

**Received:** 29.06.2018

**Revised:** 20.07.2018






**Accepted:** 17.08.2018

**DOI:** 10.17804/2410-9908.2018.4.042-059

## THEORETICAL MODELS FOR THE DESCRIPTION OF DEFORMATION-INDUCED SEGREGATION IN SUBSTITUTIONAL ALLOYS

S. A. Starikov<sup>a)</sup>\*, A. R. Kuznetsov<sup>b)</sup>, V. V. Sagaradze<sup>c)</sup>

*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
18, S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, Russian Federation*

<sup>a)</sup>  starikov@imp.uran.ru; <sup>b)</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-4490-0727>; <sup>c)</sup>  a\_kuznetsov@imp.uran.ru;  
<sup>c)</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-6426-3382>;  vsagaradze@imp.uran.ru

\*Corresponding author. E-mail: starikov@imp.uran.ru

Address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation

Tel.: +7 (343) 374 42 14; fax: +7 (343) 374 52 44

An overview of theoretical models describing the deformation-induced segregation (DIS), most of which see non-equilibrium diffusion fluxes of point defects to grain boundaries as the main factor of segregation, is presented. The possibility of an adequate description of DIS in binary and three-component alloys is shown. The results of the works on the atomistic modeling of DIS processes, including the first-principle methods, are presented.

**Keywords:** severe plastic deformation, grain boundary, deformation-induced segregation, austenitic alloy, atomistic modeling.

### Acknowledgment

*The work has been performed within the state assignment from FASO Russia (theme Structure, No. AAAA-A18-118020190116-6).*

### References

1. Lejcek P. *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2010, 239 p.
2. Sagaradze V.V., Uvarov A.I. *Uprochnenie i svoistva austenitnykh staley* [Hardening and Properties of Austenitic Steels]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2013, 720 p. (In Russian).
3. Zavalishin V.A., Deryagin A.I., Sagaradze V.V. Redistribution of alloying elements and variation of the magnetic properties induced by cold strain in stable austenitic chromium–nickel steel: I. Experimental observation of the effect. *The Physics of Metals and Metallography*, 1993, vol. 75, no. 2, pp. 173–179.
4. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y.T. Fundamentals of Superior Properties in Bulk NanoSPD Materials. *Materials Reseach Letters*, 2016, vol. 4. iss. 1, pp. 1–21. DOI: 10.1007/s11837-016-1820-6.
5. Sauvage X., Nasedkina Y., Enikeev N., Valiev R., Murashkin M. Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy. *Acta Materialia*, 2014, vol.72, pp. 125–136. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.03.033.
6. Chin N.Q., Varga G., Havancsak K., Valiev R.Z., Sauvage X., Kawasaki M., Langdon T.G., Straumal B.B. Grain boundary phenomena in an ultrafine-grained Al–Zn alloy with improved mechanical behavior for micro-devices. *Advanced Engineering Materials*, 2014, vol. 16, iss. 8, pp. 1000–1009. DOI: 10.1002/adem.201300450.

7. Petrik M.V., Kuznetsov A.R., Enikeev N., Gornostyrev Yu.N., Valiev R.Z. Ab initio based analysis of grain boundary segregation in Al-Mg and Al-Zn binary alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 2018, no. 7, pp. 1–5. Available at: arXiv:cond-mat/1708.00211.
8. Abramova M.M., Enikeev N.A., Valiev R.Z., Etienne A., Radiguet B., Ivanisenko Y., Sauvage X. Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel. *Materials Letters*, 2014, vol. 136, pp. 349–352. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.07.188.
9. Du J., Lu X., Bi Z., Xu T. Elastic Deformation Induced Non-equilibrium Segregation of P in IN718 Alloy. *International Journal of Materials Science and Applications*, 2016, vol. 89, no. 6, pp. 49–53. DOI: 10.11648/j.ijmsa.20160502.13.
10. Deryagin A.I., Zavalishin V.A., Sagaradze V.V., Kuznetsov A.R. Low-temperature strain-induced atomic segregation in chromium-nickel steels. *The Physics of Metals and Metallography*, 2000, vol. 89, no. 6, pp. 610–621.
11. Stepanov I.A., Pechenkin V.A. Kinetic of radiation-induced segregation at the grain boundaries in Fe-Cr-Ni alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2003, no. 6, pp. 553–558.
12. Kuznetsov A.R., Starikov S.A., Sagaradze V.V., Stepanov I.A., Pechenkin V.A., Giersig M. Studing deformation-induced segregation in the Fe-Cr-Ni alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 2004, vol. 98, no. 3, pp. 294–299.
13. Sagaradze V.V., Arbuzov V.L., Danilov S.E., Pilyugin V.P., Kataeva N.V., Shabashov V.A., Litvinov A.V. Differing behaviors of point defects in Fe-36Ni alloy during annealing after low-temperature deformation and irradiation. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, iss. 11, pp. 990–993. DOI: 10.1134/S1063785017110098.
14. Starikov S.A., Kuznetsov A.R., Sagaradze V.V., Pechenkin V.A., Stepanov I.A. The model of deformation-induced segregation near a moving grain boundary in the Fe-Cr-Ni alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 2006, vol. 102, no. 2, pp. 135–139. DOI: 10.1134/S0031918X06080035.
15. Starikov S.A., Kuznetsov A.R., Gornostyrev Yu.N., Sagaradze V.V. Deformation-induced segregation in austenitic alloys. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2016, iss. 6, pp. 48–62. DOI: 10.17804/2410-9908.2016.6.048–062. Available at: <http://dream-journal.org/issues/2016-6/>
16. Entel P., Meyer R., Kadau K., Herper H.C., Hoffmann E. Martensitic transformations: first-principles calculations combined with molecular-dynamics simulations. *European Physical Journal B*, 1998, vol. 5, pp. 379–388.
17. Meyer R., Entel P. Martensite-austenite transition and phonon dispersion curves of Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> studied by molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, 1998, vol. 57, iss. 3, pp. 5140–5143. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.5140.
18. Karkin I.N., Karkina L.E., Kuznetsov A.R., Petrik M.V., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A. Segregation of Mg to generic tilt grain boundaries in Al: Monte Carlo modeling. *Materials Physics and Mechanics*, 2015, vol. 24, pp. 201–210.
19. Pan Zh., Rupert T.J. Effect of grain boundary character on segregation-induced structural transitions. *Physical Review B*, 2016, vol. 93, iss. 13, pp. 134113. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.134113.
20. Karkina L.E., Karkin I.N., Kuznetsov A.R., Razumov I.K., Korzhavyi P.A., Gornostyrev Yu.N. Solute–grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling. *Computational Materials Science*, 2016, vol. 112, pp. 18–26. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.10.007.
21. Gibson M.A., Schuh C.A. A survey of ab-initio calculations shows that segregation-induced grain boundary embrittlement is predicted by bond-breaking arguments. *Scripta Materialia*, 2016, vol. 113, pp. 55–58. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.09.041.
22. Li Yu., Korzhavyi P., Sandström R., Lilja C. Impurity effects on the grain boundary cohesion in copper. *Physical Review Materials*, 2017, vol. 1, pp. 070602–070606. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.070602.

23. Tian Zh. A DFT+U study of the segregation of Pt to the  $\text{CeO}_{2-x}$   $\text{Y}_3[1-10]/(111)$  grain boundary. Available at: <https://arxiv.org/abs/1710.03929>
24. Mishin Y., Asta M., Li Ju. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, pp. 1117–1151. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.10.049.
25. Deryagin A.I., Zavalishin V.A., Sagaradze V.V., Kuznetsov A.R., Ivchenko V.A., Vildanova N.F., Efros B.M. Effect of composition and temperature on the redistribution of alloying elements in Fe-Cr-Ni alloys during cold deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2008, vol. 106, no. 3, pp. 291–301. DOI: 10.1134/S0031918X08090093.
26. Starikov S.A., Kuznetsov A.R., Sagaradze V.V., Pechenkin V.A., Stepanov I.A. Influence of the temperature and rate of generation of point defects on the process of deformation-induced segregation in the Fe-Cr-Ni alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 2010, vol. 109, no. 4, pp. 376–382. DOI: 10.1134/S0031918X06080035.
27. Smirnov B.I. Vacancy Generation and Variation of Alkali Halide Crystal Density under Plastic Deformation. *Fizika Tverdogo Tela*, 1991, vol. 33, no. 9, pp. 2513–2526.
28. Okamoto P.R., Rehn L.E. Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 1979, vol. 83, iss. 1, pp. 2–23. DOI: 10.1016/0022-3115(79)90587-7.
29. Starikov S.A., Kuznetsov A.R., Sagaradze V.V., Gornostyrev Yu.N., Pechenkin V.A., Stepanov I.A. Formation of grain boundary segregations in alloy Fe-Cr-Ni during strong deformation and radiation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2012, vol. 113, no. 3, pp. 241–245. DOI: 10.1134/S0031918X12030155.
30. Ermakov A.E., Gapontsev V.L., Kondratiev V.V., Gornostyrev Yu.N. Deformation-induced phase instability in nanocrystalline alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 1999, vol. 88, no. 3, pp. 211–218.
31. *Protsessy vzaimnoy diffuzii v splavakh* [Processes of Interdiffusion in Alloys, ed. by K.P. Gurov]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 360 p. (In Russian).
32. Kristian D. *Teoriya prevrascheniy v metallakh i splavakh* [Theory of Transformations in Metals and Alloys]. Moscow, Mir Publ., 1978, 806 p. (In Russian).
33. Gapontsev V.L., Kesarev A.G., Kondrat'ev V.V., Ermakov A.E. Phase separation in nanocrystalline alloys upon generation of nonequilibrium vacancies at grain boundaries. *The Physics of Metals and Metallography*, 2000, vol. 89, no. 5, pp. 430–434.
34. Gapontsev V.L., Kesarev A.G., Kondratiev V.V. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. I. The stage of the formation of concentration inhomogeneities near grain boundaries. *The Physics of Metals and Metallography*, 2002, vol. 94, no. 3, pp. 219–223.
35. Naife A. *Vvedenie v metody vozmushcheniy* [Introduction to Methods of Disturbances]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 535 p. (In Russian).
36. Razumov I.K., Gapontsev V.L., Gornostyrev Yu.N., Kesarev A.G., Ermakov A.E., Kondratiev V.V. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. II. Decomposition of nonideal solid solutions. *The Physics of Metals and Metallography*, 2003, vol. 96, no. 4, pp. 351–360.
37. Kesarev A.G., Kondratiev V.V., Gapontsev V.L. Anomalous diffusion and solid-solution separation under the effect of vacancy sources. Stationary stage. *The Physics of Metals and Metallography*, 2004, vol. 98, no. 6, pp. 561–567.
38. Gapontsev V.L., Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Ermakov A.E., Kondratiev V.V. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. III. Alloys with limited solubility. *The Physics of Metals and Metallography*, 2005, vol. 99, no. 4, pp. 365–375.
39. Cahn J.W. On spinodal decomposition. *Acta Metallurgica*, 1961, vol. 9, pp. 795–806.
40. Gapontsev V.L., Deryagin A.I., Gapontseva T.M. Temperature dependence of the composition distribution in nanostructured alloys under severe plastic deformation. *Physical Mesomechanics*, 2009, vol. 12, no. 6, pp. 53–62.



41. Klassen T., Her U., Averback S.R. Ball milling of systems with positive heat of mixing: effect of temperature in Ag-Cu. *Acta Materialia*, 1997, vol. 7, pp. 2921–2930.
42. Nechaev Yu.S., Vladimirov S.A., Ol'shevskiy N.A., Khlomov V.S., Kropachev V.S. On the influence of high-speed deformation on diffusion mass transfer in metals. *The Physics of Metals and Metallography*, 1985, vol. 60, no. 3, pp. 116–122.
43. Damask A., Dins D. *Tochechnye defekty v metallakh* [Point Defects in Metals]. Moscow, Mir Publ., 1966, 282 p. (In Russian).
44. Kesarev A.G., Kondratiev V.V. On the phase separation in nanostructured solid solutions under the effect of a flux of nonequilibrium vacancies. *The Physics of Metals and Metallography*, 2006, vol. 102, no. 1, pp. 10–17. DOI: 10.1134/S0031918X06070027.
45. Gornostyrev Yu.N., Razumov I.K., Yermakov A.Ye. Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials. *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, pp. 5003–5009. DOI: 10.1023/B:JMISC.0000039177.07834.db.
46. Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N. Influence of grain boundaries on the kinetics of solid solution decay. In: *Sbornik nauchnykh trudov IV shkoly-seminara "Fazovye i strukturnye prevrashcheniya v stalyakh"* [Phase and Structural Transformations: Transactions of the 4<sup>th</sup> School-Seminar]. Magnitogorsk, 2006, pp. 99–112. (In Russian).
47. Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Yermakov A.Ye. Kinetics of spinodal decomposition in driven nanocrystalline alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol. 434–435, pp. 535–539. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.165.
48. Vaks V.G. Kinetics of phase separation and ordering in alloys. *Physics Reports*, 2004, vol. 391, no. 3–6, pp. 157–242. DOI: 10.1016/j.physrep.2003.10.005.

Подана в журнал: 29.06.2018  
УДК 669.1'26'24:620.186.2  
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.4.042-059

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ ЗАМЕЩЕНИЯ

С. А. Стариков<sup>а)\*</sup>, А. Р. Кузнецов<sup>б)</sup>, В. В. Сагарадзе<sup>б)</sup>

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов  
имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,  
ул. С.Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация*

<sup>а)</sup> ✉ starikov@imp.uran.ru; <sup>б)</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-4490-0727>; ✉ a\_kuznetsov@imp.uran.ru;  
<sup>б)</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-6426-3382>; ✉ vsagaradze@imp.uran.ru

\* Ответственный автор. Электронная почта: starikov@imp.uran.ru  
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация  
Тел.: +7 (343) 374-42-14; факс: +7 (343) 374-52-44

Представлен обзор теоретических моделей, описывающих деформационно-индуцированную сегрегацию (ДИС), большинство из которых в качестве главного фактора расслоения видят диффузионные потоки неравновесных точечных дефектов на границы зерен. Показаны возможность адекватного описания ДИС в бинарном и трехкомпонентном сплавах. Представлены результаты работ по атомистическому моделированию процессов ДИС, в том числе первопринципными методами.

**Ключевые слова:** интенсивная пластическая деформация, граница зерна, деформационно-индуцированная сегрегация, аустенитный сплав, атомистическое моделирование.

### 1. Введение

Под сегрегацией понимается изменение распределения атомов компонентов сплава вблизи стоков точечных дефектов, например границ зерен (ГЗ). Выделяют равновесную и неравновесную сегрегации. Под равновесной сегрегацией понимается сегрегация, обусловленная обогащением стоков точечных дефектов атомами компонентов сплава исключительно за счет термодинамической выгоды, когда сплав находится в равновесном состоянии [1]. Под неравновесной сегрегацией понимается сегрегация, обусловленная наличием градиентов концентраций точечных дефектов вблизи стоков под влиянием внешнего воздействия, например деформации. В данном случае говорят о ДИС [2].

Впервые ДИС была обнаружена экспериментально в 1993 г. [3] при исследовании влияния холодной прокатки в широком интервале температур на изменение магнитных свойств стабильных аустенитных нержавеющей сталей типа X12H30 и X12H30T3. Было показано, что зависимость удельной намагниченности для деформируемых образцов от величины внешнего магнитного поля является нелинейной. При этом нелинейность тем выраженнее, чем больше степень деформации. А поскольку для недеформируемых образцов указанная выше зависимость была линейной, можно утверждать, что при деформации исследуемые образцы переходили из парамагнитного в суперпарамагнитное состояние. Переход из парамагнитного в суперпарамагнитное состояние авторы работы [3] объясняли, главным образом, сегрегацией атомов компонентов сплава в деформируемых образцах, которое инициируется большим количеством генерируемых при деформации точечных дефектов, стекавших на ГЗ.

Следует отметить, что в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД) процессы атомного расслоения приводят к изменению не только магнитных, но и целого ряда физико-механических свойств сплавов, а также к фазовым и структурным изменениям [2, 4]. В частности, можно отметить работы [5, 6], где изучалось образование сегрегаций примесей замещения (Mg, Zn) в сплаве на основе алюминия в условиях холодной ИПД посредством атомной томографии (atom probe tomography, АРТ). В процессе деформирования сегрегации располагаются на ГЗ и на тройных стыках и имеют более высокие значения концентрации сегрегированных атомов (по сравнению с алюминиевыми сплавами, подвергнутыми старению), вызванные неравновесным характером этих ГЗ и диффузионных процессов при ИПД. Эти сегрегации, формируют облака или кластеры размером в несколько нанометров и оказывают влияние на образование и движение дислокаций, которые поэтому ведут к дополнительному упрочнению этих сплавов. Теоретический анализ механизмов этих сегрегаций представлен в [7]. Аналогичные выводы были сделаны при изучении методом АРТ нержавеющей стали типа 316 [8]. В работе [9] исследовали влияние температуры пластической деформации на упругие свойства сплава IN718. Показано, что увеличение температуры деформации вплоть до температуры 650 °С приводит к заметному охрупчиванию исследуемого сплава. Авторы статьи связывают это с процессами неравновесной сегрегации фосфора на границы зерен деформируемого сплава. Следует отметить, что знание особенностей сегрегации примесей на ГЗ в сплавах может быть использовано для получения поликристаллических материалов с оптимальными свойствами, что входит в широко известную в настоящее время концепцию зернограничной инженерии.

Таким образом, изучение деформационно-индуцированной сегрегации (ДИС) является актуальным и важным. Настоящая статья посвящена обзору теоретических моделей, описывающих это явление.

## 2. Обзор теоретических моделей

Как отмечалось во Введении, ДИС была обнаружена экспериментально в 1993 г. [3] при изучении влияния ИПД на изменение магнитных свойств в стабильных (по отношению к мартенситным превращениям) аустенитных нержавеющей сталях. Позднее в работе [10] тех же авторов для исследования ДИС использовались значительно большие степени истинной деформации (до  $\varepsilon \approx 9$ ) для изучения аустенитных сплавов X12N30 и X12N40, а также сделан теоретический расчет сегрегации на ГЗ атомов никелевой компоненты с использованием адаптированной для ДИС математической модели, описывающую радиационно-индуцированную сегрегацию (РИС) [11]. Иными словами, в работе [10] проведена аналогия между деформационно-индуцированными и радиационно-индуцированными сегрегациями, но в приближении бинарного сплава Fe–30 % Ni. Результаты расчета позволили понять наблюдаемое при ДИС изменение свойств указанных сплавов. Однако остался открытым вопрос о влиянии третьего компонента сплава (хрома) на процессы ДИС.

Задача о ДИС компонентов в приближении трехкомпонентного сплава впервые была решена в работе [12], где авторы использовали подход, аналогичный подходу [10]. В работе [12] моделировался трехкомпонентный сплав Fe–Cr–Ni, начальные концентрации компонентов (до деформации) составляли  $C_{a0} = 0,30$ ;  $C_{b0} = 0,12$ ;  $C_{c0} = 0,58$  (атомные доли), где индекс  $a$  относится к никелю,  $b$  – хрому,  $c$  – железу.

Для нахождения распределений концентраций компонентов сплава и точечных дефектов использовалось уравнение неразрывности (1), т. е. гидродинамическое приближение. При этом в уравнения для точечных дефектов (2) вводились дополнительные слагаемые, описывающие рождение и поглощение точечных дефектов, а также их взаимную рекомбинацию:

$$\partial C_\alpha / \partial t = -\vec{\nabla} \vec{j}_\alpha ; \quad (1)$$

$$\partial C_n / \partial t = -\vec{\nabla} \vec{j}_n + K_{gen}^n - \mu_R D_i C_i C_v - k_{ns}^2 D_n (C_n - C_{n0}), \quad (2)$$

где  $n = i, v$  – индекс, обозначающий точечные дефекты, междоузельные атомы (об экспериментальном обнаружении генерации междоузельных атомов при деформации см. [13]) и вакансии соответственно;  $\vec{j}_\alpha$  – вектор потока компонента  $\alpha$  сплава;  $\vec{j}_n$  – вектор потока точечных дефектов;  $K_{gen}^n$  – скорость генерации точечных дефектов типа  $n$  при деформации;  $\mu_R$  – постоянная рекомбинации;  $k_{ns}^2$  – эффективность стоков точечных дефектов;  $D_n = C_a d_{an} + C_b d_{bn} + C_c d_{cn}$ ; здесь  $d_{cn}$  – парциальные коэффициенты диффузии  $\alpha$ -компоненты;  $C_\alpha$  – концентрация  $\alpha$ -компоненты после деформации;  $C_n$  – концентрация точечных дефектов сорта  $n$ .

Результаты расчетов работы [12] представлены на рис. 1, где представлены профили концентраций компонентов сплава X12H30 возле ГЗ при температуре деформации, равной 400 К и продолжительности деформирования 600 с, что соответствует десяти оборотам наковаляни Бриджмена [10]. Видно, что в окрестности ГЗ наблюдается увеличение концентрации атомов никеля за счет уменьшения концентраций атомов железа и хрома. Ширина обогащенной никелем зоны составляет несколько нанометров. В эту зону входит ГЗ и область, где наблюдаются существенно измененные концентрации компонентов сплава по обе стороны от границы. Данная зона может влиять на изменение магнитных свойств изучаемого сплава.

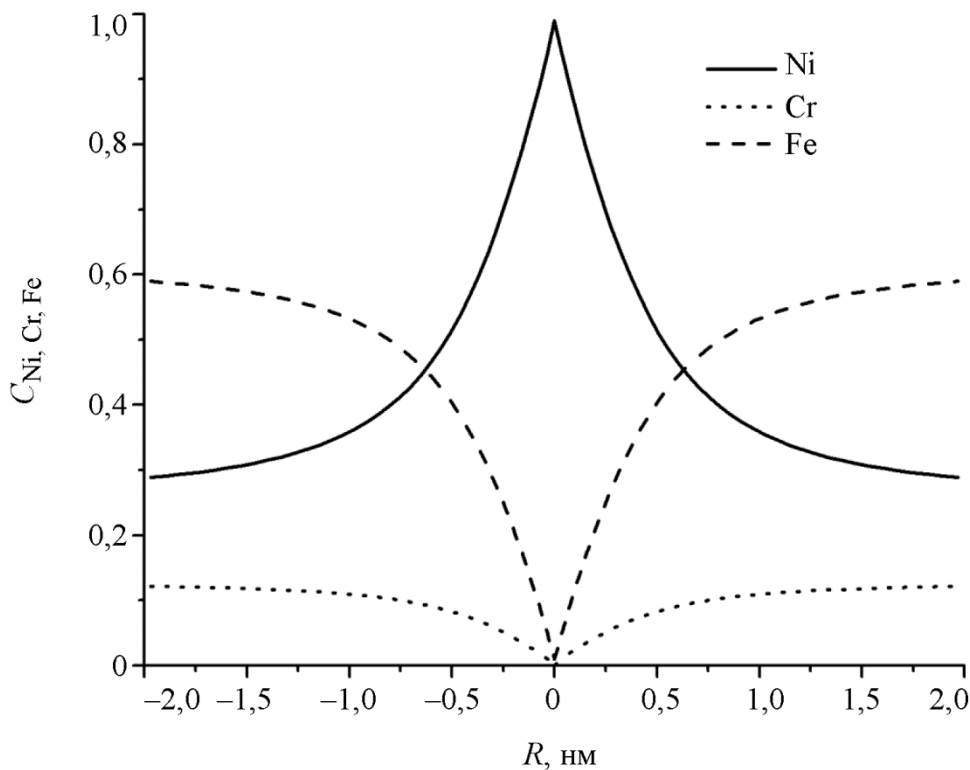


Рис. 1. Профили концентраций компонентов сплава X12H30 в окрестности ГЗ (пояснения в тексте) [12]

Учет движения ГЗ приводит к асимметрии в распределении профилей концентраций компонентов [14].

В связи с экспериментами [3, 10] возникает вопрос: какой вклад в общую сегрегацию на ГЗ дают равновесная и неравновесная сегрегации на примере аустенитного сплава? Ответ на этот вопрос был дан в работе [15], в которой методом молекулярной динамики (МД) с использованием хорошо апробированных многочастичных EAM (embedded atom method) потенциалов межатомного взаимодействия для системы Fe–Ni [16, 17] было показано, что атомы никеля не имеют собственных термодинамических стимулов для сегрегации на ГЗ в сплаве Fe–30Ni. Это в свою очередь говорит о необходимости использования теории неравновесной сегрегации для описания экспериментов [3, 10].

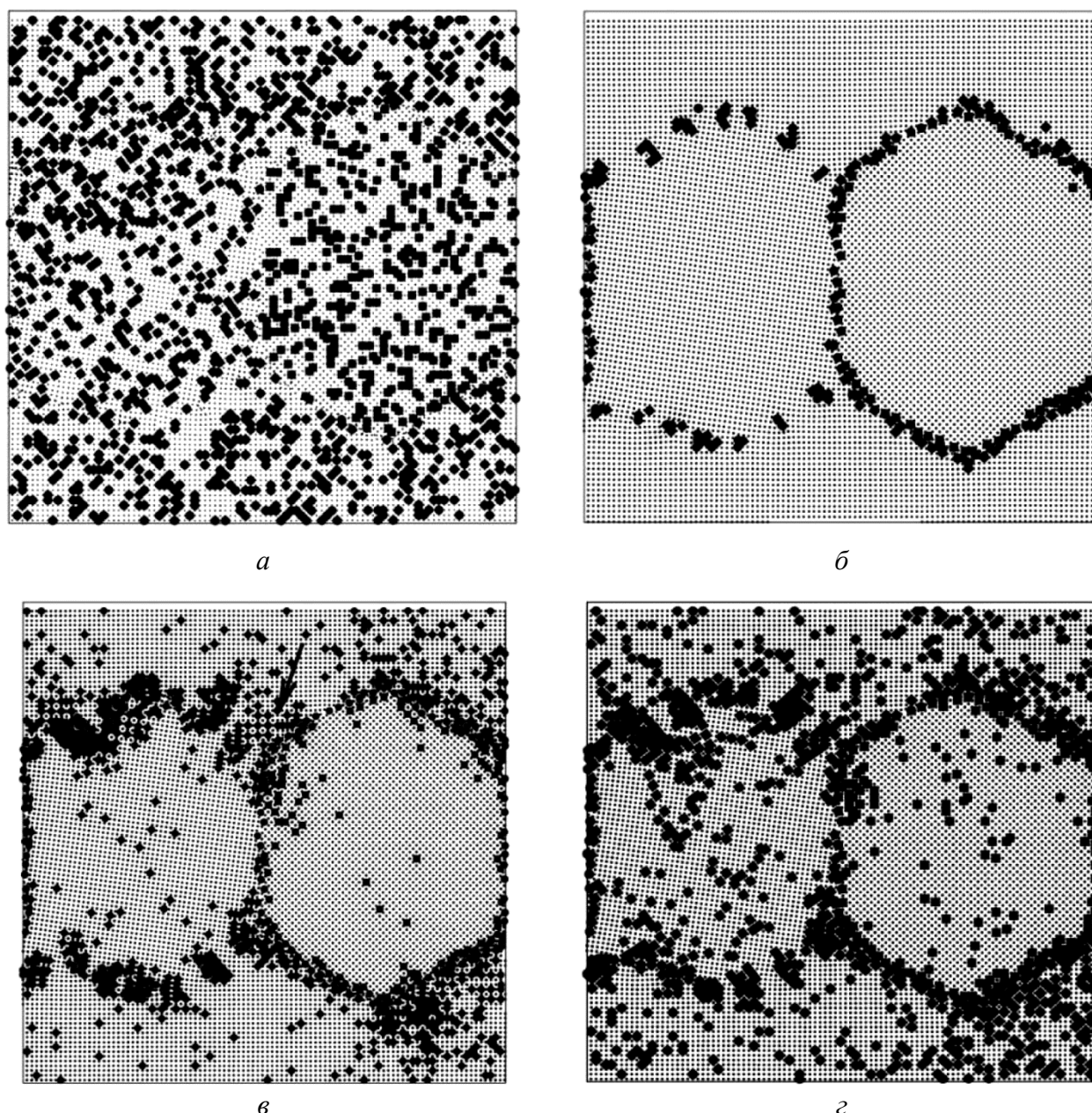


Рис. 2. Распределение атомов Mg в поликристалле сплава Al-Mg с 1 ат. % Mg (б) и 3 ат. % Mg (в, г) после МД+МК моделирования при температуре отжига  $T = 450$  К (б, в) и 700 К (г). Исходное случайное распределение 3 ат. % Mg (а) [18]

Следует сказать, что для расчета равновесной сегрегации кроме метода МД используется метод Монте-Карло (МК), который также применим и для расчета неравновесной сегрегации [18, 19]. В работе [18] использован метод МД совместно с методом МК для моделиро-



вания сегрегаций в сплаве Al-Mg на ГЗ наклона нескольких типов. Получено распределение примеси Mg в окрестности ГЗ в зависимости от состава сплава и температуры (пример распределения приведен на рис. 2). Показано, что ширина области сегрегации примеси на ГЗ может достигать 3 нм в рассмотренном, в том числе случае ГЗ общего типа. Можно ожидать, что для ГЗ, полученных в результате ИПД и содержащих повышенную плотность дефектов решетки, ширина обогащенной примесью области может быть даже большей.

Аналогичный гибридный метод МД+МК использован в [19] для моделирования влияния сегрегации Zn в сплаве Cu-Zn на индуцированные сегрегацией зернограничные фазовые превращения. Показано, что сначала сегрегации формируют упорядоченную решетку в ГЗ, характер которой зависит от структуры ГЗ. По мере же повышения концентрации Zn в сплаве решетка примеси в ГЗ разупорядочивается, этот процесс зависит также и от температуры.

Однако в последнее время для расчета равновесных сегрегаций получило широкое распространение решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения дополнительных эмпирических предположений. Наибольшей популярностью среди исследователей пользуется теория функционала плотности (ТФП). В этой связи следует отметить основанные на ТФП работы [20–23, 24] и упомянутую выше работу [7], анализирующую механизмы сегрегации примесей замещения (Mg, Zn) на ГЗ в сплаве на основе алюминия в условиях холодной ИПД, наблюдаемые в эксперименте [5, 6]. В работе [7] методами ТФП (расчеты с использованием пакета SIESTA) показано, что атомы Mg имеют тенденцию формирования облаков (агломераций) в прилегающей к ГЗ области из-за сильных взаимодействий Mg-ГЗ и Mg-Mg. В отличие от этого, атомы Zn предпочитают занимать позиции на самой ГЗ. При этом взаимодействие отталкивания Zn-Zn не дает возможности сегрегировать дополнительным атомам Zn в алюминиевой матрице возле ГЗ, и сегрегация происходит возле ГЗ на расстоянии нескольких межплоскостных расстояний.

Позднее авторами работ [3, 10] была опубликована статья [25], в которой исследовалось влияние температуры деформации на сегрегационные процессы на примере стали X11H30. Было показано экспериментально, что интенсивность деформационно-индуцированного перераспределения никеля в стали X11H30 с повышением температуры деформации уменьшается, а при температуре 600 К и выше вообще не вызывает деформационно-индуцированной сегрегации вблизи ГЗ.

Для объяснения данного экспериментального факта необходимо учесть [26], что скорость генерации точечных дефектов при деформации заметно уменьшается при повышении температуры вследствие протекания релаксационных процессов [27]. Именно это обстоятельство и позволило удовлетворительно описать эксперимент [25]. На рис. 3 представлена зависимость усредненных значений концентраций компонентов сплава от температуры деформации в обогащенной никелем (и обедненной другими элементами) зоне, полученные путем усреднения в этой зоне после полного проведения деформации. В качестве усредненного значения приближенно брали концентрацию на полувысоте пиков распределений  $C(R)$ , которые аналогичны пикам, приведенным на рис. 1. Иными словами, полувысота отсчитывалась от значения концентрации никеля до деформации.

В работе [26] также было показано, что увеличение скорости генерации точечных дефектов может привести к уменьшению сегрегации, вследствие доминирования процессов рекомбинации вакансий и междоузельных атомов над сегрегационными процессами.

На рис. 4 приведена зависимость приведенных усредненных значений концентрации

никеля  $\frac{\Delta C_{av}}{\Delta C_{avmax}} = \frac{C_{avNi} - C_{a0}}{C_{Ni max}^{av} - C_{a0}}$  (здесь  $C_{Ni max}^{av}$  – максимально возможное усредненное значение

концентрации никеля), от скорости генерации точечных дефектов при условии постоянства суммарной концентрации сгенерированных точечных дефектов без учета их ухода на ГЗ, равной 0,06. Из рис. 4 можно заметить, что увеличение скорости генерации точечных дефектов, начиная с некоторого его значения, приводит к уменьшению концентрации никеля на границе

зерна, качественно повторяя аналогичную зависимость при радиационно-индуцируемой сегрегации как от скорости генерации дефектов, так и от температуры [28].

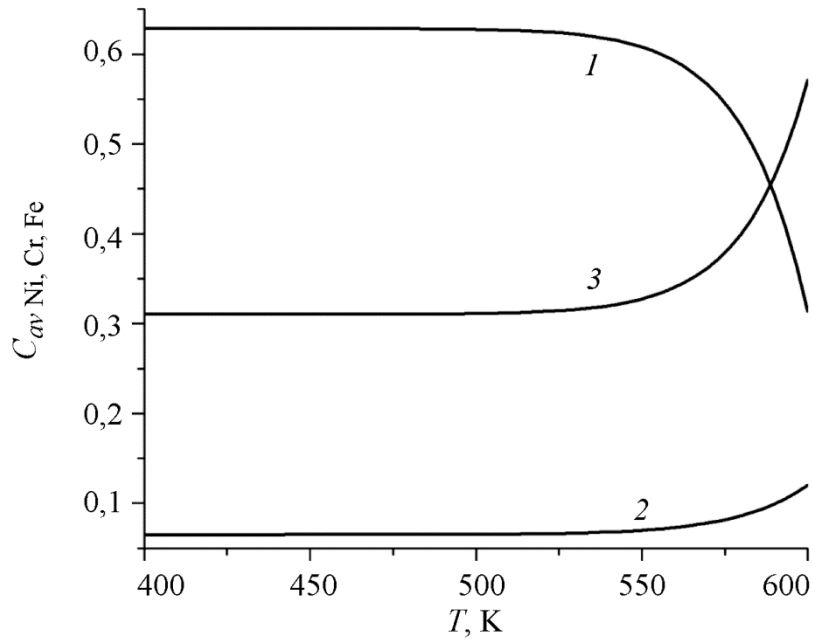


Рис. 3. Зависимости усредненных значений концентраций компонентов сплава X12H30 от температуры деформации: 1 – никель; 2 – хром; 3 – железо [26]

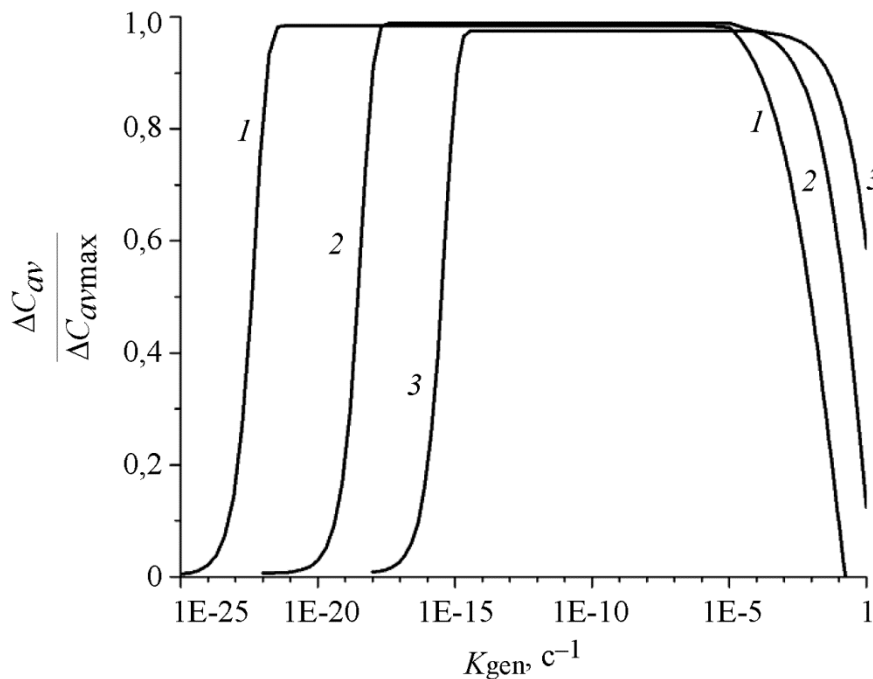


Рис. 4. Зависимость приведенных усредненных значений концентрации никеля  $\frac{\Delta C_{av}}{\Delta C_{avmax}}$  от скорости генерации точечных дефектов при разных температурах деформации, когда постоянна суммарная концентрация сгенерированных точечных дефектов, равная 0,06: 1 – 400 К; 2 – 450 К; 3 – 500 К [26]

Также отметим, что авторами работы [26] предсказана немонотонная зависимость концентрации никеля от времени деформации вследствие режима «быстрой» ДИС [29] (рис. 5).

В работе [30] исследовалось влияние ИПД на механо-индуцируемый распад твердых растворов. Предложен подход к анализу явлений фазовой и химической неустойчивости в процессе механического измельчения, в котором в качестве главного фактора рассматриваются направленные потоки неравновесных вакансий, генерируемых на стыках и границах зерен в процессе деформации. В статье рассматриваются сплавы, в исходном состоянии которых термодинамический стимул к распаду отсутствует и они представляют собой однородные твердые растворы. Сформулированы условия, при которых возможно неравновесное расслоение сплава.

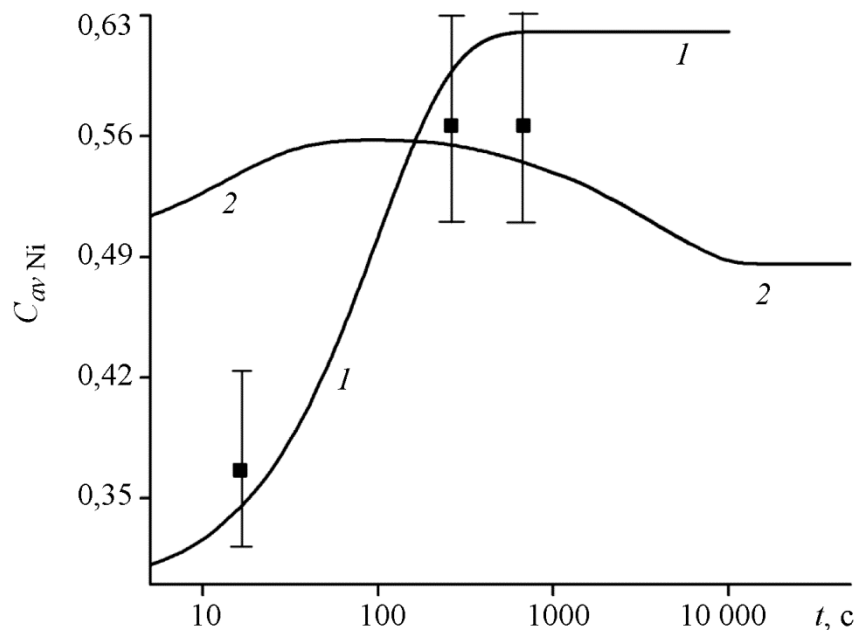


Рис. 5. Зависимости усредненных значений концентрации никеля от времени деформации [29]: 1 –  $K_{gen} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ,  $T = 400 \text{ К}$ ; экспериментальные значения по данным [10] (■); 2 –  $K_{gen} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $T = 400 \text{ К}$

При формулировке физической модели расслоения твердого раствора в [30] учитывалось, что в процессе интенсивной пластической деформации достигается стадия максимальной фрагментации материала, на которой средний размер зерен принимает нанометрические размеры и далее не меняется. Следовательно, на этой стадии исчерпываются все дефекты в объеме зерен, которые могут привести к дальнейшему уменьшению их размера, и основной модой пластической деформации становится ротационная мода. Из условия сохранения неразрывности среды в области границ зерен этот процесс должен сопровождаться потоками вакансий. Дальнейшее действие внешней нагрузки приводит к новому росту внутренних напряжений в областях границ, являющихся концентраторами напряжений, и далее процесс продолжается. Так как крупномасштабная эволюция всей зеренной структуры в процессе деформации является самым медленным процессом, то накопление внутренних напряжений и их частичная релаксация для отдельного зерна происходит многократно при сохранении конфигурации его окружения. Образующиеся неравновесные вакансии стекают через объем зерен на участки границ, где отсутствуют напряжения или имеются напряжения сжатия. Также отметим, что задача в [30] решалась в приближении бинарного сплава, используя метод дырочного газа [31] и приближение регулярных твердых растворов [32]. А именно, решалась диффузионная задача (3) в рамках одномерной модели диффузии:

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = \omega_A \frac{\partial}{\partial x} (C_v \frac{\partial C_\alpha}{\partial x}) - \omega_B \frac{\partial}{\partial x} (C_\alpha \frac{\partial C_v}{\partial x}), \quad (3)$$

где  $\omega_A$  и  $\omega_B$  – частоты обмена местами атома сорта  $\bar{b}$  ( $A, B$ ) с вакансиями и наоборот, которые предполагались равными, что справедливо для идеальных твердых растворов. Показано, что расслоение нанокристаллических сплавов не может быть понято в рамках представлений об обычной диффузионной ползучести по механизму Набарро-Херринга, а требует учета неравновесных потоков вакансий, генерируемых на границах зерен в процессе релаксации внутренних напряжений. На основе анализа нелинейной диффузионной задачи исследован рост фазы, обогащенной одним из компонентов. Сформулированы условия, при которых возможно необратимое расслоение сплава.

Однако в статье [30] остались нерешенными вопросы об адекватности модельных предположений возможным точным решениям связанной системы нелинейных уравнений диффузии для вакансий и компонентов сплава, а также об эволюции системы на начальной стадии формирования концентрационной неоднородности. Ответы на эти вопросы были даны в работе [33], в которой были получены точные решения для двух важных случаев, касающихся малого пересыщения сплава вакансиями в области источника вакансий и заметного различия в диффузионных подвижностях компонент сплава, опираясь на уравнение (3). Анализ решений позволил найти вид концентрационных неоднородностей, критические условия их формирования и уточнить область применимости, использованных в [30], модельных предположений. Говоря о работе [33], следует также отметить, что в ней выявлено два пространственно-временных масштаба, характеризующих, соответственно, аномальную диффузию компонент, отвечающую за возникновение сравнительно узкой приграничной области с измененной концентрацией, и процесс собственно нормальной диффузии, распространяющийся на значительно большие расстояния от границы. Дан анализ особенностей пространственного распределения концентрационной неоднородности вблизи границы.

В статье [34] был рассмотрен начальный этап расслоения нанокристаллического твердого раствора, вызванный потоком неравновесных вакансий, генерируемые в процессе интенсивной пластической деформации. В рамках модели неидеального твердого раствора при использовании метода сращивания асимптотических разложений [35] найдено решение нелинейной диффузионной задачи о формировании зоны расслоения. Показано, что оптимальным условием эффекта расслоения является случай, когда интервал времени между «впрысками» вакансий из источника больше интервала времени релаксации в нанозерне.

В работе [36], являющейся продолжением работ [33 и 34], предложенный выше подход применяется к изучению кинетики расслоения в сплаве, представляющем собой также неидеальный раствор. Авторы ограничиваются рассмотрением регулярного твердого раствора. В работе исследованы кинетика перераспределения компонентов сплава и форма достигаемых стационарных профилей компонент в зависимости от соотношения диффузионных подвижностей компонент, состава сплава, интенсивности потоков неравновесных вакансий и параметров, характеризующих взаимодействие атомов разных сортов. В частности для идеального твердого раствора в приближении близких подвижностей, когда  $\omega_A - \omega_B \equiv \Delta\omega \ll \omega_A + \omega_B$ , были получены следующие выражения для концентраций вакансий и компонентов сплава соответственно:

$$C_v = C_{vb} - (C_{vb} - C_{v0})\tilde{x}, \quad C_A = \frac{C_{Ab}}{C_{Ab} + (1 - C_{Ab})[1 - (C_{vb} - C_{v0})\tilde{x} / C_{vb}]^d},$$

где  $\tilde{x} = x/L$ ,  $d = 2\Delta\omega/(\omega_A + \omega_B)$ ;  $C_{Ab} = C_A(x=0)$ ;  $C_{vb} = C_v(x=0)$ ;  $C_{v0} = C_v(x=L)$ ;  $L$  – размер зерна.

В другом предельном случае, когда  $\omega_A \gg \omega_B$ :

$$C_A(x) = 1 - (1 - C_{Ab}) \left( \frac{1 - C_{Ab} C_{V0} / C_{Vb}}{1 - C_{Ab}} \right)^{x/L}.$$

Учет неидеальности твердого раствора показал, что даже в области термодинамической устойчивости сплава приводит к новым качественным особенностям процесса распада. В частности, увеличение энергии смещения, приближающее состояние сплава к границе спинодали, сопровождается повышением степени расслоения. Однако расслоение сплава отсутствует в случае совпадения среднего состава со значением концентрации, при которой разность подвижностей компонент в сплаве меняет знак. В системах с нулевой и отрицательной энергией смещения один из компонентов может выделяться в чистом виде в области источника вакансий. В системах несмешиваемых компонентов под действием потоков неравновесных вакансий могут формироваться большие перепады концентраций, так что картина качественно напоминает разделение фаз. Из работы [36] также следует, что распределение компонентов сплава, устанавливающееся в определенный момент времени  $t$ , не зависит от интенсивности потока вакансий и определяется лишь количеством вакансий, прошедших через зерно от источника к стоку за время  $t$ . Независимо от способа ввода вакансий, концентрации компонентов в каждом сечении зерна монотонно приближаются к своим предельным значениям, достигаемым на больших временах при действии постоянного источника вакансий. Величина предельного расслоения увеличивается с ростом различия в подвижностях компонентов сплава.

В работе [37] для идеального бинарного твердого раствора, имеющего нанозернистую структуру, найдено общее решение квазистационарной диффузионной задачи при фиксированном пересыщении вакансиями границы зерна и направленного потока вакансий. Для случаев сильного и слабого различия подвижностей компонентов получены аналитические выражения, описывающие концентрационные профили. Проведен анализ их пространственного изменения в зависимости от начальной концентрации одной из компонент и отношения подвижностей атомов. Показано, что направленный поток вакансий способен вызвать расслоение в твердом растворе с неограниченной взаимной растворимостью. При этом следует ожидать выделения менее подвижного компонента вблизи стоков вакансий, в то время как вблизи источника вакансий, наоборот, преобладает гомогенизация. Также указано, что четкая межфазная граница при этом отсутствует, но при достаточном различии подвижностей компонент можно условно выделить область, обогащенную малоподвижной компонентой. Ее толщина может достигать 20 от размера зерна.

Работа [38] также, по сути, является продолжением указанных выше работ. В ней в рамках модели регулярных твердых растворов, учитывающей различие диффузионных подвижностей компонентов сплава, исследовано влияние потоков неравновесных вакансий на кинетику распада сплава. Показано, что совместное действие термодинамических стимулов распада и обратного эффекта Киркендалла приводит к образованию выделений фаз вблизи источников и стоков вакансий, даже если параметры сплава лежат в области взаимной растворимости компонентов. Установлено, что при определенных условиях воздействие вакансионных потоков способно привести к образованию особых пространственно-временных структур (бегущие концентрационные волны). Обсуждаются особенности распада в сплавах при интенсивной пластической деформации, когда границы зерен являются источниками неравновесных вакансий. Для описания кинетики распада в присутствии неравновесных вакансий использовали нелинейное уравнение Кана-Хилларда [39], обобщенное на случай присутствия в системе источников вакансий.

В работе [40], являющейся обобщением теоретических моделей [30–38], было дано феноменологическое описание целой серии экспериментальных работ [41–43], в которых

было показано экспериментально, что расслоение уменьшается при повышении температуры деформации в бинарных системах типа Fe-Ni, Cu-Ag, Ni-Pd.

В [44] теоретически рассмотрено действие направленного потока неравновесных вакансий в нанозерне бинарного твердого раствора замещения при малой взаимной растворимости компонентов. В предположении, что исходное состояние является термодинамически равновесным и однофазным, дано аналитическое решение двухфазной задачи в режиме квазистационарной диффузии. Анализ проведен для растворов на основе более или менее подвижной компоненты и для случаев когерентной и некогерентной межфазной границы. Установлены особенности расслоения, даны оценки доли новой фазы и найдены распределения компонентов и вакансий в фазах. Показана возможность уменьшения размеров нанозерен при расслоении со специфическим распределением по ним фаз выделения. Задача решалась

в приближении одномерной диффузии, как и в других цитируемых выше статьях.

В [45, 46] рассмотрены особенности распада, связанные с изменением параметров химической связи в области границ зерен с использованием обобщенной модели Кана-Хилларда [39] для ограниченных систем. Обнаружены новые особенности в формировании микроструктур при развитии спинодального распада, спровоцированного границами зерен. А именно: переход от ленточного типа упорядоченных структур к капельному при изменении состава сплава; изменение условий устойчивости в приграничной области; формирование ламельной структуры, распространяющейся от границ зерен в объем при увеличении подвижностей атомов вблизи границ. Показано, что локальное изменение термодинамических параметров сплава в области границ зерен может приводить к существенному повышению дисперсности выделений при измельчении зеренной структуры сплава. Сформулированы условия, при которых наличие границ зерен приводит к смещению границ фазового равновесия и размерным эффектам при распаде сплава и растворении выделений. В [46] авторы перешли к микроскопическому анализу влияния границ зерен на распад твердых растворов. При этом вместо феноменологического описания на языке вариации химического потенциала последовательно учтено изменение энергии атомного взаимодействия компонентов сплава вблизи границы зерна. Это дает возможность в единой схеме учесть как появление сегрегаций одного из компонент на границе зерна, так и изменение диффузионной подвижности в приграничной области. Последнее обстоятельство может важную роль в определении морфологии формирующихся структур. Предложенная модель позволяет также предсказывать новые особенности в распаде нанозеренных материалов, такие как растворение выделений или повышение дисперсности в двухфазных системах при уменьшении размера зерен.

В [47] было исследовано влияние ГЗ на растворение твердого раствора, принимая во внимание, как локальное изменение химического потенциала, так и увеличение диффузионной подвижности вблизи ГЗ. Было показано, что границы зерен могут значительно изменять морфологию сегрегированной фазы, когда состояние сплава приближается к нестабильному, что касается спинодального распада. Отмечается, что протекание в наноматериалах направленного по поверхности спинодального распада полностью отвечает за формирование микроструктуры сплава. Изменение энергии смещения может привести к локальному смещению границ фазового равновесия и стимулировать или замедлять процесс распада в близграничной области, ширина которой определяется с изменением химического потенциала вблизи ГЗ. Увеличение диффузионной подвижности даже в узком слое вблизи ГЗ количественно изменяет модель распада в широкой области, близлежащей к ГЗ. Также было показано, что образование новой ГЗ в двухфазном состоянии может нарушить термодинамическое равновесие сплава и как следствие уменьшить величину сегрегации.

Небезынтересной представляется обзорная статья [48], в которой представлены статистическая теория неравновесных сплавов и ее применение для изучения эволюции неравновесных распределений атомов в сплаве. Статистическая теория неравновесных сплавов стро-

ится при использовании основного кинетического уравнения, определяющего эволюцию распределений сплава во времени:

$$\frac{dP(\alpha)}{dt} = \sum_{\beta} [W(\alpha, \beta)P(\beta) - W(\beta, \alpha)P(\alpha)], \quad (4)$$

где  $P(\beta)$  и  $P(\alpha)$  – вероятность нахождения атома в узлах кристаллической решетки  $\beta$  и  $\alpha$  соответственно;  $W(\beta, \alpha)$  и  $W(\alpha, \beta)$  – вероятности перехода атома из одного узла в другой. На его основе выводится система точных кинетических уравнений для статистически средних значений концентраций атомов в узлах кристаллической решетки, а также для свободной энергии неравновесного сплава. Показано, что при нормальных условиях система кинетических уравнений сводится к квазиравновесному кинетическому уравнению, которое включает в себя только статистически средние значения концентрации атомов в узлах кристаллической решетки. В статье обсуждаются различные приближенные методы решения квазиравновесного кинетического уравнения, включая самое простое кинетическое приближение среднего поля и более совершенные подходы, такие как кластерные методы, в которых принимаются во внимание междоузельные корреляции.

### 3. Заключение

Резюмируя сказанное выше, можно отметить, что существенным достоинством основанной на описании диффузионных потоков точечных дефектов модели ДИС с учетом их рождения, поглощения и рекомбинации, предложенной в работе [12] и развитой в работах [14, 26, 29], является удовлетворительное количественное описание экспериментов по ДИС в трехкомпонентном сплаве [3, 10, 25]. Вместе с тем, в данной модели учтены не только вакансионный, но и междоузельный механизмы диффузии (существенная роль которого при ДИС недавно была показана экспериментально на аустенитном сплаве Fe-36Ni [13]), а потому и возможен учет процессов рекомбинации.

Также представляет интерес модель механо-индуцированного распада бинарного сплава при ИПД за счет направленных потоков неравновесных вакансий от стыков и границ зерен, предложенная в [30] и развитая в последующих работах. Авторами получен ряд интересных выводов о распределении компонентов сплава в различных условиях деформирования. В дальнейшем желательно количественное сравнение полученных результатов с экспериментом.

Атомистическое моделирование, включая первопринципные методы, позволяет получить фундаментальную информацию о физических механизмах ДИС, которую часто невозможно получить в континуальном приближении (зависимость ДИС от структуры ГЗ на атомном уровне и т. п.). В то же время, эта информация способствует развитию континуальных моделей ДИС. Интересные результаты получены в последнее время гибридным методом МД+МК, позволяющим проследить кинетику сегрегации на ГЗ.

### Благодарность

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Структура», № АААА-А18-118020190116-6).*

### Литература

1. Lejcek P. Grain boundary segregation in metals. – Heidelberg, Dordrecht, London, New York : Springer, 2010. – 239 p.
2. Сагарадзе В. В. Уваров А. И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. – Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. – 720 с.
3. Zavalishin V. A., Deryagin A. I., Sagaradze V. V. Redistribution of alloying elements and variation of the magnetic properties induced by cold strain in stable austenitic chromium–nickel

- steel: I. Experimental observation of the effect // *The Physics of Metals and Metallography*. – 1993. – Vol. 75, no. 2. – P. 173–179.
4. Fundamentals of Superior Properties in Bulk NanoSPD Materials / R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, Y. T. Zhu // *Materials Research Letters*. – 2016. – Vol. 4, iss. 1. – P. 1–21. – DOI: [10.1007/s11837-016-1820-6](https://doi.org/10.1007/s11837-016-1820-6).
  5. Sauvage X., Enikeev N., Valiev R., Nasedkina Y., Murashkin M. Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 72. – P. 125–136. – DOI: [10.1016/j.actamat.2014.03.033](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.03.033).
  6. Grain boundary phenomena in an ultrafine-grained Al-Zn alloy with improved mechanical behavior for micro-devices / N. Q. Chin, G. Varga, K. Havancsak, R. Z. Valiev, X. Sauvage, M. Kawasaki, T. G. Langdon, B. B. Straumal // *Advanced Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 16, iss. 8. – P. 1000–1009. – DOI: [10.1002/adem.201300450](https://doi.org/10.1002/adem.201300450).
  7. Petrik M. V., Kuznetsov A. R., Enikeev N., Gornostyrev Yu. N., Valiev R. Z. Ab initio based analysis of grain boundary segregation in Al-Mg and Al-Zn binary alloys // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2018, no. 7. – URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1708/1708.00211.pdf>
  8. Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel / M. M. Abramova, N. A. Enikeev, R. Z. Valiev, A. Etienne, B. Radiguet, Y. Ivanisenko, X. Sauvage // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 136. – P. 349–352. – DOI: [10.1016/j.matlet.2014.07.188](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.188).
  9. Elastic Deformation Induced Non-equilibrium Segregation of P in IN718 Alloy / J. Du, X. Lu, Z. Bi, T. Xu // *International Journal of Materials Science and Applications*. – 2016. – Vol. 5, no. 2. – P. 49–53. – DOI: [10.11648/j.ijmsa.20160502.13](https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20160502.13).
  10. Low-temperature strain-induced atomic segregation in chromium-nickel steels / A. I. Deryagin, V. A. Zavalishin, V. V. Sagaradze, A. R. Kuznetsov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2000. – Vol. 89, no. 6. – P. 610–621.
  11. Stepanov I. A., Pechenkin V. A. Kinetic of radiation-induced segregation at the grain boundaries in Fe-Cr-Ni alloys // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2003. – No. 6. – P. 553–558.
  12. Studing deformation-induced segregation in the Fe-Cr-Ni alloy / A. R. Kuznetsov, S. A. Starikov, V. V. Sagaradze, I. A. Stepanov, V. A. Pechenkin, M. Giersig // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2004. – Vol. 98, no. 3. – P. 294–299.
  13. Differing behaviors of point defects in Fe–36Ni alloy during annealing after low-temperature deformation and irradiation / V. V. Sagaradze, V. L. Arbuzov, S. E. Danilov, V. P. Pilyugin, N. V. Kataeva, V. A. Shabashov, A. V. Litvinov // *Technical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 43, iss. 11. – P. 990–993. – DOI: [10.1134/S1063785017110098](https://doi.org/10.1134/S1063785017110098).
  14. The model of deformation-induced segregation near a moving grain boundary in the Fe-Cr-Ni alloy / S. A. Starikov, A. R. Kuznetsov, V. V. Sagaradze, V. A. Pechenkin, I. A. Stepanov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2006. – Vol. 102, no. 2. – P. 135–139. – DOI: [10.1134/S0031918X06080035](https://doi.org/10.1134/S0031918X06080035).
  15. Deformation-induced segregation in austenitic alloys / S. A. Starikov, A. R. Kuznetsov, Yu. N. Gornostyrev, V. V. Sagaradze // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2016. – Iss. 6. – P. 48–62. – DOI: [10.17804/2410-9908.2016.6.048-062](https://doi.org/10.17804/2410-9908.2016.6.048-062).
  16. Martensitic transformations: first-principles calculations combined with molecular-dynamics simulations / P. Entel, R. Meyer, K. Kadau, H. C. Herper, E. Hoffmann // *European Physical Journal B*. – 1998. – Vol. 5. – P. 379–388.
  17. Meyer R., Entel P. Martensite-austenite transition and phonon dispersion curves of Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> studied by molecular-dynamics simulations // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57, iss. 3. – P. 5140–5148. – DOI: [10.1103/PhysRevB.57.5140](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.5140).
  18. Segregation of Mg to generic tilt grain boundaries in Al: Monte Carlo modeling / I. N. Karkin, L. E. Karkina, A. R. Kuznetsov, M. V. Petrik, Yu. N. Gornostyrev, P. A. Korzhavyi // *Materials Physics and Mechanics*. – 2015. – Vol. 24. – P. 201–210.
  19. Pan Zh., Rupert T. J. Effect of grain boundary character on segregation-induced structural transitions // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93, iss. 13. – P. 134113. – DOI: [10.1103/PhysRevB.93.134113](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.134113).



20. Solute–grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling / L. E. Karkina, I. N. Karkin, A. R. Kuznetsov, I. K. Razumov, P. A. Korzhavyi, Yu. N. Gornostyrev // *Computational Materials Science*. – 2016. – Vol. 112. – P. 18–26. – DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.10.007.
21. Gibson M. A., Schuh C. A. A survey of ab-initio calculations shows that segregation-induced grain boundary embrittlement is predicted by bond-breaking // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 113. – P. 55–58. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.09.041.
22. Impurity effects on the grain boundary cohesion in copper / Yu. Li, P. Korzhavyi, R. Sandström, C. Lilja // *Physical Review Materials*. – 2017. – Vol. 1. – P. 070602–070606. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.070602.
23. Tian Zh. A DFT+U study of the segregation of Pt to the CeO<sub>2-x</sub> Y<sub>3</sub>[1–10]/(111) grain boundary. – URL: <https://arxiv.org/abs/1710.03929>
24. Mishin Y., Asta M., Li Ju. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58. – P. 1117–1151. – DOI: 10.1016/j.actamat.2009.10.049.
25. Effect of composition and temperature on the redistribution of alloying elements in Fe-Cr-Ni alloys during cold deformation / A. I. Deryagin, V. A. Zavalishin, V. V. Sagaradze, A. R. Kuznetsov, V. A. Ivchenko, N. F. Vildanova, B. M. Efros // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2008. – Vol. 106, no. 3. – P. 291–301. – DOI: 10.1134/S0031918X08090093.
26. Starikov S. A., Kuznetsov A. R., Sagaradze V. V., Pechenkin V. A., Stepanov I. A. Influence of the temperature and rate of generation of point defects on the process of deformation-induced segregation in the Fe-Cr-Ni alloy // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2010. – Vol. 109, no. 4. – P. 376–382. – DOI: 10.1134/S0031918X06080035.
27. Smirnov B. I. Vacancy Generation and Variation of Alkali Halide Crystal Density under Plastic Deformation // *Fizika Tverdogo Tela*. – 1991. – Vol. 33, no. 9. – P. 2513–2526.
28. Okamoto P. R. Rehn L. E. Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys // *Journal of Nuclear Materials*. – 1979. – Vol. 83. – P. 2–23. – DOI: 10.1016/0022-3115(79)90587-7.
29. Formation of grain boundary segregations in alloy Fe-Cr-Ni during strong deformation and radiation / S. A. Starikov, A. R. Kuznetsov, V. V. Sagaradze, Yu. N. Gornostyrev, V. A. Pechenkin, I. A. Stepanov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2012. – Vol. 113, no. 3. – P. 241–245. – DOI: 10.1134/S0031918X12030155.
30. Deformation-induced phase instability in nanocrystalline alloys. / A. E. Ermakov, V. L. Gapontsev, V. V. Kondratiev, Yu. N. Gornostyrev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 1999. – Vol. 88, no. 3. – P. 211–218.
31. Процессы взаимной диффузии в сплавах / под ред. К. П. Гурова. – М. : Наука, 1973. – 360 с.
32. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. – М. : Мир, 1978. – 806 с.
33. Phase separation in nanocrystalline alloys upon generation of nonequilibrium vacancies at grain boundaries / V. L. Gapontsev, A. G. Kesarev, V. V. Kondrat'ev, A. E. Ermakov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2000. – Vol. 89, no. 5. – P. 430–434.
34. Gapontsev V. L., Kesarev A. G., Kondratiev V. V. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. I. The stage of the formation of concentration inhomogeneities near grain boundaries // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2002. – Vol. 94, no. 3. – P. 219–223.
35. Найфе А. Введение в методы возмущений. – Москва : Наука, 1984. – 535 с.
36. Theory of diffusional phase transformations in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. II. Decomposition of nonideal solid solutions / I. K. Razumov, V. L. Gapontsev, Yu. N. Gornostyrev, A. G. Kesarev, A. E. Ermakov, V. V. Kondratiev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2003. – Vol. 96, no. 4. – P. 351–360.

37. Kesarev A. G., Kondratiev V. V., Gapontsev V. L. Anomalous diffusion and solid-solution separation under the effect of vacancy sources. Stationary stage // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2004. – Vol. 98, no. 6. – P. 561–567.
38. Theory of diffusional phase transformations in in nanocrystalline alloys upon severe plastic deformation. III. Alloys with Limited Solubility / V. L. Gapontsev, I. K. Razumov, Yu. N. Gornostyrev, A. E. Ermakov, V. V. Kondratiev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2005. – Vol. 99, no. 4. – P. 365–375.
39. Cahn J. W. On spinodal decomposition // *Acta Metallurgica*. – 1961. – Vol. 9. – P. 795–806.
40. Gapontsev V. L., Deryagin A. I., Gapontseva T. M. Temperature dependence of the composition distribution in nanostructured alloys under severe plastic deformation // *Physical Mesomechanics*. – 2009. – Vol. 12, no. 6. – P. 53–62.
41. Klassen T., Her U., Averbach S. R. Ball milling of systems with positive heat of mixing: effect of temperature in Ag-Cu // *Acta Materialia*. – 1997. – Vol. 45, no 7. – P. 2921–2930.
42. On the influence of high-speed deformation on diffusion mass transfer in metals / Yu. S. Nechaev, S. A. Vladimirov, N. A. Ol'shevskiy, V. S. Khlomov, V. S. Kropachev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 1985. – Vol. 60, no. 3. – P. 116–122.
43. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. – М. : Мир, 1966. – 282 с.
44. Kesarev A. G., Kondratiev V. V. On the phase separation in nanostructured solid solutions under the effect of a flux of nonequilibrium vacancies // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2006. – Vol. 102, no. 1. – P. 10–17. – DOI: 10.1134/S0031918X06070027.
45. Gornostyrev Yu. N., Razumov I. K., Yermakov A. Ye. Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol. 39. P. 5003–5009. – DOI: 10.1023/B:JMISC.0000039177.07834.db.
46. Разумов И. К., Горностырев Ю. Н. Влияние границ зерен на кинетику распада твердых растворов // IV школа-семинар «Фазовые и структурные превращения в сталях» : сб. научн. тр. – Магнитогорск, 2006. – С. 99–112.
47. Razumov I. K., Gornostyrev Yu. N., Yermakov A. Ye. Kinetics of spinodal decomposition in driven nanocrystalline alloys // *Journal of alloys and compounds*. – 2007. – Vols. 434–435. – P. 535–539. – DOI: [10.1016/j.jallcom.2006.08.165](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.165).
48. Vaks V. G. Kinetics of phase separation and ordering in alloys // *Physics Reports*. – 2004. – Vol. 391, nos. 3–6. – P. 157–242. – DOI: 10.1016/j.physrep.2003.10.005.