготовления лопастей турбины, диска, на который они насаживаются, и нагреваемых составляющих, таких как камера сгорания, а также лопастей компрессора в передней части двигателя, который не нагревается до очень высокой температуры. «Горячие сплавы» на основе никеля изготавливались для создания самых первых двигателей и изготавливаются сейчас, шестьдесят лет спустя, хотя время от времени в качестве основного металла рассматривается кобальт, особенно когда его африканские производители не пребывают в таком хаосе, что ставят под угрозу его поставки. Температурный предел применения специальных сплавов возрос от 700°C в 1950 году до примерно 1050°C в 1996 году.

Эволюцию специальных сплавов описал в своей книге американский металлург Симс [Sims, 1966, 1984], а о британском вкладе в эти исследования рассказал Пфейл [Pfeil, 1963]. Я проанализировал [Cahn, 1973] некоторые из уроков, которые следует извлечь из этой истории в контексте применения методов конструирования сплавов. История специальных сплавов развивается по законам эволюции, что предполагает выживание наиболее приспособленных. Текущее состояние металлургии специальных сплавов кратко представлено МакЛином [McLean, 1996].

Около 1930 года в Америке несколько металлургов пытались усовершенствовать с помощью небольших добавок титана и алюминия distinguished сплав, используемый для электрических нагревательных элементов, – сплав никеля и хрома 80/20 (нихром) – и обнаружили значительный рост сопротивления деформации ползучести. Согласно версии развития событий, предложенной Пфейлом, в Британии в начале 1940-х годов испы-

тания на ползучесть проводились на обычном коммерческом нихроме, но результаты были противоречивы. Это объяснялось неконтролируемым содержанием в сплаве титана и углерода вследствие того, что титан использовался в качестве восстановителя. Немного позже была испытана никель-титановая добавка с некоторым количеством алюминия. Первый специальный сплав, Нимоник 75 (Nimonic 75), был получен «добавлением» к нихрому небольших количеств углерода и титана. С этого момента разработка дополнилась гипотезой (которую металлурги сформулировали еще в 1930-х годах, но долго не могли доказать), что сопротивление деформации ползучести обусловлено дисперсионным твердением. На этой стадии в британской промышленной лаборатории в Бирмингеме стала проводиться работа над фазовыми диаграммами, и в 1951–1952 годах Тейлором и Флойдом (Taylor and Floyd) был предложен ключ ко всем специальным сплавам. Именно это время я назвал «количественной революцией». Тейлор и Флойд определили, что дисперсионное твердение в первых специальных сплавах полностью зависит от упорядоченных интерметаллических фаз Ni_3Al и Ni_3Ti , или скорее от смешанной интерметаллической $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ фазы (названной ими γ' – гамма-штрих, как она и сейчас называется), рассеянной в более богатой никелем, неупорядоченной матрице, именуемой гамма-фазой. Чуть позже стало ясно, что эта микроструктура (рис. 9.5) отличается эпитаксиальным характером; обе фазы имеют кубическую решетку и оси их кубов параллельны (такова особенность эпитаксиальных структур); и масштаб этой структуры предельно мелкий. Микроструктура сплава напоминает структуры Видманштеттена, изучавшиеся Барретом и Мейлем в Питтсбурге в 1930-х годах (см. параграф 3.2.2 и рис. 3.16), но мельче и с одним важным отличием: параметры решетки (длина сторон кубической элементарной ячейки) гамма и гамма-штрих фаз почти идентичны. Оказалось, что это и есть ключ к специальным сплавам.

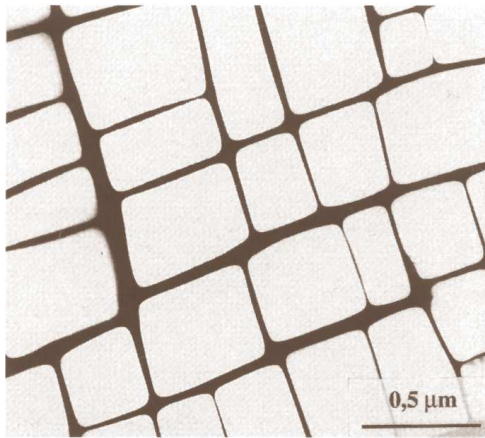


Рис. 9.5. Полученный с помощью электронного микроскопа снимок специального сплава, на котором видны упорядоченные (гамма-штрих) кубоиды, эпитаксиально помещенные на разупорядоченную (гамма) матрицу (снимок предоставлен доктором Т. Ханом, Париж)

γ' -фаза имеет в высшей степени необычную особенность, впервые открытую Вестбруком [Westbrook, 1957]: она становится прочнее с повышением температуры, примерно до 800°C . О причинах этого явления, тесно связанных с геометрией дислокаций в этой упорядоченной фазе, спорили на протяжении десятилетий. И лишь в конце XX столетия все стало ясно, – но подробности здесь несущественны. Как видно из рисунка 9.6 (а), взятого из исследования [Beardmore et al., 1969], в сплавах γ/γ' , если они содержат только около 50% неупорядоченной матрицы, этого свойства больше не наблюдается, но при комнатной температуре такие сплавы настолько же прочны, насколько прочна упорядоченная фаза при высокой температуре. Таков синергетический эффект сочетания двух этих фаз. Качество соответствия между ними даже более важно. На рис. 9.6 (б) показано, что количество времени, требующееся для разрушения сплава при стандартных условиях ползучести, увеличивается и имеет ярко выраженный максимум, когда рассогласование в параметрах решетки представляет собой всего лишь маленькую долю в 1%. Действительно, как оказалось, сопротивление деформации ползучести наивысшее, если (а) параметр рассогласования минимален и (б) объемная доля γ' -фазы как можно более высокая. (Уменьшение рассогласования в решетке с 0,2% до нуля привело к возрастанию сопротивления ползучести в 50 раз!) Такие открытия подходят под определение «феноменологических». Условия оптимального сопротивления деформации ползучести достаточно ясно определены в

терминах измеряемых переменных; но вопрос, *почему* именно эта микроструктура настолько эффективна, по-прежнему остается предметом яростной дискуссии. Судя по всему, дело в том, что дислокации вынуждены «стоять» в тесных «коридорах» матрицы и лишены возможности двигаться в упорядоченных кубоидах, отчасти потому, что равновесное расположение дислокаций там различно. В этом случае мы имеем пример достаточно распространенной в материаловедении ситуации, когда феноменология явления ясна, а его этиология находится под вопросом.

Существует еще одна черта, которая отличает микроструктуру, показанную на рис. 9.5, – это ее стабильность. Обычно металлург ожидает, что при высокой температуре малые твердые частицы будут постепенно укрупняться. Этот важный процесс называется *созревание Оствальда*, в честь уже знакомого нам немецкого физического химика Вильгельма Оствальда, который первым его открыл, и происходит из-за того, что растворимость маленькой сферы в матрице больше, нежели растворимость большой, и, значит, более крупные твердые частицы еще более вырастают, а малые постепенно исчезают. Кинетика роста различных частиц, которая, судя по всему, зависит от времени с показателем одна треть, зависит также от удельной свободной энергии поверхности раздела, скорости диффузии растворенного вещества в матрице и его растворимости. Эта теория была разработана более или менее одновременно учеными в Англии, Германии и России, но ее отцом обычно признают англичанина Гринвуда [Greenwood, 1956]. Согласно ей, единственный способ снизить скорость укрупнения заключается в том, чтобы снизить энергию поверхности между частицами и матрицей. В случае специальных сплавов эта энергия снижается до очень малой величины посредством обеспечения очень близкого соответствия параметров решетки. Это помогает объяснить форму графика на рисунке 9.6 (б).

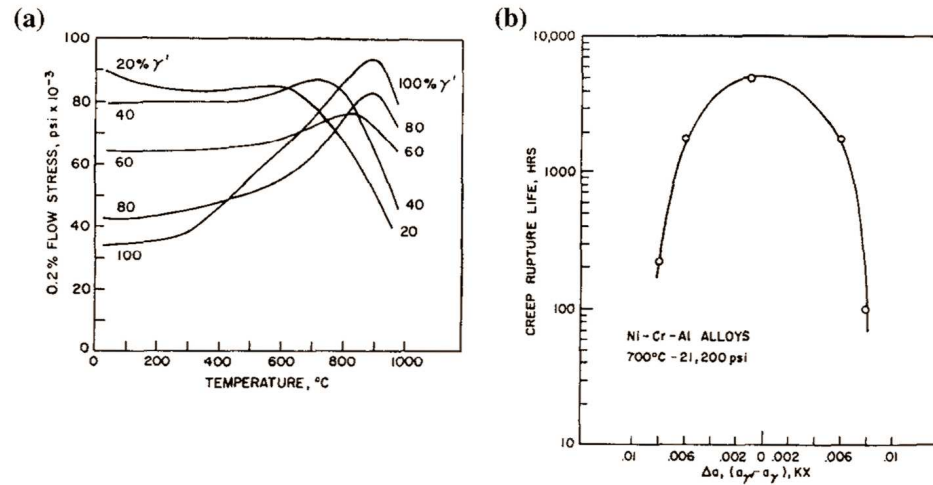


Рис. 9.6. (а) температурная зависимость напряжения течения специального сплава Ni-Cr-Al с различным объемным содержанием фазы гамма-штрих

(по Beardmore et al. 1969). (б) Влияние рассогласования параметра решетки в КХ

(эквивалентно \AA) на значение времени, требующееся для разрушения сплава

деформацией ползучести (по Mirkin and Kancheev 1967)

Как следует из обзоров Симса, за последние десятилетия свойства специальных сплавов и способы их применения еще более усовершенствовались. Упрочнение твердого раствора, упрочнение зеренной границы карбидами и другими частицами и особенно внедрение (всего двадцать лет назад) рафинирования, которое позволяет избегать многих нежелательных примесей [Benz, 1999], усовершенствовали сплавы до такой степени [McLean, 1996], что лучшие специальные сплавы сейчас функционируют при температуре (по абсолютной шкале), составляющей целых 85% от температуры их плавления. Это показывает, что перспектива дальнейшего значительного улучшения их свойств довольно слаба.

В соответствии с программой улучшения сплавов лопасти турбин в течение последних двух десятилетий стандартно изготавливают из монокристаллов заданной ориентации; отсутствие в них зеренных границ очень повышает сопротивление деформации ползучести. Монокристаллы металлов прошли долгий путь с того времени, когда их применяли в основном в исследовательских целях, как описано в параграфе 4.2.1.

К настоящему моменту опубликовано систематическое описание всех аспектов обработки и свойств специальных сплавов, включая монокристаллы [Tien and Caulfield, 1989], а также последние подробные сведения о достижениях в области микроструктурной разработки монокристаллических специальных сплавов [Mughrabi and Tetzlaff, 2000]. Среди прочего недавно выяснилось, что оптимальное несоответствие между γ и γ' фазами не равняется точно нулю.

9.1.4. Интерметаллические соединения

В параграфе 3.2.2 я кратко представил упорядоченные интерметаллические соединения, первое из которых, Cu_3Au , было открыто в начале XX века. При обсуждении специальных сплавов я отметил, что такие фазы, в частности Ni_3Al , играют важную роль в современной металлургии как составляющие многофазных жаропрочных сплавов. Более того, сразу после Второй мировой войны были предприняты решительные попытки разработать однофазные интерметаллиды (как они кратко именуются) как самостоятельные технические материалы. В настоящее время интерметаллидам посвящена заметная часть опубликованных работ по металловедению. Некоторые исследователи рассматривают возможность их применения как безнадежную мечту, а остальные считают, что в этом направлении стоит работать.

В 1950-х и 1960-х годах усилия исследователей были сосредоточены на «обратимо упорядоченных» интерметаллидах, таких как Cu_3Au , CuAu , FeCo , Fe_3Al , Ni_4Mo . Была поставлена задача сравнить свойства, особенно механические и электрические, одного и того же образца в упорядоченном, несовершенном упорядоченном и разупорядоченном состояниях. Эти состояния предполагалось получить с помощью соответствующей термической обработки и охлаждения (например, [Stoloff and Davies, 1966]). Оказалось, что из вышеперечисленных соединений одному только Ni_4Mo можно найти заметное применение в высокотемпературных сплавах. С 1970-х годов ученые переключили внимание на «перманентно упорядоченные» сплавы, которые настолько сильно упорядочены, что продолжают оставаться в этом состоянии при нагревании вплоть до самого плавления, как, например, Ni_3Al , NiAl , FeAl , Ti_3Al , TiAl , Nb_3Al . Исследователи сосредоточили свои усилия на изучении сопротивления ползучести (тесно связанного с величиной энергии упорядочения), а также на ахиллесовой пяте всей этой группы соединений – хрупкости при комнатной температуре [Yamaguchi and Umakoshi, 1990]. Такая хрупкость отчасти определяется затрудненностью движения дислокаций через крепко связанные пары разных атомов, составляющих структуру, а отчасти, как нам уже известно – «охрупчиванием, обусловленным внешней средой», диффузионным

проникновением водорода из водяного пара в области зеренных границ. Повторяю, было доказано, что именно зеренные границы определяют свойства этого нового вида металлических материалов. В рамках этих исследований применяются все сложные методы современной характеристики, обработки и анализа, а также систематически используется легирование – как для снижения хрупкости соединения, так и для увеличения его прочности при высокой температуре. Эту область исследования можно с уверенностью отнести к «новой металлургии».

Алюминиды никеля и железа сейчас настолько усовершенствованы, что широко распространены, например, в качестве элементов печей [Deevi et al., 1997]. Эти два вида материалов были глубоко и критически рассмотрены в работе Лю [Liu et al., 1997]. В основном, однако, исследователи желают усовершенствовать легкие интерметаллиды, особенно TiAl, до такой степени, чтобы их можно было использовать для изготовления основных составляющих реактивных двигателей, особенно дисков и лопастей турбин. Кажется, что технологически эта цель достижима, несмотря на очень ограниченную пластичность TiAl; но что касается стоимости, то здесь очевидно возникает проблема, так как очень дорогое производство реактивных двигателей практически не окупается. Кроме этого, рассматривалась возможность изготовления из TiAl лопастей роторов автомобильных компрессоров (своего рода возвращение к первым газовым турбинам 1930-х годов, но с более высокой температурой). После многих лет упорной работы это изобретение находится на пороге широкого применения, особенно в Японии, где те, кто финансирует подобные исследования, отличаются поразительным терпением (см. 27 японских работ, посвященных интерметаллидам [Yamaguchi, 1996]). Отличный обзор всей области исследования интерметаллидов представляет недавно изданная книга Саутова [Sauthoff, 1995]. Сейчас уже неактуально скептическое замечание, сделанное около тридцати лет назад одним исследователем: интерметаллиды – материалы будущего, и всегда ими останутся. Справедливость торжествует.

9.1.5. Металлы высокой чистоты

В этой книге уже неоднократно освещалась важная роль «добавок» – преднамеренно введенных в материал веществ. Самым известным примером является добавление небольших примесей к вольфраму для изготовления нитей ламп накаливания. Роль примесей, как специально добавляемых, так и случайных, в связи с такими явлениями, как фазовые превращения, механические свойства и диффузия, была критически рассмотрена в одном из первых томов материалов семинаров, опубликованных Американским обществом металловедения [Marzke, 1955]. Но предельная чистота тогда не обсуждалась; ее достижение стало возможным немного позже.

В главе 7 было рассмотрено изобретение Вильямом Пфанном в системе лабораторий телефонной компании Bell (Bell Telephone Laboratories) зонной плавки кремния и германия. Суть этого процесса заключается в том, что сквозь кристалл несколько раз прогоняют узкую зону расплава, благодаря чему растворенные примеси собираются на одном конце образца, где они могут быть отсечены и удалены. Этот процесс оказал огромное влияние на технологии своего времени (1954) и по праву считается одним из ключей к созданию транзистора. Поэтому можно было ожидать, что металлурги захотят применить этот метод к традиционным металлам для улучшения их технических свойств, что и произошло в конце 1950-х годов. К 1961 году в Северной Америке и во Франции было накоплено достаточно достижений для того, чтобы провести семинар по этой теме, и его протоколы были опубликованы в следующем году [Smith, 1962]. Пфанн сам произнес вдохновенную вступительную речь под названием «Почему нужны сверхчистые металлы?». На семинаре были рассмотрены химические и электролитические методы достижения предельной чистоты, метод зонной плавки; механические, электрические, термоэлектрические свойства ряда чистых металлов (в частности, железа), а также процессы возврата и рекристаллизации этих металлов после пластической деформации.

Особо следует отметить поразительное открытие, связанное с зонной плавкой полупроводников, которое было сделано группой исследователей под руководством Дж.Д. Кобина (Cobine) в лаборатории компании General Electric. Корпорация была заинтересована в производстве эффективных вакуумных переключателей для электрических цепей с большими токами, которые позволили бы избежать риска воспламенения и уменьшить расстояние между электродами, что ускорило бы операцию включения/выключения. Электротехники старались усовершенствовать это изобретение еще с 1920-х годов, но оказалось, что действие переключателя освобождает газы из медных электродов и это нарушает вакуум в запаянной камере. В 1952 году Кобин и его команда подвергли медь, предназначенную для изготовления электродов, зонной плавке, и к своему изумлению обнаружили, что содержание остаточного газа в получившихся монокристаллах оказалось меньше, чем одна десятимиллионная. Отделение коммутационной аппаратуры компании General Electric использовало эту медь для изготовления экспериментальных запаянных вакуумных переключателей, и с 1958 года этот метод был запатентован и породил крупную отрасль промышленности. Однако за пределами мира электротехники этот метод не приобрел достаточной известности и не был представлен в 1961 году на семинаре Американского общества металловедения. Предпосылки этого важного открытия были подробно описаны в незаслуженно

малоизвестной книге двух экс-директоров по исследованиям компании General Electric [Suits and Bueche, 1967].

Сейчас, по прошествии сорока лет, ультрачистая медь по-прежнему производится в Японии посредством сочетания методов электролитической очистки, вакуумного плавления и зонной плавки с плавающей зоной [Kato, 1995]. Бывшая в течение долгого времени нормой 5N (то есть, 99,999%) чистота сейчас сменилась чистотой 7N, при которой примеси (не газообразные) составляют 0,1 часть на миллион. Поскольку химический анализ не позволяет определять такие концентрации, наилучшим доступным способом оценки чистоты таких металлов является измерение остаточного сопротивления (при температуре жидкого гелия). Ультрачистая медь используется в промышленности Японии для производства проводов в hi-fi аудиосистемах (отмечено, что ее использование улучшает качество звуковоспроизведения!), а также в качестве исходного материала для проволок, применяемых в автоматике и микросхемах. Фундаментальное исследование в данной области было предпринято Абики [Abiko, 1994], который продолжил давно существующую традицию очистки железа (электролитической очисткой). Абики создал базу данных его свойств и получил чистую основу для последующего микролегирования. Описано несколько очень необычных способов применения чистых металлов, например немецкий метод изготовления высокоотражающих рентгеновских монокроматоров для синхротронных источников, с использованием сверхчистых монокристаллов бериллия.

Независимо в обособленном институте в Восточной Германии в городе Дрезден в течение многих лет проводились тщательные исследования в области ультрачистых тугоплавких металлов, таких как Mo, W, Nb [Köthe, 1994]; это было в то время, когда эти жаростойкие металлы вызывали больший интерес, чем сейчас.

Итог всех этих исследований, проводившихся с 1954 года, оказался весьма скромным, исключение составили лишь результаты компании General Electric. Это свидетельствует о том, что для каждого вида задач и типа материалов нужно искать соответствующие методы; подход, ценный для одного материала, может быть не очень продуктивным для другого. Это, конечно, не говорит о том, что сорок лет исследований прошли впустую. Подтвердилось первоначальное предположение о потенциальной важности ультрачистых металлов, а также справедливость известного принципа, что небольшие примеси и добавки могут существенно повлиять на свойства металлов.

9.2. Деформация и разрушение металлов, сплавов и композитов

В своей книге я неоднократно возвращаюсь к обсуждению процесса пластической деформации и связанных с ним дефектов кристаллической структуры. В параграфе 2.1.6 я проследил различие между механикой сплошных сред и атомной механикой; в параграфе 3.2.3.2 описал первые исследования в области дислокаций; параграф 4.2.1 был посвящен важной роли металлических кристаллов в изучении пластичности, и, наконец, в параграфе 5.1 я отметил вклад количественных подходов в понимание дислокаций и их взаимодействия. Здесь же предполагается дать описание одной из наиболее динамично развивающихся областей материаловедения – интерпретации пределов текучести, деформационного упрочнения, усталостного разрушения и сопротивления деформации ползучести в терминах геометрии и динамики дислокаций, а также в терминах смежной области – механики разрушения. Изучение пластичности является в значительной степени проявлением того, что я назвал атомной механикой; изучение разрушения – проявлением механики сплошных сред. Во избежание нарушения соразмерности книги я лишь обрисую эти области исследований в общих чертах, а также скажу несколько слов о технической пользе методов обработки металлов давлением.

Сопротивление пластическому течению при нормальной температуре привязано к «мощности» источников дислокаций, наподобие описанных на рис. 3.14, а также к влиянию на движение дислокаций различных препятствий (дисперсных частиц, атомов растворенного вещества, а также других дислокаций, пересекаемых движущимися). В некоторых металлах сила Пайерлса, «привязывающая» дислокацию к решетке, достаточно велика, чтобы также влиять на напряжение пластического течения. Другие особенности структуры, такие как дефекты упаковки в металлах с плотной упаковкой и нарушения дальнего порядка, также влияют на движение дислокаций. Все эти взаимодействия были смоделированы, и полученные в результате этого «уравнения» используются в том числе и для построения карт механизмов деформации (параграф 5.1.2.2). Деформационное упрочнение, постепенное упрочнение любого металла по мере деформации, дольше всего не поддавалось точному моделированию, поскольку в этом случае методы динамики дислокаций должны были сочетаться со статическими подходами. Недавно была опубликована история изучения некоторых из этих вопросов, и в частности история перехода от механики монокристаллов к механике поликристаллов [Cahn, 2000]. Подробную информацию о фактах и моделях можно найти в издании Муграби [Mughrabi, 1993]; проблема усталостных повреждений после многих циклов знакопеременного напряжения, наиболее важная для инженерной практики, кроме того была рассмотрена Сурешем [Suresh, 1991].

Можно было бы подумать, что завершение пластической деформации разрушением или хрупкое разрушение в отсутствие пластической деформации не достойны большого внимания, поскольку разрушение свидетельствует «о потере пригодности». Это было бы большой ошибкой: количественное изучение разрушения *и его предотвращения* стало одной из наиболее плодотворных областей исследований со времени Второй мировой войны. Сейчас эта область именуется *механикой разрушения*. Она возникла из идей А.А. Гриффитса (параграф 5.1.2.1 и рис. 5.4), впервые предложенных в 1920-х годах к оценке статистически очень изменчивого напряжения разрушения стеклянных волокон. Гриффитс, как мы уже знаем, постулировал существование ряда поверхностных трещин различной глубины, а также предложил простой, но действенный анализ того, как такая трещина будет усиливать приложенное напряжение растяжения до величины, прямо пропорциональной глубине трещины. Анализ Гриффитса показывает, что в условиях, когда внешнее напряжение достаточно велико, но гораздо меньше, чем теоретическая прочность совершенного кристалла, для трещины энергетически предпочтительнее продвигаться «лавинно» и привести к разрушению материала, если он не способен к пластической деформации, которая притупила бы трещину, препятствовала бы концентрации напряжений и таким образом остановила бы ее распространение. Хотя прошло много лет, прежде чем постулированные «трещины Гриффитса» стало возможно рассмотреть на микроснимках [Ernsberger, 1963], его теория была принята и без этих видимых подтверждений. Идеи Гриффитса в сочетании со статистическими аргументами были особенно плодотворны в объяснении сопротивления хрупкому разрушению стекла и керамик. Благодаря статистическому распределению величин трещин и ключевой роли поверхности в зарождении разрушения, сопротивление разрушению прочных и хрупких волокон является функцией площади поверхности и, следовательно, диаметра волокна. Этот вопрос рассмотрен в классической работе [Lawn and Wilshaw, 1975, 1993].

На самом деле существует постепенный переход от очень хрупких материалов к совершенно вязким – тем, в которых трещины не могут распространяться, поскольку они сразу же гасятся местной пластической деформацией. В хрупких же материалах мелкодисперсные препятствия отклоняют и потом останавливают распространяющиеся трещины, все время «вбирая» энергию, а значит, увеличивая работу разрушения. Задача всегда заключается в том, чтобы обеспечить как можно более высокую работу разрушения одновременно с высоким напряжением течения. В параграфе 9.5 приведены примеры действия этой стратегии.

Проблема разрушения пластически деформируемых металлов и сплавов, особенно сталей, стала очень важна во время Второй мировой войны,

поскольку в первое время огромное количество кораблей торгового флота изготавливалось путем сварки (чтобы сэкономить время) и некоторые из них ломались пополам под ударами штормов в холодных зимних водах. Это происходило, грубо говоря, из-за того, что в области низких температур сталь испытывает хрупко-вязкий переход, а в сваренных кораблях (в отличие от клепаных) нет препятствий, способных остановить распространение движущейся трещины. Хрупкость, вызванная концентраторами, которые локально усиливают приложенное напряжение, была проанализирована Орованом [Orowan, 1952]. За статьей Орована последовало более сложное рассмотрение модели Гриффитса Ирвином [Irwin, 1957], которое получило название расчета интенсивности напряжений и породило впоследствии современную науку *механику разрушения*. Эта наука позволяет рационально оценить риск разрушения полухрупких или пластичных металлов, имеющих явные дефекты, и исчислить лимит напряжения для безопасного их использования. Этот подход очень важен для современного технического конструирования, для постройки кораблей, мостов, резервуаров, содержимое которых находится под высоким давлением, и многих других объектов. Он позволяет разработать эти конструкции таким образом, чтобы была уверенность, что при стандартных условиях нагрузки разрушения не произойдет. Этому вопросу посвящена книга Нотта [Knott, 1973].

Не всегда разрушение происходит путем распространения трещины. Очень вязкие материалы, подвергнутые действию напряжений при высокой температуре, разрушаются путем роста пор, связанного со скоплением вакансий решетки. Это, в частности, происходит при сверхпластичности, которая была рассмотрена в параграфе 4.2.5.

Существует парадокс, касающийся самых основ конструирования очень прочных твердых тел: как правило, чем выше собственная прочность твердого тела (преимущественно благодаря сильным ковалентным химическим связям, как в керамиках), тем более оно подвержено разрушению посредством распространения трещин. Обойти этот парадокс можно комбинированием ультрапрочного волокна керамики или графита с относительно мягкой матрицей, обычно из полимера или металла, а также из керамики. (Можно даже получить композит, в котором обе фазы химически идентичны, как, например, углерод/углеродные композиты, из которых изготавливают авиационные тормозные колодки. Они состоят из графитных волокон, диспергированных в созданной осаждением из пара аморфной углеродной матрице.) Волокна укрепляют матрицу (как стальные прутья в железобетоне) и действуют как эффективные препятствия для распространения трещин, так что материал может быть устойчивым к разрушению (обладать высокой ударной вязкостью), даже если ни одну из его состав-

ляющих не отличает способность к пластической деформации (как, например, в каучуковых ударно-вязких полимерных смесях – см. параграф 8.5.3). Эта стратегия привела к возникновению обширной области исследования *синтетических композитных материалов*, из которых первыми и наиболее известными являются упрочненные стекловолокном эпоксидные смолы, используемые примерно с 1950 года; примером природного композитного материала можно считать дерево. И вновь здесь уместно лишь отметить существование этой очень важной области исследования. Существует посвященный ей учебник [Kelly, 1966, 1986] и подробный обзор микроструктурного конструирования волоконных композитов [Chou, 1992]; недавно также вышли работы о различных видах упрочняющих волокон [Chawla, 1998] и композитах на металлической основе [Clyne and Withers, 1993]. Различные типы упрочненных волокнами композитов объединяет общая теория, которая объясняет их механические свойства. В рассматриваемой области микромеханики используются методы извлечения волокон из матрицы, методы расчета статистики прочности волокон в зависимости от их диаметра; рассматриваются вопросы останковки и отклонения распространяющихся трещин, осуществляется описание анизотропии свойств композитов в зависимости от геометрии расположения волокон. Книга Келли в первом (1966) издании была первым сборником в области общей теории композитов. В недавно вышедшей статье [Kelly, 2000] описаны современные способы применения упрочненных волокнами композитов, а также приведены некоторые факты из истории их развития, особое внимание уделено исследованиям, проводившимся в Британии.

Основная причина того, почему именно металлы являются главным видом конструкционных материалов, состоит в том, что они способны к пластической деформации, что, в свою очередь, препятствует неожиданному, катастрофическому разрушению конструкций и, кроме того, позволяет пластически придать материалу желаемую форму. Вновь я не буду углубляться в обсуждение многочисленных методов придания металлу формы, например прокатки,ковки, выдавливания, волочения проволоки, получения листа: эти методы относятся преимущественно к механике сплошных сред, и поэтому, скажем, требования к силе и мощности прокатного стана или прессы могут быть оценены прежде всего на языке механики машин. Я отмечу только один аспект, который не имеет отношения к механике сплошных сред, – образование *деформационных текстур*. Образование текстур – это статистическое стремление миллионов зерен в пластически деформируемом поликристалле приблизиться к одной ориентации (со статистическим разбросом). Этот процесс важен по двум причинам: во-первых, возникновение текстуры может отразиться на дальнейшей пластической деформации материала и, во-вторых, если материал

стал упруго- или каким-либо иным образом анизотропен, тогда свойства полученного листа, прута или проволоки, особенно механические свойства, будут различны в разных направлениях. Это двойное взаимодействие между текстурами и пластической деформацией недавно нашло отражение в классической работе [Kocks et al., 1998]. Возможность осуществления формовки стального листа для изготовления корпуса автомобиля зависит от жесткого контроля текстуры: лист не должен дать трещину в местах особо интенсивной деформации. Так же и волочение листа из алюминиевого сплава при изготовлении упаковки напитков, широко распространенной сейчас по всему миру, возможно только тогда, когда его текстура контролируется таким образом (между прочим, благодаря отжигу, который изменяет текстуру), чтобы деформация была точно изотропна. Потребовалось много лет работы для достижения оптимального состава и точной обработки листа сплава алюминия (например, [Hutchinson and Ekström, 1990]). Для определения текстур используется специальный метод дифракции рентгеновских лучей, и за 80 лет, прошедших с начала проведения исследований в этой области, была накоплена огромная масса информации и интерпретаций. По рассматриваемой проблеме было написано два обзора [Cahn, 1991; Randle and Engler, 2000], авторы которых уделили особое внимание микротекстурам, связанным со статистикой разориентаций зеренных границ. Мы рассматривали в параграфе 7.2.2.4, как микротекстуры в сверхпроводящих керамиках определяют величину критического тока, при котором сверхпроводник выходит из строя.

9.3. Эволюция современных керамик

9.3.1. Фарфор

Гораздо раньше, чем люди освоили металлы, возникло производство керамических сосудов и статуэток. Сосуды были нужны для хранения жидкостей и злаков; статуэтки изготавливались для религиозных обрядов, а также для услаждения глаз аристократов. Таким образом, с самого начала в развитии человека как технолога критериями были польза и красота. Эти критерии сочетались в производстве декорированных горшков и статуэток, и вершиной эволюции керамики стал, без сомнения, китайский фарфор, который был впервые получен в эпоху династии Тан (618–907 гг. н.э.) и доведен до совершенства в эпоху династии Мин в середине XIII века (примерно в то же время, что и японский меч). Великий путешественник Марко Поло привез на родину образец китайского фарфора, на который по-прежнему можно взглянуть в Венеции. В течение долгого времени китайский фарфор (и гораздо менее распространенный японский и индий-

ский фарфор) усердно ввозился в Европу; спрос на этот волшебный материал – белый, тонкий, прочный, просвечивающий и красиво декорированный – невозможно было утолить. Европейцы снова и снова пытались его воссоздать, особенно с конца XVI века, когда закрылись флорентийские гончарни. В 1720 году в Сен-Клоде и Венсене французским гончарам удалось изготовить фарфор гораздо более низкого качества – так называемый «мягкий» фарфор. Этот материал имел тенденцию к усадке в печи, что усложняло процесс придания ему нужной формы. Истинный китайский фарфор, известный как «твердый», был изготовлен только в 1709 году Иоганном Беттгером (Böttger) (1682–1719), жившим в плену у Августа, правителя Саксонии. Беттгер объявил себя алхимиком, и Август держал его в своем замке, угрожая смертью, если тот не получит золото, бывшее основной «тайной» того времени. Непосредственно золота Беттгер не получил, но он обогатил своего требовательного хозяина, когда понял, как производить подлинный фарфор; и несколькими годами позже Август основал в Майсене первую крупную фабрику по производству фарфора, альтернативного дорогому китайскому. Предприятие оказалось очень доходным.

Трудности в изготовлении фарфора были двух видов: во-первых, были неизвестны требуемые ингредиенты (китайцы хорошо хранили свои секреты) и, во-вторых, в сравнительно примитивных европейских печах невозможно было получить высокую температуру (по меньшей мере 1350°C), необходимую для того, чтобы «сплавить» ингредиенты вместе. Однажды пленный Беттгер был отвлечен от поисков золота придворным графом фон Чирнгаузом (Tschirnhaus) (1651–1708), который был одним из первых «натурфилософов» и особо интересовался использованием больших линз для концентрации солнечного света. После того, как эти два исследователя с помощью линз добились высоких температур, у них возникла идея попытаться изготовить фарфор, и они вместе над этим работали, пока наконец не смогли создать печи, которые дали необходимо высокие температуры без использования линз.

Чирнгауз понял, что для предотвращения окрашивания продукта следует использовать особым образом очищенную глину. Он также осознал необходимость применения неких добавок, чтобы глина стала плавкой (то есть частично оплавлялась) для создания отчасти стеклообразной просвечивающей основы фарфора. После многолетних экспериментов в январе 1708 года Беттгер начал варьировать разные пропорции белого каолина (сейчас именуемого китайской глиной) и алебаstra, сульфата кальция. При низком содержании алебаstra – около 12% – получился красивый фарфор, который и спас шею Беттгера от топора. Он оказался, как тогда говорили, поистине «белым золотом», особенно после того, как были освоены спосо-

бы цветового декорирования поверхности изделий путем последовательного нанесения слоев глазури. Каолин с того времени стал основной составляющей фарфора, тогда как добавки, делающие его плавким, иногда варьировались.

Трудности этого поиска и ужасные условия, в которых он проводился, описаны в книге Глисона [Gleeson, 1998]: Беттгер умер в возрасте 37 лет вследствие невыносимых условий, в которых он работал. Технический обзор, с фазовыми диаграммами и помещением достижения Беттгера и Чирнгауза в широкий исторический контекст, привел Кинджери в своем многотомном исследовании развития современной науки о керамике [Kingery, 1986]. Он описал последствия триумфа Чирнгауза и Беттгера для всего XVIII века. В начале XVIII столетия химия не играла никакой роли в ремесле керамистов. Однако когда саксонский фарфор был прислан во Францию, великий химик Реомюр (Réaumur) (о котором уже шла речь) проанализировал его, и его анализ помог французским севрским ремесленникам тоже изготовить фарфор. А немногим позже Джосайя Веджвуд (Wedgwood) (1730–1795) основал свою знаменитую гончарную мастерскую в Англии и для лучшего, чем прежде, контроля сырья применил химические методы. В 1780-х годах он также ввел первый высокотемпературный пирометр – фрагменты керамики нужного состава сплавлялись теперь при разных температурах [Dorn, 1970–1980]. Так физическая задача (грубого измерения температуры) была решена благодаря использованию химических методов.

По словам Кинджери, «к концу (XVIII) века химический анализ и контроль над составом веществ, входящих в состав керамик и глазурей, стали нормой. Керамика перешла от роли подстрекателя к химическим штудиям к роли их сетевого пользователя». Такой взгляд на вещи находится в соответствии с идеями Вочтмана [Wachtman, 1999], который говорил о том, что «долгая эволюция производства керамики от основанного на традиции ремесла к основанной на науке технологии, требующей руководства инженеров, начался в 1800-х годах и продолжается по сей день».

9.3.2. Рождение высокотехнологичных керамик: лампы

Фарфор едва ли можно подвести под категорию «конструкционный материал», однако он очень прочный. Несколько лет назад я видел рекламу, в которой лондонский двухъярусный автобус стоит колесами на четырех перевернутых чайных чашках. Как только данная особенность высококачественной керамики была замечена, открылся путь к более технологичному применению этой семьи материалов. Конечно, открылся он не только потому, что керамика оказалась очень прочной на сжатие, – на конец XIX столетия пришлось начало века электричества, и керамика

стала играть очень важную роль. Это произошло гораздо раньше, чем появились усовершенствования в области электронной и магнитной керамики, описанные в главе 7.

Название этого параграфа было позаимствовано из эссе Кинджери, одного из наиболее красноречивых и авторитетных сторонников мнения о центральной роли керамик в материаловедении (я кратко рассказал о его образовательных инновациях – см. параграф 1.1.1), которое вышло в серии книг «Керамика и цивилизация» [Kingery, 1990].

Век электричества наступил благодаря открытию в начале 1830-х годов явления электромагнитной индукции, которое было сделано независимо друг от друга Джозефом Генри (1797–1878) в Америке и Майклом Фарадемом (1791–1867) в Англии и привело к изобретению динамо-машины для генерации электричества при вращении ротора с помощью пара. В канун нового 1879 года Томас Эдисон (1849–1931) в земледельческом штате Нью-Джерси после систематических и утомительных экспериментов изготовил первую удачную лампу накаливания, используя углеродную нить, выполненную из нитей, взятых из швейной комнаты миссис Эдисон. Лампа горела без перерыва в течение сорока часов, что с волнением наблюдали Эдисон и некоторые из его многочисленных коллег. Эта лампа была идеальна для домашнего применения, в отличие от дуговой лампы, усовершенствованной двумя годами раньше, которая оказалась подходящей только для использования на открытом воздухе. Эдисон не только изготовил первую удачную лампу накаливания, он также, после краткого промежутка времени, в течение которого обсуждались достоинства и недостатки центральной и собственной, домашней генерации электричества, организовал строительство первой центральной электростанции. В 1878 году была основана компания Edison Electric Light Company, занимавшаяся как генерацией электричества, так и производством ламп на продажу. После этого началась гонка без правил между разными «баронами-грабителями» за генерацию тока и разработку и производство ламп. К 1890 году у Эдисона было шесть крупных конкурентов. Достаточно подробно об этом написано в книге Кокса [Cox, 1979], опубликованной в ознаменование столетнего юбилея открытия Эдисона.

Лампы Эдисона были просты, и их использование было ограничено из-за хрупкости углеродных нитей, дороговизны ручного труда и несовершенства тогдашних вакуумных насосов. Прежде чем остановиться на нитях, Эдисон испробовал множество органических вариантов, вплоть до того, что он провел сравнительное испытание волосков из бород двух мужчин, как описано в колоритном эссе Джейля [Jehl, 1995]. Были испытаны также многие неорганические альтернативы, и в первую очередь платина и осмий (особенно после того, как в середине 1890-х годов истек срок

привилегий Эдисона), и в 1911 году компания General Electric пустила в продажу лампы с «безотходными» вольфрамовыми нитями, разработанными Вильямом Кулиджем (Coolidge), которые вытеснили все остальные. Эти нити по сей день изготавливаются в сущности теми же методами, что и в 1911 году, методами спекания металлического порошка с примесями (см. параграф 9.4). Различным стадиям и аспектам производства вольфрамовых нитей недавно была посвящена целая книга [Bartha et al., 1995]. Многие производители пытались нарушить привилегии General Electric, вследствие чего оказались очень востребованы услуги юристов и их консультантов: отец моей жены, металлург, памяти которого посвящена эта книга, послал своих троих детей в пансион на деньги, полученные за исполнение обязанностей эксперта в одном таком процессе о ламповых патентах.

Сложная история постепенного совершенствования компанией General Electric современных ламп накаливания нашла отражение в книге о лаборатории General Electric [Birg, 1957], в которую вошел также обзор основных экспериментальных и (отчасти) теоретических исследований, выполненных замечательным металлургом и физическим химиком Ирвингом Лэнгмюром (1881–1957). Лэнгмюр рассмотрел фундаментальные аспекты кинетики испарения металла, возможность противодействовать этому процессу посредством наполнения лампы инертным газом, а также оптимальные формы спиральных нитей (в том числе форму двойной спирали) для снижения тепловой отдачи и, соответственно, потерь электричества. Он пришел в лабораторию в 1909 году и к 1913 году по существу решил проблемы конструкции ламп накаливания. Мы встретим Лэнгмюра вновь в параграфе 11.2.3, на этот раз как физического химика.

Тридцатидвухлетний период между 1879 и 1911 годом стал классическим примером вызова и ответа в противостоянии между электрическим и газовым освещением и между двумя конкурирующими методами электрического освещения. В своей работе 1990 года Кинджери описал исследования Карла Ауэра, барона фон Велсбаха из Австрии (1858–1929), который открыл, каким образом можно настолько улучшить «друммондов свет» (возникающий, когда огонь попадает на кусок извести), что он годился бы для домашнего применения. Ауэр обнаружил, что оксиды некоторых редкоземельных металлов, будучи нагретыми горелкой Бунзена, дают особенно яркий свет накаливания, и в 1866 году запатентовал смесь оксида иттрия или лантана с окисью магния и двуокисью циркония. Этой смесью пропитывалась плетеная шерстяная ткань, для чего использовались растворы солей соответствующих элементов. Затем он потратил годы, подобно Эдисону, на совершенствование своей керамической смеси; особенно много он экспериментировал с окисью тория и, в частности, обнаружил, что чем чище образец, тем менее он светится. Как часто происходит в

исследовании материалов, он «выследил» эти отклонения до сочетания с оксидом церия, и этот оксид стал ключом к коммерческой «сетке Велсбаха», произведенной в 1890 году. Кинджери отмечает, что, насколько ему известно, первым синтезированным оксидным сплавом, полученным из химически подготовленных сырых материалов, была газонакалильная сетка Ауэра. Ее большая интенсивность температурного свечения «вдохнула новую жизнь в газовый свет в его соревновании с более новыми электрическими осветительными системами». В конце концов выиграли соревнование, конечно, электрические лампы, но, по словам Кинджери, «в изолированных и сельских районах, куда не проведено электричество, газонакалильная сетка остается предпочтительной осветительной системой» (использующей газ, заключенный в емкости).

В 1890-х годах появилась лампа третьего типа, лампа Нернста, бросившая вызов электрической лампе накаливания и газонакалильной сетке Велсбаха. Мы уже упоминали немецкого химика Вальтера Нернста (1864–1941) в параграфе 2.1.1. Нернст был хорошо осведомлен о недостатках ламп накаливания в их варианте 1890 года, и особенно о плохих вакуумных насосах того времени, и решил попытаться создать электрическую лампу, основанную не на электронной проводимости, как в металле, но на том, что сейчас нам известно как ионная проводимость. В то время химики связывали ионы с водными растворами солей, так что механизм проводимости оставался неясен. В конце концов в 1897 году (как раз когда Томсон объявил о существовании электрона) Нернст получил патент. Этот патент был выдан на проводник, основанный «на таких веществах как известь, а также окиси магния, циркония и редкоземельных металлов». (Недавно для работы Кинджери был выполнен анализ небольшого фрагмента одной из сохранившихся ламп Нернста, и оказалось, что он состоит примерно на 88 вес. процентов из оксидов редкоземельных металлов группы циркония и на 12 вес. процентов из оксидов редкоземельных металлов группы иттрия.) Эти керамические «элементы накаливания» при комнатной температуре проводили электричество недостаточно хорошо, и их нужно было подогревать с помощью замкнутого на них платинового провода; когда накаленная деталь начинала работать, нагреватель автоматически отключался, кроме того, в лампу была встроена защита от скачков напряжения. Нужда в подогреве приводила к некоторой задержке в зажигании, и в последующие годы Нернст, который был весьма остроумен, отмечал, что введение этой лампы удачно сочеталось с другим крупным изобретением, телефоном, который «позволял брокерам с Фондовой биржи звонить домой, когда работа закончена, и просить жен зажечь свет». Лампы Нернста постепенно совершенствовались [Kingery, 1990] и были широко распространены, но после 1911 года они были вынуждены капитулировать перед лампами

с вольфрамовой нитью. Эффективная коммерческая жизнь их длилась только 12 лет.

История этих трех типов ламп, насколько я могу судить, дает прекрасный пример вызова и ответа в промышленном конструировании. В течение следующего столетия было разработано еще несколько типов ламп, к одному из них я еще вернусь в следующем параграфе, но они уже не конкурировали друг с другом.

В эссе Кинджери 1990 года речь идет также об еще одном изобретении Эдисона – угольном микрофоне, разработанном в 1877 году для нового телефона, об изобретении которого за год до этого объявил Александр Грэхем Белл (кстати, это произошло задолго до появления лампы Нернста). В 1873 году Эдисон открыл действие давления на электрическое сопротивление в угольном реостате; основываясь на этом, он обнаружил, что коллоидные частицы углерода из «ламповой сажи» (нагар от масляной лампы) имеют сходные характеристики и идеальны для помещения их за акустической мембраной. В современных телефонах по-прежнему применяются частички углерода – эта технология оказалась даже более долгоживущей, нежели вольфрамовые нити для ламп. Таково одно из многочисленных применений углерода. Этот элемент представлен разными аллотропными формами и часто считается керамикой, хотя он и не обладает ионной проводимостью и не является изолятором.

9.4. Спекание и уплотнение порошков

Когда первобытный человек изготавливал и обжигал глиняные горшки, он полагался (хотя и не зная этого) на явление *спекания* для превращения вольно сцепленного строя частиц глиняного порошка, погруженных в жидкость, в твердо упорядоченное тело. «Спекание» – это термин, означающий сцепление частиц порошка без обязательного плавления. Пространство между частицами порошка постепенно уменьшается и превращается в открытые, взаимосвязанные поры, которые в свою очередь делаются отдельными, «закрытыми» порами. Производство фарфора тоже включает спекание, но жидкофазное, когда на определенном этапе процесса формируется жидкая фаза и заполняет открытые поры. Действенность процесса спекания измеряется размерами, которых достигают поры, прежде чем исчезнуть и оставить почти полностью твердую керамику.

Спекание применяется не только в отношении глины и других керамических материалов, хотя для них оно очень важно; оно также служит альтернативой литью при производстве массивных металлических предметов из порошка. В течение долгого времени печи не позволяли получить

температуру плавления железа, 1538°C, поэтому посредством размельчения оксида железа изготавливали железный порошок, который затем скрепляли нагревом и ковкой. Великая железная колонна Дели, весящая несколько тонн, судя по всему, изготовлена именно таким способом. Та же проблема сопровождала вначале и работу с платиной, которая расплавляется примерно при 1770°C. Уильям Гайд Волластон (1766–1828) из Лондона первым доказал, что платина является самостоятельным элементом (обычно она встречается вместе с другими элементами своей группы), и усовершенствовал способ получения «ковкой платины» осаждением порошка из раствора и изготовлением плитки, достаточно сцепленной, чтобы быть нагретой и прокованной. Он опубликовал свои результаты незадолго до своей смерти в 1828 году. Захватывающая история этого металла и его «коллег» кратко изложена в восьмой главе недавно вышедшей книги Веста и Харриса [West and Harris, 1999].

Мы уже видели, что вольфрамовые нити для ламп накаливания с 1911 года изготавливались спеканием мелкого вольфрамового порошка. В отличие от остальных упомянутых здесь процессов обработки, при изготовлении этих нитей первоначально использовалось свободное спекание, без применения давления, и теория этого процесса в течение многих лет продолжала оставаться тайной. Металлические порошки не всегда спекают так, чтобы получить продукт, лишенный пор; между мировыми войнами в Америке спеканием была впервые изготовлена пористая бронза с сообщающимися порами для сохранения масла, и по этому принципу сейчас создаются самосмазывающиеся опоры. Способы применения технологии спекания были рассмотрены Джонсом [Jones, 1937], а потом Германом [German, 1984] и Арунахаламом и Сандаресаном [Arunachalam and Sundaresan, 1991]. В их работах описаны также распространенные в современной практике методы спекания под действием давления (горячее прессование, главным образом горячее изостатическое прессование (см. параграф 4.2.3)).

В 1925 году компания Круппа (Krupp company) в Германии представила ставший впоследствии важным материалом прочный *кермет* (керамометаллический композит), состоящий из смеси очень прочных, с острыми краями, кристаллитов карбида вольфрама, соединенных мягкой матрицей металлического кобальта. Этот материал, известный в Германии как «Видиа» (*Wie Diamant*) первоначально применялся для изготовления матриц (фильер) для вытягивания проволоки, заменяя дорогие алмазы, а позже также для изготовления металлорежущего инструмента. «Видиа» был первым из многих различных керметов, обладающих впечатляющими механическими свойствами.

Согласно историческому обзору Джонса [Jones, 1960], история многочисленных попыток понять процесс спекания как в керамиках, так и в металлах, распадается на три периода: (1) спекулятивных моделей, до 1937 года; (2) простых моделей, 1937–1948 годы; (3) сложных моделей, с 1948 года. «Сложные» эксперименты и теории начались как раз в то время, когда металлургия переживала свою глубокую «количественную революцию» (см. главу 5).

Движущей силой спекания без приложения давления является высвобождение энергии поверхности. Когда спеканию подвергнута малая группа частиц порошка (рис. 9.7), часть поверхности металл–воздух замещается зерненными границами, которые обладают более низкой удельной энергией; более того, две свободные поверхности уступают место одной зеренной границе. Важность низкой энергии зеренной границы в осуществлении процесса спекания подчеркнута красивым экспериментом, предложенным американским металлургом Полом Шьюмоном (Shewmon) в 1965 году и проведенным Германом и его коллегами [Hertmann et al., 1976]. Шьюмон предложил проверить, точен ли полученный в 1950 году график зависимости энергии зеренной границы от угла разориентировки (график приведен на рисунке 5.3) или истинны более поздние и более точные теории и при особых разориентировках имеют место более низкие минимумы энергии.

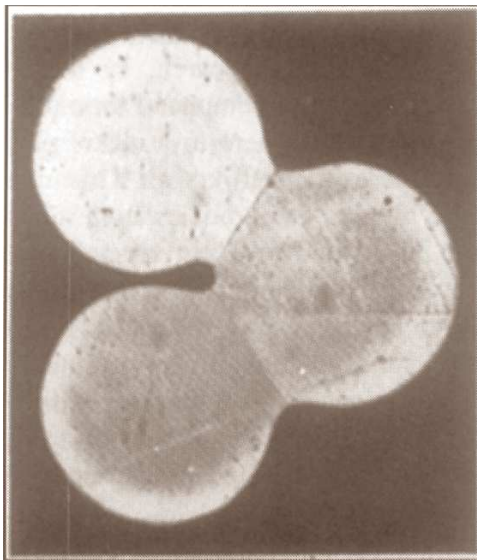


Рис. 9.7. Металлографическое сечение группы из трех частиц меди, спекавшихся при температуре 1300 К в течение 8 часов. Спеченные частицы разделены зерненными границами (по Exner and Arzt 1996)

Шьюмон предположил, что малые металлические монокристаллические сферы на монокристаллической пластине из того же металла будут «припекаться» к пластине, и предсказал, что при этом каждая сфера будет выбирать такую ориентацию, которая даст особенно низкую удельную энергию зеренной границы, созданной спеканием. Герман и его сотрудники получили путем плавления и повторного затвердевания поликристаллических частиц медные монокристаллические сферы примерно 0,1 мм в диаметре, которые затем были помещены на монокристаллическую медную пластину (с поверхностью, параллельной простой плоскости кристалла) и нагреты до такой степени, чтобы оказаться припеченными к пластине, как показано на рисунке 9.8(а). (То же самое было сделано с серебром.) После этого методом дифракции рентгеновских лучей было определено статистическое распределение ориентаций спеченных сфер, и оказалось, что после достаточно долгого отпуска (сотни часов при 1060° С) все сферы (до 8000 за один эксперимент) приобретают в точности одинаковую ориентацию или одну из двух возможных ориентаций. Авторы утверждали, что поскольку «ямка» низкой энергии существует при особых разориентировках между сферой и пластиной, случайным образом ориентированная сфера, которая уже начала спекаться, так что образовалась зеренная граница, затем переориентируется посредством движения атомов, как показано на рисунке 9.8(б), до тех пор, пока разориентировка зеренной границы не делается такой, что граничная энергия достигает локального минимума. Такая припеченная сфера показана на рисунке 9.8(с). В 1992 году вышла работа [Palumbo and Aust, 1992], в которой с привлечением разнообразных экспериментальных методов и численного моделирования доказано, что в действительности энергия зеренной границы варьируется в зависимости от разориентации не так, как показано на рисунке 5.3, а так, как показано на рисунке 9.9. Энергетические «ямки» возникают для особых ориентаций, отмеченных малыми «сигма-номерами», означающими, что атомное сопряжение на границах особенно хорошо.

Этот эксперимент обсуждается здесь в таких подробностях потому, что он проливает свет на движущую силу спекания, и еще потому, что он является красивым примером прямых подходов, используемых «новой металлургией» после количественной революции, произошедшей в 1950-х годах. Кроме того, он служит опровержением процитированного в параграфе 1.1.1 утверждения Дэвида Кинджери о том, что «свойства и применение металлов не особенно впечатляющи». Наконец, я настоятельно советую читателю отметить, что эксперимент Германа равным образом хорошо мог быть проведен и с керамикой, и с другими материалами. Действительно, чем-то похожий эксперимент был выполнен немногим позже с полиэтиленом [Miles and Gleiter, 1978], и ямки энергии, которые возникали, получили

объяснение в терминах дислокационных моделей. Попытки сохранить научное очарование только за каким-либо одним классом материалов обречены на неудачу. Это одна из причин развития материаловедения.

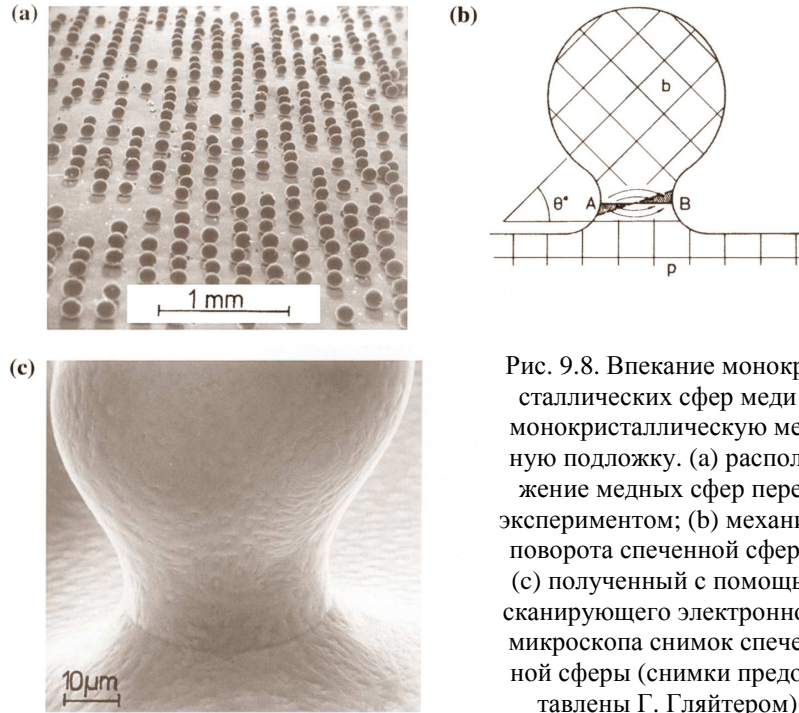


Рис. 9.8. Впекание монокристаллических сфер меди в монокристаллическую медную подложку. (а) расположение медных сфер перед экспериментом; (б) механизм поворота спеченной сферы; (с) полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа снимок спеченной сферы (снимки предоставлены Г. Гляйтером)

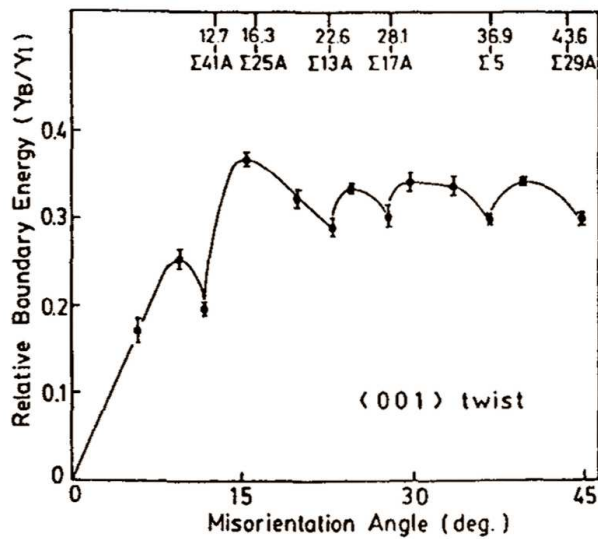


Рис. 9.9. Зависимость энергии зеренных границ в меди

от угла их разориентировки. (по Miura et al. 1990)

Для некоторых исследований, направленных на определение механизмов спекания, были взяты металлические порошки. Из них следует отметить исследование Кучинского [Kuczynski, 1949], который рассмотрел спекание меди и серебра в монокристаллические металлические пластины; но он занимался кинетикой спекания, а не ориентациями, так что он измерил временную зависимость радиуса кривизны r «сварной» границы между сферами и пластиной. Затем он нашел теоретическую зависимость r от времени t для ряда различных механизмов, определяющих скорость процесса, например r^2 от t для диффузионной ползучести, r^5 от t для объемной диффузии металла и r^7 от t для диффузии металла по поверхности. Кучинский заявил, что преобладающим механизмом такого припекания является объемная диффузия. Вслед за работой Кучинского стали выходить многочисленные исследования по металлам и керамикам (например, анализ Херрингом [Herring, 1950] влияния размера частиц на кинетику спекания), и по всему миру был организован ряд групп для проведения теоретических исследований и экспериментальных испытаний кинетики спекания. Экснер и Арцт [Exner and Arzt, 1996] выполнили обзор этих исследований, на основании которых сейчас сделан вывод о том, что значительную роль в процессе спекания играют поверхностная диффузия и особенно диффузия по зерненным границам. Метод изучения кинетики спекания, основанный на определении зависимости размера частиц от времени, напоминает подход, который позволяет по характеру зависимости скорости ползучести от величины зерна определить, действует ли механизм диффузионной ползучести Набарро–Херринга.

В том же году, когда было опубликовано исследование Кучинского, Шалер [Shaler, 1949], который измерил поверхностную энергию и поверхностное натяжение в металлах в твердом состоянии, заявил, что поверхностное натяжение должно играть важную роль в процессе спекания порошка. Его статья [Shaler, 1949] вызвала оживленную дискуссию.

Химический состав керамик также определяет их поведение в ходе спекания. Выяснилось, что объем, до которого порошок может уплотняться спеканием, зависит от стехиометрического состава оксидов; это связано с особенностями эмиссии вакансий из пор в катионных и анионных решетках. Спекание лучше происходит в анионодефектных керамиках. Роль отклонения от идеальной стехиометрии ясно представлена Рейжненом [Reijnen, 1970].

Сейчас спекание является составляющей ряда новых технологий обработки керамик: в качестве примера можно привести *ленточное литье* – метод изготовления очень тонких, гладких керамических пластинок, которые находят широкое функциональное применение. Этот метод был

разработан в Америке в 1947 году. Геллебранд [Hellebrand, 1996] определяет его как «процесс, в котором суспензия, состоящая из керамического порошка, связующего вещества и растворимых веществ, помещается или «наливается» на плоскую подложку, равномерно распределяется по ней, а затем растворители постепенно выпариваются». После этого следует спекание. Такие ленты используются в производстве широкого спектра товаров народного потребления, таких как кухонные принадлежности, компьютеры, телевизоры, фотокопировальные аппараты. С помощью этого метода с 1952 года изготавливают ламинированные многослойные керамики, используемые в качестве подложек миниатюрных схем: многослойные керамики играют роль «скелетов», «держащих» компоненты и металлические контакты схемы.

9.4.1. Спекание беспористых материалов

Осталось обсудить еще один аспект спекания – связь между эффективностью спекания и ростом зерна, т.е. миграцией зеренных границ через плотный порошок в ходе спекания. Важность этого явления вытекает из факта, впервые продемонстрированного в МТИ Александром и Балуффи [Alexander and Balluffi, 1957] на спеченной меди: поры, лежащие на зеренной границе, устраняются, тогда как расположенные внутри зерна остаются. Примерно в это же время также в МТИ Кинджер и Берг [Kingery and Berg, 1955], работая с керамиками, выяснили, что механизм уплотнения порошков обеспечивает быстрая диффузия вакансий вдоль зеренных границ, которые, согласно Набарро и Херрингу, могут быть источником как возникновения, так и исчезновения вакансий. Эти открытия привели к важному выводу: когда зеренные границы двигаются сквозь поликристалл, при условии, что они двигаются достаточно медленно, они могут «устранять» поры, встречающиеся на их пути. Это позволило найти важную связь между ростом зерен и поведением материала на поздних стадиях спекания.

Здесь уместно краткое замечание о росте зерен, еще одной крупнейшей парепистеме. Движущей силой этого процесса является уменьшение суммарной энергии зеренных границ и, в меньшей степени, дисбаланс сил, возникающий, когда встречаются три зеренные границы. Меняется ли микроструктура под действием этой движущей силы, зависит от факторов, препятствующих движению границ. Самым важным из них является возможное присутствие мелких дисперсных частиц, которые, взаимодействуя с движущейся границей, замедляют ее движение, или, если их достаточно много, полностью его останавливают. Существование этого явления имеет множество доказательств. Моделированию зеренного роста, особенно в присутствии таких частиц, посвящено много работ, о которых я расскажу в параграфе 12.2.3.3. При критической концентрации дисперсных частиц

большая часть зеренных границ останавливается, но некоторые продолжают движение, и это приводит к неправильному или аномальному росту зерен и формированию небольшого количества огромных зерен. В этой связи важно отметить, что поры играют роль, аналогичную роли дисперсных частиц. Существует подробное описание этого сложного процесса [Humphreys and Hatherly, 1995]. Когда происходит аномальный рост зерен, зеренная граница в уплотняющемся порошке движется довольно быстро, тогда как нормальный рост зерен предполагает медленные движения великого множества зеренных границ в плотном веществе и дает вакансиям время «испариться» из пор и продиффундировать вдоль зеренных границ. Чтобы произошло устранение пор и, соответственно, упрочнение материала, необходимо сделать так, чтобы происходил нормальный рост зерен, и более того, чтобы движение границ было как можно более замедлено. На рисунке 9.10 изображен знаменитый микроснимок твердеющего плотного порошка корунда, взятый из работы Бурке [Burke, 1996]. На нем изображено залечивание пор посредством движения зеренной границы.

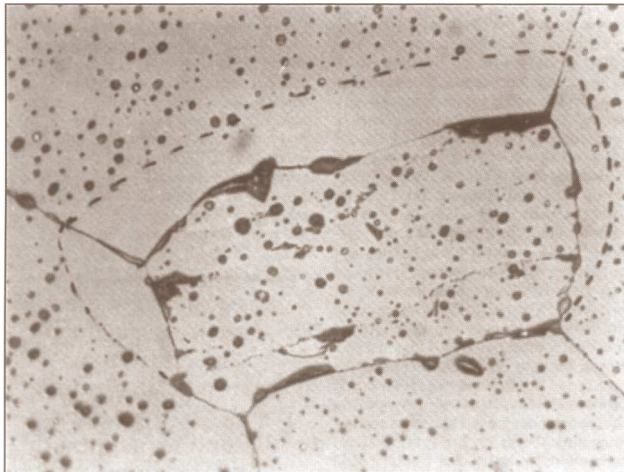


Рис. 9.10. Выполненный с помощью оптического микроскопа снимок уплотненного порошка глинозема на поздней стадии процесса спекания. На нем видны перемещения пор вдоль линии движения зеренной границы. (Большие неупорядоченно расположенные поры возникли в результате подготовки образца). Зеренные границы выявлены травлением. Этот снимок выполнен в компании General Electric в конце 1950-х годов и приведен в книге (Burke 1996) (с согласия компании General Electric)

Бурке, а также Сьютс и Буше [Suits and Bueche, 1967], рассказывают историю эволюции лишенного пор, а потому прозрачного поликристалли-

ческого корунда, начало которой положило решение Герберта Холломона в 1954 году расширить исследования компании General Electric в области керамик (см. параграф 1.1.2). В 1955 году Р.Л. Кобл (Coble) перешел из МТИ в исследовательский центр General Electric и начал изучать механизмы стадий спекания порошка корунда. Вскоре обнаружили явления, описанные в предыдущих параграфах, и затем Коблу пришла в голову блестящая идея затормозить движущиеся зеренные границы посредством «сплавления» корунда с растворимыми примесями, которые могли изолировать границы и замедлить их движение. Оксид магния при концентрации примерно в 1% подходил идеально. На рисунке 9.11 изображен спеченный корунд с добавкой оксида магния и без нее.

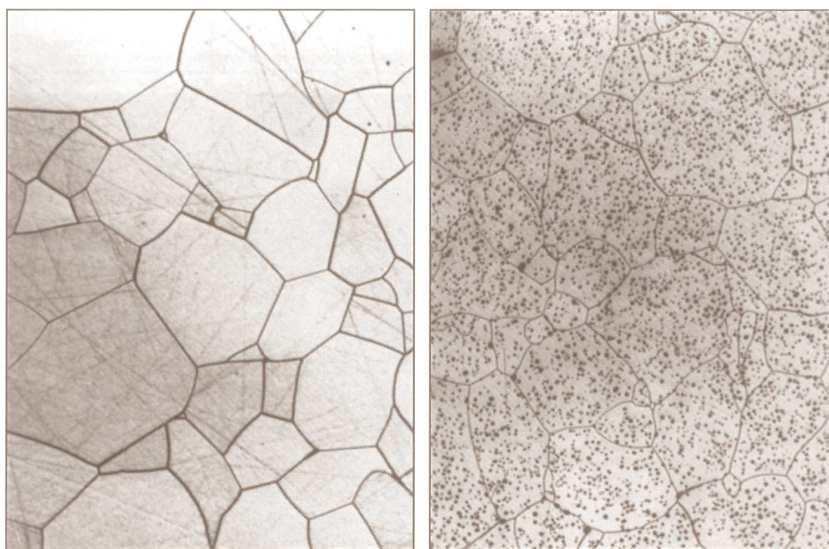


Рис. 9.11. Микроструктуры спеченного пористого глинозема без добавок (справа) и с добавлением оксида магния (слева). Снимки выполнены с помощью оптического микроскопа, увеличение в 250 раз (по Burke 1996)

В 1956 году одному из членов отделения производства ламп компании General Electric посчастливилось увидеть результаты Кобла, и он был поражен прозрачностью спеченных им образцов (в них не оставалось пор для отражения света). Результатом их случайной встречи стало производство лишенного пор корунда под торговой маркой «Люкалокс» (Lucalox), который после тщательной доработки стал применяться в качестве покры-

тия для нового и очень эффективного типа разрядных ламп, наполненных натриевым паром под высоким давлением (содержащие кремнезем покрытия химически несовместимы с натриевым паром). Бурке, а также Сьютс и Буше подробно рассматривают историю получения корунда и освещают роли многих ученых и инженеров General Electric, которые принимали в этом участие. Сейчас существуют приемы для ускорения уплотнения во время спекания; например, использование совокупности сферических частиц порошка строго одного размера обеспечивает лучшее их расположение перед тем, как спекание вообще начинается, и уменьшает пористость, которую нужно преодолеть. Но это все уже второстепенно; самым важным было то, что Кобл сумел понять, как на самом деле происходит спекание, что открыло путь для использования этого процесса.

История «Люкалокса» является хорошим примером того, как парепистемное исследование, начатое для удовлетворения любопытства, нашло ценное практическое применение.

9.5. Прочные конструкционные керамики

Керамики весьма прочны, поскольку они состоят преимущественно из небольших по размеру атомов таких веществ, как кремний, алюминий, магний, кислород, углерод и водород, соединенных вместе короткими и сильными ковалентными связями. Эти связи очень сильные по отдельности, и к тому же их много на единицу объема. Только малые трещины Гриффитса на свободных поверхностях и связанные с ними внутренние дефекты являются помехами для достижения огромной прочности таких материалов, как нитрид кремния, карбид кремния, корунд, окись магния, графит и т.д. Поверхностные и внутренние дефекты существенно влияют на прочность таких материалов при растяжении и сдвиге, но мало влияют на прочность при сжатии, так что первоначально их применение было обусловлено именно этой особенностью. На протяжении большей части XX века центральной задачей керамистов было преодоление связанной с дефектами хрупкости керамик, но прогресс в этом отношении, хотя и устойчивый, был очень медленным. Это позволило функциональным («тонким») керамикам, рассмотренным в главе 7, в последние десятилетия догнать конструкционные керамики, и именно им сейчас принадлежит основной объем международного рынка. В работе над функциональными свойствами керамик лидируют японские материаловеды, а недавно они также стали играть лидирующую роль в усовершенствовании и использовании высокопрочных керамик.

Как было указано в предыдущем параграфе, устранение внутренних дефектов в форме пор сделало обычно непрозрачный спеченный корунд очень прозрачным. Соответственно в последние годы керамисты разрабатывали методы устранения внутренних дефектов, которые часто ограничивают прочность на разрыв больше, чем это делают поверхностные трещины. Эта программа была «ударно» запущена в начале 1980-х годов, когда Берчел и его коллеги [Birchall et al., 1982] из «Новой научной группы» английской компании ICI показали, что балка, изготовленная (в демонстрационных целях) из «свободного от макродефектов» цемента, упруго изгибается, обнаруживая более значительные деформации, нежели балка из обычного цемента (рис. 9.12). Новый цемент был получен прессованием в формах в присутствии существенной доли «органической реологической добавки», которая позволяет прокатать смесь жидкого цемента или сформировать ее в высокопрочную массу без пор и трещин. В следующем году те же самые авторы [Kendall et al., 1983; Birchall, 1983] описали свои результаты подробнее: упругая жесткость изделий из цемента была повышена благодаря удалению пор, и также была существенно увеличена не только прочность, но и трещиностойкость. Позже [Alford et al., 1987] они установили, что все это может относиться и к корунду. В последней из указанных работ авторы также представили некоторые очень оригинальные не прямые методы оценки величины крупных трещин. В конце концов этот подход к улучшению свойств высокопрочных цементов потребовал проведения целой международной конференции [Young, 1985].

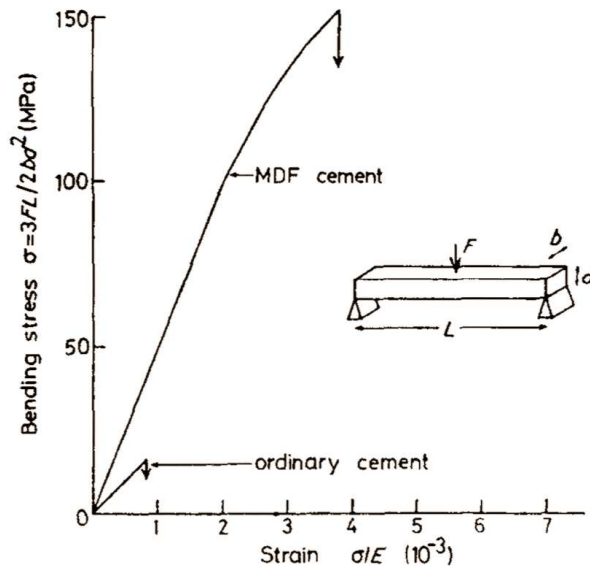


Рис. 9.12. Прочность при изгибе обычного цемента и цемента,

свободного от макродефектов (по Birchall et al. 1982)

«Новая научная группа» в сотрудничестве со всем миром приложила немалые усилия к совершенствованию этого метода для получения «свободных от макродефектов» керамик, прочных при растяжении и изгибе настолько, что их можно было бы использовать для изготовления пуленепробиваемых бронежилетов. К сожалению, коммерческий успех пришел недостаточно быстро, и компания ICI распустила «новую научную группу» и прекратила работу над методами «устранения макродефектов». Однако мысль о том, что удаление внутренних дефектов является ключом к получению лучших технических керамик, осталась. Так, в процессе экспериментального производства нитрида кремния для нового поколения клапанов автомобильных двигателей, возникшего из исследования, предпринятого Г. Петцовом (Petzow) в Порошковой металлургической лаборатории (которая вопреки своему названию занимается преимущественно изучением керамик) Института изучения металлов Макса Планка (Max-Planck-Institut für Metallforschung), используются чистые комнаты, как и при изготовлении микросхем, чтобы не попали частицы грязи, которые действовали бы как создающие напряжение дефекты [Hintsches, 1995]. Петцов отмечает, что «старая керамика на основе глины или фарфор имеют столько же общего с современной керамикой, как счет на пяти пальцах с вычислениями на современных компьютерах».

Удаление пор и внутренних трещин имеет также большое значение и для функциональных керамик. При изготовлении диэлектриков для конденсаторов, особенно из корунда, в течение долгого времени особое внимание уделялось удалению пор, поскольку они значительно снижают пробивное напряжение и вследствие этого разность потенциалов, которую могут выдержать конденсаторы.

Другой подход к повышению ударной вязкости – «трещиностойкость, обеспечиваемая превращением» – был изобретен немногим ранее, нежели цемент, «лишенный макродефектов». Первоначальная идея была опубликована в работе под интригующим заглавием «Керамосталь?» Гарви и его коллегами [Garvie et al., 1975]. Эти керамисты работали в Австралии над изучением диоксида циркония (ZrO_2), который в зависимости от температуры может существовать в трех полиморфных формах: кубической, тетрагональной и моноклинной. В основе их идеи лежало то, что мартенситный фазовый переход может происходить вследствие приложения напряжения сдвига, а не только вследствие изменения температуры. Гарви и его коллеги предположили, что благодаря добавлению к диоксиду циркония нескольких процентов MgO , CaO , Y_2O_3 или CeO_2 тетрагональная и даже

кубическая форма может быть «частично стабилизирована», так что мартенситный переход в термодинамически более стабильную форму будет происходить не спонтанно, а только в том случае, если возникновение трещин при напряжении освободит зародыш стабильной структуры и «побудит» его к формированию кристаллита. Этот процесс забирает энергию растущей трещины и таким образом тормозит ее развитие. Окончательным результатом является то, что зародившаяся трещина отклоняется или полностью останавливается, и это делает керамику более трещиностойкой. Материал заранее доводится до точки, когда происходит частичное превращение; и если обработка выполнена правильно, достигается максимальный уровень прочности. Эта блестящая идея привела к взрыву исследований по всему миру, и упрочненный за счет фазового перехода диоксид циркония, а также корунд, с введенной в него диспергированной фазой диоксида циркония, стал распространенным техническим материалом, особенно для изготовления, например, фильер для волочения проволоки, которые должны быть твердыми и прочными. На рисунке 9.13 изображены две фотографии такого материала. Приятно отметить, что австралийцы, которые изобрели этот метод, завоевали рынок и большую часть его по-прежнему удерживают. Обширная литература по диоксиду циркония обсуждается в книге Бекера и Розе [Becher and Rose, 1994], в главе, посвященной механизмам упрочнения в керамических системах, а также в обзоре Ханнинка и его коллег [Hannink et al., 2000], а механизмы разрушения упрочненного переходом диоксида циркония рассмотрены Лоуном [Lawn, 1993, p. 225]. Недостатком этого метода является то, что он не дает упрочнения материала при высоких температурах.

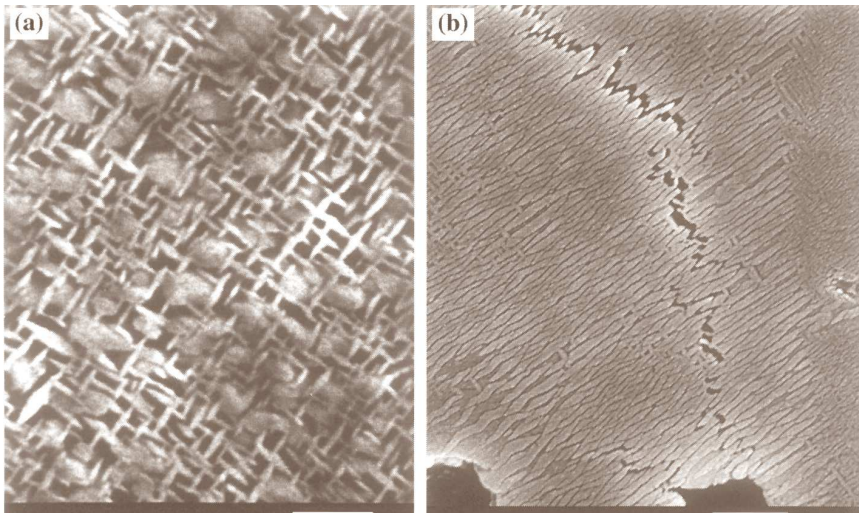


Рис. 9.13. (а) Полученный с помощью просвечивающего электронного микроскопа снимок ZrO_2 с примесью MgO , посредством старения доведенного до максимальной прочности. Видны тетрагональные частицы на границах

куба; кубическая матрица протравлена плавиковой кислотой. Масштаб 0,5 μm . (б) Полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа снимок перестаренного и подвергнутого нагружению образца ZrO_2 с примесью MgO с крупными частицами. На снимке видны сильное отклонение направления трещины и образование перемычек. Масштаб 2,5 μm . (снимки предоставлены доктором Р. Г. Дж. Ханнинком)

Принцип упрочнения путем фазового перехода был первоначально разработан несколькими годами раньше [Gerberich et al., 1971] для стали и назывался TRIP – Transformation-Induced Plasticity (пластичность, наведенная фазовым превращением). Отсюда и название, предложенное в 1975 году для новой формы диоксида циркония – «керамическая сталь». В трип-сталих фаза аустенита метастабильна, и там, где развивающаяся трещина локально создает возрастающее напряжение, локально образуется мартенсит; и то, что на это требуется энергия, обуславливает упрочнение стали в некотором температурном интервале.

9.5.1. Нитрид кремния

Здесь нет места, чтобы подробно обсудить последние события в области создания керамик, предназначенных для работы при высоких напряжениях и при высоких температурах. Интересно, что в изданной в 1986 году Бюро технической оценки проектов при конгрессе США подробной памятной записке о современных структурных керамиках и композитах отмечено, что «керамики представляют собой столь обширный класс материалов, что их удобнее определять в терминах того, чем они не являются, чем того, чем они являются. Таким образом, они могут быть определены как все твердые тела, которые не являются ни металлическими, ни органическими». Я ограничусь рассмотрением всего одной разновидности керамик, нитрида кремния [Hampshire, 1994; Leatherman and Katz, 1989]. Впервые этот материал был представлен в 1857 году. Si_3N_4 имеет два полиморфа, из которых один (β) является устойчивой формой при высоких температурах. Порошок нитрида кремния можно изготовить заранее и затем подвергнуть горячей штамповке (или горячей изостатической штамповке). При втором, более дешевом, способе получения кремниевый порошок спекают и затем азотируют; этот способ имеет преимущество с точки зрения сохранения формы изделия. С целью обеспечения хорошей твердости и отсутствия пористости в окончательном продукте используется ряд добавок. Со времен войны эта керамика стала объектом множества исследований. В 1971–1972 годах две

группы, в Японии (Ояма (Oyama), Камигаито (Kamigaito)) и в Англии (Джек (Jack), Вильсон (Wilson)) независимо друг от друга разработали более сложные варианты нитридов кремния, «сиалоны» (акроним, полученный из Si-Al-O-N), представляющие собой группу материалов, некоторые из которых могут быть спечены без давления до идеальной плотности. Они также представлены в книге Хэмпшира.

В течение нескольких лет нитрид кремния применялся для изготовления турбинных роторов автомобилей, поскольку благодаря низкой плотности этого материала, $3,2 \text{ г/см}^3$, создаются низкие центробежные напряжения. Как мы видели в параграфе 9.1.4, сейчас нитрид кремния начинает уступать место алюминиду титана, также очень легкому соединению. Примерно с 1995 года в немецких машинах в виде эксперимента из нитрида кремния изготавливаются впускные и выпускные клапаны. Они служат очень долго. Низкая плотность означает, что становятся достижимы высокие частоты колебаний; кроме того, для этого материала нет проблемы с нагреванием, поскольку он легко может выдерживать температуры до 1700°C . Однако такие керамические клапаны, видимо, по-прежнему остаются экспериментальными, хотя ими оснащены примерно две тысячи автомобилей немецких автопроизводителей. В последнее время часто поднимается вопрос о «полностью керамическом двигателе», дизельном или, что еще более многообещающе, газовом. Сейчас существует только полностью керамический двухтактный двигатель. Работа над керамическими дизельными двигателями в настоящее время переместилась в Японию (например, [Kawamura, 1999]). К преимуществам использования в качестве материала для них нитрида кремния можно отнести не только его устойчивость к высоким температурам и низкую теплопроводность, но и примечательно низкое трение при вращении или скольжении деталей. Основной проблемой остается высокая стоимость производства (как упомянуто выше, желательно наличие чистой комнаты), однако экспериментальные двигатели потребляют меньше топлива и, кроме того, почти не требуют (или вовсе не требуют) охлаждения. Полным ходом идут исследования, направленные на снижение стоимости производства. (Что касается алюминидов титана, то стоимость этого соединения почти полностью обусловлена стоимостью технологии; элементы сами по себе дешевы.) Когда недавно стоимость производства нитрида кремния упала до 10£ за клапан, производители стальных клапанов быстро снизили свои цены [Petzow, 2000]. Такова конкуренция новых и классических материалов в действии.

9.5.2. Разработка других керамик

Мне следует сказать еще об одном эпизоде эволюции керамик — о попытке на основе известных свойств нитрида кремния сделать предпо-

ложения о свойствах нитрида углерода, C_3N_4 , который теоретически должен быть (из-за свойств, которые должна иметь связь C-N) тверже алмаза. Эта идея впервые была обнародована в 1989 году [Liu and Cohen, 1989] и привела к исключительно бурным исследованиям. В течение нескольких лет было опубликовано несколько сотен работ, но ни одна из них не показала однозначно, что постулированное соединение существует; однако прочности, измеренные в материалах, представляющих собой несовершенные приближения к нему, были очень высоки. Два обзора современного состояния этой проблемы выполнены Каном [Cahn, 1996] (кратко) и Вонгом [Wang, 1997] (подробно). Теоретический поиск сверхпрочных материалов в общем был рассмотрен Тетером [Teter, 1998] в работе под заголовком «Вычислительная алхимия». Весь комплекс исследований, вызванных этим теоретическим предсказанием, «метался» между экспериментом и теорией; возможно, это прототип керамических исследовательских программ будущего.

Здесь нет места, чтобы рассказать обо всех многочисленных событиях в сфере обработки, которые связаны с современной «хай-тек» керамикой. Наиболее интересно использование в качестве исходных полимерных материалов, которые превращаются в керамические волокна посредством пиролиза (параграф 11.2.5); с помощью этого метода получен аморфный углерод – неактивный материал, используемый для изготовления медицинских имплантантов. На этом же основаны разработанные более четверти века назад стандартные методы получения высокопрочных волокон графита из полиакрилонитрила и карбида кремния из поликарбосилана, которые рассмотрены в 6 и 8 главах книги Чаула [Chawla, 1998] и в рамках данной работы в главе 11.

Еще одной важной инновацией является создание в Японии керамических композитных материалов, выполненных посредством направленного затвердевания в сверхвысокотемпературных печах [Waku et al., 1997]. В его основу легла разработанная в 1960-х годах металлургическая практика «замораживания» упорядоченных игл карбида тантала в матрице никель-хром. Эвтектическая структура смесей $Al_2O_3/GdAlO_3$ включает две непрерывные взаимопроникающие фазы; оказывается, эта структура обладает гораздо более высокой ударной вязкостью (более устойчива к разломам), чем аналогичная смесь, полученная спеканием. Однонаправленно «замороженная» структура остается прочной при температурах вплоть до $1600^\circ C$.

9.6. Стеклокерамики

В 7 главе я дал общий обзор оптических стекол, а также того их вида, который используется для изготовления оптических волноводов, или волокон для передачи сообщений на большие расстояния. Оксидные стекла, конечно, используются не только для этого [Boyd and Thompson, 1980], и мировая промышленность стекла крепко стоит на ногах благодаря многим нововведениям, касающимся его обработки и применения. Например, для сохранения комнаты прохладной используются стекла со специальным покрытием, отражающим часть солнечного спектра. Можно также отметить, что в настоящее время существует способ изготовления стеклянного листа для зеркал и окон без шлифовки и полировки. Это так называемый пилкингтонский процесс всплывания стекла (он был открыт Аластером Пилкингтоном, когда тот помогал своей жене мыть посуду): расплавленное стекло всплывает над спокойной поверхностью расплавленного олова и медленно охлаждается. Процесс этот прост только на словах; на самом деле высокие показатели равномерности и гладкости листа были достигнуты благодаря многолетним упорным исследованиям.

Основные достижения, благодаря которым оптические волноводы (волокна) превратились в успешный коммерческий продукт, принадлежат Р.Д. Мауреру (Mauger), сотруднику исследовательских лабораторий компании Corning Glass Company в штате Нью-Йорк. Благодаря этой компании была введена также еще одна разновидность изделий – стеклокерамики (кристаллические керамики, выполненные из стеклянного сырья). История этих разработок содержит много важных уроков для студента-материаловеда. Она показывает, как важна решительность изобретателя, который может потратить годы не только на разработку нововведения, но также на продвижение его сквозь инертность масс и скептицизм. Она утверждает жизненную необходимость упорного совершенствования процесса, как в случае со всплывающим стеклом. Наконец, что, наверное, наиболее важно, она показывает ценность заботливо выращенной исследовательской общности, которая поощряет обнаруженный талант и защищает его от нетерпимости и ограниченности, исходящих от того, что связано с коммерческой стороной. Лаборатория компании Corning Glass, подобно аналогичным лабораториям General Electric, Du Pont или Kodak, является примером долгодействующей коммерческой и научно-исследовательской лаборатории, которая добилась признания и поэтому не может быть внезапно закрыта ради извлечения большей выгоды в текущем году.

Группа ученых из объединения исследователей-политологов университета Сассекса, Англия, проанализировала, какие факторы благоприятствуют успеху промышленной инновации [Rothwell et al., 1974]. В рамках этого проекта (названного SAPPHO) они провели критическое сравнение 43 пар сходных инноваций (в каждой паре одна успешная в коммерческом отно-

шении и одна неудачная) и на основе этого сравнения сделали важные обобщения, в том числе и такой вывод: «Ответственные лица (то есть научный руководитель, ответственный исполнитель, менеджер по продвижению продукции и особенно изобретатель (первооткрыватель)) в случаях успешных попыток обычно старше и имеют больший авторитет, нежели их визави, которые проигрывают».

Первым техническим новатором и первым изобретателем стеклокерамики был физический химик С. Дональд Стуки (р. 1915; рис. 9.14), который пришел в лабораторию Corning в 1940 году после того, как стал доктором химии в МТИ. Впоследствии он описал свою научную карьеру в



Рис. 9.14. С. Дональд Стуки, держащий в руках пластинку светочувствительного золотого стекла (по Stookey 1985, фотография предоставлена Corning Incorporated Department of Archives and Records Management, компания Corning, Нью-Йорк)

автобиографии [Stookey, 1985]. Первой его задачей было изучение светочувствительного стекла нескольких видов, в том числе золотосодержащего «рубинового стекла», известного с начала XVII века. Особые формы таких стекол содержат растворенное золото в бесцветной ионизированной форме и приобретают интенсивную окраску под действием ультрафиолетового света. Чтобы это было возможно, в составе стекла должен присут-

ствовать «улавливатель», который эффективно накапливает ультрафиолетовый свет и использует его энергию для преобразования ионов золота в нейтральные атомы металла. Стуки определил, что за это действие отвечает оксид церия, и создал светочувствительное стекло, которое могло окрашиваться в голубой, пурпурный или рубиновый цвет, в зависимости от величины осажденных в нем коллоидных золотых кристаллов. Потом у него возникла мысль использовать открытый им процесс для размещения частиц золота, которые могли бы, в свою очередь, действовать как гетерогенные ядра для кристаллизации остальных форм в стекле подходящего состава. Он понял, что для этого подходят литиевое силикатное стекло и натриевое силикатное стекло, и возможность их использования зависит от особенностей термической обработки (чтобы сначала создать зародыши, а потом побудить их к росту). В натриевом стекле были зарожены кристаллиты фторида натрия, и материал сделался матовым стеклом, непрозрачным на свету и проницаемым в тени. Он получил торговое название «фоталит» (FOTALITE) и после значительного периода обсуждения внутри компании, в котором Стуки принимал участие, его стали применять для изготовления осветительных приборов. (В стеклопромышленности расширение производства промышленных продуктов очень дорого, и для его реализации необходимо долго убеждать тех, кто уполномочен принимать решения.) Патенты были получены в 1950 году.

Побочным продуктом этих исследований гетерогенного зародышеобразования стало открытие Стуки в 1959 году фотохроматического стекла – материала, который может обратимо темнеть или светлеть в зависимости от того, падает ли на него свет или нет; секрет заключается в обратимом формировании кристаллитов на основе меди – первой обратимой реакции, известной в стекле. Этот материал применяется для изготовления солнечных очков.

В мемуарах Стуки есть рассказ о том, как в 1948 году директор по исследованиям Corning Glass попросил сотрудников попытаться найти способ «механически создать» чрезвычайно сложные отверстия в тонких стеклянных пластинах. Речь шла о миллионе отверстий в одной пластине, и подразумевался цветной телевизионный экран. У Стуки была идея. Он испытал три найденных им различных фоточувствительных стекла: сначала подверг пластины действию света сквозь маску, что привело к кристаллизации, а затем подверг их действию различных известных растворителей стекла. Литиевое силикатное стекло оказалось подходящим: в нем все кристаллизованные участки полностью растворились, а само стекло осталось. Так было изобретено «фотохимически механически обрабатываемое» стекло, под торговой маркой «фотоформ» (FOTOFORM) [Stookey, 1953].

На рисунке 9.15 изображены примеры объектов, выполненных из этого материала; это единственный способ создать в стекле такие формы. По словам Стуки, «потребовалось почти тридцать лет, чтобы возник самостоятельный большой бизнес; сейчас из этого стекла изготавливают структуры сложной формы для электроники, связи и других отраслей промышленности (при производстве компьютеров, электронных дисплеев, электронных принтеров и даже для декоративных целей). Это изобретение также стало важным событием в работе по созданию новых технологий производства стекла, поскольку оно подтвердило, что фотохимические реакции, связанные с незначительными (менее чем сто частей на миллион) добавками золота или серебра, могут вызвать кристаллизацию, в результате которой произойдут крупные изменения в химических свойствах стекла».

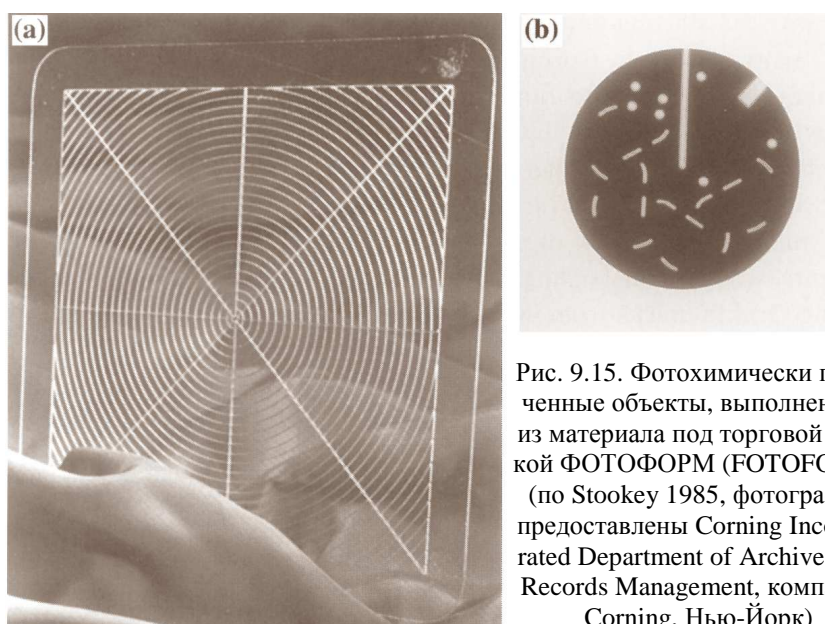


Рис. 9.15. Фотохимически полученные объекты, выполненные из материала под торговой маркой ФОТОФОРМ (FOTOFORM) (по Stookey 1985, фотографии предоставлены Corning Incorporated Department of Archives and Records Management, компания Corning, Нью-Йорк)

В конце 1950-х годов произошел классический случай «озарения подготовленного ума». Стуки принимал участие в систематическом изучении скорости реакций и собирался подвергнуть образец ФОТОФОРМА™ термической обработке при температуре 600°C. Температурный ограничитель был неисправен, и когда Стуки повернулся к печи, он обнаружил, что температура уже достигла 900°C. Он знал, что стекло плавится при температуре ниже 700°C, но вместо емкости с жидким стеклом он обнаружил непрозрачную, недеформированную твердую пластинку. Он взял ее, уронил нечаянно на кафельный пол, она упала с громким резким металли-

ческим звуком и не разбилась. Он понял, что подвергнутый химическому механическому воздействию материал после дальнейшей термической обработки превратился в прочную керамику. Так появился ФОТОКЕРАМTM (FOTOCERAM) [Stookey, 1961]. Технология его получения такова: нагревание до 600°C дает метасиликат, ядрами которого являются частицы серебра и который растворим в жидком реагенте; затем, в ходе второго этапа обработки, при 800–900°C в получившееся стекло добавляются дисиликат лития и кварц и получается прочная керамика.

Этот случай положил начало созданию, и не в последнюю очередь лабораторией Corning Glass, огромного количества стеклокерамик, включая материалы на основе особых кристаллических фаз, имеющих очень небольшие коэффициенты расширения. Из них стали изготавливать радиопрозрачные укрытия (пропускающие радиоволны и устойчивые к воздействию дождя), а позже изделия домашнего обихода. Конечно, участие в исследованиях принимали и многие другие ученые, такие как Джордж Билл (Beall). Кроме того, появилось покрытие для ветровых стекол машин, которое содержит мельчайшие кристаллиты таких фаз; их вводят при температуре выше температуры размягчения, поэтому после охлаждения поверхность остается сжатой, что предотвращает возникновение трещин Гриффитса. Из-за того, что размер кристаллитов существенно меньше длины волн света, такое покрытие очень прозрачно. Как Стуки отмечает в своей книге, стеклокерамики изготавливают из гомогенного стекла, дающего совершенную устойчивость и упорядоченность всех свойств после кристаллизации. В этом второе их преимущество над любой другой керамической или композитной структурой, не считая фотомеханизма.

По поводу промышленных исследований, которыми Стуки занимался всю жизнь, он высказался так: «Для решения сложной проблемы промышленный исследователь должен собрать вместе все многочисленные нити. На мой взгляд, это более сложная и благодарная задача, чем задача академического исследователя, который изучает лишь один параметр умозрительной системы».

В условиях жесткой конкуренции даже очень успешные материалы могут оказаться вынуждены уступить путь новым высокотехнологичным продуктам. Недавно руководитель компании Corning Glass, «которая по количеству докторов философии конкурировала с Лос-Аламосом» [Anon., 2000], счел необходимым продать отделение товаров широкого потребления, в которое входило и производство некоторых стеклокерамик, с тем, чтобы полностью сосредоточиться на производстве лучших в мире стекловолокон для оптокоммуникации. На стоимости акций компании это решение не отразилось.

С 1960-х годов по сей день многие исследователи, как академические, так и промышленные, брали за основу своей работы стеклокерамические инновации компании Corning. Наилучший обзор исследований в области стеклокерамик выполнил британский ученый МакМиллан [McMillan, 1964, 1970]. Согласно его словам, великий французский химик Реомюр открыл стеклокерамику еще в середине XVIII века: «Он обнаружил, что если стеклянные бутылки обложить смесью песка и гипса и в течение нескольких дней сохранять накаливаемыми докрасна, они превратятся в непрозрачные, подобные фарфору, предметы». Однако Реомюр не мог добиться полного управления свойствами, необходимого для использования открытия. Это удалось только через двести лет Стуки и его сотрудникам. МакМиллан и его коллеги обнаружили, что P_2O_5 служит наилучшим агентом зародышеобразования, и запатентовали это в 1963 году. С тех пор на химические реакции гетерогенного катализа при высоких температурах пролили свет многие другие исследования, которые активно продолжаются и в настоящее время. Тридцать лет назад британцы предприняли интересную попытку превратить отходы производства стали в строительные блоки («Слагкеррам» («Slagceram»)), но она не увенчалась успехом. Однако на рынке сложных и дорогих материалов стеклокерамика стала одним из наиболее заметных примеров успехов материаловедения.

Глава 10

МАТЕРИАЛЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ

10.1. Формы экстремальности

В этой главе я собираюсь рассмотреть примеры многочисленных категорий материалов, использование которых обусловлено экстремальным характером их обработки, формы, микроструктуры или назначения. Предмет моего рассмотрения также включает сверхвысокие давления, хотя они уже были рассмотрены в параграфе 4.2.3. На протяжении последних нескольких десятилетий XX века методы обработки материалов неуклонно совершенствовались, и в настоящее время доминируют материалы в «экстремальных состояниях».

В качестве примеров я избрал быстрое затвердевание, экстремальный характер которого связан со скоростью охлаждения; наноструктурные материалы, экстремальный характер которых связан с их исключительно мелкими зёрнами; науку о поверхностях, экстремальный характер которой связан с достижением сверхвысокого вакуума, в этой связи также прослежены этапы «борьбы» за качество вакуума; тонкие пленки различного рода, экстремальный характер которых в том, что их размер в одном из измерений весьма мал; и квазикристаллы, экстремальный характер которых связан с их формой симметрии. Можно было бы привести и другие примеры, но эта глава задумана относительно короткой.

10.2. Экстремальные методы обработки

10.2.1. Быстрое затвердевание

Промышленный метод, известный в настоящее время как технология быстрого затвердевания, необычен тем, что он обязан своим появлением исследовательской программе, проводившейся в одной лаборатории по чисто научным причинам. Последовавшие разнообразные промышленные исследования были непредвиденным и желанным побочным продуктом.

Создателем технологии быстрого затвердевания был Поль Дювез (Duwez) (1907–1984). Этот талантливый металлург родился и получил образование в Бельгии, а затем переехал в Пасадену, Калифорния, и провел остаток своей трудовой жизни здесь, сначала в лаборатории реактивного движения (Jet Propulsion Laboratory), а затем, с 1952 по 1984 годы, в качестве профессора в Калифорнийском технологическом институте (California Institute of Technology). Перед тем как обратиться к занятиям, связанным с

настоящей темой, он сделал ряд крупных открытий. Например, в 1950 году он провел идентификацию и характеризацию сигма-фазы, вредной охрупчивающей фазы в ряде преимущественно железных сплавов. Это весьма способствовало возобновлению интереса к изучению интерметаллических соединений. Говоря о том, что произошло дальше, я предпочел бы привести несколько фраз из биографии Дювеза [Johnson, 1986a], из которой также был взят и его портрет (рис. 10.1): «(С 1952 года) Дювез с несколькими своими студентами систематически исследовал интерметаллические фазы.

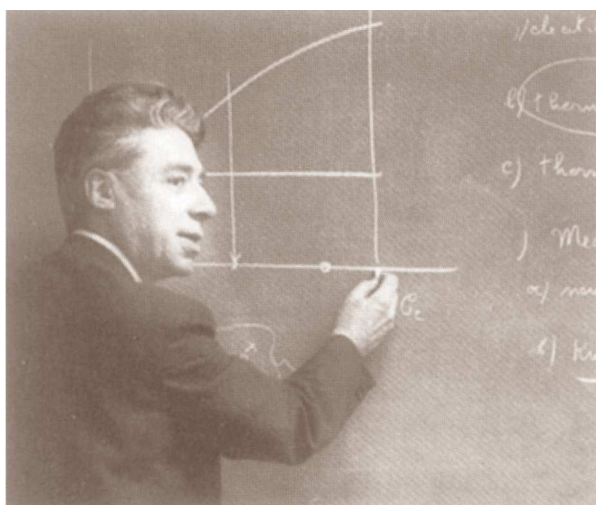


Рис. 10.1. Портрет Поля Дювеза, 1962 год (по книге Johnson 1986a)

Теоретические основы понимания явлений растворимости в твердых растворах и возникновения интерметаллических фаз в бинарных сплавах заложили работы Юм-Розери (Hume-Rothery), Мотта (Mott), Джонса (Jones) и др. Свои теоретические построения эти ученые основывали на представлениях об электронной структуре металлов. По мере развития этих идей возник вопрос о причинах очевидного отсутствия полной взаимной растворимости компонентов в простой бинарной системе серебро–медь (хотя в системах медь–золото и серебро–золото такая полная растворимость есть). Еще в 1955 или 1956 году Дювез поднял этот вопрос во время обсуждений со студентами. Он предположил, что, возможно, разделение системы серебро–медь на два (твердых) раствора могло бы быть предотвращено с помощью достаточно быстрого охлаждения тонкого слоя расплава. В конце концов два студента, Рон Виллемс (Willems) и Вильям Клемент (Klement), изобрели способ провести необходимые эксперименты,

используя примитивный аппарат, состоящий из кварцевой трубки, содержащей капельку металла и соединенной с емкостью сжатого газа. Капелька расплавлялась под действием пламени, и под давлением жидкий сплав попадал на полоску меди. Таким образом, был получен гомогенный твердый раствор [Duwez et al., 1960a] и родилась современная наука быстрого охлаждения. Наиболее примечательно было то, насколько быстро Дювез понял важность этого события. По прошествии всего нескольких недель был построен более сложный аппарат и началось систематическое изучение благородных металлов. Уже через месяц при быстром охлаждении простой эвтектической системы серебро–германий была получена новая метастабильная кристаллическая интерметаллическая фаза [Duwez et al., 1960b]. Дювез определил ее как пропущенную фазу «Юм-Розери». Вскоре после этого в попытке найти другие сходные фазы быстрому охлаждению из расплава был подвергнут сплав золото–кремний, и таким образом было получено первое металлическое стекло [Klement et al., 1960]. «С тех пор большинство металлических стекол было получено по той же формуле: большая составляющая – металл, меньшая составляющая – металлоид». Через несколько лет Дювез написал статью о нескольких первых плодотворных годах работы над технологией быстрого затвердевания [Duwez, 1967]. Джонсоном представлен список наиболее известных работ Дювеза, включающий сорок одно наименование [Johnson, 1986a].

Много лет спустя расчет электронной структуры для трех систем, медь–серебро, медь–золото и серебро–золото, которым были посвящены первые эксперименты Дювеза, позволил дать объяснение различиям в свойствах этих трех систем [Takura et al., 1987]. Признаком современной разобщенности исследований является то, что в этой статье нет никаких ссылок на Дювеза, хотя двое из ее авторов работают в металловедческих лабораториях. Еще раньше была предпринята гениальная попытка объяснить необычность системы медь–серебро: Гшнейднер [Gschneidner, 1979] попытался связать температуру Дебая с тем, что он назвал «прочностью решетки»; серебро имеет более высокую температуру Дебая, чем золото, и Гшнейднер предположил, что именно поэтому ряд лантанидов (редкоземельных металлов) лучше растворяется в золоте, чем в серебре. Эти две работы приведены здесь, чтобы показать, что объяснение необычного поведения некоторых сплавов, спровоцировавшего исследование Дювеза, потребовало от металлургов и физиков немалой изобретательности.

Оказалось, что независимые исследования технологии быстрого затвердевания проводились в России в 1958 году И.В. Салли [Salli, 1959], но там ей не было найдено практического применения.

Дювез и целый ряд исследователей, работавших в промышленности (особенно компания Allied-Signal в Нью-Джерси), занялись разработкой и

улучшением устройств для реализации технологии быстрого затвердевания. Интересно, что первоначально эти устройства были сложными, а затем становились все проще. Наконец, в конце 1960-х годов появился и стал применяться в США и Японии метод спиннингования. В своем окончательном варианте он выглядел так: струю расплавленного сплава пускали на быстро вращающийся отполированный медный диск, в результате чего получалась тонкая лента примерно 1–3 мм шириной. Позже был разработан вариант, в котором дно сопла располагалось менее чем в миллиметре от поверхности диска и сопло имело форму щели, так что можно было получать широкую ленту (вплоть до 20 см).

Эволюция устройств, позволяющих создать условия для быстрого затвердевания, содержит в себе интересный урок. Как отметил в своем историческом обзоре Кан [Cahn, 1993], некоторые из этих устройств существовали задолго до того, как Дювез начал свои исследования. Они представляли собой приспособления для дешевого способа производства стальной проволоки для проводов, но они не оправдали ожиданий, и интерес к ним ослаб. Однако группа Дювеза, поддерживаемая своим научным любопытством, довела эту техническую идею до воплощения. Его работа над технологией быстрого затвердевания имела два основных последствия. Во-первых, появились метастабильные (пересыщенные) металлические твердые растворы, такие как инструментальные стали и легкие сплавы. Их упрочнение стало особенно эффективно, поскольку благодаря быстрому охлаждению стало возможно создание больших пересыщений. И во-вторых, изучение металлических стекол во всем их многообразии не только создало обширную область экспериментальных и теоретических исследований [Cahn, 1980], но и привело к важным технологическим достижениям. Можно сказать, что работа Дювеза создала целую концепцию неравновесной обработки материалов (включая такие методы, как обработка поверхности лазером). Обзор этих методов можно найти в [Suryanarayana, 1999]. Этот вопрос обстоятельно рассмотрен также в историческом обзоре Кана и в книге Кана 1993 года издания. В ней описано постепенное развитие теоретических и экспериментальных методов измерения скорости охлаждения в устройствах для быстрого затвердевания, в которых достижима скорость миллион градусов в секунду; это существенно выше скорости в несколько тысяч градусов в секунду, с которой может происходить обычное остывание. Еще одна пророческая статья о технологии быстрого затвердевания принадлежит Джонсу [Jones, 2000].

10.2.1.1. Металлические стекла

Что касается металлических стекол, то их образование при быстром охлаждении было настолько неожиданно, что в течение ряда лет Дювез

был настроен по отношению к этому открытию скептически, несмотря на то, что оно было сделано его собственной группой. Взрыв исследований в данной области произошел в 1960-х и 1970-х годах. Исследователей интересовали факторы, определяющие способность к формированию таких стекол (прежде всего, вопрос о составе сплава), их пластические свойства, механизмы диффузии, электрическая проводимость и, особенно, ферромагнитные свойства [Sraeren and Turnbull, 1984]. Согласно Джонсону (Johnson), в 1962 году или около того Дювез встретил на конференции великого Петера Дебая (Debye) и обсудил с ним возможность присутствия в металлических стеклах ферромагнетизма, несмотря на отсутствие кристаллической решетки, которая могла бы задать вектор для ориентации спинов. Должно быть, Дебай подал ему новую идею, поскольку Дювез начал изменять прежний состав стекла, $Pd_{80}Si_{20}$, заменяя часть Pd железом, и в 1966 году в этих стеклах был обнаружен слабый ферромагнетизм. Дальнейшие исследования в конце концов привели к составу сплава $Fe_{75}P_{15}C_{10}$, который оказался сильно ферромагнитным. Состав, близкий к этому, и сейчас используется в производстве трансформаторов.

История применения железных стекол для изготовления небольших «распределительных трансформаторов», позволяющих понизить напряжение от нескольких тысяч вольт до напряжения, используемого в быту, и техническое оформление этого изобретения были недавно опубликованы де Кристофаро [DeCristofaro, 1998]. В случае использования железного стекла потери сердечника (магнитные и потери вследствие вихревых токов) гораздо ниже, чем в случае использования применявшегося ранее в течение столетия сплава кремний–железо с ориентированными зернами. Отчасти это связано с тем, что из-за отсутствия магнитокристаллической анизотропии коэрцитивная сила в металлических стеклах невелика. Вследствие этого потери мощности в трансформаторе настолько снижаются, что немного более высокая стоимость стекла становится вполне приемлемой.

Последним шагом в развитии металлических стекол было открытие «объемных металлических стекол». С 1960-х годов было известно, что если некоторые составы, например тройной сплав Cu-Pd-Si, охлаждать со скоростью несколько сотен градусов в секунду, то можно избежать нежелательной кристаллизации в ходе охлаждения. В.Л. Джонсон (Johnson), один из ближайших сотрудников Дювеза, а также Т. Мацумото (Masumoto) и А. Иноэ (Inoue) в Сендаи, Япония, независимо друг от друга усовершенствовали такие составы и создали сложные смеси, обычно из четырех или пяти составляющих, критическая скорость охлаждения которых составляет всего 10 градусов в секунду или иногда даже 1 градус в секунду, почти как при плавлении оксидов кремния! Из такого стекла уже можно было изготовить объекты толщиной несколько сантиметров. Первой была найдена

смесь Zr-Ti-Ni-Cu-Be, и Джонсон продолжал настойчиво заниматься этой темой; он же написал по ней последний обзор [Johnson, 1996]. Эти составы обычно близки к эвтектическим, что, как известно, способствует формированию стекла. Также применяется так называемый «принцип беспорядка»: не все многочисленные диффузионные процессы, необходимые для кристаллизации такого стекла, могут идти свободно, и некоторые «медленные элементы» будут «удерживать» стекло от кристаллизации. Вплоть до наших дней способы применения объемных металлических стекол не так многочисленны, как можно было бы ожидать. Наибольшую прибыль приносит изготовление из этих материалов устойчивых к обманным уловкам (из-за низкого демпфирования) электронных американских рулеток. Ряд объемных стекол на основе алюминия энергично разрабатывается с 1990 года Мацумото (Masumoto) и Иное (Inoue) в Сендаи, Япония, и несколько статей по этой теме перечислено в обзоре Джонсона 1996 года. Иное также написал ряд интересных обзоров исследований в этой области. Группа Иное приступила к созданию сверхпрочных металлических стекол на основе алюминия, которые с помощью соответствующей термической обработки упрочняются нанокристаллитами (например, [Kim et al., 1991]). Джонсон и многие его соратники (например, [Löffler et al., 2000]), проведя подробное физическое исследование, установили, почему в объемных стеклах может быть проведена кристаллизация, создающая нанокристаллические зерна. По всей видимости, металлургические стекла ждут большое будущее в качестве исходных материалов для создания отчасти или полностью кристаллизованных сплавов.

10.2.1.2. Остальные методы аморфизации

Технология быстрого затвердевания является не единственным способом изготовления металлических стекол. В 1983 году Джонсоном и его сотрудниками был открыт новый метод – *реакция аморфизации твердых тел*. Позже Джонсон описал его [Johnson, 1986]. Его суть заключается в том, что если прилегающие друг к другу тонкие слои кристаллических элементов нагревать до взаимопроникновения, то зона смешения может оказаться аморфной, поскольку в некоторых случаях кристаллизация термодинамически устойчивого интерметаллического соединения кинетически невозможна. Есть еще способ аморфизации – интенсивная механическая деформация порошка металлического или неметаллического соединения посредством ударов падающих стальных или керамических шариков в шаровой мельнице. Позже этот метод стал самостоятельным крупным полем исследования. Такой метод аморфизации был впервые рассмотрен А.Е. Ермаковым (Yermakov) в России в 1981 году. Хороший обзор этого метода выполнен Кохом [Koch, 1991]. В 1994 году Дезре (Desré) было

проведено теоретическое исследование, которое показало, что, когда средняя величина зерна порошка в шаровой мельнице уменьшается до критической, он начинает «плавиться» и образуется термодинамически стабильное стекло. Действительно, выяснилось, что аморфизация и настоящее плавление тесно связаны [Cahn and Johnson, 1986].

Многочисленные исследования проводились также по теме перехода кристалл–стекло под действием ядерного облучения. Они начались в 1962 году, после того, как Блох (Bloch) обнаружил, что U_6Fe аморфизировался под действием осколков деления. Физика этого процесса рассмотрена Окамото и его коллегами [Okamoto et al., 1999].

10.3. Предельные микроструктуры

10.3.1. Наноструктурные материалы

В 1959 году на собрании Американского физического общества (American Physical Society) нобелевский лауреат в области физики Ричард Фейнман (Feynman) сделал доклад о многообещающих перспективах управления малыми количествами конденсированного вещества: «Я не сомневаюсь в том, что когда мы сможем хотя бы немного контролировать структуру материалов в малом масштабе, мы получим в свое распоряжение гораздо больший спектр их возможных свойств». Несколькими годами раньше, в 1953 году, как мы уже отмечали в параграфе 7.2.1.4, русские ученые Лифшиц (Lifshitz) и Косевич (Kosevich) предсказали квантовые размерные эффекты в так называемых квантовых ямах и квантовых точках, что привело к открытию Эсаки (Esaki) и Цу (Tsu) в 1970–1973 годах полупроводниковых сверхрешеток. Чуть позже началось исследование атомных кластеров, преимущественно металлов и полупроводников, вызванное интересом к тому, каким образом в малых скоплениях атомов будут проявляться свойства, меняющиеся в зависимости от размеров скопления атомов, например температура плавления. В 1988 году была опубликована статья [Brus, Siegel et al., 1988] как о кластерах, так и о «материалах из совокупностей кластеров». Последний термин был одним из многих использовавшихся в то время синонимов для обозначения поликристаллических твердых тел, состоящих из исключительно малых зерен. Недавно международное сообщество, занимающееся такими материалами, остановилось на термине «наноструктурные материалы», отказавшись от словосочетаний «нанофазные материалы» и «нанокристаллические материалы». Иногда также употребляется слово «наноструктуры», но при этом возникает риск смешения рассматриваемой сферы деятельности с иной – с производством малых механизмов, например наноэлектрических моторов, часто

из монокристаллов кремния, которые я здесь не рассматриваю. Для них сейчас часто используется термин «микромеханоэлектрические» машины. В 1959 году Фейнман получил денежную премию за первый электрический мотор размером менее 1/64 дюйма. Это случилось незадолго до того, как он представил свою речь.

Наноструктурные материалы стали основным предметом обсуждения в лекции, прочитанной в Дании Гербертом Гляйтером [Gleiter, 1981]. (Зигель недавно выполнил обзор рассматриваемой области исследования [Siegel, 1996], в котором отозвался об этой лекции как о некоем «водоразделе».) Немного позже Гляйтер и Маркардт [Gleiter and Marquardt, 1984] высказали некоторые дальнейшие соображения относительно особенностей данных материалов. Гляйтер предположил, что твердые материалы этого типа можно получить путем подачи пара вещества в пространство, занятое инертным газом под высоким давлением. Наноскопления вещества конденсируются на подложке, их можно будет без нарушения вакуума собрать и под давлением поршня скомпактировать в предварительную «сырую» форму, которую затем можно будет уплотнить путем термической обработки. Таков традиционный способ изготовления малых образцов для изучения, в первую очередь, механических свойств наноструктурных материалов. На рисунке 10.2 изображена структура этих материалов, преимущественно однофазных, согласно идее Гляйтера: здесь существенная доля атомов лежит на разупорядоченных зеренных границах. Было высказано предположение, что по мере уменьшения размера зерна будет постепенно возрастать сопротивление пластической деформации, осуществляемой

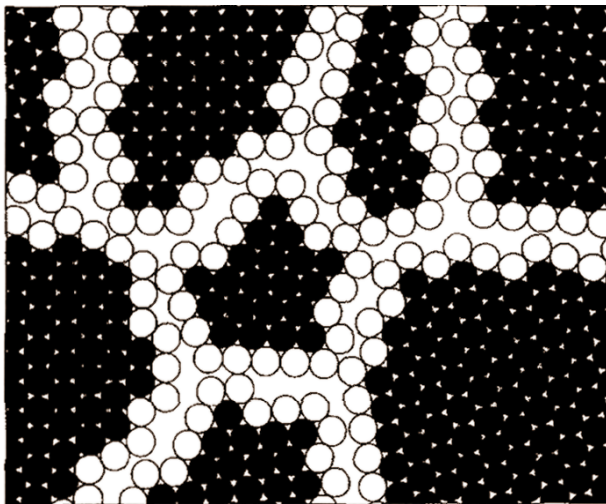


Рис. 10.2. Схема микроструктуры наноструктурного

монофазного материала (по Gleiter 1996)

путем движения дислокаций; и это, по-видимому, так и есть, кроме тех случаев, когда при самых малых размерах зерна происходит смена механизма деформации и прочность опять уменьшается. В этом направлении по-прежнему проводятся многочисленные исследования. Аналогичным образом были рассмотрены также «наноккомпозиты». На рисунке 10.3 показано, что наноструктурный «кермет» WC-Co, используемый для производства режущего инструмента, существенно тверже, чем тот же материал с обычной величиной зерна; мелкозернистый кермет также значительно менее хрупок (обладает существенно большим сопротивлением к образованию трещин).

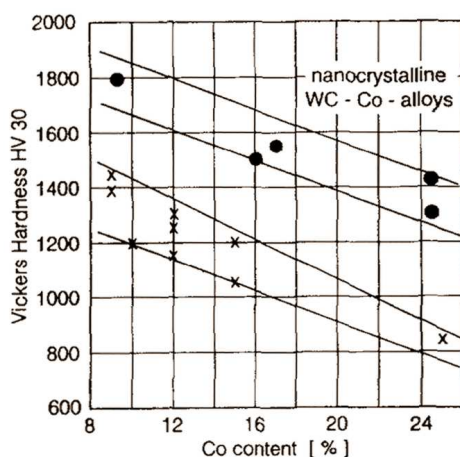


Рис. 10.3. Твердость наноструктурного «кермета» WC-Co и «кермета» с обычной величиной зерна (по Gleiter 1996, рис. взят из статьи Шлюмпа и Вильбрандта)

Наиболее интересное свойство наноструктурных металлов, и особенно керамик, таких, например, как оксид титана, заключается в том, что присутствующий им очень малый размер зерна способствует деформации ползучести Набарро–Херринга, которая, в свою очередь, является неременным условием сверхпластической деформации под действием напряжения. Подробнее я уже писал об этом в параграфе 4.2.5. Благодаря сверхпластичности наноструктурные керамики можно пластически продеформировать, несмотря на наличие в них высокого сопротивления движению дислокаций, и это их свойство нашло отражение в многочисленных работах. Об этом говорит и Гляйтер в своем обзоре наноструктурных материалов

[Gleiter, 1996]. По всей видимости, возможность придавать нанокерамикам сложную форму имеет многообещающий промышленный потенциал.

Использование простой сверхпластической формовки наноструктурных керамик затруднено одним важным обстоятельством: термическая обработка, необходимая для спекания «сырого» твердого тела до 100% плотности, приводит к росту зерен, так что к тому времени, когда материал становится полностью плотным, он уже не является нанокристаллическим. Способ обойти эту трудность был найден совсем недавно. Чен и Ванг [Chen and Wang, 2000], изучая Y_2O_3 , обнаружили, что полная плотность материала может быть достигнута путем спекания в два этапа, причем второй этап предусмотрен для предотвращения роста зерен. Смесь быстро нагревалась до 1310° , и затем ее температура опускалась до $1150^\circ C$. Если бы с самого начала была использована низкая температура, полного уплотнения не произошло бы. Чен и Ванг проанализировали различные возможные объяснения этого явления, но в настоящее время остается неясным, почему краткий нагрев до высокой температуры сдерживает рост зерен, когда температура опускается; за этим ценным открытием, по всей видимости, последуют очень важные исследования.

Нанокристалличность также может оказаться причиной ряда «функциональных» свойств. Наиболее интересное из них – мягкий ферромагнетизм. Ученые установили [Yoshizawa et al., 1988], что объемное металлическое стекло (торговое название «Файнмет» (Finemet)), имеющее состав $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Cu_1Nb_3$, при частичной кристаллизации представляет собой структуру с наноразмерными кристаллитами (5–20 нм), внедренными в аморфную матрицу. Небольшое количество меди в стекле создает «гнезда» зародышеобразования (также как и в стеклокерамике – параграф 9.6). Очень высокую магнитную проницаемость таких композитов стеклонанокристалл можно объяснить тем, что размер равновесного магнитного домена превышает среднюю величину кристаллита.

Еще одним функциональным наноструктурным материалом является пористый кремний. Это монокристаллический кремний, который благодаря химическому травлению приобретает тонкую волосоподобную морфологию. В отличие от непротравленного кремния, пористый кремний обладает фотолюминесценцией (эмиссией света с большей длиной волны, чем у первоначального света). Это явление было открыто Канхамом [Canham, 1990] и рассмотрено Проксом [Prokes, 1996]. Его механизм по-прежнему горячо обсуждается. Фронхофф и Бергер [Frohnhoff and Berger, 1994], варьируя плотность вещества, смогли получить сверхрешетки с чередованием пористого и непористого кремния. Такие сверхрешетки можно настроить на «отражение фотолюминесценции» и, следовательно, повысить световую эмиссию. Есть надежда на применение пористого кремния в

«оптоэлектронике» и в светоизлучающих устройствах на основе кремниевых чипов. Перспективы этого направления описал Миллер [Miller, 1996].

Сравнительно новая область наноструктурных материалов располагает своими собственными журналами (первый из них, правда, сейчас поглощен другим, более крупным), результаты осуществляемых в этой области исследований обсуждаются на часто проводимых специализированных конференциях, и в целом ее можно назвать хорошим примером успешной парепистемы. Лучшим источником информации об исследованиях в области наноструктурных материалов является сборник [Edelstein and Cammarata, 1996].

Первоначальный метод изготовления наноструктурных твердых тел («метод Гляйтера») замечательно подходит для исследовательских целей, но для коммерческого производства в промышленных масштабах, например, наноструктурного кермета, такого как Co-WC, он ненадежен. Сейчас, как описано в книге Эдельштейна и Каммарата, для удовлетворения этой потребности разработан целый спектр химических методов. Эти методы основаны преимущественно на использовании коллоидных исходных веществ, часто в рамках так называемого золь-гель метода. Золь – это коллоидный жидкий раствор, часто водный; при выпаривании и иной обработке золь превращается в желатинообразный «гель», который, в свою очередь, может быть преобразован в наноструктурное твердое тело. С помощью этого метода некоторые металлоорганические коллоидные исходные вещества можно преобразовать в оксидные керамики. Капельный пиролиз или использование «аэрозоль» (суспензий коллоидных частиц в воздухе или ином газе) открывает другие потенциальные пути крупномасштабного получения наноструктурных материалов. Существует и еще один способ (сложный химически) – стабилизация металлических скоплений посредством «лигандов» – привязанных к ним химических радикалов, которые охватывают скопления и удерживают их от спекания. Этот подход позволяет создать совокупность скоплений одной величины, но он не годится для преобразования их в сплошные твердые материалы.

Гляйтер, являющийся основоположником этой области исследований, недавно выполнил обзор ее современного состояния [Gleiter, 2000].

Следует добавить также, что, по мнению некоторых экспертов, притязания так называемой «нанотехнологии» часто очень завышены и надежды, осуществление которых лежит в далеком будущем, иногда представляются ее сторонниками так, будто они уже реализованы. Компетентный критический взгляд на эту проблему можно найти, например, в выполненной инженером Добсоном [Dobson, 2000] рецензии на большую книгу под названием «Нанотехнология». В противовес ей существует ряд разумных обзоров возможных перспектив, например отчет Окриджской националь-

ной лаборатории (Oak Ridge National Laboratory) в Америке [ORNL, 2000]. В этом отчете приведено интересное замечание Юджина Вонга (Wong) из Национального научного фонда (National Science Foundation) США: «Нанометр воистину является магической единицей длины. Это та точка, где мельчайшая частица, созданная человеком, соприкасается со Вселенной».

10.3.2. Микросита, образованные треками частиц

Малые отверстия можно считать своего рода зеркальным аналогом малых объектов. Существует промышленный продукт на их основе, который предшествовал деятельности Гляйтера.

В 1961 году двое физиков из лаборатории General Electric, Нью-Йорк (см. параграф 1.1.2), Р.М. Уолкер (Walker) и П.Б. Прайс (Price) обнаружили, что тяжелые продукты расщепления урана таким образом повреждают изоляторы наподобие слюды, что при последующей химической обработке подвергшиеся их воздействию области становятся предпочтительными для быстрого травления. Совокупность треков распада в тонкой пластинке слюды можно превратить в совокупность отверстий одинакового размера; их средняя величина определяется продолжительностью травления. Обычно формируются отверстия примерно 3–4 мкм в диаметре. Это специфическое исследование было выполнено Уолкером и Прайсом по просьбе коллеги из General Electric, которому была нужна контролируемая очень медленная течь в вакуумной упаковке. Вместе с третьим физиком, Р.Л. Флейшером (Fleischer), открыватели этого явления преобразовали его в средство для изучения многих свойств и процессов. В частности, речь идет о методах определения возраста геологических образцов, масштабов фильтрации радона из радиоактивной породы и даже особенностей отложений нефти. Совершенно неожиданное применение оно нашло в 1962 году, когда о нем услышал исследователь раковых заболеваний из Нью-Йорка. Ему тогда был нужен сверхфильтр для крови, с помощью которого можно было бы выбирать из нее более крупные и более жесткие раковые клетки. Протравленные слюдяные пластинки General Electric оказались идеальными. Было организовано маленькое производство таких фильтров. Флейшер выяснил, что сита, выполненные из поликарбонатной смолы General Electric (применяемой в системе освещения автомобиля) прочнее, нежели выполненные из слюды, и срок их службы более длительный. В результате этого исследования был получен медицинский продукт, который вскоре стал приносить General Electric около 10 млн. долларов в год. Когда семнадцать лет спустя действие патентов закончилось, другие компании также стали производить такие фильтры, и общие доходы от

продаж микрофильтров, применяемых для анализа аэрозолей и т.п., а также раковой крови, сейчас превосходят 50 млн. долларов в год.

Предпосылки и обстоятельства этой исследовательской программы более подробно описаны Сьютсом и Буше [Suits and Bueche, 1967], двумя бывшими руководителями исследований в General Electric, и гораздо позже Флейшером в его популярной книге [Fleischer, 1998]. В обеих публикациях приведен анализ причин, по которым серьезная промышленная лаборатория профинансировала такое «легкомысленное» исследование. Сьютс и Буше говорят: «...это исследование не было связано с какой-либо прямой или особой потребностью General Electric и имело к ее работе только самое общее отношение. Почему же это исследование было дозволено и поддержано в промышленной лаборатории? Ответ в том, что крупная компания или крупная лаборатория может позволить себе вложить небольшую часть своих средств в рискованные исследования, например в совершенно новые области деятельности». Такое исследование не связано с «осознанной предшествующей потребностью», это чистая парепистема. Недавно была издана история некоторых изобретений, в том числе высокотемпературной сверхпроводимости [Holton et al., 1996], в котором было сделано следующее заключение: «...помимо всего прочего, историческое рассмотрение случаев успеха исследовательской деятельности вновь показало, что взаимодействие между непроверенным фундаментальным знанием, технологией и изделиями настолько интенсивно, что их нельзя разделить и отделить, они являются тесно связанными составляющими одного целого».

По прошествии тридцати одного года Флейшер указал, что (как выяснилось) в 1950-х годах трековое травление было незадолго до компании General Electric открыто сотрудниками Харвелльской лаборатории (Harwell Laboratory), Англия, но, поскольку английская лаборатория не была коммерчески ориентирована, его возможности не были реализованы. На страницах 171–176 своей книги [Fleischer, 1998] Флейшер описал, как на фоне постепенного упадка во всем мире и «даже в Японии» промышленных парепистемных исследований стали звучать заявления американских промышленников о том, что правительство должно финансировать университеты, чтобы большую часть парепистемных исследований (которые раньше проводились в промышленных лабораториях) проводили они, тем самым помогая промышленным фирмам. Флейшер отмечает, что такие просьбы «по меньшей мере, бесполезны. Имеет ли смысл ожидать, что лица, принимающие решение в правительстве, будут делать вложения в науку, которой не интересуется производство»? Можно только повторить этот риторический вопрос, после того, как в моей родной стране, Великобритании, были закрыты группа исследования новых материалов (New

Materials Group) компании ICI (Imperial Chemical Industries) и венчурная лаборатория (New Ventures Laboratory) компании British Petroleum (BP).

10.4. Сверхвысокий вакуум и наука о поверхностях

10.4.1. Происхождение современной науки о поверхностях

Самые первые транзисторы (параграф 7.2.1), появившиеся в конце 1940-х годов, изготавливались из германия; кремний стал использоваться лишь несколькими годами позже. Однако германиевые транзисторы оказались на редкость ненадежными. Как эмоционально отмечает в своей книге Хэнсон [Hanson, 1980], «было чудом, что транзисторы вообще работали. Достаточно часто они не работали вовсе; те же, что работали, вели себя совершенно по-разному, и иногда было проще проверять их после окончательной сборки и уже тогда выяснять, что они собой представляют. Ситуация была такой, как если бы автомобильная компания Форда имела настолько нерегулируемую линию производства, что нужно было бы тестировать окончательный продукт, чтобы выяснить, грузовик это, автомобиль с откидным верхом или седан».

В обзоре, посвященном анализу связи проблем полупроводников с генезисом науки о поверхности, Гейтос [Gatos, 1994] описывает исследования поверхности германия, которые проводились в начале 1950-х годов в МТИ и по всему миру. Непостоянные характеристики германиевых транзисторов были постепенно соотнесены с неустойчивостью свойств поверхности германия, особенно с растворимостью оксида германия в воде; именно в этом была причина нестабильности электронных «поверхностных состояний» в Ge. В течение долгого времени проводилось исследование процедур травления, которое должно было стабилизировать поверхность Ge, но, несмотря на эти усилия, «надежная стабилизация, удовлетворяющая требованиям электроники твердого тела, по-прежнему оставалась движущейся мишенью», если цитировать Гейтоса буквально. «Естественно, акцент перешел с Ge на Si. Оказалось, что очень тонкий оксид на поверхности Si химически стоек и поэтому обеспечивает химическую стабильность поверхности». Теперь можно было сказать заранее, грузовик получится при производстве или легковая машина.

Согласно Гейтосу, эволюции методов детального изучения структуры поверхности, которая началась на рубеже 1950-х и 1960-х годов, способствовали именно потребности электроники твердого тела, и не только в связи с полупроводниками различного состава. Это подтверждается тем, что Гейтос, который занимался полупроводниками на кафедре материаловедения в МТИ, в 1962 году был приглашен на должность редактора нового журнала, посвященного именно полупроводниковым поверхностям. В

своем историческом обзоре Гейтос отметил следующее: «Я видел, как экспериментальные и теоретические разработки, выполненные для изучения поверхностей полупроводников, быстро находят применение при изучении поверхностей остальных классов материалов». В связи с этим он настоял на расширении финансирования своего нового журнала, «Surface Science», впервые увидевшего свет в 1964 году. К тридцатилетию журнала в томах 299/300 «Surface Science» была опубликована серия обзорных статей, посвященных различным аспектам науки о поверхности, и статья Гейтоса стала первой среди них.

Конечно, развивались и остальные области науки о поверхностях, например: изучение катализаторов для химической промышленности, а также изучение трения и смазывания поверхностей твердых тел. Но исходя из четкого критерия экономической важности, ведущей стала электроника твердого тела.

Вплоть до 1950 года рассмотреть подлинную структуру поверхности твердого тела было невозможно, поскольку даже после очищения ее горячей вспышкой молекулы атмосферы, которые ее постоянно бомбардируют, сразу же образуют на ней монослой, который отличается от лежащей под ним поверхности. Если предположить, что к поверхности прилипают все случайно попавшие на нее молекулы кислорода и азота, то при давлении 1 торр (=1 мм ртутя), то есть при 10^{-3} атмосферах, такой монослой сформируется за $3 \cdot 10^{-6}$ секунд; при 10^{-6} торр, или 10^{-9} атмосферах – за 3 секунды; и при 10^{-9} торр потребуется порядка часа. В 1950 году вакуум в 10^{-9} торр был все еще недостижим; пределом было 10^{-8} торр, и такой вакуум давал ученым всего несколько минут, прежде чем изучаемая поверхность изменялась.

Научное изучение поверхностей и понимание того, насколько поверхность отличается от объемной структуры, существенно продвинулось лишь с возникновением вакуумной техники. Следующий параграф посвящен краткому обзору истории получения вакуума.

10.4.2. Создание сверхвысокого вакуума

В начале XVII века возможность существования пустого пространства еще вызывала ожесточенные споры. Декарт, например, отрицал ее. Первый эксперимент, способный пролить свет на эту проблему, поставил Отто фон Герике (von Guericke) (1602–1686) – немецкий политический деятель, который «посвящал свой краткий досуг научному экспериментированию» [Krafft, 1970–1980]. Он разработал грубый аспирационный насос, используя цилиндр и поршень и два шарнирных клапана, и благодаря этому насосу после многочисленных неудачных попыток наконец осуществил знаменитый публичный эксперимент 1657 года в Магдебурге. В ходе этого

эксперимента фон Герике привел две плотно пригнанные медные полусферы в такое состояние, что их не могли разъединить две упряжки лошадей. Реальность вакуума была продемонстрирована публично.

В то же время, хотя по всей вероятности фон Герике и не знал об этом, флорентиец Эванжелиста Торричелли (Torricelli) (1608–1647) открыл давление атмосферы. В 1643 году он установил, что с помощью атмосферного давления можно удержать в закрытой трубке столбик ртути определенной высоты. На следующий год появился действующий барометр. Этот знаменитый эксперимент в непрямой форме свидетельствовал о существовании над ртутью в закрытой трубке так называемой «торричеллиевой пустоты», отсюда использование фамилии Торричелли для наименования единицы давления газа в неполном вакууме – торра (равного давлению столбика ртути высотой в 1 мм). А в 1650 году Блез Паскаль установил, что высота столбика ртути в трубке зависит от высоты над уровнем моря.

В 1850 году был изобретен насос Топлера (Toepler). Он представляет собой поршневой насос, в котором движущийся поршень состоит из ртути. В 1865 году вслед за ним появился насос Шпренгеля (Sprengel), в котором воздух вытесняется маленькими каплями ртути, падающими под действием гравитации. В 1874 году был изобретен первый точный вакуумный манометр – манометр Мак-Леода (McLeod), тоже использующий ртутные столбики. Эти и остальные события перечислены в краткой истории вакуумных методов [Roth, 1976]. Первый ротационный вакуумный насос, самое распространенное устройство для создания грубого вакуума, был изобретен только в 1905 году Вольфгангом Геде (Gaede) в Германии, а первый диффузионный насос, изобретенный Ирвингом Лэнгмюром (Langmuir) в компании General Electric, появился в 1916 году.

Стоит знать, что еще задолго до Эдисона (Edison) изобретатели, в том числе англичанин Джозеф Суон (Swan), который, по мнению некоторых специалистов, был подлинным изобретателем лампы накаливания, нашли невозможным создание устойчиво работающей лампы, поскольку вакуумные насосы, бывшие в их распоряжении, были недостаточно эффективны и требовали много времени на создание даже скромного вакуума. К 1879 году, когда Эдисон разработал свою лампу с углеродной нитью накаливания, насосы Топлера и Шпренгеля уже были достаточно усовершенствованы, чтобы создать вакуум около 0,1 торра или даже лучше и защитить нить накаливания от окисления. Со временем были изобретены «газопоглотители». Они представляли собой очень маленькие кусочки высоко активного металла и находились внутри ламповых колб. Под действием электрического тока они быстро распылялись и поглощали остаточный кислород и азот. Всерьез проблема качества вакуума начала восприниматься только с 1879 года.

С помощью ротационных и диффузионных насосов и жидкоазотного улавливателя в межвоенный период стали легко получать вакуум в 10^{-6} торр; постепенно, по мере совершенствования вакуумных смазок, его удалось довести до 10^{-8} торр, но затем дело застопорилось. Такие низкие давления уже не поддавались измерению с помощью манометра МакЛеода и манометра Пирани (Pirani), основанного на измерении теплопроводности от горячей нити накаливания (предел около 10^{-4} торр). В 1937 году был изобретен ионизационный манометр с горячим катодом. Принцип действия этого манометра основан на использовании термоэлектрического катода, окруженного положительно заряженной сеткой, которая в свою очередь окружена собирающей ионы «оболочкой». Электроны, движущиеся в направлении от катода, иногда сталкиваются с молекулами газа и ионизируют их; положительные ионы собираются отрицательно заряженной собирающей оболочкой, и их числом измеряется качество вакуума.

Как мы уже видели, к 1950 году стало понятно, что никакая серьезная наука о поверхности не может возникнуть, пока не будет доступен вакуум значительно больший, чем 10^{-8} торр. Вначале и предел в 10^{-8} торр был недостижимой целью. Затем в 1947 году Уэйн Ноттингем (Nottingham) из МТИ выступил с предположением, что этот предел неистинный, что он связан не с использованием имеющихся насосов, а с измерением. Ноттингем предположил, что электроны, бомбардирующие положительно заряженную решетку, излучают рентгеновские лучи, которые в свою очередь приводят к испусканию фотоэлектронов из коллектора. Таким образом, манометр регистрирует сигнал, даже если в нем нет больше ни одной молекулы газа. Спустя два года Роберт Баярд (Bayard) и Дэниел Алперт (Alpert) в исследовательской лаборатории компании Westinghouse (Westinghouse Research Laboratory) в Питтсбурге нашли способ обойти эту проблему, если она действительно существует [Bayard and Alpert, 1950]. Они «переключили» позиции катода и коллектора. В их установке коллектор уже не имел формы цилиндра, а был проводом, представляющим собой очень малую мишень для испускаемых рентгеновских лучей, так что «нулевой сигнал» должен был стать незначителен. Стратегия сработала даже лучше, чем предполагалось, поскольку ионный манометр теперь можно было использовать и как насос при очень низких давлениях, и как индикатор. Новый манометр Алперта (Alpert) был изолирован с помощью нового полностью металлического клапана, не содержащего органической герметизирующей массы с ее неизбежным характерным давлением пара, и качество вакуума достигло $5 \cdot 10^{-10}$ торр. Таков был новый предел. Алперт, который считается признанным отцом сверхвысокого вакуума, сконструировал масс-спектрометр для анализа оставшейся атмосферы и обнаружил, что новый предел в $5 \cdot 10^{-10}$ торр связан с «протеканием» гелия сквозь стен-

ки камеры, изготовленной из стекла пирекс. После этого от использования стекла отказались, и объем вакуумного аппарата стал изготавливаться из металла, обычно нержавеющей стали, с мягкими металлическими прокладками, которые не требуют смазки, и с полностью металлическими клапанами.

Такие сосуды также можно «подвергнуть термической обработке» при температуре несколько сотен градусов, для того чтобы удалить любой газ, осажденный на металлических поверхностях. Насосная функция ионного манометра была передана эффективным ионным насосам и «турбомолекулярным насосам», дополненным низкотемпературными улавливателями и крионасосами. И наконец, появились электроразрядные насосы, основанные на процессах сорбции, происходящих под действием ионизированного газа. В конце 1950-х годов стал стабильно достижим подлинно сверхвысокий вакуум, вакуум в 10^{-11} – 10^{-12} торр, и смогла возникнуть наука о поверхностях.

Сверхвысокий вакуум и технические требования для его достижения были описаны Редхедом и его коллегами [Redhead et al., 1962]. Немного раньше Поллард выполнил обзор достижений вакуумной технологии, в котором, вероятно, впервые упомянул о сверхвысоком вакууме [Pollard, 1959]. Научно-популярное описание выполнили Стейнгерц и Редхед [Steinherz and Redhead, 1962], а с точки зрения химии достижения в вакуумной технике были описаны Робертсом [Roberts, 1960].

Хотя новые вакуумные насосы и дали возможность откачивать газ быстрее и эффективнее, шагом вперед вакуумные исследования обязаны другим двум событиям: пониманию, во-первых, того, что старые ионные вакуумные манометры недостаточно точны, и, во-вторых, того, что системы для сверхвысокого вакуума нужно изготавливать из металла, с небольшим количеством стекла или не используя стекло вовсе, и что эти системы должны быть термостойкими.

Любопытным свойством ионных манометров, действующих так же, как насосы, недавно был найден эквивалент. Корон и его коллеги [Cohron et al., 1996] изучали действие водорода под низким давлением на механическое поведение интерметаллического соединения Ni_3Al . Они обнаружили, к своему удивлению, что пластичность Ni_3Al при выключенном ионном манометре в 3–4 раза выше, чем при работающем. Обнаружив, что Лэнгмюр и Маккей [Langmuir and Maskey, 1914] впервые описали водородную диссоциацию на горячей вольфрамовой поверхности, они доказали, что охрупчивание Ni_3Al происходит из-за атомов водорода, «произведенных» манометром. Эти атомы водорода затем диффундируют к зерненным границам соединения и охрупчивают их. Так что, по всей видимости, всегда следует внимательнее относиться к возможностям измери-

тельного устройства. Влияние измерительных приборов более разнообразно, чем подразумевается, когда мы говорим о «просто измерении». В эпоху квантовой неопределенности такая предосторожность особенно важна.

10.4.3. Основные принципы науки о поверхностях

В параграфе 10.4 я постарался подчеркнуть, насколько важно для развития науки совершенствование экспериментальной техники. В этой связи я рассмотрел историю достижения сверхвысокого вакуума как необходимого условия возникновения новой ветви науки – науки о поверхностях. В этой книге нет возможности представить подробный отчет о ее развитии, так что я ограничусь несколькими замечаниями. Наука о поверхностях была четко разделена между химиками, физиками и материаловедами и представляет собой идеальный образец того рода исследований, которые процветали в условиях междисциплинарных материаловедческих лабораторий, о которых шла речь в главе 1.

Для создания чистой, «незагрязненной» поверхности сверхвысокий вакуум необходим, но недостаточен. Конечно, благодаря ему поверхность не будет «загрязняться» атомами, прибывающими извне, но останется загрязнение, случившееся до формирования вакуума. Для его устранения поверхность бомбардируют ионами аргона, что разрушает ее структуру и делает необходимым ее последующее «залечивание» с помощью местной термической обработки, которая, в свою очередь, позволяет растворенным в объеме материала примесям диффундировать в поверхность и создает загрязнение «снизу». Решение этой проблемы осуществляется посредством многих циклов бомбардировки и отжига, вплоть до истощения внутренних источников. Таков убедительный пример закона Мерфи в действии: одно из многочисленных следствий из этого закона гласит, что «новые системы создают новые проблемы».

Кроме достижения сверхвысокого вакуума важным методом в науке о поверхностях стала низкоэнергетическая дифракция электронов. Впервые она была применена в 1927 году Дэвиссоном (Davisson) и Джермером (Germer) в лабораториях компании Bell (Bell Laboratories). Тогда она не дала много информации о поверхностях, но впервые подтвердила дуальность «волна–частица» в отношении электронов и тем самым принесла исследователям Нобелевскую премию. Как правило, при этом методе используются электроны с энергиями в 20–300 эВ, и они проникают только на глубину в один или два атомных слоя. Основная трудность заключается в интерпретации полученных картин; ее проблемы подробно изложены в книге [Woodruff and Delchar, 1986]; главное здесь – необходимость учета многократного рассеяния. Маркус в своих воспоминаниях описал первые заблуждения исследователей низкоэнергетической дифракции электронов [Marcus, 1994]. При реконструкции поверхности в двух измерениях нужно

принять во внимание также сложности, вытекающие из существования доменов, ступенек и дефектов на поверхности. Один знаменитый ученый, Дж. Б. Пендри, в журнале «Nature» [Pendry, 1984] в статье под заглавием «Изгнание черной магии» заявил, что настоящая кристаллография поверхности существует только с 1974 года. Сейчас методами сканирующей туннельной микроскопии получают картины, позволяющие осуществить прямую проверку результатов, полученных с помощью низкоэнергетической дифракции электронов. Кроме того, в настоящее время в сочетании с низкоэнергетической дифракцией электронов применяется метод спектрометрии Оже-электронов. Его суть в том, что направленный на образец первичный пучок частиц вызывает в нем каскад переходов энергий электронов, пока в вакуум не выскакивает «Оже-электрон», энергия которого однозначно характеризует испускающий его элемент. Радиус действия такого метода настолько мал, что он позволяет эффективно рассматривать и определять лишь поверхностный монослой атомов. Обзор этого важного метода выполнен Ривьером [Rivière, 1973].

Следующий метод, важный для исследования поверхности, – рентгеновская фотоэлектронная спектрометрия, ранее известная как «электронная спектроскопия для химического анализа». Фотоэлектроны в данном случае испускает поверхность, облученная рентгеновскими лучами. В обзоре Ши [Seah, 1980] приведены меры предосторожности, которые должны быть приняты для обеспечения точности анализа с помощью этого распространенного метода.

Сейчас ясно, что дефекты поверхности, особенно ступеньки, и кристаллографическая ориентация связаны. Ступеньки поверхности, особенно на вицинальных кристаллических гранях (гранях, близких к плоскостям с низким индексом, но не совпадающих с ними) важны для различных электронных устройств. Особенно важно понимать процесс движения ступенек и вытекающую из него нестабильность морфологии поверхности. Современное состояние проблемы поведения ступенек на поверхности было рассмотрено Джеонгом и Вильямсом [Jeong and Williams, 1999].

Как было отмечено ранее, наука о поверхностях была разделена между химиками, физиками и материаловедами. Физики сыграли в ней значительную роль, и отличный обзор науки о поверхностях с точки зрения физики представлен Тейбором [Tabor, 1981]. Примером парепистемы, которая была выдвинута именно физиками, является учение о *переходе «сморщивания»*. Выше критической температуры, но ниже температуры плавления многие гладкие поверхности начинают делаться шероховатыми. Это явление было впервые теоретически предсказано в знаменитой работе о теории роста кристаллов, написанной в 1951 году Бертоном (Burton), Кабрерой (Cabrera) и Франком (Frank) (см. параграф 3.2.3.3). По существу,

«сморщивание» происходит благодаря преобладанию вакансий на поверхности и вытекающему из этого увеличению возможности возникновения дополнительных дефектов около уже существующих. Диффундирующие вакансии и адсорбированные атомы выше температуры «сморщивания» начинают собираться вместе, формируя растущие холмики. В середине 1970-х годов выяснилось также, что переход «сморщивания», как ни странно это звучит, также связан с переходом металл–изолятор в двумерных системах. Историю теории и эксперимента, касающихся этого любопытного явления, можно найти в обзорной статье Понтикиса [Pontikis, 1993].

Тем не менее дальнейшим своим развитием наука о поверхностях обязана химикам. Это связано с тем, что им были нужны катализаторы для ускорения многих реакций, используемых в химическом производстве, особенно при разделении нефти на фракции. После открытия в 1823 году Йоханом Дёберейнером (Döbereiner) (1780–1849) того, что губчатая платина (состоящая из очень мелких частиц) служит катализатором для реакции соединения водорода и кислорода, сформировалась обширная область исследований, связанная с изучением химических свойств поверхности. Некоторые из катализаторов представляют собой коллоидные (наноструктурные) частицы, в некоторых случаях даже частицы металлического стекла, но наиболее важными катализаторами сейчас являются цеолиты. Это типично кристаллические алюмосиликаты с составом $M_xO_y \cdot Al_2O_3 \cdot pSiO_2 \cdot qH_2O$. В них, как показано на рисунке 10.4, есть структурные туннели – внутренние поверхности, которые впускают лишь некоторые реагенты, и поэтому такие материалы могут служить высокоизбирательными катализаторами.

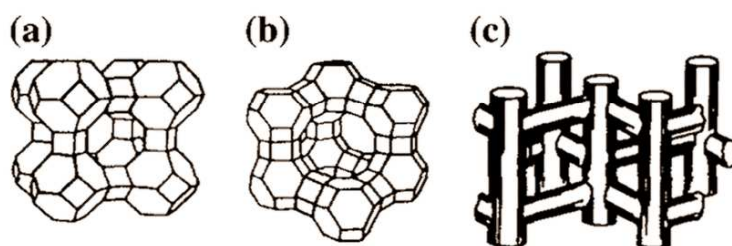


Рис. 10.4. Схемы структур (а) цеолита А, (б) гомологичного ему фаужасита, (с) схема «трубчатого» цеолита ZSM-5

Хотя катализаторы и очень важны для промышленности, я не собираюсь здесь продолжать их обсуждение, поскольку не рассматриваю их в качестве материалов. Вплоть до этого момента я не пытался конкретизировать понятие «материал», но сейчас самое время это сделать. Согласно моей концепции, материалом является вещество, которое после дальнейшей обработки, придания ему формы и соединения с другими дает полезный продукт. Вещества наподобие смазки, удобрения, пищи, лекарств, чернил или катализаторов под это определение не подходят, так как используются «постольку поскольку». Как и все определения, это несколько размыто на границах: так, лекарство может быть соединено с другим веществом для обеспечения медленного возобновления тканей тела, и это «вспомогательное» вещество, таким образом, может считаться материалом. Так же и пища, в соответствии с моим определением, дает благодатную почву для казуистики.

Отличный обзор того, что делают ученые, занимающиеся наукой о поверхностях, какие проблемы ими решаются и как это связано с технологическими нуждами, содержится в лекции химика Соморьяй [Somorjai, 1998]. Он кратко излагает функции многочисленных современных инструментов и методов, применяемых специалистами по поверхностям, работающими со сверхвысоким вакуумом (низкоэнергетическая дифракция электронов была просто первой), и дает примеры соответствующих физико-химических тем – например, взаимодействия со-адсорбированных атомов на поверхности. Он также представляет понятие «поверхностный материал», назначение которого определяется свойствами его внешних или внутренних поверхностей. В этом смысле «поверхностный материал» очень близок к наноструктурному материалу: один состоит преимущественно из поверхностей, другой – из межзеренных границ.

Следующая область исследований связана с влиянием состояния поверхности на ряд объемных свойств, например на возрастание пластичности относительно хрупких материалов, таких как чистый хром или интерметаллид NiAl, благодаря тщательному удалению механических повреждений с их поверхностей. Еще одной обширной областью исследований является конструирование и изучение свойств покрытий поверхности, цель которых – увеличение сопротивления окислению (особенно для суперсплавов в двигателях), сверхпрочность и снижение трения. Существует такая область работы инженеров-материаловедов, как *трибология* (ее название происходит от древнегреческого слова, имеющего значение «протирка»), которая включает изучение процессов трения, а также механизмов износа, когда одна поверхность третя о другую под нагрузкой. Трибология, постепенно развивающаяся и важная область исследования, тесно связана с изучением смазки. Она стала красивым примером союза

науки и техники. Классической в этой области стала книга Баудена и Тейбора [Bowden and Tabor, 1954]; более поздний краткий обзор выполнен Фури [Furey, 1986]. История трибологии рассмотрена Доусоном [Dowson, 1979].

10.5. Предельно тонкие объекты

10.5.1. Тонкие пленки

Тонкие металлические или полупроводниковые пленки могут представлять собой монослои сверхтонких пленок, сплошные пленки толщиной порядка нескольких микрометров и мультислои, в которых каждая из прослоек имеет толщину всего несколько нанометров. Исследование материалов в такой форме первоначально выступало как «чистая» парепистема. Сначала стали изучать металлические пленки, затем полупроводниковые, и постепенно были найдены способы их применения, которые сейчас крайне многообразны (некоторые из наиболее важных для микроэлектроники уже были рассмотрены в параграфе 7.2.1.4). В настоящее время тонким пленкам посвящены собственные крупные журналы и конференции. Тонкие пленки, особенно монослойные, имеют непосредственное отношение к науке о поверхностях.

Большой интерес вызвали механизмы осаждения тонких пленок, которые, в свою очередь, связаны с механизмами эпитаксиального роста. Для исследования самых ранних стадий этого процесса применяется электронная спектроскопия Оже: изгиб на графике интенсивности сигнала в зависимости от времени осаждения отмечает завершение первого слоя, а природа этого слоя определяется с помощью низкоэнергетической дифракции электронов. Со временем стала использоваться и электронная микроскопия, как просвечивающая, так и сканирующая. Такие исследования тесно связаны с изучением хемосорбции. Ранние работы по проблеме монослоев очень компетентно рассмотрены Редом [Rhead, 1983].

В качестве основных методов создания тонких пленок применяются осаждение из пара и напыление. Второй метод обеспечивает гораздо более точное регулирование: он состоит в бомбардировке мишени из материала (материалов), который нужно напылить, ионами благородных газов с высокой энергией, заставляющими атомы мишени выскакивать и попадать на подложку. Этот процесс осуществляется в условиях сверхвысокого вакуума, а бомбардирующий газ постепенно отсасывают при небольших давлениях, чтобы он не загрязнял поверхность подложки. Ради достижения более полного контроля, особенно когда речь идет о полупроводниковых пленках, сейчас применяются методы молекулярных пучков и эпитаксии, как отмечено в параграфе 7.2.1.4. Подробно метод напыления рассмотрен Кинбара [Kinbara, 1997].

Недавно было установлено, что бомбардировка подложки ионами благородного газа при напылении пленки может существенно повысить качество адгезии между подложкой и депозитом, а регулирование направления бомбардирующих ионов может оказать влияние на кристаллографическую

ориентацию напыляемой пленки, равно как и на ее микроструктуру. Эти явления сейчас широко используются [Rossmagel and Suomo, 1988].

В настоящее время чаще всего изучают магнитные, электрические и механические свойства тонких пленок. Я уже рассмотрел магнитные свойства и способы применения тонких пленок, особенно многослойных, в параграфе 7.4, и они не нуждаются в повторном рассмотрении; отмечу лишь отличный обзор свойств таких многослойных пленок, выполненный Грюнбергом [Grünberg, 2000]. Их электрические свойства были рассмотрены Коуттсом [Coutts, 1974].

Механические свойства, особенно внутренние напряжения, вызываемые взаимодействием подложки и депозита, непосредственно влияют на свойства металлических проводящих элементов в интегральных схемах. Выражаясь метафорически, такие проводящие элементы страдают от большего количества болезней, чем злоупотребляющий алкоголем и увлеченный курением инвалид, и напряженное состояние играет, грубо говоря, роль никотинового отравления. Очень хороший обзор проблемы напряжений в пленках выполнен Никсом [Nix, 1989].

Индийский физик Чопра выполнил обзор всей области исследования тонких пленок [Chopra, 1969], другой всесторонний обзор тонких пленок во всех их аспектах принадлежит Охрингу [Ohring, 1992]. Наконец, недавно Мэчлин с точки зрения микроэлектроники рассмотрел, каким образом структура тонких пленок влияет на их свойства [Machlin, 1998].

10.5.1.1. Эпитаксия

Часто существует четкая связь между кристаллографическими ориентациями монокристаллической подложки и тонкопленочного депозита, зависящая от кристаллических структур и параметров решетки двух веществ. Когда такая связь наблюдается, депозит считается *эпитаксиальным* относительно подложки. Наиболее простым отношением является параллельная ориентация, и именно она свойственна полупроводниковым гетероструктурам, но чаще имеют место более сложные отношения.

Слово «эпитаксия» было введено французским минералогом Л. Руайе, который открыл это явление [Royer, 1928], в переводе с древнегреческого языка оно буквально означает «надстраивание». Вначале изучение явления эпитаксии чаще всего происходило путем осаждения из пара металлических пленок на поверхность скола монокристаллов щелочных галидов. Разумеется, до получения сверхвысокого вакуума оно было ограничено вследствие загрязнения поверхностей подложек. И с самого начала было понятно, что в возникновении эпитаксии очень важную роль играет несопадение решеток (различия в параметрах решетки двух веществ, независимо от того, имеют они одну и ту же кристаллическую структуру или нет).

Обычно эмпирическим правилом считается несовпадение в пределах не более 15%; это напоминает о пятнадцатипроцентном правиле Юм-Розери, управляющем взаимной растворимостью двух изоструктурных металлов (параграф 3.3.1.1). Известным этапом в дальнейшем изучении управляющих возникновением эпитаксии факторов стала публикация ряда работ Ф.Ч. Франка (известного по росту кристаллов) и его южноафриканского коллеги Й.Х. Ван-дер-Мерве [Frank and van der Merwe, 1949, 1950]. Они проработали следствия гипотезы о том, что рост эпитаксиального слоя зависит от роста первоначального монослоя, упруго растягивающегося, чтобы соответствовать подложке.

На рисунке 10.5 изображены три известные формы роста тонких пленок. Видно, что эпитаксия зависит от характера роста первоначального монослоя, как показано на рисунке 10.5 (а). Франк и Ван-дер-Мерве проанализировали это явление в понятиях энергий поверхностей и межзеренных границ, включая понятие упруго растянутого монослоя. Формы первоначального роста и слияние островков роста на поздней стадии являются важными составляющими эпитаксиального роста, равно как и дефекты (такие как ряды дислокаций), которые формируются, когда деформация становится слишком велика. В замечательном обзоре Пэшли [Pashley, 1991], который сыграл важную роль в изучении этого явления средствами электронной микроскопии, содержится подробное рассмотрение его стадий и управляющих ими факторов, а также описание многочисленных кристаллических форм эпитаксии тонких пленок металлов. Условия, определяющие эпитаксию полупроводниковых структур, особенно эпитаксию с помощью молекулярного пучка, рассмотрены Бахманом [Bachmann, 1995].

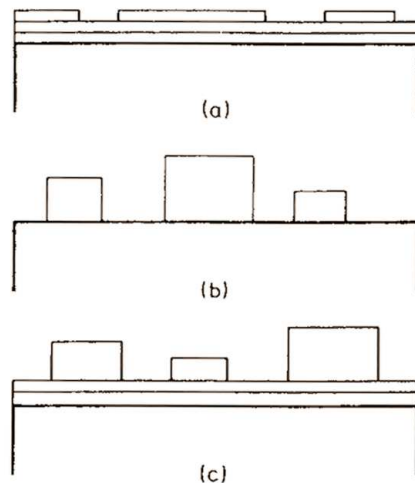


Рис. 10.5. Три модели роста пленок: (а) монослой Франка и Ван-дер-Мерве (двумерный); (б) трехмерный рост Фольмера-Вебера; (с) модель Странски-Крастанова, сочетающая двумерный и трехмерный рост

Позже всего появилось ориентированное сверхтонкое наращивание полимера на неполимерную подложку. В этой области последним достижением стало формирование на подложке ряда параллельных цепей полимеров путем помещения на нее мономеров и затем полимеризации их на месте. Японский открыватель этого явления [Sano, 1996] назвал его полимеризационно индуцированной эпитаксией («polymerization-induced epitaxy»). Это явление наблюдается только в тех полимерах, которые способны к кристаллизации; атактические цепи полимеров таким образом упорядочить нельзя. Сано отмечает, что так можно упорядочивать (т.е. кристаллизовать в двух измерениях) такие полимеры, мономеров которых растворимы в соответствующих растворителях, даже если сам полимер нерастворим.

Другой недавно открытой формой эпитаксии является «графоэпитаксия» [Geis et al., 1979], при которой некристаллическая подложка (часто жаропрочный полимер полиимид, с очень тонким металлическим покрытием или без него) испещрена выемками или пирамидальными вмятинами и кристаллическая пленка, помещенная на такую подложку, получает четкую текстуру, обусловленную геометрической формой ее «рисунка». Недавно была предпринята попытка использовать этот вариант в качестве недорогого (поскольку нет необходимости в монокристаллической подложке) способа изготовления ориентированных пленок ZnS для электролюминесцентных устройств [Kanata et al., 1988].

10.5.1.2. Металлические мультислои

В параграфе 7.4 уже шла речь о сделанном недавно открытии явления гигантского магнетосопротивления, которое наблюдается в мультислоях двух видов металлов или металла и неметалла. Отчасти благодаря ему подготовка и использование таких мультислоев выросли в крупную область исследования.

Первоначально правильные металлические мультислои с тщательно регулируемым порядком были нужны для изготовления отражателей рентгеновских лучей, которые смогли бы градуировать рентгеновские лучи неизвестных длин волн и использоваться в качестве больших и эффективных монохроматоров, особенно для «мягких» рентгеновских лучей с длиной волны в несколько Å. Такие мультислои были впервые получены Дойбнером [Deubner, 1930] и подробно рассмотрены в знаменитой работе Дюмона и Ютца [DuMond and Youtz, 1940]. Сейчас мультислои для этой цели изготавливаются из W/Si.

Методы выращивания таких мультислоев с четко заданными параметрами, особенно методы напыления, а также методы их характеристики, критически рассмотрели в своей статье Гриер и Сомек [Greer and Somekh,

1991]. Они также рассмотрели некоторые неожиданные применения, найденные для таких мультислоев, особенно их применение для измерения очень малых коэффициентов диффузии. Так, диффузия компонента из одного слоя в соседний приводит к размытости границ, что в свою очередь вызывает уменьшение силы отражения рентгеновских лучей. Таким образом,

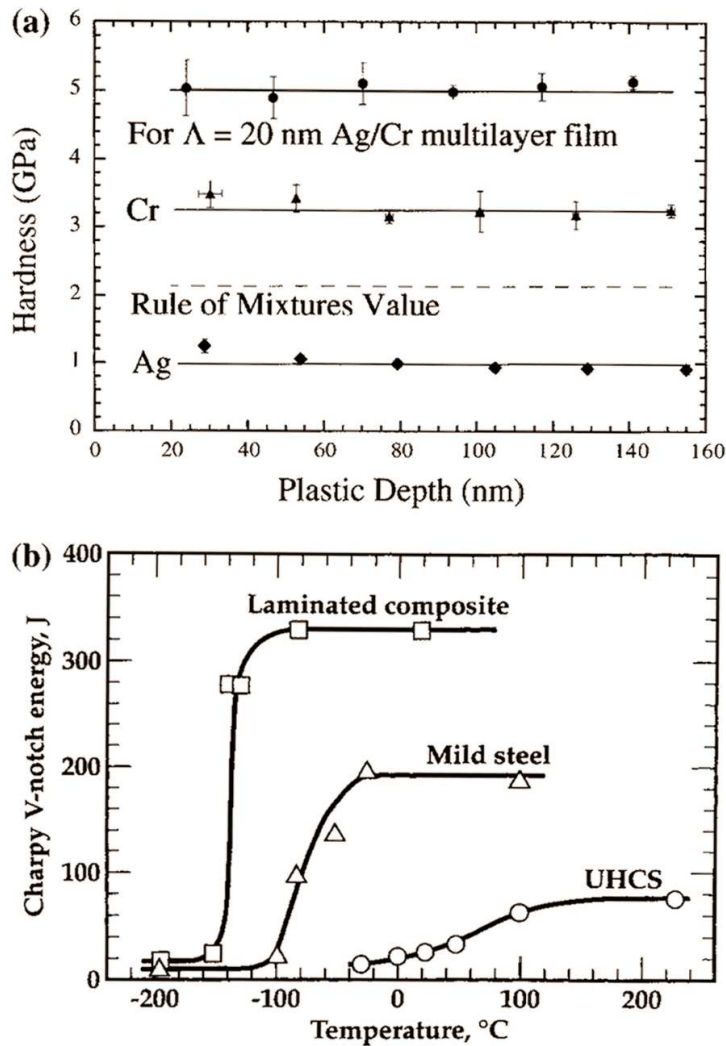


Рис. 10.6. (a) Нанотвердость на вдавливание мультислоев серебро/хром и отдельных пленок этих металлов как функция от глубины ямки, полученной в результате пластической деформации. (b) Ударная вязкость по Шарпи, температурная зависимость трещиностойкости трех материалов: малоуглеродистой стали, высокоуглеродистой стали и многослойного ком-

позита из этих двух видов стали (графики предоставлены доктором Дж. Водсвортом) (рис. 10.6 (b) взят из книги [Kim et al. 1983]

с помощью этого метода были измерены гораздо меньшие коэффициенты диффузии (например, в металлических стеклах), нежели те, которые можно определить с помощью остальных методов.

Несколько лет назад в мультислоях с некоторым критическим значением периодов чередования слоев были обнаружены аномалии прочности и модуля упругости. Сейчас считается, что обнаруженные тогда аномалии упругости являются результатом применения ошибочных экспериментальных методов, но увеличение прочности, равно как и увеличение трещиностойкости для очень маленьких периодов чередования оказались истинными, и начинают находить применение. По мере уменьшения толщины отдельных слоев движение дислокаций постепенно затрудняется. Эти тенденции иллюстрируют два графика на рисунке 10.6. На рисунке 10.6 (a) можно увидеть, что мультислой Ag/Cr с периодом в 20 нм гораздо прочнее, чем можно предположить, приложив к измеренным прочностям отдельных слоев правило смесей. На рисунке 10.6 (б) показана температурная зависимость трещиностойкости (сопротивления распространению трещин) малоуглеродистой стали, высокоуглеродистой стали и многослойного композита из двух видов стали. На обоих графиках изображена температура перехода от пластичного состояния к хрупкому. В случае композита этот переход происходит при очень низкой температуре. Максимальная ударная вязкость здесь также самая большая для многослойного материала.

Интересный обзор «размерных эффектов в материалах, связанных с микроструктурными и пространственными ограничениями», в котором особое внимание уделяется механическим свойствам, включая механические свойства мультислоев, был недавно выполнен Арцтом [Arzt, 1998].

10.6. Предельная симметрия

10.6.1. Квазикристаллы

Однажды в 1982 году в Национальном бюро стандартов (National Bureau of Standards) близ Вашингтона израильский кристаллограф Дэниел Шехтман (Shechtman) вошел очень взволнованным в офис своего коллеги, моего однофамильца Джона Кана (Cahn) и показал ему фотографию, подобную приведенной на рисунке 10.7. Изображение было получено с фольги сплава (Al-Mn), быстро охлажденного из расплава (и находящегося в метастабильном состоянии), и его структура обладала пентагональной симметрией. Каждый студент-материаловед с первого курса знает, что ни один кристалл не может иметь пентагональную симметрию, поскольку это несо-

вместимо с периодическим расположением атомов. Шехтман заявил, что это новый вид *квазипериодического* материала; вскоре возник термин *квазикристаллический*. Он был употреблен в работе, озаглавленной «Квазикристаллы: новый класс упорядоченных структур» [Levine and Steinhardt, 1984].

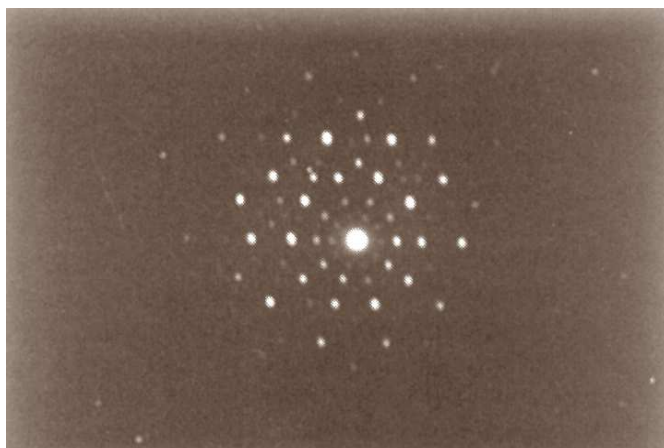


Рис. 10.7. Дифракционная картина быстро охлажденной фольги сплава Al-Mn с 14 at. % марганца, полученная с помощью электронного микроскопа. Фотоснимок выполнен в 1984 году (снимок предоставлен А.Л. Гриром и недавно ушедшим из жизни В.М. Стоббсом)

Джон Кан рассердился: то, что он увидел, было вопиющей бессмыслицей, и он был уверен, что публикация подобного заявления отправит их обоих, Шехтмана и Кана, в тот круг ада, где держат демонстративных эксцентриков. Потребовалось еще два года экспериментальной работы и обстоятельное изучение теоретической базы, прежде чем Шехтман и Кан вместе с двумя французскими кристаллографами, которые к ним присоединились, сделали четыре глубоких вдоха и представили статью о своих находках [Shechtman et al., 1984] под заглавием «Металлическая фаза с дальним ориентационным порядком и не трансляционной симметрией». Символично, что для подготовки образцов для этого исследования была использована технология быстрого затвердевания. Эта статья сделала Шехтмана настоящей знаменитостью.

Публикация статьи привела к лавине исследований, как экспериментальных, так и теоретических, и заставила вспомнить о более ранних работах англичан Роджера Пенроуза (Penrose) и Алана Маккея (McKay), изу-

чавших расположение в пространстве «мозаик» из двух видов фигур, показанных на рисунке 10.8. Так выглядит квазикристаллическая структура.

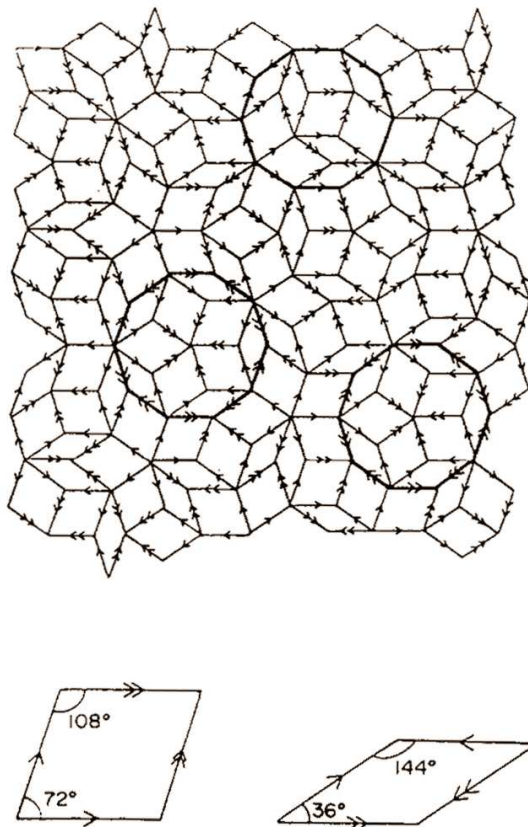


Рис. 10.8. Две разновидности ромбов, острый и тупой, и расположение их в двумерном пространстве квазипериодической «мозаикой» (рис. предоставлен С. Ранганатамом)

Ученый мир признал реальность квазикристалличности далеко не сразу. Сам знаменитый Лайнус Полинг опубликовал в журнале «Nature» статью [Pauling, 1985], в которой настаивал, ошибочно, как потом было доказано, на том, что квазикристаллический узор получился благодаря чередованию малых кристаллов, представляющих собой двойники.

В рассуждениях об этих примечательных материалах видное место заняла теория; в этой связи рассматривали такие идеи, как золотое сечение древних греков, математические ряды Фибоначчи и шестимерная кристаллография. За освященным временем кристаллохимическим анализом,

рассматривающим структуры в понятиях атомных размеров, последовало исследование Франка и Каспера [Frank and Kasper, 1958] (так Франк появляется в этой главе во второй раз), важное для предсказания того, какие системы сплавов могут породить квазикристаллы. И многие из сплавов, признанных превращающимися в квазикристаллы, оказались соотносимы с истинными кристаллическими структурами Франка–Каспера.

Пентагональная симметрия, открытая Шехтманом, схематизируется в понятиях группировки икосаэдров, поэтому иногда применяется термин «икосаэдральная симметрия». Немногим позже [Bendersky, 1985; Chattopadhyay et al., 1985] в некоторых металлических соединениях алюминий–переходные металлы была открыта декагональная симметрия, при которой квазипериодичные слои периодически сгруппированы в третьем измерении. С этого времени во многих составах была распознана та или иная из указанных форм квазикристаллов. Подробный обзор декагонального типа квазикристаллов дан Ранганатаном и его коллегами [Ranganathan et al., 1997].

Ранганатану принадлежит также хороший, доступный обзор по квазикристаллам, написанный всего через несколько лет после их открытия [Ranganathan, 1990] (индийские металлурги вообще сыграли большую роль на ранних этапах исследования квазикристаллов). Многие другие опубликованные обзоры требуют от читателя серьезной математической подготовки.

Со временем заинтересованность в использовании физических свойств квазикристаллов возрастает. Так, недавно была опубликована работа [Thiel and Dubois, 2000], в которой был дан анализ значения того факта, что декагональные квазикристаллы обладают электрическим сопротивлением на порядки величин большим, чем электрическое сопротивление составляющих их металлов. Более того, это сопротивление уменьшается с ростом температуры. Это выглядит так, словно концентрация высоко мобильных «свободных» электронов в таких квазикристаллах гораздо ниже, чем в обычных металлах.

В течение первых пятнадцати лет после открытия квазикристаллы рассматривались исключительно как интересная научная тема. Лишь недавно начали появляться работы о возможности их применения. Согласно статье Шехтмана и его коллег [Lang et al., 1999], это произошло после открытия в Японии термодинамически стабильной квазикристаллической фазы $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ [Tsai et al., 1987], которая затем была получена в объемной форме, без использования методов технологии быстрого затвердевания, так что ее свойства можно было легко измерить. Такие сплавы оказались очень твердыми (и хрупкими) и с очень низким коэффициентом трения, из чего вытекает их трибологическое значение (трибология – наука о трении и

смазке). В статье Ленга (Lang) и его коллег описаны систематические исследования влияния термической обработки на трибологические свойства покрытий из квазикристаллических сплавов, нанесенных на трущиеся поверхности путем плазменного напыления. Выяснилось, что многообещающая комбинация хорошей твердости и низкого коэффициента трения наблюдается в покрытиях из соединений Al-Cu-Fe-Cr и Al-Pd-Mn. Было высказано предположение, что квазикристаллические покрытия имеют низкую теплопроводность, и это было проверено на элементах аэротурбин. Французская группа металлургов, которая изучала физические основы квазикристаллов в течение нескольких лет, выступила с предложением использовать их в качестве антипригарного покрытия для сковород. Еще позже [Dubois et al., 2000] впервые было уделено внимание технологическим применениям квазикристаллов. В качестве примера можно привести высокопрочную сталь, используемую для изготовления хирургических инструментов и электрических бритв. Она содержит квазикристаллические твердые частицы, которые особенно устойчивы к созреванию Оствальда (параграф 9.1.3), несомненно, вследствие низкой межфазной энергии между твердыми частицами и матрицей. Также был разработан ряд алюминиевых сплавов, упрочненных квазикристаллическими твердыми частицами.

Все статьи по этой теме делятся на очень неясные теоретические анализы структуры и стабильности квазикристаллов, с одной стороны, и на практического характера работы по изучению структур поверхностей, механических свойств и потенциальных применений – с другой. Это признак, указывающий на то, что предмет изучения глубоко «разделен» между исследователями-теоретиками и исследователями-практиками, без их взаимодействия друг с другом, как в прошлом веке был «разделен» магнетизм.

10.7. Сравнение предельных состояний

Фактически все ссылки в этой главе сделаны на послевоенные публикации, и большая часть – на работы, опубликованные в течение последних пятнадцати лет. Это достаточно ясно показывает, что «материалы в предельных состояниях» являются последним достижением материаловедения и будут развиваться дальше. Отдельные подходы появляются и исчезают – так, применение технологии быстрого затвердевания, старейший из обсуждавшихся здесь подходов, видимо, уже прошло свою кульминацию. Но остальные еще только набирают обороты: недавно «программа по нанотехнологии» была утверждена на высочайшем уровне правительством

США. Не будет преувеличением утверждение о том, что в этой главе мы можем видеть черты будущего материаловедения.

Глава 11 ХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ И БИОМИМЕТИКА

11.1. Возникновение химии материалов

В предыдущих главах этой книги я уже неоднократно обращался к химии. В параграфе 2.1.1 я рассказал о возникновении физической химии, затем, в параграфе 2.1.5, кратко описал состояние химии твердого тела. Далее, в параграфе 3.1.2, я представил такие важные понятия, как фазовое равновесие и метастабильность, особо отметив работы Уилларда Гиббса. Связь между кристаллической структурой, дефектами кристаллов и равновесием в химических реакциях была рассмотрена мною в параграфе 3.2.3.5, а кристаллохимия представлена в параграфе 3.2.4. Химический анализ нашел отражение в параграфах 6.2.2.3 и 6.3. Химия магнитных керамик представлена в параграфе 7.3, а жидкие кристаллы в параграфе 7.6. Обширный предмет химии полимеров я кратко описал в параграфе 8.2, а область стеклокерамик в параграфе 9.6, который можно трактовать и как описание химии высоких температур. В параграфах 10.4.1 и 10.4.3 я уже рассматривал науку о поверхностях, туда же вошли и некоторые замечания о ее химических аспектах.

Очевидно, что химия сыграла в развитии науки о материалах не меньшую роль, чем физика и металлургия. Однако когда в конце 1950-х годов возникла идея материаловедения, ни один химик не считал себя химиком-материаловедом, хотя термин «химия твердого тела» появился как раз в то время. В 1980-х годах химия материалов получила, наконец, признание, и это словосочетание появилось в названиях нескольких крупных журналов.

Постепенное развитие *химии твердого тела* нашло отражение в замечательном автобиографическом эссе, написанном одним из величайших современных представителей этой науки, индийцем Рао [Rao, 1993]. В нем есть слова: «В начале 1950-х годов, когда я впервые всерьез заинтересовался этим предметом, он еще был на стадии младенчества». Рао рассмотрел все стадии существования химии твердого тела, в том числе период очень серьезного интереса к влиянию на химические свойства вещества кристаллических дефектов, которое изучалось посредством электронной микроскопии. Он также сослался на написанную им в соавторстве книгу по фазовым превращениям [Rao and Rao, 1978], которые до тех пор оставались вне внимания химиков твердого тела и принадлежали к области исследования главным образом металлургов. Рао писал: «Около 1980 года мне пришло в голову, что необходимо уделять больше внимания синтезу твердых материалов, не только чтобы находить новые способы получения известных

твердых тел, но и чтобы получать новые метастабильные твердые тела непривычными химическими способами». Далее он отметил, что «в настоящее время прослеживается тенденция к исключению методов грубой силы и использованию вместо них методов, предполагающих мягкие условия реакций. Мягкие химические методы действительно становятся популярны...». Этому посвящена еще одна книга Рао [Rao, 1994]. Его замечательная книга по химии твердого тела [Rao and Gopalakrishnan, 1986, 1997] уже обсуждалась во второй главе.

Итак, к 1990-м годам профессор Рао активно занимался несколькими основными темами, которые *в совокупности* начинали определять химию материалов: дефектами кристаллической решетки, фазовыми переходами, новыми методами синтеза. Хотя он был президентом Материаловедческого общества (Materials Research Society) Индии, он еще не называл себя специалистом по химии материалов, но оставался известным химиком твердого тела. Как и любое новое понятие, новый термин находит применение очень медленно.

По мере развития химии материалов все большее место в ее тематике стало занимать исследование микроструктур – тема, ключевая для материаловедения. Интерес к микроструктурам возник давно, еще когда австралийский ученый Дж.С. Андерсон (Anderson) с коллегами изучали дефекты, присущие нестехиометрическим оксидам (об этом написано в книге под редакцией Рабенау [Rabenu, 1970]), но недавно углубился в связи с исследованием самоорганизации молекул и коллоидных частиц. Эти темы еще не вошли в книги по химии материалов, зато нашли отражение в замечательном популярном обзоре [Ball, 1997]. (Примером самоорганизации можно считать явление графозпитаксии, отмеченное в параграфе 10.5.1.1.)

Недавно замечательный химик Питер Дей опубликовал очерк под емким названием «Что такое материал?» [Day, 1997]. Он утверждает, что свойства, материала, состоящего, скажем, из молекул, определяются не единственно характеристиками молекул, но также их взаимодействием внутри твердого тела, и считает, что химики должны признать это, если они хотят быть специалистами по химии материалов. В этом случае они смогут надеяться синтезировать вещества с совершенно новыми свойствами. Дей так же, как и Рао, делает акцент на выгодах мягкой химии, где не используются очень высокие температуры. Например, он отмечает, что «для создания тонких пленок замечательным усовершенствованием по сравнению с «техническим» методом осаждения атомов на холодную подложку в сверхвысоком вакууме» оказалось выборочное «расформирование» специально разработанных металлоорганических молекул. Такая постановка задачи дает основания для большой дискуссии.

Как было указано в статье, посвященной проблемам образования в области материаловедения [Flemings and Cahn, 2000], «химические кафедры исторически были связаны с изучением отдельных атомов и молекул, но постепенно обратились к конденсированным фазам». В 1985 году Национальный исследовательский совет (National Research Council) (США) наметил перспективы развития химии в области материаловедения, а позже [MSE, 1989] призвал уделять больше внимания изучению процессов синтеза и обработки материалов. Прямым следствием этой рекомендации было опубликование Национальным научным фондом (США) официального запроса на исследовательские предложения по проблемам синтеза и обработки материалов [Laporte, 1995], и к тому времени можно было сказать, что химия материалов, по меньшей мере в Соединенных Штатах, действительно возникла. В этой главе неорганические материалы далее не обсуждаются, но заинтересованному читателю было бы полезно ознакомиться с обзором, озаглавленным «Синтез неорганических материалов: обучение на примерах» [Roy, 1996].

11.1.1. Биомиметика

Акцент на микроструктуре как главной переменной в химии материалов усилился с возникновением еще одной субдисциплины – *биомиметики*. Согласно определению, данному одним ученым, Дж.Ф.В. Винсентом (Vincent), и законченному другим [Jerolimidis, 2000], биомиметика – это «заимствование хорошего конструкта у природы». (Сам Винсент прочел в Королевском обществе искусств лекцию о «краже идей у природы» [Vincent, 1997].) Очевидно, биомиметика началась с изучения прочных и твердых природных материалов, например скелетов, защитных шипов морских звезд, раковин моллюсков, с целью воссоздания их микроструктуры в материалах рукотворных. Такое воссоздание подразумевает использование химических методов. Недавно была написана книга «Биомиметическая химия материалов» [Mann, 1996], но сам термин «биомиметическая химия» появился еще в 1979 году в названии сборника статей, выпущенного Американским научным обществом [Dolphin et al., 1980]. В 2000 году было опубликовано замечательное описание прочных биологических материалов – присущих отдельным существам и свойственных целому таксону [Weiner et al., 2000]. Согласно ему, например, иглы морского ежа представляют собой монокристаллы кальцита (или доломита), и легкость, с которой они раздваиваются под давлением, обеспечивается разделением монокристаллов на мозаику субзерен, которые слабо разориентированы друг относительно друга; это очень интересная особенность. С другой стороны, в зоологии широко распространены очень грубые структуры, состоящие из множества мультислоев с взаимно пересекающимися ориентациями: явля-

ется ли основой такого материала арагонит в раковинах абалона или хитин в надкрыльях жуков – базовый принцип сходный, и такие структуры всегда содержат тонкие слои биополимеров. По мнению ученых, «биологическая минерализация доказывает возможность роста неорганических материалов на полимерных субстратах или внутри них» [Calvert and Mann, 1988]. Совсем недавно была тщательно исследована структура сверхпрочной морской раковины моллюска *Strombus gigas*, содержащей три иерархических уровня тонких слоев арагонита, разделенных сверхтонкими органическими прослойками [Kamat et al., 2000].

Достаточно привести всего несколько названий глав из книги Манна, а также из более современной книги Элицеса, чтобы передать характер рассматриваемой субдисциплины: биоминерализация и биомиметическая химия материалов; стратегии биомиметики и обработка материалов; контролируемое зародышеобразование и рост неорганических материалов; биомиметические органические-неорганические композиты; органокерамические нанокompозиты [Mann, 1996]; структура и механические свойства кости; биологические волокнистые материалы; шелковые волокна – происхождение, природа и структура [Elices, 2000]. Эти заголовки говорят о сильном акценте на методах синтеза и подготовки, о самоорганизации и о дальнейшем смешении обычно вполне самостоятельных типов материалов. Биомиметика разрушает практически все исторические барьеры между отраслями материаловедения. С 1993 года существует журнал «Biomimetics».

Я уже упоминал книгу о новых материалах, в которой есть такие главы: «Только природное: биоматериалы», «Запасные части: биомедицинские материалы» [Ball, 1997]. Первая из этих глав на самом деле о биомиметике, вторая – о даже более обширной области исследования искусственных материалов с целью использования их в человеческом теле. Под эту категорию подходят: искусственные сердечные клапаны (полимерные или на основе углерода), синтетические кровеносные сосуды, искусственные кости бедра (металлические или керамические), медицинские адгезивы, коллаген, композиты для протезирования зубов, полимеры для регулируемой медленной подачи медикаментов. Между биомиметикой и биомедицинскими материалами существует прямая связь: только инженер-биомиметик пытается создать материалы для небологического применения, используя идеи мира природы; а инженер-биомедик должен очень тесно сотрудничать с хирургами и терапевтами и никогда не забывать о таких важных вещах, как совместимость синтетических поверхностей с кровью или износостойкость искусственного бедренного соединения. За дальнейшими подробностями заинтересованный читатель может обратиться к книге [Williams, 1990].

11.1.2. Самоупорядочение, или надмолекулярная химия

Представление о ряде новых тем в области химии материалов может дать краткий обзор самоупорядочения.

В основном химики имеют дело с молекулами, но в последнее время они все больше интересуются конденсированным веществом и, соответственно, средствами «связывания» «пересыщенных» молекул или других маленьких частиц слабыми связями, такими, как водородные связи или связи Ван-дер-Ваальса. Основатели этого направления, в их числе Нобелевский лауреат французский химик Лен [Lehn, 1995], окрестили его *надмолекулярной химией*, но мне кажется, что этот термин частично перекрывается термином «*самоупорядочение*». Недавно вышла работа, авторы которой считают, что «надмолекулярная химия является химией *интермолекулярной* связи и в ее основе лежит «взаимное узнавание»; такое узнавание характеризуется химической и молекулярной совместимостью между взаимодействующими молекулами» [Nangia and Desiraju, 1998]. С точки же зрения материаловедения, суть надмолекулярной химии заключается в «конструировании снизу вверх» [Moore, 2000]. Однако в то время как собственно «надмолекулярная химия» имеет отношение только к совокупности молекул, «самоупорядочение» может включать также совокупность и более крупных единиц, поэтому я предпочитаю последний термин.

В течение последних нескольких лет возникли два вполне самостоятельных подхода к изучению самоупорядочения. Один из них делает акцент на первой составляющей названия – «само», и в его основе лежит изучение естественных сил, действующих между частицами. Его удачным примером может служить формирование коллоидных псевдокристаллов из небольших полимерных сфер, как показано в параграфе 2.1.4 (недавно был выполнен обзор этого довольно загадочного процесса [Grier, 1998]); в качестве варианта можно окружить такие сферы никелем и посредством приложения магнитного поля побудить их к упорядочению в разные конфигурации. Другой вид самоупорядочения – самопроизвольный рост наноразмерных рядов железных кристаллитов на двухслойной меди, помещенной на (111) грани платины (рис. 11.1); здесь средством организации является спонтанно упорядоченный ряд дислокаций, возникающих на границе между медью и платиной, решетки которых имеют различные константы, и эти дислокации в свою очередь действуют как гетерогенные гнезда зародышеобразования для кристаллитов железа, когда железо выпаривается на такую пленку [Brune et al., 1998]. Еще одним примером такого подхода является самоупорядочение полимеров с помощью взаимодействия между дендритными боковыми ветвями [Percec et al., 1998].

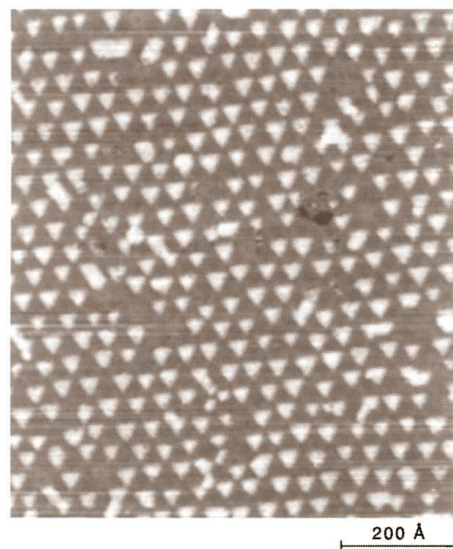


Рис. 11.1. Полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа изображение регулярного строя кристаллитов Fe на двухслойной меди, помещенной на (1 1 1) грани платины (по Brune et al. 1998)

Недавно особое внимание исследователей привлекли методы создания «фотонных кристаллов» – микроструктурных материалов, в которых диэлектрическая постоянная модулируется в трех измерениях с определенным периодом в масштабе длин, сопоставимом с длиной волны используемого электромагнитного излучения, будет ли это видимая световая или сверхвысокочастотная радиоволна; в таких кристаллах период будет гораздо больше, чем в природных. Было испытано много методов, один из которых состоит в применении лазерных лучей, направляемых в слой полимера, обладающего фотосоппротивлением, в четырех различных точно выверенных направлениях (как в технологии микросхем). Области с высоким фотосоппротивлением делаются нерастворимыми, а остальные участки могут быть протравлены с образованием правильного строя дыр [Campbell et al., 2000]. Еще более интересный подход заключается в том, что опалесцирующая структура слабо спеченных малых сфер кремнезема, расположенных упорядоченно, пропитывается кремнием, после чего подложка кремнезема устраняется [Blanco et al., 2000]. Паркер и Чарлтон [Parker and Charlton, 2000] выполнили современный обзор способов получения фотонных кристаллов, а также описали способы их применения в оптических

системах связи: например, фотонные кристаллы дают возможность эффективно «сгибать» лучи света (скорее резко, нежели постепенно).

Второй тип самоупорядочения основан на использовании *подложки*, которая при последующем помещении на нее молекул или частиц определяет их размещение на поверхности. Строго говоря, в этом случае речь идет скорее о правильном размещении, нежели о самоупорядочении. Настоящим гуру в этом методе является химик Джордж Уайтсайдз (Whitesides) из Гарвардского университета. Его подходы описаны в двух статьях [Kim et al., 1995; Aizenberg et al., 1999]. В первой представлена капиллярная отливка: система из бороздок шириной 1–2 нанометра и менее нанометра глубиной выполняется с помощью фотолитографии (обычной в производстве микросхем), воссоздается в негативе с помощью отливки из высокоэластичного полимера, заполняется «преполимером» (например, какой-то формой мономерного раствора, который благодаря капиллярности точно заполняет бороздки), затем полимер сохраняется, а эластомерную форму удаляют. Во второй статье описан еще более тонкий процесс: самоупорядочивающиеся монослои (SAMs) отпечатываются на металлическом субстрате посредством микроконтактной печати высокоэластичным «штампом» (в качестве «чернил» используется подходящий химический реагент), затем не зачерненные области пассивируются соответствующей промывкой, и все вместе погружается в раствор хлорида кальция, где непассивированные области самоупорядочивающихся монослоев реагируют с кристаллами кальцита, которые в результате образуют структуры определенных размеров в упорядоченных позициях. При разработке этого метода исследователи опирались на информацию, полученную благодаря изучению биоминерализации. В статьях нет предложений относительно применения этих систем; все, что здесь есть (как часто бывает в исследовании самоупорядочения вплоть до наших дней) – это «техническое предложение», описание сложного метода; но можно с уверенностью ожидать, что позже возникнет и рыночный спрос.

Аналогичным методом можно выращивать и коллоидные кристаллы. Ученые выяснили [van Blaaderen and Wiltzius, 1997], что если под давлением поместить коллоидные сферы на ряд нужным образом размещенных в пластинке искусственных пор, то быстро возникает «кристаллический» монослой коллоидных сфер, который служит основой для роста объемного кристалла.

Недавно вышел краткий обзор всех этих методов, авторы которого предложили также свой собственный вариант – использовать для поддержки самоупорядочения биологические подложки, например бактерии. В этом случае самоупорядочение и биомиметика с пользой объединили бы свои силы [Addadi and Weiner, 1999].

Сочетание самопроизвольного и «подложечного» самоупорядочения легло в основу интересного метода, позволяющего разместить упорядоченный строй электродов на подложке из изолирующего материала (например, для изготовления плоского дисплея). С этой целью используют [Hill et al., 1996] правильный эвтектический ряд монокристаллических волокон вольфрама (300–1000 нм в диаметре, около 10^7 волокон на см^2), *самоформирующийся* посредством направленного осаждения в оксидной матрице, такой как UO_2 , протравленный таким образом, чтобы волокна торчали относительно поверхности. Осажденный на этот ряд SiO_2 образует конусы, которые работают как затемняющая маска для последующего напыления на поверхность металлической пленки. Затем SiO_2 удаляется, и остается ряд свободно стоящих на изоляторе вертикальных металлических игл, окруженных сверху не соприкасающейся с ними сетчатой пленкой, образованной металлическими кольцами. Если эти проводящие кольца представляют собой аноды, то для того, чтобы вызвать автоэлектронную эмиссию из ближайших электродов, достаточно напряжения 100 вольт. Это красивый пример комбинированной физико-химической обработки, напоминающей методы, применяемые при изготовлении микросхем.

Еще один вариант самоупорядочения опирается на явление отталкивания между блоками подходящим образом сложенных блок-сополимеров. Совсем недавно было выполнено описание этого подхода [de Rosa et al., 2000]. Более подробные сведения можно получить в Интернете на сайте Окриджской национальной лаборатории [ORNL, 2000].

11.2. Избранные темы в химии материалов

В этом параграфе я лишь кратко обозначу некоторые темы, которые показывают, каким образом благодаря потребностям материаловедения оформились химические подходы к синтезу и обработке.

11.2.1. Самопроизвольно распространяющиеся высокотемпературные реакции

В XIX веке стальные трамвайные рельсы сваривались *in situ* путем помещения между ними смеси порошков оксида железа и алюминия и местного нагрева, приводившего к экзотермической реакции между двумя этими порошками. В результате реакции образовывалось расплавленное железо, которое завершало сварку. Это пример *синтеза, основанного на использовании горения*, – подхода, обобщенного русским химиком А.Г. Мержановым. Он первым начал публиковать работы о синтезе соединений с помощью этого способа внутри запаянных «бомб». В 1972 году

была опубликована его статья о синтезе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов [Merzhanov and Borovinskaya, 1972].

Метод был быстро освоен советской промышленностью, а позже был принят на Западе и постепенно стал усложняться. В настоящее время он известен как метод *самораспространяющегося высокотемпературного синтеза* (СВС). Синтез TiC_x Хольтом и Муниром [Holt and Munir, 1986] ознаменовал начало подробного анализа процессов тепловыделения и распространения тепла и привнес в практику использование неактивных растворителей для ограничения температур. На рисунке 11.2 схематично изображена зависимость температуры от времени в ходе этого процесса. Были проведены масштабные исследования по устранению пористости в получаемом продукте, например путем приложения высокого давления сразу после завершения реакции. Для дисперсионного упрочнения сплавов под действием маленьких частиц интерметаллидов или керамик в корпорации Мартен-Мариетта (Martin-Marietta) в Америке применяли метод, носивший название XD, чтобы читатель не догадался, о чем идет речь. Он заключался в том, что компоненты керамики смешивались с порошком металла или сплава [Brubacher et al., 1987]. Эта область исследований была рассмотрена Муниром и Ансельми-Тамбурини [Munir and Anselmi-Tamburini, 1989].

Недавно для этого метода было найдено необыкновенное применение [Deevi and Sikka, 1997]: был разработан промышленный процесс выплавки интерметаллидов, особенно алюминидов никеля, организованный таким образом, что был исключен рост температуры на выходе, делающий опасным обычное литье.

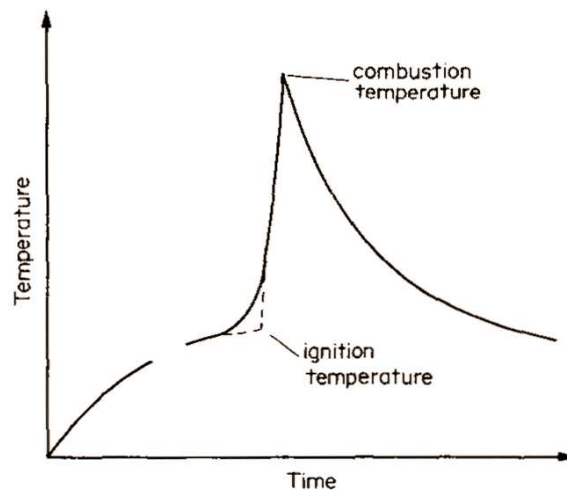


Рис. 11.2. Схематическое изображение эпоры изменения температуры при синтезе TiC_x

11.2.2. Сверхкритические растворители

В 1873 году Ян Ван-дер-Ваальс (van der Waals) (1837–1923) представил в Лейденском университете в Нидерландах свою знаменитую докторскую диссертацию «О непрерывности газообразного и жидкого состояния». В ней он предложил простую молекулярную интерпретацию того, что, согласно более ранним наблюдениям, вещество обладает *критической температурой*, ниже которой оно может сконденсироваться в двухфазную систему пара и жидкости, а выше может быть только гомогенной текучей средой («текучей», строго говоря, значит ни газообразной, ни жидкой). Это уравнение состояния для газа сыграло на раннем этапе важную роль в понимании поведения газов и, например, помогло соотечественнику Ван-дер-Ваальса Гейке Каммелинг-Оннесу разработать метод сжижения гелия.

Вскоре после публикации диссертации Ван-дер-Ваальса было обнаружено [Hannaу and Hogarth, 1879], что *сверхкритический флюид* (СКФ) (то есть текучая среда выше критической температуры) может легко растворять нелетучие твердые тела. В течение столетия это открытие не имело никаких последствий; о нем вновь вспомнили только в 1970-х годах. Сейчас химики-технологи активно рассматривают возможность использования сверхкритических растворителей для растворения реагентов и регулирования их активности в растворах. Недавно был опубликован исчерпывающий обзор по этой теме [Eckert et al., 1996]. Особенно интересен в качестве растворителя сверхкритический диоксид углерода (критическая температура 31°). В отличие от органических растворителей, он быстро удаляется, не нанося ущерба окружающей среде. (Есть восхитительная ирония в том, что CO_2 , который, как считается, представляет опасность для окружающей среды, в качестве растворителя воспринимается как щадящий.)

Сверхкритический флюид по сравнению с обычной жидкостью очень сжимаем, и, соответственно, его способность растворять и скорость реакции в растворах быстро меняется при небольших изменениях температуры или давления. Это позволяет идеально управлять процессом синтеза продуктов. Один из методов такого управления заключается в быстрой разгерметизации сверхкритического флюида, содержащего нужное растворенное вещество. При быстром уменьшении плотности в сильно сжатом флюиде происходит пересыщение и из раствора выкристаллизовываются малые частицы вещества. Сейчас активно разрабатываются методы повышения растворимости ряда твердых тел в сверхкритических флюидах,

особенно в CO₂, посредством добавления соразтворителей, особенно поверхностно-активных добавок.

11.2.3. Пленки Лэнгмюра–Блоджетт

Первым зафиксированным экспериментом в химии поверхностей считается наблюдение Бенджамином Франклином успокаивающего действия масляной пленки на возмущенную воду [Franklin, 1774]. Франклин отметил, что чайная ложка масла покрывает около полуакра воды, что дает представление о том, каким тонким может быть поверхностный слой масла. Через сто лет после Франклина немецкая самоучка Агнесс Покелс (Pockels) в возрасте восемнадцати лет у себя дома стала проводить исследования в области химии поверхностей, которые впоследствии произвели впечатление на лорда Рэлей, когда она предложила свою работу его вниманию [Pockels, 1891]. Помимо других методов измерения свойств тонких поверхностных пленок на жидкости она ввела использование каналов для жидкостей. В конце концов Рэлей [Rayleigh, 1899] пришел к выводу, что толщина изучавшихся ею пленок составляла одну молекулу.

Далее речь пойдет об Ирвинге Лэнгмюре (рис. 11.3), замечательном американском металлурге и физическом химике, о котором мы уже ранее упоминали в связи с лампами накаливания. Во время Первой мировой войны он кроме поверхностей металлов стал изучать поверхности жидкостей и в 1919 году прочитал Фарадеевскому обществу в Лондоне доклад, в котором описал метод получения на воде пленок жирных кислот различного



Рис. 11.3. Портреты Ирвинга Лэнгмюра (1881–1957) и Кэтрин Блоджетт (1898–1979) (по Gaines 1983)

молекулярного веса. В этом докладе он доказал, что Рэлей был действительно прав, и, более того, что молекулы в поверхностных пленках ориентированы таким образом, что их цепи перпендикулярны поверхности. (Таковы «амфифильные» молекулы, гидрофильные с одной стороны и гидрофобные с другой.) В 1917 году Лэнгмюр изобрел метод «баланса пленок» [Langmuir, 1917], который позволил прикладывать известное давление к поверхностной пленке до тех пор, пока она не будет плотно упакована и перестанет быть способна к дальнейшему сжатию. Благодаря этому методу он определил подлинный диаметр молекул цепи, и одно из его измерений более или менее совпало с результатом Агнесс Покелс. Позже, в 1933 году, Лэнгмюр опубликовал статью, в которой коснулся свойств тонких пленок на жидких поверхностях. Она была напечатана самой первой в новом тогда «Journal of Chemical Physics» (см. главу 2.1.1). С 1917 по 1933 год Лэнгмюр проводил исследования поверхности в связи с проблемой применения радиоламп.

В 1920 году ассистентом Лэнгмюра стала молодой химик Кэтрин Блоджетт (рис. 11.3). В 1934 году она опубликовала классическую работу о мономолекулярным пленкам жирных кислот, которые она научилась переносить с воды на стеклянную подложку, что позволило создать многослойные пленки [Blodgett, 1934]. В краткой исторической заметке об этих «пленках Лэнгмюра–Блоджетт», которая послужила введением к статье об их свойствах, опубликованной в том же выпуске «Thin Solid Films», сказано, что это исследование возникло благодаря заинтересованности компании General Electric в смазке опорных поверхностей в электрических счетчиках. По всей видимости, великолепные фундаментальные работы Лэнгмюра и Блоджетт всегда поддерживались (пожалуй, можно сказать, смазывались) весьма практичными промышленными концернами [Gaines, 1983].

В течение 1930-х годов Лэнгмюр и Блоджетт исследовали многослойные пленки различных химических веществ. Кроме них над этой темой работали английские ученые, особенно на злосчастной кафедре коллоидной науки в Кембридже (параграф 2.1.4). Потом началась война, и на пару десятилетий работа остановилась. После этого пленки Лэнгмюра–Блоджетт вновь стали значимой темой исследований и по сей день остаются таковой [Mort, 1980]. Сейчас принято говорить о них как о *молекулярных пленках*,

их получают с помощью различных методов [Swalen, 1991], но подход Лэнгмюра–Блоджетт остается основным.

Молекулярные пленки нашли широкое применение в электронике. Например, один из методов изготовления резисторов для микросхем заключается в том, что из диацетиленов и других молекул полимеризируемых мономеров формируют пленки Лэнгмюра–Блоджетт и затем облучают, так что облученные области полимеризируются, а остальные молекулы растворяются вновь. Также пленки Лэнгмюра–Блоджетт играют большую роль в изготовлении газовых датчиков (параграф 11.3.3).

В обзор того, что стало называться *молекулярной электроникой* [Mirkin and Ratner, 1992], вошло описание многих поразительных открытий, например устройства на основе азобензола [Liu et al., 1990], который под действием ультрафиолетового света претерпевает стереохимический переход, *trans-to-cis*, но возвращается к «*trans*» при облучении видимым светом. Японские исследователи обнаружили, что пленки Лэнгмюра–Блоджетт из молекул азобензола можно использовать для изготовления систем кратковременной памяти, причем в результате химического перехода к смежному соединению получается пленка, которая может действовать как долговременная память, а электрохимическое окисление этой пленки может полностью стереть запись. Иными словами, такая пленка обладает всеми важными характеристиками системы памяти.

Пленки Лэнгмюра–Блоджетт имеют непосредственную связь с самоупорядочением молекул, что отразилось и в названии обзора по этой теме [Ulman, 1991] – «Введение в изучение ультратонких органических пленок от Лэнгмюра–Блоджетт до самоупорядочения: обзор».

11.2.4. Колоссальное магнетосопротивление: манганиты

В 1993–1994 годах независимо друг от друга вышли несколько статей, посвященных новой форме магнетосопротивления (то есть изменения электрического сопротивления под действием магнитного поля), отличной от так называемого «гигантского магнетосопротивления», которое было обнаружено в мультислоях пленок металлов и диэлектриков (параграф 3.3.3, 7.4, 10.5.1.2). Новое явление наблюдается при низких температурах и в очень сильном поле (рис. 11.4). Две из этих статей принадлежали сотрудникам лабораторий компании Bell (Bell Laboratories) [Jin et al., 1993] и сотрудникам научно-исследовательской лаборатории компании Siemens и университета Аусбурга в Германии [von Helmholt et al., 1994]. В первой из них описан $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_x$, а во второй $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_x$.

Такие соединения имеют кубическую перовскитную кристаллическую структуру или приближаются к этой структуре. Перовскиты много изучались как химиками твердого тела, так и специалистами по науке о Земле и

отличаются удивительным спектром свойств. Так BaTiO_3 обладает сегнетоэлектрическими свойствами, SrRuO_3 ферромагнитными, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ – сверхпроводник, а несколько окислов перовскитов, например ReO_3 , проявляют металлическую проводимость. Гудено и Лонго [Goodenough and Longo, 1970] давно объединили информацию обо всех известных на тот момент свойствах перовскитов в единую базу данных, но новое явление, которое вскоре стало называться *колоссальным магнетосопротивлением* (CMR), в отличие от гигантского магнетосопротивления (GMR) мультислоев, стало полным сюрпризом.

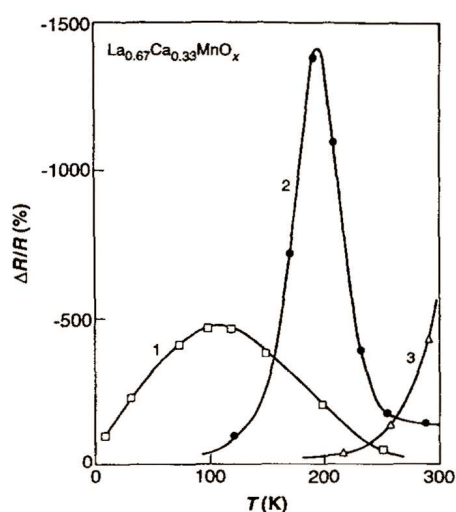


Рис. 11.4. Три графика кривых отношения ΔR к R для пленки La-Ca-Mn-O:

(1) осажденной, (2) выдержанной в течение получаса при температуре 700°C

в кислороде; (3) выдержанной в течение трех часов при 900°C в кислороде

(по Jin et al. 1993, рис. предоставлен журналом «Science»)

Работы 1993–1994 годов вызвали поток публикаций, посвященных новым составам перовскитов (преимущественно манганатам), обладающим колоссальным магнетосопротивлением, а также попыткам объяснить это явление. Рао и Чизем [Rao and Cheetham, 1997] выполнили обзор исследований, проведенных за первые четыре года, в который вошли 64 работы. В этой связи было высказано множество идей. Достаточно сказать, что колоссальное магнетосопротивление, по всей видимости, характерно для

соединений в гетерогенном состоянии, имеющих домены с различными степенями намагничивания и электрической проводимости, и области различным образом упорядоченных зарядов. Таким образом, хотя эти перовскиты и не содержат мультислоев, их свойства оказываются лучше, чем если бы они их содержали. Относительно неплохо некоторые из современных теоретических идей представил Литтлвуд [Littlewood, 1999].

«Золотая лихорадка» исследования перовскитов, обладающих колоссальным магнетосопротивлением, напоминает о тех случаях, когда были открыты редкоземельные сверхмощные постоянные магниты, впервые представлены оксидные («высокотемпературные») сверхпроводники, созданы туннельные микроскопы. (Напомню, все это произошло за последние тридцать лет.) Например, в течение нескольких месяцев после открытия в середине 1980-х годов свойств постоянного магнита $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ его кристаллическую структуру независимо друг от друга расшифровали четыре группы исследователей. Остается посмотреть, приведет ли манганитная революция к полезному результату, как привели другие три, здесь упомянутые.

Почувствительна еще одна черта этой «золотой лихорадки». Возможность применения колоссального магнетосопротивления оказалась существенно снижена из-за зависимости этого свойства от очень сильного поля и низкой температуры (хотя первую проблему можно было бы решить путем использования других материалов с колоссальным магнетосопротивлением, обладающих другой кристаллической структурой, например разновидностей пироклора [Hwang and Cheong, 1997]). Честь первоначального открытия колоссального магнетосопротивления в перовскитах в 1993–1994 году принадлежит физикам, большая часть исследований была сразу после этого выполнена химиками твердого тела, а на долю исследователей с кафедр материаловедения ничего не осталось. Исключение составляет статья сотрудников кембриджской кафедры материаловедения [Mathur et al., 1997], которые исследовали бикристалл $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$, полученный методом эпитаксиального наращивания на бикристаллической подложке, причем таким образом, чтобы ток пересекал одну и ту же зерненную границу неоднократно. В таком бикристалле большое магнетосопротивление наблюдается в гораздо более слабых полях, нежели в стандартных поликристаллах или монокристаллах, хотя оптимальная температура по-прежнему остается намного ниже комнатной. Исследователи утверждают, что если для изготовления такого бикристалла взять сверхпроводящий перовскит с высокой критической температурой, то колоссальное магнетосопротивление можно будет получить при комнатной температуре. Таков поистине материаловедческий подход к проблеме, подход, опирающийся на изучение микроструктуры.

11.2.5. Новые методы изготовления углеродных и керамических материалов

В начале этой главы я привел цитату из очерка Питера Дея, в котором он превозносит пользу «мягкой химии», приводя в качестве примера использование для изготовления тонких пленок, применяемых в микроэлектронике, металлоорганических исходных материалов. Тот же подход, но менее мягкий, все чаще применяется для изготовления керамических волокон: в данном случае понятие «керамические» включает и углерод (его иногда считают почти самостоятельным типом материала, поскольку ему присуще так много форм).

Этот подход был внедрен в промышленность около 1970 года для широкомасштабного производства прочных и негибких углеродных волокон. В его основу, разработанную в Королевском авиационном институте (Royal Aircraft Establishment) в Великобритании, легло использование полиакрилонитрила – полимера, содержащего углерод, водород и азот [Watt, 1970], который нагревается под напряжением и, будучи подвергнут пиролизу (т.е. трансформации с помощью тепла), превращается, по существу, в чистый углерод. На результат этого процесса влияет количество кислорода в атмосфере, в которой обрабатывается волокно. В ходе пиролиза формируются шестиугольные углеродные кольца, которые потом превращаются во фрагменты графита, упорядоченные относительно осей волокон. Науглероживание в промежутке 1300–1700°C позволяет получить материал с наивысшей прочностью на излом, а дальнейшая термическая обработка при температуре выше 2000°C ценой некоторой потери прочности максимизирует жесткость. На рисунке 11.5 схематично изображена структура волокон на основе полиакрилонитрила, волокон с тонкими графитоподобными слоями. Другим источником коммерческих углеродных волокон является смола, которую изготавливают из нефти, угольного дегтя или поливинилхлорида. Ее вытягивают в волокно, стабилизируют путем низкотемпературного отпуска и затем подвергают пиролизу. Так получается графитовая структура. Этот вариант особенно распространен в Японии.

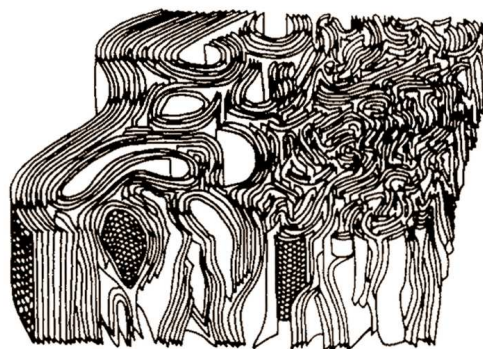


Рис. 11.5. Модель структуры углеродного волокна на основе полиакрилонитрила (по Johnson 1994)

Сходные методы применяют и для изготовления плотного графитового материала, именуемого *пиролитический графит*. В этом случае газообразные углеводороды разлагают на составные части на нагретой подложке. Дальнейшее нагревание под давлением делает ориентацию графита более четкой, благодаря чему можно получить почти совершенный монокристалл («высокоориентированный пиролитический графит» НОРГ). Из такого графита изготавливают высокоэффективные монохроматоры для рентгеновских лучей или тепловых нейтронов. Обзор этого метода выполнил Мур [Moore, 1973]. При другом варианте обработки получается *аморфный, или стеклянный, углерод*, в котором графитовая структура полностью исчезает. Он считается идеальным материалом для изготовления искусственного сердечного клапана. Композит углерод/углерод тоже получают с помощью пиролиза газообразного вещества: чтобы материал был прочен и обладал отличной теплопроводностью, узлы углеродного волокна насыщают пиролитическим графитом или аморфным углеродом. Такой материал считается идеальным для изготовления тормозных колодок высокоскоростных самолетов, особенно истребителей. Если добавить к этим формам углерода фуллерены, о которых пойдет речь в следующем параграфе, и алмазы, уже упоминавшиеся в этой книге, можно увидеть, что описание углерода как самостоятельного типа материала вполне оправданно.

Что касается других керамических волокон, наиболее важным из полученных посредством пиролиза органических полимеров материалом является волокно карбида кремния. Обычно его получают из полидиорганосилана, как подробно описал Ридель [Riedel, 1996] и более кратко Чаула [Chawla, 1998]. Волокна нитрида кремния изготавливают с помощью аналогичного метода. Эти методы возникли в Японии [Yajima, 1976].

Еще один подход к изготовлению керамических изделий, который быстро обрывает приверженцами, носит скорее физический, нежели химический характер. Он получил название «послойное формирование трехмерных объектов по их компьютерным образам» (*solid freeform fabrication*) и заключается в том, что объект сложной формы формируется на подложке посредством перенесения на нее под компьютерным контролем мелких частиц вещества. В одном из его вариантов [Calvert et al., 1994] под действием малых толчков давления газа керамическая суспензия (в несмешиваемой жидкости) выдавливается из микрошприца, помещенного над пластинкой, которая зафиксирована на подвижном столе. Эта система перемещается с помощью компьютера шаговым двигателем. Метод также был применен для нейлоновых объектов (выдавливается нейлоновый материал) и для наполненных полимерных смол. Сейчас его использование целесообразно только для объектов, обладающих высокой стоимостью. Недавно вышел подробный обзор применения этого метода к металлическим порошкам [Keicher and Smugersky, 1997].

11.2.6. Фуллерены и углеродные нанотрубки

«Углерод действительно очень своеобразен», – так наиболее мягко характеризует этот материал в своей нобелевской речи Гарольд Крото [Kroto, 1997]. Нобелевская премия 1996 года по химии была присуждена Крото (Kroto) из Брингтона, а также Ричарду Смолли (Smalley) и Роберту Керлу (Curl) из Техаса за открытие в 1985 году (букминстер)-фуллеренов, C_{60} и C_{70} . Все они представили свои нобелевские речи, которые были опубликованы в одном выпуске журнала. Речь Крото наиболее полно излагает сложную историю этого открытия, и она озаглавлена так: «Симметрия, пространство, звезды и C_{60} ». «Звезды» – потому что Крото и его коллеги-астрономы в течение многих лет до 1985 года проводили спектроскопические исследования межзвездных темных облаков, в ходе которых открыли некоторые довольно необычные молекулы с углеродной цепью, содержащей 5–9 атомов углерода. Затем английские астрономы объединили усилия с американскими (которые предоставили лазеры, что позволило использовать передовые методы). Они пытались воссоздать новые межзвездные молекулы с помощью потоков создаваемых лазерным распылением углеродных пучков и преуспели, но в масс-спектрах молекул обнаружился загадочный сильный пик, соответствующий большой молекуле с 60 атомами углерода, и другой более слабый пик «молекулы» в 70 атомов. Нобелевскую премию исследователям принесли именно сферические молекулы чистого углерода, именуемые для краткости «фуллеренами», в честь архитектора Букминстера-Фуллера, известного своими проектами полусферических «геодезических домов». Открытие фуллеренов было впервые описано Крото и его коллегами [Kroto et al., 1985].

Сферические фуллерены, из которых наиболее распространены C_{60} и C_{70} (вообще фуллерены могут состоять из 20–600 или даже большего количества атомов углерода, в некоторых даже есть сферы внутри сфер, по принципу матрешек), являются наряду с графитом и алмазом аллотропом углерода. Оказалось, что фуллерены с «магическими числами» C_{60} и C_{70} формируют лишенные напряжения сферы, состоящие из смешанных шестиугольников (как в графитных пластинках) и пятиугольников, как показано на рисунке 11.6. Впоследствии Кретчмер и коллеги [Krättschmer et al., 1990] установили, что эти молекулы формируются с помощью простой электрической дуги между угольными электродами, горящей в атмосфере аргона. Ученые получили доступ к богатому источнику молекул, что в свою очередь привело к прорыву в исследованиях. Кретчмер вскоре после этого кристаллизовал C_{60} из раствора в бензоле. Полученные им кристаллы являются классическим примером «фазы-ротатора», называемой так, поскольку молекулы (или радикалы) в таком кристалле очень слабо связаны, в данном случае силами Ван-дер-Ваальса, и поэтому свободно вращаются,

не смещаясь из своих узлов решетки. После резкого охлаждения вращение останавливается. Фазы-ротаторы также известны как «пластические кристаллы», поскольку благодаря очень высокой самодиффузии они текут при весьма небольших напряжениях. Изучение кристаллов этого рода стало одной из парепистем в химии твердого тела [Parsonage and Staveley, 1978].

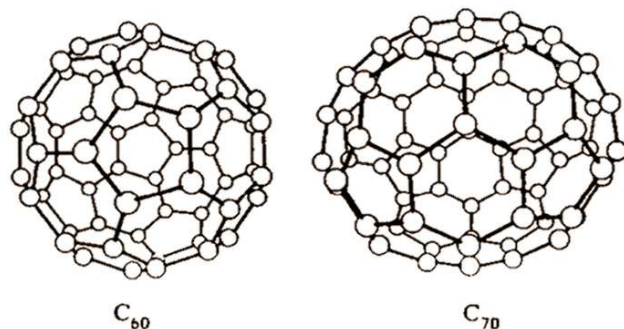


Рис. 11.6. Две молекулы фуллеренов, C_{60} и C_{70}

Начиная с 1990 года химия фуллеренов стала интенсивно изучаться группами ученых по всему миру; краткие сведения о первых достижениях можно найти в обзоре [Kroto and Prassides, 1994]. Внутренний диаметр сферы C_{60} составляет около 0,4 нм – он достаточно велик, чтобы внутри сферы мог разместиться любой атом периодической таблицы, и действительно, существуют соединения, которые представляют собой атом металла внутри фуллереновой сферы. Крото и Прассидес описывают эти «эндоэдральные системы» как «сверхатомы с сильно модифицированными электронными свойствами, которые позволят создать новые материалы, обладающие уникальными химическими и физическими свойствами» [Kroto and Prassides, 1994]. Если обратиться от химии к фундаментальной физике, то недавно в журнале «Nature» была опубликована одна важная статья [Arndt et al., 1999]. Согласно ей, характер оптической дифракции от молекулярного пучка C_{60} не оставляет сомнений в том, что эти тяжелые движущиеся «частицы» обладают волновыми свойствами, как это было предсказано де Бройлем для субатомных частиц. Фуллерены оказались самыми тяжелыми «частицами», обладающими волновыми свойствами.

Фуллерены все еще не нашли достойного применения. Вскоре после их открытия в Америке была опубликована карикатура, несчастный персонаж которой погружается в полный чан «букиболлов» (другое название фуллеренов) с очень низким трением. Неизвестно, как он предполагает оттуда выбираться...

Более реалистичны надежды на применение разновидности фуллеренов, именуемой *углеродными нанотрубками*. Они были открыты в двух различных вариантах японским специалистом по углероду Иийима на поверхности катода углеродной дуги [Iijima, 1991; Iijima and Ichihashi, 1993]. Эти трубки состоят из свернутых листов графена (так называется однослойная стандартная графитная структура) с колпачками на концах. Первый доклад Иийимы был посвящен многостенным трубкам (по типу матрешек), снабженным многостенными колпачками, но его вторая работа возвестила об открытии трубок с одной стенкой, около 1 нм в диаметре со структурой C_{60} . Бок о бок со второй работой Иийима в «Nature» был опубликован сходный доклад американской группы исследователей [Bethune et al., 1993]. Складывается впечатление, что журнал «Nature» сделал своей специализацией опубликование ряда работ, независимо друг от друга сообщаящих об одном и том же: так было в 1951 году с описанием спирального роста на политипичном карбиде кремния (Верма и Амелинкс) и еще раньше, в 1938 году, с зонами предвыделений в подвергнутых старению сплавах Al-Cu (Гинье, Престон). Подробнее об этом написано в Главе 3.

Интерес исследователей быстро сосредоточился на одностенных трубках, снабженных колпачками, как показано на рисунке 11.7. Сейчас известны нанотрубки, длина которых достигает примерно 100 мкм, т.е. примерно в 100 000 раз превышает диаметр. Как понятно из рисунка, существует два способа согнуть графеновый лист таким образом, чтобы полученная трубка могла быть бесшовно закрыта полусферой C_{60} . При одном из них используются оси цилиндра, параллельные некоторым связям C–C в листе, при другом – оси, им перпендикулярные. Различие важно, поскольку оказалось, что в этих двух случаях вещество обладает совершенно разными электрическими свойствами.

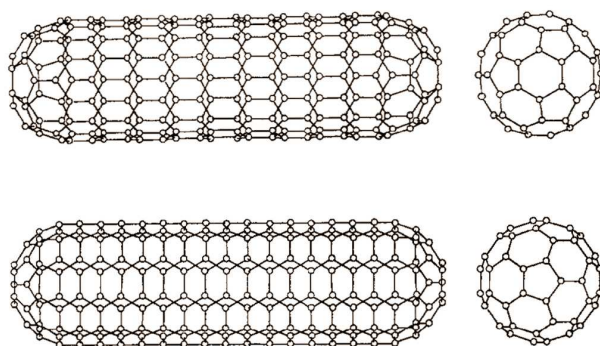


Рис. 11.7. Два типа одностенных углеродных нанотрубок

Исследование нанотрубок происходит настолько интенсивно, что по этой теме уже был выпущен обзорный сборник [Dresselhaus et al., 1996] и опубликована первая монография [Harris, 1999]. Кроме обсуждения механизма роста различных видов нанотрубок, в ней содержится рассказ о предшествовавших исследованиях, которые едва не увенчались их открытием. Одна из глав книги посвящена «углеродным луковицам» – многостенным углеродным сферам, впервые рассмотренным в 1992 году (также отмеченным публикацией в «Nature»); видимо, они являются многостенными вариантами фуллеренов. Читатель может обратиться за дальнейшими подробностями к книге Харриса. Особого внимания требует хотя бы та особенность этих сфер, что они находятся под высоким внутренним давлением, о чем свидетельствует резкое уменьшение расстояний между узлами решетки в их внутренних областях. Когда такая сфера при высокой температуре облучается электронами, ее сердцевина превращается в алмаз [Banhart, 1997]. Харрис также представил исторический обзор описания сферолитной формы графита в улучшенных чугунах (см. параграф 9.1.1). Наконец, одна из глав его книги посвящена химии нанотрубок, изученной посредством вскрытия трубок и погружения их в различные реагенты. Один многообещающий подход связан с использованием одностенной нанотрубки в качестве подложки для изготовления ультратонких металлических нанопроводов.

Харрис отметил масштабность работ по исследованию нанотрубок. «Углеродные нанотрубки захватили воображение физиков, химиков и материаловедов. Физики были привлечены их экстраординарными электронными свойствами, химики – их возможностями в качестве «колб для наноиспытаний», а материаловеды – их удивительной жесткостью, прочностью и ударной вязкостью» [Harris, 1999].

Отчет о текущем состоянии исследования нанотрубок с точки зрения физиков содержится в сборнике, опубликованном в июне 2000 года [McEwen et al., 2000]. В нем объясняется, каким образом благодаря курьезной зонной структуре нанотрубок одна из их разновидностей, представленная на рисунке 11.7, обладает металлической проводимостью, в то время как другая является полупроводником. Металлический вариант начинают применять в качестве гибких кантиливеров для туннельных микроскопов (параграф 6.2.3) [Dai et al., 1996] и в качестве высоко эффективных электродов для автоэлектронной полевой микроскопии. Во втором случае ряды трубок используются для изготовления ламп, в которых электроны испускаются, разгоняются и сталкиваются с фосфорным экраном. В настоящее время остро поставлена задача использования рядов нанотрубок для изготовления экранов дисплеев, и в Корею уже изготовлен один такой дисплей. Как написано в одной из современных статей, «на жестко конку-

рентном рынке дисплеев останутся только несколько победителей и, вне всякого сомнения, много проигравших».

Китайские исследователи обнаружили, что, если углеродные нанотрубки, смешанные с порошком оксида рутения, погрузить в жидкий электролит, они действуют как «сверхъемкие» батареи с куда большей емкостью на единицу объема, чем обычные материалы [Ma et al., 2000].

Нанотрубки оказались также перспективны в качестве газовых сенсоров, например для N_2O , и, что гораздо важнее, в качестве очень емкого устройства для хранения водорода. Способность обоих видов нанотрубок под высоким давлением впитывать разные газы была впервые обнаружена в 1997 году, а совсем недавно группа китайских исследователей установила, что химические свойства нанотрубок позволяют сохранить один атом водорода на каждые два атома углерода. И самое важное, большую часть этого связанного газа можно будет освободить при комнатной температуре, просто уменьшив давление. Текущему положению дел в этой области посвящена книга [Dresselhaus et al., 1999].

Еще одна поразительная особенность нанотрубок – их исключительная жесткость и механическая прочность. Такие трубки можно свернуть до малого радиуса и сжать до такой степени, при которой любой другой материал деформировался бы необратимо, но они остаются в упругом состоянии. Это явление выявлено средствами электронной микроскопии и смоделировано с помощью молекулярной динамики [Iijima et al., 1996]. Прочность и пластичность нанотрубок при растяжении изучались методами численного моделирования (из-за невозможности прямых испытаний) [Nardelli et al., 1998]. Надежды на применение замечательной прочности нанотрубок могут быть разрушены трудностью соединения их друг с другом и с любым другим материалом.

В настоящее время проводятся специальные исследования, направленные на улучшение методов выращивания нанотрубок; на этом заостряет внимание Хонджи Дей (Dai) в ряде работ 2000 года. Недавно вышла статья [Kong et al., 1998], посвященная исследованию синтеза отдельных одностенных нанотрубок из мельчайших островков катализаторов, размещенных на кремниевых подложках – формы «подложечного» самоупорядочения. Самый поздний подход возвращается к методу 1985 года: в докладе [ORNL, 2000] описан аппарат, в котором импульсный лазер локально испаряет графитовую мишень, содержащую металлический катализатор. «Пузырь» из 10^{16} углеродных и металлических атомов движется сквозь горячий аргон, в котором атомы «собираются», формируя одностенные нанотрубки.

Далее я лишь кратко расскажу о крупной области материаловедения, где неразрывно связаны химия и физика.

11.2.7. Комбинаторный синтез и отбор материалов

В начале 1990-х годов в исследовательских лабораториях фармацевтических компаний был введен такой метод исследования, как комбинаторная химия. Его идея заключалась в том, чтобы посредством автоматизированных методов собрать коллекцию из малых образцов сотен или даже тысяч соединений постепенно меняющегося химического состава или структуры, а затем тоже с помощью автоматизированных методов провести их биоанализ, который позволил бы выделить многообещающие образцы. Выбор химических веществ определялся опытом, кристаллографической информацией о расположении связей и гениальными предположениями. Немного позже химики использовали этот подход для поиска эффективных гомогенных и гетерогенных катализаторов для некоторых газофазных реакций [Weinberg et al., 1998]. Вайнберг стал техническим директором стартап компании Symys Technologies, основанной в Силиконовой долине для того, чтобы применить комбинаторный подход к твердым материалам. После первоначальных колебаний этот подход также признали и некоторые крупные материаловедческие лаборатории, такие как лаборатории компании Bell и группа исследователей в Национальной лаборатории Лоуренса Беркли (Lawrence Berkeley National Laboratory), возглавляемая Сяо-Дун Сяном.

В материаловедении комбинаторный подход стал реализовываться в форме напыления ряда маленьких квадратиков систематически меняющегося состава на инертную подложку через специально подготовленные маски. Затем образцы подвергались сортировке, в максимальной степени автоматизированной для достижения высокой скорости отбора. Судя по всему, первым этот метод применил Сян [Xiang et al., 1995] для поиска новых полупроводниковых керамик с прочностью образца в 10000 фунтов на кв. дюйм⁹⁰. Для сортировки образцов он воспользовался четырехточечным датчиком. Были найдены новые составы, хотя и без особо впечатляющих характеристик.

Немного позже аналогичным образом проводился поиск нового эффективного люминесцентного материала [Danielson et al., 1997a,б; Wang et al., 1998], для этого было взято и смешано в разных пропорциях примерно десять компонент. В этом случае процесс отбора был простым, поскольку достаточно было лишь осветить образцы, чтобы определить «победителей». Регистрация рабочих характеристик каждого образца была произведена с помощью автоматизированного светоизмерительного устройства. Таким образом, из комбинаторной «библиотеки», состоящей из более 25 000 элементов, был выделен Sr₂CeO₄. Он дает сильное сине-белое

⁹⁰ 1 фунт на кв. дюйм приблизительно равен 6,8947 кПа.

свечение и хорошую реакцию на рентгеновские лучи. В одном из номеров журнала «Science» была опубликована статья, посвященная испытаниям оксидов Ba и Ca с целью проверить, не улучшатся ли рабочие характеристики найденного соединения от замены части стронция одним из этих щелочноземельных металлов. Ученые расположили образцы в форме равностороннего треугольника, наподобие тройной диаграммы; лучшим оказалось соединение с чистым стронцием. Эта статья была опубликована под несколько оптимистическим заголовком «Высокоскоростное конструирование материалов» в качестве примера использования комбинаторного подхода [Service, 1997].

Сян и его многочисленные коллеги существенно усовершенствовали первоначальный подход. Они отказались от метода неподвижных масок в пользу другого, использующего точные затворы, которые могут двигаться под постоянным компьютерным контролем. На смену напылению пришел процесс возбуждения мишеней пульсирующим лазером. Этот метод схематически изображен на рисунке 11.8. В результате вместо отдельных образцов, каждый из которых имеет свой состав, получается постепенно меняющаяся тонкая пленка, которую Сян назвал *непрерывной фазовой диаграммой* (CPD). Состав и структуру такой пленки можно проверить в любой точке с помощью, соответственно, резерфордского обратного рассеяния ионов и метода рентгеновского микроанализа, основанного на тормозном излучении. Перед проверкой необходимо осуществить отпуск

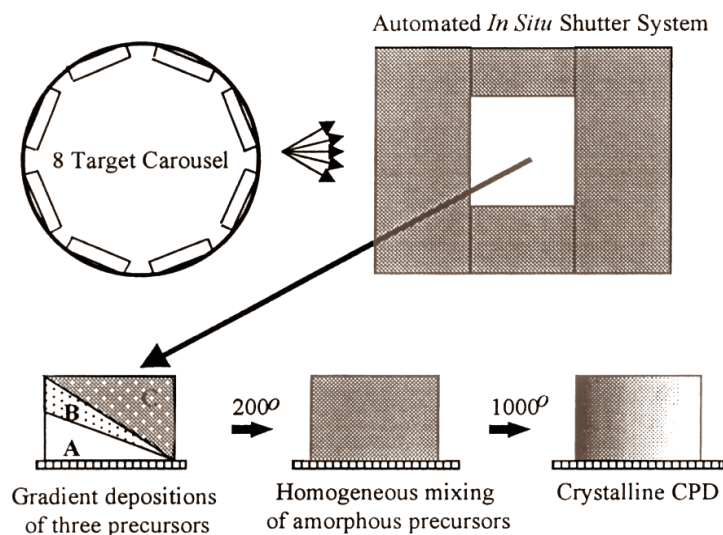


Рис. 11.8. Схема методики создания непрерывной фазовой диаграммы (рис. предоставлен Кс.-Д. Ксиангом, по Yoo et al. 2000)

системы при умеренных температурах, чтобы вызвать взаимодиффузию отдельных последовательно расположенных слоев. Изначально над таким подходом к изготовлению бесконечно разнообразных тонких пленок работала группа Кеннеди [Kennedy et al., 1965], что удивительно, в той же самой лаборатории, в которой сейчас работает Сян. Но в то время методы работы с пленками были еще слишком примитивны, чтобы этот подход оказался успешен. Группа Сяна усовершенствовала этот метод, изготавливая сплошные фазовые диаграммы бинарных сплавов Ni-Fe и сравнивая их магнитные характеристики с опубликованными данными (исследование не опубликовано). Позже [Yoo et al., 2000] непрерывные фазовые диаграммы стали применять для обнаружения необычных фазовых переходов в рядах легированных перовскитных манганатов, обладающих колоссальным магнетосопротивлением (параграф 11.2.4); видимо, это первая опубликованная статья об использовании сплошных фазовых диаграмм для изучения прежде неизвестных явлений. Более того, изучение непрерывных фазовых диаграмм позволило обнаружить ряд составов, в которых происходят фазовые превращения. Это значит, что «непрерывные фазовые диаграммы» можно применить для определения точек фазовых переходов, скажем, в тройных системах при определенной температуре и с их помощью определить условия изотермического фазового равновесия. Это был бы значительный технический прорыв в материаловедении.

Недавно Сян опубликовал статью, посвященную всей этой области исследования, которую он называет *комбинаторный синтез и отбор материалов* [Xiang, 1999]. Я выбрал его определение в качестве заголовка для этого параграфа.

Однако описанный взрыв исследований в области комбинаторного подхода тем не менее не является первым. Тридцать лет назад один ученый из лаборатории Радиокорпорации Америки, Джозеф Хенек (Hanak), написал опередившую свое время работу, посвященную тому, что он называл «концепцией многочисленных образцов» в материаловедческом исследовании [Hanak, 1970]. В течение 1970-х годов он издал двадцать пять работ, в которых предложил способ применения своей идеи для решения ряда проблем, например изучения люминесценции [Hanak, 1977] и совершенствования солнечных батарей. Впоследствии внимание к этому вопросу иссякло, хотя группа японских исследователей и предприняла комбинаторное исследование оксидов в 1988 году. Недавно руководитель этой группы Х. Койнума опубликовал статью об исследованиях, проводившихся в рамках комбинаторного подхода [Koinuma et al., 2000]; в ней описаны подробности систематического изучения ZnO, легированного различными количествами переходных металлов, чтобы определить пределы их растворимости и оптические свойства системы.

11.3. Электрохимия

Существует тесная взаимосвязь между электричеством и химией: во-первых, можно использовать химические реакции для получения электричества, а во-вторых, можно использовать электричество для запуска химических реакций. К первому случаю относится принцип действия батарей первичных элементов, аккумуляторных батарей и топливных элементов; ко второму – некоторые формы металлургии экстрагирования и крупномасштабное химическое производство, а также такие процессы, как очистка воды. Промежуточную позицию занимают явления, в которых локальные электроток присутствуют в качестве побочных процессов; наиболее важным из них является коррозия металлов.

Можно сказать, что электрохимия началась со знаменитых экспериментов, проведенных в 1791 году Луиджи Гальвани (1737–1798). Гальвани установил, что в случае прикосновения металла к отрезанной ноге лягушки при известных условиях происходит сокращение мускула. Он считал, что его наблюдения указывают на существование «нервного флюида», формы «жизненной силы». Его соотечественник Алессандро Вольта (1745–1827) пересмотрел этот вопрос и пришел к выводу, что мускул скорее дает реакцию, а стимулом служит то, что два разных металла разделены слабым проводником [Volta, 1800]. На основе своей догадки Вольта создал первую в мире первичную батарею, «pile» (на французском языке батарея по-прежнему так и называется «une pile») из металлических деталей и бумажных дисков, пропитанных соленой морской водой и расположенных в последовательности серебро–бумага–цинк–серебро–бумага–цинк и т.д. Батарея Вольта работала лишь в течение одного-двух дней, пока бумага не высыхала, но она ознаменовала начало электрохимии. В следующем году Уильям Круикшанк (Cruikshank) разработал в Англии первый из многих вариантов «вольтовой батареи», представлявший собой металлические пластинки, погруженные в подходящий жидкий раствор (первоначально – хлорид аммония). В 1807 году в Королевском институте в Лондоне сэр Гэмфри Дэви (Davy) применил в ходе своих знаменитых экспериментов по выделению натрия и калия из их солей в форме слегка влажных соды и поташа три большие вольтовые батареи [Davy, 1808]. Еще раньше, в 1800 году, Николсон (Nicholson) и его коллеги первыми обнаружили, что прохождение электрического тока может вызывать химические реакции. Они увидели, что, когда капля воды закорачивает верхушку гальванической батареи, появляются пузырьки газа, и определили эти газы на основании запаха как водород и кислород!

После Круикшанка первичные батареи (под «первичными» я подразумеваю неаккумуляторные батареи) уверенно эволюционировали, посте-

пенно увеличивались их мощность и срок действия. Наконец, в 1936 году, Фредерик Даниель (Daniell) разработал батарею с двумя сосудами, разделенными полупроницаемой биомембраной, предотвращающей поляризацию пузырьками газа. Эта батарея стала первой в ряду эталонов постоянного напряжения. Такие эталоны описаны и проиллюстрированы в историческом обзоре Кинга [King, 1962]. Первой сухой батареей стал элемент Лекланше, который появился в 1868 году и состоял из угольного электрода, погруженного в пастообразную смесь из двуокиси марганца MnO_2 и остальных составляющих и заключенного в полупроницаемый керамический цилиндр цинкового электрода. С точки зрения химии в основе действия современной сухой батареи лежит тот же процесс. В 1859 году появилась первая вторичная батарея (или аккумулятор) [Planté, 1860]. Ее создатель Планте с помощью двух свинцовых электродов подверг электролизу серную кислоту, вследствие чего на поверхности свинца образовался слой оксида свинца; затем он убрал заряжающую первичную батарею, и свинцовый аккумулятор смог вернуть заряд. Сейчас, спустя сто сорок лет, претерпевшие бесконечные усовершенствования состава и микроструктуры свинцовые сетки (недавно выяснилось, что срок действия таких сеток зависит даже от кристаллографической текстуры свинца) – изобретение Планте – по-прежнему используются в каждом автомобиле. (Заметим, что в 1860 году до изобретения электросетей, основного источника зарядки для свинцовых аккумуляторов, оставалось два десятилетия.)

Однако электрохимия в современном смысле этого слова возникла в 1830-х годах благодаря экспериментам Майкла Фарадея, который начал применять гигантскую первичную батарею, изготовленную специально для его лондонской лаборатории. В посвященной Фарадею статье Вильямс [Williams, 1970–1980] пишет, что в основе его экспериментальной работы лежало желание доказать, что электричество, взятое из различных источников, будь то электростатические генераторы, гальванические батареи, термопары, динамо или электрические рыбы, в сущности едино. По мнению Вильямса, Фарадей в этом преуспел. Пытаясь измерить «количество электричества» независимо от вида его источника, Фарадей установил два закона электрохимии. Первый гласит, что химический эффект пропорционален количеству электричества, прошедшему через электролит, согласно второму, количество различных веществ, осажденных или растворенных при заданном количестве электричества, пропорционально их эквивалентным весам. По словам Вильямса, Фарадей доказал, что «электричество является силой химического сродства». Гораздо позже фон Гельмгольц заявил, что эксперименты Фарадея свидетельствуют о «корпускулярной природе электричества». Эти эксперименты, которые надежно нанесли

электрохимию на карту наук, считаются наивысшим достижением Фарадея.

Кроме первых европейских электрохимиков необходимо отметить знаменитого американца Роберта Гаре Младшего (Hare Jr.) (1781–1858), чья биография была написана Вестбруком [Westbrook, 1978]. По словам Вестбрука, когда Гаре (который, хотя и был самоучкой, в конце концов стал профессором в новом Пенсильванском университете) начинал свои исследования, наука в Америке была все еще «в зародышевом состоянии». Первый научный журнал с «национальными претензиями» появился только в 1797 году. В 1818 году Гаре сконструировал свой собственный действующий вариант вольтового столба, который он назвал калоримотор (не калориметр), поскольку он еще верил в теорию теплорода и думал, что вольтов столб аккумулирует не только электричество, но и тепло и что и то, и другое можно рассматривать в понятиях частиц. Так что свой аппарат он рассматривал как «тепловой двигатель». Позже усовершенствованная версия его батареи стала называться «дефлагратор» (Гаре отличался склонностью к курьезным названиям). В 1822 году Гаре и его друг, видимо, впервые продемонстрировали возможность получения электрического света из дефлагратора. Гаре также точно установил, что, используя ртутный катод, можно из водного раствора CaCl_2 выделить металлический кальций (обычно Ca извлекается из его амальгамы) [Hare, 1841]. Наконец, Гаре сконструировал электрическую дуговую печь, с помощью которой получил целый ряд новых результатов, включая синтез CaC_2 и точечную сварку металлов.

11.3.1. Современные аккумуляторы

Батареи, как первичные, так и вторичные, нашли устойчивое применение, и потребность в них быстро растет. Согласно краткому обзору технологий изготовления батарей, в 1996 году мировой рынок обоих типов батарей составил около тридцати трех миллиардов долларов, и отношение продаж вторичных батарей к продажам первичных устойчиво возрастает [Salkind, 1998]. Более чем четвертую часть рынка по-прежнему составляют свинцовые аккумуляторы; плотность заряда на единицу массы в них небольшая, но они стоят гораздо дешевле, чем их конкуренты, и долго работают.

В настоящее время распространены малые возобновляемые батареи для бытовой электроники, прежде всего для сотовых телефонов и ноутбуков, и более крупные усовершенствованные аккумуляторные системы. Расширились исследования в сфере материалов для батарей [Besenhard, 1999].

Рост разнообразия батарей связан с использованием ионопроводящих твердых электролитов, так что имеет смысл их обсудить, прежде чем про-

должить разговор. Следует помнить, что любую батарею можно представить как «электронный насос», в котором электролит блокирует движения электронов, чтобы вместо них двигались ионы.

11.3.1.1. Кристаллические проводники ионов

Сверхионные проводники уже были вкратце представлены в параграфе 7.2.2.2. О них было известно в течение довольно длительного времени; в 1972 году возник крупный Институт перспективных исследований НАТО (NATO Advanced Study Institute), занимающийся такими проводниками [van Gool, 1973]. Конечно, все ионные кристаллы более или менее ионопроводящие – обычно они проводят катионы, поскольку катионы меньше, чем анионы. Но ионная проводимость сверхионных проводников, как правило, в 10^{11} раз выше, чем ионная проводимость «обыкновенных» ионных кристаллов, таких как KCl и AgCl.

Некоторые кристаллы с хорошей ионной проводимостью, например ZrO_2 , в течение долгого времени использовали в качестве сенсоров (см. выше), а еще раньше их применяли при изготовлении первых электрических ламп (параграф 9.3.2). Сейчас это соединение стабилизируют, добавляя оксид иттрия, Y_2O_3 , чтобы затруднить в нем аллотропные переходы. Более того, каждый моль примеси приносит с собой избыточную вакансию, которая повышает ионную проводимость диоксида циркония. Это ставит его в один ряд с ионными *сверх*проводниками, имеющими исключительно большую ионную подвижность. Обычно она обусловлена очень высокой концентрацией равновесных вакансий, позволяющей находящимся рядом с этими вакансиями ионам очень быстро диффундировать в приложенном электрическом поле или без него. Технология получения стабилизированной двуокиси циркония, используемой в форме тонких пленок менее 100 мкм толщиной, стала очень сложной. Межфазная граница между двуокисью циркония и сложными современными электродами влияет на ионную проводимость, так что ее микроструктурой необходимо управлять [Drennan, 1998].

Из ионопроводящих кристаллов этого вида лучше всего известен и чаще всего используется бета-корунд, о котором уже шла речь в параграфе 7.2.2.2. После того, как в 1967 году ученые впервые объявили о примечательно высокой ионопроводимости натриевого бета-корунда [Yao and Kummer, 1967], его интенсивно изучали в течение более трех десятилетий. Вместо натрия были испытаны многие другие элементы, также рассматривались различные кристаллографические варианты и совершенствовались процедуры обработки [Sudworth et al., 2000], и, наконец, этот материал стал использоваться в качестве составляющей батареек.

11.3.1.2. Полимерные ионные проводники

Одной из наиболее неожиданных разработок в области электрохимии за последние десятилетия стало изобретение и постепенное усовершенствование ионопроводящих полимерных мембран. Они стали *ключевыми* составляющими современных батарей и топливных элементов. Сравнение проводимости современного представителя этого вида и двух ионных проводников показано на рисунке 11.9.

Первоначально такие полимеры разрабатывали для изготовления ионообменных мембранных фильтров, предназначенных для опреснения или смягчения воды, которые были востребованы в начале 1960-х годов. Примерно в то же время в лаборатории компании General Electric в Скенектади ионопроводящие полимеры стали изучать с точки зрения возможного использования их в топливных элементах, намеченных в качестве источников энергии для реализации американских программ по освоению космоса («moon shots»). Результата добился химик В. Томас Грабб (Grubb), который «получил вдохновение из необычного источника: его вдохновил смягчитель для воды» [Koppel, 1999]. Эта история в подробностях рассказана в книге Сьютса и Буше [Suits and Bueche, 1967]. В 1955 году Грабб получил патент на свою сульфированную полистирольную смолу. В начале 1960-х годов разновидность этого полимерного электролита в сочетании с улучшенным способом крепления платинового электрокатализатора, разработанным сотрудником General Electric Леонардом Нидрахом (Niedrach), была использована в топливных элементах для американских космических кораблей проекта «Близнецы» (Gemini). Мембраны этого вида сейчас все называют PEM, *протонообменный мембранный фильтр*, поскольку обсуждаемые в этой связи ионы являются ионами водорода. Важными в промышленном отношении полимерами являются проводники катионов.

Позже компания Du Pont в Америке разработала свою собственную ионопроводящую мембрану, преимущественно для промышленного электролиза хлорида натрия, необходимого для производства хлорина, Nafion® (такие мембраны устанавливали также на бортах американских субмарин для получения кислорода путем электролиза воды). Другая американская компания, Dow Chemical, в 1980-х годах предложила свой вариант, оказавшийся даже более эффективным, и еще об одном варианте я расскажу позже. Тем временем был открыт [Fenton et al., 1973] первый из ряда полимеров, подходящих для изготовления батарей, принцип действия которых основан на нерастворимости соли в аморфной окиси поли(этилена). Такие батареи имеют вид листов порядка 100 мкм толщиной. Дальнейшие этапы эволюции мембран для батарей кратко описаны в статье [Scrosati and Vincent, 2000]; был разработан ряд различных полимеров и полимерных композитов; эти исследования стали крупной ветвью химии материалов.

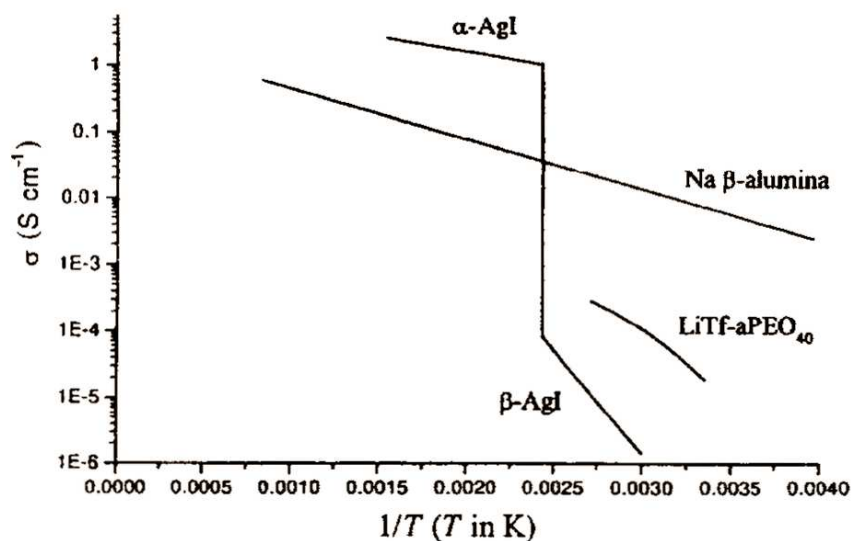


Рис. 11.9. График зависимости проводимости от температуры двух ионопроводящих кристаллов и полимерного электролита LiTf-aPEO₄₀ на основе оксида аморфного поли(этилена) (по Ratner 2000)

11.3.1.3. Современные аккумуляторы (продолжение)

Для изготовления наиболее современных батарей на основе сверхионных проводников применяется бета-корунд. В течение нескольких лет были распространены натриево-серные батареи с электродами из расплавленной серы и расплавленного натрия (батарея действует только при высокой температуре) и с электролитом из бета-корунда с натрием (вопреки традиции электроды в них жидкие, а электролит твердый). В течение некоторого времени компания Ford Motor Company рассматривала такие батареи в качестве потенциального источника энергии для автомобилей. В 1970-х и 1980-х годах их тщательно изучали, но в конце концов они были отвергнуты в силу «разнообразных технических и экономических причин» [Sudworth et al., 2000]. Похоже, что совсем недавно натриево-серная батарея уступила место натрий-никель-хлоридному аккумулятору, именуемому ZEBRA, тоже на основе бета-корундового электролита. Ее особенность состоит в том, что в ней электрод из хлорида никеля используется в сочетании с жидким электролитом, соединенным с твердым электролитом. Видимо, это первая система такого типа. Такого аккумулятора хватает более чем на два миллиона километров пробега [Sudworth et al., 2000].

Однако наилучшие отзывы и огромное количество смежных исследований (см., например, десятки статей в последнем сборнике Материаловедче-

ского общества и [Ginley et al., 1998]) в последнее время вызвала литиевая ионная батарея фирмы Sony для электроники широкого потребления, которая была предложена для коммерческого использования в 1995 году. Она стала результатом многолетних исследований и усовершенствований и состоит, в общих чертах, из катода LiCoO_2 и литиевого анода, которые вставлены в специальную углеродную форму (анод состоит из «литиевого графита», LiC_6 ; свободный литий здесь не присутствует). В качестве электролита в последней модификации батареи использован новый, Li^+ -проводящий полимер, состоящий из аморфной матрицы и обогащенных солью кристаллических областей; механизм проводимости в этом материале еще не вполне понятен. Ионы Li^+ курсируют «между двумя состояниями энергии» в двух электродах, и батарея дает напряжение в 3,8 В. Химия этих электродов предельно сложна, и продолжается энергичный поиск альтернатив, в ходе которого все больше применяется компьютерное численное моделирование электрохимических систем (например, [Ceder et al., 1998]).

На рынке аккумуляторов для ноутбуков батарея Sony быстро потеснила конкурентов, особенно после того, как вследствие усовершенствования конструкции электрода была исключена опасность возгорания, бывшая недостатком ранних версий этой батареи. Плотность энергии в такой батарее составила более 200 ватт-часов на килограмм, что сравнимо с характерной для современного свинцового аккумулятора плотностью 35 ватт-часов (сравните также с плотностью 12000 ватт-часов на килограмм для бензина). Последняя модификация литиевой батареи сейчас единственная удовлетворяет всем требованиям для использования в автомобиле. Что касается батареи ZEBRA, упомянутой выше, ее энергетическая плотность составляет 90 ватт-часов на килограмм.

Интересно, что один из создателей литиевых батарей – Мантирам из Техасского университета в Остине – пришел к выводу, что необходимым условием прогресса в исследованиях, проводимых его группой, является преподавание студентам различных смежных дисциплин, химикам и физикам, курса междисциплинарного материаловедения. В этом случае они достигают правильного состояния ума, который позволяет им добиться успеха. Мантирам выразился так: «Трудно достигнуть целей исследования со студентами, которые являются первыми лишь в традиционных дисциплинах» [Manthiram, 1999].

Огромный недостаток любой, даже самой современной, батареи для автомобиля заключается в том, что на ее замену уходит много времени, и, на мой взгляд, именно это обстоятельство является определяющим. Топливные элементы, о которых речь пойдет дальше, в этом отношении более удобны.

11.3.2. Топливные элементы

Топливный элемент – это устройство с двумя электродами и электролитом для получения энергии из окисления топлива без сгорания, путем превращения освобожденной энергии прямо в электричество. Топливом, как правило, служит водород. Впервые принцип действия топливного элемента продемонстрировал в 1839 году в Лондоне сэр Вильям Гров (Grove), который использовал серную кислоту и платиновую сетку в качестве электрокатализатора. С того времени предпринимались многочисленные попытки усовершенствовать этот подход, но, как говорят, «не все они были основаны на серьезных научных принципах».

Отцом современных топливных элементов считается Френсис Томас Бэкон (Bacon) (известный как Том Бэкон, 1904–1992), потомок сэра Николаса Бэкона, Лорда Хранителя Королевской Печати Елизаветы I и отца «настоящего» Френсиса Бэкона. С 1937 года Том Бэкон попал под очарование идеи топливных элементов и приложил к их конструированию свои недюжинные технические способности. Он начал с никелевых электродов, водорода под высоким давлением, электролита из концентрированного гидроксида калия и температуры около 100°C, потом эти условия постепенно делались все более суровыми. Бэкону приходилось сталкиваться с бесконечными препятствиями в виде враждебных руководителей исследований и ненадежных спонсоров, но, к счастью, у него был скромный личный доход, который в течение всей его жизни освобождал его от тирании владельцев денег.

После войны Том Бэкон в течение некоторого времени работал на злополучной кафедре коллоидной науки, о которой шла речь во второй главе. Когда его место в лаборатории у него отняли, он перебрался в соседнюю металлургическую лабораторию и затем на соседнюю кафедру технической химии. Таким образом, он успел поработать на всех кафедрах смежных дисциплин в университете Кембриджа. Все эти события описаны в его биографии [Williams, 1994]. Наконец, Бэкон получил устойчивую государственную поддержку и к 1959 году смог представить достаточно продуманное устройство из 40 элементов мощностью 6 кВт; водородный электрод в нем был выполнен из пористого никеля, а окончательный вариант кислородного электрода – из неокисленного никеля. На этой стадии поддержка британского правительства прекратилась, но идеями Бэкона очень заинтересовалась американская компания Pratt and Whitney, которая привлекла к работе над его проектом около тысячи инженеров. К середине 1960-х годов американский топливный элемент на основе разработки Бэкона был установлен на космических кораблях проекта «Аполлон» (Apollo moonshots), вдобавок к своим прочим достоинствам такой элемент в качестве побочного продукта снабжал корабль водой. Президент Линдон

Джонсон при встрече положил руку на плечо Бэкона и сказал: «Без тебя, Том, мы никогда бы не добрались до Луны».

Другим крупным достижением того времени был топливный элемент компании General Electric на основе ионопроводящего полимера (параграф 11.3.1.2). Такие элементы устанавливались в космических кораблях проекта «Близнецы», который предшествовал программе «Аполлон». Несмотря на множество связанных с ними утомительных забот, топливные элементы доказали свою пользу для космической программы, этапы реализации которой описаны в книге Коппела [Koppel, 1999].

Кроме бэконовского щелочного топливного элемента и элемента на основе полимерной мембраны существуют фосфорнокислый топливный элемент, жидкий карбонатный топливный элемент и (привлекший особое внимание исследователей) твердооксидный топливный элемент, в котором в качестве электролита используется стабилизированный диоксид циркония, а электроды изготавливаются из сложных соединений. Все эти типы топливных элементов приведены в энциклопедической статье [Steele, 1994], а строение современного оксидного топливного элемента описано в [Singhal, 2000]. Была проделана огромная работа по оптимизации его свойств, и, согласно Стилю, его последняя версия способна функционировать при 900°C с небольшими потерями в течение более чем 32000 часов на водородном топливе и природном газе. Идет разработка топливного элемента, удобного для производства в промышленных масштабах.

Я подозреваю, что окончательная борьба за широкомасштабное применение произойдет между твердооксидной версией и топливным элементом с полимерной мембраной. Первая из них подходит преимущественно в качестве стационарного источника энергии, а второй – для использования в автомобилях, особенно благодаря низкой температуре действия полимерного электролита и очень малому стартовому времени. Подробное обсуждение конструкции и достоинств различных топливных элементов можно найти в книге [Kordesch and Simader, 1996]. Особое внимание в ней уделено фосфорнокислому топливному элементу. Другой подробный обзор альтернатив «электрическому варианту» для снабжения энергией автомобилей сделан в статье [Shukla et al., 1999]. Ее авторы заключают, что удачным сочетанием мог бы быть ряд полимерных электролитных топливных элементов мощностью 50 кВт, в сочетании с аккумулятором для обеспечения кратких периодов потребления «сверхмощности».

Основной причиной того, что я считаю автомобильный рынок покоренным полимерно-мембранными топливными элементами, являются достижения небольшой канадской стартап-компании Ballard Power Systems, основанной в Ванкувере Джеффри Баллардом. В книге Коппела подробно описаны этапы эволюции этой компании, а также промышленная борьба

между конкурентами в области топливных элементов. Компания Балларда постепенно усовершенствовала полимерную мембрану и, поскольку мембраны Du Pont и Dow были слишком дорогими и снижения цен на них не ожидалось, начала производить свои собственные улучшенные мембраны. Кроме того, в сотрудничестве с компанией Johnson Matthey, занимающейся драгоценными металлами, компания Балларда нашла способ производить платиновые электрокатализаторы более эффективной формы, что позволило в десять раз снизить затраты металла. Элементы Балларда, изготовленные с использованием сжатого водорода, были поставлены на все муниципальные автобусы Ванкувера еще в 1993 году. Наконец, компания объединилась с крупным автопроизводителем, и, по всей видимости, создание совершенного автомобильного топливного элемента уже не за горами. Последний критический обзор этого вопроса довольно оптимистичен [Appleby, 1999].

Очевидно, что к 2000 году потребности в электричестве возрастут, и для их удовлетворения целесообразно будет использовать «микрогенераторы» местного значения в виде рядов топливных элементов. Это позволило бы покончить с зависимостью от больших электростанций, и необходимостью передачи энергии на большие расстояния, ее дороговизной и огромными энергетическими потерями.

Ахиллесовой пятой топливных элементов является проблема хранения топлива, чаще всего водорода, реже используют метиловый спирт, но и тогда предпочтение все-таки отдают переносному аппарату для его «преобразования» в водород. Последний можно эффективно запастись в форме сжатого газа, жидкости (в этом случае трудности представляют низкая плотность и поэтому большой объем, а также большой расход энергии на сжижение) или обратимого гидрида, из которого его «освобождают» путем нагрева. Исследование металлических гидридов является крупной областью современной химии материалов, желаемое отношение объема водорода к объему металла еще не достигнуто, и предпринимаются попытки найти наиболее удачное соединение. Особенно многообещающими вариантами кажутся гидрид магния [Schwarz, 1999], а также обратимое хранение водорода в углеродных нанотрубках [Dresselhaus et al., 1999]. Что касается батарей, в совершенствовании автомобилей на топливных элементах, вероятно, определяющим фактором будут скорость, простота и стоимость «заправки», но эта проблема может отпасть, если появятся эффективные микрогенераторы.

11.3.3. Химические сенсоры

Очень важна роль электрохимии в области разработки и применения сенсоров, особенно сенсоров для анализа газа, в которых химическая кон-

центрация газового компонента «преобразуется» в электрический сигнал. Такие сенсоры изготавливаются на основе сверхионных проводников, главным образом стабилизированного диоксида циркония. По всей видимости, самым значимым из них является кислородный сенсор, который применяют для анализа автомобильных выхлопных газов (рис. 11.10). Он измеряет разность электрических потенциалов, которая возникает, когда пространство по одну сторону твердооксидного электролита наполнено газом, подлежащим анализу, а по другую сторону – газом эталонного состава. Такой сенсор гораздо более чувствителен при низких концентрациях примеси, чем при высоких [Fray, 1990]. Можно сконструировать сходные сенсоры и для других газов, например для CO_2 и SO_2 [Yamazoe and Miura, 1999]. Анализировать водород можно, пользуясь тем, что под действием кислорода проводник SnO_2 образует хемисорбированный слой, обладающий высоким сопротивлением, и это сопротивление зависит от концентрации водорода: чем она больше, тем оно ниже. Чтобы различать восстанавливающие газы между собой, можно добавлять к SnO_2 примеси, например La_2O_3 . Судить о роли химии материалов в развитии этого вида контрольно-измерительной аппаратуры можно по тому, что для измерения всего одного примесного газа, диоксида серы, были разработаны десятки устройств, во многих из которых используются электролиты на основе расплавленных солей [Singh and Bhoga, 1999]. Принцип действия остальных сенсоров основан на изменениях сопротивления или на полевых МОП-транзисторах (MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)). Многие из них применяются скорее для анализа растворов, нежели газов, в этом случае учитывается зависимость потребляемого тока от концентрации ионов. Этот предмет слишком обширен, чтобы имело смысл пытаться дать в маленьком параграфе полную классификацию.

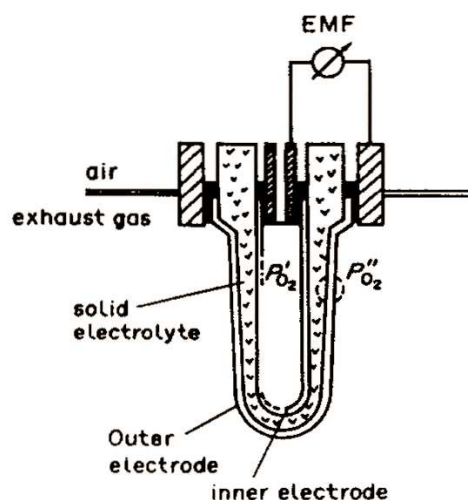


Рис. 11.10. Газовый сенсор для определения содержания кислорода в выхлопных газах автомобильного двигателя (по Fray 1990)

Разработаны сенсоры на основе «умных» материалов («*smart materials*»); эти устройства функционируют и в качестве рецепторов, и в качестве исполнительных механизмов [Newnham, 1998]. Например, «умный» амортизатор для автомобилей, разработанный в Японии, представляет собой многослойную сегнетоэлектрическую систему, которая переводит воспринимаемые вибрации в корректирующий сигнал.

Сегнетоэлектрический держатель для острия туннельного микроскопа также действует как «умный» материал, удерживая его на заданном расстоянии от изучаемого образца. Другие «умные» устройства откликаются на явления магнитострикции и электрострикции, они основаны на сенсорах скорее физических свойств, нежели химических, но в систему контроля можно встроить и химические сенсоры, например чтобы сохранять постоянной концентрацию компонент в водном растворе или газа в смеси газов.

11.3.4. Электролитическое экстрагирование металла

Многие металлы добывают из их соединений (руд) с помощью электролиза. Примером такого процесса является технология Холла–Эру, изобретенная в 1886 году и применяемая для получения алюминия из корунда, который в свою очередь извлекают из бокситов. Корунд растворяют в расплавленном криолите, Na_3AlF_6 , и подвергают электролизу с использованием углеродных анодов и самого алюминия в качестве катода. Хотя

отдельные детали этого процесса и продолжают совершенствоваться, в своей основе он не изменился.

С 1886 года электролиз применяют для экстрагирования и очистки многих других металлов. Самое последнее достижение в этой области связано с титаном. Титановая руда содержится в земной коре в большом количестве, и «сам по себе» титан должен быть дешевым, но его стоимость высока, поскольку он очень активен и для его получения применяется сложный пирометаллургический процесс, процесс Кролля, введенный в 1940 году. В течение нескольких десятилетий шел поиск эффективного электролитического процесса на замену процессу Кролля, и сейчас, кажется, он найден [Chen et al., 2000]: в емкость расплавленного CaCl_2 , катион которого может образовать более устойчивый оксид CaO , в качестве катода помещают порошок TiO_2 , кислород из TiO_2 ионизируется и растворяется в соли, а титан остается «снаружи». Этот метод прост, хорошо работает в масштабе килограмма и определенно дешев. Когда он будет полностью освоен, он, вероятно, окажет революционное воздействие на масштабы использования титана в практической металлургии.

11.3.5. Коррозия металлов

С точки зрения экономики, изучение и предотвращение коррозии металлов является одной из наиболее важных задач материаловедения. Методы изучения этого процесса разрабатывались в течение всего XX века. Первая крупная работа по этой теме, в которую вошли и исторические сведения, была написана кембриджским металлургом Уликом Эвансом (1889–1980) [Evans, 1937, 1945], который показал, что в коррозии основную роль играют локализованные электролитические процессы. Одной из форм такого локализованного электролиза было то, что Эванс назвал «дифференциальной аэрацией»: кислород к центру и к периферии капли воды на металле поступает неравномерно, и этого достаточно, чтобы создать разность потенциалов и таким образом запустить течение коррозии. В 1930-х годах эта идея вызвала много обсуждений и споров, но в последнем обзоре коррозии [Schütze, 2000] о ней нет даже упоминания. Однако то, что центральную роль в коррозии играет электрохимия, не вызывает сомнения. Первая глава в книге Шютце посвящена описанию макроскопических экспериментальных методов, результаты применения которых используют для численного моделирования локализованных электролитических процессов при окислении стали и других корродирующих металлов.

С коррозией можно бороться, разрабатывая сплавы, обладающие способностью к формированию защитных оксидных слоев, таких как «нержавеющая сталь», а также используя защитные покрытия. Особенно тесно с электрохимией связана катодная или анодная защита: в качестве покрытия

на поверхность металла наносится состав, который при неблагоприятном воздействии растворяется вместо лежащего под ним металла («жертвенное покрытие»). Наиболее известно использование цинковых покрытий на стали. Еще один способ состоит в том, чтобы организовать электрохимическое взаимодействие между тем, что должно быть защищено, будь это корабль или зарытые в землю трубы, и соседним «жертвенным фрагментом» другого металла. Такая форма защиты стала широко распространенной технологией; она подробно описана [Juchniewicz et al., 2000].

К изучению коррозии привлекаются самые современные методы: так, совсем недавно в американских лабораториях Sandia (Sandia Laboratories) для изучения коррозии меди были применены комбинаторные испытания в воздухе, насыщенном сульфидом водорода. Метод заключался в одновременном изменении толщины защитного слоя оксида меди, а также изменении плотности дефектов в самой меди под действием облучения. Оказалось, что концентрация дефектов имеет большее значение, нежели толщина защитного слоя. Это заключение очень важно для предотвращения коррозии медных проводников в современных микросхемах. Такие эксперименты, которые одновременно затрагивают несколько совершенно несвязанных тем: комбинаторные методы, кинетику коррозии и радиационное облучение, характерны для современного материаловедения.

Чтобы сохранить пропорции своей книги я, несмотря на важность этой темы, воздержусь здесь от дальнейшего рассмотрения коррозии и проблем ее предотвращения.

Глава 12 КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

12.1. Начала

В конце 1945 года в Америке начал функционировать прототип цифрового электронного компьютера Electronic Numerical Integrator and Calculator (ENIAC), предназначенный для расчета таблиц артиллерийского огня. До ENIAC существовали «аналоговые компьютеры», примитивные цифровые компьютеры, которые нельзя было программировать, и, конечно, компьютеры XIX века, чисто механические счетные машины. Иногда говорят, что «первым в мире компьютером» был EDSAC, разработанный в Кембридже, Англия, в 1949 году (у него была электронная программа, а первый ENIAC программировался с помощью втыкания вилок в розетки и движения переключателей), однако компьютерное моделирование началось именно с ENIAC, и одной из первых проблем, рассмотренных с помощью этой машины, было проектирование термоядерной бомбы с применением метода Монте-Карло (МК).

История возникновения компьютерного численного моделирования довольно подробно представлена в замечательной книге, посвященной истории физики частиц и эволюции взглядов на сущность «экспериментирования» [Galison, 1997]. Важная роль в этих событиях принадлежала Джону фон Нейману, венгерскому физико-эмигранту, о котором уже шла речь в 1 главе. В 1944 году, когда работа над Манхэттенским проектом в Лос-Аламосе уже шла полным ходом, фон Нейман пришел к выводу, что связанные с поведением сталкивающихся ударных волн гидродинамические проблемы слишком сложны для аналитического рассмотрения. Тогда он разработал «концепцию того, как следует трансформировать дифференциальные уравнения второго порядка в разностные уравнения, которые, в свою очередь, могли быть переведены на язык, понятный для компьютера» [Galison, 1997]. Под компьютером, по всей видимости, подразумевалось перфокартное устройство: в 1944 году машины такого типа применялись для секретной переписки. После этого фон Нейман потратил много времени на защиту своих методов от скептического отношения со стороны учебного сообщества. По словам Галисона, он «усердно создавал то, что можно назвать *мезоскопической физикой* и поместить где-то между макроскопической и микроскопической физикой».

После завершения работы над атомной бомбой и успешного применения фон Нейманом машины для решения гидродинамических задач некоторые ученые в Лос-Аламосе начали уже серьезно размышлять о возмож-

ности разработки термоядерной бомбы. Фон Нейман привлек двух из них, Николаса Метрополиса (Metropolis) и Стэнли Френкеля (Frankel), к попытке смоделировать чрезвычайно сложную картину возникновения термоядерных реакций. Метрополис связался со знаменитым математиком из Лос-Аламоса Станиславом Уламом (Ulam), и они начали набрасывать будущий метод Монте-Карло. Они решили задать движения каждой частицы, используя случайные числа, и затем рассмотреть, какая доля этих движений приводит к «успеху» в показателях заданного критерия. В первой же статье Метрополис и Улам отметили, что они занимаются областью механики, еще не имеющей своего места в системе наук и представляющей собой нечто среднее между классической механикой, которая подразумевает одновременное рассмотрение нескольких материальных тел, и статистической механикой, имеющей дело с числом Авогадро [Metropolis and Ulam, 1949]. Название «Монте-Карло» придумал Улам, говорят, что не без участия своего любимого дяди, который увлекался азартными играми. В 1946 году Улам преодолевал серьезную болезнь и в одиночестве раскладывал пасьянсы. Однажды он сказал своему другу Вижони: «Потратив кучу времени на попытки оценить вероятность отдельных карточных комбинаций посредством чисто комбинаторных вычислений, я задумался, не является ли бросание карт более действенным методом, нежели абстрактное размышление. Если, скажем, бросить их сто раз и просто сосчитать число удачных игр... и тогда я сразу подумал о проблемах диффузии нейтронов и остальных вопросах математической физики...» [Hoffman, 1998].

Фон Нейман и Метрополис испытали новый метод, применив его для определения поведения нейтронов при атомном взрыве. С помощью других ученых, таких как Ричард Фейнман, они приняли в расчет все, что может произойти с отдельным нейтроном, они учли поглощение, отражение, инициацию деления, каждую характеристику кинетической энергии и самих сталкивающихся объектов. Галисон подробно описал этот прототип численной модели. Нововведения Метрополиса были столь фундаментальными, что даже сейчас ученые по-прежнему пишут о применении «алгоритма Метрополиса».

Принцип действия метода Монте-Карло можно проиллюстрировать с помощью необычного способа расчета числа π . Если вообразить круг, вписанный в квадрат со стороной a , и для определения декартовых координат множества точек, лежащих внутри квадрата, использовать таблицу случайных чисел, то отношение числа точек, которые лежат внутри круга к общему числу точек внутри квадрата будет равно примерно $\pi a^2 / 4a^2 = \pi/4$. Чем более случайно будут лежать точки, тем более точной будет величина, полученная таким образом. Конечно, такая процедура не имеет смысла, поскольку число π можно определить с любой желательной точностью

аналитически, посредством суммирования математических рядов. Но когда исследователь имеет дело со сложным характером движений частиц, аналитические методы неприменимы и буквально единственным возможным подходом остается численная модель, включающая временные шаги. Так и началось компьютерное численное моделирование.

Основы метода Монте-Карло вызвали жаркую полемику в кругу блестящих математиков, разрабатывавших его детали. Прежде всего, может ли в принципе какой-либо (определенный) метод на базе компьютера дать ряд действительно случайных чисел. Ученые заключили, что не может: он может только приблизиться к случайности в степени, достаточной для практических целей. По этой причине некоторые математики враждебно восприняли саму идею компьютерного численного моделирования в целом: для классически образованного чистого математика приблизительная таблица псевдослучайных чисел, должно быть, выглядит отвратительно. Такой же вначале была и реакция большей части физиков-теоретиков, и потребовались годы для того, чтобы они смогли принять эту идею. Кроме того, *«что представляет собой этот метод Монте-Карло? К чему его следует отнести – к эксперименту или к теории? Это деление официально, общепризнано и настолько же очевидно конструктору в Dow Chemical, как и математику в Корнельском университете»*. Постепенно после продолжительных споров компьютерное численное моделирование стало восприниматься как форма эксперимента. Так, практик-материаловед Билер бескомпромиссно заявил: *«Компьютерный эксперимент является вычислительным методом, при котором физические процессы численно моделируются в соответствии с общеизвестными сведениями о физических законах»* [Beeler, 1970]. Сам Галисон считает компьютерное численное моделирование гибридом *«традиционных эпистемических полюсов станка и школьной доски»*. Он довольно подробно рассматривает *«вычислительные ошибки»*, вводимые конечностью размеров объекта, конечностью временного шага, ошибками оценки вероятностей и т.д., и в соответствии с этим представляет широкомасштабное численное моделирование как *«численный эксперимент»*. Эти споры были не просто спорами о семантике. Галисон утверждает, что *«без численного моделирования на базе компьютера развитие физики микромира в конце XX века было бы не просто затруднительно – оно было бы невозможно»* [Galison, 1997].

Некоторые физики с беспокойством наблюдали, как компьютерное численное моделирование и вытекающие из него численные *«вычисления»* приживаются в мире физики и материаловедения. Одно из замечаний на эту тему сделал Герман, специалист по физике полупроводников. В воспоминаниях о начале исследований в этой области он написал, что *«в 1950-х и 1960-х годах существовало четкое разделение исследователей на тех, кто*

производил методичные исследования твердых тел, и тех, кто выполнял вычислительную работу. Многие физики были крайне предубеждены против численных исследований. Уважением пользовалась традиционная теория». Далее он отметил, что в понимании зонной теории твердых тел (сущностной для технологии полупроводников) не наблюдалось большого прогресса до тех пор, пока теоретики не закатали рукава и не начали выполнять реалистичные вычисления для реальных материалов (с помощью компьютера) и экспериментально проверять свои результаты» [Herman, 1984].

Недавно в обсуждении этого вопроса принял участие Лангер [Langer, 1999]. Сначала он привел основное возражение против численных методов: «...термин «численное моделирование» вызывает дискомфорт у многих из нас. Легко строить модели на компьютерах и смотреть, что происходит, но нельзя утверждать, что благодаря таким упражнениям мы хоть что-то узнаем». Затем он рассмотрел несколько реальных примеров такого моделирования и отметил, что их ценность прежде всего в том, что они дают *многомасштабную* информацию, «которую невозможно получить, используя экспериментальные или теоретические методы». Кроме того, «мы не ограничиваемся численным моделированием «настоящих» явлений. Мы можем проверять теории посредством численного моделирования идеальных систем, о которых мы знаем, что каждый элемент обладает точно теми свойствами, которые мы ему приписываем⁹¹». Другими словами, при численном эксперименте в классической экспериментальной схеме мы можем изменить только один параметр, одно поле электронной таблицы.

Эти два момента, выделенные Лангером, особенно важны. Далее он отметил, что в течение многих лет физики смотрели на контрольно-измерительную аппаратуру как всего лишь на вспомогательный инструмент, но сейчас пришли к пониманию того, что люди, которые создали такие инструменты, как просвечивающий туннельный микроскоп (и получили за это Нобелевскую премию), «играют существенную роль в современной физике. Я надеюсь, что мы скоро убедимся в том, что и место вычислительной физики не на задворках нашей науки» [Langer, 1999]. Это же можно сказать о месте компьютерного численного моделирования в материаловедении.

Наконец, здесь стоит привести одно из нескольких современных определений, данных Оксфордским английским словарем слову «simulate»: «Имитировать условия или поведение в ситуации или процессе посредством модели, особенно с целью изучения или обучения; особо, для создания

⁹¹ Выделено автором.

компьютерной модели процесса». В словаре приведен также относящийся к 1958 году отрывок из текста по обработке высокоскоростных данных: «Компьютер может моделировать склад товаров, фабрику, процесс переработки нефти или речную систему, и, если уделить ей должное внимание, модель может быть очень точной». Очевидно, в 1958 году применение компьютерного численного моделирования в научных целях еще не считалось достойным упоминания или авторы не знали о нем.

12.2. Компьютерное моделирование в материаловедении

В своем обзоре «компьютерных экспериментов в материаловедении» Билер [Beeler, 1970] разделил такие эксперименты на четыре типа. К первому типу он отнес эксперименты, выполненные с помощью *метода Монте-Карло*. Ко второму – эксперименты, выполненные с помощью динамического подхода (сейчас обычно именуемого *молекулярной динамикой*), при котором конечная система N частиц (обычно атомов) рассматривается посредством введения $3N$ уравнений движения, которые связаны по два благодаря предполагаемому двойному потенциалу, и составления $3N$ дифференциальных уравнений, затем решаемых численно на компьютере. В результате решения этих уравнений определяются пространственные траектории и скорости всех частиц как функции последовательных временных шагов. К третьему типу Билер отнес эксперименты, выполняемые с помощью *вариационного подхода*, используемого для установления равновесных конфигураций атомов, например, в ядре дислокации, а также для установления того, что происходит с атомами при движении этого дефекта. При этом атомы перемещают последовательно один за другим, в рамках самосогласованного итерационного процесса, пока общая энергия системы не сходит к минимуму. Четвертым типом компьютерного эксперимента является то, что Билер назвал *расчетом изображений* (*pattern development calculation*). С его помощью можно численно смоделировать, скажем, полученное с помощью ионного или электронного микроскопа изображение кристаллического дефекта (если трудно однозначно определить его трехмерное строение) и затем сравнить смоделированное изображение с экспериментальным, чтобы определить верное расположение атомов. К настоящему времени это стало широко распространенной, обыденной процедурой. Кроме того, такие расчеты часто используют при моделировании схем дифракции рентгеновских лучей или точек ядерного магнитного резонанса для последующего сравнения с наблюдаемыми картинками.

Билер так определил возможности компьютерного эксперимента: «Любую концептуальную модель, которая может быть представлена как разветвленная и согласованная последовательность шагов арифметических и логических решений, можно проанализировать с помощью компьютерного эксперимента... Применение компьютера... вытекает из преимущества его скорости вычислений» [Beeler, 1970]. Более того, в то время как, по словам Билера, обычные аналитические рассмотрения многих аспектов материаловедения уводят исследователя в математические дебри, компьютерные эксперименты позволяют этого избежать.

Билер не включил в свой обзор такую разновидность компьютерного моделирования, как конечно-элементные методы численного моделирования процессов производства материалов и других видов промышленной обработки, например прокатки металлов (в 1970 году, когда он писал свой обзор, они еще только появились). Эти методы подразумевают исключительно континуальное рассмотрение; «частицы», или атомы, при этом не играют роли.

Чуть позже я рассмотрю некоторые из этих подходов подробнее. Исчерпывающий обзор методов и связанных с ними проблем можно найти в первой всеобъемлющей работе по «вычислительному материаловедению» [Raabe, 1998]. Кроме нее существует еще одна книга, в ней основные методы изложены с большими математическими подробностями и внимание сосредоточено на материалах, особенно полимерах [Frenkel and Smit, 1996].

Необходимо уточнить различие между терминами «modelling» и «simulation». В текстах встречаются разные варианты, но чаще всего термин «modelling» употребляется в значении, представленном в книге Раабе: «Этим термином обозначают классический научный метод формулирования упрощенной имитации реальной ситуации с акцентом на ее существенных особенностях. Другими словами, модель описывает часть реальной системы, используя *сходную, но более простую* структуру». Численное моделирование (simulation) является, по сути, внесением чисел в модель и извлечением числовых результатов из ее «прогонки» в компьютере. Численное моделирование никогда не может быть лучше модели, на которую оно опирается.

12.2.1. Численное моделирование в молекулярной динамике

Численное моделирование молекулярной (или атомной) динамики на компьютере изобрел физик Джордж Виньярд (Vineyard), сотрудник Брукхевенской национальной лаборатории (Brookhaven National Laboratory), расположенной в штате Нью-Йорк. Эта лаборатория (недавно была опубликована ее история [Crease, 1999]) была основана группой американских

университетов вскоре после Второй мировой войны с целью поддержания исследований в области ядерной физики. В ней проводились эксперименты по ускорению частиц, которые неизбежно сопровождались радиационными повреждениями (см. параграф 5.1.3), и вскоре была основана и начала быстро расти группа исследований твердого тела. Виньярд был одним из ее светил. В 1957 году в соавторстве с Джорджем Динсом (Dienes) он написал книгу «Радиационные повреждения твердых тел», которая «помогла поддержать образ физики твердого тела как основной ветви физики» [Crease, 1999], а в 1973 году стал руководителем лаборатории Брукхевен.

В 1972 году в сборнике по результатам конференции, посвященной моделированию дефектов решетки, были опубликованы некоторые его автобиографические заметки [Vineyard, 1972]. Например, о том, как в 1957 году на конференции по химии и физике металлов он представил принятую тогда аналитическую теорию каскада повреждений (последовательность столкновений, происходящих от одной очень высокоэнергетической частицы). В ходе обсуждения «возникла идея, что для более детального исследования того, что именно происходит во время каскада радиационных повреждений, можно применить компьютер». Некоторые ученые заявили, что проведение такого исследования с помощью компьютера невозможно, остальные (например, любящий споры исследователь из компании General Electric Джон Фишер), что в этом нет необходимости. Фишер «утверждал, что эту работу можно достаточно хорошо выполнить и вручную, и с него взяли обещание это продемонстрировать. Он ушел в свою комнату работать; на следующее утро он попросил еще времени, обещая выслать результаты вскоре после того, как доберется до дома. Через две недели он согласился, что дело безнадежно». Затем Виньярд составил схему вычислений для меди и алгоритм для решения классических уравнений состояния. Он ничего не знал о компьютерах и поэтому обратился за помощью к главе группы прикладной математики Брукхэвена Милтону Роузу (Rose) и пришел в восторг, когда Роуз ободряюще ответил, что «это хорошая задача, это как раз то, для чего и разработаны компьютеры». Один из математиков Роуза показал Виньярду, как программировать одну из первых ЭВМ в Университете Нью-Йорка. К «охоте» присоединились другие физики, и вскоре стало ясно, что, если отслеживать путь отдельного атома и принимать в расчет только его ближайшее окружение (а не рассматривать все N атомов системы), вычислительная нагрузка будет пропорциональна N , а не N^2 . (Первоначально учитывалось 500 атомов.) Первая статья по этой теме появилась в 1960 году в журнале «Physical Review». Вскоре после этого группа Виньярда загорелась идеей создать кинофильм «для более наглядного представления того, что происходит». На копии первого фильма был большой спрос, и с тех пор задача получе-

ния наглядных данных стала неотъемлемой частью компьютерного численного моделирования. Сразу после своей краткой автобиографии Виньярд поместил результаты первых компьютерных экспериментов: на рисунке 12.1 представлен ряд компьютерных траекторий в каскаде радиационных повреждений.

Здесь стоит повторить еще одно замечание Виньярда, сделанное в 1972 году: «Продуктивный компьютерный эксперимент требует времени и аккуратности. За наглядностью результатов стоят часы напряженного труда, отданные постановке и формулированию проблемы, выбору параметров модели, программированию для вычислений, тщательной проверке, анализу алгоритма для повышения производительности вычислений, перепроверке приближений и стратегиям для обеспечения точности и помимо этого анализу всей физической информации». В этом отношении за последние двадцать восемь лет ничего не изменилось.

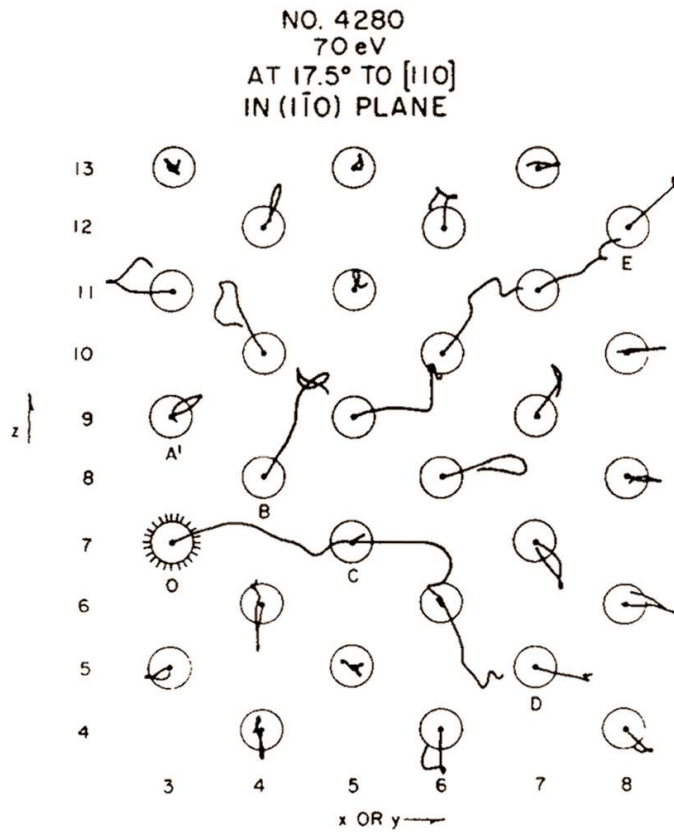


Рис. 12.1. Модель траекторий в каскаде радиационных повреждений в железе

(рис. взят из книги Erginsoy et al. 1964)

Следует выделить две проблемы динамического численного моделирования. Одна заключается в том, что ученый может рассматривать лишь ограниченное число атомов (или молекул) и временных шагов, поскольку возможности даже самых быстрых и больших современных компьютеров имеют свои пределы. Согласно Раабе [Raabe, 1998], обычно временные шаги составляют 10^{-14} – 10^{-15} секунд, т.к. они должны быть меньше, чем типичный период атомных колебаний, и образец включает 10^3 – 10^9 атомов, в зависимости от уровня сложности взаимодействия между ними. Таким образом, в лучшем случае величина моделируемой области оказывается порядка 10 нм^3 , а время – менее 1 наносекунды. Это ограничение является одной из причин, почему создатели компьютерных моделей вечно сражаются за более мощные и быстрые компьютеры.

Другой проблемой, которой посвящен следующий параграф, является вопрос межатомных потенциалов.

12.2.1.1. Межатомные потенциалы

Все молекулярные динамические численные модели и некоторые численные модели Монте-Карло зависят от вида взаимодействия между парами частиц (атомов или молекул). Например, каскад повреждений, изображенный на рисунке 12.1, был вычислен с помощью динамического численного моделирования на основе особых потенциалов взаимодействия между атомами, которые соударяются друг с другом. А при численном моделировании изменения расположения цепей полимеров с помощью метода Монте-Карло сила ван-дер-ваальсова взаимодействия между атомами в соседних цепях должна зависеть от расстояния между цепями. Зависимость силы от расстояния иначе может быть выражена как зависимость от расстояния потенциальной энергии; одна является дифференциалом другой. На рисунке 12.2 схематически изображена функциональная зависимость межмолекулярного короткодействующего потенциала, и становится очевидно, насколько сложно учитывать взаимодействие с учетом расстояния до значимых объектов [Stoneham et al., 1996].

Изучение межатомных потенциалов началось с эмпирических формул (эмпирических в том смысле, что основанные на них аналитические вычисления (компьютеры еще не использовались) находились в умеренном согласии с экспериментом). Самым известным из них является потенциал Леннарда-Джонса [Lennard-Jones, 1924] для атомов благородного газа; он моделирует, в сущности, ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Другим межатомным потенциалом является «потенциал Вебера», используемый для описания ковалентного взаимодействия между атомами кремния

[Stillinger and Weber, 1985]; если принять во внимание прямые ковалентные связи, то должны рассматриваться взаимодействия между тремя атомами.

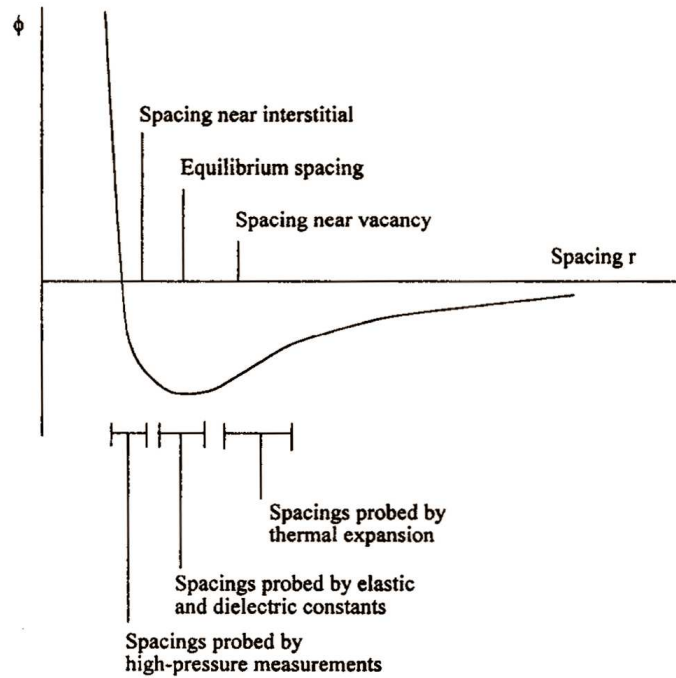


Рис. 12.2. Схематическое изображение межионного короткодействующего потенциала (по Stoneham et al. 1996)

«Потенциал Вебера» хорошо изучен и позволяет дать описание как кристаллической, так и аморфной форм кремния (свойства которых заметно различаются), оценить температуру плавления кристалла, а также предсказать структуру жидкого кремния. Очень важно проводить такого рода проверки, прежде чем принять решение о постоянном использовании того или иного вида межатомного потенциала.

Потом начались попытки из первых принципов *определить* форму межатомных потенциалов для различных видов атомов, начиная с металлов. Обсуждение этого вопроса может завести нас в квантово-механические дебри, и я не стану здесь углубляться в какие бы то ни было подробности, только отмечу, что, поскольку уравнение Шредингера ни для каких реальных атомов не может быть решено точно, суть разных подходов к вычислению потенциалов кроется в использовании тех или иных упроще-

ний. Многие потенциалы описаны в книге Раабе [Raabe, 1998, p. 88], а также в отличном обзоре под вызывающим названием «Лаборатория виртуальной материи» [Gillan, 1997]. Кроме того, в журнале «MRS Bulletin» [Voter, 1996] представлены специализированные методы, такие как подход Хартри-Фока и метод внедренных атомов. Специально следует упомянуть теорию функционала плотности [Hohenberg and Kohn, 1964] – изящную форму упрощенной оценки взаимного отталкивания двух электронов в атоме со многими электронами, за которую ее создатель Вальтер Кон получил Нобелевскую премию по химии. Его идея заключается в том, что все, что атом «знает» о своем окружении, – это созданная им локальная плотность электронов, и тогда атом взаимодействует со своим окружением точно так же, как если бы он был погружен в гомогенный электронный газ, который повсеместно имеет одну и ту же плотность, равную той, что окружает изучаемый атом.

Терминология большей части описаний квантово-механических упрощений, даже когда они предназначены для материаловедов, понятна только математическим физикам. К счастью, нашлось несколько «переводчиков», которые, следуя традиции Уильяма Юм-Розери, объяснили их сущность простыми словами. Из них я могу назвать Дэвида Петтифора и Алана Коттрелла (например, [Cottrell, 1998]).

Возможно, в будущем межатомные потенциалы можно будет оценивать экспериментально с помощью атомного силового микроскопа (параграф 6.2.3), первый шаг в этом направлении уже был сделан [Jarvis et al., 1996]. Ученые применили силовой контур обратной связи, чтобы избежать резкого отскакивания, когда зондирующий кремниевый наконечник дотрагивается до кремниевого образца, и, согласно их заявлению, их метод означает, что «силовая спектроскопия узлов решетки, позволяющая определять «механические» характеристики потенциалов химических связей, возможна».

12.2.2. Метод конечных элементов

Суть этого подхода в том, что по мере осуществления некоторого процесса, например литья или механической обработки, рассчитываются непрерывно меняющиеся «количества» – обычно как функция от времени посредством «дискретирования» их на небольшие участки и конечные элементы, которые тем меньше, чем сложнее математика модели. Принцип работы этого подхода лучше разобрать на конкретном примере: недавно вышла книга [Lenard et al., 1999], 364 страницы которой посвящены описанию горячей прокатки металлического листа. В данном случае требовалось численно промоделировать изменение давления по дуге, по которой лист соприкасается с валками, трение между листом и валками, момент кручения, необходимый, чтобы процесс не прекратился, и даже микроструктур-

ные особенности, такие как текстура (предпочтительная ориентация). Аналитическая формулировка проблемы принадлежит Оровану [Orowan, 1943], за ней последовали бесчисленные уточнения и осторожный отбор подходящих уровней упрощения. В результате получилась модель, которая позволяет оценить параметры прокатки, необходимые для решения поставленной задачи.

Конечно-элементные методы применяют для численного моделирования широкого спектра производственных процессов, касающихся металлов и особенно полимеров. Книга об организации вычислений на суперкомпьютерах [Kaufmann and Smarr, 1993] позволяет почувствовать, насколько полезно может быть применение численного моделирования этого рода для технического конструирования и анализа вообще.

Практика сочетания конечно-элементных методов с другими подходами позволяет создавать очень сложные и емкие модели для решения инженерных задач. Такая практика имеет место в недавно основанном Университетском технологическом центре Роллс-Ройс (Rolls-Royce University Technology Centre) в Кембридже. Здесь моделируются крупные производственные процессы, связанные с инженерией специальных сплавов: они включают моделирование сварки,ковки, тепловой обработки, теплового расширения, механической обработки и литья. Все эти процессы для достижения лучших результатов и уменьшения расхода материалов нуждаются в оптимизации. Как отметил директор центра Роджер Рид (Reed), «если свойства материалов можно исчислить и понять, то процессы можно оптимизировать, используя компьютерные модели». Центр является настоящей виртуальной фабрикой. Например, численное моделирование используется для оценки интенсивности процессов диффузии в специальных сплавах, что позволяет предсказать, какие условия термической обработки будут необходимы для достижения приемлемого приближения к фазовому равновесию [Matan et al., 1998]. С помощью этого вида моделирования пополняется банк данных таких свойств, как коэффициенты теплопереноса, коэффициенты трения, коэффициенты температуропроводности и т.д., которые хранятся в Национальной физической лаборатории.

12.2.3. Примеры численного моделирования материалов

12.2.3.1. Зеренные границы в кремнии

Я уже неоднократно возвращался к вопросу об исследованиях тонкой структуры границ раздела – поверхностей, зеренных границ, межфазных границ. Все большую роль в этих исследованиях играет компьютерное численное моделирование; например, оно применяется для изучения роли зеренных границ и свободных поверхностей в процессе плавления [Phillpot et al., 1992]. Благодаря компьютерному численному моделированию можно

выяснить, до какой степени можно нагреть кристаллическое твердое тело без плавления *при отсутствии поверхностей и зеренных границ*, которые действуют как катализаторы этого процесса, или объяснить асимметрию между плавлением, где перегрев вообще труднодостижим, и затвердеванием, где переохлаждение является нормой. Исследователи [Phillpot et al., 1989] теоретически рассмотрели процесс плавления кристаллов кремния с зерненными границами и поверхностями и без них (я не могу здесь уделить внимание «фокусам», которые используются при компьютерном численном моделировании для создания такой модели, чтобы изучаемая маленькая группа атомов не имела границ) и установили различия между «механическим» плавлением (запускаемым фононной нестабильностью), которое гомогенно, и термодинамическим плавлением, которое зарождается на протяженных дефектах, таких, как зеренные границы. Процесс плавления, начинающийся с таких дефектов, может быть точно смоделирован с помощью методов молекулярной динамики.

Та же группа ученых [Kebblinski et al., 1996], продолжая свои исследования зеренных границ, обнаружила (исключительно с помощью компьютерного моделирования) в высшей степени неожиданное явление. Исследователи численно смоделировали границы кручения в кремнии (границы зерен, соседние ориентации которых различаются углом поворота вокруг оси, перпендикулярной поверхности границы) и увидели, что, если ввести «внутри» большеугловой кристаллической границы аморфный (некристаллический) слой толщиной 0,25 нм, вычисленная потенциальная энергия снижается. Это значит, что аморфная граница термодинамически стабильна, что возвращает нас к идее, которую сто лет назад горячо защищал Вальтер Розенхайн.

12.2.3.2. Коллоидные «кристаллы»

В конце параграфа 2.1.4 я кратко упомянул об упорядоченных кристаллоподобных структурах, которые спонтанно возникают, когда две совокупности твердых сфер различного размера, как правило около 0,5 нм в диаметре, выпадают в осадок из коллоидного раствора. Были обнаружены бинарные «сверхструктуры» состава AB_2 и AB_{13} . Эксперимент позволил сконструировать «фазовые диаграммы», описывающие «кристаллические» структуры, которые формируются при фиксированном отношении радиусов твердых сфер этих двух совокупностей, но при различном содержании их объемных долей в растворе; и для рассмотрения того, насколько близко сходятся теория и эксперимент, было использовано компьютерное численное моделирование [Eldridge et al., 1995]. Результаты эксперимента вполне согласовались с теорией, но было обнаружено несколько непредвиденных расхождений, из которых были извлечены уроки.

Периодичность таких псевдокристаллов сопоставима с длиной волны видимого света, и поэтому их можно использовать как полупроводники для воздействия на лучи света в оптоэлектронных устройствах.

12.2.3.3. Рост зерен и другие микроструктурные изменения

При нагреве деформированный металл *рекристаллизуется*, т.е. совокупность деформированных кристаллических зерен заменяет новая совокупность. Движущей силой этого процесса является уменьшение свободной энергии системы из-за удаления дислокаций, вакансий и границ зерен. Когда этот процесс завершен, а нагрев продолжается, то, как мы знаем из параграфа 9.4.1, средняя величина новых зерен постепенно возрастает, а их количество уменьшается. Этот процесс, рост зерен, вызван уменьшением свободной энергии системы вследствие исчезновения зеренных границ, которые пропадают при поглощении некоторых зерен соседними. Для задач промышленности рост зерен имеет гораздо меньшее значение, нежели рекристаллизация, но в течение последних десятилетий им очень интересуются создатели компьютерных моделей, и о нем написано буквально сотни работ. *Это вызвано тем, что его моделирование служит замечательным испытательным стендом для сравнения достоинств различных вычислительных подходов.*

В росте зерен задействовано несколько переменных величин: энергия зеренных границ меняется с разориентировкой, если ее угол мал; при широком *распределении* зерен по размерам и наличии у некоторого количества зерен резко выраженной предпочтительной ориентации небольшая часть зерен вырастает до гораздо более значительных размеров, нежели остальные. (Мы видели, что это явление напрямую связано с проблемой спекания керамики до 100%-ной плотности – параграф 9.4.1.) Металл может содержать совокупность мелких частиц, которые сдерживают движущуюся зеренную границу и останавливают ее перемещение; макроскопический эффект зависит как от среднего размера этих мелких частиц, так и от их объемной доли. Все это было количественно рассмотрено в классической работе Смита [Smith, 1948]. И наконец, процесс роста зерен в тонких металлических пленках существенно отличается от процесса роста зерен в металлах, в данном случае ключевую роль играет поверхностная энергия; это важно в связи с проблемами проводящих контактов в микросхемах.

Существует много разнообразных компьютерных моделей, как двух-, так и трехмерных. Многие из них являются статистическими моделями «среднего поля», в которых рассматривается некоторое усредненное зерно; остальные представляют собой «детерминистические» модели, в которых последовательно «берется в расчет» рост или уменьшение каждого зерна. Многие модели основаны на методе Монте-Карло. В этой связи встает вопрос о том, можно ли должным образом использовать для оценки адекватности того или иного подхода к моделированию полученное в процессе численного моделирования *распределение* размеров зерен и результат его сравнения с экспериментом (используя стереологию, см. параграф 5.1.2.3).

Одним из наиболее обсуждаемых аспектов является моделирование предельной величины зерна, возникающей вследствие закрепления зеренных границ малыми частицами.

Достоинства и недостатки разных подходов компьютерного моделирования роста зерен критически проанализированы в соответствующей главе книги Хамфриса и Хатерли [Humphreys and Hatherly, 1995], и читатель может обратиться к ней, чтобы понять, как можно сравнивать и оценивать различные стратегии моделирования. Существует также более современное критическое сравнение различных подходов моделирования [Miodownik, 2001].

Рост зерен не подразумевает фазовых превращений, но ряд таких превращений был численно смоделирован, и недавно была опубликована книга, в которой экспериментальные наблюдения фазовых превращений были соотнесены с численным моделированием [Turchi and Gonis, 2000]. В одной из ее глав содержится сравнительное описание результатов изучения разупорядочения с помощью электронной микроскопии, выполненного французской группой исследователей, и результатов моделирования этого процесса, выполненного в сотрудничестве с экспертом по таким превращениям, эмигрантом из бывшего СССР Арменом Хачатуряном [Le Bouar et al., 2000]. На рисунке 12.3 параллельно изображены микроснимки постепенного фазового перехода в сплаве Co-Pt и соответствующие смоделиро-

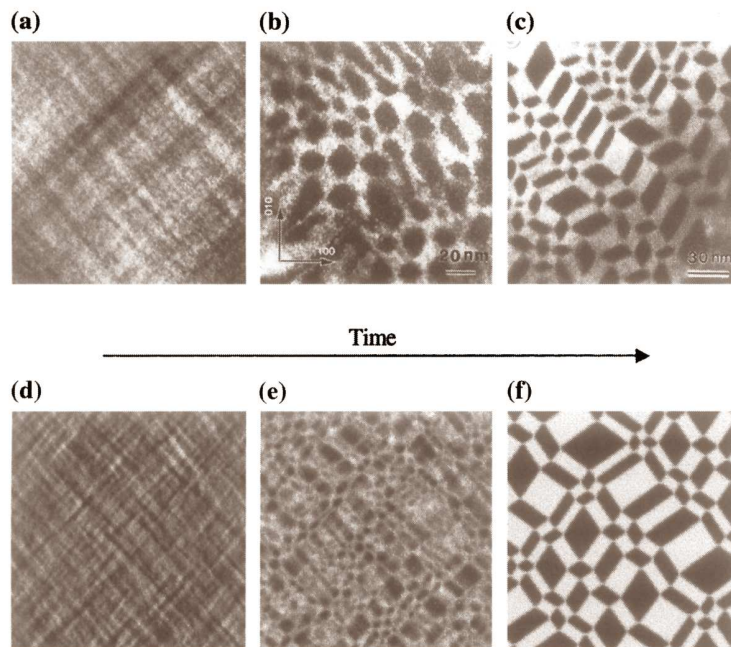


Рис. 12.3. Сравнение между полученными в результате эксперимента (a – c) и численного моделирования (d – f) изображениями «шахматной» микроструктуры, формирующейся в сплаве $\text{Co}_{39,5}\text{Pt}_{60,5}$, медленно охлажденном от температуры 1023 К до температуры (a) 963 К, (b) 923 К и (c) 873 К. В последнем случае образец был выдержан при температуре 873 К, чтобы изображение стало совершенно четким (по Le Bouar et al. 2000) (фотографии были предоставлены Й. Ле Буаром)

ванные изображения. «Шахматный» узор картины перехода создан внутренними напряжениями: кубическая кристаллическая структура (разупорядоченная) при упорядочении делается тетрагональной, и в некоторых доменах единая четверная ось тетрагональной фазы развернута в ортогональных направлениях, соответствующих напряжениям. Горячий спор, вызванный этой работой, свидетельствует о том, что модель близка к физической реальности, которая всегда является целью моделирования.

12.2.3.4. Компьютерное моделирование полимеров

Свойства полимеров определяет широкий спектр переменных, таких как химическое строение, средний молекулярный вес и распределение молекулярного веса, относительная кристалличность, предпочтительная ориентация аморфных участков, образование поперечных связей и перепутывание цепей; поэтому неудивительно, что среди исследователей полимеров так популярно компьютерное моделирование, которое может более или менее охватить все эти особенности.

На рисунке 12.4 схематично изображены шкалы длины и времени, относящиеся к структуре и свойствам полимеров. Если вспомнить пространственные и временные ограничения методов молекулярной динамики, станет ясно, что здесь для моделирования необходимо применить целый ряд подходов, включая и квантово-механические методы «высокого разрешения». В частности, пространственное расположение длинных молекул и следствия этого расположения, такие как высокоэластичность, моделируются преимущественно методами Монте-Карло, которые можно представить с помощью «алгоритмов, разработанных, чтобы учитывать соответствие между числом движений и затраченным на них временем» (из обзора [Theodorou, 1994]). Дальнейшее упрощение, которое позволяет уменьшить давление со стороны пространственных и временных ограничений моделирования, заключено в использовании метода *крупных частиц*, при котором «различимые атомы в одном или нескольких мономерах заменяются единой частицей или *гранулой*». Эта терминология взята из краткого обзора «подходов иерархического моделирования структуры и динамики полимеров» [Uhlherr and Theodorou, 1998]. Рисунок 12.4 также взят из этого обзора. С помощью методов Монте-Карло можно смоделировать

не только структуру и свойства полимеров (включая зависящие от времени, такие как вязкость), но также и пространственное расположение, и фазовый интервал существования блок-сополимеров, и кинетику реакций полимеризации. Много внимания привлекла к себе проблема пространственного расположения блок-сополимеров с гидрофобными и гидрофильными концами, одна из составляющих которых представляет собой лекарство для применения внутрь, которое нужно подавать постепенно; гидрофобная половина снадобья заканчивается сферической мицеллой, защищенной гидрофильной внешней половиной. Численное моделирование позволяет оценить тенденцию формирования мицелл и скорость высвобождения лекарства внутри организма.

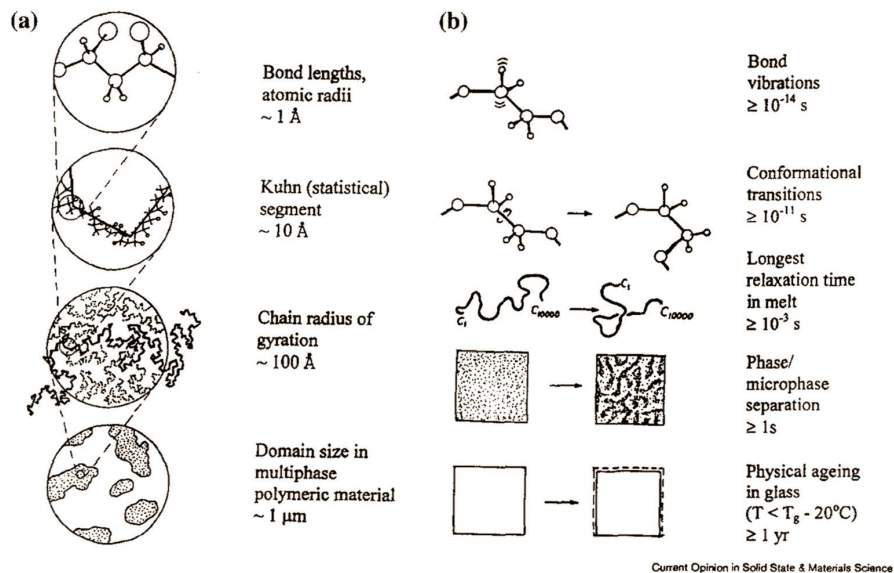


Рис. 12.4. Иерархия масштабов размеров структур и временных масштабов движения в полимерах. T_g – температура стеклования (по Uhlherr and Theodorou 1998)

(изображение предоставлено издательством Elsevier Science)

Многочисленные экспериментальные данные о связях между структурными переменными и свойствами полимеров опубликованы в книгах (особенно можно отметить [van Krevelen, 1990]), которые «содержат большой объем эмпирических знаний о том, как конструировать полимеры для конкретных целей» [Uhlherr and Theodorou, 1998]. Создатели аналоговых и численных моделей полимеров стараются в первую очередь установить

более четкие связи между структурными составляющими и свойствами, что способствовало бы в перспективе более рациональному конструированию полимеров.

Программы для компьютерного моделирования, в число которых входит и «Цериус-2» («Serius 2»), постепенно стали коммерческими и применяются для решения широкого спектра задач промышленного численного моделирования. Программа «Цериус-2» была разработана в начале 1980-х годов на кафедре материаловедения в Кембридже, и именно благодаря ей была создана компания, создающая программное обеспечение, которая пережила (изменив имя) ряд компаний-поглоателей. В настоящее время она называется Molecular Simulation Inc. и занимается созданием программ для работы в области химии, особенно химии полимеров. Ее последнее достижение носит амбициозное название «Materials Studio». Способность компании пережить ряд компаний-поглоателей можно считать отличной рекомендацией для созданной ею компьютерной программы.

Для особых нужд были созданы специальные программы, например модели, в которых цепи полимеров располагаются в особых ячейках воображаемой трехмерной решетки. Они применялись для моделирования пространственного расположения преимущественных векторов («директоров») в жидкокристаллических полимерах (например, [Hobdell et al., 1996]), а также для изучения процесса сварки полимеров в твердом состоянии. В этой последней численной модели «гранула» может перемещаться по цепи полимера путем захвата соседней вакансии, и таким образом можно смоделировать диффузию, в полимерах обычно именуемую «рептацией»; при этом можно учесть энергии взаимодействия, зависящие от величины угла между соседними связями. В процессе взаимной рептации двух поверхностей полимеров есть стадия, на которой цепи выворачиваются из своей поверхности в смежную, пока их центры не окажутся на межфазной границе (рис. 12.5). На этой стадии адгезия достигает максимума. На основании численной модели можно сделать вывод о том, что число эффективных «кроссоверов», возникающих за заданное время, меняется в зависимости от квадратного корня из среднего молекулярного веса, а длина является функцией от молекулярного веса, температуры и времени (К. Андерсон (Anderson) и А.Х. Уиндл (Windle), частное сообщение). Алгоритм на основе метода Монте-Карло, использованный в этом случае, описан Хэйром и Уиндлом [Haire and Windle, 2001].

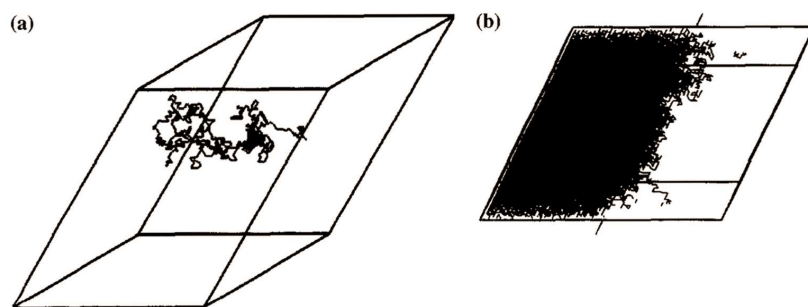


Рис. 12.5. (а) Модель пространственной решетки цепи полимера с 200 «гранулами», случайное расположение после 10000 выборов Монте-Карло. В полной модели 90% гнезд решетки занято полимерными цепями, а 10% свободны. (б) Половина модели решетки, в которой соприкасаются две сходные совокупности цепей. В левой части рисунка изображена совокупность цепей после 50000 выборов Монте-Карло, короткими линиями отмечено первоначальное расположение границы между полимерами (рис. предоставлен К. Андерсоном)

Другая группа численных моделей касается полимерных волокон, с изготовлением которых связан крупный сектор промышленности. И. Термония (Termonia), сотрудник лаборатории компании Du Pont, в течение многих лет моделировал экстрагирование волокон и их волочение из жидкого раствора. В своей статье [Termonia 2000] он использовал для численного моделирования этого процесса метод крупных частиц, положив в основу модели идеализированную совокупность взаимно ортогональных прямых цепей с упорядоченными точками перепутывания. Эта система деформируется при постоянной температуре и скорости деформации путем последовательных малых приращений длин, сдвигающих верхний ряд точек перепутывания в направлении волочения, оставляя нижний ряд неподвижным. Положения оставшихся точек перепутывания затем регулируются с помощью процедуры вторичной релаксации, которая минимизирует суммарную остаточную силу, действующую на каждую позицию. После каждого приращения деформации и полной релаксации каждая позиция «посещается лотереей Монте-Карло» (авторские слова) и может реализоваться один из четырех процессов: разрыв связей между цепями, скольжение цепей «сквозь» перепутывания, разрыв цепи и окончательная релаксация структуры. Затем цикл повторяется. Все это происходит с цепями различных длин, т.е. различного молекулярного веса. Согласно модели, причиной низкой способности к волочению и преждевременного разрушения является низкий молекулярный вес, что не противоречит данным эксперимента. О ценности этого метода свидетельствует приведенная в той же книге

экстраполяция этой численной модели на сверхпрочные волокна паутины, где *распределение* молекулярного веса определяет механические свойства.

12.2.3.5. Численная модель пластической деформации

Моделирование пластической деформации в металлах дает полное представление о том, с какими проблемами сталкивается моделирование на разных масштабных уровнях. Вплоть до недавнего времени дислокации рассматривались в качестве гибких линейных дефектов без связи с их атомной структурой, а сила Пайерлса–Набарро, привязывающая дислокацию к решетке, моделировалась с учетом относительно малого числа атомов, окружающих ядро дислокации. Также существует отдельная область моделирования, цель которой – предсказать свойства поликристаллов исходя из эмпирического знания о свойствах монокристаллов того же вещества. Это очень объемный вопрос (см. параграф 2.1.6), и здесь я могу лишь сослаться на краткое изложение этой темы в главе 17 книги Раабе [Raabe, 1998] и на *специальное* подробное ее рассмотрение [Kocks et al., 1998].

Моделирование пластической деформации в понятиях движения, взаимодействия и взаимной блокировки движения дислокаций под действием приложенных напряжений совсем недавно достигло мезоуровня. Вышли статьи [Bulatov et al., 1998; Zhou et al., 1998], в которых описано приложение к решению этой задачи методов молекулярной динамики. Вместо того чтобы рассматривать дислокации в качестве полумагроскопических объектов, вокруг взаимодействующих линий дислокации было смоделировано движение примерно 100 миллионов отдельных атомов; это стало актуально, когда такое моделирование смогло осуществляться достаточно быстро. Статьи вызвали интересные дискуссии, каждая в своем журнале. Им предшествовала предпринятая в 1992 году попытка Л.П. Кубина (Kubin) и коллег решить аналогичную задачу. Как отмечает в своем комментарии к работе Чжоу П. Гамбш (Gumbusch), эти атомистические расчеты дают такое большое количество информации (около 10^4 конфигурации по 10^6 атомов каждая), что «один из наиболее важных шагов заключается в том, чтобы исключить большую ее часть, а именно исключить всю информацию, не связанную прямо с *ядром* дислокаций. Остается физическая картина расположения атомов в области пересечения дислокаций и количественная информация о напряжениях, которые требуются для того, чтобы разорвать их сцепление». Перегрузка информацией – проблема современного супермоделирования, и верхом мастерства создателя численной модели является знание о том, что следует исключить, а также перевод страниц цифр в более наглядную форму для изображения на дисплеях.

Баскес [Baskes, 1999] в своей работе представил состояние дел в области аналогового и численного супермоделирования, рассказал о многих

совсем недавно выполненных исследованиях и сделал вывод о том, что «аналоговое и численное моделирование материалов на атомистическом, микроструктурном и континуальном уровнях продолжает совершенствоваться, однако предсказание механических свойств технических материалов по-прежнему возможно только в будущем». Численное моделирование (еще) не может всего, несмотря на оптимистические заявления некоторых его сторонников.

Численное супермоделирование требует применения мощных компьютеров, и большая его часть выполняется на так называемых «суперкомпьютерах», поэтому самые поздние исследования такого рода были выполнены в Лос-Аламосе. В 1990 году в обзоре исследований американских национальных лабораторий бывший тогда директором лаборатории Лос-Аламоса Зигфрид Хекер [Hecker, 1990] отметил, что его лаборатория «в течение ряда лет тесно сотрудничает со всеми продавцами суперкомпьютеров и обычно получает серийный № 1 машины каждой последующей модели», и затем рассказал о том, какие проблемы материаловедения могут решать эти мощные машины.

12.3. Численные модели в химической термодинамике

Как я уже говорил, сторонники компьютерного численного моделирования в материаловедении на первых порах столкнулись с недоверием, в частности со стороны физиков. Яркий пример того, как решительный лидер способен преодолеть скептическое отношение, можно найти в истории CALPHAD (акроним, происходящий от словосочетания calculation of phase diagrams – «исчисление фазовых диаграмм»), и бесспорным лидером в этом отношении был американский металлург Ларри Кауфман (Kaufman).

История экспериментального определения фазовых диаграмм и их понимания в терминах Гиббсовой свободной энергии и правила фаз уже была рассказана в Главе 3 (параграф 3.1.2). В той же главе было изложено рационалистическое объяснение Юмом-Розери определенных особенностей фазовых диаграмм в понятиях отношений атомных размеров и числа электронов, приходящихся на атом (параграф 3.3.1.1). Юм-Розери действительно использовал свои теории для предсказания предельных свойств фазовых диаграмм, в частности пределов растворимости, но прошло много времени, прежде чем для предсказания фазовых диаграмм стали использовать полученные экспериментальным путем величины свободной энергии фаз. Результаты некоторых попыток сделать это были опубликованы голландцем ван Лааром [van Laar, 1908], но затем последовал перерыв в полвека. После этого вызов был принят другим голландцем, Мейерингом [Meijering, 1957], который, по всей видимости, первым попытался вычислить полную

тройную фазовую диаграмму (Ni-Cr-Cu) на основании измеренных термодинамических параметров, из которых, в свою очередь, могли быть определены свободные энергии фаз. Особая ценность его работы состоит в том, что он понял, что вычисления будут удовлетворять требованиям точности лишь при условии оценки величины свободной энергии (как производной от температуры) гранецентрированного кубического хрома – умозрительной кристаллической структуры, не имеющей прямого отношения к эксперименту. Это было, по-видимому, первым вычислением устойчивости решетки идеальной (отличной от действительной) фазы.

Когда Мейеринг опубликовал свое исследование, Ларри Кауфман (Kaufman) работал в МИТ над своей докторской диссертацией с харизматичным металлургом и специалистом по стали профессором Морисом Коэном (Kohen), и они производили некоторые простые вычисления равновесия, направленные на решение практических проблем сталелитейной промышленности. С конца 1950-х годов Кауфман направил свои усилия на развитие рассматриваемых методов, и в этом его поддержали две группы исследователей, одна в Стокгольме, Швеция, руководимая с 1961 года Матцем Хиллертом (Hillert), а другая в Сендаи, Япония, возглавленная Т. Нишизавой (Nishizawa). Хиллерт и Кауфман вместе учились в МИТ, и их многолетнее взаимодействие было очень важным для разработки CALPHAD.

В 1967 году на конференции в Баттелевском мемориальном институте (Battelle Memorial Institute) в Огайо Кауфман продемонстрировал некоторые результаты приблизительных вычислений бинарных фазовых диаграмм, используемых в модели идеального раствора. Однако он столкнулся с противодействием, особенно со стороны специалистов по физике твердого тела, которые предпочитали вместо термодинамических подходов использовать вычисления электронных зонных структур из первых принципов. Несколько лет этот вопрос оставался источником разногласий. Примерно в это же время Кауфман начал переписку с Уильямом Юм-Розери относительно лучшего способа расчета термодинамического равновесия. Тот, будучи редактором журнала «Progress in Materials Science», предложил Кауфману написать статью о структурной устойчивости фаз, которая вышла [Kaufman, 1969] вскоре после смерти Юм-Розери в 1968 году. Незадолго до своей смерти Юм-Розери написал Кауфману, что «он относится положительно к любой теории, которая обещает точное вычисление фазовых диаграмм и позволяет сэкономить огромные усилия, которых требует их экспериментальное определение», но что к подходу Кауфмана он по-прежнему относится скептически. Эта выдержка взята из полного обзора истории CALPHAD, содержащегося во второй главе недавно вышедшей книги [Saunders and Miodownik, 1998]. Кауфман постарался

парировать все возражения Юм-Розери и также сделал хороший обзор соперничающих подходов. С точки зрения Кауфмана, основной проблемой, которую необходимо было решить при построении диаграммы, была настоящая необходимость объяснить «соревнование в стабильности» между фазами действительной и идеальной.

Из книги Сондерса и Миодовника [Saunders and Miodownik, 1998] можно узнать о дальнейших этапах истории CALPHAD, об образовании в 1973 году CALPHAD Inc. и о практике организации встреч, на которых были устранены разногласия между различными подходами к расчету энергий Гиббса. В 1973 году стало возможным эффективное международное сотрудничество с привлечением ряда национальных лабораторий. Было опубликовано множество компьютерных программ, таких как ныне используемые Термокальк (Thermocalc) и Хемсэйдж (Chemsage). С 1976 года физики посещают встречи CALPHAD, чтобы оценить возможность совмещения данных, предоставленных термодинамикой, с теми, что были вычислены из первых принципов методами электронной теории [Pettifor, 1977]. В 1977 году начал выходить собственный журнал CALPHAD. Кауфман по-прежнему остается постоянным участником встреч CALPHAD.

Кауфман и Бернштейн написали первую книгу о вычислениях фазовых диаграмм [Kaufman and Bernstein, 1970], следующими в 1998 году стали Сондерс и Миодовник. В их книге изложены способы получения термодинамических исходных данных, способы учета сложных случаев наподобие упорядочения атомов и ферромагнетизма и (особенно) многие формы применения CALPHAD. В ней также описаны основные методы *оптимизации* термодинамических данных для включения в базы данных, согласованные на международном уровне. На рисунке 12.6 (а) изображен пример простой бинарной фазовой диаграммы, полученной путем сочетания экспериментальных данных и расчетов фазовых границ. На рисунке 12.6 (б) изображен график сравнения экспериментальных и расчетных концентраций раствора в стандартном титановом сплаве. Существенной частью постепенного принятия методов CALPHAD стало очевидное согласие между теорией и экспериментом, которое и дальше усиливалось по мере совершенствования методов. Действительно, *во всех компьютерных моделях уверенность может увеличиваться только в результате постоянного сравнения результатов численного моделирования с результатами эксперимента.*

Однако даже после признания метода CALPHAD вновь пришедшие в науку исследователи не всегда желали им пользоваться, и это составляло проблему. Хиллерт [Hillert, 1980] предложил смотреть на термодинамику как на игру и предложил способ научиться хорошо в нее играть. Он сказал: «Например, можно сначала рассмотреть другую игру, шахматы. Выучить ее правила очень просто, но всегда очень трудно стать хорошим игроком.

Такое положение дел изменилось благодаря применению компьютеров. Сейчас существуют программы для игры в шахматы, которые могут обыграть почти любого шахматиста. Видимо, имеет смысл ожидать, что также возможно написать программы для «игры в термодинамику», программы, которые будут почти так же хороши, как лучшие специалисты по термодинамике». Другими словами, разработанное и проверенное коммерческое программное обеспечение на основе термодинамики, метода Монте-Карло или молекулярной динамики, могло бы существенно облегчить работу исследователей с компьютерными численными моделями, и придет время, когда такие численные модели выйдут за рамки специализированных журналов и найдут путь в основные журналы. А студенты, получающие хорошие оценки по материаловедению, будут без проблем справляться с этим видом деятельности. Возможно, так оно уже и есть.

Сейчас термодинамическое численное моделирование вышло далеко за пределы исчисления бинарных и тройных (и даже четверных) фазовых диаграмм. Например, в последней главе книги Сондерса и Миодовника речь идет о том, что были разработаны методы оценки кинетики фазовых превращений, использующие комбинирование численных моделей диффузии и фазовой стабильности. Научная группа, объединяющая специалистов, занимающихся этой проблемой в Европе (Scientific Group Thermodata Europe, SGTE), недавно опубликовала книгу [Hask, 1996], в 24 кратких главах

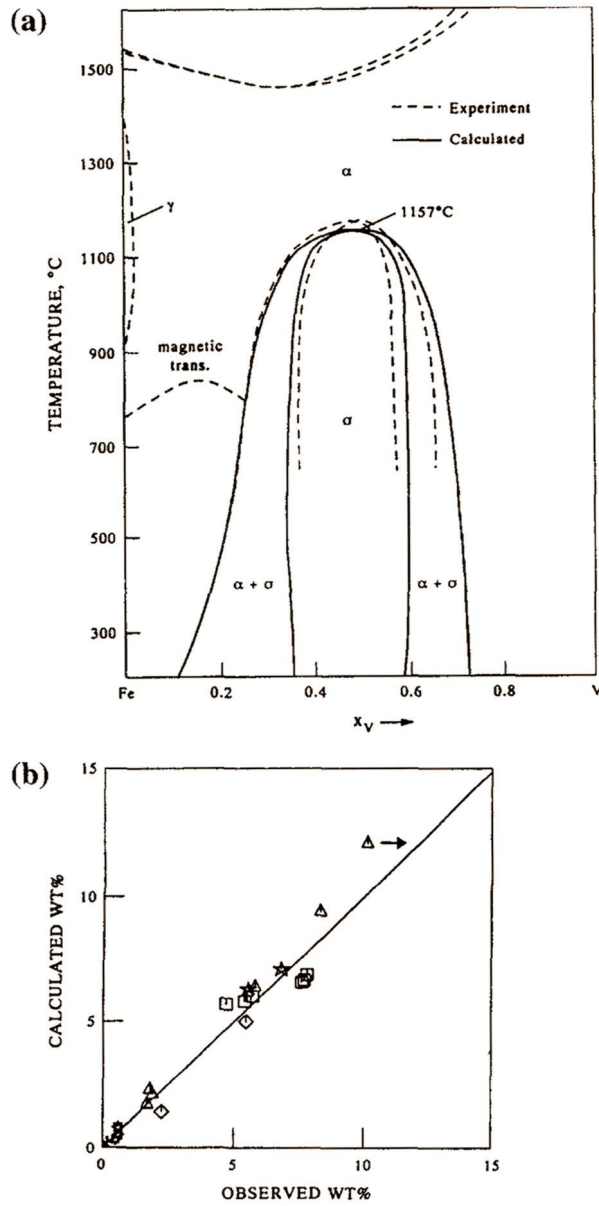


Рис. 12.6. (а) Рассчитанные и полученные в результате эксперимента графики границы $(\alpha + \sigma)$ фазы Fe-V (по Spenser and Putland 1973). (б) Сравнение между рассчитанными и экспериментальными величинами концентрации Al, V и Fe в двух фазах в сплаве Ti-6Al-4V (по Saunders and Miodownik 1998)

которой даны примеры их применения, в частности для решения проблем термической обработки. В ней представлены два примера шведских исследований, касающихся затвердевания, вычисление «путей» затвердевания для многокомпонентной системы и (сугубо практические) вычисления, направленные на оценку отрицательной роли преждевременного охлаждения в процессе литья. В другой главе этой книги описано формирование связующей фазы Co-Fe-Ni в системе с дисперсным карбидом вольфрама. Пер Густафсон (Gustafson) из Швеции написал главу, посвященную компьютерной разработке быстрорежущей стали. Ее предмет напоминает о программе исследований Грегори Ольсона (например, [Kuehmann and Olson, 1998]) в Северо-Западном университете (Northwestern University) (где в 1958 году и возникло материаловедение), направленной на разработку сталей для особенно важных целей с помощью сложной программы компьютерной оптимизации, включая расширенное использование CALPHAD. Некоторые замечания относительно этой программы можно найти в параграфе 4.3.

Совсем недавно был опубликован обстоятельный доклад двух групп исследователей, посетивших в 1997 году встречу, посвященную применениям вычислительной термодинамики [Kattner and Spencer, 2000], где было продемонстрировано ее использование для решения практических проблем, с акцентом на способах обработки, включая обработку полупроводников и микросхем.

Подход CALPHAD рассматривался здесь довольно подробно, поскольку его история служит примером демонстрации возможностей и ограничений компьютерного моделирования. Возможностей, несомненно, больше.

Глава 13 УПРАВЛЕНИЕ ДАННЫМИ

13.1. Природа проблемы

Как раз когда я начал работать над этой главой, Дэниел, один из моих внуков, спросил меня, какой металл «самый тяжелый». У меня не было данных дома, и я предположил, что уран или вольфрам. Дэниел склонялся к мысли, что самый тяжелый, то есть имеющий самую высокую плотность, металл – это золото. Сейчас, сидя в своем кабинете, я подумал, где может содержаться удобный перечень плотностей, и взял с полки 3-й том «Справочника металлов» 1967 года, 4-е издание. Оказывается, мы оба ошиблись: у золота и вольфрама примерно одинаковая плотность, уран немного легче, но есть несколько благородных металлов (платина, осмий и другие), у которых еще более высокая плотность. В поисках наибольшей величины я, разумеется, должен был просмотреть колонку плотностей чистых металлов до конца; при возможности компьютеризованного поиска мог бы оформить запрос «Какой из элементов обладает самой высокой плотностью?» – и (если такая формулировка уместна) тотчас получил бы ответ. Это лишь одна из проблем, связанных с поиском данных.

Конечно, плотности чистых металлов со временем не изменяются, хотя точность измерения этой величины с каждым десятилетием немного увеличивается. Однако многие сложные данные обновляются действительно существенно, поскольку постоянно проводятся новые эксперименты, появляются новые материалы или системы материалов, и благодаря этому в литературе постоянно появляется абсолютно новая информация. Материаловеды, равно как и химики, физики, техники, нуждаются в средствах для ее поиска, *базах данных*. В этой краткой главе описано, как собирают и используют базы данных, особое внимание в ней уделяется материалам.

13.2. Категории баз данных

13.2.1. Таблицы Ландольта–Бернштейна, Международные справочные таблицы (International Critical Tables) и их преемники

Первоначально сведения о результатах измерений физических или химических величин распространялись медленно посредством писем, которыми обменивались натурфилософы. Затем понемногу начали развиваться научные журналы (двести лет назад их было всего пятьдесят), и данные

стали распространяться через них, например через «Philosophical Transactions of the Royal Society of London». В 1863 году в Германии была предпринята первая серьезная попытка объединить разрозненные данные в единый перечень, когда Ганс Генрих Ландольт и Рихард Бернштейн опубликовали первый том своих «Физико-химических таблиц» (Physikalische-Chemische Tabellen), объемом почти в 261 страницу. Издание было хорошо принято, и в период до 1950 года вышло еще двадцать пять томов, такие как «Кристаллы», «Фазовые равновесия и явления на границах фаз», «Оптические константы». К 1969 году двадцать шесть томов вышли уже в шести редакциях, после чего их издатель, Шпрингер, решил перейти к более гибкой форме и начал издавать «Новую серию», охватившую широкий спектр специальных вопросов. В расширенном каталоге 1996 года представлено 129 томов и подтомов, еще несколько было запланировано, и в 2000 году все они стали доступны через Интернет. В настоящее время полная «Новая серия», около 140 тысяч страниц, находится он-лайн, доступ к ней бесплатный. Многие из 129 томов совершенно не связаны с материалами (например, некоторые посвящены астрономии), – но достаточное количество имеет к материаловедению (MSE) прямое отношение. Эта серия уникальна по длительности своего существования и содержательности.

В качестве примера можно привести том 26 в третьей группе (Физика кристаллов и твердого тела), посвященный диффузии в твердых металлах и сплавах. Задача редактора и четырнадцати авторов этого тома заключалась не только в том, чтобы собрать воедино числовые данные по таким темам, как температуропроводность и химическая температуропроводность, зависимость коэффициента диффузии от давления, диффузия по дислокациям, поверхностная диффузия, но также в том, чтобы выразить свое профессиональное мнение о надежности полученных числовых величин. Весь том объемом примерно в 750 страниц открывается главой, описывающей механизмы диффузии и методы измерения коэффициентов диффузии; такое введение является особенностью таблиц Ландольта–Бернштейна. Более поздние сводки данных о диффузии можно найти в специализированном журнале «Defect and diffusion forum», который не связан с таблицами Ландольта–Бернштейна.

Другим примером сведения в таблицу численных данных можно считать французские «Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques», которые издавались в течение нескольких десятилетий после 1920 года, и английские «Tables of Physical and Chemical Constants», издававшиеся Национальной физической лабораторией и известные как «Kaye and Laby», по фамилиям редакторов. Они, в свою очередь, выходили ежегодно с 1911 по 1966 год. Эти таблицы, также как и таблицы Ландольта–Бернштейна, выходили регулярно, и пережили ряд переизданий.

Совсем другая участь постигла семь томов «Международных справочных таблиц», изданных Международным союзом чистой и прикладной физики (International Union of Pure and Applied Physics) под редакцией Эдварда Вошбурна (Washburn) и с благословения Международного исследовательского совета (предшественника Международного совета научных союзов ICSU). Они были изданы лишь однажды, поэтапно с 1926 по 1933 год; а когда Вошбурн в 1934 году умер, «его дело умерло вместе с ним». Эта последняя цитата взята из обзора истории Международного совета научных союзов [Greenaway, 1996], в нем целая глава посвящена «Данным и научной информации».

Лишь в середине 1960-х годов Гаррисон Браун (впоследствии Президент Международного совета научных союзов (ICSU)) обратил внимание коллег на отсутствие каких-либо преемников «Международных справочных таблиц», и Совет ICSU попросил его дать свои рекомендации. В результате Международным советом научных союзов (ICSU) был создан специальный Комитет по фундаментальным физическим константам (The Committee on Data for Science and Technology (CODATA)), который пришел на смену Всемирным центрам данных по специальным наукам, таким, например, как метеорология. Этот комитет был больше инициатором и организатором, нежели издателем баз данных. К 1969 году он издал «Международный компендиум проектов численных данных» (International Compendium of Numerical Data Projects), и учредил группу, занявшуюся применением компьютеров. CODATA стал тесно взаимодействовать с Национальной академией наук в Вашингтоне. В 1984 году Международный совет научных союзов (International Council of Scientific Unions (ICSU)) создал еще один орган, Международный совет по научной и технической информации (International Council for Scientific and Technical Information (ICSTI)), который должен был направлять базы данных нуждающимся в них исследователям. Эта проблема была и остается центральной, поскольку сейчас по всему миру рассеяно огромное количество баз данных и большая часть материаловедов знакома лишь с очень немногими из них.

«Справочник металлов» под редакцией металлурга К. Дж. Смитлза (Smithells), упомянутый в начале этой главы, с 1949 года пережил в Британии несколько изданий и является хорошим примером специализированной и время от времени обновляемой базы данных. В конце концов он вырос до объема, превышающего тысячу страниц. Существует аналогичный справочник, посвященный полимерам, – книга Д.В. ван Кревелена (van Krevelen) «Свойства полимеров», уже упоминавшаяся в 8 главе; с ней можно ознакомиться в третьей редакции, 1990 года. Примером еще более специализированной базы данных является книга «Избранные величины термодинамических свойств элементов» (Американское общество метал-

поведения, 1973)⁹², ценная, среди прочего, тем, что ее авторы уделили внимание вычислению фазовых диаграмм (см. параграф 12.3). Более поздний обзор высокотемпературных термодинамических величин для сплавов, найденных с помощью методов высокотемпературной калориметрии, и также важный для вычисления фазовых диаграмм выполнен Клеппа [Клеппа, 1994].

Для многих материаловедов *единственной* базой данных, к которой они обращаются автоматически, когда возникает проблема, подобная той, с которой я начал эту главу, является «Handbook of Chemistry and Physics». В настоящее время эта книга существует в 81 редакции и насчитывает более 2500 страниц сжатой информации. Она была впервые опубликована в 1914 году по инициативе инженера-механика и предпринимателя Артура Фридмана, который использовал ее как средство для расширения продаж каучуковых пробок, и после этого переиздавалась ежегодно (несколько лет было пропущено из-за войн). Ее издает Химическая каучуковая компания (CRC) в Кливленде, Огайо, поэтому ее еще называют «Каучуковой Библией» (The Rubber Bible).

Я узнал об этой книге от химика Роберта Виста [Weast, 1985], который был ее редактором с 1952 по 1988 год, то есть в течение 37 лет! Он также сообщил мне, что в результате обзора, показавшего, насколько широко используется «Каучуковая Библия», был создан (совместно с Американским химическим обществом и Американским институтом физики) журнал «Journal of Physical and Chemical Reference Data». Вист описывает этот журнал как «честный, независимый источник критически рассмотренных данных» и отмечает ключевую роль объективного и критического суждения редакторов в выборе этих данных. В 1989 году редактор «Journal of Physical and Chemical Reference Data» Дэвид Лайд (Lide) стал редактором «Каучуковой Библии». Хотя первоначально «Каучуковая Библия» не была предназначена для материаловедов, она оказалась для них очень полезной.

Сейчас конструкции баз данных настолько существенно усложнились и расширились, что ASTM (Американское общество испытаний материалов) издала руководство к созданию баз данных [ASTM, 1993]; в него включены советы по работе с компьютером.

Интересно знать, что именно движет исследователями при выборе материала для точных измерений определенных физических, химических или механических характеристик. Я задал этот вопрос известному физику Гаю Уайту, работающему в Отделе прикладной физики Научной и промышленной организации Австралийского Содружества (Commonwealth Scientific

⁹² Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, R.D. Decai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, D.D. Wagman. Metals Park (Ohio). Amer. Soc. For Metals. 1973.

and Industrial Research Organisation, CSIRO) [White, 1991]. Он занимается термофизическими измерениями, особенно измерениями теплопроводности и теплового расширения. Он сказал мне, что его выбор материалов для термофизических измерений «диктуется сочетанием любопытства, доступности материала и «простоты», плюс, когда предоставляется возможность, выгодой общения с заинтересованным теоретиком». Например, использование для измерения теплового расширения больших кристаллов определенных веществ, предоставленных британской фирмой, было обусловлено их доступностью. В действительности, дело этим не ограничивается. Как отметил Уайт, «использование многих современных дилатометров приводит к значительным систематическим ошибкам в определении величины линейного теплового расширения, что очевидно из независимых измерений на хорошо изученных материалах». Таким образом, нужны высококачественные контрольные материалы для проверки и калибровки точных дилатометров; для этой цели традиционно используются вещества наподобие бескислородной меди или кремния. Сходным образом много лет назад проводились независимые измерения параметра решетки порошка кремния для проверки надежности инструментов по измерению дифракции рентгеновских лучей и для сравнения точности методов измерения. Процедуры такого рода также требуют весьма добросовестных исполнителей.

13.2.2. Кристаллические структуры

Работа по определению кристаллических структур, как мы видели в третьей главе, начала проводиться в 1912 году и первоначально продвигалась очень медленно. Тем не менее к 1929 году количество определенных кристаллических структур было уже достаточно для создания специального журнала «Strukturbericht», который продолжал издаваться и после войны. Вплоть до середины 1980-х годов этот журнал выходил под названием «Structure reports» и публиковался Международным союзом кристаллографии. Также существовали собрания кристаллических структур в форме книг, из которых наиболее известна серия книг Р. Викоффа (Wycoff) «Структура кристаллов», начавшая выходить в 1931 году. Многие кристаллические структуры металлов вошли в «Справочник металлов» Смитлза. Возникли и другие специализированные издания, например книга «Данные о кристаллах», предназначенная в первую очередь для минералогов, а также книга «Powder Diffraction File», изданная в разных форматах и содержащая описание параметров решеток и интенсивности дифракционных линий порошков многих веществ.

В конце концов на смену «Structure reports» «в качестве хранителей мировых первичных данных по кристаллическим структурам» пришли структурные базы данных. Эта фраза взята из книги «Развитие, статус и

научный вклад кристаллографических баз данных» Аллена [Allen, 1998]. В 1998 году, согласно Аллену, пять основных кристаллографических баз данных насчитывали 288 000 объектов. Более двух третей из них составляли органические кристаллические структуры, белки и нуклеиновые кислоты, некоторые из которых исключительно сложны; они в большинстве своем включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (которая начала складываться в конце 1960-х годов). Две другие базы данных (База данных неорганических кристаллических структур (Inorganic Crystal Structure Database) и CRYSTMET) содержат информацию о неорганических и сугубо металлических кристаллических структурах (включая интерметаллические соединения). Аллен довольно подробно описывает трудную, но бесценную задачу «определения» кристаллических структур и длин связей; сюда, между прочим, относится и вычитывание простых ошибок набора в отчетах о первичных данных. Кембриджская база данных часто используется биохимиками и особенно фармацевтическими фирмами, которые занимаются разработкой лекарств и испытывают потребность в данных о длинах связей и углах между ними. Эти «исследовательские применения» подробно описываются Алленом.

Другой недавно возникшей базой данной, тоже совершенствующейся, является «Архив Лайнуса Полинга» (Linus Pauling File). Она содержит информацию как о металлах, так и о других неорганических соединениях и, подобно Кембриджской кристаллографической базе данных, снабжена «умным» программным обеспечением, позволяющим получать производную информацию, например о статистическом распределении структур по типам симметрии. Этому архиву посвящена статья [Villar et al., 1998]. «Архив Лайнуса Полинга» помимо данных о кристаллических структурах содержит и другие данные, например о температурах плавления, и это позволяет выявлять бесчисленные корреляции.

13.2.3. Макс Хансен и его преемники: базы данных по фазовым диаграммам

В 1936 году Шпрингер опубликовал в Берлине книгу немецкого металлурга Макса Хансена, посвященную критическому обзору известных бинарных металлических фазовых диаграмм [Hansen, 1936]. Как написано в третьей главе этой книги, точное определение фазовых диаграмм, таких как Fe-C и Cu-Sn, началось еще в конце XIX века; таким образом, книга Хансена собрала воедино результаты исследований примерно за сорок лет. В нее вошло 828 систем и 456 фазовых диаграмм, примерно с 5500 ссылками на литературу. Очевидно, существовало несколько ссылок на каждую систему, о которой было известно достаточно для публикации диаграммы. Именно Хансену принадлежит идея применить критический анализ в

случаях, когда было необходимо интегрировать данные, полученные с помощью разных методов разными исследователями. Его диаграммы были «оптимизированными». После войны книга Хансена была проверена (с помощью соавтора К. Андерко), переведена на английский язык и издана в Америке [Hansen and Anderko, 1958]. Теперь там содержалось уже 1382 системы и 750 диаграмм. Некоторые диаграммы были подкреплены более чем 100 ссылками, со многими эксплицитными критическими суждениями, касающимися наиболее надежных значений обсуждаемых параметров. Моя личная копия этой книги, подаренная мне в 1958 году, уже почти распалась надвое от частого обращения. Впоследствии, в 1965 и 1969 годах, было выпущено два дополнительных тома, в которые вошли многие пересмотренные и улучшенные диаграммы.

Принципиальное значение, которое фазовые диаграммы имеют для материаловедения, и, соответственно, нужда в обзорах, наподобие выполненного Хансеном, были отмечены в лекции Массальски [Massalski, 1989].

С 1977 года исследовательский центр корпорации General Electric (GE Corporate Research Center) в штате Нью-Йорк стал создавать свою собственную коллекцию бинарных металлических фазовых диаграмм, и с 1990 года Массальски начал издавать в Питтсбурге серии таких данных для Американского общества металловедения (сейчас – ASM International). Позже он расширил свою деятельность до тройных систем. Еще раньше Юм-Розери и его ученик Рейнор выпустили в Англии через Институт металлов несколько критически обработанных фазовых диаграмм для наиболее важных бинарных систем. Существует также ряд русских обзоров.

В 1988 году Эффенберг (Effenberg) в Штуттгарте, Германия, приступил к публикации оптимизированных *тройных* металлических фазовых диаграмм. К настоящему моменту вышло 18 томов, в которых скрупулезно описаны около 3500 систем, и работа еще далека от завершения. В 1995 году Вилларс (Villars) и его коллеги опубликовали альтернативный обзор тройных систем, в который вошло еще больше систем.

Эффенберг с 1993 года стал редактором «Красной книги» – годовых отчетов о публикациях фазовых диаграмм в мировой литературе.

В 1986 году была создана Международная комиссия по фазовым диаграммам сплавов (APDIC) в составе 18 национальных подразделений. Она была призвана «защитить качество фазовых диаграмм и обеспечить в мировом масштабе лучшую из возможных координацию крупных проектов по фазовым диаграммам». Эта формулировка взята из краткой статьи Эффенберга [Effenberg, 2001], содержащей полный список всех обзоров с библиографическими подробностями. В ней также отмечается, насколько малая часть всех возможных тройных систем (не говоря уже о четверных) в настоящее время (даже частично) описана.

Эта 64-летняя программа описания фазовых диаграмм и их публикации до сего дня, возможно, остается наиболее важным упорядочивающим действием в истории материаловедения. Следует обязательно оценивать надежность, воспроизводимость и точность результатов; более того, публикуемые сведения о некоторых фазовых диаграммах часто несовместимы с элементарными принципами термодинамики. В свое время вышла статья с рекомендациями, которые позволили бы избегать подобного рода ошибок [Okamoto and Massalski, 1993]. Обычно многие этапы оптимизации фазовых диаграмм и принципиальные разногласия между различными группами экспериментаторов обходятся молчанием. Представление о сложности этого процесса может дать работа Мюррея [Murray, 1985], посвященная шагам, предпринятым для оптимизации фазовой диаграммы Cu-Ti; в ней собраны вместе и оценены результаты прямых экспериментов и результат расчетов по методу CALPHAD.

В дополнение ко всем металлическим фазовым диаграммам Американским керамическим обществом с 1964 года издаются серии томов, посвященных керамическим системам. Первоначально они назывались «Phase Diagrams for Ceramists»; сейчас их называют «Phase Equilibria Diagrams». К настоящему времени опубликовано около 25 тысяч таких диаграмм, преимущественно бинарных и тройных. Обзоров, посвященных полимерным системам, не существует, поскольку наука о полимерах вплоть до настоящего времени уделяет мало внимания фазовым диаграммам.

В дополнение к печатным обзорам все больше и больше информации доступно через запись на CD, а также он-лайн в Интернете. Последнее обеспечивает MSI (Materials Science International Services) в Штуттгарте. Эта организация под рабочим названием MSIT[®] Workplace (<http://www.msiwp.com>) предоставляет информацию обо всем комплексе обзоров фазовых диаграмм.

О приоритетах настоящего времени свидетельствует тот факт, что несколько лет назад из соображения экономии была закрыта исследовательская лаборатория крупной компании Metallgesellschaft во Франкфурте-на-Майне, Германия, где Хансен скомпоновал свою эпохальную книгу. Эта лаборатория была основана в 1918 году и управлялась сначала поляком Яном Чохральским, о котором уже шла речь в параграфе 4.2.1 и в честь которого назван современный процесс выращивания кристаллов кремния, потом Георгом Заксом, а после того, как в 1935 году Закс был изгнан из Германии нацистами, Эрихом Шмидом. Все трое были выдающимися личностями. Многочисленные достижения лаборатории описаны в книге, изданной по случаю столетнего юбилея компании (не лаборатории), когда лаборатория еще успешно функционировала [Wassermann and Wincierz, 1981].

В наши дни прежние многочисленные заслуги уже не могут спасти исследовательское учреждение от неожиданного уничтожения.

13.2.4. Другие специализированные базы данных и использование компьютеров

В этой главе перечислены лишь некоторые из множества баз и обзоров данных, доступных в настоящее время. Например, в статье, изданной одним из основных хранилищ такой информации, перечислено более ста материаловедческих баз данных разных видов [Wawrousek et al., 1989]. Все большее количество баз делается доступным через Интернет. Наиболее полная и свежая информация содержится в статье «Электронный доступ к информации по материалам: современное состояние» [Westbrook et al., 1995], в которой представлены «таксономия информации о материалах» и типы свойств, с которыми может столкнуться исследователь. Особое внимание уделено механическим свойствам. Авторы обзора заостряют внимание также на *качестве и надежности данных*: качестве источника, воспроизводимости, оценке и т.д. – и тревожно заключают, что бесчисленные базы данных, имеющиеся сейчас в продаже, «полностью или частично состоят из данных, которые не удовлетворяют даже критериям «ограниченного применения»». Они обрушиваются на многие он-лайн базы данных, доступ к которым возможен через STN International – сеть научной и технической информации. Сегодня в мире существует ряд организаций, большей частью связанных с Интернетом, которые аккумулируют независимые базы данных; одной из них является Förderverein Werkstoffdokumentation в Германии. ASM International также недавно опубликовало базы данных Directory of Materials Property [ASM, 2000].

В обзоре Вестбрука также затронута проблема природы вопросов, с которыми можно работать по базе данных, т.е. проблема качества ее программного обеспечения. Например, поиск, позволяющий найти все материалы, значения одного из свойств которых лежат в определенном численном интервале. Этот аспект использования баз данных был недавно рассмотрен в двух взаимосвязанных работах ([Ashby, 1998] и [Bassett et al., 1998]). Например, различные *типы* материалов обладают коэффициентами теплового расширения, значения которых лежат в разных интервалах (см. 5.1.2.2). Интервалы для керамик и стекол (малые величины) не перекрываются интервалом для полимеров (большие величины). Эшби комментирует это так: «Существуют корреляции между значениями механических, тепловых, электрических и прочих свойств, которые имеют в основе физику связей и тип упаковки атомов. Некоторые из этих корреляций легко обосновать теоретически и можно описать как гомологические группы; они допускают физически обоснованную проверку величин свойств и

позволяют оценить значения некоторых параметров, когда величины остальных параметров известны»⁹³. Вторая работа демонстрирует, каким образом с помощью этих принципов можно найти отсутствующие данные.

Несколько лет назад Эшби создал компьютерную базу данных, именуемую Materials Selector [CMS, 1995], которая позволяет избрать по сочетанию критериев для нужной цели лучший материал (например, с наименьшим весом и при заданной в определенном интервале жесткости). Свои идеи Эшби изложил в книге [Ashby, 1992]. В настоящее время Джон Роджерс, работающий с кристаллографической базой данных CRYSTMET для металлов, планирует создать, используя окружение CMS и информацию CRYSTMET, базу данных для новых и малоисследованных материалов, объединив в нее ряд вычисленных или оцененных величин физических свойств. Оценка данных с использованием информации баз данных может стать новой, отдельной сферой деятельности в рамках материаловедения и инженерии, и этот процесс уже имеет название – *datamining*. Джон Роджерс определяет его как «извлечение из данных неявной, прежде неизвестной и потенциально полезной информации» [Rodgers, 1999].

Выбор материала является не только строгой наукой, но и искусством. Недавно был предложен [Arunachalam and Bhaskar, 1999] еще один вычислительный подход, основанный на идеях искусственного интеллекта. Авторы называют свой подход «связанная рациональность» и используют его для анализа некоторых известных катастроф, причиной которых стал неудачный выбор материала. Неудачи так же поучительны, как и успехи.

⁹³ Курсив автора.

Глава 14

УЧРЕЖДЕНИЯ И ЛИТЕРАТУРА ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ

14.1. Преподавание материаловедения

История возникновения университетских курсов по материаловедению, сформировавшихся в Америке в конце 1950-х годов, кратко изложена в главе 1.1.1. Со временем количество курсов росло, а их содержание расширялось, также происходило развитие кафедр, на которых их преподавали. Из книги под редакцией Р. Роя [Roy, 1970] можно почерпнуть информацию о том, как в то время еще новая концепция «материаловедения» воспринималась работниками сферы образования, руководителями исследований и распорядителями исследовательских фондов. Например, представитель компании General Electric «делал акцент на том, что его компания смотрит на университет как на место подготовки специалистов, а не как на учреждение, которое обеспечивает решение материаловедческих проблем промышленности. Университету следует готовить и материаловедов, и инженеров, а также ясно понимать разницу между ними и обеспечивать основу для междисциплинарного сотрудничества». Сам Растам Рой неоднократно призывал к междисциплинарной кооперации в университетском городке; наивысшей точкой этой кампании была работа, опубликованная им в 1977 году [Roy, 1977]. Рой многое сделал для того, чтобы привести междисциплинарность в свой собственный Пенсильванский университет, где в течение многих лет существовала одна из междисциплинарных материаловедческих лабораторий (ее история которой изложена в параграфе 1.1.3). Те же цели он преследовал, принимая участие в создании Материаловедческого общества (Materials Research Society).

Недавно вышла статья, в которой нашло отражение современное положение дел в сфере преподавания материаловедения, как в США, так и в мире в целом [Flemings and Cahn, 2000]. В США в 1999 году существовала сорок одна основная кафедра материаловедения (т.е. независимая университетская кафедра, позволяющая ученому сделать карьеру от бакалавра до доктора). Кроме того, четырнадцать кафедр специализировались на изучении особых типов материалов, и еще сорок одна кафедра была либо связана со смежными дисциплинами, либо полностью интегрирована с кафедрами по другим дисциплинам, такими как кафедры технической механики или технической химии. Таким образом, «интегрированные» или «внедренные» кафедры были так же многочисленны, как и независимые. Число студентов, получающих в США степень бакалавра именно в области материалов или металлургии, после резкого скачка в 1982 году позднее

несколько уменьшилось, и в 1990-х годах составляло примерно 1200 человек в год. На кафедрах материаловедения в 1997 году работало 625 сотрудников [Flemings, 1999]. На рисунке 9.4 (глава 9) показан график численности студентов-материаловедов в США.

В Англии (без Шотландии, Уэльса и Северной Ирландии) в 1998 году была 21 основная кафедра материаловедения. В континентальной Европе, где аналогом кафедр являются институты и «неполные» кафедры, гораздо труднее выделить те, которые можно считать материаловедческими. По подсчетам национальных обществ, количество таких университетских структур варьируется от 79 в Германии до 4 в Швеции; во Франции, например, таких структур насчитали 48, но многие из них занимаются областями науки, которые находятся на периферии материаловедения. В некоторых европейских университетах кафедры материаловедения объединяют несколько институтов. Например, в знаменитой Швейцарской высшей технической школе (Eidgenössische Technische Hochschule) в Цюрихе, Швейцария, одна кафедра объединяет институты (или группы) по биомеханике, биомедицинской инженерии, металлам и металлургии, перспективным металлическим материалам (разделение между последними двумя группами типично для способа организации, принятого на континенте), неметаллическим неорганическим материалам, химии полимеров, физике полимеров, технологии полимеров, супрамолекулярной химии, науке и технологии поверхности. Таким образом, полупроводники относятся уже к другой кафедре.

Согласно изображенной на рисунке 14.1 схеме, подготовка в области материаловедения в немецких университетах тяготеет к трем основным направлениям. Очевидно, что идеального способа преподавания материаловедения не существует.

Несмотря на проблемы, связанные со статистикой, после вдумчивого рассмотрения численности студентов в разных странах и учреждениях можно сделать два вывода. Во-первых, курсы материаловедения процветают и лучшие кафедры этого направления делаются все сильнее. Во-вторых, более слабые кафедры или институты (с относительно небольшим количеством студентов) либо (усилиями решительных деканов) объединяются с совершенно посторонними дисциплинами, что иногда становится началом их гибели, либо совсем закрываются.

Сотрудник МТИ Флемингс [Flemings, 1999] опубликовал свои размышления под заголовком «Что произойдет дальше с кафедрами материаловедения?» Особенно интересно следующее его наблюдение. Он сравнил по ряду параметров деятельность людей, окончивших МТИ с дипломами металлургов в 1951 году и получивших образование материаловедов в 1991

году. В обоих случаях информация была собрана через семь лет после выпуска, но не все выпускники ответили на вопросы (см. Таблицу 14.1).

Таблица 14.1

Сведения о выпускниках МТИ 1951 и 1991 годов (собраны через семь лет после завершения обучения)

	выпуск 1951 (%)	выпуск 1991 (%)
С учеными степенями	37	64
С административной квалификацией	0	43
Работают в сфере металлургии	89	14
Работают в сфере инженерии	89	43
На факультете университета	19	0
В R&D, включая факультеты	48	14
Состоят в браке	96	62
Среднее число детей на выпускника	1,8	0,1

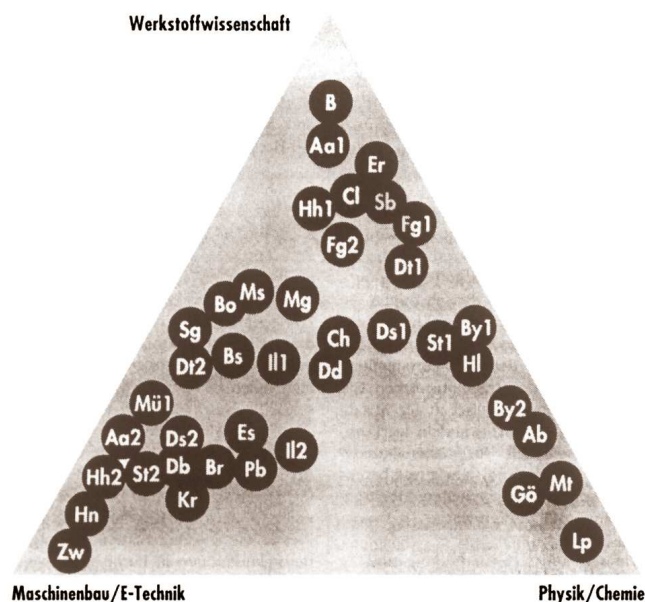


Рис. 14.1. Распределение популярности трех направлений образования материаловедов – материаловедения (Werkstoffwissenschaft), технической механики и электротехники (Maschinenbau/E-technik), физики и химии (Physik-Chemie) в немецких университетах (сведения взяты из DGM 1994)

Кроме резкого падения деторождения, удивляет, во-первых, то, что большое количество выпускников 1991 года впоследствии получило административную квалификацию (Masters of Business Administration, MBAs); во-вторых, то, что для респондентов 1958 года понятия работы в металлургии и работы в инженерии, видимо, были синонимичны, в отличие от респондентов 1998 года; в-третьих, резкое падение численности тех, кто считал исследование и разработку своим главным *métier*⁹⁴, несмотря на резкий рост получающих ученые степени; и, наконец, в-четвертых, тот факт, что в возрасте около 30 лет *никто* из выпускников 1991 года не работал в университете. Как отмечает Флемингс, сейчас, по сравнению с серединой XX века, кафедры материаловедения готовят своих студентов к совсем другой профессиональной жизни. Видимо, основной вопрос, который должен в этой связи возникнуть, таков: «Не уделяют ли университетские кафедры слишком много внимания исследовательской работе?». И еще, прежде чем мы придем к выводу, что уделяют, мы должны вспомнить, что, по всеобщему мнению, именно эта работа позволяет факультету университета быть активным и давать современное образование. Вполне может оказаться, что желания студентов и то, что требуется для здоровья и прогресса материаловедения, – это две различные вещи.

Поглощение кафедр материаловедения кафедрами технической механики и технической химии, которое происходит все чаще, особенно опасно тем, что инженеры в основном привержены континуальному подходу к материи, тогда как материаловеды имеют дело с атомистическим и кристаллографическим подходами и с *микроструктурами*. Последнее особенно важно. Если этот аспект материаловедения отодвигается на второй план или отвергается, то исследователи теряют самую суть.

С самого начала основное оправдание идеи материаловедения заключалось в том, что исследование одних категорий материалов приводило к прогрессу в понимании других. В предисловии к 25-томной серии «Materials Science and Technology», публиковавшейся с 1991 по 2000 год, я как редактор сформулировал это следующим образом: «Материалы очень разнообразны, однако многочисленные идеи, явления и процессы, связанные с изготовлением и использованием металлов, керамик, материалов для электронных приборов, пластиков и композитов, имеют на удивление много общего. Такие явления, как механизмы превращений, свойства дефектов,

⁹⁴ Делом (франц.)

термодинамика равновесия фаз, механизмы диффузии, деформация и разрушение, тонкая структура и свойства межфазных границ, структуры кристаллов и стекол, и взаимодействия между ними, статистическая механика атомных кластеров или магнитных спинов помогают понять свойства не только тех материалов, в которых они первоначально изучались, но также и других, на первый взгляд не имеющих к этому прямого отношения. Именно эта тесная взаимосвязь между материалами привела к возникновению материаловедения, которое сейчас стало самостоятельной дисциплиной на стыке составляющих его дисциплин. Технология материалов (или инженерия) представляет собой наиболее практическую часть материаловедения, и ее основная задача заключается в обработке материалов, которая стала чрезвычайно сложной...».

В последней главе этой книги я вернусь к вопросу, был ли я прав, говоря, что материаловедение «сейчас стало самостоятельной дисциплиной».

Наиболее самобытны из всех материалов полимеры и пластики. Практика их сопоставления с другими категориями неорганических кристаллических материалов возникла очень медленно, и это вызывало сложности при преподавании науки о полимерах на кафедрах общего материаловедения и при установлении связи между свойствами полимеров и других изучаемых материалов. Однако в настоящее время эта проблема решается, отчасти благодаря тому, что все больше и больше ведущих исследователей и преподавателей физики полимеров оказываются «обращенными» металлургами. Один из таких переключившихся металлургов Эдвард Крамер (Kramer), который в настоящее время работает на кафедре материаловедения в университете Калифорнии в Санта-Барбаре, на основании личного опыта выделил три привязки физики полимеров к общему материаловедению (личная переписка, 2000). Во-первых, в частично кристаллическом полимере кристаллы внедрены в матрицу аморфного полимера, свойства которого зависят от отношения окружающей температуры к температуре стеклования. Таким образом, все рабочие упругие свойства частично кристаллического полимера можно предсказать, рассмотрев его как композитный материал, жесткие кристаллы которого внедрены в более податливую аморфную матрицу. Такие модели можно использовать даже для предсказания линейных упруговязких свойств. Во-вторых, теории спиноподобного распада и классического зародышеобразования оказались полезны для изучения термодинамики и кинетики фазового разделения полимерных смесей. На полимерных смесях были получены лучшие документированные подтверждения теории спиноподобного распада. И, наконец, третьей темой является взаимная диффузия различных макромолекул в расплаве. В этом случае постановка проблем взаимной диффузии в металлах оказалась для полимеров очень полезна, даже несмотря на то, что

ее механизмы в этих материалах совершенно различны. Когда слой А-полимера с низким молекулярным весом диффундирует в слой того же полимера с высоким молекулярным весом, маркеры, размещенные на первоначальной межфазной границе, движутся в сторону низкого молекулярного веса, так же как и в классических экспериментах Киркендалла с металлами (параграф 4.2.2). Вязкий объемный поток, контролирующий это перемещение маркера, эквивалентен потоку вакансий в металлах.

Я буду полностью уверен в существовании благотворной понятийной синергии между полимерами и остальными классами материалов, когда при изучении полимеров найдется более широкое применение фазовым диаграммам.

Раньше, особенно в главах 2 и 3, я уже рассказывал о связи материаловедения со смежными дисциплинами, такими как физика твердого тела, химия твердого тела, минералогия, геофизика, механика и коллоидная наука, и нет необходимости повторять это здесь. *Достаточно сказать, что материаловеды зарекомендовали себя как люди, открытые остальному миру науки.* Хорошим доказательством этого может служить опыт Исследовательского совета в Британии, который распределяет государственные средства на исследования в области физических наук. Оказывается, что комитет, который рассматривает заявки на средства, отпущенные на исследования в области материаловедения (комитет состоит преимущественно из практикующих материаловедов), дает гранты не только собственным кафедрам материаловедения, но и кафедрам физики, химии и инженерии, тогда как соответствующие комитеты по другим дисциплинам едва ли когда-либо выделяли средства кафедрам материаловедения.

14.2. Профессиональные общества и их эволюция

К материаловедению в настоящее время имеет отношение множество профессиональных обществ. Их можно подразделить на три категории: во-первых, старые металлургические общества, как не подвергшиеся изменениям, так и обратившиеся к более широким вопросам; во-вторых, специализированные общества, связанные с особыми категориями материалов или их функций; и, в-третьих, общества, сразу созданные как материаловедческие. Кроме того, существует ряд организаций, объединяющих отдельные общества.

Все общества организуют профессиональные встречи и публикуют их протоколы в своих журналах, наиболее крупные общества издают по несколько журналов, и большинство обществ также издает книги по своей специальности.

14.2.1. Металлургические и экс-металлургические общества

Уже в течение долгого времени существует целый ряд замечательных национальных обществ, занятых исследованием металлов и сплавов. Некоторые из них возникли более века назад. Среди них (я приведу всего несколько примеров, используя не обязательно первоначальные названия) Metallургическое общество американского института инженеров горной, металлургической и нефтяной промышленности (The Metallurgical Society of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers), Американское общество металловедения (The American Society for Metals), Институт металлов в Лондоне (The Institute of Metals in London), Немецкое общество металловедов (Deutsche Gesellschaft für Metallkunde), Французское общество металлургов (Société Française de Métallurgie), Индийский институт металлов (The Indian Institute of Metals), Японский институт металлов (The Japan Institute of Metals). Многие из них сейчас называются иначе, поскольку в разное время пытались расширить сферу своих интересов с металлов до материалов, но Индийский и Японский институты не меняли своих названий. Некоторые общества расширили свою тематику без потери самостоятельности, например TMS, Общество минералов, металлов и материалов (The Minerals, Metals and Materials Society) и ASM (The American Society for Metals) International. Некоторые общества расширились за счет слияния с другими. Например, Институт металлов (The Institute of Metals) в Лондоне превратился в Общество металлов (The Metals Society). Оно в свою очередь слилось с Институтом железа и стали (The Iron and Steel Institute), снова образовав Институт металлов, который, объединившись с другими обществами, связанными с керамиками, полимерами и каучуком, стал Институтом материалов (The Institute of Materials).

Большая часть журналов, издаваемых этими обществами, тоже неоднократно меняла названия. Так, старый «Journal of the Institute of Metals» сначала раскололся на «Metal Science» и «Materials Technology», а затем воссоединился как «Materials Science and Technology». TMS и ASM International объединили силы для издания «Metals Transactions», который недавно превратился в «Metallurgical and Materials Transactions»; этот журнал пришел на смену двум другим, ранее издававшимся отдельно этими обществами, причем каждый из последних, в свою очередь, тоже переименовывался. Deutsche Gesellschaft für Metallkunde (сейчас D.G. für Materialkunde, DGM) издавал и по-прежнему издает журнал «Zeitschrift für Metallkunde»; большая часть его статей по-прежнему о металлах и выходит на английском языке. (История DGM «в зеркале “Zeitschrift für Metallkunde”» интересно описана в юбилейном выпуске DGM за 1994 год.) Французское общество заменило слово «металлы» на «материалы» в своем названии и включило его в гораздо более длинное название своего журнала

(«Revue de Métallurgie: Science et Génie des Matériaux»). Все эти многочисленные смены названий просто ночной кошмар библиотекаря.

Многочисленные переименования были бы оправданы, если бы позволяли расширять тематику журналов, однако в большинстве случаев привычное отношение авторов и читателей оказывалось сильнее: только очень решительный и деятельный редактор, тесно связанный с научным сообществом через свою научную работу, может рассчитывать со временем внести изменения в природу уже существующего читаемого журнала. Кроме того, можно начать издавать совершенно новые журналы, вполне независимые от обществ; эта стратегия описана в параграфе 14.3.

В 1987 году в Европе была основана Федерация материаловедческих обществ (FEMs), в которую вошло девятнадцать обществ из семнадцати стран мира (веб-сайт: <http://www.fems.org>). Она участвует в проведении конференций европейского масштаба по материаловедению, информирует национальные общества о достижениях коллег и пытается предотвратить конфликты, связанные с расписанием работы конференций. О других подобных организациях речь пойдет в следующем параграфе.

14.2.2. Другие специализированные общества

Многие общества специализируются на изучении керамик, стекол или того и другого одновременно. Самое старое среди них – Американское керамическое общество (The American Ceramic Society). Европейское керамическое общество (The European Ceramic Society) интересно как пример единого института, относящегося к географически широкому, но все же определенному пространству. Многообразны общества, занимающиеся полимерами (и эластомерами, иногда выделяемыми в отдельную группу) – как национальные, так и международные. Полупроводниковые приборы и интегральные схемы относятся к сфере интереса обществ, тесно связанных с электротехникой. Несколько обществ, таких как Королевское общество микроскопии (The Royal Microscopical Society) в Британии, сосредоточили свое внимание на аспектах характеристики материалов. Однако остальные специализации, такие как изучение композитных материалов, углерода и алмазов, обслуживаются коммерческими журналами, и у них нет специализированных обществ. Впрочем, несмотря на их отсутствие, конференции все равно проводятся, их организуют независимые самоформирующиеся группы экспертов.

14.2.3. Материаловедческие общества *ab initio*

Первой организацией, в названии которой появилось слово «материаловедение», был британский Клуб материаловедов (Material Science Club), основанный в 1963 году группой интересующихся материалами британ-

ских технических химиков. Клуб организовывал встречи для обсуждения таких тем, как «отношение материаловедения к конструированию» и «биомеханика», и издавал результаты этих встреч в своем собственном журнале «Bulletin», выходившем раз в три месяца. Он объединил несколько сотен ученых и инженеров из университетов и промышленных и правительственных лабораторий (включая ряд иностранных участников, награжденных медалями) и опубликовал почти сто выпусков своего «Bulletin», прежде чем сложности организации его деятельности при отсутствии какого-либо оплачиваемого штата не привели в конце 1980-х годов к его поглощению Институтом металлов (The Institute of Metals). Сохранился только один полный комплект выпусков «Bulletin», он находится в библиотеке Городского университета (City University) Лондона. Но пока эта организация существовала, она была очень активной.

В 1973 году после семи лет жарких дискуссий в США было основано Материаловедческое общество MRS (Materials Research Society) – с целью поощрения новых идей в области междисциплинарных исследований материалов. Следует особенно отметить, что его название содержит словосочетание «Materials Research», а не «Materials Science». Сочетание «Materials Research» не предполагает уточнения, какого именно направления ученые и инженеры должны состоять в обществе, достаточно того, чтобы их работа вносила свой вклад в понимание и улучшение материалов. Как пишут два его основателя, Растам Рой и Гарри Гейтос (о последнем я уже упоминал в параграфе 10.4.1), с момента своего возникновения это общество было ориентировано на междисциплинарные исследования [Roy and Gatos, 1993]. Согласно Гейтосу, «основание и деятельность Материаловедческого общества стали результатом десятилетних поисков профессионального дома (старого, обновленного или нового) для молодого бездомного материаловедения. Лидеры уже существовавших материаловедческих обществ решительно сопротивлялись мысли о том, что материаловедение существует за пределами материалов, с которыми работают они, будь это металлы, керамики или полимеры. Основатели Материаловедческого общества были всего лишь меньшинством, но «прогрессивным» меньшинством...». Мой собственный опыт создания в 1965 году первой в Британии университетской кафедры материаловедения подтверждает слова Гейтоса (сотрудника МТИ) о профессиональных обществах того времени. Когда я в 1976 году впервые пришел на встречу Материаловедческого общества, я понял, что я нашел свой интеллектуальный дом, хотя тогда все еще только начиналось. Обществу потребовалось несколько лет, чтобы набрать первую тысячу членов, но затем их количество стало расти быстрее.

Основатели Материаловедческого общества опирались еще на одно соображение, хотя о нем и не принято было говорить вслух. Дело в том,

что в начале 1970-х годов физики и химики, работавшие в американской промышленности, особенно связанные с материалами, не имели возможности войти в профессиональные физические и химические общества, поскольку последние были склонны игнорировать промышленные предприятия. Поэтому руководители исследований на промышленных предприятиях, особенно Вильям Бейкер, директор исследований в лабораториях телефонной компании Bell (Bell Telephone Laboratories), с первых дней словом и делом поддерживали Материаловедческое общество. Общество же, в свою очередь, с самого начала приветствовало промышленных ученых и темы, тесно связанные с промышленностью. Поэтому естественно, что сейчас целых 25% из примерно 12500 его членов (в более чем 60 странах) работают в промышленности (другие 63% работают в университетских и 12% в правительственных лабораториях) [Rao, 2000].

Р. Рой и Г. Гейтос, а позже Дж. Филипс [Phillips, 1995] отметили два момента, связанных с работой Материаловедческого общества: крупную роль добровольного активного участия членов в принятии научных решений и выполнении общественной работы (в начале существования общества не имело оплачиваемого штата) и изобретение принципа организации его членами одновременных симпозиумов, каждого в рамках определенной темы. Это было основной целью ежегодных встреч общества. Рой отмечает, что сейчас такая практика «принята научными обществами почти повсеместно». К 2000 году было опубликовано несколько сотен томов протоколов этих симпозиумов. Сейчас решением организационных задач этой большой и пестрой организации занимается оплачиваемый штат ее штаб-квартиры.

Кроме протоколов симпозиумов Материаловедческое общество издает ежемесячный журнал «Bulletin MRS» (в этой книге я часто ссылаюсь на обзорные статьи, опубликованные данным журналом). В 1986 году оно основало исследовательский журнал «Journal of Materials Research» (JMR). JMR издается необычным (но типичным для Материаловедческого общества) образом: каждая из представленных на рассмотрение статей высылается одному из редакторов (избираемых время от времени советом общества), и он/она докладывает о ней главному редактору, который единственный взаимодействует с авторами. Я был в составе первого набора редакторов и нахожу, что эта система работает хорошо. Через три года после основания «Journal of Materials Research» Кауфман опубликовал статью о его становлении и принципах [Kaufmann, 1988]. У JMR есть только одно уязвимое место: как отметил Рой, «общество оказалось неспособно включить в себя еще и сообщество тех, кто занимается полимерами; поэтому в JMR (в 1993 году) полимерам посвящено менее 5% работ» [Roy and Gatos, 1993]. Эту проблему предстоит решить тем, кто жела-

ет благополучия материаловедению как научной дисциплине. Как бы то ни было, в JMR публикуется все больше статей по обработке материалов, и это особенно важно.

После того как организация Материаловедческого общества была отлажена, и в число его членов вошли многие иностранцы, оно приступило к постепенному созданию местных обществ в ряде других стран. Сейчас их уже десять – в Австралии, Китае, Мексике, Аргентине, Индии, Японии, Южной Кореи, России, на Тайване и в Европе (расположено во Франции). Одни из них более активны, нежели другие; в частности Индийское, MRS-1, успешно издает свой собственный журнал, «Bulletin of Materials Science», а Китайское MRS организовало ряд крупных международных конференций. Во главе этих обществ стоит международный Союз MRS. Первоначально созданное Материаловедческое общество очень помогло в утверждении этого объединяющего наблюдательного органа, но он никоим образом не доминирует в нем. В качестве примера помощи, которую эта федерация предоставляет своим членам, можно вспомнить крупную конференцию по материаловедению, проведенную в 1998 году в Бангалоре, Индия (протоколы, IUMRS-ICA 98, 1999).

Японская федерация материалов (The Japan Federation of Materials) объединяет 18 японских обществ, и совсем недавно, в 2000 году, она стала одним из спонсоров нового англоязычного японского журнала «Science and Technology of Advanced Materials». Одной из целей, которые преследует издание этого журнала, является публикация «кратких презентаций, так что заинтересованные читатели изучают журнал от корки до корки».

По словам одного из крестных отцов материаловедения, американца Фредерика Зейтца (рис. 3.19, глава 3), одна из первоначальных целей Материаловедческого общества – слом междисциплинарных преград, была успешно достигнута. В книге, посвященной в основном итальянской физике твердого тела, Зейтц отмечает: «Я должен сказать несколько слов о 55 с лишним годах, в течение которых я был связан с физикой твердого тела или, как ее иногда называют в США, наукой о твердых телах, или физикой конденсированного вещества, или материаловедением. Когда в начале 1930-х годов я, будучи аспирантом, начал работать в рамках этой области исследований, она четко делилась на три части, между которыми почти не было взаимодействия. Одна часть была связана с работой в области металлургии и керамики, вторая с исследованием материалов для электротехники и электроники, а третья с фундаментальными исследованиями. Несмотря на то что такое разделение существует по-прежнему, обмен информацией между этими тремя частями сейчас расширился, и исследовательские группы связаны главным образом причастностью к исследова-

ниям в области физики твердого тела» [Seitz, 1988]. Таков взгляд уважаемого физика на расширение исследований материалов.

Конечно, в этом успешном сближении между специальностями сыграли роль и многие другие профессиональные общества. Как было сказано ранее, существенно расширились и крупные металлургические общества, и Американское физическое общество (American Physical Society), и Американское химическое общество (American Chemical Society), все они стали гораздо более гостеприимны к своим членам из промышленности, чем тридцать лет назад.

14.3. Журналы, учебники и справочники

В настоящее время издается множество материаловедческих журналов широкого профиля, специализированных журналов и журналов, представляющих собой нечто среднее между ними. В них представлен широкий спектр материалов. Журналы, издаваемые профессиональными обществами, чувствуют растущую конкуренцию со стороны журналов, издаваемых на коммерческой основе, но и те, в свою очередь, находятся под суровым давлением из-за протеста библиотекарей против того, что цены на подписку растут гораздо быстрее, чем это предполагает обычная инфляция.

14.3.1. Журналы широкого профиля

Важно отметить, что наряду с большим количеством в той или иной степени специализированных журналов существует небольшое число материаловедческих журналов, которые можно охарактеризовать как журналы *широкого профиля*. По всей видимости, первым таким журналом стал «Journal of Material Science» (JMS), который начал издаваться на коммерческой основе в 1966 году. Я был первым председателем редакционной коллегии этого журнала и поэтому участвовал в формировании его политики. Я настаивал на том, что должно быть несколько редакторов, каждый из которых отвечал бы за свою область и обладал независимой властью принимать решения относительно подаваемых на рассмотрение статей; и я побуждал этих редакторов не отставать от времени и отслеживать статьи, ключевые в новых областях исследования. Данная политика оказалась эффективной, благодаря публикации таких статей многие авторы стали посылать свои работы в JMS. В качестве примера можно привести статью, изданную в 1969 году, из которой взят рис. 6.6 (глава 6). Поскольку JMS с самого начала был журналом широкого профиля (например, в нем публиковались и статьи по физике полимеров), именно так его всегда и воспринимали, и он не стал специализированным, даже когда через не-

сколько лет шесть редакторов были заменены одним. (В 1973 году мои академические обязанности настолько возросли, что у меня не осталось времени на редактирование.) Кроме того, наряду с ним появилось несколько мини-журналов, в том числе по биомедицинской инженерии – области интересов нового редактора. Также JMS всегда был в высшей степени международным.

Примерно в то же время, когда появился JMS, другое коммерческое издательство начало выпускать еще один журнал, «Materials Science and Engineering». У него с самого начала был лишь один редактор, металлург, и поэтому, несмотря на заявленные цели, журнал в течение многих лет оставался почти полностью металлургическим. Когда, наконец, при новом редакторе он расширился, то раскололся на несколько независимых журналов с отдельными редакционными коллегиями. Каждый из них стал журналом относительно широкого профиля – особенно те, что были посвящены функциональным материалам и биомиметике. Основной же «Materials Science and Engineering» продолжает существовать и по-прежнему остается главным образом металлургическим.

Я уже упоминал журнал MRS, «Journal of Materials Research», еще один журнал широкого профиля. Он был всем хорош, но уделял недостаточно внимания полимерам. Его успеху тоже немало способствовал принцип множества редакторов.

Некоторые из давно существующих журналов долго были журналами широкого профиля, например «Journal of Physics and Chemistry of Solids», который издавался в течение примерно шестидесяти лет и сейчас уделяет особое внимание функциональным материалам. Остальные журналы, несмотря на названия, предполагающие широкий профиль, специализированы относительно узко. Например, «Materials Research Bulletin» связан преимущественно с химией неорганических материалов (его второе название (подзаголовок) – *международный журнал об исследованиях в области синтеза, структуры и свойств материалов*). Сейчас у него есть приложение «Crystal Engineering». Аналогичным образом успешный англоязычный журнал «Advanced Materials», который начал издаваться десять лет назад в Германии, вопреки своему названию полностью посвящен химии материалов, особенно обработке. В последние годы еще один журнал широкого профиля, «Nature», стал уделять особое внимание работам, посвященным обработке материалов, прежде всего методам самоорганизации; об этом можно судить по многочисленным ссылкам на него в главе 11.

В России, где много лет выходил успешный, но чисто металлургический журнал «Физика металлов и металловедение» (под словом «металловедение», на мой взгляд, подразумевается «наука о металлах», а не «металлография» [Rabkin, 2000]), группа уважаемых материаловедов приступила в

1997 году к изданию журнала под названием «Материаловедение». Я считаю, что это слово наилучшим образом отражает значение словосочетания «material science». Однако, несмотря на все усилия редакторов, журналу трудно отойти от металлургии.

Как уже было отмечено выше, в Японии начал издаваться новый журнал под названием «Science and Technology of Advanced Materials».

В 1997 году Растам Рой основал интересный журнал широкого профиля «Materials Research Innovations», в котором были обойдены общепринятые редакторские подходы, и те авторы, которые уже издали достаточное число статей в аналогичных журналах, допускались к рецензированию статей друг друга.

Сейчас появляется ряд журналов, публикующих только обзоры, от металлургии до подлинного материаловедения. Начало такой практике положил журнал «Progress in Materials Science» (он возник в 1949 году и назывался тогда «Progress in Metal Physics»). Другой отличный пример – «MSE – Reports: A Review Journal».

14.3.2. Создание журнала «Acta Metallurgica»

Журнал, о становлении которого пойдет речь, сыграл важную роль в истории современного металловедения и, позже, материаловедения. Он возник в 1953 году, за несколько лет до появления материаловедения, и его возникновение совпало с кульминацией так называемой «количественной революции», описанной в главе 5. Благодаря ему исследователи-металлурги стали иначе воспринимать свою дисциплину, и считается, что именно он в 1958 году впервые признал идеи материаловедения.

Журнал «Acta Metallurgica» обязан своим рождением решительному металлургу Герберту Холломону (Hollomon), который уже упоминался в параграфе 1.1.2 как лидер материаловедческих исследований в Центре исследований и развития компании General Electric (Corporate R&D Center) в штате Нью-Йорк. Вскоре после Второй мировой войны Холломон заявил (см. [Hibbard, 1988], [Fullman, 1996], [Seitz, 2000]), что, поскольку публикации новой послевоенной волны исследований разбросаны по физическим, химическим и металлургическим журналам, возникла необходимость создания «объединяющего журнала, в котором плоды таких исследований могли бы быть собраны более эффективно». В обсуждениях принял участие целый ряд знаменитых исследователей, среди которых можно назвать Фредерика Зейтца (Seitz), Гарвея Брукса (Brooks) (редактор-основатель «Journal of Physics and Chemistry»), Сирила Стенли Смита (Smith) (см. параграф 14.4.1) и Брюса Чалмерса (Chalmers). В 1951 году они обратились к Американскому обществу металловедения, и оно оказало им щедрую финансовую поддержку; а затем позже была получена поддержка

от Американского института инженеров горной, металлургической и нефтяной промышленности. Созданный в течение следующего года совет управляющих под председательством Смита назначил редактором нового журнала Брюса Чалмерса, в то время профессора из Торонто (Канада) (см. параграф 9.1.1). Холломон стал секретарем и казначеем совета управляющих.

Журнал «Acta Metallurgica» начал выходить весной 1953 года, в нем публиковали строгие количественные статьи, длинные и краткие, ценные с научной точки зрения. С самого начала уровень журнала был высоким, в нем уделялось внимание разным аспектам физики (например, ядерному магнитному резонансу). Сирил Смит во введении к первому выпуску отметил: «Современная металлургия слишком обширна, чтобы ее могло охватить сознание отдельного человека. Очень важно привлечь к ее проблемам интерес «чистых» ученых и в то же время заинтересовать физикой и физической химией практических металлургов, занятых производством и управлением».

К 1967 году в редакцию «Acta Metallurgica» стало поступать так много кратких статей, что возник отдельный журнал, «Scripta Metallurgica», латинское название которого также должно было символизировать его международный характер. Чалмерс был редактором журнала вплоть до 1974 года, после него бразды правления принял Майкл Эшби, который и исполнял обязанности редактора до 1995 года. В 1995 году была введена коллегиальная структура редакции. В 1990 году прилагательное «metallurgica» было дополнено прилагательным «materialia», и в 1996 году журналы стали называться «Acta materialia» и «Scripta materialia».

У «Acta Metallurgica» в отличие от других журналов с самого начала был полностью независимый совет управляющих, который являлся его официальным владельцем при постоянной финансовой поддержке со стороны двух лидирующих американских металлургических обществ. Когда у первоначально привлеченного издателя из Торонто возникли трудности с публикацией журнала и возникла опасность его закрытия, Зейтц (тогда еще председатель коллегии управляющих Американского института физики) привлек издательские возможности своего института. Это потребовало больших усилий. К тому времени Чалмерс уже уехал в Гарвард. Потом в 1955 году Холломон познакомился в самолете с владельцем издательства «Пергамон Пресс» (Pergamon Press) Робертом Максвеллом, они понравились друг другу (оба обладали в высшей степени сильными характерами), и Холломон (по всей видимости, он имел чуть ли не диктаторскую власть над советом управляющих «Acta Metallurgica») настоял на том, чтобы издание журнала взяло на себя издательство «Пергамон Пресс». Так что с 1955 года за публикацию журнала (и ряда современных изданий вроде

«Materials and Society») отвечало издательство «Пергамон Пресс». Впрочем, оно никогда не владело ни авторским правом, ни самим журналом, и все важные решения всегда принимались советом управляющих с привлечением международных консультантов.

В последние годы под руководством координирующего редактора Сабра Суреша «Acta Materialia» и «Scripta Materialia» энергично ищут возможности расширить тематику – в целом успешно, но с некоторыми трудностями. В январе 2000 года Суреш отредактировал «выпуск, посвященный миллениуму», озаглавленный «Materials science and engineering: current status and future directions»; в него вошел 21 обзор, в том числе статья о полимерах.

14.3.3. Специализированные журналы

Еще более многочисленны научные журналы, посвященные отдельным категориям материалов или отдельным процессам. Одни из них национального масштаба, другие континентального или международного; одни в высшей степени специальные, тематика остальных лежит где-то между широким и узким профилем; одни издаются только на одном (английском или каком-нибудь другом) языке, в других публикуются статьи на разных языках. Здесь я могу лишь привести несколько примеров.

Примером журнала, представляющего собой нечто среднее между массовым и специальным, служит «Journal of Alloys and Compounds», имеющий уточняющее название «Междисциплинарный журнал материаловедения, химии и физики твердого тела». Более узкую направленность имеет «Journal of Nuclear Materials» (который на протяжении первых 25 лет его существования редактировал я). Несколько журналов публикуют статьи по керамике, наиболее основательный из них – «Journal of the American Ceramic Society». Из международных журналов можно назвать «Ceramics International», тогда как «Journal of the European Ceramic Society» представляет собой скорее периодическое издание с континентальным распространением. В число более специализированных журналов входят «Solid State Ionics: Diffusion and Reactions» и новый «Journal of Electroceramics», возникший в 1997 году.

Журналы, публикующие статьи по полимерам, очень многочисленны и в большинстве случаев охватывают достаточно широкий спектр тем. Например, таковы журналы «Polymer (the international journal for the science and technology of polymers)», «Progress in Polymer Science» и «New Polymeric Materials». Как я писал во второй главе этой книги, «еще в 1960-х годах полностью полимерам было посвящено только четыре журнала – два на английском языке, один на немецком и один на русском. Сейчас, однако, ситуация изменилась: в обзоре 1994 года перечислено 57 названий журна-

лов, посвященных полимерам. Их все можно найти в Science Citation Index, в этот список не вошли малые журналы, которые не индексируются.

Из специальных журналов можно перечислить «Composites Science and Technology», «Carbon», «Diamond and Related Materials», а также «Biomaterials» (включая «Clinical Materials»). Я уже упоминал журнал «Crystal Engineering», который возник чуть позже журнала «Crystal Research and Technology». В свою очередь, в 2001 году к ним добавится «Crystal Growth and Design». Кроме этого, существует несколько разновидностей классического журнала «Acta Crystallographica». Целый спектр новых журналов посвящен компьютерному моделированию материалов, например «Computational Materials Science» и «Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering».

Ряд журналов посвящен различным аспектам характеристики, включая электронную микроскопию. Это «Micron», «Ultramicroscopy» и «Materials Characterization» (издается в сотрудничестве с Международным металлографическим обществом).

Многие журналы публикуют статьи по химии материалов, от широко известных «Journal of Solid-State Chemistry» и уже упоминавшегося «Materials Research Bulletin» до «Materials Chemistry and Physics» (интересно, что он включает «Международный журнал китайского общества материаловедов» – «The International Journal of the Chinese Society for Materials Science», по всей видимости, не связанный с Китайским обществом исследования материалов) и «Journal of Materials Chemistry» (издаваемого Королевским химическим обществом в Лондоне), а также «Chemistry of Materials», издаваемого Американским химическим обществом. Во Франции издается «Annales de Chimie: Science des Matériaux», который продолжает традиции журнала, основанного в 1789 году Лавуазье. «Journal of Materials Synthesis and Processing» – интересное периодическое издание с несколько более узкой направленностью.

В этот перечень примеров я не включил чисто металлургические журналы и многие журналы, посвященные физике твердого тела, такие как уважаемый «Philosophical Magazine» и «Physical Review B».

14.3.4. Учебники и справочники

Одним из показателей признания новой дисциплины является публикация учебников, излагающих ее основы. В параграфе 2.1.1, посвященном возникновению физической химии, я отметил, что первый учебник по физической химии был издан только в 1940 году, более чем через полвека после появления самой этой области исследований. Материаловедению повезло больше. Здесь я не стану касаться учебников, посвященных строго металлургии, их были десятки. Несколько слов будет сказано о собст-

венно физических изданиях, и далее я сосредоточусь на подлинно материаловедческих работах.

Как мы видели в главе 3, основы современного материаловедения заложила книга Фредерика Зейтца «Современная теория твердых тел» (1940). Ее более современной версией, также в свое время очень важной, стала «Физика твердого тела» Чарльза Верта (Wert) и Робба Томсона (Thomson) (1964). В 1948 году была издана «Теоретическая структурная металлургия» Алана Коттрелла (см. главу 5). Несмотря на то, что книга посвящена металлам, она во многом является подлинным предшественником книг по материаловедению. В 1963 году Ричард Вейсс (Weiss) представил книгу «Физика твердого тела для металлургов». Вышло несколько книг на стыке физики и материаловедения, таких как, например, «Свойства вещества» (1970) Мендозы (Mendoza) и Флауерса (Flowers). Еще одной книгой, на которую по-прежнему ссылаются, стала «Физическая химия металлов» Даркена (Darken) и Гарри (Gurry) (1953), за которой последовала «Термодинамика твердых тел» Суолина (Swalin).

Однако первым учебником, предназначенным специально для студентов-материаловедов, была книга Лоуренса ван Флека «Элементы материаловедения: вводный курс для студентов технических специальностей» (1959), которая пользовалась большим успехом. Она появилась уже спустя год после событий в Северо-Западном университете, положивших начало материаловедению (параграф 1.1.1). В 1970 году Ван Флек (van Vlack) опубликовал «Материаловедение для инженеров». Позже, в 1973 году, он же представил «Учебник по технологии материалов» и во введении к нему отметил, что он предназначен для преподавания начальных курсов по материалам, для усвоения которых достаточно навыков технолога и инженера, но которые должны соответствовать учебным планам, разработанным для людей, получивших минимальную научную подготовку». Этим подход Ван Флека очень отличался от подхода, принятого в книге Мориса Файна (Fine), упомянутой ниже.

В 1964 году стали выходить и конкурировать между собой целые книжные серии. Одна из них, «Macmillan Series in Materials Science», стала издаваться в Северо-Западном университете. Морис Файн написал замечательную работу «Фазовые превращения в конденсированных системах», кроме нее были напечатаны «Введение в кристаллографию мартенситных превращений» Марвина Веймана (Wayman) и «Элементарная теория дислокаций» Йохана и Джулии Виртман (Weertman). Вторая серия, «Структура и свойства материалов», издавалась в МТИ Джоном Валффом (Wulff). В нее вошли тонкие тома с названиями «Структура», «Термодинамика структуры», «Механические свойства» и «Электронные свойства».

С начала 1970-х годов стали появляться более объемные работы, среди которых следует отметить 700-страничное «Введение в материаловедение» (1972) Артура Руоффа (Ruoff), «Принципы создания инженерных материалов» (1973) Крейга Барретта (Barrett), Вильяма Никса (Nix) и Алана Тетельмана (Tetelman), 640-страничную книгу «Металлы, керамики и полимеры» (1974) Оливера Уатта (Wyatt) и Дэвида Дью-Хаджеса (Dew-Hughes) (первая, после книги Коттрелла, работа, написанная английскими авторами) и еще одну английскую книгу, «Структура и свойства технических материалов» (1977) Брайана Гарриса (Harris) и Энтони Бунселла (Bunsell). В Германии Эрхард Хорнбоген (Hornbogen) представил «Werkstoffe» (1973). На Украине был издан сборник (на русском языке) под названием «Физическое материаловедение в СССР» (1986) – видимо, единственное подобное издание, посвященное обзору результатов исследований. В 1982 году И.С. Мирошниченко опубликовал книгу по проблемам закалывания сплавов. Совсем недавно Берхард Ильшнер (Ilchner) издал в Лозанне серию книг по материаловедению на французском языке.

В 1998 году Сэмюэль Аллен (Allen) и Эдвин Томас (Thomas) из МТИ выпустили книгу «Структуры металлов» (1998), которая открыла новую серию книг о материалах. По словам авторов, «в тексте рассмотрен один аспект этой области исследования, структура материалов, и сделаны попытки определить и представить ее в рамках материаловедческой парадигмы». Они более остальных преуспели во внедрении в общее материаловедение некоторых важных идей, связанных с полимерами.

Также появился ряд несколько более специализированных книг, таких как «Материаловедение» (1969) Андерсона и Ливера (Anderson and Leaver). Вопреки своему названию эта книга, написанная двумя сотрудниками кафедры электротехники Имперского колледжа (Лондон), полностью посвящена электрическим и магнитным (функциональным) материалам. Равно как и «Электронные и магнитные свойства материалов» (1967) Алена Нассбаума (Nussbaum) из университета Миннесоты.

Хорошим примером книги, всецело посвященной технологическим процессам, может служить работа «Технологические свойства материалов» (1963) Александра и Брюэра (Alexander and Brewer). Позже появилось несколько замечательных книг, направленных на развитие систематического подхода к выбору материалов в ходе конструирования и предназначенных для неопытных инженеров. Вероятно, лучшим примером такого рода изданий является книга «Инженерные материалы – введение в их свойства и применение» (1980), написанная Эшби и Джонсом (Ashby and Jones).

Можно также назвать ряд отличных популярных книг и сборников статей. Истинному мастеру трудного искусства популяризации научных знаний Джеймсу Э. Гордону (Gordon) принадлежат две очень удачные

работы «Новая наука о прочных материалах, или Почему мы не проваливаемся сквозь пол» (1968) и «Структуры, или Почему вещи не падают вниз» (1978). Исключительно обзоры материалов с разных точек зрения содержит сентябрьский выпуск журнала «Scientific American» 1967 года, сводную статью к нему написал Сирил Стенли Смит (впоследствии статьи этого выпуска журнала вышли книгой «Материалы» под редакцией Фримэна (Freeman). Октябрьский номер того же журнала за 1986 год был посвящен материалам важным для экономического роста. В 1980 году великий французский физик Андре Гинье (открыватель зон Гинье в дисперсионно твердеющих легких сплавах) опубликовал книгу «La Structure de la Matière du Ciel Bleu à la Matière Plastique»; позже она была переведена на английский язык. Я сам в течение многих лет писал для журнала «Nature» статьи в 1000 слов о разных аспектах материаловедения. В 1992 году подборка из сотни таких статей была издана под заголовком «Artifice and Artefacts».

Современное состояние многих аспектов материаловедения освещает серия «Ежегодные обзоры по материаловедению», выходящая уже тридцать лет. На высоком научном уровне весь спектр проблем материаловедения был рассмотрен в 25 томах издания «Материаловедение и Технология: расширенная трактовка» (1991–2000) под редакцией Петера Хаазена, Эдварда Крамера и моей. Также существуют три энциклопедии, «Энциклопедия материаловедения» (1986), «Энциклопедия современных материалов» (1994) и «Энциклопедия материалов» (2001). Последняя появится не только в печатной, но и в он-лайн версии и будет ежегодно обновляться.

14.4. Материаловедение в отдельных регионах

Недавно на международной конференции во время перерыва, когда мы все прогуливались, наслаждаясь хорошей погодой, один молодой алжирский студент попросил меня произнести «слово мудрости». Разве пожилой ученый может устоять перед восхищенной юностью? Я подумал минуту и сказал ему: «Помните, что на самом деле нет такого явления как алжирская наука... или английская или американская наука. Существует только собственно наука, единая для всего мира. В науке главное – стремление к истине, которое объединяет человечество». Формулировкой этой сентенции я обязан своей жене.

То, что я сказал молодому человеку, было и правдой, и неправдой. Правда в том, что работа или хотя бы общение с коллегами по всему миру является одной из тех вещей, которые делают жизнь в науке стоящей затраченного времени и усилий. Кроме того, ученый в выборе своей деятельности учитывает доступность ресурсов и стимулирование, а они, в

свою очередь, зависят от традиций и экономики того места, где он работает. Например, традиции, скажем, средневосточной страны в силу дороговизны эксперимента могут предрасположить ученых (и даже инженеров) к сосредоточению на теоретической работе. Так что интересно проследить, как материаловедение развивалось в разных странах и попытаться сделать некоторые выводы. Я выбрал для такого рассмотрения людей и организации по принципу своего личного знакомства, и, поскольку я сам занимался изучением металлов, в моем выборе присутствует особый металлургический уклон. Я выделил «особенные организации» в США, Японии, Австралии (с оглядкой на Германию), Аргентине и России и постарался набросать портреты людей, которые их создали. Я не беру на себя безнадежную задачу полностью описать развитие материаловедения в этих странах.

Если бы я мог выделить на эту главу больше места, я бы описал исследовательские материаловедческие организации многих других европейских стран, а также Индии, Китая и Кореи, Канады, Бразилии и Израиля, но я не делаю этого отнюдь не от недостатка уважения по отношению к замечательным специалистам этих и других стран.

14.4.1. Сирил Смит и Институт изучения металлов в Чикаго

В этой книге я уже рассказал о некоторых американских исследовательских организациях и их создателях: о создании междисциплинарных научно-исследовательских лабораторий; о деятельности Роберта Мейля в Исследовательской лаборатории военно-морского флота и в Институте технологии Карнеги; о деятельности Холломона в лаборатории компании General Electric; о деятельности Зейтца в университете Иллинойса; о деятельности Карозерса и Флори в лаборатории компании Du Pont; о триумвирате изобретателей транзистора и атмосфере в лабораториях компании Bell, которая сделала это изобретение возможным; о Дональде Стуки, стеклокерамике и Corning Glass Laboratory. Мне бы хотелось сейчас завершить этот перечень рассказом о замечательной лаборатории, которая потерпела неудачу, и о человеке, который ее создал.

Сирил Стенли Смит (1903–1992; рис. 14.2) был металлургом английского происхождения, учился в университете Бирмингема, затем юношей эмигрировал в США, получил докторскую степень в МТИ и провел шестнадцать лет в промышленной медно-латунной компании, успешно исследуя сплавы. Он получил множество патентов. Он прославился оригинальностью и ясностью исследовательской мысли, и в 1943 году Роберт Оппенгеймер привлек его к руководству металлургической частью атомного проекта в Лос-Аламосе. Когда летом 1945 года война завершилась, Смит принял предложение университета Чикаго (руководимого тогда очень активным президентом Робертом Хатчингсом) создать там лабораторию

нового вида, специализирующуюся на изучении металлов в частности и твердого состояния вещества в целом. В 1946 году в университете Чикаго открылся Институт изучения металлов, в том же здании, где в 1942 году был создан первый в мире ядерный реактор. (В этом есть доля иронии, поскольку атомный проект в свое время носил для конспирации название «Металлургическая лаборатория района Манхэттен».) Недавно была издана статья, в которой один из сотрудников института описал первые пятнадцать лет его истории [Клеппа, 1997].

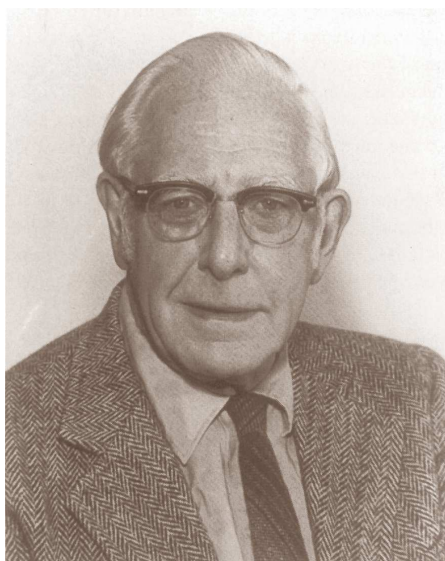


Рис. 14.2. Портрет Сирила Стенли Смита в пожилом возрасте (фотография предоставлена музеем МИТ)

В апреле 1946 года, за несколько месяцев до начала работы института, Смит опубликовал меморандум, в котором подробно представил его основополагающие принципы. (Этот документ приведен в статье Клеппа и может рассматриваться как развернутое изложение идей, кратко представленных Смитом семь лет спустя в предисловии к первому выпуску «Acta Metallurgica»; несколько слов из него я процитировал в параграфе 14.3.2.) Действительно, создание института, а позже журнала «Acta Metallurgica» были двумя сторонами одной медали. В своем меморандуме Смит представил физиков как мастеров теоретической работы с металлами, физических химиков – как исследователей реакций и связанной с ними термодинамики и металлургов (металловедов) – как исследователей диффузии, фазовых превращений, роста зерен и «сходных вопросов, в которых феноменологи-

ческий подход должен предшествовать строго математическому или сочетаться с ним». Он также решительно отметил, что «институт будет поддерживать тесные связи с руководством университета, но он не намерен учреждать отдельную кафедру металлургии, и следовательно, присуждать степени».

Сирил Смит вначале удачно привлек (отчасти благодаря своим связям в Лос-Аламосе) ряд весьма выдающихся исследователей, в том числе Чарльза Барретта (который работал с Мейлем в Питтсбурге), Кларенса Зенера, Норманна Нахтриба, знаменитого кристаллографа Уильяма Захариасена, Эндрю Лоусона, Йозефа Бурке, Эрла Лонга, китайского исследователя Тин-суй Ке и других металлургов, керамистов, физиков и химиков. Также Смит, опираясь на свое промышленное прошлое, получил поддержку группы промышленных спонсоров. Четыре раза в год институт издавал отчеты и направлял их спонсорам и некоторым другим влиятельным адресатам. В первые годы в этих отчетах полностью публиковались статьи, позже выходявшие в журналах, чаще всего в «Physical Review» (журнала «Acta Metallurgica» тогда еще не существовало.) Даже большая часть небольшой – по объему, но не по значению – книги Зенера «Упругость и неупругость металлов», опубликованной университетом в 1948 году в издательстве «Чикаго Пресс», впервые увидела свет в таком отчете. Часто публиковались работы на необычные темы, например работа Барретта о низкотемпературных фазовых превращениях и труд Нахтриба о диффузии под гидростатическим давлением (благодаря этим исследованиям стали ясны механизмы диффузии). Институт быстро добился признания в качестве ведущей фундаментальной исследовательской лаборатории в области металлов, его многие посещали; например, в 1955–1956 годах Брайан Пипшард представил там свою известную работу о форме поверхности Ферми в меди (параграф 3.3.1.1).

Смит вдохновлял многих исследователей и сам написал знаменитую работу об эволюции микроструктуры, но он не занимался подготовкой аспирантов. В институт для работы со штатными сотрудниками приходили многие докторанты с университетских кафедр физики и химии; люди с металлургическим образованием не следовали их примеру. Поначалу Смит не понимал, к чему это может привести. Однако потом некоторые сотрудники института оказались тесно связаны с кафедрами физики и химии (один из них даже стал профессором кафедры физики), привлечь в институт еще металлургов Смит не смог, и те металлурги, которые пришли на время, не захотели остаться на постоянной основе. Так первоначальное решение Смита не настаивать на создании кафедры металлургии оказалось причиной ослабления института, поскольку у металлургов не было чувства принадлежности к университету.

В 1955 году Смит взял годовой отпуск, чтобы заняться историей металлургии (см., например, параграф 3.1.2), и в 1960 году опубликовал книгу «История металлографии». Главой института стал Эрл Лонг, но в 1961 году он сложил с себя полномочия, а институт перешел к физикам и химикам и стал называться Институтом Джеймса Франка (в честь немецкого физика-эмигранта). Он и сейчас носит это имя. Это событие было классическим организационным *coup*⁹⁵. Интерес к металлам в институте исчез почти полностью, хотя Чарльз Барретт и оставался там в течение некоторого времени. Клеппа, автор ранее упомянутой статьи, который был наиболее упорным из сотрудников первоначального штата, выбил себе достойное место эксперта по экспериментальной термохимии сплавов (см. его автобиографию [Kleppa, 1994]).

В 1961 году Смит вышел в отставку и вернулся в свою *alma mater*, МТИ, где написал известную работу по истории металлургии на материале огромной коллекции текстов, которую он начал собирать в 1930-х годах. С его уходом чикагский проект провалился окончательно. Так случилось, потому что у металлургов не было академического дома в штате университета. Ученые, как и другие люди, нуждаются в чувстве сопричастности. В национальных лабораториях Америки, где сейчас осуществляется много материаловедческих исследований, нет такой проблемы, но с институтами при университетах дело обстоит иначе.

14.4.2. Котаро Хонда и материаловедение в Японии

Когда в 1867 году был низложен сегун, произошла Реставрация Мэйдзи и Япония, наконец, открылась для мира, японское правительство вскоре пришло к выводу, что страна нуждается в реформировании науки и техники. Сразу же были приглашены иностранные профессора, чтобы преподавать в японских университетах, особенно из Германии, Британии, Франции и Америки. Одним из них был Альфред Юинг (Ewing), одаренный техник и специалист по магнетизму, о котором уже говорилось в главе 3. Он читал лекции на кафедре физики в Императорском университете в Токио в 1878–1883 годах и сумел вызвать у своих студентов интерес к магнетизму. В книге о «формировании науки» в Японии рассказывается о том, как японское правительство находило таких иностранных специалистов и побуждало их помочь Японии, а также интересно рассмотрены национальные особенности в их поведении [Bartholomew, 1987].

Хонда (Honda) (1870–1954) был сыном арендатора. У него была трудная юность, отец смотрел на него свысока, и он страдал от заниженной самооценки. Но его брат отговорил его от занятий земледелием, и в конце кон-

⁹⁵ Крахом (франц.)

цов Хонда уехал в Токио изучать физику, и в 1897 году окончил университет. Видимо, влияние Юинга там по-прежнему ощущалось, поскольку Хонда избрал в качестве темы первоначальных исследований магнетизм. Он оставался в Токио в течение десяти лет и под руководством Хантаро Нагаока (Nagaoka), отличного учителя физики, который интересовался металлами и магнитострикцией, получил степень доктора. В 1907 году Министерство образования наградило Хонда поездкой для совершенствования образования, и следующие четыре года он разделил между Густавом Тамманом (Tammann) в Геттингене (металлург, см. рис. 3.8) и Рене Дюбуа (Du Bois) в Берлине (специалист по магнетизму). На рисунке 14.3 представлены фотографии Хонда в молодости, а также более поздняя фотография, сделанная после того, как он прославился. При их сравнении становится видно, насколько полно он преодолел негативный опыт своего детства. В Европе Хонда изучал изменение магнитных свойств многих элементов в зависимости от температуры, а также периодичность атомной магнитной восприимчивости в металлах [Honda, 1910]. Он провел неделю с Юингом в Кембридже за обсуждением своих результатов и удостоился его похвалы. Подобно многим японцам, посетившим Запад, Хонда попал под сильное влияние по меньшей мере одного из своих учителей и сделался нетерпимым к противоречиям и таким же резким и требовательным к своим сотрудникам, как Тамман. Помня свое приниженное положение в детстве, он был полностью равнодушен к классовой принадлежности и статусу других людей. Согласно сохранившимся записям, Хонда, в отличие от Таммана, не был подвержен быстрым сменам настроения и был всегда невозмутим.



Рис. 14.3. Портреты Котаро Хонда в юности и зрелости
(фотографии предоставлены Рейнером Киршгеймом, Геттинген)

По возвращении домой в 1911 году Хонда был назначен профессором физики в новый Императорский университет Тохоку в Сендаи, на севере Японии. Это учреждение было основано в 1906 году, после того как министр финансов «выкрутил руки» одному промышленнику, ставшему непопулярным из-за загрязнения окружающей среды медными рудниками, и тот выделил необходимые средства на его строительство. В 1916 году был основан Институт физических и химических исследований, с подразделениями по изучению новых пластиков и металлов. Этот институт оказался пожизненным владением Хонда, где он собрал деятельную команду молодых физиков и химиков. В том же году Хонда изобрел сталь с высоким содержанием кобальта, также содержащую вольфрам и хром, коэрцитивная сила которой была наиболее высокой по сравнению со всеми известными тогда материалами, обладающими свойствами постоянного магнита. Он назвал ее KS-сталь, в честь К. Сумитомо, одного из своих спонсоров, и она принесла Хонда известность.

В 1919 году в результате множества политических маневров (подробности которых можно найти в книге [Bartholomew, 1987]) группа Хонда получила статус Исследовательского института железа и стали. Через три года для расширения спектра его интересов он был переименован в Исследовательский институт железа, стали и других материалов (RIISOM). Институт полностью сосредоточился на интенсивных исследованиях, работа не прекращалась ни днем, ни ночью. Хонда был полон научных идей и неутомим к своим сотрудникам и студентам. В числе прочих их достижений можно отметить разработку ряда улучшенных магнитных сплавов. Подробнее об этом написано в обзоре исследования магнетизма в Японии [Chikazumi, 1982]. Хонда сумел достигнуть равновесия между фундаментальной и прикладной сферами. (Согласно Бартоломео, «блюстители интересов бизнеса, которые поддерживали его, считали его работу слишком теоретической, тогда как «академики» считали ее слишком прикладной».) К концу «правления» Хонда Япония далеко ушла от утверждения, сделанного в статье 1907 года, что фундаментальные исследователи – «эксцентрики, чья деятельность не более чем проявление легкомыслия».

Сведения о чудесных достижениях исследователей Института всегда впервые публиковались в «Научных отчетах Императорского университета Тохоку», раньше я получал их регулярно и читал с удовольствием.

В 1931 году Хонда, осыпанный наградами, стал президентом университета, а пост директора института перешел к его преемнику. Институт расширялся, количество его сотрудников и спектр интересов росли вплоть до

1987 года, когда, согласно брошюре того времени, «он был реорганизован как исследовательский институт, объединяющий сотрудников в масштабах страны, чтобы соответствовать прогрессу в материаловедении, и был переименован в Институт исследования материалов». Его организационный центр остался в Сендаи. В него вошла 31 лаборатория. В нем развивались разные исследовательские направления – от «чистой» до прикладной науки, от кристаллофизики до изучения излучений, от физики низких температур до химии твердого тела при высоких давлениях, от изучения очень чистых металлов до кристаллохимии, от магнетизма до затвердевания и литья. Одним из его директоров был Цуоши Масумото (Masumoto), который увековечил свое имя исследованием метастабильных сплавов и совсем недавно основал новый журнал широкого профиля, «Science and Technology of Advanced Materials», упомянутый в параграфе 14.3. Сейчас директором института является Хироясу Фудзимори (Fujimori), еще один выдающийся физик и металлург.

В настоящее время в Японии работает много знаменитых исследователей материалов – в университетах, в различных национальных исследовательских институтах и в научном городе Цукуба, но институт Тохоку всегда занимал среди них особое место – благодаря энергии, решимости и организационным способностям его основателя и привычке работать с усердием, которую он привил своим сотрудникам.

14.4.3. Вальтер Боас и физика твердого тела в Австралии

В 1930-х годах распространение нацизма вызвало величайшую миграцию ученых. Существует мнение, что Гитлер проиграл войну из-за того, что спровоцировал отъезд талантливых ученых и что создание американцами атомной бомбы, которая так резко приблизила завершение войны, без их участия потребовало бы гораздо больше времени. Миграция возымела также и другие, менее очевидные последствия, и этот параграф посвящен одному из них.

Вальтер Боас (1904–1982; рис. 14.4) был немецким физиком еврейского происхождения. В 1922 году он поступил в Высшую техническую школу (Technische Hochschule) в Берлине для изучения электротехники, но двумя годами позже обратился к физике, поскольку «хотел глубоко изучить основы науки и не был расположен к конструкторской работе...». Эти слова взяты из автобиографии Боаса, предоставленной им Австралийской академии наук в 1973 году (существует редакция 1979 года). В Берлине в то время работали многие великие физики, и Боас стал свидетелем возникновения квантовой механики. В начале 1927 года он должен был выбрать профессора, который курировал бы небольшой исследовательский проект, необходимый для защиты диплома (эквивалентного степени бакалавра).

После долгих раздумий он пришел к профессору Ричарду Бекеру (Becker), а тот попросил его проверить свою новую теорию ползучести металлов под давлением. Вначале Боас не был особенно доволен данным ему заданием, и его первые эксперименты были неудачны. Затем, «Бекер... пришел в лабораторию, – писал Боас, – и сурово отчитал меня в своей мудрой и прямой манере, которая оказала действенное влияние на всю мою работу: «Вы должны отдаться вашему проекту со всей любовью и всей душой, иначе никакой из ваших экспериментов никогда не будет успешен». Насколько справедливо это было и насколько часто я думал об этих словах!».

Боас восхищался личностью Бекера и отзывался о нем как об одном из наиболее этичных людей среди тех, кого он когда-либо встречал, обладающем высокими нравственными принципами, которым он оставался верен даже во времена разгула нацизма. Когда Бекер (1887–1955) умер в Гёттингене, прожив жизнь, отмеченную крупным вкладом в теорию зародышеобразования и магнетизм, равно как в пластичность и даже в разработку взрывчатых веществ, во всех речах в память о нем были упомянуты его поразительная честность и прямота характера. Гейзенберг отметил удивительное взаимопонимание, возникавшее между Бекером и его учениками. Также следует сказать, что через шесть лет после встречи с Боасом, Бекер так же помог Игону Оровану, который тоже переключился с электротехники на физику и изучение пластичности (см. параграф 3.2.3.2).



Рис. 14.4. Портрет Уолтера Боаса
(фотография предоставлена CSIRO, Мельбурн)

В конце 1927 года Бекер позаботился о том, чтобы, несмотря на Великую депрессию, Боас получил работу в Институте изучения металлов кайзера Вильгельма (Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallkunde) в Берлине. Бекер как декан факультета обладал правом разрешить Эриху Шмиду читать лекции в университете, и, несмотря на его – Бекера – высокие моральные принципы, он согласился на это только после того, как Шмид взял Боаса на работу. Вот от каких мелочей может зависеть карьера. Боас начал вместе со Шмидом эксперименты по изучению пластичности металлических кристаллов (параграф 2.1.6, 4.2.1), которые увенчались публикацией в 1935 году их совместной книги «Kristallplastizität». В 1930 году Боас получил докторскую степень (первый ученик Бекера, ставший доктором); его работа «вызвала небольшой шторм, хотя и была меньше по объему, чем следовало, и содержала всего пятнадцать страниц». Боас и Бекер остались хорошими друзьями и поддерживали связь до конца жизни Бекера.

В 1933 году, когда Шмид получил место в университете в Швейцарии, Боас отправился вместе с ним и там они закончили свою книгу. Боасу посчастливилось покинуть Германию до прихода к власти Гитлера. Хотя его родители не соблюдали предписания иудаизма, а сам он был крещен, это не спасло бы его от преследования. В Швейцарии действовал закон, согласно которому политический эмигрант не мог оставаться в стране более пяти лет (что автоматически давало бы ему право гражданства), и поэтому в конце 1937 года Боас вынужден был покинуть страну. Лондонская Комиссия по наблюдению за политическими эмигрантами, руководимая легендарной Эстер Симпсон, лишь недавно умершей, нашла Боасу временное убежище у сэра Уильяма Брэгга в Королевском институте в Лондоне. Также с помощью Эстер Симпсон Боас добился приглашения прочитать курс лекций по металлургии в Мельбурнском университете в Австралии, и в апреле 1938 года он и его жена уехали в Австралию, где он прожил всю свою долгую жизнь, получив в 1944 году гражданство.

Должность Боаса в Мельбурнском университете стала постоянной, и в течение девяти лет он обучал студентов, курировал исследования и помогал давать образование металлургам, в первую очередь для проведения работ по военной тематике. Через его руки прошел целый ряд приметных металлургов, например Роберт Хоникомб (Honeyscombe). После войны у его кафедры возникли непреодолимые трудности, и возможности для исследований исчезли. В 1947 году Боас попросил и получил руководящую должность в отделении трибофизики в Государственном объединении

научных и прикладных исследований (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, CSIRO), также в Мельбурне. Слово «трибофизика» в названии отделения осталось от сферы деятельности Ф.П. Баудена, который изучал трение, износ и смазки и искал более изящное название для обозначения своих интересов. (Бауден впоследствии уехал в Кембридж.) Обязанности Боаса заключались в том, чтобы руководить исследованиями по физике твердого тела. Несмотря на трибофизическое название лаборатории, Боас широко смотрел на ее назначение и стал изучать многие аспекты физики металлов. CSIRO не мешал выбору тем исследований, отношение к старшим ученым здесь было почти как в лабораториях компании Bell: выбирали лучших и позволяли им делать, что они захотят. Как это отличается от современной ситуации!

Боас был назначен на должность главы отделения в 1949 году после ухода с предыдущей должности. Он пошел на некоторый компромисс, принимая это назначение, поскольку оно подразумевало административную работу и руководство и могло создать сложности в проведении собственных исследований. Однако он занял эту должность и оказал огромное влияние на целое поколение австралийских физиков и металлургов, в чем ему помогла открытость и доступность его натуры. Он оставался в этой должности вплоть до 1969 года; список его публикаций не был обширен, хотя он и выпустил два учебника. Он стал известен во всем мире. В 1953 году он стал старшим консультантом вновь учрежденного журнала «Acta Metallurgica». Он получал приглашения на многие международные научные мероприятия в качестве представителя Австралии – принявшей его страны, которую он яростно защищал от тех, кто пытался проявить по отношению к ней неуважительность.

В книгу научных статей, изданную по случаю празднования 75-летнего юбилея Боаса [Vorland et al., 1979], вошла и его биография, написанная Дж.Ф. Николасом. Более подробно о его жизни сказано в некрологе [Clarebrough and Head, 1987].

После ухода Боаса характер CSIRO решительно изменился, и работы в отделении, название которого вновь поменялось, полностью сосредоточились на прикладных исследованиях. Группа Боаса распалась, и научная атмосфера в отделении стала совсем другой. По словам Кларебро, одного из наиболее выдающихся сотрудников Боаса и создателя первого дифференциального сканирующего калориметра, «распад «команды Вальтера» – долгая история, но основной причиной были изменения в политике финансирования науки в этой стране. CSIRO попала под удар первой, и потом новая политика финансирования распространилась на университеты, где средства на исследования отныне должны были поступать из промышленных источников, а фундаментальная наука больше не поддерживалась»

[Clarebrough, 2000]. Согласно статье об этих событиях, которая вышла в журнале «Nature» [Swinbanks, 1996] под заголовком «Фундаментальные исследования борются за выживание», бюрократия, отвечающая за финансирование науки в Новой Зеландии, стала к тому году «ужасной», и просители должны были заранее оценивать будущую прибыль от своих исследований. «Это побудило их отдавать предпочтение исследованиям с низким риском перед долговременными фундаментальными исследованиями». По словам Суинбэнкса, Австралия тоже начала двигаться в этом направлении, и история отделения Боаса свидетельствует о том, что она продвинулась уже далеко.

Однако ничего из случившегося за последнее время не может умалить заслуг знаменитого физика твердого тела Вальтера Боаса перед наукой признавшей его и любимой им страны.

14.4.4. Хорхе Сабатто и материаловедение в Аргентине

В 1955 году, как металлург, владеющий испанским языком, я был приглашен провести несколько недель в Буэнос-Айресе и прочитать там курс элементарной современной металлургии для сотрудников Комиссии по атомной энергетике. Меня пригласил Хорхе Сабатто (Sabato) (1924–1983; рис. 14.5), очень энергичный и оригинальный аргентинский металлург, который незадолго до того пришел в лабораторию Комиссии из промышленности. Я оказался первым из целого ряда приглашенных зарубежных специалистов, и потом Сабатто организовал более грандиозные курсы, на которые слушатели съезжались со всей Южной Америки. Комиссия по атомной энергетике стала ведущим южноамериканским центром знаний о технической металлургии.

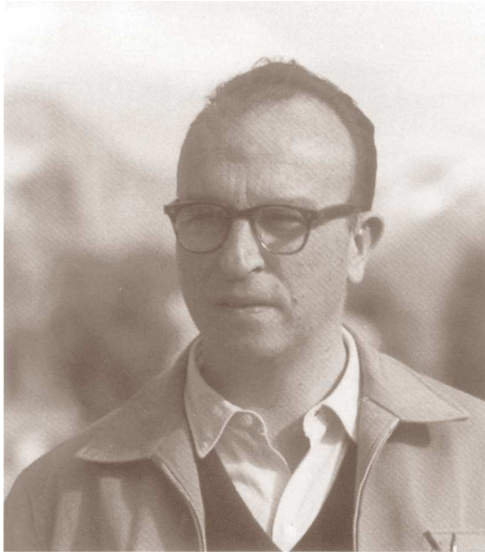


Рис. 14.5. Портрет Хорхе Сабато
(фотография предоставлена Геральдо Билони)

Пока я находился в Аргентине, Сабато показал мне новую лабораторию, расположенную в Патагонии около лыжного курорта Сан-Карлос де Барилоке, – Атомный центр де Барилоке (САВ), учреждение (формально часть местного университета), предназначенное для исследований и обучения в области физики, от физики частиц до физики твердого тела. Его появление представляет собой интересную страницу истории академической науки.

В 1948 году в Аргентину приехал австрийский физик Рональд Рихтер и убедил президента Перона, что знает секрет дешевой ядерной энергии, и в особенности дешевых ядерных бомб. Он обходил молчанием подробности, но его слова для ничего не понимавшего в физике политика звучали убедительно, и он постепенно начал получать деньги, лабораторные площади и многочисленное исследовательское оборудование. Как старуха из сказки, он вновь и вновь возвращался к президентскому дому Каса Росада, чтобы попросить еще. Ему были в единоличное пользование предоставлены остров Гуемуль на озере Нагуэль Гуапи, красивое место около Барилоке, штат инженеров и масса приборов. Посетители туда не допускались. И только в 1951 году отважный «истинный» физик Хосе Балсиеро (Balseiro) сумел уговорить Перона послать на остров для проверки комиссию экспертов. Они сочли проект «лишенным научной серьезности». Эта фраза взята из интересной книги, которая описывает историю, как научную, так и политическую, этого курьезного события [Mariscotti, 1984, 1996].

После отчета комиссии правительство отозвало Рихтера с острова. Как это ни странно, ему было позволено уйти с миром и (как мне сообщили в

ходе моего визита) заняться выращиванием цыплят около Буэнос-Айреса. Так что к 1953 году на острове Гуемуль оказалась собрана масса фактически неиспользуемого лабораторного оборудования. Как с ним следовало поступить? По мнению Балсиеро, создавать современное университетское учреждение необходимо было в условиях относительной свободы, далеко от политической трясины Буэнос-Айреса. Поэтому он убедил Перона отдать под этот проект участок земли и несколько строений на берегу озера Нагуэль Гуапи, в одной-двух милях от острова. Так в 1954 году и был открыт Атомный центр де Барилоке. Сам Балсиеро был выдающимся физиком-теоретиком. Сабато сумел убедить его включить в программу центра металлофизику и объяснить, что он имеет в виду именно *физику*, а не технологию металлов, работа над которой должна была продолжаться в лаборатории Комиссии в столице. Эту часть замысла должен был воплотить известный австрийский физик Гюнтер Шок (Schöck) – первый из ряда многих зарубежных ученых, которые впоследствии работали в Барилоке. Г. Шок был заядлым лыжником, и это сыграло свою роль в том, что ему здесь понравилось.

Между событиями в Мельбурне и Барилоке есть некоторое сходство: в обоих случаях ключевую роль сыграли зарубежные ученые. Благодаря Сабато Атомный центр Барилоке и лаборатория в Буэнос-Айресе впоследствии тесно сотрудничали.

В 1959 году я представил в Атомном центре Барилоке курс лекций по кристаллографии, и к тому времени металлофизика была там уже хорошо развита. Она и дальше развивалась; было опубликовано много примечательных работ, был проведен ряд материаловедческих симпозиумов. Директор Атомного центра Барилоке Балсиеро умер молодым от рака, и сейчас ряд его преемников замыкает американский материаловед Хосе Абриата. Большинство людей, интересующихся организацией научных исследований, пожалуй, согласится с тем, что Барилоке представляет собой наиболее выдающуюся физическую лабораторию в Южной Америке. Важную роль в ней играет материаловедение, и заслуга в этом принадлежит Хорхе Сабато.

14.4.5. Георгий Курдюмов и материаловедение в России

Пути ученых в России были не из легких, особенно для тех опередивших свое время личностей, которые заметно превосходили своих современников. В главе 3 упоминал Федорова, одного из троих создателей теории пространственных групп в конце XIX века, который не нашел на родине признания своих сложных идей. Здесь же я хочу вспомнить Михаила Васильевича Ломоносова (1711–1765), русского математика, ученого и литератора, который интересовался всей наукой, существовавшей на тот

момент в Санкт-Петербурге. Он настаивал на фундаментальной связи между химией и физикой задолго до рождения Вильгельма Оствальда (Ломоносов говорил, что «химик, лишенный знания физики, подобен слепому человеку, который ищет наощупь»), трудился над улучшением технологии производства стекла в своей родной стране, до Лавуазье занимался теорией флогистона. Эти факты взяты из еще не опубликованного эссе о Ломоносове, написанного английским историком науки Майклом Гоаром (Hoare), которое было им любезно мне предоставлено. Гоар говорит: «Мы можем без серьезной оговорки считать Ломоносова первым современным физическим химиком, материаловедом, минералогом, керамистом, руководителем исследований и научного образования, и это даже приблизительно не исчерпывает перечень сфер его деятельности». (Позже в 2000 году Гоар сказал, что некоторые из идей, приписываемых Ломоносову, на самом деле следовало бы приписать Роберту Бойлю, жившему столетием ранее; их идеи иногда трудно разделить.) Ломоносов был вынужден тратить слишком много энергии в политических распрях в Петербургской академии наук; он не был в этом ни первым, ни последним. Человек, которому посвящен этот параграф, не тратил свое время на политику и оказал огромное влияние на металлургию и материаловедение в своей стране.

Георгий Вячеславович Курдюмов (1902–1996; рис. 14.6), сын священнослужителя, был наиболее известным металлургом своего поколения в Советском Союзе, человеком, который был не только великим ученым-исследователем, но также человеком редких качеств. Он и многие люди, которые тесно с ним сотрудничали, целые десятилетия посвятили решению единого круга проблем. В отношении некоторых ученых это могло быть признаком недостатка воображения, но в отношении Курдюмова это было показателем природной любознательности и способности задавать ясные вопросы и ставить важные эксперименты, которые давали бы на них ясные ответы. Я очень огорчен тем, что у меня не было случая встретиться с ним лично.



Рис. 14.6. Портрет Георгия Вячеславовича Курдюмова

Курдюмов получил образование физика в знаменитом институте Абрама Иоффе в Петербурге⁹⁶. Один из позднейших коллег Курдюмова Александр Ройтбурд в воспоминаниях о своем уважаемом учителе [Roytburd, 1999] описывает Институт Иоффе как «колыбель всей советской физики». (Сейчас его директором является Жорес Алферов, Нобелевский лауреат 2000 года.) По словам Ройтбурда, « всю жизнь работая в области металловедения, Курдюмов поддерживал тесные отношения со всем физическим обществом и многое сделал для развития металловедения, которое является фундаментом современного материаловедения ».

Будучи еще очень молодым ученым, Курдюмов занялся решением важной задачи: как и почему углеродистая сталь делается твердой, когда она быстро охлаждается из раскаленного докрасна состояния. Он установил, что твердая фаза, мартенсит, – это искаженная форма объемноцентрированного кубического железа с растворенным углеродом. Он исследовал кристаллографию мартенсита в зависимости от содержания углерода, получил диплом и затем в 1930 году был включен в группу из 220 совет-

⁹⁶ Г.В. Курдюмов получил образование в Ленинградском политехническом институте (1921–1926) и с лета 1923 года работал в Институте Иоффе. – *Прим. перев.*

ских ученых, которым было разрешено выехать за границу. Он посетил в Берлине немецкого металлурга Георга Закса; Закс создал метод выращивания монокристаллов сплавов на основе меди, и Курдюмов быстро нашел способ, как применить этот метод к выращиванию кристаллов аустенита. Аустенит – это (гранецентрированная кубическая) высокотемпературная фаза стали, которая только благодаря легированию может стабилизироваться при комнатной температуре и из которой в ходе остывания формируется мартенсит. Затем он охладил кристаллы аустенита, чтобы они превратились в мартенсит, и изучил, с помощью дифракции рентгеновских лучей, ориентационные соотношения между двумя этими фазами. В результате было получено примечательное соотношение Курдюмова–Закса. Он также стал убежденным сторонником идеи, что мартенситное превращение (термин Курдюмова) происходит в форме сдвига, без диффузии, что стало началом семидесятилетних интенсивных исследований этого типа превращений, особенно в сталях (и не только в них).

Вернувшись в Советский Союз, он поехал на Украину, чтобы вместе со своей женой-ученым принять участие в создании научно-исследовательского института в Днепропетровске, где он и продолжил свои исследования. Он был приглашен занять должность директора, пытался избежать такой судьбы (он полагал, что был бы плохим администратором и что, занимаясь административной деятельностью, он потерял бы связь с реальной наукой и стал бы неспособен должным образом направлять научную работу), но его убедили преодолеть свои сомнения. На протяжении своей долгой карьеры он и занимался административной работой (обычно одновременно более чем в одном институте), и оставался уникальным ученым. Во время войны институт был эвакуирован, а после войны переехал в Москву, и Курдюмов переехал вместе с ним. Проживая в Москве, он также создал лабораторию физики металлов в Киеве, на Украине, и руководил как московским, так и киевским подразделениями [Khandros, 1992]. В обеих лабораториях исследовались особенности и детали мартенситного превращения, его кристаллография, кинетика и механизм. Курдюмов стал знаменит на весь мир и установил тесные связи особенно с американскими и японскими учеными. Он и Хондрос [Kurdyumov and Khandros, 1948] опубликовали первое исследование, посвященное «термоупругим» фазовым превращениям, за которым последовали многие исследования материалов, обладающих памятью формы, основанные на наведенных напряжениями мартенситных превращениях. Я вспоминаю, как читал эту работу и был изумлен ее качеством. Я лишь кратко упомянул о некоторых из многочисленных глубоких исследований, которые были проведены в лабораториях Курдюмова и нашли воплощение более чем в 300 работах. Панегрик Ройтбурда (1999) гораздо более подробен. Курдюмов был директором

Московского института до 1978 года. Наиболее важным его достижением было воспитание целого поколения металлургов-исследователей высокого уровня, для которых он всегда оставался примером для подражания.

Следует упомянуть еще о двух вещах. Институт Курдюмова в Москве был частью огромной сети институтов, руководимых Советской академией наук, а киевская лаборатория и затем институт относились к Украинской АН. (Внутри советской сферы влияния, и также в Китае, академии наук были основным средоточием научных исследований – в сущности, академии были и являются государственными структурами – тогда как на Западе академии – независимые объединения специалистов, готовых консультировать правительства, но не управлять лабораториями. (Незадолго до первой мировой войны, когда Американская национальная академия наук (NAS) была на стадии формирования, раздавались голоса в защиту того, чтобы лаборатории управлялись NAS, но эта идея вскоре была отвергнута. Независимость от государства была слишком дорога, чтобы пойти на такой компромисс.)

Все, кто хорошо знал Курдюмова, говорят о его доброте, предупредительности к сотрудникам и мужестве. Ройтбурд отмечает: «Чтобы стать у истоков новой научной эпохи, нужно быть великим ученым, чтобы создать школу, нужно быть великим человеком. Его личность завораживала каждого, кто его встречал, но мы, его ученики, коллеги и друзья, были особенно им очарованы ... Он был директором нашего института, но не это определяло его авторитет. Он был духовным лидером из-за своей дальновидности, своего энтузиазма, уважения к научной истине, веры в то, что истина важнее успеха». Другой сотрудник Курдюмова, Евгений Гликман, рассказывал [Glickman, 1999], что «его тетя, которая работала с Георгием Вячеславовичем Курдюмовым в Днепропетровске, всегда вспоминала, что в разгар сталинского террора, в 1937–1938 годах, Георгий Вячеславович Курдюмов спас ее и многих своих коллег, с риском для собственной жизни прося за них в КГБ. Это было без сомнения небезопасное – и во всяком случае нетипичное – поведение в то время».

На протяжении всей активной деятельности Курдюмова в России металлургия изучалась в одних местах, полупроводники – в других, керамика – в-третьих, и материаловедения не существовало. Перестройка Горбачева привела к возникновению новых возможностей для независимой инициативы. В 1985 году мужественный русский профессор Ю.Д. Третьяков, который до этого долго пробыл в лаборатории Раствама Роя в Пенсильванском университете (см. первый параграф этой главы) и был воодушевлен идеями Роя, учредил пятилетний курс материаловедения (науки о материалах) для русских студентов в МГУ им. М.В. Ломоносова. Ввиду особенностей профессиональной принадлежности Третьякова, основной

акцент в этом курсе сделан на химии, но в докладе, представленном на встрече в Пенсильванском университете в 1999 году [Tretyakov, 1999; Tretyakov, 2000], он кажется хорошо выстроенным и сбалансированным. Эта программа привлекла многих студентов. Таким образом, этот параграф заканчивается, как и начался, с упоминания имени Михаила Васильевича Ломоносова. Я хотел бы думать, что профессор Третьяков также до некоторой степени был воодушевлен примером Георгия Вячеславовича Курдюмова.

ЭПИЛОГ

Пришло время связать воедино все, что было сказано ранее. Материаловедение (MSE) представляет собой обширную область исследований, и я неоднократно предупреждал читателя, что в рамках этой книги, несмотря на то что в ней более 560⁹⁷ страниц, я смог лишь слегка коснуться некоторых тем.

Прежде всего, что есть материаловедение? Я прошел свой профессиональный путь, почти не задавая этого вопроса вслух, я всегда верил, что правильный способ задавать его – использовать средство, которое философы называют «явным определением», то есть указывать, говоря «Вот». Главным образом поэтому в 1965 году я взял на себя тяжкий труд создания нового «Journal of Materials Science»; этот журнал был призван показать, что именно представляет собой мой новый предмет, и я считаю, что он справился со своей задачей. Эта книга также является проявлением «явного определения». Сразу же после того, как я был назначен профессором материаловедения в университет Сассекса, я написал статью под названием «Что такое материаловедение?» [Cahn, 1965]. Подводя итог своим изысканиям, я написал: «... материаловед должен работать с несколькими уровнями организации материи, каждый из которых подкреплён предыдущим. Таков же принцип работы биолога: начиная со стенок клетки, он переходит к изучению формы и строения клетки в целом, затем отдельного органа (составленного из клеток), а затем и всего организма». И сейчас я считаю, что этот принцип является ключевым для нашей дисциплины (мы применяем его для изучения неодушевленной и искусственной природы, а биологи – для изучения живой) и что наиболее важная, определяющая тема материаловедения (MSE) – *микроструктура*. Сюда же можно добавить гораздо более широкое по значению современное понятие *мезоструктуры* (этот термин особенно нравится разработчикам аналоговых и численных моделей полимеров и применяется для определения уровня организации, находящегося между атомным/молекулярным и макроскопическим).

Недавно профессор материаловедения (MSE) из МТИ Мертон Флемингс рассмотрел вопрос о том, «что произойдет дальше с кафедрами материаловедения» [Flemings, 1999]. Может ли научная область быть одновременно и *мультидисциплиной*, совмещающей много классических дисциплин, и самостоятельной дисциплиной. По словам Флемингса, материаловедение (MSE) объединяет оба варианта. Разрешение дилеммы

⁹⁷ В английском издании.

заключается в том, чтобы «признать дисциплиной всестороннее техническое изучение связей между структурой, свойствами, обработкой и внешним видом материалов, с упором на инженерию». Он утверждает, что именно этому учат на независимых материаловедческих кафедрах. Эта четырехкомпонентная структура изображена на рисунке 15.1.(а) в виде тетраэдра. Впервые такая схема была предложена в работе 1989 года. Далее Флемингс говорит, что «жизнеспособность материаловедения как дисциплины, а также жизнеспособность независимых кафедр материаловедения внутри системы университета зависит от того, насколько мы преуспеем в уточнении этой парадигмы и в использовании ее на пользу обществу». Некоторые видят эту схему более сложной; так, Ши [Shi, 1999],

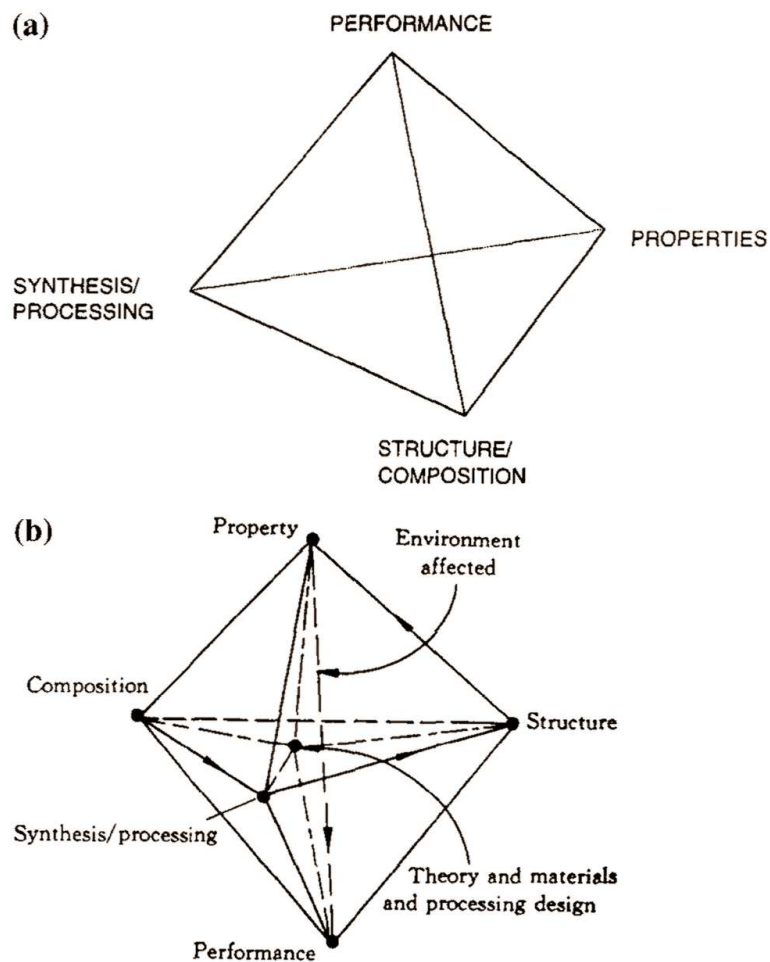


Рис. 15.1. (а) Четыре компоненты материаловедения (по Флемингсу);
(б) Шесть компонентов материаловедения (по Ши)

заслуженный китайский материаловед, настаивает на том, что «состав», важен так же, как и структура, и он должен рассматриваться отдельно от нее, что «обработку» нужно связать с «синтезом», и в центр этой системы он помещает «теорию конструирования материалов и обработки», очевидно включая компьютерное численное моделирование. Его взгляд на этот вопрос показан на рисунке 15.1 (б).

Не следует обращать слишком большое внимание на приверженность специалистов к различного рода полиэдрам: они являются не более чем визуальной помощью пониманию. Важно то, что разные компоненты материаловедения тесно связаны, как на этих рисунках каждая точка связана с другой точкой. Каждый из компонентов, вне зависимости от того, четыре или шесть, требуют знакомства с классическими дисциплинами, такими как физика, химия, физическая химия, и с дополнительными не вполне независимыми науками, например такими как реология и коллоидная наука.

Хотя я полностью согласен и с Флемингсом, и с Ши в вопросе о важности предложенных ими схем, я по-прежнему убежден, что центральной компонентой является микроструктура, которая лучше всего выделяет материаловедение (MSE) из ряда остальных дисциплин; об этом свидетельствует каждая глава моей книги. Остальные компоненты на схемах тесно связаны с микроструктурой: так, самоупорядочивающиеся материалы (компонента – обработка/синтез) имеют точно контролируемую микроструктуру, компонента – состав – вследствие явления сегрегации существенно меняется от точки к точке – и все это тесно связано со свойствами.

Вспомним, когда во второй главе я говорил о возникновении дисциплины посредством отделения и возникновении с помощью объединения, я заявил, что материаловедение (MSE) и геология являются первыми примерами дисциплин, возникших с помощью объединения. Это исторически необычно. Например, в своей работе о том, как химия и физика выделились в отдельные дисциплины и затем химия сама разделилась, Най [Nye 1993] утверждает (существенно упрощая), что примерно в 1830 году химия решительно откололась от экспериментальной философии (или *physique générale*), сделав объектом своих исследований молекулы, их реакции и свойства и таким образом отмежевавшись от физики. Гораздо труднее было приемлемо сформулировать предмет физики, нежели химии, но это не помешало физикам за последние два века добиться безусловных успехов. Сходным образом, мы, материаловеды, занимаемся своим делом вне зависимости от того, можем мы дать ему определение или нет.

Так, примерно через полвека после возникновения самого понятия материаловедения (MSE) оно стало для нас ясно определенной дисциплиной. На самом деле оно является еще и мультидисциплиной с рассеянными по всему миру независимыми материаловедческими кафедрами и исследо-

вательскими институтами, своими собственными разнообразными журналами и учебниками и огромным числом профессионалов, также рассеянных по всему миру, которые называют себя материаловедом и взаимодействуют друг с другом. У нас есть профессия, которой можно гордиться.

Список литературы⁹⁸

К главе 1

- Baker, W.O. (1967) *J. Mater.* **2**, 917.
- Bever, M.B. (1988) *Metallurgy and Materials Science and Engineering at MIT: 1865–1988* (privately published by the MSE Department).
- Cahn, R.W. (1970) *Nature* **225**, 693.
- Cahn, R.W. (1992) *Artifice and Artefacts: 100 Essays in Materials Science* (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia) p. 314.
- Christenson, G.A. (1985) Address at memorial service for Herbert Hollomon, Boston, 18 May.
- COSMAT (1974) *Materials and Man's Needs: Materials Science and Engineering. Summary Report of the Committee on the Survey of Materials Science and Engineering* (National Academy of Sciences, Washington, DC) pp. 1, 39.
- Cox, J.A. (1979) *A Century of Light* (Benjamin Company for The General Electric Company, New York).
- Fine, M.E. (1990) The First Thirty Years, in: *Tech, The Early Years: a History of the Technological Institute at Northwestern University from 1939 to 1969* (privately published by Northwestern University) p. 121.
- Fine, M.E. (1994) *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24**, 1.
- Fine, M.E. (1996) Letter to the author dated 20 March 1996.
- Fleischer, R.L. (1998) *Tracks to Innovation* (Springer, New York) p. 31.
- Frankel, J.P. (1957) *Principles of the Properties of Materials* (McGraw-Hill, New York).
- Furukawa, Y. (1998) *Inventing Polymer Science* (University of Pennsylvania Press, Philadelphia).
- Gaines, G.L. and Wise, G. (1983) in: *Heterogeneous Catalysis: Selected American Histories. ACS Symposium Series 222* (American Chemical Society, Washington, DC) p. 13.
- Harwood, J.J. (1970) Emergence of the field and early hopes, in *Materials Science and Engineering in the United States*, ed. Roy, R. (Pennsylvania State University Press) p. 1.
- Hoddeson, L., Braun, E., Teichmann, J. and Weart, S. (editors) (1992) *Out of the Crystal Maze* (Oxford University Press, Oxford).
- Hollomon, J.H. (1958) *J. Metals (AIME)*, **10**, 796.

⁹⁸ Дан в соответствии с оригиналом.

- Hounshell, D.A. and Smith, J.K. (1988) *Science and Corporate Strategy: Du Pont R&D, 1902–1980* (Cambridge University Press, Cambridge) pp. 229, 245, 249.
- Howe, J.P. (1987) Letters to the author dated 6 January and 24 June 1987.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. (1976) *Introduction to Ceramics*, 2nd edition (Wiley, New York).
- Имеется перевод:
- Кингери У. Д. Введение в керамику // Пер. с англ. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1967, 502 с.
- Kingery, W.D. (1981) in *Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*, ed. Levinson, L.M. (American Ceramic Society, Columbus, OH) p. 1.
- Kingery, W.D. (1999) Text of an unpublished lecture, *The Changing World of Ceramics 1949–1999*, communicated by the author.
- Kuo, K.H. (1996) Letter to the author dated 30 April 1996.
- Liebhafsky, H.A. (1974) *William David Coolidge: A Centenarian and his Work* (Wiley-Interscience, New York).
- Markl, H. (1998) *European Review* **6**, 333.
- Morawetz, H. (1985) *Polymers: The Origins and Growth of a Science* (Wiley-Interscience, New York; republished in a Dover edition, 1995).
- Mott, N.F. (organizer) (1980) The Beginnings of Solid State Physics, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **371**, 1.
- Pasaras, P.A. and Langford, H.D. (eds.) (1987) *Advancing Materials Research* (National Academy Press, Washington DC).
- Riordan, M. and Hoddeson, L. (1997) *Crystal Fire: The Birth of the Information Age* (W.W. Norton, New York).
- Roy, R. (1977) Interdisciplinary Science on Campus – the Elusive Dream, *Chemical Engineering News*, August.
- Seitz, F. (1994) *MRS Bulletin* **19/3**, 60.
- Shockley, W., Hollomon, J.H., Maurer, R. and Seitz, F. (editors) (1952) *Imperfections in Nearly Perfect Crystals* (Wiley, New York).
- Sproull, R.L. (1987) *Annu. Rev. Mater. Sci.* **17**, 1.
- Suits, C.G. and Bueche, A.M. (1967) in *Applied Science and Technological Progress: A Report to the Committee on Science and Astronautics*, US House of Representatives, by the National Academy of Sciences (US Government Printing Office, Washington, DC) p. 297.
- Turnbull, D. (1980) in *Laser and Electron Beam Processing of Materials*, ed. White, C.W. and Percy, P.S. (Academic Press, New York) p. 1.
- Turnbull, D. (1983) *Annu. Rev. Mater. Sci.* **13**, 1.
- Turnbull, D. (1986) *Autobiography*, unpublished typescript.
- Westbrook, J.H. and Fleischer, R.L. (1995) *Intermetallic Compounds: Principles and Practice* (Wiley, Chichester, UK).

Wise, G. (1985) Willis R. Whitney, General Electric, and the Origins of US Industrial Research (Columbia University Press, New York).

К главе 2

Aernoudt, K., van Houtte, P. and Leffers, T. (1993) in *Plastic Deformation and Fracture of Materials*, edited by H. Mughrabi, Volume 6 of *Materials Science and Technology*, ed. R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer (VCH, Weinheim) p. 89.

Alexander, A.E. and Johnson, P. (1949) *Colloid Science*, 2 volumes (Clarendon Press, Oxford).

Armstrong, H.E. (1936) *Chem. Indus.* **14**, 917.

Arrhenius, S. (1889) *Z. Phys. Chem.* **4**, 226.

Bartlett, P., Ottewill, R.H. and Pusey, P.N. (1992) *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3801.

Bartlett, P. and van Meegen, W. (1993) in *Granular Matter*, ed. A. Mehta (Springer, Berlin) p. 195.

Batchelor, G.K. (1958) *G.I. Taylor, Scientific Papers, Volume 1, Mechanics of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge).

Batchelor, G.K. (1996) *The Life and Legacy of G.I. Taylor*, Chapter 11 (Cambridge University Press, Cambridge).

Berger, V. (1999) *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **4**, 209.

Bulatov, V.V., Yip, Si. and Arias, T. (1996) *J. Computer-Aided Mater. Design* **3**, 61.

Cahn, R.W. (1995) in *Twentieth Century Physics*, ed. L.M. Brown, A. Pais and B. Pippard, vol. 3 (Institute of Physics Publishing, Bristol and American Institute of Physics Press, New York) p. 1505.

Calvert, P. (1997) (book review) *Nature* **388**, 242.

Cohen, C. (1996) *British Journal of the History of Science* **29**, 171.

Cottrell, A.H. (1953) *Dislocations and Plastic Flow in Crystals* (Clarendon Press, Oxford).

Имеется перевод:

Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах // Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1958, 276 с.

Cottrell, A.H. (1964) *The Mechanical Properties of Matter* (Wiley, New York).

Crawford, E. (1996) *Arrhenius: From Ionic Theory to Greenhouse Effect* (Science History Publications/USA, Canton, MA).

De Gennes, P.-G. (1979) *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, NY).

Имеется перевод:

Жен П.Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров // Пер. с англ. – М.: Мир, 1982, 368 с.

- Dolby, R.G.A. (1976a) *Hist. Stud. Phys. Sci.* **7**, 297.
- Dolby, R.G.A. (1976b) in *Perspectives on the Emergence of Scientific Disciplines*, ed. G. Lemaine, R. MacLeod, M. Mulkay and P. Weingart (The Hague, Mouton) p. 63.
- Elam C.F. (1935) *Distortion of Metal Crystals* (Clarendon Press, Oxford).
- Eley, D.D. (1976) Memoir of Eric Rideal, *Biogr. Mem. Fellows Roy. Soc.* **22**, 381.
- Evans, D.F. and Wenneström, H. (1999) *The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry and Biology Meet* (Wiley-VCH, Weinheim).
- Faraday Division, Roy. Soc. of Chem., London (1995) A celebration of physical chemistry, *Faraday Discussions*, No. 100.
- Flory, P.J. (1953) *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, NY).
- Frankel, D. (1993) *Physics World*, February, p. 24.
- Frost, H.J. and Ashby, M.F. (1982) *Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics* (Pergamon Press, Oxford).
- Имеется перевод:
- Фрост Г.Дж., Эшби М. Ф. Карты механизмов деформации // Пер. с англ. – Челябинск: Металлургия, 1989, 328 с.
- Fujita, F.E. (editor) (1994, 1998) *Physics of New Materials* (Springer, Berlin).
- Furukawa, Y. (1998) *Inventing Polymer Science: Staudinger, Carothers and the Emergence of Macromolecular Chemistry* (Pennsylvania University Press, Philadelphia).
- Glasstone, S. (1940) *Textbook of Physical Chemistry* (Macmillan, London).
- Graham, T. (1848) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **151**, 183.
- Grier, D.G. (editor) (1998) A series of papers on colloidal crystals, in *MRS Bulletin*, October 1998.
- Gumbsch, P. (1998) *Science* **279**, 1489.
- Harrison, D. (1996) Interview.
- Hoddeson, L., Braun, E., Teichmann, J. and Weart, S. (editors) (1992) *Out of the Crystal Maze: Chapters from the History of Solid-State Physics* (Oxford University Press, Oxford).
- Jacques, J. (1987) *Berthelot: Autopsie d'un Mythe* (Belin, Paris).
- Joannopoulos, J.D., Villeneuve, P.R. and Fan, S. (1997) *Nature* **386**, 143.
- Johnson, P. (1996) Unpublished autobiography.
- Khan, A.S. and Huang, S. (1995) *Continuum Theory of Plasticity* (Wiley, New York).
- Kröger, F.A. (1974) *The Chemistry of Imperfect Crystals*, 2 volumes (North Holland, Amsterdam).
- Имеется перевод:

- Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов // Пер. с англ. – М.: Мир, 1969, 654 с.
- Kuhn, T. (1970) *The Structure of Scientific Revolutions*, 2nd revised edition (Chicago University Press).
- Имеется перевод:
- Кун Т. Структура научных революций // Пер. с англ. – М.: Прогресс, 1975, 287 с.
- Laidler, K.J. (1993) *The World of Physical Chemistry* (Oxford University Press, Oxford).
- Larsen, A.E. and Grier, D.G. (1996) *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3862.
- Liebhaufsky, H.A., Liebhaufsky, S.S. and Wise, G. (1978) *Silicones under the Monogram: A Story of Industrial Research* (Wiley-Interscience, New York).
- McMillan, F.M. (1979) *The Chain Straighteners – Fruitful Innovation: the Discovery of Linear and Stereoregular Synthetic Polymers* (Macmillan, London).
- Mendelssohn, K. (1973) *The World of Walther Nernst* (Macmillan, London). A German translation published 1976 by Physik-Verlag, Weinheim, as *Walther Nernst und seine Zeit*.
- Montgomery, S.L. (1996) *The Scientific Voice* (The Guilford Press, New York) p. viii.
- Morawetz, H. (1985) *Polymers: The Origins and Growth of a Science* (Wiley, New York) (Reprinted (1995) as a Dover, Mineola, NY edition).
- Mossman, S.T.E. and Morris, P.J.T. (1994) *The Development of Plastics* (Royal Society of Chemistry, London).
- Mott, N.F. (editor) (1980) *Proc. Roy. Soc. Lond.* **371A**, 1.
- NCUACS (2000) Annual Report of the National Cataloguing Unit for the Archives of Contemporary Scientists, University of Bath, UK, p. 10.
- Nye, M.J. (1972) *Molecular Reality: A Perspective on the Scientific Work of Jean Perrin* (Macdonald, London and, American Elsevier, New York).
- Ostwald, W. (1914) *Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen: Eine Einführung in die Kolloidchemie* (Steinkopff, Dresden and Leipzig).
- Parsonage, N.G. and Staveley, L.A.K. (1979) *Disorder in Crystals* (Oxford University Press, Oxford).
- Имеется перевод:
- Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Часть 1 // Пер. с англ. – М.: Мир, 1982, 434 с.
- Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Часть 2 // Пер. с англ. – М.: Мир, 1982, 335 с.
- Passmore, J. (1978) *Science and Its Critics* (Duckworth, London) p. 56.
- Pendry, J.B. (1999) *Current Science (India)* **76**, 1311.

Price, I. de Solla J. (1963) *Little Science, Big Science*, Chapter 3. (Reprinted in (1986) *Little Science, Big Science ... and Beyond*) (Columbia University Press, New York).

Pusey, P.N. (2001) Colloidal Crystals, in *Encyclopedia of Materials* ed. K.H.J. Buschee et al. (Pergamon, Oxford) in press.

Rao, C.N.R. and Gopalakrishnan, J. (1986, 1997) *New Directions in Solid State Chemistry* (Cambridge University Press, Cambridge).

Имеется перевод:

Рао Ч., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела // Пер. с англ. – Новосибирск: Наука, 1990, 520 с.

Rideal, E. (1970) Text of a talk, «Sixty Years of Chemistry», presented on the occasion of the official opening of the West Wing, Unilever Research Laboratory, Port Sunlight, 20 July, 1970 (privately printed).

Russell, C.A. (1976) *The Structure of Chemistry – A Third-Level Course* (The Open University Press, Milton Keynes, UK).

Schiøtz, J., DiTolla, F.D. and Jacobsen, K.W. (1998) *Nature* **391**, 561.

Schmalzried, H. (1995) *Chemical Kinetics of Solids* (VCH, Weinheim).

Schmid, E. and Boas, W. (1935) *Kristallplastizität* (Springer, Berlin).

Servos, J.W. (1990) *Physical Chemistry from Ostwald to Pauling: The Making of a Science in America* (Princeton University Press, Princeton, NJ).

Seymour, R.B. and Kirshenbaum, G.S. (1986) *High Performance Polymers: Their Origin and Development* (Elsevier, New York).

Shockley, W., Hollomon, J.H., Maurer, R. and Seitz, F. (editors) (1952) *Imperfections in Nearly Perfect Crystals* (Wiley, New York, and Chapman and Hall, London).

Siilivask, K. (1998) Europe, Science and Baltic Sea, in *Euroscientia Forum* (European Commission, Brussels) p. 29.

Staudinger, H. (1932) *Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen* (Springer, Berlin).

Stockmayer, W.H. and Zimm, B.H. (1984) *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 1.

Strobl, G. (1996) *The Physics of Polymers* (Springer, Berlin).

Taylor, G.I. (1938) *J. Inst. Metals* **62**, 307.

Tanner, R.I. and Walters, K. (1998) *Rheology: An Historical Perspective* (Elsevier, Amsterdam).

Timoshenko, S. (1934) *Introduction to the Theory of Elasticity for Engineers and Physicists* (Oxford University Press, London).

Truesdell, C.A. (1977, 1991) *A First Course in Rational Continuum Mechanics* (Academic Press, Boston).

Имеется перевод:

Труделл К. Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред // Пер. с англ. – М.: Мир, 1975, 592 с.

- Van't Hoff, J.H. (1901) Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt (Oldenbourg, München and Berlin).
- Walters, K. (1998) private communication.
- Warner, F. (1996) Interview.
- Weiser, H.B. (1939) *A Textbook of Colloid Chemistry*, 2nd edition (Wiley, New York).
- Wise, G. (1983) *Isis* **74**, 7.
- Wise, G. (1985) Willis R. Whitney, General Electric, and the Origins of US Industrial Revolution (Columbia University Press, New York).
- Yagi, E., Badash, L. and Beaver, D. de B. (1996) *Interdiscip. Sci. Rev.* **21**, 64.
- Ziman, J. (1996) *Sci. Stud.* **9**, 67.

К главе 3

- Aaronson, H.I., Lee, J.K. and Russel, K.C. (1978) Diffusional nucleation and growth, in *Precipitation Processes in Solids*, eds. Russell, K.C. and Aaronson, H.I. (Metallurgical Society of AIME, New York) p. 31.
- Aaronson, H.I., Laughlin, D.E., Sekerka, R.F. and Wayman, C.M. (1982) Solid→Solid Phase Transformations (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA).
- Adams, B.L., Wright, S.I. and Kunze, K. (1993) *Metall. Trans.* **24A**, 819.
- Agricola, G. (1556, 1912) *De re metalica* (1556). Translated into English, 1912, by Herbert Hoover and Lou Henry Hoover, The Mining Magazine, London. Reprinted in facsimile by the AIME, New York, 1950. (see also entry on Agricola in *Encyclopedia Britannica*, 15th edition, 1974, by R.W. Cahn).
- Aitchison, L. (1960) *A History of Metals*, 2 volumes (Macdonald and Evans, London).
- Alfè, D., Gillan, M.J. and Price, G.D. (1999) *Nature* **401**, 462; see also *News and Views* comment by M.S.T. Bukowinski, p. 432 of the same issue.
- Amelinckx, S. (1964) *The Direct Observation of Dislocations* (Academic Press, New York).
- Имеется перевод:
Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций // Пер. с англ. – М.: Мир, 1968, 440 с.
- Anderson, P.W. (1979) *J. Appl. Phys.* **50**, 7281.
- Andrade, E.N. da C. (1923) *The Structure of the Atom* (Bell and Sons, London).
- Anon. (editor) (1981) *Gefüge der Metalle: Entstehung, Beeinflussung, Eigenschaften* (Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel).
- Anon. (1982) *Bull. Alloy Phase Diagrams* **2**, 423.
- Anon. (1998) *IUCr Newsletter* **6**(2), 15.

- Armstrong, H.E. (1927) *Nature* **120**, 478.
- ASM (1959) *Magnetic Properties of Metals and Alloys* (multiple authors, no editor) (American Society for Metals, Cleveland, Ohio).
- Barr, L.W. (1997) *Def. Diff. Forum* **143–147**, 3.
- Barrett, C.S. and Massalski, T.B. (1966) *Structure of Metals: crystallographic methods, principles and data*, 3rd edition, Chapters 11 and 18 (McGraw-Hill, New York). The first and second editions appeared in 1943 and 1952, under Barrett's sole authorship.
- Batchelor, G.K. (1958) *The Scientific Papers of Sir Geoffrey Ingram Taylor; Mechanics of Solids*, vol. 1 (The University Press, Cambridge).
- Batchelor, G.K. (1996) *The Life and Legacy of G.I. Taylor*, Chapter 11 (Cambridge University Press, Cambridge) esp. pp. 150, 152.
- Bates, L.F. (1961) *Modern Magnetism*, 4th edition (Cambridge University Press, London).
- Baumhauer, H. (1912) *Z. Krist.* **50**, 33.
- Beall F.W., Phillips, Rob and Carlsson, Anders E. (1996) *Encyclopedia of Applied Physics*, vol. 14 (Wiley-VCH, Weinheim) p. 317.
- Becker, R. and Döring, W. (1935) *Ann. Physik* **24**, 719.
- Becker, R. and Döring, W. (1939) *Ferromagnetismus* (Springer, Berlin).
- Béranger, G. et al. (1996) *A Hundred Years after the Discovery of Invar ... the Iron-Nickel Alloys* (Lavoisier Publishing, Paris).
- Bernal, J.D. (1949) *J. Chem. Soc.* p. 2108 (This journal at that time carried no volume numbers).
- Besson, P., Poirier, J.-P. and G.D. Price (1996) *Phys. Chem. Minerals* **23**, 337.
- Bever, M.B. and Rocca, R. (1951) *Revue de Métallurgie* **48(5)**, 3.
- Bijvoet, J.M., Burgers, W.G. and Hägg, G. (1972) *Early Papers on Diffraction of X-rays by Crystals* (Int. Union of Crystallography, Utrecht) pp. 5.
- Binder, K. (1991) *Phase Transformations in Materials*, ed. Haasen, P., in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 405.
- Biringuccio, V. (1540, 1945) *Pirotechnia* (Venice, 1540). An English translation by C.S. Smith and M.T. Gnudi was published by the AIME (American Institute of Mining and Metallurgical Engineers), New York, 1945.
- Boulesteix, C. (editor) (1998) *Oxides: Phase Transitions, Non-Stoichiometry, Superconductors in Key Engineering Materials*, vol. 155–156.
- Bozorth, R.M. (1951) *Ferromagnetism* (Van Nostrand, New York).
- Имеется перевод:
Бозорт Р.М. Ферромагнетизм // Пер. в англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1956, 784 с.
- Bradley, A.J. and Thewlis, J. (1926) *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **112**, 678.

- Bragg, W.H. (1917) in *Science and the Nation*, ed. Seward, A.C. (Cambridge University Press, Cambridge) p. 24.
- Bragg, W.L. (1975, 1992) *The Development of X-ray Analysis* (G. Bell and Sons, London) 1975 (Dover Editions, Mineola, NY) 1992.
- Bragg, W.L. and Williams, E.J. (1934) *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **145**, 699.
- Braun, E. (1992) in *Out of the Crystal Maze: Chapters from the history of Solid-State Physics*, eds. Hoddeson, L., Braun, E., Teichmann, J. and Weart, S. (Oxford University Press, Oxford) p. 317.
- Brearley, H. (1995) *Steel-makers and Knotted String* (The Institute of Materials, London). This book is a combination of *Steel-makers* (originally published in 1933) and *Knotted String* (originally published in 1941).
- Brillouin, L. (1930) *J. Phys. Radium* **1**, 377.
- Brown, L.M., Pais, A. and Pippard, B. (1995) *Twentieth Century Physics*, 3 volumes (Institute of Physics Publishing and American Institute of Physics, Bristol, Philadelphia and New York).
- Brush, S. (1967) *Rev. Mod. Phys.* **39**, 883.
- Burke, J.G. (1966) *The Origins of the Science of Crystals* (University of California Press, Berkeley and Los Angeles).
- Burton, W.K., Cabrera, N. and Frank, F.C. (1951) *Phil. Trans. Roy. Soc. (Lond.) A* **243**, 299.
- Cahn, J.W. and Hilliard, J.E. (1958) *J. Chem. Phys.* **28**, 258.
- Cahn, J.W. (1961) *Acta Metall.* **9**, 795.
- Cahn, R.W. (editor) (1965) *Physical Metallurgy* (North-Holland, Amsterdam). Subsequent editions appeared in 1970, 1983 and 1996, the last two edited jointly with P. Haasen.
- Имеется перевод:
Физическое металловедение в 3-ех т. под ред. Кана Р.У. // Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987, 638 с.
- Cahn, R.W. (1975) *Nature* **253**, 310.
- Cahn, R.W. (1985) The discovery of polygonization, in *Dislocations and Properties of Real Materials* (The Institute of Metals, London) p. 12.
- Cahn, R.W. (1993) The place of atomic order in the physics of solids and in metallurgy, in *Physics of New Materials*, ed. Fujita, F.E. (Springer, Berlin) p. 179. (1998) Second, updated edition.
- Cahn, J.W. (1991) *Scandinavian J. Metall.* **20**, 9.
- Cahn, R.W. (1998) Metals combined – or chaos vanquished, *Proc. Roy. Inst. Great Britain* **69**, 215.
- Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (1991–1998), *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, 18 volumes plus a Cumulative Index volume and 2 Supplementary volumes (VCH; now Wiley-VCH, Weinheim).

Caroe, G.M. (1978) *William Henry Bragg* (Cambridge University Press, Cambridge).

Cercignani, C. (1998) *Ludwig Boltzmann: The Man who Trusted Atoms* (Oxford University Press, Oxford).

Chaloner, C. (1997) *British J. Hist. Sci.* **30**, 357.

Christian, J.W. (1965) *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Pergamon Press, Oxford).

Имеется перевод:

Кристиан Дж. Теория фазовых превращений в металлах и сплавах // Пер. с англ. – М.: Мир, 1978, 806 с.

Cottrell, A.H. (1948) *Theoretical Structural Metallurgy*, 2nd edition, 1955 (Edward Arnold, London).

Cottrell, A.H. (1953) *Dislocations and Plastic Flow in Crystals* (Clarendon Press, Oxford).

Имеется перевод:

Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах // Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1958, 276 с.

Cottrell, A.H. (1964) *The Mechanical Properties of Matter* (Wiley, New York).

Cottrell, A. (1988) *Introduction to the Modern Theory of Metals* (The Institute of Metals, London).

Cottrell, A. (1998) *Concepts in the Electron Theory of Metals* (IOM Communications Ltd., London) p. 84.

Dahl, P.F. (1997) *Flash of the Cathode Rays: A History of J.J. Thomson's Electron* (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia).

Daintith, J., et al. (1994), in *Biographical Encyclopedia of Scientists*, eds. William, G., Ernst, M. and Bakhuis, R. 2 volumes, 2nd edition (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia).

Dalton, J. (1808) *A New System of Chemical Philosophy*, vol. 1 (Manchester) p. 211.

Daniel, V. and Lipson, H. (1943) *Proc. Roy. Soc. A (Lond.)* **181**, 368; (1944) *ibid* **182**, 378.

Darken, L. and Gurry, R. (1953) *Physical Chemistry of Metals* (McGraw-Hill, New-York) p. 290.

Имеется перевод:

Даркен Л., Гурри Р. Физическая химия металлов // Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1960, 582 с.

Davis, E.A. (ed) (1998) *Nevill Mott: Reminiscences and Appreciations* (Taylor & Francis, London).

De Fontaine, D. (1979) Configurational thermodynamics of solid solutions, in *Solid State Physics*, eds. Ehrenreich, H., Seitz, F. and Turnbull, D. (Academic Press, New York) p. 74.

DeHoff, R.T. (1986) Stereology in *Encyclopedia of Materials Science and Engineering* vol. 6, ed. Bever, M.B. (Pergamon Press, Oxford) p. 4633.

Desch, C.H. (1919) *J. Inst. Met.* **22**, 241.

Diu, B. (1997) *Les Atomes: Existent-ils Vraiment?* (Editions Odile Jacob, Paris).

Eigler, D.M. and Schweitzer, E.K. (1990) *Nature* **344**, 524.

Einstein, A. (1910) *Ann. Phys.* **33**, 1275.

Embury, J.D. and Purdy, G.R. (1988) *Advances in Phase Transitions* (Pergamon Press, Oxford).

Emerton, N.E. (1984) *The Scientific Reinterpretation of Form* (Cornell University Press, Ithaca).

Evans, R.C. (1939, 1964) *An Introduction to Crystal Chemistry* (Cambridge University Press, Cambridge).

Имеется перевод:

Эванс Р. К. Введение в кристаллохимию // Пер. с англ. – М.; Л. : Гос. науч.-техн. изд. хим. лит., 1948, 367 с.

Evans, U.R. (1945) *Trans. Faraday Soc.* **41**, 365.

Ewald, P.P. (editor) (1962) *Fifty Years of X-ray Diffraction* (Oesthoek, Utrecht).

Ewing, J.A. (1980) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **48**, 342.

Ewing, J.A. and Rosenhain, W. (1900) *Phil. Trans. R. Soc. (Lond.) A* **193**, 353.

Exner, H.E. (1996), in *Physical Metallurgy*, 4th edition, vol. 2, eds. Cahn, R.W. and Haasen, P. p. 996.

Faraday Society, Discussion №. 5 (1949, 1959a) *A General Discussion on Crystal Growth*, Faraday Society, London, (1949) (reprinted, London: Butterworths Scientific Publications, 1959).

Faraday Society, Discussion №. 28 (1959b) *Crystal Imperfections and the Chemical Reactivity of Solids* (Aberdeen University Press).

Feder, R. and Nowick, A.S. (1958) *Phys. Rev.* **109**, 1959.

Fedorov, E. (1895) *Z. Krystallographie* **24**, 209.

Fleisher, R.L., Price, P.B. and Walker, R.M. (1968) *Geochimica et Cosmochimica Acta* **32**, 21.

Frank, F.C. (1980) *Proc. Roy. Soc. A* **371**, 136.

Frank, F.C. (1985) Some personal reminiscences of the early days of crystal dislocations, in *Dislocations and Properties of Real Materials* (The Institute of Metals, London) p. 9.

Frank, F.C. and Read, W.T. (1950) *Phys. Rev.* **79**, 722.

- Friedel, J. (1952) *Adv. Phys.* **3**, 446.
- Friedel, J. (1958) *Suppl. to Il Nuovo Cimento* **7**, 287.
- Friedel, J. (1994) *Graine de Mandarin* (Editions Odile Jacob, Paris) p.169.
- Furley, D.J. (1973) Lucretius, in *Dictionary of Scientific Biography*, ed. Gillispie, C.C. (Ch. Scribner's Sons, New York) p. 536.
- Galison, P. (1997) *Image and Logic* (University of Chicago Press, Chicago) p. 65.
- Gibbs, J.W. (1875–1878) *Trans. Connecticut Acad. Arts and Sci.* **3**, 108, 343.
- Gibbs, J.W. (1878) Abstract of preceding paper, *Amer. J. Sci.*, 3rd series **16**, 441.
- Gibbs, J.W. (1902) *Elementary Principles in Statistical Mechanics, Developed with Special Reference to the Rational Foundations of Thermodynamics* (Yale University Press, New Haven).
- Имеется перевод:
- Гиббс Дж. В. Основные принципы статистической механики, излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики // Пер. с англ. – М.; Л.: Гос. изд. техн.теор. лит., 1916, 204 с.
- Gibbs, G.V., Tamada, O. and Boisen Jr., M.B. (1997) *Phys. Chem. Minerals* **24**, 432.
- Glazebrook, R.T. (1932–1935) Biographical memoir on Alfred Ewing, in *Obituary Notices of the Royal Society*, vol. 1, p. 475.
- Greer, A.L. (1996) in *Sidney Sussex College, Cambridge: Historical Essays*, eds. Beales, D.E.D. and Nisbet, H.B. (The Boydell Press, Woodbridge, UK) p. 195.
- Guinier, A. (1938) *Nature* **142**, 569.
- Guinier, A. (1988) The development of solid-state physics in France after 1945, in *The Origins of Solid-State Physics in Italy: 1945–1960*, ed. Giuliani, G. (Società Italiana di Fisica, Bologna) p. 249.
- Gurtin, M.E. (ed.) (1984) *Phase Transformations and Material Instabilities in Solids* (Academic Press, Orlando) (Proceedings of a conference conducted by the Mathematics Research Center, University of Wisconsin).
- Haasen, P. (1991) Phase transformations in materials, in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 5, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim).
- Hägg, G. (1950) *Acta Chem. Scandinavica* **4**, 88.
- Hellner, E. (1980) *Z. Kristallographie* **151**, 1.
- Heycock, C.T. and Neville F.H. (1904) *Phil. Trans. R. Soc. A (Lond.)* **202**, 1.
- Hillert, M. (1961) *Acta Metall.* **9**, 525.
- Hirsch, P.B. (1986) *Mater. Sci. Eng.* **84**, 1.

Hoddeson, L., Braun, E., Teichmann, J. and Weart, S. (editors) (1992) *Out of the Crystal Maze: Chapters from the History of Solid-State Physics* (Oxford University Press, Oxford, New York).

Hoffmann, R. and Schmidt, S.L. (1997) *Old Wine in New Flasks: Reflections on Science and the Jewish Tradition* (Freeman, New York).

Hoselitz, K. (1952) *Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys* (Clarendon Press, Oxford).

Hume-Rothery, W. (1926) *J. Inst. Metals* **35**, 295.

Hume-Rothery, W. (1936) *The Structure of Metals and Alloys* (The Institute of Metals, London).

Имеется перевод:

Юм-Розери В., Рейнор Г.В. Структура металлов и сплавов // Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1959, 391 с.

Hume-Rothery, W. (1946) *Atomic Theory for Students of Metallurgy* (The Institute of Metals, London).

Имеется перевод:

Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов // Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1955, 332 с.

Hume-Rothery, W., Mabbott, G.W. and Channel-Evans, K.M. (1934) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **233**, 1.

Humphreys, F.J. and Hatherly, M. (1995) *Recrystallization and Related Annealing Phenomena* (Pergamon Press, Oxford) p. 3.

Jacobs, I.S. (1969) *J. Appl. Phys.* **40**, 917; (1979) *ibid* **50**, 7294.

Jenkin, J. (1995) Lecture to a history of science group at the Royal Institution, London. Prof. Jenkin, of LaTrobe University in Australia, is writing a joint biography of the Braggs, father and son, at the time they were in Adelaide (The episode is confirmed in an unpublished autobiography by W.L. Bragg, in possession of his son Stephen.).

Johansson, C.H. and Linde, J.O. (1925) *Ann. Physik* **78**, 305.

Jones, H. (1934) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **144**, 225.

Jones, H. (1980) in ed. Mott, p. 52.

Keith, S.T. and Quédec, P. (1992) in ed. Hoddeson et al., p. 359.

Kelly, A. and Nicholson, R.B. (1963) *Progr. Mat. Sci.* **10**, 149.

Kelton, K.F. (1991) *Solid State Phys.* **45**, 75.

Kirchmayr, H.R. (1996) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 2763.

Klein, M.J. (1970–1980) in *Dictionary of Scientific Biography*, vol. 5, ed. Gillispie, C.C. (entry on J.W. Gibbs) (Scribner's, New York) p. 386.

Köhler, J.S. (1941) *Phys. Rev.* **60**, 397.

Köhler, J.S., Seitz, F., Read Jr., W.T., Shockley, W. and Orowan, E. (eds.) (1954) *Dislocations in Metals* (The Institute of Metals Division, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York).

- Köster, W. (1939, 1961) *Z. Metallkde.* **30/2** (1939) (obituary of G. Tammann). *Ibid*, **52/6** (1961) (memoir for centenary of Tammann's birth).
- Kraftmakher, Y. (1998) *Phys. Rep.* **299**, 80.
- Kröger, F.A. (1964) *The Chemistry of Imperfect Crystals* (North-Holland, Amsterdam).
- Имеется перевод:
- Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов // Пер. с англ. – М.: Мир, 1969, 654 с.
- Kyu, T. (1993) in Supplementary Volume 3 of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering, ed. Cahn, R.W. (Pergamon Press, Oxford) p. 1893.
- Laudan, R. (1987) *From Mineralogy to Geology: The Foundations of a Science, 1650–1830* (University of Chicago Press, Chicago and London).
- Laves, F. (1959) *Fortschr. Miner.* **37**, 21.
- Laves, F. (1962) in ed. Ewald, p. 174.
- Laves, F. (1967) in *Intermetallic Compounds*, ed. Westbrook, J.H. (Wiley, New York) p. 129.
- Lipson, H. (1990) in *Physicists Look Back: Studies in the History of Physics*, ed. Roche, J. (Adam Hilger, Bristol) p. 226.
- Martin, J.W. (1968) *Precipitation Hardening* (Pergamon Press, Oxford); (1998), 2nd edition (Butterworth-Heinemann, Oxford).
- Mehl, R.F. (1948) *A Brief History of the Science of Metals* (American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York).
- Mehl, R.F. (1960) A commentary on metallurgy, *Trans. Metall. Soc. AIME* **218**, 386.
- Mehl, R.F. (1967) Methodology and mystique in physical metallurgy, report published by the Naval Research Laboratory, Washington, DC (Metallurgy Division Annual Lecture, № 1).
- Mehl, R.F. (1975) A department and a research laboratory in a university, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **5**, 1.
- Merica, P.D., Waltenberg, R.G. and Scott, H. (1920) *Trans. Amer. Inst. Of Mining and Metall. Engrs.* **64**, 41.
- Mitchell, J.W. (1980) The beginnings of solid state physics (organized by N.F. Mott), *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **371**, 126.
- Morowitz, H.J. (1993) *Entropy and the Magic Flute* (Oxford University Press, Oxford) p. 12.
- Mott, N.F. (1980) The beginnings of solid state physics, *Proc. Roy. Soc. A* **371**, 1–177.
- Mott, N.F. and Gurney, R.W. (1940, 1948) *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 1st edition 1940 (Oxford University Press, Oxford); 2nd edition 1948.
- Имеется перевод:

- Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах // Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит. Ленин. отд-ия, 1950, 304 с.
- Mott, N.F. and Jones, H. (1936) *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Oxford University Press, London).
- Mott, N.F. and Nabarro, F.R.N. (1941) *Proc. Phys. Soc.* **52**, 86.
- Nabarro, F.R.N. (1980) *Proc. Roy. Soc. A* **371**, 131.
- Nabarro, F.R.N. and Argon, A.S. (1995) Memoir of Egon Orowan, in *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, vol. 41 (The Royal Society, London) p. 315.
- Niggli, P. (1917) *Geometrische Kristallographie des Diskontinuums* (Bornträger, Leipzig).
- Nowick, A.S. (1996) *Annu. Rev. Mater. Sci.* **26**, 1.
- Nutting, J. and Baker, R.G. (1965) *The Microstructure of Metals* (The Institute of Metals, London).
- Nye, J.F. (1957) *Physical Properties of Crystals* (Clarendon Press, Oxford).
Имеется перевод:
Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц // Пер. с англ.– М.: Мир, 1967, 385 с.
- Nye, M.J. (1972) *Molecular Reality: A Perspective on the Scientific Work of Jean Perrin* (Macdonald, London and American Elsevier, New York).
- Orowan, E. (1934) *Z. Physik*, **89**, 605, 614, 634 (The last of these is the paper in which dislocations are explicitly introduced).
- Ostwald, W. (1893) *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, 2nd edition, vol. 2, part 1 (Engelmann, Leipzig) p. 516.
- Parsonage, N.G. and Staveley, L.A.K. (1978) *Disorder in Crystals* (Clarendon Press, Oxford).
Имеется перевод:
Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Часть 1 // Пер. с англ. – М.: Мир, 1982, 434 с.
- Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Часть 2 // Пер. с англ. – М.: Мир, 1982, 335 с.
- Paterson, M.S. (1973) *Rev. Geophys. And Space Phys.* **11**, 355.
- Pauli, W. (1926) *Z. Physik* **41**, 91.
- Raxton, A.T., Methfessel, M. and Pettifor, D.G. (1997) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **453**, 1493.
- Penneman, R.A. (1982) in *Actinides in Perspective*, ed. Edelstein, N.M. (Pergamon Press, Oxford) p. 57.
- Percy, J. (1864) *Metallurgy – Iron and Steel* (London).
- Perrin, J. (1909) *Annales de Chimie et de Physique* **18**, 1. English translation by F. Soddy, *Brownian Movement and Molecular Reality* (Taylor & Francis, London) 1910.

- Perrin, J. (1913) *Les Atomes* (Paris: Alcan); 4th edition, 1914. English translation by D.L. Hammick based on a revised edition (Van Nostrand, New York) 1923.
- Pettifor, D.G. (2000) William Hume-Rothery: his life and science, in *The Science of Alloys for the 21st Century: A Hume-Rothery Symposium Celebration*, eds. Turchi, P. et al. (TMS, Warrendale).
- Pettifor, D.G. and Cottrell, A.H. (1992) *Electron Theory in Alloy Design* (The Institute of Materials, London).
- Petzow, G. and Henig, E.-T. (1977) *Z. Metallkde.* **68**, 515.
- Pippard, A.B. (1957) *Phil. Trans. R. Soc. A* **250**, 325.
- Pippard, B. (1995) in ed. Brown et al., p. 1279.
- Pirouz, P. and Yang, J.W. (1992) *Ultramicroscopy* **51**, 189.
- Poirier, J.-P. (1988) *Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala, N.S.* **14**, 49.
- Poirier, J.-P. (1998) Letter dated 1 June 1998.
- Polanyi, M. (1934) *Z. Physik* **89**, 660.
- Polanyi, M. (1962) Personal Reminiscences in *Fifty Years of X-ray Diffraction*, ed. Ewald, P.P. p. 629.
- Porter, D.A. and Easterling, K.E. (1981) *Phase Transformations in Metals and Alloys* (Van Nostrand Reinhold, Wokingham) pp. 1, 263.
- Preston, G.D. (1938) *Nature* **142**, 570.
- Price, G.D. and Vocadlo, L. (1996) *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. Ila* **323**, 357.
- Radnai, R. and Kunfalvi, R. (1988) *Physics in Budapest* (North-Holland, Amsterdam) p.74.
- Rath, B.B. and DeYoung, D.J. (1998) *JOM* (formerly Journal of Metals) July issue, 14.
- Rao, C.N.R. and Gopalakrishna, J. (1986, 1997) *New Directions in Solid State Chemistry*, 1st edition 1986 (Cambridge University Press, Cambridge) (2nd edition 1997).
- Raynor, G.V. (1969) *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, vol. 13, p. 109.
- Rechenberg, H. (1995) *Quanta and Quantum Mechanics*, ed. Brown et al., p. 143.
- Reingold N. and Reingold, I.H. (1981) *Science in America: A Documentary History* (University of Chicago Press, Chicago) p. 101.
- Riehl, N. and Seitz, F. (1996) *Stalin's Captive: Nikolaus Riehl and the Soviet Race for the Bomb* (American Chemical Society and the Chemical Heritage Foundation).
- Riordan, M. and Hoddeson, L. (1997) *Crystal Fire: The Birth of the Information Age* (W.W. Norton and Company, New York).
- Roozeboom, H.W.B. (1900) *Z. phys. Chem.*, **34**, 437 (English translation): *J. Iron and Steel Inst.* **58**, 311.

Rosenhain, W. (1914) *An Introduction to the Study of Physical Metallurgy* (Constable, London).

Rosenhain, W. (1917) *Science and the Nation*, ed. Seward, A.C. (Cambridge University Press, Cambridge) p. 49.

Ruoff, A.L. (1973) *Materials Science* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs) p. 330.

Sauveur, A. (1916, 1918, 1926, 1938) *The Metallography and Heat Treatment of Iron and Steel* (successive editions) (McGraw-Hill, New York and London).

Scherz, G. (translated by A.J. Pollock) (1969) *Steno, Geological Papers* (Oxford University Press, Oxford).

Schmalzried, H. (1991) Memoir on Carl Wagner, in *Ber. Bunsengesellschaft für Phys. Chem.*, vol. 95, p. 936 (in German).

Schmalzried, H. (1995) *Chemical Kinetics of Solids* (VCH, Weinheim).

Schmid, E. and Wassermann, G. (1928) *Metallwirtschaft* **7**, 1329.

Schobinger-Papamantellos, P., Buschow, K.H.J., de Broer, F.R., Ritter, C., Isnard, O and Fauth, F. (1998) *J. Alloys Compounds* **267**, 59.

Schrödinger, E. (1954, 1996) *Nature and the Greeks* (Cambridge University Press, Cambridge).

Имеется перевод:

Шредингер Э. Природа и греки // Пер. с англ. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001, 80 с.

Schütt, H.-W. (1997) *Eilhard Mitscherlich, Prince of Prussian Chemistry* (American Chemical Society and the Chemical Heritage Foundation).

Seitz, F. (1940) *The Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill, New York).

Seitz, F. (1946) *Rev. Modern Phys.* **18**, 384.

Seitz, F. (1954) *Rev. Modern Phys.* **26**, 7.

Seitz, F. (1980) The beginnings of solid state physics (organized by N.F. Mott); *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **371**, 84.

Seitz, F. (1994) *On the Frontier: My Life in Science* (American Institute of Physics, New York).

Seitz, F. (1998) in *Nevill Mott: Reminiscences and Appreciations*, ed. Davis, E.A. (Taylor & Francis, London) p. 96.

Seitz, F. and Read, T.A. (1941) *J. Appl. Phys.* **12**, 100, 170, 470.

Shi, W.C. and Greer, A.L. (1997) *Thin Solid Films* **292**, 103.

Shockley, W., Hollomon, J.H., Maurer, R. and Seitz, F. (eds.) (1952) *Imperfections in Nearly Perfect Crystals* (Wiley, New York).

Siilivask, K. (1998) Europe, Science and the Baltic Sea, in *Euroscientia Forum* (European Commission, Brussels) p. 29.

Simmons, R.O. and Balluffi R.W. (1960–1963) *Phys. Rev.* **117** (1960) 52; *ibid* **119** (1960) 600; *ibid* **125** (1962) 862; *ibid* **129** (1963) 1533.

- Simonds, J.L. (1995) *Phys. Today* April, 26.
- Slifkin, L.M. (1972) *Sci. Prog. Oxf.* **60**, 151.
- Slifkin, L.M. (1975) in *Radiation Damage Processes in Materials*, ed. Dupuy, C.H.S. (Noordhoff, Leiden).
- Smith, C.S. (1952, 1981) Grain shapes and other metallurgical applications of topology, in *Metal Interfaces*, ASM Seminar Report (American Society for Metals, Cleveland) p. 65. Grain shapes and other metallurgical applications of topology, in *A Search for Structure*, ed. Smith, C.S. (MIT Press, Cambridge, MA) p. 3.
- Smith, C.S. (1960) *A History of Metallography* (The University of Chicago Press, Chicago).
- Smith, C.S. (1963) *Four Outstanding Researches in Metallurgical History* (The 1963 Lecture on Outstanding Research) (American Society for Testing and Materials).
- Smith, C.S. (ed.) (1965) *The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy* (Gordon and Breach, New York).
- Smith, C.S. (1977) *Metallurgy as a Human Experience: An Essay on Man's Relationship to his Materials in Science and Practice Throughout History* (Published jointly by American Society of Metals, Metals Park, Ohio, and The Metallurgical Society of AIME, New York).
- Smith, C.S. (1981) *A Search for Structure* (MIT Press, Cambridge, MA) p. 33.
- Smith, C.S. (1985) *Isis* **76**, 584.
- Smith, C.S. (1990) R.F. Mehl, in *Dictionary of Scientific Biography*, ed. Gillispie, C.C. (Ch. Scribner's Sons, New York) Supplement II, p. 611.
- Smith, C.S. and Mullins, W.W. (2001) Biographical memoir of R.F. Mehl for the National Academy of Sciences, in press.
- Sondheimer, E.H. (1954) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **224**, 260.
- Stehle, P. (1994) *Order, Chaos, Order: The Transition from Classical to Quantum Physics* (Oxford University Press, Oxford) pp. 55, 123.
- Stockdale, D. (1946) *Metal. Prog.* p. 1183.
- Stocks, G.M. and Gonis, A. (eds.) (1989) *Alloy Phase Stability* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- Sucksmith, W. (1949) *J. Iron and Steel Inst.*, September, p. 51.
- Tammann, G.A. (1970–1980) in *Dictionary of Scientific Biography*, vol. 13, ed. Gillispie, C.C. (entry on G.H.J.A. Tammann) (Scribner's, New York) p. 242.
- Tammann, G. (1898) *Z. Phys. Chem.* **25**, 442.
- Tanner, L.E. and Leamy, H.J. (1974) The microstructure of order-disorder transitions, in *Order-Disorder Transformations in Alloys*, ed. Warlimont, H. (Springer, Berlin) p. 180.
- Taylor, G.I. (1934) *Proc. Roy. Soc. A* **145**, 362.

- Taylor, G.I. and Quinney H. (1934) *Proc. Roy. Soc. A* **143**, 307.
- Teichmann, J. and Szyborski, K. (1992) *Out of the Crystal Maze*, ed. Hodgeson, L. et al. (Oxford University Press, Oxford) p. 236.
- Thomas, J.M. (1994) *Angewandte Chemie, Int. Edition in English* **33**, 913.
- Tilley, C.E. (1948 – 1949) *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society* **6**, 51.
- Turnbull, D. and Cech, R.E. (1950) *J. Appl. Phys.* **21**, 804.
- Turnbull, D. (1952) *J. Chem. Phys.* **20**, 411.
- Van den Broek, J.J. and Dirks, A.G. (1987) *Philips Tech. Rev.* **43**, 304.
- Verma, A.R. (1953) *Crystal Growth and Dislocations* (Butterworths Scientific Publications, London).
- Имеется перевод:
Верма А. Рост кристаллов и дислокации // Пер. с англ. – М.: Мир, 1958, 216 с.
- Verma, A.R. (1982) in *Synthesis, Crystal Growth and Characterization* ed. Lal, K. (North-Holland, Amsterdam) p. 1.
- Verma, A.R. and Amelinckx, S. (1951) *Nature* **167**, 939.
- Verma, A.R. and Krishna, P. (1966) *Polymorphism and Polytypism in Crystals* (Wiley, New York).
- Имеется перевод:
Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах // Пер. с англ. – М.: Мир, 1969, 274 с.
- Vocadlo, L., Wall, A., Parker, S.C. and Price, G.D. (1995) *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **88**, 193.
- Vocadlo, L. et al. (1997) *Faraday Disc.* **106**, 205.
- Vogel, F.L., Pfann, W.G., Corey, H.E. and Thomas, E.E. (1953) *Phys. Rev.* **90**, 489.
- Volmer, M. (1939) *Kinetik der Phasenbildung* (Steinkopff, Dresden).
- Volmer, M. and Weber, A. (1926) *Z. Phys. Chem.* **119**, 227.
- Von Laue, M. (1962) in ed. Ewald, p. 278.
- Wagner, C. (1931) *Z. Phys. Chem., Bodenstien-Festband*, p. 177.
- Wagner, C. (1943) *Naturwissenschaften*, **31**, 265.
- Wagner, C. (1977) *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7**, 1.
- Wagner, C. and Schottky, W. (1930) *Z. Phys. Chem. B* **11**, 163.
- Watson, J.D. (1968) *The Double Helix: A Personal Account of the Discovery of the Structure of DNA*, Chapter 16 (Weidenfeld and Nicolson, London).
- Weiss, P. (1907) *J. Physique* **5**, 70.
- Wernick, J.H. and Chin, G.Y. (1992) in *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, ed. Evetts, J.E. (Pergamon Press, Oxford) p. 55.
- Wert, C.A. and Thomson, R.M. (1964) *Physics of Solids* (McGraw-Hill, New York).

Wertime, T.A. (1961) *The Coming of the Age of Steel*, ed. Brill, E.J. (Leiden, Netherlands).

Westgren, A. and Phragmén, G. (1922) *J. Iron and Steel. Inst. (Lond.)* **105**, 241.

Wigner, E. and Seitz, F. (1933) *Phys. Rev.* **43**, 804; (1934) *ibid* **46**, 509.

Xiao, S.Q. and Haasen, P. (1989) *Scripta Metall.* **23**, 365.

К главе 4

Allen, S.M. and Thomas, E.L. (1999) *The Structure of Materials*, Chapter 2 (Wiley, New York).

Anderson, R.P. (1918) *Trans. Faraday Soc.* **14**, 150.

Arzt, E., Ashby, M.F. and Easterling, K.E. (1983) *Metall. Trans.* **14A**, 211.

Babu, S.S. and Bhadeshia, H.K.D.H. (1995) *J. Mater. Sci. Lett.* **14**, 314.

Barr, L.W. (1997) *Defect Diffusion Forum* **143–147**, 3.

Bengough, G.D. (1912) *J. Inst. Metals* **7**, 123.

Bowen, J.S.M. (1981) Letter to RWC dated 24 August.

Boyle, R. (1684) Experiments and Considerations about the Porosity of Bodies in Two Essays.

Bragg, W.H. and Bragg, W.L. (1939) *The Crystalline State: A General Survey* (Bell and Sons, London).

Bridgman, P.W. (1925) *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **60**, 305; also (1928) *ibid.* **63**, 351; Most easily accessible, in *Collected Experimental Papers*, 1964, ed. Bridgman, P.W. (Harvard University Press, Cambridge, MA).

Bridgman, P.W. (1931, 1949) *The Physics of High Pressure*, 1st and 2nd editions (Bell and Sons, London).

Имеется перевод:

Бриджмен П. Физика высоких давлений // Пер. с англ. – М.; Л: ОНТК, 1936, 402 с.

Bridgman, P.W. (1952) *Studies in Large Plastic Flow and Fracture, with Special Emphasis on the Effects of Hydrostatic Pressure* (McGraw-Hill, New York).

Carpenter, H.C.H. and Elam, C.F. (1921) *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A100**, 329.

Czochralski, J. (1917) *Z. Phys. Chem.* **92**, 219.

Desorbo, W., Treafis, H.N. and Turnbull, D. (1958) *Acta Metall.* **6**, 401.

DeVries, R.C., Badzian, A. and Roy, R. (1996) *MRS Bull.* **21**(2), 65.

Duhl, D.N. (1989) Single crystal superalloys, in *Superalloys, Supercomposites and Superceramics*, ed. Tien, J.K. and Caulfield, T. (Academic press, Boston) p. 149.

Dushman, S. and Langmuir I. (1922) *Phys. Rev.* **20**, 113.

Edington, J.W., Melton K.W. and Cutler, C.P. (1976) *Progr. Mater. Sci.* **21**, 61.

- Edwards, C.A. and Pfeil, L.B. (1924) *J. Iron Steel Inst.* **109**, 129.
- Elam, C.F. (1935) *Distortion of Metal Crystals* (Clarendon Press, Oxford).
- Engel, U. and Hübner, H. (1978) *J. Mater. Sci.* **13**, 2003.
- Fick, A. (1855) *Poggendorf Ann.* **94**, 59; *Phil. Mag.* **10**, 30.
- Frank, F.C. and Turnbull, D. (1956) *Phys. Rev.* **104**, 617.
- Frenkel, Y. (1924) *Z. f. Physik* **26**, 117.
- Frenkel, Y. (1926) *Z. f. Physik* **35**, 652.
- Frey, D.N. and Goldman, J.E. (1967) in *Applied Science and Technological Progress* (US Government Printing Office, Washington, DC) p. 273.
- Goss, A.J. (1963) in *The Art and Science of Growing Crystals*, ed. Gilman, J.J. (Wiley, New York) p. 314.
- Gough, H.J., Hanson, D. and Wright, S.J. (1928) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **A226**, 1.
- Graham, T. (1833) *Phil. Mag.* **2**, 175.
- Greenaway, F. (1996) *Science International: A History of the International Council of Scientific Unions* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Grimes, R., Stowell, M.J. and Watts, B.M. (1976) *Metals Technol.* **3**, 154.
- Hanemann, H. and Schrader, A. (1927) *Atlas Metallographicus* (Bornträger, Berlin) Table 101.
- Hanson, D. (1924) *J. Inst. Metals* **109**, 149.
- Hazen, R. (1993) *The New Alchemists: Breaking Through the Barriers of High Pressure* (Times Books, Random House, New York).
- Hazen, R. (1999) *The Diamond Makers* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Headley, T.J., Kalish, D. and Underwood, E.E. (1970) The current status of applied superplasticity, in *Ultrafine-Grain Metals*, ed. Burke, J.J. and Weiss, V. (Syracuse University Press, Syracuse, NY) p. 325.
- Herring, C. (1950) *J. Appl. Phys.* **21**, 437.
- Honda, K. (1924) *J. Inst. Metals* **109**, 156.
- IUCr (2000) The high-pressure program from Glasgow, *IUCr Newsletter* **8**(2), 11.
- Kayser, F.X. and Patterson, J.W. (1998) *J. Phase Equili.* **19**, 11.
- Keith, S. (1998) unpublished paper, private communication.
- Kemble, E.C. and Birch, F. (1970) *Biographical Memoirs of Members of the National Academy of Sciences*, Vol. 41, Washington (Columbia University Press, New York and London) (Memoir of P.W. Bridgman) p. 23.
- Kocks, U.F., Tomé, C.N. and Wenk, H.-R. (1998) *Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and their Effects on Materials Properties* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Koiwa, M. (1998) *Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals* **39**, 1169; *Metals Mater.* **4**, 1207.

- Lal, K. (1998) *Curr. Sci. (India)* **64A**, 609.
- Mark, H., Polanyi, M. and Schmid, E. (1922) *Z. Physik* **12**, 58.
- Mendoza, E. (1990) *J. Chem. Educat.* **67**, 1040.
- Nabarro, F.R.N. (1948) *Report, Conference on the Strength of Solids* (Physical Society, London) p. 75.
- Nakajima, H. (1997) *JOM* **49** (June), 15.
- Nieh, T.G., Wadsworth, J. and Sherby, O.D. (1997) *Superplasticity in Metals and Ceramics* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Nowick, A.S. (1984) in Proceedings of the International Conference on Defects in Insulating Crystals, ed. Lüty, F. (Plenum Press, New York).
- Nye, J.F. (1957) *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford University Press, Oxford).
- Имеется перевод:
Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц // Пер. с англ.– М.: Мир, 1967, 385 с.
- Olson, G.B. (1993) in Third Supplementary Volume of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering, ed. Cahn, R.W. (Pergamon Press, Oxford) p. 2041.
- Pais, A. (1995) From a memorial address for P.A.M. Dirac at the Royal Society, London.
- Pearson, C.E. (1934) *J. Inst. Metals.* **54**, 111.
- Pennisi, E. (1998) *Science* **282**, 1972.
- Polanyi, M. (1962) My time with X-rays and crystals, in *Fifty Years of X-ray Diffraction*, ed. Ewald, P.P. (The International Union of Crystallography, Utrecht) p. 629.
- Roberts-Austen, W. (1896a) *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **187**, 383.
- Roberts-Austen, W. (1896b) *J. Iron Steel Inst.* **1**, 1.
- Rogers, R.D. and Zaworotko, M.J. (1999) *Proc. Symp. Crystal Engineering, ACA Trans.* **33**, 1.
- Ruoff, A.L. (1991) in *Phase Transformations in Materials*, ed. Haasen, P.; *Materials Science and Technology*, Vol. 5, ed. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 473.
- Savage, H. (1988) in First Supplementary Volume of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering, ed. Cahn, R.W. (Pergamon Press, Oxford) p. 553.
- Schadler, H.W. (1963) in *The Art and Science of Growing Crystals*, ed. J.J. Gilman (Wiley, New York) p. 343.
- Schenk, H. (ed.) (1998) *Crystallography Across the Sciences: A Celebration of 50 Years of Acta Crystallographica and the IUCr* (Munksgaard, Copenhagen). Originally published in *Acta Cryst. A* **54**(6), 1.
- Schmalzried, H. (1995) *Chemical Kinetics of Solids* (VCH, Weinheim).

- Schmid, E. and Boas, W. (1935) *Kristallplastizität* (Springer, Berlin).
- Schuster, I., Swirsky, Y., Schmidt, E.J., Polturak, E. and Lipson, S.G. (1996) *Europhys. Lett.* **33**, 623.
- Seeger, A. (1997) *Defect Diffusion Forum* **143–147**, 21.
- Smigelskas, A.D. and Kirkendall, E.O. (1947) *Trans. AIME* **171**, 130.
- Suits, C.G. and Bueche, A.M. (1967) in *Applied Science and Technological Progress* (US Government Printing Office, Washington, DC) p. 299.
- Tuijn, C. (1997) *Defect Diffusion Forum* **143–147**, 11.
- Tyrrell, H.J.V. (1964) *J. Chem. Educ.* **41**, 397.
- Wakai, F., Sakaguchi, S. and Matsuno, Y. (1986) *Adv. Ceram. Mater.* **1**, 259.
- Walter, W.L. (1990) *Science and Cultural Crisis: An Intellectual Biography of Percy William Bridgman* (Stanford University Press, Stanford, CA).
- Weber, E.R. (1988) *Properties of Silicon* (INSPEC, London) p. 236.
- Wentzcovich, R.M., Hemley, R.J., Nellis, W.J. and Yu, P.Y. (1998) *High-Pressure Materials Research* (Materials Research Society, Warrendale, PA) Symp. Proc. Vol. **499**.
- White, R.J. (1970) *The Antiphilosophers* (Macmillan, London).
- Young, D.A. (1991) *Phase Diagrams of the Elements* (University of California Press, Berkeley).
- Young, Jr., F.W., Cathcart, J.V. and Gwathmey, A.T. (1956) *Acta Metall.* **4**, 145.

К главе 5

- Ashby, M.F. (1972) *Acta Metall.* **20**, 887.
- Ashby, M.F. (1992) *Materials Selection in Mechanical Design* (Pergamon Press, Oxford).
- Ashby, M.F. and Abel, C.A. (1995) in *High-Temperature Structural Materials*, eds. Cahn, R.W., Evans, A.G. and McLean, M. (Chapman & Hall, London) p. 33.
- Ashby, M.F. (1998) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **454**, 1301.
- Aust, K.T. and Chalmers, B. (1950) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **204**, 359.
- Balluffi, R.W. and Sutton, A.P. (1996) *Mater. Sci. Forum* **207–209**, 1.
- Barnes, R.S. and Mazey, D.J. (1957) *J. Nucl. Energy* **5**, 1.
- Bassett, D., Brechet, Y. and Ashby, M.F. (1998) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **454**, 1323.
- Brailsford, A.D. and Bullough, R. (1981) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **302**, 87.
- Braun, E. (1992) in *Out of the Crystal Maze*, ed. Hoddeson et al., L. (Oxford University Press, Oxford) p. 317.
- Cahn, R.W. (1989) *Nature* **338**, 201.

Corbett, J.W. and Ianniello, L.C. (1972) *Radiation-Induced Voids in Metals* (US Atomic Energy Commission).

Cottrell, A.H. (1953) *Dislocations and Plastic Flow in Crystals* (Clarendon Press, Oxford).

Имеется перевод:

Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах // Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1958, 276 с.

Cottrell, A.H. (1980) Dislocations in metals: the Birmingham school, 1945–1955, *Proc. Roy. Soc. A* **371**, 144.

Cottrell, A. (1981) *J. Nucl. Mater.* **100**, 64.

Cottrell, A. (1992) Theoretical models in materials science, in *Materials Modelling: From Theory to Technology*, ed. English, C.A. et al. (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia) p. 3.

Cottrell, A.H. and Roberts, A.C. (1956) *Phil. Mag.* **1**, 711.

DeHoff, R.T. and Rhines, F.N. (eds.) (1968) *Quantitative Microscopy* (McGraw-Hill, New York).

Dyson, F.J. (1999) *Nature* **400**, 27.

Evans, J.H. (1971) *Nature* **229**, 403.

Exner, H.E. (1996) in *Physical Metallurgy*, vol. 2, ed. Cahn, R.W. and Haasen, P., p. 996.

Exner, H.E. and Hougardy, H.P. (1988) *Quantitative Image Analysis of Microstructures* (DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel).

Frost, H.J. and Ashby, M.F. (1982) *Deformation-Mechanism Maps* (Pergamon Press, Oxford).

Имеется перевод:

Фрост Г.Дж., Эшби М. Ф. Карты механизмов деформации // Пер. с англ. – Челябинск: Металлургия, 1989, 328 с.

Gittus, J. (1978) *Irradiation Effects in Crystalline Solids* (Applied Science Publishers, London).

Gleik, J. (1992) *Genius: The Life and Science of Richard Feynman* (Pantheon, New York).

Griffith, A.A. (1920) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **221**, 163.

Harper, S. (1951) *Phys. Rev.* **83**, 709.

Heyman, J. (1998) *Structural Analysis: A Historical Approach* (Cambridge University Press, Cambridge).

Holden, A.N. (1958) *Physical Metallurgy of Uranium*, Chapter 11 (Addison-Wesley, Reading).

Kê, T.S. (1999) *Metall. Mater. Trans.* **30A**, 2267.

Kelly, A. (1976) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **282**, 5.

Lander, G.H., Fisher, E.S. and Bader, S.D. (1994) *Adv. Phys.* **43**, 1.

Maine, E. and Ashby, M.F. (2000) *Adv. Eng. Mat.* **2**, 205.

McLean, D. (1957) *Grain Boundaries in Metals* (Oxford University Press, Oxford).

Имеется перевод:

Мак Лин Д. Границы зёрен в металлах // Пер. с англ. – М.: Metallurg-издат, 1960, 322 с.

Mansur, L.K. (1993) *J. Nucl. Mater.* **200**, v.

Meijering, J.L. (1957) *Acta Metall.* **5**, 257.

Nowick, A.S. and Berry, B.S. (1972) *Anelastic Relaxations in Crystalline Solids* (Academic Press, New York).

Имеется перевод:

Новик А. Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах // Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1975, 367 с.

Quéré, Y. (1998) *Physics of Materials* (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam) p. 427.

Saunders, N. and Miodownik, A.P. (1998) *Calphad: Calculation of Phase Diagrams* (Pergamon Press, Oxford).

Seigle, L.L. and Opinsky, A.J. (1957) *Nucl. Sci. Eng.* **2**, 38.

Shockley, W. and Read, W.T. (1949) *Phys. Rev.* **75**,692; (1950) *ibid* **78**, 275.

Sigmund, O. (2000) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **358**, 211.

Snoek, J.L. (1940) *Ned. Tijd. v. Nat.*, **7**,133; (1941) *ibid* **8**,177; (1941) *Physica*, **8**, 711.

Stehle, P. (1994) *Order, Chaos, Order: The Transition from Classical to Quantum Physics* (Oxford University Press, New York) p. 218.

Sutton, A.P. and Balluffi, R.W. (1995) *Interfaces in Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford).

Thompson, M.W. (1969) *Defects and Radiation Damage in Metals* (Cambridge University Press, Cambridge).

Имеется перевод:

Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах // Пер. с англ. – М.: Мир, 1971, 367 с.

Treloar, L.R.G. (1951) *The Physics of Rubber Elasticity* (Clarendon Press, Oxford).

Имеется перевод:

Трелоар Л. Физика упругости каучука // Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1953, 240 с.

West, D.R.F. and Harris, J.E. (1999) *Metals and the Royal Society* (IOM Communications Ltd., London), Chapter 18.

Wilde, J., Cerezo, A. and Smith, G.D.W. (2000) *Scripta Mater.* **43**, 39.

Wolf, D. and Yip, S. (eds.) (1992) *Materials Interfaces: Atomic-level Structure and Properties* (Chapman & Hall, London).

Zener, C. (1948) *Elasticity and Anelasticity of Metals* (The University of Chicago Press, Chicago).

К главе 6

Abragam, A. (1987) *De la Physique Avant Toute Chose*, Editions Odile Jacob, Paris.

Adams, B.L., Wright, S.J. and Kunze, K. (1993) *Metall. Trans.* **24A**, 819.

Amelinckx, S. (1992) Electron diffraction and transmission electron microscopy, in *Characterisation of Materials*, ed. Lifshin, E.; *Materials Science and Technology*, vol. 2A, ed. Cahn, R.W. et al. (VCH, Weinheim) p. 1.

Béranger, G., Duffaut, F., Morlet, J. and Tiers, J.F. (1996) *A Hundred Years after the Discovery of Invar® ... the Iron-Nickel Alloys* (Lavoisier Publishing, Paris).

Bever, M.B., Holt, D.L. and Titchener, A.L. (1973) *Prog. Mater. Sci.* **17**, 5.

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. and Weibel, H. (1982) *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57; *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178.

Bloch, F. (1946) *Phys. Rev.* **70**, 460.

Bloembergen, N. and Rowland, T.J. (1953) *Acta Metall.* **1**, 731.

Brundle, C.R., Evans, C.A. and Wilson, S. (eds.) (1992) *Encyclopedia of Materials Characterisation* (Butterworth-Heinemann and Greenwich: Manning, Boston).

Bunn, C.W. (1945) *Chemical Crystallography: An Introduction to Optical and X-ray Methods* (Clarendon Press, Oxford).

Cahn, R.W. and Lifshin, E. (eds.) (1993) *Concise Encyclopedia of Materials Characterisation* (Pergamon Press, Oxford) p. xxii.

Cahn, R.W., Siemers, P.A., Geiger, J.E. and Bardhan, P. (1987) *Acta Metall.* **35**, 2737.

Carnahan, Jr., C. (1993) Gas and liquid chromatography, in *Concise Encyclopedia of Materials Characterisation*, eds. Cahn, R.W. and Lifshin, E. (Pergamon Press, Oxford) p. 169.

Castaing, R. (1951) Thesis, University of Paris, Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique.

Cerezo, A., Hethrington, M.G. and Petford-Long, A.K. (1988) *Rev. Sci. Instr.* **59**, 862.

Cerezo, A. and Smith, G. (1994) Field-ion microscopy and atom probe analysis, in *Characterisation of Materials*, ed. Lifshin, E.; *Materials Science and Technology*, vol. 2B, ed. Cahn, R.W. et al. (VCH, Weinheim) p. 513.

Chalmers, B. and Quarrell, A.G. (1941, 1960) *The Physical Examination of Materials*, 1st and 2nd editions (Edward Arnold, London).

Chen, L.C. and Spaepen, F. (1991) *J. Appl. Phys.* **69**, 679.

- Clarebrough, L.M., Hargreaves, M.E., Michell, D. and West, G.W. (1952) *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **215**, 507.
- Cockayne, D.J.H., Ray, I.L.E. and Whelan, M.J. (1969) *Phil. Mag.* **20**, 1265.
- Crease, R.C. (1999) *Making Physics: A Biography of Brookhaven National Laboratory, 1946–1972*, Chapter 12 (University of Chicago Press, Chicago) p. 316.
- DiNardo, N.J. (1994) in *Characterisation of Materials*, ed. Lifshin, E.; *Materials Science and Technology*, vol. 2B, ed. Cahn, R.W. et al. (VCH, Weinheim) p. 1.
- Duncumb, P. (2000) Proceedings of Symposium ‘Fifty Years of Electron Microprobe Analysis’, August 1999, Microscopy and Microanalysis (in press).
- Early, T.A. (2001) Article on Nuclear magnetic resonance in solids, in *Encyclopedia of Materials*, ed. Buschow, K.H.J. (Pergamon, Oxford) in press.
- Eigler, D.M. and Schweizer, E.K. (1990) *Nature* **344**, 524.
- Flagel, A.R. (1996) Memoir of Clair C. Patterson, *Nature* **379**, 487.
- Forwood, C.T. and Clarebrough, L.M. (1991) *Electron Microscopy of Interfaces in Metals and Alloys* (Adam Hilger, Bristol).
- Gallagher, P.K. (1992) in *Characterisation of Materials*, ed. Lifshin, E.; *Materials Science and Technology*, vol. 2A, ed. Cahn, R.W. et al. (VCH, Weinheim) p. 491.
- Gardner, G.A. and Cahn, R.W. (1966) *J. Mater. Sci.* **1**, 211.
- Gonser, U. and Aubertin, F. (eds.) (1993) in *Concise Encyclopedia of Materials Characterisation*, eds. Cahn, R.W. and Lifshin, E. (Pergamon Press, Oxford) p. 259.
- Gordon, P. (1955) *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* **203**, 1043.
- Haasen, P. (1985) The early stages of the decomposition of alloys, *Metall. Trans. A* **16**, 1173.
- Hamers, R.J., Tromp, R.M. and Demuth, J.E. (1986) *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972.
- Heinrich, K.F.J. (1999) *Microscopy and Microanalysis*, p. 517.
- Hirsch, P.B. (1980) The beginnings of solid state physics, *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **371**, 160.
- Hirsch, P.B. (1986) *Mater. Sci. Eng.* **84**, 1.
- Hirsch, P.B., Nicholson, R.B., Howie, A., Pashley, D.W. and Whelan, M.J. (1965) *Electron Microscopy of Thin Crystals* (Butterworth, London).
- Имеется перевод:
Хирш, П.; Николсон, Н.; Хови, А. Электронная микроскопия тонких кристаллов // Пер. с англ. – М.: Мир, 1968, 575 с.
- Hondros, E.D., Seah, M.P., Hofmann, S. and Lejcek, P. (1996) in *Physical Metallurgy*, vol. 2, eds. Cahn, R.W. and Haasen, P. (North-Holland, Amsterdam) p. 1201.

- Hossain, T.Z. (1992) in *Encyclopedia of Materials Characterisation*, eds. Brundle, C.R., Evans, C.A. and Wilson, S. (Butterworth-Heinemann and Greenwich: Manning, Boston) p. 671.
- Irani, R.S. and Cahn, R.W. (1973) *J. Mater. Sci.* **8**, 1453.
- Kong, C.H. and Munroe, P.R. (1994) *Intermetallics*, **2**, 333.
- Larson, D.J., Petford-Long, A.K., Cerezo, A. and Smith, G.D.W. (1999) *Acta Mater.* **47**, 4019.
- Lawn, B. (1993) *Fracture of Brittle Solids*, 2nd edition (Cambridge University Press, Cambridge) p. 253.
- Li, C.-M., Sommer, F. and Mittemeijer, E.J. (2000) *Z. Metallk.* **91**, 5.
- Lifshin, E. (1986) Investigation and characterization of materials, in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, vol. 3, ed. Bever, M.B. (Pergamon Press, Oxford) p. 2389.
- Lifshin, E. (1994) in *Characterisation of Materials*, ed. Lifshin, E.; *Materials Science and Technology*, vol. 2B, ed. Cahn, R.W. et al. (VCH, Weinheim) p. 351.
- Melford, D.A. (1960) *Proceedings of Second International Symposium on X-ray Microscopy and X-ray Microanalysis, Stockholm* (Elsevier, Amsterdam) p. 407.
- Müller, E.W. (1962) Article on field emission, in *Encyclopaedic Dictionary of Physics*, vol. 3, ed. Thewlis, J. (Pergamon press, Oxford) p. 120.
- Müller, E.W. and Tsong, T.T. (1969) *Field-Ion Microscopy: Principles and Applications* (Elsevier, Amsterdam).
- Mulvey, T. (1995) Electron-beam instruments, in *20th Century Physics*, vol. 3, ed. Pais, A. et al. (Institute of Physics Publishing, and New York: American Institute of Physics Press, Bristol and Philadelphia) p. 1565.
- Nastasi, M., Mayer, J.W. and Hirvonen, J.K. (1996) *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Newbury, D.E. (2000) Proceedings of Symposium 'Fifty Years of Electron Microprobe Analysis', August 1999, Microscopy and Microanalysis (in press).
- Newbury, D.E. and Williams, D.B. (2000) *Acta Mater.* **48**, 323.
- Oatley, C.W. (1982) *J. Appl. Phys.* **53**(2), R1.
- Oliver, W.C. (1993) in *Concise Encyclopedia of Materials Characterisation*, eds. Cahn, R.W. and Lifshin, E. (Pergamon Press, Oxford) p. 232.
- Phillips, V.A. (1971) *Modern Metallographic Techniques and Their Applications* (Wiley-Interscience, New York).
- Purcell, E.M., Torrey, H.G. and Pound, R.V. (1946) *Phys. Rev.* **69**, 37.
- Purcell, F. (1993) in *Concise Encyclopedia of Materials Characterisation*, ed. Cahn, R.W. Lifshin, E. (Pergamon Press, Oxford) p. 403.
- Quinney, H. and Taylor, G.I. (1937) *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **163**, 157.
- Rowland, T.J. and Fradin, F.Y. (1969) *Phys. Rev.* **182**, 760.

Ruska, E. (1980) *The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy* (Hirzel, Stuttgart).

Schatz, G. and Weidinger, A. (1996) *Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications* (Wiley, Chichester).

Seeger, A. (1973) *J. Phys. F* **3**, 248.

Sibilia, J.P. (1988) *A Guide to Materials Characterisation and Chemical Analysis* (VCH Publishers, New York).

Skelly F.E.M. and Keliher, P.N. (1992) in *Characterisation of Materials*, ed. Lifshin, E.; *Materials Science and Technology*, vol. 2A, ed. Cahn, R.W. et al. (VCH, Weinheim) p. 423.

Smith, C.S. (1960) *A History of Metallography* (Chicago University Press, Chicago) pp. 91, 167.

Smith, M.E. (1983) *Appl. Mag. Reson.* **4**, 1.

Spence, J.C.H. (1999) The future of atomic-resolution electron microscopy, *Mat. Sci. Eng.* **R26**, 1.

Stewart, A.D.G. and Thompson, M.W. (1969) *J. Mater. Sci.* **4**, 56.

Sykes, C. (1935) *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **145**, 422.

Tabor, D. (1951) *The Hardness of Metals* (Clarendon Press, Oxford) (To be reissued soon).

Telle, R. and Petzow, G. (1992) in *Characterisation of Materials*, ed. Lifshin, E.; *Materials Science and Technology*, vol. 2A, ed. Cahn, R.W. et al. (VCH, Weinheim) p. 358.

Titchener, A.L. and Bever, M.B. (1958) *Prog. Metal Phys.* **7**, 247.

Turner, J.N. and Szarowski, D.H. (1993) in *Concise Encyclopedia of Materials Characterisation*, eds. Cahn, R.W. and Lifshin, E. (Pergamon Press, Oxford) p. 68.

Unwin, D.J. (1990) in *Physicists Look Back: Studies in the History of Physics*, ed. Roche, J. (Adam Hilger, Bristol) p. 237.

Van Schilfgaard, M., Abrikosov, I.A. and Johansson, B. (1999) *Nature* **400**, 46.

Watson, E.S., O'Neill, M.J., Justin, J. and Brenner, N. (1964) *Anal. Chem.* **326**, 1233.

Willis, B.T.M. (1998) *Acta Cryst.* **A54**, 914.

К главе 7

Adams, W.G. and Day, R.E. (1877) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **25**, 113.

Agullo-López, F. (1994) *MRS Bulletin* **19**(3), 29.

Amato, I. (1997) *Stuff: The Materials the World is Made of Basic Books* (New York) p. 205.

Ames, I., d'Heurle, F.M. and Horstmann, R. (1970) *IBM J. Res. Develop.* **14**, 461.

- Anon. (1998) Article on copper-based chip-making technology, *The Economist (London)* (June 6), 117.
- Ashkin, A., Boyd, G.D., Dziedzic, J.M., Smith, R.G. and Ballman, A.A. (1966) *Appl. Phys. Lett.* **9**, 72.
- Attardi, M.J. and Rosenberg, R. (1970) *J. Appl. Phys.* **41**, 2381.
- Bachmann, K.J. (1995) *The Materials Science of Microelectronics* (VCH, Weinheim).
- Bahadur, B. (ed.) (1991) *Liquid Crystals: Applications and Uses*, 3 volumes (World Scientific, Singapore).
- Baibich, M.N. et al. (1988) *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472.
- Baker, W.O. (1967) *J. Mater.* **2**, 915.
- Bartha, L., Lassner, E., Schubert, W.-D. and Lux, B. (eds.) (1995) *The Chemistry of Non-Sag Tungsten* (Pergamon Press, Oxford).
- Bednorz, J.G. and Müller, K.A. (1986) *Z. Phys. B* **64**, 189.
- Bilaniuk, O.M. (1970–1980) in *Dictionary of Scientific Biography*, ed. Gillispie, C.C., vol. 7 (Charles Scribner's Sons, New York) p. 320.
- Bloor, D. (1994) in *The Encyclopedia of Advanced Materials*, ed. Bloor, D. et al., vol. 3 (Pergamon Press, Oxford) p. 1773.
- Boyd, I.W. (1985) *Nature* **313**, 100.
- Briant, C.L. (ed.) (1999) *Impurities in Engineering Materials: Impact, Reliability and Control* (Marcel Dekker, New York).
- Brix, P. (1985) *Physikalische Blätter* **41**, 141.
- Brown, R.G.W. and Pike, E.R. (1995) in *Twentieth Century Physics*, ed. Brown, L.M., Pais, A. and Pippard, B. vol. 3 (American Institute of Physics, Bristol, Institute of Physics Publication and New York) p. 1385.
- Burke, J.J. (1995) *Encyclopedia of Applied Physics*, vol. 12 (VCH Publishers, New York) p. 369.
- Busch, G. (1991) *Condensed Matter News* **1**(2), 20.
- Busch, G. (1993) *Condensed Matter News* **2**(1), 15.
- Buschow, K.H.J. (1989) *J. Less-Common Metals* **155**, 307.
- Cahn, R.W. (1970) *Nature* **225**, 693.
- Cahn, R.W. (1983) *Nature* **302**, 294.
- Casimir, H.B.G. (1983) *Haphazard Reality: Half a Century of Science*, Chapter 8 (Harper and Row, New York) p. 224.
- Chandrasekhar, S. (1992) *Liquid Crystals*, 2nd edition (Cambridge University Press, Cambridge).
- Имеется перевод:
 Чандрасекар С. Жидкие кристаллы // Пер. с англ. – М.: Мир, 1980, 344 с.
- Chaplin, D.M., Fuller, C.S. and Pearson, G.L. (1954) *J. Appl. Phys.* **25**, 676.
- Cho, A.Y. (1995) *MRS Bull.* **20**(4), 21.

- Clogston, A.M., Hannay, N.B. and Patel, C.K.N. (1978) *J. Less-Common Metals* **62**, vii (also Raub, C, p. xi).
- Colborn, R. et al. (eds.) (1966) Interview with Bernd Matthias, in *The Way of the Scientist* (Simon and Schuster, New York) p. 35.
- Collins, P.J. (1990) *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter* (Princeton University Press, Princeton, NJ).
- Crease, R.P. (1999) *Making Physics: A Biography of Brookhaven National Laboratory, 1946–1972* (University of Chicago Press, Chicago) p. 133.
- Cross, L.E. and Newnham, R.E. (1986) History of Ferroelectrics, in *High-Technology Ceramics, Past, Present and Future*, ed. Kingery, W.D. (American Ceramic Society, Westerville, Ohio) p. 289.
- Dash, W.C. (1958, 1959) *J. Appl. Phys.* **29**, 736; *ibid* **30**, 459.
- De Gennes, P.G. and Prost, J. (1993) *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd edition (Clarendon Press, Oxford).
- Имеется перевод:
Жен П. Физика жидких кристаллов // Пер. с англ. – М.: Мир, 1977, 400 с.
- Demus, D. et al. (eds.) (1998) *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1, Fundamentals* (Wiley-VCH, Weinheim).
- De Rango, P. et al. (1991) *Nature* **349**, 770.
- Devonshire, A.F. (1949) *Phil. Mag.* **40**, 1040.
- Esaki, L. and Tsu, R. (1970) *IBM J. Res. Develop.* **4**, 61.
- Fair, R.B. (editor) (1993) *Rapid Thermal Processing* (Academic Press, San Diego).
- Faupel, F., Willecke, R. and Thran, A. (1998) *Mater. Sci. Eng.* **R22**, 1.
- Fasor, G. (1997) *Science* **275**, 941.
- Friedel, G. (1922) *Ann. Phys.* **18**, 273.
- Friedel, J. (1994) *Graine de Mandarin* (Odile Jacob, Paris) p. 111.
- Geballe, T.H. and Hulm, J.K. (1992) Superconducting Materials: An Overview, in *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, ed. Evetts, J.E. (Pergamon Press, Oxford) p. 533.
- Glanz, J. (1996) *Science* **271**, 1230.
- Gleason, R.E. (2000) How far will circuits shrink? *Science Spectra*, issue 20, p. 32.
- Goldsmid, H.J. (1964) *Thermoelectric Refrigeration* (Plenum Press, New York).
- Goyal, A. (1995) *JOM* **47**(8), 55
- Goyal, A. et al. (1999) *JOM* **51**(7), 19.
- Grünberg, P. et al. (1986) *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442.
- Gupta, L.C. (1999) *Proc. Indian Nat. Sci. Acad., Part A* **65A**, 767.
- Haller, E.E. (1995) *J. Appl. Phys.* **77**, 2857.

- Harvey, E.N. (1957) *History of Luminescence* (American Philosophical Society, Philadelphia).
- Hays, D.A. (1998) in *Encyclopedia of Applied Physics*, vol. 23 (VCH Publishers, New York) p. 541.
- Hecht, J. (1999) *City of Light: The Story of Fiber Optics* (Oxford University Press, Oxford).
- Henisch, H.K. (1964) Electroluminescence, in *Reports on Progress in Physics*, vol. 27, p. 369.
- Herman, F. (1984) *Physics Today*, June 1984, p. 56.
- Herring, C. (1991) Solid State Physics, in *Encyclopedia of Physics*, ed. Lerner, R.G. and Trigg, R.L. (VCH Publishers, New York).
- Hicks, L.D., Harman, T.C. and Dresselhaus, M.S. (1993) *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3230.
- Hilsum, C and Raynes, E.P. (editors) (1983) *Liquid Crystals: Their Physics, Chemistry and Applications* (The Royal Society, London).
- Hoddeson, L., Schubert, H., Heims, S.J. and Baym, G. (1992) in *Out of the Crystal Maze*, ed. Hoddeson, L. et al. (Oxford University Press, Oxford) p. 489.
- Hodgson, S. and Wilkie, J. (2000) *Mater. World* **8**(8), 11.
- Holton, G., Chang, H. and Jurkowitz, E. (1996) *Am. Sci.* **84**, 364.
- Howson, M.A. (1994) *Contemp. Phys.* **35**, 347.
- Huggins, M.L. and Sun, K.H. (1943) *J. Am. Ceram. Soc.* **26**, 4.
- Ioffe, A.F. (1957) *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (English version) (Infosearch, London).
- Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.; Л.: Изд-во Акад. Наук СССР, 1951, 104 с.
- Jackson, K.A. (editor) (1996) in *Processing of Semiconductors, Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 16, ed. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim).
- Joffe, A.F. and Stil'bans, L.S. (1959) *Rep. Progr. Phys.* **22**, 167.
- Junod, P. (1959) *Helv. Phys. Acta* **32**, 567.
- Känzig, W. (1991) *Condens. Mat. News* **1**(3), 21.
- Kao, K.C. and Hockham, G.A. (1966) *Proc. IEE.* **113**, 1151.
- Kasper, E., Herzog, H.J. and Kibbel, H. (1975) *Appl. Phys.* **8**, 199.
- Kay, H.F. (1948) *Acta Crystallog.* **1**, 229.
- Keith, S.T. and Quédec, P. (1992) Magnetism and magnetic materials, in *Out of the Crystal Maze*, Chapter 6, ed. Hoddeson, L. et al. (Oxford University Press, Oxford) p. 359.
- Kelker, H. (1973) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21**, 1; (1988) *ibid* **165**, 1.
- Keusin-Elbaum, L. et al. (1997) *Nature* **389**, 243.

Kotte, E.-U. et al. (1989) *Technologies of Light: Lasers, Fibres, Optical Information Processing, Early Monitoring of Technological Change* (Springer, Berlin).

Kraner, H.M. (1924) *J. Amer. Ceram. Soc.* **7**, 868.

Kraner, H.M. (1971) *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **50**, 598.

Kulwicki, B.M. (1981) *PTC Materials Technology, 1955–1980*, in *Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics - Advances in Ceramics*, vol. 1, ed. Levinson, L.M. (American Ceramic Society, Columbus, Ohio) p. 138.

Lenard, P., Schmidt, F. and Tomaschek, R. (1928) *Handbuch der Experimentalphysik*, vol. 23.

Levinson, L.M. (editor) (1981) *Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics - Advances in Ceramics*, vol. 1 (American Ceramic Society, Columbus, Ohio).

Levinson, L.M. (1985), private communication.

Li, J., Duewer, F., Chang, H., Xiang, X.-D. and Lu, Y. (2000) *Appl. Phys. Lett.* (in press).

Lifshitz, E.M. and Kosevich, A.K. (1953) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **91**, 795.

Livingston, J.D. (1998) 100 Years of Magnetic Memories, *Sci. Amer.* (November) 80.

Loferski, J.J. (1995) Photovoltaic devices, in *Encyclopedia of Applied Physics*, vol. 13, ed.

G.L. Trigg, p. 533.

MacChesney, J.H. and DiGiovanni, D.J. (1991) in *Glasses and Amorphous Materials*, ed. Zarzycki, J.; *Materials Science and Technology*, vol. 9, Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 751.

Mahajan, S. and Sree Harsha, K.S. (1999) *Principles of Growth and Processing of Semiconductors* (McGraw-Hill, New York).

Megaw, H. (1945) *Nature* **155**, 484; **157**, 20.

Megaw, H. (1957) *Ferroelectricity in Crystals*, Methuen 1957 (London).

Miyayama, M. and Yanagida, H. (1988) Ceramic semiconductors: non-linear, in *Fine Ceramics*, ed. Saito, S. Elsevier (New York and Ohmsha, Tokyo) p. 275.

Moharil, S.V. (1994) *Bull. Mater. Sci. Bangalore* **17**, 25.

Mort, J. (1994) *Phys. Today* **47**(1), 32.

Mott, N.F. and Jones, H. (1936) *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Clarendon Press, Oxford) p. 310.

Moulson, A.J. and Herbert, J.M. (1990) *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (Chapman and Hall, London).

Nagarajan, R. et al. (1994) *Phys. Rev. Lett.* **72**, 274.

Nakamura, S. (1996) *Japanese J. Appl. Phys.* **35**, L74-L76.

Néel, L. (1936) *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **203**, 304.

Néel, L. (1948) *Annal. Phys.* **3**, 137.

- Newnham, R.E. (1975) Structure-Property Relations (in a monograph series on Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials) (Springer, Berlin).
- Newnham, R.E. (1997) *MRS Bull.* **22**(5), 20.
- Nishizawa, J. and Minakata, M. (1996) *Encyclopedia of Applied Physics*, vol. 15 (VCH Publishers, New York) p. 339.
- Notis, M.R. (1986) in *High-Technology Ceramics, Past, Present and Future*, vol. 3, ed. Kingery, W.D. (American Ceramic Society, Westerville, Ohio) p. 231.
- Paul, D. (2000) *Phys. World* **13**(2), 27.
- Pfann, W.G. (1954) *Trans. AIME* **194**, 747.
- Pfann, W.G. (1958, 1966) *Zone Melting*, 1 st and 2nd editions (Wiley, New York).
- Имеется перевод:
Пфанн В. Зонная плавка // Пер. с англ. – М.: Мир, 1971, 440 с.
- Pippard, B. (1994) Obituary of John Bardeen, *Biograp. Mem. Fellows R. Soc.* **39**, 21.
- Pippard, B. (1995) Electrons in solids, in *Twentieth Century Physics*, vol. 3, ed. Brown, L.M., Pais, A. and Pippard, B. (Institute of Physics Publications, Bristol and Amer. Inst. of Physics, New York) p. 1279.
- Ponce, F.A. and Bour, D.P. (1997) *Nature* **386**, 351.
- Radnai, R. and Kunfalvi, R. (1988) *Physics in Budapest* (North-Holland, Amsterdam) pp. 64, 74.
- Rawson, H. (1991) in *Glasses and Amorphous Materials*, ed. Zarzycki, J.; *Materials Science and Technology*, vol. 9, ed. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 279.
- Regain, B.O. and Grätzel (1991) *Nature* **353**, 637.
- Reid, T.R. (1984) *The Chip* (Simon and Schuster, New York).
- Roth, W.L. (1972) *J. Solid-State Chem.* **4**, 60.
- Riordan, M. and Hoddeson, L. (1997) *Crystal Fire: The Birth of the Information Age* (W.W. Norton and Co., New York and London).
- Sales, B.C. (1997) *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 2, p. 284.
- Sato, K.-I. (2000) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **358**, 2265.
- Scaff, J.H. (1970) *Metall. Trans.* **1**, 561.
- Schropp, R.E.I. and Zeeman, M. (1998) *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- Seitz, F. (1996) *Proc. Amer. Philo. Soc.* **140**, 289.
- Seitz, F. and Einspruch, N.G. (1998) *Electronic Genie: The Tangled History of Silicon* (University of Illinois Press, Urbana and Chicago).
- Shick, A.B., Ketterson, J.B., Novikov, D.L. and Freeman, A.J. (1999) *Phys. Rev. B* **60**, 15480.

- Shull, C.G., Wollan, E.O. and Strauser, W.A. (1951) *Phys. Rev.* **81**, 483.
- Simonds, J.L. (1995) *Phys. Today* (April), 26.
- Slack, G.A. (1995) in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. Rowe, D.M. (Chemical Rubber Co. Boca Raton, FL) p. 470.
- Sluckin, T.J. (2000) *Contemp. Phys.* **41**, 37.
- Smekal, A. (1933) Aufbau der zusammenhängende Materie, in *Handbuch der Physik*, vol. 24 (part 2), p. 795.
- Smit, J. and Wijn, H.P.J. (1959) *Ferrites* (Philips Technical Library, Eindhoven).
- Имеется перевод:
Смит Я, Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение // Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962, 504 с.
- Snoek, J.L. (1936) *Physica* **3**, 463.
- Sondheimer, E.H. (1999) Biographical memoir of Sir Alan Herries Wilson, *Biog. Mem. Fell. R. Soc. Lond.* **45**, 547.
- Spear, W.E. (1974) in *Proc. Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductor*, ed. Stuke, J. and Brenig, W. (Taylor and Francis, London) p. 1.
- Street, R.A. (1991) *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Suits, C.G. and Bueche, A.M. (1967) *Cases of research and development in a diversified company, in Applied Science and Technological Progress* (no editor cited) (National Academy of Sciences, Washington, DC) p. 297.
- Sze, S.M. (editor) (1991) *Semiconductor Devices: Pioneering Papers* (World Scientific, Singapore).
- Thomas, G.A., Shraiman, B.I., Glodis, P.F. and Stephen, M.J. (2000) *Nature* **404**, 262.
- Toigo, J.W. (2000) Avoiding a data crunch, *Sci. Amer.* **282**(5), 40.
- TRACES (1968) *Technology in Retrospect and Critical Events in Science (TRACES)*, Illinois Institute of Technology, Research Institute; published for the National Science Foundation (no editor or author named).
- Valenzuela, R. (1994) *Magnetic Ceramics* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Verwey, E.J.W. and Heilmann, E.I. (1947) *J. Chem. Phys.* **15**, 174.
- Weber, M.J. (1991) in *Glasses and Amorphous Materials*, ed. J. Zarzycki; *Materials Science and Technology*, vol. 9, ed. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 619.
- Whall, T.E. and Parker, E.C.H. (1995) *J. Mater. Elect.* **6**, 249.
- Wilson, A.H. (1931) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **133**, 458; **134**, 277.
- Wilson, A.H. (1939) *Semi-conductors and Metals* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Wilson, A.H. (1980) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **371**, 39.

Yeack-Scranton, C.E. (1994) *Encyclopedia of Applied Physics*, vol. 10 (VCH Publishers, New York) p. 61.

Zachariasen, W.H. (1932) *J. Amer. Ceram. Soc.* **54**, 3841.

Ziman, J.M. (1960) *Electrons and Phonons* (Clarendon Press, Oxford) p. 396.

Имеется перевод:

Займан Дж. Электроны и фононы // Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962, 488 с.

Zweibel, K. (1990) *Harnessing Solar Power: The Photovoltaics Challenge* (Plenum Press, New York).

К главе 8

Aerts, L., Kunz, M., Berghmans, H. and Koningsveld, R. (1993) *Makromol. Chemie* **194**, 2697.

Argon, A. and Cohen, R.E. (1989) *Adv. Polymer Sci.* **90/91**, 301.

Bassett, D.C. (1981) *Principles of Polymer Morphology* (Cambridge University Press, Cambridge).

Bastiaansen, C.W.M. (1997) High-modulus and high-strength fibres based on flexible macromolecules, in *Processing of Polymers*, ed. Meijer, H.E.H.; *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, vol. 18, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 551.

Billmeyer, F.W. (1962) *Textbook of Polymer Science* (Wiley, Interscience, New York).

Blythe, A.R. (1979) *Electrical Properties of Polymers* (Cambridge University Press, Cambridge).

Bond, R. (1990) Tire adhesion: role of elastomer characteristics, in *Supplementary Volume 2 of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, ed. Cahn, R.W. (Pergamon press, Oxford) p. 1338.

Boyd, R.D. and Badyal, J.P.S. (1997) *Adv. Mater.* **9**, 895.

Brown, H.R. (1991) Adhesion between polymers, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21**, 463.

Brown, H.R. (1995) *Phys. World* (January) p. 38.

Bucknall, C.B. (1977) *Toughened Plastics* (Applied Science, London).

Имеется перевод:

Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики // Пер. с англ. – Л.: Химия, 1981, 328 с.

Bunn, C.W. and Alcock, T.C. (1945) *Trans. Faraday Soc.* **41**, 317.

Burroughes, J.H., Jones, C.A. and Friend, R.H. (1988) *Nature* **335**, 137.

Campbell Scott, J. (1997) *Sci.* **278**, 2071.

Charlesby, A. (1988) Radiation processing of polymers, in *Supplementary Volume 1 of Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, ed. Cahn, R.W. (Pergamon Press, Oxford) p. 454.

Cheng, S.Z.D. and Keller, A. (1998) *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 533.

Ciferri, A. and Ward, I.M. (eds.) (1979) *Ultra-High Modulus Polymers* (Applied Science Publishers, London).

Debye, P.J.W. (1944) *J. Appl. Phys.* **25**, 338.

De Gennes, P.G. (1971) *J. Chem. Phys.* **55**, 572.

Edwards, J.H. and Feast, W.J. (1980) *Polymer Commun.* **21**, 595.

Edwards, S.F. (1976) The configuration and dynamics of polymer chains, in *Molecular Fluids*, eds. Balian, R. and Weill, G. (Gordon & Breach) London.

Ferry, J.D. (1980) *Viscoelasticity of Polymers*, 3rd edition (Wiley, New York).

Имеется перевод:

Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров // Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963, 536с.

Fettes, L.J. and Thomas, E.L. (1993) Model polymers for materials science, in *Structure and Properties of Polymers*, ed. Thomas, E.L. *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, vol. 12, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 1.

Fischer, E.W. (1957) *Z. Naturforsch.* **12a**, 753.

Flory, P.J. (1942) *J. Chem. Phys.* **10**, 51.

Flory, P.J. (1953) *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca).

Flory, P.J. (1969) *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (Wiley, New York).

Имеется перевод:

Флори П. Статистическая механика цепных молекул // Пер. с англ. – М.: Мир, 1971, 440 с.

Frank, F.C. (1970) *Proc. Roy. Soc. (London)* **319A**, 127.

Friend, R.H. (1994) Conductive polymers, in *Encyclopedia of Advanced Materials*, vol. 1, eds. Bloor, D. et al. (Pergamon press, Oxford) p. 467.

Friend, R., Burroughes, J. and Shimoda, T. (1999) *Phys. World* **12**(6), 35.

Furukawa, Yasu (1998) *Inventing Polymer Science: Staudinger, Carothers and the Emergence of Macromolecular Chemistry* (University of Pennsylvania Press, Philadelphia).

Geil, P.H. (1963) *Polymer Single Crystals* (Wiley, Interscience, New York).

Guth, E. and Mark, H. (1934) *Monatshefte Chem.* **65**, 93.

Hanna, R.D. (1990) Polypropylene, in *Handbook of Plastic Materials and Technology*, ed. Rubin, I.I. (Wiley, New York).

Hanna, S., Romo-Uribe, A. and Windle, A.H. (1993) *Nature* **366**, 546.

- Huggins, M.L. (1942) *J. Phys. Chem.* **46**, 151.
- Inoue, T. and Maréchal, P. (1997) Reactive processing of polymer blends: polymer-polymer interface aspects, in *Processing of Polymers*, ed. Meijer, H.E.H.; *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 429.
- Jaccodine, R. (1955) *Nature* **176**, 305.
- Janssen, H.M. and Meijer, E.W. (1999) Dendritic molecules, in *Synthesis of Polymers*, ed. Schluter, A.-D. (Wiley-VCH, Weinheim) p. 403.
- Jérome, D. (1986) *Phys. Bull. (London)* **37**, 171.
- Jusa, W. and McRae, W.A. (1950) *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1044.
- Keith, H.D. (1963) in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, eds. Fox, D. et al. (Wiley, Interscience, Chichester).
- Keith, H.D. and Padden, F.J. (1963) *J. Appl. Phys.* **34**, 2409.
- Keller, A. (1957) *Phil. Mag.* **2**, 1171.
- Keller, A. (1968) Polymer crystals. *Rep. Progr. Phys.* **31**, 623.
- Keller, A. (1979) Organization of macromolecules in the condensed phase, *Faraday Discussions of the Chem. Soc. (London)* (68), 145.
- Keller, A. (1991) in *Sir Charles Frank, OBE, FRS: An 18th Birthday Tribute*, ed. Chambers, R.G. et al. (Adam Hilger, Bristol) p. 265.
- Keller, A. (1995) *Macromol. Symp.* **98**, 1.
- Keller, A. and Cheng, S.Z.D. (1998) *Polymer* **39**, 4461.
- Keller, A. and Kolnaar, H.W.H. (1997) Flow-induced orientation and structure formation, in *Processing of Polymers*, ed. Meijer, H.E.H.; *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 189.
- Kinloch, A.J. (1987) *Adhesion and Adhesives* (Chapman & Hall, London).
- Имеется перевод:
Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технологии // Пер. с англ. – М.: Мир, 1991, 479 с.
- Kobayashi, S. (ed.) (1997) *Catalysis in Precision Polymerisation* (Wiley, New York).
- Lauritzen, J.I. and Hoffman, J.D. (1960) *J. Res. Natl. Bur. Standards* **A64**, 73.
- Léger, L. and Viovy, J.L. (1994) Polymers: diffusion and reptation, in *Encyclopedia of Advanced Materials*, vol. 3, eds. Bloor, D. et al. (Pergamon, Oxford) p. 2063.
- Lotz, B. and Wittmann, J.-C. (1993) Structure of Polymer Single Crystals, in *Structure and Properties of Polymers*, ed. Thomas, E.L.; *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 79.

- Mackley, M.R. and Keller, A. (1975) *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **278A**, 29.
- McCrum, N.G., Read, B.E. and Williams, G. (1967) *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* (Wiley, London and New York) (Reprinted in 1991 by Dover).
- McCrum, N.G., Buckley, C.P. and Bucknall, C.B. (1998) *Principles of Polymer Engineering*, 2nd edition, (Oxford University Press, Oxford).
- McMillan, F.M. (1979) *The Chain Straighteners - Fruitful Innovation: The Discovery of Linear and Stereoregular Synthetic Polymers* (Macmillan, London).
- Meijer, H.E.H. (1997) Processing for properties, in *Processing of Polymers*, ed. Meijer, H.E.H.; *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, vol. 18, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 3.
- Meyer, K.H., Susich, G. von and Valkó, E. (1932) *Kolloid Z.* **59**, 208.
- Moore, J.C. (1964) *J. Polymer Sci.* **2**, 835.
- Morawetz, H. (1985) *Polymers: The Origins and Growth of a Science* (Wiley, New York, Constable, London) (Reprinted as a Dover edition in 1995).
- Morris, P.J.T. (1994) Synthetic rubber: autarky and war, in *The Development of Plastics*, eds. Mossman, S.T.I. and Morris, P.J.T. (Royal Society of Chemistry, London).
- Mossman, S.T.I. and Morris, P.J.T. (eds) (1994) *The Development of Plastics* (Royal Society of Chemistry, London).
- Müllen, K. (1999). Organic chemistry and the synthesis of well-defined molecules, in *Synthesis of Polymers*, ed. Schlüter, A.-D. (Wiley-VCH, Weinheim) p. 1.
- Pavelich, W.A. (1986) A path to ABS thermoplastics, in *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, eds. Seymour, R.B. and Kirshenbaum, G.S. (Elsevier, New York) p. 125.
- Pennings, A.J., van der Mark, J.M.A.A. and Kiel, A.M. (1970) *Kolloid Z. und Z. Polymere* **236**, 99.
- Percec, V. et al. (1998) *Nature* **391**, 161.
- Petermann, J. and Gleiter, H. (1972) *Phil. Mag.* **25**, 813; *J. Mater. Sci.* **8**, 673.
- Raman, C.V. (1927) *Indian J. Phys.* **2**, 1.
- Robeson, I.M. (1994) Polymer blends, in *Encyclopedia of Advanced Materials*, vol. 3, eds. Bloor, D. et al. (Pergamon, Oxford) p. 2043.
- Samuel, I.D.W. (2000) *Phil. Trans. Roy. Soc., (London)* **A 358**, 193.
- Sawamoto, M. and Kamigaito, M. (1999) Living radical polymerisation, in *Synthesis of Polymers*, ed. Schlüter, A.-D. (Wiley-VCH, Weinheim) p. 163.
- Seymour, R.B. and Kirshenbaum, G.S. (eds.) (1986) *High Performance Polymers: Their Origin and Development* (Elsevier, New York).

- Shirakawa, H. and Ikeda, S. (1971) *Polymer J.* **2**, 231.
- Stockmayer, W.H. and Zimm, B.H. (1984) When polymer science looked easy, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 1.
- Strathmann, H. (1994) Ion-exchange membranes, in *Encyclopedia of Advanced materials*, vol. 2, eds. Bloor, D. et al. (Pergamon press, Oxford) p. 1166.
- Strobl, G. (1996) *The Physics of Polymers* (Springer, Berlin).
- Tanner, R.I. and Walters, K. (1998) *Rheology: An Historical Perspective* (Elsevier, Amsterdam).
- Till, P.H. (1957) *J. Polymer Sci.* **24**, 301.
- Treloar, L.R.G. (1958) *The Physics of Rubberlike Elasticity* (Oxford University Press, Oxford).
- Treloar, L.R.G. (1970) *Introduction to Polymer Science* (Wykeham Publications, London).
- Имеется перевод:
Трелоар Л. Введение в науку о полимерах // Пер. с англ. – М.: Мир, 1973, 238 с.
- Van Krevelen, D.W. (1990) *Properties of Polymers*, 3rd edition (Elsevier, Amsterdam).
- Имеется перевод:
Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров // Пер. с англ. – М.: «Химия», 1976, 414 с.
- Ward, I.M. (1971a) *Mechanical Properties of Solid Polymers* (Wiley, Interscience, New York).
- Имеется перевод:
Уорд И. Механические свойства твердых полимеров // Пер. с англ. – М.: «Химия», 1975, 360 с.
- Ward, I.M. (ed.) (1971b) Orientation phenomena in polymers, *J. Mat. Sci.* (special issue) **6**, 451.
- Williams, G. (1993) Dielectric properties of polymers, in *Structure and Properties of Polymers*, ed. Thomas, E.L.; *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, vol. 12, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 471.
- Wilson, L.M. (1998) Conducting polymers and applications, in *Processing of Polymers*, ed. Meijer, H.E.H.; *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, vol. 18, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 659.
- Windle, A.H. (1996) A metallurgist's guide to polymers, in *Physical Metallurgy*, 4th edition, vol. 3, eds. Cahn, R.W. and Haasen, P. (North-Holland, Amsterdam) p. 2663.
- Young, R.J. (1974) *Phil. Mag.* **30**, 85.
- Young, R.J. (1988) *Materials Forum* (Australia) **11**, 210.

К главе 9

- Abiko, K. (1994) in *Ultra High Purity Base Metals (UHPM-94)*, ed. Abiko, K. et al. (Japan Institute of Metals, Sendai) p. 1.
- Alexander, B.H. and Balluffi, R.W. (1957) *Acta Metall.* **5**, 666.
- Alford, N.M., Birchall, J.D. and Kendall, K. (1987) *Nature* **330**, 51.
- Anonim. (2000) *The Economist*, 19 August, p. 65.
- Arunachalam, V.S. and Sundaresan, R. (1991) Powder metallurgy, in *Processing of Metals and Alloys*, ed. Cahn, R.W.; *Materials Science and Technology*, vol 15, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 137.
- Bartha, L., Lassner, E., Schubert, W.D., and Lux, B. (1995) *The Chemistry of Non-Sag Tungsten* (Pergamon, Oxford).
- Beardmore, P., Davies, R.G. and Johnston, T.L. (1969) *Trans. Met. Soc. AIME* **245**, 1537.
- Becher, P.F. and Rose, L.R.F. (1994) Toughening mechanisms in ceramic systems, in *Structure and Properties of Ceramics*, ed. Swain, M.V.; *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 11, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 409.
- Benz, M.G. (1999) in *Impurities in Engineering Materials: Impact, Reliability and Control*, ed. Bryant, C.L. (Marcel Dekker, New York), p. 31.
- Biloni, H. and Boettinger, W.J. (1996) in *Physical Metallurgy*, 4th edition, vol. 1, eds. Cahn, R.W. and Haasen, P. (North-Holland, Amsterdam) p. 669.
- Birchall, J.D. (1983) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **310**, 31.
- Birchall, J.D., Howard, A.J. and Kendall, K. (1982) *J. Mater. Sci. Lett.* **1**, 125.
- Birr, K. (1957) *Pioneering in Industrial Research: The Story of the General Electric Research Laboratory* (Public Affairs Press, Washington, DC) pp. 33, 40.
- Boyd, D.C. and Thompson, D.A. (1980) Glass, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 11, 3rd edition (Wiley, New York) p. 807.
- Burke, J.E. (1996) Lucalox™ Alumina: The Ceramic That Revolutionized Outdoor Lighting, *MRS Bull.* **21/6**, 61.
- Cahn, R.W. (1973) *J. Metals (AIME)*, February, p. 1.
- Cahn, R.W. (1991) Measurement and control of textures, in *Processing of Metals and Alloys*, ed. Cahn, R.W.; *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 15, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 429.
- Cahn, R.W. (1996) *Nature* **380**, 104.
- Cahn, R.W. (2000) Historical overview, in *Multiscale Phenomena in Plasticity* (NATO ASI) eds. Saada, G. et al. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) p. 1.

- Cahn, R.W. and Haasen, P. (eds.) (1996) *Physical Metallurgy*, 3 volumes, 4th edition (North-Holland, Amsterdam).
- Chadwick, G.A. (1967) in *Fractional Solidification*, eds. Zief, M. and Wilcox, W.R. (Marcel Dekker, New York) p. 113.
- Chalmers, B. (1974) *Principles of Solidification* (Wiley, New York).
- Chawla, K.K. (1998) *Fibrous Materials* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Chou, T.W. (1992) *Microstructural Design of Fiber Composites* (Cambridge University Press, Cambridge)
- Clyne, T.W. and Withers, P.J. (1993) *An Introduction to Metal Matrix Composites* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Cox, J.A. (1979) *A Century of Light* (Benjamin Company/Rutledge Books, New York).
- Cramb, A.W. (1999) in *Impurities in Engineering Materials: Impact, Reliability and Control*, ed. Bryant, C.L. (Marcel Dekker, New York) p. 49.
- Davenport, E.S. and Bain, E.C. (1930) *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engrs.* **90**, 117.
- Deevi, S.C., Sikka, V.K. and Liu, C.T. (1997) *Prog. Mater. Sci.* **42**, 177.
- Dorn, H. (1970–1980) Memoir of Josiah Wedgwood, in *Dictionary of Scientific Biography*, vol. 13, ed. Gillispie, C.C. (Scribner's Sons, New York) p. 213.
- Ernsberger, F.M. (1963) Current status of the Griffith crack theory of glass strength, in *Progress in Ceramic Science*, vol. 3, ed. Burke, J.E. (Pergamon, Oxford) p. 58.
- Exner, H.E. and Arzt, E. (1996) Sintering processes, in *Physical Metallurgy*, vol. 3, 4th edition, eds. Cahn, R.W. and Haasen, P. (North-Holland, Amsterdam) p. 2627.
- Flemings, M.F. (1974) *Solidification Processing* (McGraw-Hill, New York).
- Имеется перевод:
Флемингс М. Процессы затвердевания // Пер. с англ. – М.: Мир, 1977, 424 с.
- Flemings, M.F. (1991) *Metall. Trans.* **22A**, 957.
- Flemings, M.F. and Cahn, R.W. (2000) *Acta Mat.* **48**, 371.
- Garvie, R.C., Hannink, R.H.J. and Pascoe, R.T. (1975) *Nature* **258**, 703.
- Gerberich, W., Hemming, P. and Zackay, V.F. (1971) *Metall. Trans.* **2**, 2243.
- German, R.M. (1984) *Powder Metallurgy Science* (Metal Powder Industries Federation, Princeton).
- Gladman, T. (1997) *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels* (The Institute of Materials, London).
- Gleeson, J. (1998) *The Arcanum: The Extraordinary True Story of the Invention of European Porcelain* (Bantam Press, London).
- Greenwood, G.W. (1956) *Acta Met.* **4**, 243.

Hampshire, S. (1994) Nitride ceramics, in *Structure and Properties of Ceramics*, ed. Swain, M.V., *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 11, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 119.

Hannink, R.H.J., Kelly, P.M. and Muddle, B.C. (2000) *J. Amer. Ceram. Soc.* **83**, 461.

Hellebrand, H. (1996) Tape casting, in *Processing of Ceramics, Part I*, ed. Brook, R.J.; *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 17A, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim) p. 189.

Herring, C. (1950) *J. Appl. Phys.* **21**, 301.

Herrmann, G., Gleiter, H. and Baro, G. (1976) *Acta Metall.* **24**, 343.

Hintsches, E. (1995) *MPG Spiegel* (No. 5, 20 November), p. 36.

Honeycombe, R.W.K. and Bhadeshia, H.K.D.H. (1981, 1995) *Steels: Microstructure and Properties* (Edward Arnold, London).

Humphreys, F.J. and Hatherly, M. (1995) *Recrystallization and Related Annealing Phenomena* (Pergamon, Oxford) p. 314.

Hutchinson, W.B. and Ekström, H.-E. (1990) *Mater. Sci. Tech.* **6**, 1103.

Irwin, G.R. (1957) *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., J. Appl. Mech.* **24**, 361.

Jehl, F. (1995) *Inventing electric light* (reprinted from a 1937 publication by the Edison Institute), in *The Faber Book of Science*, ed. Carey, J. (Faber and Faber, London) p. 169.

Jones, W.D. (1937) *Principles of Powder Metallurgy* (Edward Arnold, London).

Jones, W.D. (1960) *Fundamental Principles of Powder Metallurgy* (Edward Arnold, London) p. 442.

Имеется перевод:

Джонс В. Д. Основы порошковой металлургии. В 3-х ч. // Пер. с англ — М.: Мир, 1964—1965

Jones, H. and Kurz, W. (eds.) (1984) Solidification Microstructure: 30 Years after Constitutional Supercooling, *Mat. Sci. Eng.* **65/1**.

Jordan, R.G. (1996) in *The Ray Smallman Symposium: Towards the Millennium, A Materials Perspective*, eds. Harris, R. and Ashbee, K. (The Institute of Materials, London) p. 229.

Kato, M. (1995) *JOM* **47/12**, 44.

Kawamura, H. (1999) *Key Eng. Mat.* **161–163**, 9.

Kelly, A. (1966) *Strong Solids* (Clarendon Press, Oxford). Third edition with N.H. Macmillan, 1986.

Kelly, A. (2000) Fibre composites: the weave of history, *Interdisciplinary Sci. Rev.* **25**, 34.

Kendall, K., Howard, A.J. and Birchall, J.D. (1983) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **310**, 139.

Kingery, W.D. (1986) The development of European porcelain, in *High-Technology Ceramics, Past, Present and Future*, vol. 3, ed. Kingery, W.D. (The American Ceramic Society, Westerville, Ohio) p. 153.

Kingery, W.D. (1990) An unseen revolution: the birth of high-tech ceramics, in *Ceramics and Civilization*, vol. 5 (The American Ceramic Society, Westerville, Ohio) p. 293.

Kingery, W.D. and Berg, M. (1955) *J. Appl. Phys.* **26**, 1205.

Knott, J.F. (1973) *Fundamentals of Fracture Mechanics* (Butterworths, London).

Имеется перевод:

Нотт Дж. Ф. Основы механики разрушения // Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1978, 256 с.

Kocks, U.F., Tomé, C.N. and Wenk, H.-R. (1998) Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and their Effect on Materials Properties (Cambridge University Press, Cambridge).

Köthe, A. (1994) in *Ultra High Purity Base Metals (UHPM-94)*, eds. Abiko, K. et al. (Japan Institute of Metals, Sendai) p. 291.

Kuczynski, G.C. (1949) *Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs.* **185**, 169.

Kurz, W. and Fisher, D.J. (1984) *Fundamentals of Solidification* (Trans Tech, Aedermansdorf).

Lawn, B. and Wilshaw, T.R. (1975) *Fracture of Brittle Solids*, 2nd edition, by Lawn alone, in 1993 (Cambridge University Press, Cambridge).

Leatherman, G.L. and Katz, R.N. (1989) Structural ceramics: processing and properties, in *Superalloys, Supercomposites and Superceramics*, eds. Tien, J.K. and Caulfield, T. (Academic Press, Boston) p. 671.

Liu, A.Y. and Cohen, M.L. (1989) *Phys. Rev. B* **41**, 10727.

Liu, C.T., Stringer, J., Mundy, J.N., Horton, L.L. and Angelini, P. (1997) *Intermetallics* **5**, 579.

Martin, G. (2000) Stasis in complex artefacts, in *Technological Innovation as an Evolutionary Process*, ed. Ziman, J. (Cambridge University Press, Cambridge) p. 90.

Marzke, O.T. (editor) (1955) *Impurities and Imperfections* (American Society of Metals, Cleveland, Ohio).

McLean, M. (1996) in *High-Temperature Structural Materials*, eds. Cahn, R.W., Evans, A.G. and McLean, M. (The Royal Society and Chapman & Hall, London).

McMillan, P.W. (1964, 1970) *Glass Ceramics*, 1st and 2nd editions (Academic Press, London).

Имеется перевод:

- Макмиллан П. У. Стеклокерамика // Пер. с англ. – М.: Мир, 1967, 264 с.
- Miles, M. and Gleiter, H. (1978) *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Edition* **16**, 171.
- Mirkin, I.L. and Kancheev, O.D. (1967) *Met. Sci. Heat Treat.* (1 & 2), 10 (in Russian).
- Miura, H., Kato, M. and Mori, T. (1990) *Colloques de Phys. CI* **51**, 263.
- Morrogh, H. (1986) in *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, vol. 6, ed. Bever, M.B. (Pergamon Press, Oxford) p. 4539.
- Mughrabi, H. (ed.) (1993) Plastic Deformation and Fracture of Materials, in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 6, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim).
- Mughrabi, H. and Tetzlaff, U. (2000) *Adv. Eng. Mater.* **2**, 319.
- Mullins, W.W. and Sekerka, R.F. (1963) *J. Appl. Phys.* **34**, 323; (1964) *ibid* **35**, 444.
- Mullins, W.W. (2000) Robert Franklin Mehl, in *Biographical Memoirs*, vol. 78 (National Academy Press, Washington, DC) in press.
- Ohashi, N. (1988) in Supplementary Volume 1 of the *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, ed. Cahn, R.W. (Pergamon Press, Oxford) p. 85.
- Orowan, E. (1952) Fundamentals of brittle behavior in metals, in *Fatigue and Fracture of Metals, Symposium at MIT*, ed. Murray, W.M. (MIT and Wiley, New York).
- Palumbo, G. and Aust, K.T. (1992) Special properties of Σ grain boundaries, in *Materials Interfaces: Atomic-level Structure and Properties*, eds. Wolf, D. and Yip, S. (Chapman & Hall, London) p. 190.
- Paxton, H.W. (1970) *Met. Trans.* **1**, 3473.
- Petzow, G. (2000) Private communication.
- Pfeil, L.B. (1963) in *Advances in Materials Research in the NATO Countries*, eds. Brooks, H. et al. (AGARD by Pergamon Press, Oxford) p. 407.
- Pickering, F.B. (1978) *Physical Metallurgy and the Design of Steels* (Applied Science Publishers, London).
- Имеется перевод:
Пикеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей // Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982, 184 с.
- Pickering F.B. (ed.) (1992) *Constitution and Properties of Steels*, in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 7, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J. (VCH, Weinheim).
- Porter, D.A. and Easterling, K.E. (1981) *Phase Transformations in Metals and Alloys* (Van Nostrand Reinhold, New York).
- Randle, V. and Engler, O. (2000) *Macrotecture, Microtexture and Orientation Mapping* (Gordon & Breach, New York).

- Reijnen, P.J.L. (1970) Nonstoichiometry and sintering in ionic solids, in *Problems on Nonstoichiometry*, ed. Rabenau, A. (North-Holland, Amsterdam) p. 219.
- Rothwell, R. et al. (1974) *Research Policy* **3**, 258.
- Rutter, J.W. and Chalmers, B. (1953) *Can. J. Phys.* **31**, 15.
- Sauthoff, G. (1995) *Intermetallics* (VCH, Weinheim).
- Schumacher, P., Greer, A.L., Worth, J., Evans, P.V., Kearns, M.A., Fisher, P. and Green, A.H. (1998) *Mater. Sci. and Techn.* **14**, 394.
- Sekerka, R.F. (1965) *J. Appl. Phys.* **36**, 264.
- Shaler, A.J. (1949) *J. Metals (AIME)* **1/11**, 796.
- Sims, C.T. (1966) *J. Metals (AIME)*, October, p. 1119.
- Sims, C.T. (1984) A history of superalloy metallurgy for superalloy metallurgists, in *Superalloys 1984*, eds. Gell, M. et al. (Metallurgical Society of AIME, Warrendale) p. 399.
- Smith, R.L. (ed.) (1962) *Ultra-high-purity Metals* (American Society for Metals, Metals Park, Ohio).
- Stoloff, N.S. and Davies, R.G. (1966) The mechanical properties of ordered alloys, *Prog. Materi., Sci.* **13**, 1.
- Имеется перевод:
 Столофф Н.С., Дэвис Р.Г. Механические свойства упорядочивающихся сплавов // Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1969, 113 с.
- Stookey, S.D. (1953) Chemical machining of photosensitive glass, *Ind. Eng. Chem.* **45**, 115.
- Stookey, S.D. (1961) Controlled nucleation and crystallization leads to versatile new glass-ceramics, *Chem. Eng. News* **39/25**, 116.
- Stookey, S.D. (1985) *Journey to the Center of the Crystal Ball: An Autobiography* (The American Ceramic Society, Columbus, Ohio) 2nd edition in 2000.
- Suits, C.G. and Bueche, A.M. (1967) Cases of research and development in a diversified company, in *Applied Science and Technological Progress* (a report by the National Academy of Sciences) (US Govt. Printing Office, Washington) p. 297.
- Suresh, S. (1991) *Fatigue of Materials* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Taylor, A. and Floyd, R.W. (1951–52) *J. Inst. Metals* **80**, 577.
- Tenenbaum, M. (1976) Iron and society: a case study in constraints and incentives, *Metal. Trans. A* **7A**, 339.
- Teter, D.M. (1998) *MRS Bull.* **23/1**, 22.
- Tien, J.K. and Caulfield, T. (eds.) (1989) *Superalloys, Supercomposites and Superceramics* (Academic Press, Boston).
- Tiller, W.A., Jackson, K.A., Rutter, J.W. and Chalmers, B. (1953) *Acta Met.* **1**, 428.

- Wachtman, J.B. (1999) The development of modern ceramic technology, in *Ceramic Innovations in the 20th Century*, ed. Wachtman, J.B. (American Ceramic Society, Westerville, Ohio) p. 3.
- Waku, Y. et al. (1997) *Nature* **389**, 49.
- Wang, E.G. (1997) *Progr. Mater. Sci.* **41**, 241.
- West, D.R.F. and Harris, J.E. (1999) *Metals and the Royal Society*, Chapter 7 (IOM Communications Ltd, London).
- Westbrook, J.H. (1957) *Trans. AIME* **209**, 898.
- Yamaguchi, M. (eds.) (1996) Symposium on Intermetallics as new high-temperature structural materials, *Intermetallics* **4**, SI.
- Yamaguchi, M. and Umakoshi, Y. (1990) The deformation behaviour of intermetallic superlattice compounds, *Prog. Mater. Sci.* **34**, 1.
- Young, J.F. (1985) Very high strength cement-based materials, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **42**.

К главе 10

- Arzt, E. (1998) *Acta Mater.* **46**, 5611.
- Bachmann, K.J. (1995) *The Materials Science of Microelectronics*, Chapter 6 (VCH, New York).
- Bayard, R.T. and Alpert, D. (1950) *Rev. Sci. Instr.* **21**, 571.
- Bendersky, L. (1985) *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2422.
- Bowden, F.P. and Tabor, D. (1954) *The Friction and Lubrication of Solids*, revised reprint (Oxford University Press, Oxford).
- Имеется перевод:
Боуден Ф., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел // Пер. с англ. – М.: Машгиз, 1968, 151 с.
- Brus, L.E., Siegel, R.W. et al. (1988) *J. Mater. Res.* **4**, 704.
- Cahn, R.W. (1980) *Contemp. Phys.* **21**, 43.
- Cahn, R.W. (1993) in *Rapidly Solidified Alloys*, ed. Liebermann, H.H. (Marcel Dekker, New York) p. 1.
- Cahn, R.W. and Johnson, W.L. (1986) *J. Mater. Res.* **1**, 724.
- Canham, L.T. (1990) *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1056.
- Chattopadhyay, K. et al. (1985) *Scripta Metall.* **19**, 767.
- Chen, I.-Wei and Wang, X.-H. (2000) *Nature* **404**, 168.
- Чопра, К.Л. (1969) *Thin Film Phenomena* (McGraw-Hill, New York).
- Имеется перевод:
Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках // Пер. с англ. – М.: Мир, 1972, 436 с.
- Cohron, J.W., George, E.P., Heatherly, L., Liu, C.T. and Zee, R.H. (1996) *Intermetallics* **4**, 497.

- Coutts, T.J. (1974) *Electrical Conduction in Thin Metal Films* (Elsevier, Amsterdam).
- DeCristofaro, N. (1998) Amorphous metals in electric-power distribution applications, *MRS Bull.* **23**(5), 50.
- Deubner, W. (1930) *Ann. Phys.* **5**, 261.
- Dobson, P.J. (2000) Book review: Nanotechnology: opportunities missed, *Contemp. Phys.* **41**, 159.
- Dowson, D. (1979) *Tribology* (Longman, London).
- Dubois, J.M., Thiel, P.A., Tsai, A.-P. and Urban, K. (2000) *Quasicrystals*, proc. vol. 553 (Materials Research Society, Warrendale, PA).
- DuMond, J. and Youtz, J.P. (1940) *J. Appl. Phys.* **11**, 357.
- Duwez, P. (1967) *Trans. Amer. Soc. Metals* **60**, 607.
- Duwez, P., Willens, R.H. and Klement Jr., W. (1960a) *J. Appl. Phys.* **31**, 1136.
- Duwez, P., Willens, R.H. and Klement Jr., W. (1960b) *J. Appl. Phys.* **31**, 1137.
- Edelstein, A.S. and Cammarata, R.C. (eds.) (1996) *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia).
- Fleischer, R.L. (1998) *Tracks to Innovation* (Springer, New York, Berlin).
- Frank, F.C. and van der Merwe, J.H. (1949) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **198**, 205; **200**, 125; (1950), *idem, ibid*, **201**, 261.
- Frank, F.C. and Kasper, J.S. (1958) *Acta Cryst.* **17**, 184.
- Frohnhoff, S. and Berger, M.G. (1994) *Adv. Mater.* **6**, 963.
- Furey, M.J. (1986) *Tribology*, in *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, vol. 7, ed. Bever, M.B. (Pergamon, Oxford) p. 5145.
- Gatos, H.C. (1994) *Surface Sci.* **299/300**, 1.
- Geis, M.W., Flanders, D.C. and Smith, H.I. (1979) *Appl. Phys. Lett.* **35**, 71.
- Gleiter, H. (1981) in *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures*, ed. Hansen, N. et al. (Risø National Lab., Roskilde, Denmark) p. 15.
- Gleiter, H. and Marquardt, P. (1984) *Z. Metallkde.* **75**, 263.
- Gleiter, H. (1996) in *Physical Metallurgy*, vol. 1, Chapter 9, 4th edition, eds. Cahn, R.W. and Haasen, P. (North-Holland, Amsterdam) p. 908.
- Gleiter, H. (2000) Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Mater.* **48**, 1.
- Greer, A.L. and Somekh, R.E. (1991) Metallic multilayers, in *Processing of Metals and Alloys*, ed. Cahn, R.W. *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 15 (VCH, Weinheim) p. 329.
- Grünberg, P. (2000) Layered magnetic structures in research and application, *Acta Mater.* **48**, 239.

- Gschneidner, Jr., K.A. (1979) in *Theory of Alloy Phase Formation*, ed. Bennett, L.H. (The Metallurgical Society of AIME, New York) p. 1.
- Hanson, D. (1980) *The New Alchemists* (Little Brown and Co, New York).
- Holton, G., Chang, H. and Jurkowitz, E. (1996) *Amer. Scientist* **84**, 364.
- Jeong, H.-C. and Williams, E.D. (1999) *Surface Sci. Rep.* **34**, 171.
- Johnson, W.L. (1986a) *Int. J. Rapid Solidification* **1**, 331.
- Johnson, W.L. (1986b) *Progr. Mat. Sci.* **30**, 81.
- Johnson, W.L. (1996) *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 1, p. 383.
- Jones, H. (2000 or 2001) *Mater. Sci. Eng. A* (in press).
- Kanata, T. et al. (1988) *J. Appl. Phys.* **64**, 3492.
- Kim, Y.H., Inoue, A. and Masumoto, T. (1991) *Mater. Trans. Japan Inst. Metals* **32**, 331.
- Kinbara, A. (1997) Sputtering, in *Encyclopedia of Applied Physics*, vol. 19 (VCH Publishers, New York) p. 437.
- Klement Jr., W., Willens, R.H. and Duwez, P. (1960) *Nature* **187**, 869.
- Koch, C.C. (1991) Mechanical milling and alloying, in *Processing of Metals and Alloys*, eds. Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J.; *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 15 (VCH, Weinheim) p. 193.
- Krafft, F. (1970–1980) Article on Otto von Guericke, in *Dictionary of Scientific Biography*, vol. 5, ed. Gillispie, C.C. (Charles Scribner's Sons, New York) p. 574.
- Kum, D.W., Oyama, T., Wadsworth, J. and Sherby, O.D. (1983) *J. Med. Phys.* **31**, 173.
- Lang, C.I., Shechtman, D. and González, E. (1999) *Bull. Mater. Sci. (India)* **22**, 189.
- Langmuir, I. and Mackey, G.M.J. (1914) *J. Amer. Chem. Soc.* **36**, 417, 1708.
- Levine, D. and Steinhardt, P.J. (1984) *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2477.
- Löffler, J.F., Bossuyt, S., Glade, S.C., Johnson, W.L., Wagner, W. and Thiagarajan, P. (2000) *Appl. Phys. Lett.* **11**, 525.
- Machlin, E.S. (1998) *The Effects of Structure on Properties of Thin Films* (GiRo Press, Croton-on-Hudson).
- Marcus, P.M. (1994) *Surface Sci.* **299/300**, 447.
- Miller, D.A.B. (1996) Silicon integrated circuits shine, *Nature* **384**, 307.
- Nix, W.D. (1989) *Metall. Trans.* **20A**, 2217.
- Ohring, M. (1992) *The Materials Science of Thin Films* (Academic, San Diego).
- Okamoto, R., Lam, N.Q. and Rehn, L.E. (1999) Physics of crystal-to-glass transformations, *Solid State Phys.* **52**, 1.

- ORNL (2000) *Report on current nanotechnology programs at Oak Ridge National Laboratory*, on the Worldwide Web at www.ornl.gov/ORNLReview/rev32_3/brave.htm.
- Pashley, D.W. (1991) The epitaxy of metals, in *Processing of Metals and Alloys*, ed. Cahn, R.W.; *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 15 (VCH, Weinheim) p. 290.
- Pauling, L. (1985) *Nature* **15**, **317**, 512.
- Pendry, J.B. (1984) *Nature* **302**, 504.
- Pollard, J. (1959) Progress in vacuum technology, *Rep. Prog. Phys.* **22**, 33.
- Pontikis, V. (1993) Crystal surfaces: melting and roughening, in *Supplementary Volume 3 of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, ed. Cahn, R.W. (Pergamon press, Oxford), p. 1587.
- Prokes, S.M. (1996) Porous silicon nanostructures, in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, eds. Edelstein, A.S. and Cammarata, R.C. (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia) p. 439.
- Ranganathan, S. (1990) Quasicrystals, in *Supplementary Volume 2 of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering* ed. Cahn, R.W. (Pergamon press, Oxford) p. 1205.
- Ranganathan, S. et al. (1997) *Progr. Mater. Sci.* **41**, 195.
- Redhead, P.A., Hobson, J.P. and Kornelsen, E.V. (1962) Ultrahigh vacuum, *Adv. Electronics and Electron Phys.* **17**, 323.
- Rhead, G.E. (1983) *Contemp. Phys.* **24**, 535.
- Rivière, J.C. (1973) *Contemp. Phys.* **14**, 513.
- Roberts, M.W. (1960, August) High-vacuum techniques, *J. Roy. Inst. Chem.* **275**.
- Rossmagel, S.M. and Cuomo, J.J. (1988) *Vacuum* **38**, 73.
- Roth, A. (1976) *Vacuum Technology* (North-Holland, Amsterdam) p. 10.
- Royer, L. (1928) *Bull. Soc. Franç. Mineralogie* **51**, 7.
- Salli, I.V. (1959) see *Chem. Abstr.* **53**, 1053; *Met. Abstr.* **26**, 492.
- Sano, M. (1996) *Adv. Mater.* **8**, 521.
- Seah, M.P. (1980) *Surface and Interface Anal.* **2**, 222.
- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D. and Cahn, J.W. (1984) *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951.
- Siegel, R.W. (1996, December) Creating nanophase materials, *Scientific American* **42**.
- Somorjai, G.A. (1998) From surface science to surface technologies, *MRS Bull.* **23/5**, 11.
- Spaepen, F. and Turnbull, D. (1984) Metallic glasses, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 241.
- Steinherz, H.A. and Redhead, P.A. (1962) Ultrahigh vacuum, *Scientific American* **206/3**, 78.

Suits, C.G. and Bueche, A.M. (1967) Cases of research and development in a diversified company, in *Applied Science and Technological Progress* (a report by the National Academy of Sciences), US Government Printing Office, Washington, DC, p. 297

Suryanarayana, C. (ed.) (1999) *Non-equilibrium Processing of Materials* (Pergamon, Oxford).

Tabor, D. (1981) *Contemp. Phys.* **22**, 215.

Terakura, K., Oguchi, T., Mohri, T. and Watanabe, K. (1987) *Phys. Rev. B* **35**, 2169.

Thiel, P.A. and Dubois, J.M. (2000) *Nature* **406**, 570.

Tsai, A.P., Inoue, A. and Masumoto, T. (1987) *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, LI 505.

Woodruff, D.P. and Delchar, T.A. (1986) *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge University Press, Cambridge).

Yoshizawa, Y., Oguma, S. and Yamauchi, K. (1988) *J. Appl. Phys.* **64**, 6044.

К главе 11

Addadi, L. and Weiner, S. (1999) *Nature* **398**, 461.

Aizenberg, J., Black, A.J. and Whitesides, G.M. (1999) *Nature* **398**, 495.

Appleby, A.J. (1999) The electrochemical engine for vehicles, *Sci. Amer.* **281**(1) (July) 58.

Arndt, M. et al. (1999) *Nature* **401**, 680.

Ball, P. (1997) *Made to Measure: New Materials for the 21st Century* (Princeton University Press, Princeton, NJ).

Banhart, F. (1997) *Physikalische Blätter* **53**, 33.

Besenhard, J.G. (editor) (1999) *Handbook of Battery Materials* (Wiley-VCH, Weinheim).

Bethune, D.S. et al. (1993) *Nature* **363**, 605.

Blanco, A. et al. (2000) *Nature* **405**, 437.

Blodgett, K. (1934) *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 495.

Brubacher, J.M., Christodoulou, L. and Nagle, D.C. (1987) *US Patent* 4 710 348.

Brune, H., Giovannini, M., Bromann, K. and Kern, K. (1998) *Nature* **394**, 451.

Calvert, P.D. and Mann, S. (1988) *J. Mater. Sci.* **23**, 3801.

Calvert, P.D. et al. (1994) in *Proc. Solid Freeform Fabrication Symposium*, ed. Marcus, H.L. et al. (University of Texas Press, Austin) p. 50.

Campbell, M., Sharp, D.N., Harrison, M.T., Denning, R.G. and Turberfield, A.J. (2000) *Nature* **404**, 53.

Ceder, G. et al. (1998) *Nature* **392**, 694.

Chawla, K.K. (1998) *Fibrous Materials* (Cambridge University Press, Cambridge) pp. 132, 211.

- Chen, G.Z., Fray, D.J. and Farthing, T.W. (2000) *Nature* **407**, 361.
- Dai, H., Hafner, J.H., Rinzler, A.G., Colbert, D.T. and Smalley, R.E. (1996) *Nature* **384**, 147.
- Danielson, E. et al. (1997a) *Science* **279**, 837.
- Danielson, E. et al. (1997b) *Nature* **389**, 944.
- Davy, Humphry (1808) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **98**, 1.
- Day, P. (1997) What is a material? in *New Trends in Materials Chemistry*, ed. Catlow, C.R.A. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) p. 1.
- Deevi, S.C. and Sikka, V.K. (1997) *Intermetallics* **5**, 17.
- De Rosa, C, Park, C, Thomas, E.L. and Lotz, B. (2000) *Nature* **405**, 433.
- Dolphin, D., McKenna, C, Murakami, Y. and Tabushi, I. (1980) *Biomimetic Chemistry, Advances in Chemistry Series #191* (American Chemical Society, Washington, DC).
- Drennan, J. (1998) *J. Mater. Synthesis and Processing* **6**, 181.
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. and Eklund, P.C. (1996) *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego).
- Dresselhaus, M.S., Williams, K.A. and Eklund, P.C. (1999) *MRS Bulletin* **24**(11), 45.
- Eckert, C.A., Knutson, B.L. and Debenedetti, P.G. (1996) *Nature* **383**, 313.
- Elices, M. (editor) (2000) *Structural Biological Materials* (Pergamon Press, Oxford).
- Evans, U.R. (1937) *Metallic Corrosion, Passivity and Protection* (Edward Arnold, London), 2nd edition, 1945.
- Имеется перевод:
Эванс Ю.Р. Коррозия, пассивность и защита металлов // Пер. с англ. – М.; Л.: Металлургиздат, 1941, 885 с.
- Fenton, D.E., Parker, J.M. and Wright, P.V. (1973) *Polymer* **14**, 589.
- Flemings, M.C. and Cahn, R.W. (2000) *Acta Mater.* **48**, 371.
- Franklin, B. (1774) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **64**, 445.
- Fray, D.J. (1990) Gas sensors, in *Suppl. Vol. 2 to Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, ed. Cahn, R.W. (Pergamon Press, Oxford) p. 927.
- Gaines, Jr., G.L. (1983) *Thin Solid Films* **99**, ix.
- Ginley, D.S. et al. (eds.) (1998) in *Materials for Electrochemical Storage and Energy Conversion II - Batteries, Capacitors and Fuel Cells*, MRS Symp. Proc., vol. 496, (Warrendale, PA).
- Goodenough, J.B. and Longo, J.M. (1970) in *Landolt-Börnstein Tables, New Series III/ 4a* (Springer, Berlin).
- Grier, D.G. (ed.) (1998, October) Directed self-assembly of colloidal materials, *MRS Bull.* **23**(10), 21.
- Hanak, J.J. (1970) *J. Mater. Sci.* **5**, 964.
- Hanak, J.J. (1977) *J. Luminescence* **15**, 349.

- Hannay, J.B. and Hogarth, J. (1879) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **29**, 324.
- Hare, R. (1841) *Amer. Phil. Soc. Trans.* **7**.
- Harris, P.J.F. (1999) *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Hill, D.N., Lee, J.D., Cochran, J.K. and Chapman, A.T. (1996) *J. Mater. Sci.* **31**, 1789.
- Holt, J.B. and Munir, Z.A. (1986) *J. Mater. Sci.* **21**, 251.
- Hwang, H.Y. and Cheong, S.-W. (1997) *Nature* **389**, 942.
- Iijima, S. (1991) *Nature* **354**, 56.
- Iijima, S. and Ichihashi, T. (1993) *Nature* **363**, 603.
- Iijima, S., Brabec, C, Maiti, A. and Bernholc, J. (1996) *J. Chem. Phys.* **104**, 2089.
- Jeronimidis, G. (2000) Structure-property relationships in biological materials, in *Structural Biological Materials*, ed. Elices, M. (Pergamon Press, Oxford) p. 3.
- Jin, S. et al. (1993) *Science* **264**, 413.
- Johnson, D.J. (1994) Carbon fibres, in *Encyclopedia of Advanced Materials*, vol. 1, ed. Bloor, D. (Pergamon Press, Oxford) p. 342.
- Juchniewicz, R., Jankowski, J. and Darowicki, K. (2000) in *Corrosion and Environmental Degradation*, vol. 1. ed. M. Schiitze (Wiley-VCH, Weinheim) p. 383.
- Kamat, S., Su, X., Bellarini, R. and Heuer, A.H. (2000) *Nature* **405**, 1036.
- Keicher, D.M. and Smugeresky, J.E. (1997) *JOM*, May, p. 51.
- Kennedy, K., Stefansky, T., Davy, G., Zackay, C.F. and Parker, E.R. (1965) *J. Appl. Phys.* **36**, 3808.
- Kim, E., Xin, Y. and Whitesides, G.M. (1995) *Nature* **376**, 581.
- King, W.J. (1962) *US National Museum Bull. (Smithsonian)* (228), 223.
- Koinuma, H., Ayer, H.N. and Matsumoto, Y. (2000) *Sci. Technol. Adv Mater. (Japan)* **1**, 1.
- Kong, J., Soh, H.T., Cassell, A.M., Quayte, C.F. and Dai, H. (1998) *Nature* **395**, 878.
- Koppel, T. (1999) *Powering the Future: The Ballard Fuel Cell and the Race to Change the World* (Wiley, Toronto).
- Kordesch, K. and Simader, G. (1996) *Fuel Cells and their Applications* (VCH, Weinheim).
- Krätschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K. and Hiffman, D.R. (1990) *Nature* **347**, 354.
- Kroto, H. (1997) *Rev. Mod. Phys.* **69**, 703.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C, Curl, R.F. and Smalley, R.E. (1985) *Nature*, **318**, 162.

- Kroto, H.W. and Prassides, K. (1994) *Fullerenes*, in *Encyclopedia of Advanced Materials*, vol. 2, ed. D. Bloor et al. (Pergamon Press, Oxford) p. 891.
- Langmuir, I. (1917) *J. Amer. Chem. Soc.* **39**, 1848.
- Langmuir, I. (1933) *J. Chem. Phys.* **1**, 3.
- Laporte, S.J. (1995) *Adv. Mater.* **7**, 687.
- Lehn, J.-M. (1995) *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives* (VCH, Weinheim).
- Littlewood, P. (1999) *Nature* **399**, 529.
- Liu, Z.F., Hashimoto, K. and Fujishima, A. (1990) *Nature* **347**, 658.
- Ma, Renzhi et al. (2000) *Science in China (Series E, Technological Sciences)* **43**, 178.
- McEwen, P.L., Schönenberger, C, Forró, L., Dai, H., de Heer, W.A. and Martel, R. (2000) *Physics World (London)* **13**(6), 37.
- Mann, S. (1996) *Biomimetic Materials Chemistry* (VCH, New York).
- Manthiram, A. (1999) Unpublished lecture at Pennsylvania State University, August.
- Mathur, N.D. et al. (1997) *Nature* **387**, 266.
- Merzhanov, A.G. and Borovinskaya, I.P. (1972) *Doklady Akad. Nauk SSSR* **204**, 366.
- Mirkin, C A. and Ratner, M.A. (1992) *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 719.
- Moore, A.W. (1973) in *Chemistry and Physics of Carbon*, ed. Walker, P.L. Jr. and Thrower, P.A. (Marcel Dekker, New York) p. 69.
- Moore, J.S. (ed.) (2000) *Supramolecular materials, a group of papers*, *MRS Bull.* **25**(4), 26.
- Mort, J. (1980) *Science* **208**, 819.
- MSE (1989) *Materials Science and Engineering for the 1990s*, Report of the Committee on Materials Science and Engineering from the National Research Council (National Academy Press, Washington, DC).
- Munir, Z.A. and Anselmi-Tamburini, U. (1989) *Mater. Sci. Rep.* **3**, 277.
- Nangia, A. and Desiraju, G.R. (1998) *Acta Cryst. A* **54**, 934.
- Nardelli, M.B., Yakobson, B.I. and Bernholc, J. (1998) *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4656.
- Newnham, R.E. (1998) *Acta Cryst. A* **54**, 729.
- ORNL (2000) *Report on current nanotechnology programs at Oak Ridge National Laboratory, on the Worldwide Web at www.ornl.gov/ORNLReview/rev32_3/brave.htm*.
- Parker, G. and Charlton, M. (2000) *Phys. World* **13**(8), 29.
- Parsonage, L.G. and Staveley, N.A.K. (1978) *Disorder in Crystals* (Oxford University Press, Oxford) p. 512.
- Имеется перевод:

- Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Часть 1 // Пер. с англ. – М.: Мир, 1982, 434 с.
- Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Часть 2 // Пер. с англ. – М.: Мир, 1982, 335 с.
- Perces, V. et al. (1998) *Nature* **391**, 161.
- Planté, G. (1860) *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, **50**, 640.
- Pockels, A. (1891) *Nature* **43**, 437.
- Rabenau, A. (ed.) (1970) *Problems of Nonstoichiometry* (North-Holland, Amsterdam).
- Имеется перевод:
Рабенау А. Проблемы нестехиометрии // Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1975, 304 с.
- Rao, C.N.R. (1993) *Bull. Mater. Sci. (India)*, **16**, 405.
- Rao, C.N.R. (1994) *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials* (Wiley, New York).
- Rao, C.N.R. and Rao, K.J. (1978) *Phase Transitions in Solids* (McGraw-Hill, New York).
- Rao, C.N.R. and Gopalakrishnan, J. (1986, 1997) *New Directions in Solid State Chemistry* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Имеется перевод:
Рао Ч., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела // Пер. с англ. – Новосибирск: Наука, 1990, 520 с.
- Rao, C.N.R. and Cheetham, A.K. (1997) *Adv. Mater.* **9**, 1009.
- Ratner, M.A. (2000), Polymer Electrolytes: Ionic Transport Mechanisms and Relaxation Coupling, *MRS Bull.* **25**(3), 31.
- Rayleigh, Lord (1899) *Phil. Mag.* **48**, 321.
- Riedel, R. (1996) in *Advanced ceramics from inorganic polymers, Processing of Ceramics*, ed. Brook, R.J.; *Materials Science and Technology* vol. 17B, ed. Cahn, R.W. et al. (VCH, Weinheim), p. 2.
- Roy, R. (1996) *J. Mater. Education* **18**, 267.
- Salkind, A.J. (1998) in *Materials for Electrochemical Storage and Energy Conversion II - Batteries, Capacitors and Fuel Cells*, ed. D.S. Ginley et al., *MRS Symp. Proc.* vol. 496, (Warrendale, PA) p. 3.
- Schütze, M. (ed.) (2000) *Corrosion and Environmental Degradation* (Wiley-VCH, Weinheim) 2 volumes.
- Schwarz, R.B. (1999) *MRS Bull.* **24**(11), 40.
- Scrosati, B. and Vincent, C.A. (2000) Polymer electrolytes: the key to lithium polymer batteries, *MRS Bull.* **25**(3), 28.
- Service, R.F. (1997) *Science* **277**, 474.
- Shukla, A.K., Avery, N.R. and Muddle, B.C. (1999) *Current Sci. (India)* **77**, 1141.

- Singh, K. and Bhoga, S.S. (1999) *Bull. Mater. Sci. (India)*, **22**, 71.
- Singhal, S.C. (2000) Science and technology of solid-oxide fuel cells, *MRS Bull.* **25**(3), 16.
- Steele, B.C.H. (1994) Fuel cells, in *The Encyclopedia of Advanced Materials*, vol. 2, ed. Bloor, D. et al. (Pergamon Press, Oxford) p. 885.
- Sudworth, J.L. et al. (2000) Toward commercialization of the beta-alumina family of ionic conductors, *MRS Bull.* **25**(3), 22.
- Suits, C.G. and Bueche, A.M. (1967) Cases of research and development in a diversified company, in *Applied Science and Technological Progress* (US Govt. Printing Office, Washington, DC) p. 297.
- Swalen, J.D. (1991) *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21**, 373.
- Ulman, A. (1991) An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly: An Overview (Academic Press, Boston).
- Van Blaaderen, A. and Wiltzius, P. (1997) *Adv. Mater.* **9**, 833.
- Van Gool, W. (ed.) (1973) Fast Ion Transport in Solids: Solid-State Batteries and Devices (North-Holland, Amsterdam).
- Vincent, J. (1997) *RSA Journal* (Royal Society of Arts, London) September, p. 16.
- Volta, A. (1800) *Phil. Mag.* **7**, 289.
- Von Helmholtz, R. et al. (1994) *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331.
- Wang, J. et al. (1998) *Science* **279**, 1712.
- Watt, W. (1970) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **319**, 5.
- Weinberg, W.H., Jandeleit, B., Self, K. and Turner, H. (1998) *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.* **3**, 104.
- Weiner, S., Addadi, L. and Wagner, H.D. (2000) *Mater. Sci. Eng. C* **11**, 1.
- Westbrook, J.H. (1978) in Selected Topics in the History of Electrochemistry, ed. Robert Hook Jr.; *Proc. Electrochem. Soc.* **78**(6), 100.
- Williams, D. (1990) *Concise Encyclopedia of Medical and Dental Materials*, ed. Cahn, R.W. (Pergamon Press, Oxford).
- Williams, K.R. (1994) Memoir of F.T. Bacon, in *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society* (The Royal Society, London) p. 3.
- Williams, L. Pearce (1970–1980) Michael Faraday, in *Dictionary of Scientific Biography*, vol. 3, ed. Gillispie, C.C. (Charles Scribner's Sons, New York) p. 527.
- Xiang, X.-D. et al. (1995) *Science* **268**, 1738.
- Xiang, X.-D. (1999) *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 149.
- Yajima, S. (1976) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **294**, 419.
- Yamazoe, N. and Miura, N. (1999) Gas sensors using solid electrolytes, *MRS Bull.* **24**(6), 37
- Yao, Y.F.Y. and Kummer, J.T. (1967) *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2453.

Yoo, Y.-K., Duewer, F., Yang, H., Yi, D., Li, J.-W. and Xiang, X.-D. (2000) *Nature* **406**, 704.

К главе 12

Baskes, M.I. (1999) *Curr. Opin. Solid State and Mater Sci.* **4**, 273.

Beeler, Jr., J.R. (1970) The role of computer experiments in materials research, in *Advances in Materials Research*, Vol. 4, ed. Herman, H. (Interscience, New York) p. 295.

Bulatov, V. et al. (1998) *Nature* **391**, 669 (see also p. 637).

Cottrell, A. (1998) *Concepts in the Electron Theory of Alloys* (IOM Communications, London).

Crease, R.P. (1999) *Making Physics: A Biography of Brookhaven National Laboratory* (University of Chicago Press, Chicago).

Eldridge, M.D., Madden, P.A., Pusey, P.N. and Bartlett, P. (1995) *Molecular Physics* **84**, 395.

Erginsoy, C, Vineyard, G.H. and Engler, A. (1964) *Phys. Rev. A* **133**, 595.

Frenkel, D. and Smit, B. (1996) *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications* (Academic Press, San Diego).

Galison, P. (1997) *Image and Logic: A Material Culture of Microphysics*, Chapter 8 University of Chicago Press, Chicago.

Gillan, M.J. (1997) *Contemp. Phys.* **38**, 115.

Hack, K. (editor) (1996) *The SGTE Casebook: Thermodynamics at Work* (The Institute of Materials, London).

Haire, K.R. and Windle, A.H. (2001) *Computational and Theoretical Polymer Science* **11**, 227.

Hecker, S.S. (1990) *Metall. Trans. A* **21A** 2617.

Herman, F. (1984, June) *Phys. Today* 56.

Hillert, M. (1980) in *Conference on the Industrial Use of Thermochemical Data*, ed. Barry, T. (Chemical Society, London) p. 1.

Hobdell, J.R., Lavine, M.S. and Windle, A.H. (1996) *J. Computer-Aided Mater. Design* **3**, 368.

Hoffman, P. (1998) *The Man Who Loved Only Numbers* (Fourth Estate, London) p. 238.

Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964) *Phys. Rev. B* **136**, 864.

Humphreys, F.J. and Hatherly, M. (1995) *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Chapter 9 (Pergamon, Oxford).

Jarvis, S.P., Yamada, H., Yamamoto, S.-L, Tokumoto, H. and Pethica, J.B. (1996) *Nature* **384**, 247.

Kattner, U.R. and Spencer, P.J. (eds.) (2000) *Calphad* **24**, 55.

Kaufman, L. (1969) *Progr. Mat. Sci.* **14**, 55.

- Kaufman, L. and Bernstein, H. (1970) *Computer Calculations of Phase Diagrams* (Academic Press, New York).
- Kaufmann III, W.J. and Smarr, L.L. (1993) *Supercomputing and the Transformation of Science*, Chapter 6 (Scientific American Library, New York).
- Keblinski, P., Wolf, D., Phillpot, S.R. and Gleiter, H. (1996) *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2965.
- Kocks, U.F., Tomé, C.N. and Wenk, H.-R. (eds.) (1998) *Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and their Effect on Materials Properties* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Kuehmann, C.J. and Olson, G.B. (1998/5) Gear steels designed by computer, in *Advanced Materials and Processes*, p. 40.
- Langer, J. (1999) *Phys. Today* (July), 11.
- Le Bouar, Y., Loiseau, A. and Khachatryan, A. (2000) in (2000) *Phase Transformations and Evolution in Materials*, eds. Turchi, P.E.A. and Gonis, A. (The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA) p. 55.
- Lenard, J.G., Pietrzyk, M. and Cser, L. (1999) *Mathematical and Physical Simulation of the Properties of Hot-Rolled Products* (Elsevier, Amsterdam).
- Lennard-Jones, J.E. (1924) *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **106**, 463.
- Matan, N. et al. (1998) *Acta Mater.* **46**, 4587.
- Meijering, J.L. (1957) *Acta Met.* **5**, 257.
- Metropolis, N. and Ulam, S. (1949) Monte Carlo method, *Amer. Statist. Assoc.* **44**, 335.
- Miodownik, M.A. (2001) Article on *Normal Grain Growth*, in *Encyclopedia of Materials* (Pergamon, Oxford) to be published.
- Orowan, E. (1943) *Proc. Inst. Mech. Eng.* **150**, 140.
- Pettifor, D.G. (1977) *Calphad* **1**, 305.
- Phillpot, S.R., Yip, S. and Wolf, D. (1989) *Comput. Phys.* **3**, 20.
- Phillpot, S.R., Yip, S., Okamoto, P.R. and Wolf, D. (1992) Role of interfaces in melting and solid-state amorphization, in *Materials Interfaces: Atomic-Level Structure and Properties*, ed. Wolf, D. and Yip, S. (Chapman and Hall, London) p. 228.
- Raabe, D. (1998) *Computational Materials Science* (Wiley-VCH, Weinheim).
- Saunders, N. and Miodownik, A.P. (1998) *CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams - A Comprehensive Guide* (Pergamon, Oxford).
- Smith, C.S. (1948) *Trans. Metall. Soc. AIME* **175**, 15.
- Spencer, P.J. and Putland, F.H. (1973) *J. Iron and Steel Inst.* **211**, 293.
- Stillinger, F.H. and Weber, T.A. (1985) *Phys. Rev. B* **31**, 5262.
- Stoneham, M., Harding, J. and Harker, T. (1996) Interatomic potentials for atomistic simulations, *MRS Bull.* **21**(2), 29.

Termonia, Y. (2000) Computer model for the mechanical properties of synthetic and biological polymer fibres, in *Structural Biological Materials*, ed. Elices, M. (Pergamon, Oxford) p. 269.

Theodorou, D.N. (1994) Polymer structure and properties: modelling, in *Encyclopedia of Advanced Materials*, vol. 3, ed. Bloor, D. et al. (Pergamon press, Oxford) p. 2052.

Turchi, P.E. and Gonis, A. (editors) (2000) *Phase Transformations and Evolution in Materials* (The Minerals Metals and Materials Society, Warrendale, PA).

Uhlherr, A. and Theodorou, D.N. (1998) *Current Opinion Solid State and Mater Sci.* **3**, 544.

Van Krevelen, D.W. (1990) *Properties of Polymers*, 3rd edition (Elsevier, Amsterdam).

Van Laar, J.J. (1908) *Z. Phys. Chem.* **63**, 216; **64**, 257.

Vineyard, G.H. (1972), in *Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects*, ed. Gehlen, P.C., Beeler, J.R. Jr. and Jaffee, R.I. (Plenum Press, New York) pp. xiii, 3.

Voter, A.F. (editor) (1996) Interatomic potentials for atomistic simulations, *MRS Bull.* **21**(2), (February) 17.

Zhou, S.J., Preston, D.L., Londahl, P.S. and Beazley, D.M. (1998) *Science* **279**, 1525. (see also p. 1489).

К главе 13

Allen, F. (1998) *Acta Cryst. A* **54**, 758.

Arunachalam, V.S. and Bhaskar, R. (1999) *MRS Bull.* **24** (10), 57.

ASM (2000) Directory of Materials Property Databases, supplement to *Advanced Materials and Processes*, August.

ASTM (1993) Manual on the Building of Databases (ASTM, Philadelphia).

Ashby, M.F. (1992) *Materials Selection in Mechanical Design* (Pergamon Press, Oxford).

Ashby, M.F. (1998) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **454**, 1301.

Bassett, D., Brechet, Y. and Ashby, M.F. (1998) *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **454**, 1323.

CMS (1995) *Cambridge Materials Selector* (Granta Design Ltd., Trumpington, Cambridge, England).

Effenberg, G. (2001) Article on data compilations on phase diagrams, in ed. *Encyclopedia of Materials*. Buschow, K.H.J. et al. (Pergamon press, Oxford) (in press).

Greenaway, F. (1996) *Science International: A History of the International Council of Scientific Unions* (Cambridge University Press, Cambridge).

Hansen, M. (1936) *Der Aufbau der Zweistofflegierungen* (Springer, Berlin).

- Hansen, M. and Anderko, K. (1958) *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, New York).
- Kleppa, O. (1994) *J. Phase Equil.* **15**, 240.
- Massalski, T.B. (1989) *Metall. Trans.* **20B**, 445.
- Murray, J. (1985) Assessment and calculation of the Ti-Cu phase diagram, in *Noble Metal Alloys* ed. Massalski, T.B. et al. (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA).
- Okamoto, H. and Massalski, T.B. (1993) *J. Phase Equil.* **14**, 316.
- Rodgers, J.R. (1999) Private communication, 21 September.
- Villar, P., Onodera, N. and Iwata, S. (1998) *J. Alloys Comp.* **279**, 1.
- Wassermann, G. and Wincierz, P. (1981) Das Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG: Chronik und Bibliographie (Metallgesellschaft, Frankfurt).
- Wawrousek, H., Westbrook, J.H. and Grattidge, W. (1989) Data sources of mechanical and physical properties of materials, in *Physik Daten*, vol. **30**(1) (Germany, Karlsruhe Fachinformationszentrum).
- Weast, R.C. (1985) Letter dated 7 September.
- Westbrook, J.H., Kaufman, J.G. and Cverna, F. (1995) *MRS Bull.* **20**(8), 40.
- White, G. (1991) Letter dated 3 September.

К главе 14

- Bartholomew, J.R. (1987) *The Formation of Science in Japan: Building a Research Tradition* (Yale University Press, New Haven and London) pp. 63, 186.
- Borland, D.W., Clarebrough, L.M. and Moore, A.J.W. (1979) *Physics of Metals: A Festschrift for Dr. Walter Boas on the Occasion of his 75th Birthday* (Department of Mining and Metallurgy, University of Melbourne, and CSIRO, Australia).
- Chikazumi, S. (1982) *J. Appl. Phys.* **53**, 7631.
- Clarebrough, L.M. (2000) Letter dated 7 August.
- Clarebrough, L.M. and Head, A.K. (1987) *Walter Boas, 1904–1982, Historical Records of Australian Science* **6**(4) (July) 507.
- DGM (1994) *75 Jahre: Die Geschichte der DGM im Spiegel der Zeitschrift für Metallkunde* (Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, Oberursel).
- Flemings, M.C. (1999) *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 1.
- Flemings, M.C. and Cahn, R. W. (2000) *Acta Mater.* **48**, 371.
- Fullman R.L. (1996) Update to Hibbard's history of *Acta Metallurgica*, unpublished.
- Glickman, E. (1999) Message dated 25 October.
- Hibbard, W.R.H. (1988) A concise history of Acta Metallurgica Inc. and the journals, in, *Robert Maxwell and Pergamon Press*, ed. E. Maxwell (Pergamon Press, Oxford).

- Honda, K. (1910) *Ann. Physik* **32**, 1027.
IUMRS-ICA 98 (1999) Proceedings, *Bull. Mater. Sci. (India)* **22**.
Kaufmann, E.N. (1988) *MRS Bulletin* **13** (September) 37.
Khandros, L.G. (1992) Pamphlet on *Georgii Vyacheslavovich Kurdyumov* (Ukrainian Academy of Sciences).
Kleppa, O.J. (1994) *J. Phase Equili.* **15**, 240.
Kleppa, O.J. (1997) *JOM* **49**(1) (January) 18.
Kurdyumov, G.V. and Khandros, L.G. (1948) *Doklady Akad. Nauk SSSR* **66**, 211.
Mariscotti, M. (1984, 1996) *El Secreto Atómico de Huemul* (Estudio Sigma, Buenos Aires) esp. p. 271.
Phillips, J.M. (1995) *Adv. Mater.* **7**, 773.
Rabkin, E. (2000) Message, 14 May.
Rao, G. (2000) Message from the MRS, 10 January.
Roy, R. (editor) (1970) *Materials Science and Engineering in the United States* (The Pennsylvania State University Press, University Park and London).
Roy, R. (1977) Interdisciplinary science on campus – the elusive dream, *Chemical Engineering News* (August issue).
Roy, R. and Gatos, H. (1993) *MRS 20th Anniversary, MRS Bulletin* (September) pp. 74, 84.
Roytburd, A.L. (1999) *Mater. Sci. Eng. A* **273-275**, 1
Seitz, F. (1988) in *The Origins of Solid-State Physics in Italy, 1945–1960*, ed. G. Giuliani, Società Italiana di Fisica, Bologna, p. 215.
Seitz, F. (2000) Letter, 7 July.
Swinbanks, D. (1996) *Nature* **379**, 112.
Tretyakov, Yu.D. (1999) website: www.hsms/msu.ru.
Tretyakov, Yu.D. (2000) *MRS Bulletin* **25**(8), 97.

К главе 15

- Cahn, R.W. (1965) *What is materials science? Discovery* (July issue, no page numeration).
Flemings, M.C. (1999) *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 1.
Nye, M.J. (1993) *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry* (University of California Press, Berkeley).
Shi, C. (1999) *Progress in Natural Science (China)* **9**, 2.

Предметный указатель

Адгезия (8.8)

Алмаз

из «углеродных луковиц» (11.2.6)

изотопно обогащенный (7.2.1.4)

синтез под высоким давлением (4.2.3)

Аморфизация твердых тел (10.2.1.2)

Атомистическая гипотеза (3.1.1)

в Древней Греции (3.1.1)

в средние века (3.1.1)

Атомная механика твердых тел (2.1.6)

Атомная структура вещества (5.1.2.1)

Атомы

и кристаллы (3.1.1)

сомнение в их существовании (2.1.1)

«физические» и «химические» атомы (3.1.1)

Базы данных (13.2)

доступность (13.2.4)

кристаллографические (13.2.2)

фазовых диаграмм (13.2.3)

физико-химические (13.2.1)

Батареи

аккумуляторы (11.3; 11.3.1.3)

литий-ионные батареи (11.3.1.3)

первичные (11.3)

Бертоллиды (3.1.2.2)

Биомедицинские материалы (11.1.1)

Биомиметика (11.1.1)

Броуновское движение (3.1.1)

Быстрое затвердевание (10.2.1)

Вакансии (3.2.3.1)

Вакуум (10.4.2)

Варистор (7.2.2)

Внутреннее трение (5.1.1)

Волокна

оптические (7.5.1)

полимерные (8.4.5)

- углеродные (11.2.5)
- Высокие давления (4.2.3)
- синтез полимеров (2.1.3)

- Геология (2.1)
- Геофизика (3.2.5)
- Германий (7.2.1.1)
- Гетероструктуры (7.2.1.4)
- Горячее изостатическое прессование (4.2.3)

- Дальтониды (3.1.2.2)
- Двойникование (3.1.3)
- Дендриты (9.1.1)
- Дефекты кристаллической решетки
в ионных кристаллах (3.2.3.5)
- дефекты упаковки (3.2.3.4)
- дефект Френкеля
- дефекты Шоттки (3.2.3.1)
- см.также: вакансии, дислокации, зеренные границы
- Дилатометрия (6.4)
- Дислокации (2.1.6; 3.2.3.2; 5.1.1)
- «декорация» (3.2.3.2)
- наблюдение средствами электронной микроскопии (3.2.3.2; 3.2.3.4)
- подтверждение существования (3.2.3.2)
- теория (5.1.1)
- углеродные атмосферы вокруг них (5.1.1)
- Дифракция рентгеновских лучей (3.1.1.1)
- Дифференциальная сканирующая калориметрия (6.4)
- Дифференциальный термический анализ (6.4)
- Диффузия (4.2.2)
- Фика закон (4.2.2)

- Жидкие кристаллы (7.6)
- Журналы
- материаловедческие (14.2.1; 14.2.3)
- науки о полимерах (2.1.3)
- специализированные (14.3.3)
- физико-химические (2.1.1)
- химико-физические (2.1.1)
- широкого профиля (14.3.1)
- Acta Metallurgica, создание журнала (14.3.1)

- «Lehrbuch der Metallographie» (3.1.2)
- Запоминающие устройства ЭВМ (7.4)
- Затвердевание металлов и сплавов (9.1.1)
- переохлаждение химического состава (9.1.1)
- Зеолиты (10.4.3)
- Зеренные границы (5.1; 5.1.1; 9.4; 12.2.3)
- Зонная плавка (7.2.1.2; 9.1.5)
- Зоны Бриллюэна (3.3.1.1)
- Зоны Гинье-Престона (3.1.3)

- Измерение температуры (3.1.2)
- Изучение поверхностей
и полупроводники (10.4.1)
и сверхвысокий вакуум (10.4.2)
- обзор (10.4.3)
- Инвар (3.3.3; 6.4)
- Интегральные схемы (7.2.1.3)
- Интерметаллические соединения (3.2.2; 3.2.4; 9.1.4)
- обусловленное внешней средой охрупчивание (9.1.4)
- Ионная проводимость
в кристаллах (4.2.2; 7.2.2.2; 9.3.2; 11.3.1.1)
- в полимерах (11.3.1.2)
- Ионообменные мембраны (11.3.1.2)
- Ионы и ионики (2.1.1)

- Камера Вильсона (3.1.3.1)
- Карты механизмов деформации (5.1.2.2)
- Карты отбора материалов (5.1.2.2)
- Катализ (3.2.3.5)
- Каучук (2.1.3; 8.5.1)
- Квазикристаллы (10.6.1)
- Квантовая теория твердых тел (3.3.1)
- Квантовые ямы (7.2.1.4; 7.2.2.3)
- Керамики
керамические двигатели (9.5.1)
- конструкционные (9.5)
- магнитные (7.3)
- нитрид кремния (9.5.1)
- нитрид углерода (9.5.2)
- современные (9.3)
- «трещиностойкость, обеспечиваемая превращением» (9.5)

- электрические (7.2.2)
- Керметы (9.4; 10.3.1)
- Коллоидные «кристаллы» (2.1.4; 12.2.3.2)
- Коллоиды (2.1.3; 2.1.4)
- Композиты (9.2)
- Конструкционные материалы (7.8)
- Координационное число (3.2.4)
- Коррозия (11.3.4)
- коррозия в металлах (11.3.5)
- Кремнезем (7.2.2.2)
- Кремний
 - выпрямляющее устройство на кремний/вольфраме (7.2.1.1)
 - зеренные границы в кремнии (12.2.3.1)
 - источники дислокаций в кремнии (3.1.3.1)
 - как полупроводник, история (7.2.1.1)
 - конкуренция с полупроводниковыми соединениями (7.2.1.4)
 - пористый (10.3.1)
 - p-n- переходы (7.2.1.1)
- Кристаллография (4.2.4)
 - и физика (4.2.4)
 - и дифракция рентгеновских лучей (3.1.1.1)
- Международный Союз Кристаллографии (4.2.4)
- образование в области кристаллографии (4.2.4)
- создание кристаллографии (3.1.1)
- химические аспекты (4.2.4)
- Кристаллохимия (3.2.4)
- Кристаллы (3.1.1)
 - Кристаллы полимеров
 - ламельные (8.4.2)
 - полиацетилен (8.9.1)
 - расположение цепей (8.4.2)
 - Крутильный маятник (5.1.1)
- Ксерография (7.7)

- Лавинный фотодиод (7.2.1.4)
- Лазеры (7.2.1.4)
- Лампы (9.3.2)
- Литье металлов и сплавов (9.1.1)
- Люминесценция (7.2.2)

- Магнетизм (3.3.3; 7.3)

литература (3.3.3)
техническое применение (3.3.3)
ферримагнетизм (7.3)
ферромагнетизм (3.3.3)
обменная энергия (3.3.3)
ферромагнитные домены (3.3.3; 5.1.2.1)
Магнетит (7.3)
Магнетосопротивление
гигантское (7.4)
колоссальное (11.2.4)
Магнитная запись (3.3.3; 7.4)
Магнитные керамики (7.3)
Магнитные материалы, «твердые» и «мягкие» (3.3.3)
Магнитореологическая полировка (3.3.3)
Манганаты (11.2.4)
Материаловедение
возникновение (1.1.1)
в промышленности (1.1.2)
и теоретическая физика (3.2.2)
как дисциплина и мультидисциплина (15)
общества ab initio (14.2.3)
преподавание (14.1)
противники (1.1.1; 3.2.1)
профессиональные общества (14.2)
статистика (9.12;14.1)
терминология (1.1.4)
учебники (1.1.4; 14.3.4)
университетские кафедры(14.1;15)
Материаловедение в разных странах
Венгерские физики (3.2.3.1)
Кафедры материаловедения в Европе (14.1)
Материаловедение в Аргентине (14.4.4)
Материаловедение в Китае (1.1.4)
Материаловедение в России (14.3.4; 14.4.5)
Материаловедение в Японии (14.4.2)
Шведская школа кристаллографии (3.1.1.1)
Материаловедческие общества и комиссии (14.2.3)
международная комиссия по фазовым диаграммам сплавов (13.2.3)
международный Союз MRS (14.2.3)
Фарадеевское общество (2.1.1)
Материаловедческие центры

Австралия, CSIRO (14.4.3)
Атомный центр де Барилоке (14.4.4)
Бирмингемский университет, кафедра металловедения (1.1.1; 3.2.2; 5.1)
Брукхевенская лаборатория (7.3; 12.2.1)
Институт изучения металлов в Чикаго (14.4.1)
Институт изучения металлов Макса Планка (9.5; 14.4.3)
Институт исследования материалов в Сендаи (14.4.2)
Исследовательская лаборатория военно-морского флота (США) (3.2.1)
Калифорнийский технологический институт (2.1.1; 2.1.2)
Кембриджский университет
техническая химия (2.1.2)
кафедра коллоидной науки (2.1.4)
кафедра металлургии и материаловедения (1.1.1)
Лаборатории компании «Белл» (7.2.1.1)
Лаборатория компании «Дженерал Электрик» (1.1.2; 2.1.1)
Лаборатория «Корнинг» (9.6)
Массачусетский технологический институт (1.1.1)
Пенсильванский университет (1.1.3; 14.1)
Северо-Западный университет (1.1.1)
Техасский университет (1.1.1)
Швейцарская высшая техническая школа Цюриха (14.1)
Межатомные потенциалы (12.2.1.1)
Металлические монокристаллы
получение (4.2.1)
применение в исследованиях (4.2.1)
специальные сплавы (9.1.3)
Металлические мультислои (10.5.1.2)
Металлические стекла (10.2.1.1)
объемные (10.2.1.1)
ферромагнитные (3.3.3; 10.2.1.1)
Металловедение (3.2.1)
Металлография (3.1.3)
Металлы высокой чистоты (9.1.5)
Метастабильность (3.1.2.1; 10.2.1)
в полимерах (8.5.4)
Механика разрушения (9.2)
Механика сплошных сред (2.1.6)
Миграция электронов (3.1.3; 7.2.1.3)
Микроанализ
атомный анализатор (6.2.4)
следы элементов

- анализ (6.3.1)
- в металловедении (9.1.1)
- электронно-микроскопический микроанализ (6.2.2.3)
- Микросита (10.3.2)
- Микроскопия
 - автоэмиссионная (6.2.4)
 - атомный силовой микроскоп (6.2.3)
 - изучение металлов под микроскопом (3.1.2)
 - использование микроснимков для определения фазовых диаграмм (3.1.3)
 - оптическая микроскопия (6.2.1)
 - рассеяние и дифракция нейтронов (6.3.2; 7.3)
 - сканирующая туннельная микроскопия (6.2.3)
 - наблюдение сгибов цепей полимеров (8.4.2)
 - возможность работать с отдельными атомами (6.2.3)
 - электронная микроскопия (6.2.2)
 - высокое разрешение (6.2.2.1)
 - просвечивающая электронная микроскопия (6.2.2.1)
 - растровая электронная микроскопия (6.2.2.2)
- Микроструктура (3.1.3)
 - ее центральная роль в материаловедении (11.2.6)
 - исследование (6.2)
 - поликристаллическое строение металлов (3.1.3)
- Моделирование (5.1.3)
 - в материаловедении (12.2; 12.2.3)
 - история (12.1)
 - межатомные потенциалы (12.2.1.1)
 - метод конечных элементов (12.2.2)
 - метод молекулярной динамики (12.2.1)
 - метод Монте-Карло (12.1; 12.2)
 - пластическая деформация в поликристаллах (12.2.3.5)
 - полимеры (12.2.3.4)
 - фазовые превращения (12.2.3.3)
 - численное моделирование зеренных границ (12.2.3.3)
 - численные модели на основе химической термодинамики (12.3)
- CALPHAD (12.3)
- Datamining (13.2.4)
- Молекулярная электроника (11.2.3)
- Молекулярный вес полимеров (2.1.3)
- «Мягкая химия» (11.1)

- Наноструктурные материалы (10.3.1)
- Нанотрубки (11.2.6)
- Напыление (10.5.1)
- Научные дисциплины (2.1; 15)
- Невидимые колледжи (2.1)
- Нелинейные оптические кристаллы (7.2.2)
- Нестехиометрия (3.1.2.2)
- Нитрид кремния (9.5)
- Нитрид углерода (9.5.2)

- Окисление (4.2.1)
- Олигомеры (2.1.3)
- Оптическое стекло (7.5)
- Оптоволокна (7.5.1)
- Оптокоммуникации (7.5.1)
- Оптоэлектроника (7.2.1.4)

- Параметр качества (7.2.2.3)
- Парепистемы
интеграция (4.3)
определение (4.1)
примеры (4.2)
происхождение (4.3)
- Переохлаждение (9.1.1)
- Переход полупроводник–металл (7.2.1)
- Переход «сморщивания» (10.4.3)
- Пироэлектричество (7.2.2.1)
- Плавление (9.1.1.1)
- полимеров, численное моделирование (12.2.3.4)
- Пластическая деформация
механизмы (2.1.6; 9.2)
- поликристаллов, численное моделирование (12.2.3.5)
- Пластичность (10.4.3)
- Пленки Лэнгмюра-Блоджетт (11.2.3)
- Поверхностные состояния (7.2.1.1)
- Ползучесть Набарро-Херринга (4.2.5; 10.3.1)
- Полигонизация (3.2.3.2)
- Полимеры
дискуссия о структуре полимеров (8.4.2)
блок-сополимеры, самоупорядочение (11.1.2)
взаимная растворимость (8.5)

волосные трещины (8.3)
высокоэластичность (8.5.1)
дендримеры (8.2)
диффузия и рептация (8.5.2)
коллоиды (2.1.3)
кристаллизация (8.3)
кристаллические и частично-кристаллические (8.4)
молекулярный вес полимеров (2.1.3; 8.7)
пластическая деформация (8.4.4)
полидисперсность (8.2)
полимерные волокна (8.4.5)
полимерные смеси (8.5.3)
полимерные светоизлучающие диоды (8.9.1)
полимерная электроника (8.9.1)
полупроводимость (8.9.1)
преподавание (14.1)
промышленные пластики (2.1.3)
роль стереохимии (2.1.3)
синтез (8.2)
синтетические полимеры (2.1.3)
сополимеры (2.1.3; 8.3; 8.5.3)
сопряженные цепи (8.9.1)
споры о макромолекулах (2.1.3)
стереоизомеры (2.1.3)
структура типа «шиш-кебаб» (8.4.3)
сферолиты (8.4.1)
тонкие пленки (10.5.1.1)
упруговязкость (8.6)
фазовые переходы (8.5.4)
численное моделирование (12.2.3.4)
электрические свойства (8.9)
Полимеризация (2.1.3; 9.4)
в твердом состоянии (8.2)
Полимерная революция (8.1)
Политипизм (3.2.3.4)
Полиморфизм (3.1.1; 3.2.2)
полиморфы льда (4.2.3)
полиморфы углерода (11.2.6)
Полипропиленовый шарнир (8.4.4)
Полиэтилен (2.1.3)
структура тонких кристаллов (5.1.2.1)

Полупроводники
зонная плавка (7.2.1.2)
зонная теория (7.2.1; 12.1)
изотопно обогащенные (7.2.1.4)
история (7.2.1)
монокристаллы (7.2.1.2)
полимерные (8.9.1)
Поры (5.1.3)
Правило фаз (3.1.2)
Принцип Пастера
примеры (5.1.2.1; 7.2.2)
Пространственные группы (3.1.1.1)
Профилирование (6.3.2)
Пузыри (5.1.3)
Пьезоэлектричество (7.2.2.1)

Радиационные повреждения (5.1.3)
численное моделирование (12.2.1)
Разрушение (9.2)
Редкоземельные полубиоксиды (3.2.4)
Реология (2.1.6)
Рост зерен (12.2.3.3)
Рост кристалла (3.2.3.3; 5.1.2.1)
необходимое пересыщение (3.2.3.3)
рост по спирали винтовых дислокаций (3.2.3.3)

Самопроизвольно распространяющиеся высокотемпературные
реакции (11.2.1)

Самоупорядочение (8.5.3; 11.1.2)
на подложках (11.1.2)
Сверхвысокий вакуум (10.4.2)
Сверхионные проводники (7.2.2.2; 11.3.1.1)
Сверхкритические растворители (11.2.2)
Сверхпластичность (4.2.5)
Сверхпроводящие керамики (7.2.2.4)
Сегнетоэлектрические материалы (7.2.2.1)
Сиалоны (9.5.1)
Синтетические композитные материалы (9.2)
Созревание Оствальда (9.1.3)
Спекание
керамические порошки (1.1.2; 9.4.1)

металлические порошки (9.4)
механизм спекания (9.4)
Спектрометрия (6.3)
спектрометрия аннигиляции позитронов (6.3.2)
Специальные сплавы (9.1.3)
Спинодальный распад (3.2.2.1)
Сплав Гейслера (3.3.3)
Сталь (9.1.2)
высокопрочные низколегированные (9.1.2)
нержавеющая (3.2.1)
трип-стали (9.5)
фазовые превращения (9.1.2)
Старение после деформации (5.1.1)
Стекло
волокна (7.5.1)
оптическое (7.5)
структура (7.5)
Стеклокерамики (9.6)
светочувствительные (9.6)
Стереология (3.1.3; 5.1.2.3)
Структура кристалла
вклад Брэггов (3.1.1.1)
определение (3.1.1.1)
принципы (3.2.4)
структура Видманшtedта (3.1.2; 3.2.2)
Сульфид меди (7.2.1)
Сульфид серебра (7.2.1)
Сферолиты
в полимерах (8.4.1)
в чугунах (9.1.1)

Твёрдость (3.2.3.1)
измерение твёрдости (6.5)
Текстуры (7.2.2.4; 9.2)
Теория Брэгга-Вильямса (3.2.2)
Теория Вигнера-Зейтца (3.3.1)
Теория зародышеобразования (3.2.2.1; 3.2.3.3)
Теория критических явлений (3.3.2)
Теория хрупкого разрушения Гриффитса (5.1.2.1)
Теории Юма-Розери (3.3.1.1)
Термоэлектрические материалы (7.2.2.3)

- Техническая химия (2.1.2)
- Тонкие пленки (10.5.1)
- Топливные элементы (11.3.2)
- Точечные дефекты в кристаллах (3.2.3.1)
- «Трайпос» естественных наук (3.1)
- Транзисторы (7.2.1.2)
- Треки частиц (10.3.2)

- Углерод (11.2.5)
- Углеродные материалы
- углеродные волокна (11.2.5)
- «углеродные луковицы» (11.2.6)
- углеродные нанотрубки (11.2.6)
- Ультрацентрифуга (8.7)
- Упрочнение старением (3.1.3)

- Фаза (3.1.2)
- Фазовое равновесие (3.1.2)
- Фазовые диаграммы
- вклад Таммана (3.1.2)
- вычисление (12.3)
- первое определение (3.1.2)
- сплошные (11.2.7)
- Фазовые превращения (3.1.3; 3.2.2; 9.1.2)
- в полимерах (8.5.4)
- зародышеобразование и спинодальный распад (3.2.2.1)
- зародышеобразование и рост (3.2.2)
- кинетика (3.2.2)
- мартенситные превращения (3.2.2)
- первого порядка (3.1.2)
- порядок–разупорядочение (3.2.2)
- численное моделирование (12.2.3.3)
- Фазы-ротаторы (11.2.6)
- Фарфор (9.3.1)
- Ферриты (7.3; 7.4)
- Фигуры Лихтенберга (7.7)
- Физика твердого тела (2.1.5; 3.3; 7.2.1.1; 7.2.1.2)
- Физическая минералогия (3.2.5)
- Физическая химия (2.1.1)
- Фосфоры (3.2.3.1)
- Фотографический процесс (3.2.3.5)

- Фотонные кристаллы (11.1.2)
- Фоторефракция (7.5)
- Фотоэлектролиз (7.2.1.5)
- Фотоэлементы (7.2.1.5)
- Фрактальный анализ (5.1.2.3)
- Фуллерены (11.2.6)
- Функциональные материалы (7)

- Характеризация (6.1)
- Химическая кинетика и кристаллические дефекты (3.2.3.5)
- Химическая физика (2.1.1)
- Химические сенсоры (11.3.3)
- Химия материалов (11.1; 14.3.3)
- Химия твердого тела (2.1.5)
- происхождение (11.1)
- Холла-Петча правило (5.1.2.3)

- Цемент (9.5)
- Центры окраски в ионных кристаллах (3.2.3.1)

- Чипы (7.2.1.3)
- Чистота в металлургии (3.2)

- Эвтектический ряд (11.1.2)
- Эластомеры (8.5.1)
- Электроника (7.2.1.3)
- Электронная теория сплавов (3.3.1.1)
- Электронное переключение (7.2.1.1)
- Электроны в твердых телах (3.3.1)
- Электрооптические свойства (7.2.2.1)
- Электрохимия
- батареи (11.3.1)
- происхождение (11.3)
- «Элементарные операции» в технической химии (2.1.2)
- Энергия Вигнера в графите (5.1.3)
- Эпитаксия (3.2.2; 10.5.1.1)
- молекулярным пучком (7.2.1.4)
- Эффект Киркендалла (4.2.2)
- Эффект Мёссбауэра (6.3.2)

- Ядерные методы характеристики (6.3.2)

Ядерный магнитный резонанс (6.3.2)
Японский самурайский меч (9.1.2)

Роберт У. Кан

СТАНОВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Авторизованный перевод с англ. Т.К. Лабутиной

Под ред. проф., д.ф.-м.н. В.Н. Чувильдеева

Издательство Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.
603950, Н. Новгород, пр. Гагарина, 23.

Формат 70×108 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 54,5. Уч.-изд. л. 45,3.

Тираж 1000 экз. Заказ № 000.

Редакционно-издательское управление (РИУ) Нижегородского госуни-
верситета им. Н.И. Лобачевского.

603950, Н. Новгород, пр. Гагарина, 23.

