

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М. Н. МИХЕЕВА  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СТАРИКОВ СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ СЕГРЕГАЦИЯ  
В АУСТЕНИТНЫХ СПЛАВАХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
член-корреспондент РАН  
Сагарадзе Виктор Владимирович

Екатеринбург - 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	4
<b>1 Экспериментальное и теоретическое изучение формирования неравновесных сегрегаций при большой пластической деформации и облучении</b> .....	12
1.1 Экспериментальное и теоретическое изучение деформационно-индуцированной сегрегации в сплавах .....	12
1.2 Экспериментальное и теоретическое изучение радиационно-индуцированной сегрегации в сплавах .....	25
1.3 Теоретические представления о формировании неравновесных сегрегаций .	32
1.4 Выводы .....	40
<b>2 Экспериментальный анализ распределения никеля в аустенитных сплавах типа Fe-12Cr-30Ni</b> .....	42
2.1 Материалы и электронно-микроскопическое исследование .....	42
2.2 Экспериментальный анализ мест локализации деформационно-индуцированной сегрегации никеля .....	42
2.3 Выводы .....	49
<b>3 Теоретическое описание процессов деформационно-индуцированной сегрегации в аустенитных сталях</b> .....	50
3.1 Метод молекулярной динамики для численного моделирования равновесных сегрегаций в сплаве Fe-Ni .....	50
3.2 Основные положения модели неравновесной деформационно-индуцированной сегрегации .....	53
3.3 Математическая модель, используемая для описания процессов неравновесной деформационно-индуцированной сегрегации .....	55
3.4 Выводы .....	59
<b>4 Стационарные сегрегации при большой пластической деформации в сплаве Fe-Cr-Ni</b> .....	61

4.1 Деформационно-индуцированная сегрегация в случае покоящейся границы зерна .....	61
4.2 Деформационно-индуцированная сегрегация в случае движущейся границы зерна .....	68
4.3 Влияние температуры на процессы деформационно-индуцированной сегрегации .....	76
4.4 Влияние скорости генерации точечных дефектов на процессы деформационно-индуцированной сегрегации .....	78
4.5 Выводы .....	87
<b>5 Кинетика формирования сегрегаций на границах зерен при большой пластической деформации и облучении в сплаве Fe-Cr-Ni .....</b>	<b>89</b>
5.1 Формирование сегрегаций при большой пластической деформации .....	89
5.2 Формирование сегрегаций при облучении .....	92
5.3 Сопоставление деформационно- и радиационно-индуцированной сегрегаций	96
5.4 Выводы .....	97
<b>Заключение .....</b>	<b>99</b>
<b>Список работ автора .....</b>	<b>101</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>104</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы диссертации**

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) и облучение высокоэнергетическими частицами, являются одними из основных способов внешнего воздействия на металлические материалы. Во многих сплавах, подвергнутых как деформации, так и облучению, могут наблюдаться различные фазовые, структурные и концентрационные изменения [36]. Вследствие деформационно-индуцированного образования и миграции точечных дефектов наблюдаются процессы атомного расслоения и образования деформационно-индуцированных сегрегаций (ДИС) примесей и легирующих элементов, приводящих к изменению физическо-механических свойств сплавов. В частности, при облучении и холодной деформации наблюдается обеднение границ зерен хромом [36], что способствует развитию межкристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания нержавеющей сталей. По этой причине изучение аномальных диффузионных превращений при интенсивной деформации является важным и актуальным направлением физики конденсированного состояния.

Изучению фазовых и структурных превращений при ИПД посвящены как экспериментальные, так и теоретические работы. Однако до сих пор не было установлено место локализации сегрегации в сплаве при деформации. Существующие теоретические модели для описания ДИС ограничиваются двухкомпонентными сплавами, в которых в качестве главного фактора сегрегации рассматриваются направленные потоки неравновесных вакансий, генерируемых на стыках и границах зерен (ГЗ) в процессе деформации. Однако в этих работах не рассмотрены возможные потоки точечных дефектов в виде междоузельных атомов, учет которых становится важным при температурах деформации близких к комнатным. Имеющиеся теоретические модели не распространены на случай трехкомпонентного сплава, что затрудняет прямое сопоставление теоретических результатов с экспериментальными.

Вместе с этим следует отметить, что существует математическая модель, описывающая радиационно-индуцированную сегрегацию (РИС), распространенную на случай трехкомпонентного сплава [51]. В этой модели используется система диффузионных уравнений для концентраций компонентов и точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов) вблизи стоков, в которой учтены такие эффекты как поглощение точечных дефектов стоками, а также их взаимная рекомбинация. В работе [8] проведена аналогия между деформационно-индуцированными и радиационно-индуцированными сегрегациями, что позволило удовлетворительно описать сегрегационные процессы при деформации в аустенитной стали в приближении бинарного сплава Fe-Ni. Тем не менее, остался открытым вопрос о влиянии хрома, то есть учета трехкомпонентности сплава, на процессы деформационно-индуцированной сегрегации на примере аустенитной стали.

Таким образом, для более полного понимания механизмов, оказывающих влияние на изменения механических и физических свойств исследуемых сплавов при деформации, необходимо более детальное изучение процессов деформационно-индуцированной сегрегации легирующих элементов в сплавах на основе железа, например, в Cr-Ni нержавеющей стали.

### **Цель работы и задачи исследования**

Целью настоящей работы являлось выяснение механизмов формирования деформационно-индуцированной сегрегации легирующих элементов при деформации на примере тройного аустенитного сплава Fe-Cr-Ni и выявление характера влияния основных параметров (температуры, состава сплава, скорости перемещения границ зерен, степени и интенсивности деформации) на сегрегационные процессы.

Для достижения поставленной цели в настоящей диссертационной работе ставились следующие задачи:

1. Экспериментально определить места локализации деформационно-индуцированной сегрегации никеля в аустенитном Fe-Cr-Ni сплаве.

2. Провести анализ термодинамических стимулов для выяснения условий формирования равновесной сегрегации на границах зерен.

3. Применить математическую модель, описывающую неравновесную РИС, для описания неравновесной ДИС, проходящей при ИПД. Исследовать влияние основных параметров (температуры, состава сплава, степени и интенсивности деформации, скорости перемещения границ зерен) на ДИС в сплаве Fe-Cr-Ni.

4. Провести исследование особенностей образования начальной стадии ДИС.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Локализация деформационно-индуцированной сегрегации никеля возникает вблизи стоков точечных дефектов (границ зерен кристаллов), что определено по изменению приграничного дифракционного контраста на электронно-микроскопических изображениях аустенитного сплава Fe-Cr-Ni.

2. Разработанная теоретическая модель радиационно-индуцированной сегрегации, позволяющая удовлетворительно описать экспериментальные результаты по ДИС при интенсивной деформации с учетом рождения и поглощения точечных дефектов, а также их взаимной рекомбинации для случаев покоящихся и движущихся границ зерен.

3. Воздействие основных параметров (температуры, состава сплава, степени деформации, скорости перемещения границ зерен, скорости генерации точечных дефектов) на ДИС в сплаве Fe-Cr-Ni. Сопоставление полученных данных с аналогичными зависимостями для сегрегации под облучением.

#### **Научная новизна работы**

1. При электронно-микроскопических исследованиях обнаружено изменение дифракционного контраста вблизи стоков точечных дефектов (границ зерен кристаллов), что объяснено обогащением никелем этих участков в процессе ДИС.

2. Методом молекулярной динамики показано, что атомы никеля в бинарном сплаве Fe-30Ni не имеют собственных термодинамических стимулов для сегрегации на ГЗ. Поэтому для описания сегрегационных процессов атомов никеля на границах зерен использовали теорию неравновесных сегрегаций.

3. Предложена теоретическая модель, описывающая неравновесные процессы сегрегации при интенсивной пластической деформации Fe-Cr-Ni сплавов. Показана принципиальная возможность описания экспериментальных данных с использованием теоретической модели ДИС. Обнаружено, что при повышении температуры деформации ДИС уменьшается (вплоть до полного исчезновения), что согласуется с экспериментальными данными. Выяснено, что перемещение границ зерен не приводит к подавлению приграничных сегрегационных процессов, в том числе и при температурах близких к комнатным.

4. На начальной стадии формирования сегрегаций обнаружена немонотонная временная зависимость усредненных значений приграничной концентрации никеля (при деформации и облучении) как в случае движущихся, так и покоящихся границ зерен.

#### **Научная и практическая значимость работы**

Предложена теоретическая модель ДИС в трехкомпонентном Fe-Cr-Ni сплаве при интенсивной пластической деформации, учитывающая рождение и поглощение точечных дефектов, а также их взаимную рекомбинацию. Исследованы перераспределения атомов легирующих элементов и образование сегрегаций никеля при ИПД в стабильных аустенитных сплавах типа Fe-Cr-Ni. Экспериментально определена приграничная локализация деформационно-индуцированной сегрегации никеля. Выявлены особенности формирования никелевой сегрегации при температурах, близких к комнатным, что важно для интерпретации процесса концентрационного расслоения Fe-Cr-Ni сплавов при холодной деформации сдвигом под давлением. В практическом плане важно, что деформационно- и радиационно-индуцированные сегрегации на границах зерен описываются сходными закономерностями. Это позволяет проводить прогнозирование РИС в различных реакторных сталях с помощью данных по ДИС, полученных при пластической деформации.

### **Достоверность научных результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием разработанного ранее и апробированного в Физико-энергетическом институте им. А.И. Лейпунского ГНЦ РФ пакета программ RIS, предназначенного для решения сегрегационных задач в процессе облучения высокоэнергетическими частицами, а также согласием полученных в диссертации данных с результатами известных из литературы экспериментов. Выводы работы обсуждались с привлечением ведущих специалистов в исследуемой области, и были представлены на международных и российских конференциях.

### **Личный вклад автора**

Автор принимал непосредственное участие в постановке задач настоящей работы. Автор совместно с Кузнецовым А.Р. участвовал в обработке экспериментальных данных, полученных на сплаве Fe-12Cr-30Ni при прямом разрешении решетки с помощью электронного микроскопа Philips Cm 12 (Hahn-Meitner Institut, Берлин, Германия). Автором лично выполнены все необходимые теоретические расчеты. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении полученных экспериментальных и теоретических результатов совместно с Сагарадзе В.В., Горностыревым Ю.Н. и Кузнецовым А.Р., участвовал в написании статей и тезисов докладов.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Содержание диссертации соответствует пункту 1. «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 116 наименований. Полный объем работы составляет 116 страниц, включая 40 рисунков.



### **Апробация работы**

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, докладывались лично автором диссертации, обсуждались и получили положительную оценку на следующих конференциях и семинарах: VI, VII, VIII, IX, X Международных Уральских семинарах "Радиационная физика металлов и сплавов" (Снежинск, 20-26 февраля, 2005; Снежинск, 25 февраля – 3 марта, 2007; Снежинск, 23 февраля – 1 марта, 2009; Кыштым, 20-26 февраля, 2011; Кыштым, 25 февраля – 3 марта, 2013); Научных сессиях института физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН по итогам 2005 года (Екатеринбург, 13-16 марта, 2006) и по итогам 2012 года (Екатеринбург, 18-22 марта, 2013); XIX Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Екатеринбург, 4-8 февраля, 2008); XII Международной конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» ‘ДСМСМС-2011’, Создание и перспективы использования нанокристаллических материалов и нанотехнологий в промышленности (Екатеринбург, 13-16 июня, 2011).

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 14 печатных работах, из них 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК.

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п.14 Положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

В **первой главе** представлен литературный обзор, посвященный экспериментальному и теоретическому изучению процессов сегрегации, вызванных ИПД. Поскольку в диссертационной работе проводится параллель между процессами ДИС и РИС, то в литературном обзоре уделено внимание

обсуждению статей, посвященных экспериментальному и теоретическому изучению РИС.

**Вторая глава** посвящена экспериментальному анализу мест локализации деформационно-индуцированной сегрегации никеля в аустенитном сплаве X12H30, который подвергся закалке при температуре 1100 °С и интенсивной холодной деформации под давлением 10 ГПа при десяти оборотах подвижной наковальни Бриджмена. Полученные результаты по приграничному дифракционному контрасту электронно-микроскопических изображений позволяют сделать вывод о локализации обогащенной никелем аустенитной компоненты в приграничных областях исследуемого сплава в процессе интенсивной деформации.

**Третья глава** посвящена теоретическому описанию процессов ДИС в аустенитных сталях. Для анализа равновесных сегрегаций на ГЗ применен метод молекулярной динамики с целью определения термодинамических стимулов образования сегрегаций в ГЦК-сплаве Fe-30Ni с использованием ЕАМ-потенциалов, хорошо апробированных для описания системы железо-никель. Расчеты показали, что атомы никеля слабо взаимодействуют с ГЗ (энергия сегрегации не превышает 0,05 эВ), таким образом, не имея в сплаве Fe-30Ni собственных термодинамических стимулов для сегрегации на ГЗ. Это обстоятельство говорит о необходимости использовать теорию неравновесных сегрегаций для описания сегрегаций никеля на ГЗ.

Далее в третьей главе представлена математическая модель, описывающая процессы неравновесной сегрегации, проходящие при ИПД. Представленная для описания ДИС модель включает в себя систему уравнений для диффузионных потоков деформационно-индуцированных ТД (вакансий и междоузельных атомов) на стоки точечных дефектов, которыми в рассматриваемом нами случае являются ГЗ, аналогично случаю образования приграничных атомных сегрегаций в процессе облучения высокоэнергетическими частицами.

**Четвертая глава** посвящена теоретическому исследованию влияния основных параметров (температуры, степени и интенсивности деформации,

скорости перемещения ГЗ, состава сплава, скорости генерации ТД) на процессы ДИС на примере сплава Fe-Cr-Ni. Показано, при ИПД ГЗ обогащаются никелевой компонентой и обедняются железом и хромом. При этом учет движения ГЗ не приводит к подавлению приграничных сегрегационных процессов, в том числе и при комнатных температурах. Было установлено, что при повышении температуры ДИС существенно понижается вплоть до полного исчезновения эффекта, что согласуется с экспериментальными данными. Было показано, что зависимости усредненных значений концентрации никеля и ширины обогащенной никелем зоны от скорости генерации ТД имеют характерный максимум в области средних значений скоростей генерации, определяемый конкуренцией между процессами сегрегации и рекомбинации ТД.

В заключительной **пятой главе** представлены результаты численного моделирования кинетики формирования сегрегаций на ГЗ при ИПД и в случае РО для сплава X12H30. Показано, что временные зависимости усредненных значений концентрации никеля в случае как движущихся, так и неподвижных ГЗ могут носить немонотонный характер, предсказываемый не только при облучении, но и при деформации.

В **Заключении** приведены основные результаты и выводы диссертационной работы.

# 1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СЕГРЕГАЦИЙ ПРИ БОЛЬШОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ОБЛУЧЕНИИ

## 1.1 Экспериментальное и теоретическое изучение деформационно- индуцированной сегрегации в сплавах

Деформационно-индуцированной сегрегацией называется изменение состава сплава вблизи стоков точечных дефектов под влиянием деформационного воздействия (см. [73]). Впервые ДИС была открыта экспериментально в 1993 году [12, 36]. В работе [12] исследовалось влияние холодной прокатки при температуре 300 К на магнитные свойства стабильных аустенитных нержавеющей сталей типа X12H15, X12H30 и X12H30T3. Было показано, что для данных сталей, находящихся в недеформируемом состоянии, экспериментальная зависимость удельной намагниченности от величины внешнего магнитного поля является линейной, что характерно для парамагнетиков. Однако эксперименты работы [12] указывают на нелинейный характер указанной зависимости для деформированных образцов, исследуемых сплавов. При этом нелинейность проявляется тем выраженнее, чем больше степень деформации. Таким образом, при деформации исследуемые образцы переходили из парамагнитного в суперпарамагнитное состояние. Такое изменение магнитных свойств авторы [12] объясняли перераспределением легирующих элементов в деформируемых образцах, которое инициируется большим количеством генерируемых при деформации вакансий и междоузлий, стекающих на стоки точечных дефектов, которыми в данном случае являются ГЗ.

Работа [8] является, по сути, продолжением работы [12]. В [8] в отличие от [12] использовались значительно бóльшие степени истинной деформации (до  $\varepsilon \approx 9$ ) (см. рисунки 1.1 и 1.2) для изучения сплавов X12H30 и X12H40, а также сделан теоретический расчет расслоения за счет диффузионных потоков точечных

дефектов на ГЗ сплава. Для простоты вычисления расчет был проведен на примере бинарного сплава Ni-Fe с начальной концентрацией никеля, равной 30%, с целью выявления профиля концентрации никелевой компоненты при деформации. Согласно расчету, проведенного в [12], ГЗ обогащается никелем, средняя концентрация которого в обогащенной никелем зоне составляет около 55%, а толщина обогащенного никелем слоя составляет 2-3 нанометра. В расчете предполагалось, что при деформации генерируются оба вида точечных дефектов: вакансии и междоузельные атомы. Для решения использовали систему диффузионных уравнений, которая учитывала рождение и поглощение точечных дефектов, а также их взаимную рекомбинацию. Полученные теоретические оценки, касательно выявления профиля концентрации никеля при деформации, удовлетворительно согласовывались с экспериментальными значениями.

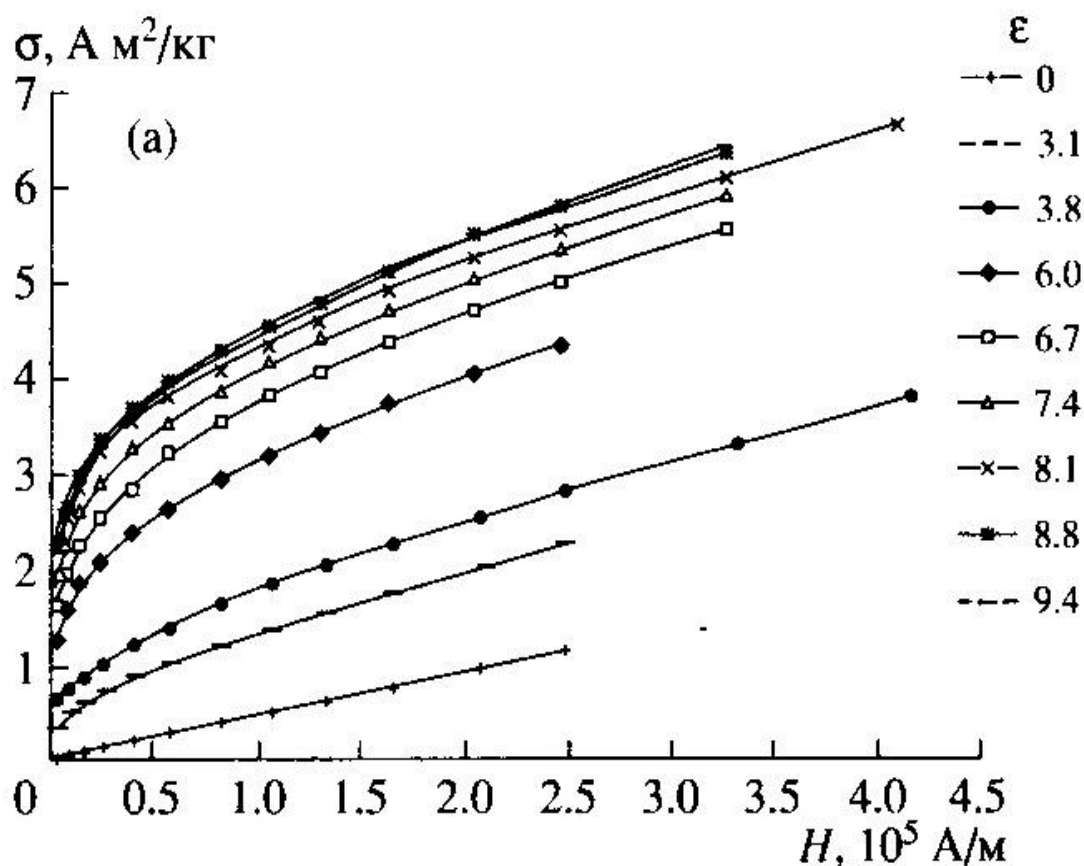


Рисунок. 1.1. Зависимость удельной намагниченности стали X12H30 при 24°C от величины магнитного поля после различной холодной деформации  $\epsilon$  [12].

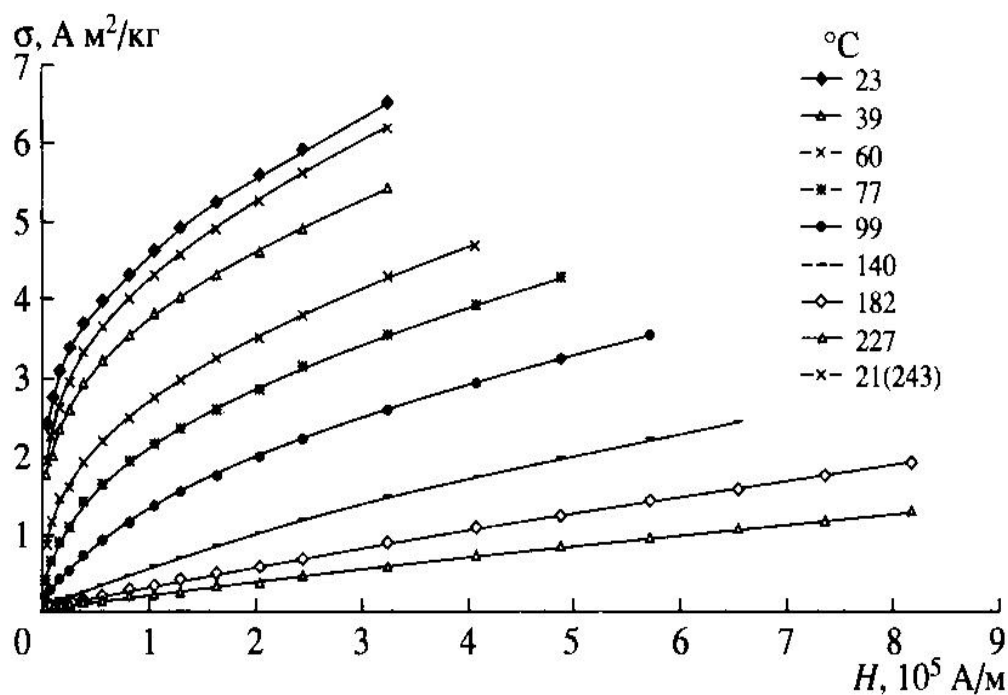


Рисунок 1.2. Зависимость удельной намагниченности деформированной стали X12N30 ( $\epsilon = 9.4$ ) от величины магнитного поля при различных температурах. Измерение при  $21^\circ\text{C}$  проведено после нагрева до  $243^\circ\text{C}$  [12].

В 2008 году теми же авторами была опубликована работа [9], в которой опять-таки с помощью магнитных измерений было показано, что интенсивность деформационно-индуцированного перераспределения никеля в стали X11N30 с повышением температуры деформации от 0 до 600 К уменьшается. Установлено, что деформация при температуре 600 К вообще не приводит к какому-либо перераспределению никеля и образованию ферромагнитных кластеров, что объяснялось авторами развитием альтернативных процессов диффузионного выравнивания состава при деформации. Иными словами, повышение температуры деформации до 600 К и выше не вызывает деформационно-индуцированной сегрегации вблизи границ зерен.

Помимо указанной выше работы, говоря о влиянии температуры деформации на процессы сегрегации, в статье [92] также отмечается на примере сегрегации атомов бора в аустенитных сталях, что концентрация сегрегированного на границу зерна бора также уменьшается с ростом температуры. При этом при температуре выше 1050 К сегрегация атомов бора не наблюдается.

В работе [11] исследовалось влияние интенсивной пластической деформации 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. Авторы работы [11] считают принципиальным отказ от предположения о равновесности и однородности вакансий внутри нанозерен. На основе анализа нелинейной диффузионной задачи исследован рост фазы, обогащенной одним из компонентов. Сформулированы условия, при которых возможно неравновесное расслоение сплава. В статье отмечается, что классические представления, например, модель Набарро-Херинга [27], не в состоянии объяснить распад нанокристаллических сплавов. Поэтому следует обратить внимание на другие механизмы генерации неравновесных вакансий, специфические для интенсивной пластической деформации. В качестве такого механизма предлагается рассматривать зернограничное проскальзывание [27, 34]. Следует отметить, что задача решалась в предположении, что разделение компонентов сплава возможно только в случае многократного импульсного введения неравновесных вакансий в течение достаточно длительного времени. В [11] также отмечается, что распад компонентов сплава будет слабо выражен в случае постоянно действующих источников вакансий. Последнее имеет место, например, при радиационном воздействии на вещество. В этом случае возможно образование сегрегаций на поверхности и внутренних границах раздела образца, однако наблюдаемая величина разделения компонентов гораздо меньше, чем при механическом воздействии.

При формулировке физической модели расслоения твердого раствора в [11] 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 [11] решалась в приближении бинарного сплава, используя метод дырочного газа [30] и приближение регулярных твердых растворов [21].

В статье [2] отмечается, что в работе [11] остались открытыми 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. Разрешение этих вопросов и являлось целью работы [2]. В ней получены точные результаты для двух важных случаев: относительно малого пересыщения сплава вакансиями в области источника и сильного различия в диффузионных подвижностях компонент сплава. Анализ решений позволил найти вид концентрационных неоднородностей, критические условия их формирования и уточнить область применимости, использованных в [11], модельных предположений. Как и в [11] задача решалась в приближении бинарного сплава, используя метод дырочного газа и приближение регулярных твердых растворов. Говоря о работе [2] 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 работе [3] был рассмотрен начальный этап расслоения нанокристаллического твердого раствора при действии потока неравновесных вакансий вследствие интенсивной пластической деформации. В рамках модели неидеального твердого раствора, используя метод сращивания асимптотических разложений [26], 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 [31], являющейся продолжением работ [2 и 3] предложенный выше подход применяется к изучению кинетики расслоения в сплаве, представляющем собой уже неидеальный раствор. Авторы ограничиваются рассмотрением регулярного твердого раствора. В работе исследована кинетика перераспределения компонентов сплава и форма достигаемых стационарных профилей компонентов в зависимости от соотношения диффузионных подвижностей компонентов, состава сплава, интенсивности потоков неравновесных вакансий и параметров, характеризующих взаимодействие атомов разных сортов. Показано, что даже в области термодинамической устойчивости сплава учет неидеальности твердого раствора приводит к новым качественным особенностям процесса распада. В частности, увеличение энергии смешения, 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 смешения 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 [31] также следует, что распределение компонентов сплава, устанавливающееся в определенный момент времени  $t$ , не зависит от интенсивности потока вакансий, 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 [16] для идеального бинарного твердого раствора, имеющего нанозеренную 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 [4] 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 использовалось нелинейное уравнение Кана-Хилларда [62], обобщенное на случай присутствия в системе источников вакансий.

В [17] 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 [66] рассмотрены особенности распада, связанные с изменением параметров химической связи в области границ зерен с использованием обобщенной модели Кана-Хилларда [62] для ограниченных систем. В работе 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.

Работа [32] является продолжением работы [66]. В ней 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 [87] было исследовано влияние границы зерна на растворение твердого раствора, принимая во внимание, как локальное изменение химического потенциала, так и увеличение диффузионной подвижности вблизи границы зерна. 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 смешения 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 границы зерна. Увеличение диффузионной подвижности даже в узком слое вблизи границы зерна количественно изменяет модель распада в широкой области, близлежащей к границе зерна. В [87] также было показано, что образование новой границы зерна в двухфазном состоянии может нарушить термодинамическое равновесие сплава и как следствие уменьшить величину сегрегации.

В [18 и 72] дан анализ представлений о механизмах зернограницной диффузии, базирующихся на моделях структурно неоднородных границ и многопутевой диффузии в системе структурных элементов, отвечающих за ускоренный массоперенос. Получены усредненные коэффициенты зернограницной диффузии в моделях непрерывного и дискретного распределения парциальных энергий активации. Представлены результаты оригинальной обработки имеющихся диффузионных данных в ряде СМК-материалов. Сделан вывод о том, что при пониженных температурах массоперенос в этих материалах осуществляется по малой доле активных диффузионных путей – предпочтительно, по тройным стыкам зерен.

В статье [19] проведено исследование концентрационных и фазовых превращений в аустенитных сплавах с низким содержанием углерода (менее 0.02 вес. %) методами ядерной гамма-резонансной спектроскопии, электронной микроскопии, рентгенографии и магнитно-структурного анализа. Обсуждение результатов проведено, исходя из соотношения диффузионных подвижностей базовых элементов сплава. Дана интерпретация качественного различия в поведении исследованных сплавов при интенсивной холодной пластической деформации.

В [103-105] показано, что металлы и сплавы, полученные при интенсивной пластической деформации характеризуются не только ультратонким размером зерна, но и другими структурными особенностями, такими как неравновесные границы зерен, зернограницными выделениями и наночастицами. В представленной работе исследовано влияние этих особенностей на прочность

металлов и сплавов при интенсивной пластической деформации. В частности было показано, что при сегрегации на границах зерен и неравновесных границах, предел текучести материала может значительно превышать значения, экстраполированные до диапазона ультрадисперсных зерен, вычисленные по методу Холла-Петча.

В [82] изучалось влияние деформационно-индуцированных вакансий на процессы сегрегации и осаждения в рамках феноменологической модели, учитывающей рождение и поглощение точечных дефектов, в качестве которых авторы статьи ограничиваются только рассмотрением вакансий. Авторы статьи [82] делают следующие выводы. При высокой температуре деформации, много больше комнатной, вакансии генерируются главным образом за счет неконсервативного перемещения тепловых толчков. Стоками для таких вакансий являются границы зерен и дислокации. Отмечается, что концентрация вакансий быстро увеличивается ростом скорости генерации вакансий и уменьшается с ростом температуры. Наиболее сильные эффекты ожидаются в материалах, имеющих сравнительно низкую диффузионность. При больших скоростях генерации вакансий ( $> 10 \text{ с}^{-1}$ ) концентрация вакансий может увеличиваться на два-три порядка по величине по сравнению с равновесным значением.

В статье [68] было показано, что крупнозернистые сплавы Al-5.5Mg подвергаются межзеренному разрыву, что приводит к уменьшению пластичности материала в интервале температур от 150 до 400 °C в течение его деформирования при низких скоростях генерации точечных дефектов ( $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ). Анализ полученных в работе [68] результатов показывает, что добавление в сплав примеси в качестве натрия существенно влияет на охрупчивание материала. При этом процентное содержание натрия в сплаве не превышало 1%. Для объяснения такого охрупчивания авторы статьи предположили, что имеет место сегрегация атомов натрия на границы зерен. Для оценки сегрегированного на границу зерна натрия авторы статьи использовали модель, в которой количество сегрегированного вещества уменьшается с повышением температуры, не

учитывающая, однако, влияние скорости генерации точечных дефектов на количество сегрегированного вещества.

Учет последнего обстоятельства был сделан в работе [64], авторы которой, исследуя тот же сплав, что и в работе [68], сделали следующие выводы. Анализируя зависимость концентрации натрия на границе зерен от температуры деформации, можно заключить, что она носит куполообразный характер. А именно: с ростом температуры деформации концентрация натрия увеличивается; достигает максимального значения, и дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению концентрации натрия на границе зерна. Тут же отмечается, что по мере уменьшения начального содержания натрия в сплаве температура деформации практически не влияет количественно на концентрацию натрия на границе зерна.

В статье [76] сделана попытка описания процессов сегрегации посредством уравнений сплошной среды с использованием функции Лагранжа. В работе представлены аналитические выражения для параметров, описывающие процессы сегрегации.

В работе [75] представлены совместные экспериментальные и теоретические данные, касающиеся растворения водорода в нанокристалле палладия. Обнаружено, что упругое взаимодействие между границами зерен и кристаллической решеткой имеет важное значение для изотерм поглощения при малых размерах зерна. В  $\alpha$ -Pd-H (разбавленный раствор) поверхностная плотность водорода на границе зерен положительна, вызывая, таким образом, напряжение при растяжении, а также увеличение водорода в решетке. В  $\alpha'$ -Pd-H (концентрированный раствор) поверхностная плотность водорода на границе зерен отрицательна, вызывая уже напряжение при сжатии, что приводит к уменьшению содержания водорода в решетке. В статье сообщены значения для термодинамических параметров, которые определяют силу и деформацию границ зерен, а также предельные напряжения. Результаты, представленные в [75], для изотерм поглощения границы зерна подразумевают обогащение или обеднение в слое, который много больше, чем структурное ядро границы зерна.

В статье [86] исследовалась динамика температурного охрупчивания на примере промышленной стали 12Cr1MoV. Результаты исследований показали, что как концентрация атомов фосфора на границе зерна, так и степень охрупчивания достигают максимального значения за критическое время. Этот факт, как указывают авторы статьи, может иметь удовлетворительное объяснение в предположении существования механизма температурного охрупчивания неравновесной сегрегацией на границы зерен, путем уменьшения температуры раствора до температуры изотермической выдержки. Предлагается метод предсказания охрупчивания сталей.

Небезынтересной представляется обзорная статья [107], в которой представлены статистическая теория неравновесных сплавов и ее применение для изучения диффузионных фазовых превращений. Статистическая теория неравновесных сплавов строится, используя основное фундаментальное уравнение, определяющее вероятности различных атомных распределений в сплаве. На его основе выводятся 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 уравнений диффузионных фазовых превращений 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.

Говоря о применении имеющейся теории к решению конкретных физических задач в [107], в частности, отмечается изучение процессов сегрегации компонентов сплава на антифазных границах в B2 и D0<sub>3</sub> упорядоченных сплавах, а также аналитическое описание этой сегрегации.



В работе [65] исследовалось 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 [65] связывают это с процессами неравновесной сегрегации фосфора на границы зерен деформируемого сплава.

Заканчивая литературный обзор, касающийся работ, посвященных исследованию деформационно-индуцированной сегрегации, отметим также статьи [102, 91 и 92]. В них изучалось образование сегрегаций примесей и элементов сплава на основе алюминия в условиях холодной пластической деформации посредством томографии атомного зондирования (3d atom probe tomography (APT)). Показано, что в процессе деформирования алюминиевых сплавов сегрегации располагаются на границах зерен и местах тройных стыков и имеют более высокие значения концентраций атомов раствора (по сравнению с концентрациями атомов в недеформируемых алюминиевых сплавах), вызванные неравновесным характером этих границ зерен. Эти сегрегации, как указывается в этих статьях, формируют облака или кластеры размером в несколько нанометров и оказывают влияние на образование и движение дислокаций, которые поэтому ведут к дополнительному упрочнению этих сплавов. Также обсуждаются возможные механизмы сегрегации.

И, наконец, представляет интерес работа [57] этой же группы авторов, посвященная экспериментальному исследованию методом АРТ упрочнения, вызванного зернограницной сегрегацией в ультрамелкозернистой аустенитной нержавеющей стали типа 316. Впервые проведено прямое экспериментальное наблюдение того факта, что при большой пластической деформации формируются зернограницные сегрегации в стали, способствующие ее упрочнению.

## 1.2 Экспериментальное и теоретическое изучение радиационно-индуцированной сегрегации в сплавах

Радиационно-индуцированной сегрегацией (РИС) называется изменение состава сплава вблизи стоков точечных дефектов под действием радиационного облучения. Мы не случайно обратили внимание на РИС по той причине, что описание процессов ДИС в данной диссертационной работе мы проводили по аналогии с процессами РИС.

Переходя к литературному обзору, посвященному РИС, в первую очередь отметим, что в настоящий момент у всех исследователей нет разногласий относительно механизмов, вызывающих этот эффект. В статье за 2003 год [51] отмечается, что до недавнего времени расчеты, связанные с РИС, проводили только с учетом вакансионного механизма РИС (см., например, статью [78]). Однако тут же отмечается, что согласно последним исследованиям на примере сплава типа Fe-Cr-Ni были получены данные о РИС после низкотемпературного (25-50 °С) электронного и ионного облучения [109, 24 и 77]. Поскольку при указанных выше температурах вакансии практически неподвижны, данные [109, 24 и 77] однозначно указывают на междоузельный механизм РИС.

В этой связи к настоящему моменту общепринятой теорией, объясняющей причину появления сегрегации при облучении, является теория, основные идеи которой были опубликованы в статье [83]. Согласно [83], причиной сегрегации при радиационном облучении является следующее. Генерирующиеся при радиации точечные дефекты вызывают соответствующие потоки точечных дефектов. Это потоки вакансий и междоузельных атомов, которые направлены в сторону стоков точечных дефектов, например, границы зерна. Каждый из этих потоков представляет собой сумму потоков точечных дефектов каждого из компонентов. А именно: поток вакансий – это не что иное, как сумма направленных от стока потоков атомов компонентов сплава по свободным узлам кристаллической решетки. А поток междоузлий – это суммарный поток на сток атомов компонентов сплава по междоузельным положениям. Так вот, согласно

[83] причиной сегрегации на стоках точечных дефектов, то есть обогащения или обеднения того или иного компонента, является различие в парциальных коэффициентах диффузии каждого из компонентов. Различие же в парциальных коэффициентах диффузии вызывается, в свою очередь, различием в энергиях активации миграции точечных дефектов, фактически характеризующих степень инертности атомов компонентов сплава при их перемещении как по вакансионному, так и междоузельному механизмам. Все сказанное выше можно подытожить следующими словами. Обогащение или обеднение того или иного компонента на стоке или вблизи его происходит как вследствие перемещения атомов данного компонента от стока по свободным узлам кристаллической решетки, так и направленного движения этих атомов на сток, но уже по междоузельным положениям. Разность атомов пришедших и ушедших от стока и составляет фактически искомую концентрацию атомов данного компонента на стоке. Таким образом, чем больше энергия активации миграции атомов данного компонента по тому или иному механизму, тем они будут более инертными по сравнению с атомами других компонентов. Поэтому, если атомы данного компонента более инертны, перемещаясь по вакансионному механизму, то от стока будут исходить главным образом только атомы того компонента, которые менее инертны. Аналогично обстоит дело с перемещением атомов по междоузельному механизму. Отсюда следует простой вывод: если энергии активации миграции атомов всех компонентов сплава будут совпадать по всем механизмам перемещения атомов, то изменение распределения состава сплава не произойдет. Идеи, изложенные в [83], послужили отправным пунктом для всех ныне существующих теоретических моделей РИС.

Подтверждением выше сказанного могут служить экспериментальные работы [109-112 и 90], в которых на примере сплава Fe-Cr-Ni представлены профили концентраций компонентов при разных температурах сплава и видах облучения. На всех представленных профилях видно, что под действием облучения происходит обогащение границ зерен, служащих местом стока точечных дефектов, никелем, и соответственно обеднение остальными

компонентами – хромом и железом. Причиной может быть более высокая подвижность междоузельных атомов никеля и (или) более высокая инертность атомов этого компонента сплава при диффузии по вакансионному механизму.

В работе [89] проводилось экспериментальное исследование на предмет изучения влияния дозы облучения на радиационно-индуцированную сегрегацию. Исследования проводили на примере сплава Ni–1%Si. Образец бомбардировался ионами 3-МэВ Ni<sup>+</sup> при фиксированной температуре, равной 530 °С. Результаты работы [89] показали, что поверхность исследуемого образца, служившая в качестве стока точечных дефектов, обогащается кремнием. Более того, исследования показали, что обогащение кремнием тем больше, чем больше доза облучения. Последнее можно объяснить тем, что при бóльших дозах облучения генерируется бóльшее количество точечных дефектов, а потому их больше стекает на стоки.

В работе [74] исследовалось уже влияние температуры на РИС. Исследования также проводили на примере сплава Ni–1%Si. Образец бомбардировался ионами 3 МэВ Ni<sup>+</sup> в широком интервале температур: от 400 °С до 660 °С. Оказалось, что в указанном температурном интервале концентрация кремния на поверхности образца с ростом температуры испытывает увеличение. Однако, дальнейший рост температуры приводит уже к уменьшению концентрации кремния на поверхности. К аналогичным качественным экспериментальным выводам пришли и другие исследователи. Теоретическое обоснование этого вывода приведено в той же работе [74], согласно которой, при низких температурах вакансии являются мало подвижными, их деформационно-индуцированная концентрация сравнительно высока, поэтому доминирует процесс рекомбинации, и сегрегация мала. С ростом температуры увеличивается и тепловая энергия атомов, что приводит к росту скорости диффузии. При высоких температурах возникает высокая термическая концентрация вакансий, увеличивается скорость диффузии атомов, уменьшаются пересыщение материала вакансиями и градиенты концентрации точечных дефектов вблизи стоков.

Последнее уменьшает причину сегрегации, в то время как повышенная скорость диффузии увеличивает обратную диффузию сегрегирующих на стоки атомов.

Математическая модель, описывающая процессы РИС, на примере двухкомпонентного сплава приведена в статье [114]. В этой модели были учтены такие важные факторы, как рождение и поглощение точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов), а также их взаимная рекомбинация. Помимо теоретических профилей концентраций компонентов сплава в статье [114] также представлены временные и температурные зависимости концентраций компонентов. В качестве стока точечных дефектов была взята поверхность образца. В работе рассматривался сплав типа Ni-25%Cu. Представлены профили концентрации меди для разных времен облучения при фиксированной температуре, а также профили концентрации меди при разных температурах, соответствующих стационарному времени облучения (см. рисунки 1.3 и 1.4). Показано, что поверхность исследуемого образца обедняется медью и, соответственно, обогащается никелем. В работе получил теоретическое подтверждение экспериментальный факт куполообразного вида зависимости концентрации компонентов сплава от температуры. Теоретически подтвержден вывод о том, что температурная зависимость сдвигается вправо при увеличении скорости генерации точечных дефектов.

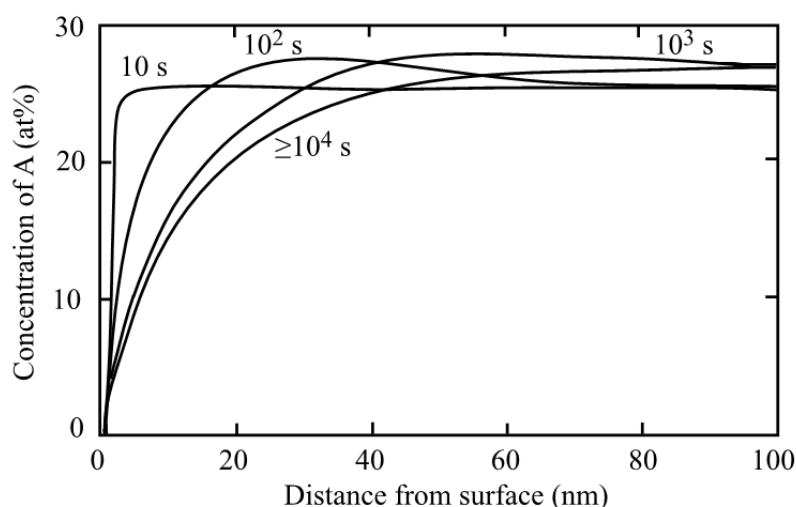


Рисунок 1.3. Профили концентрации компонента А (медь) в сплаве Ni-25Cu как функция времени облучения при температуре 500 °C [114].

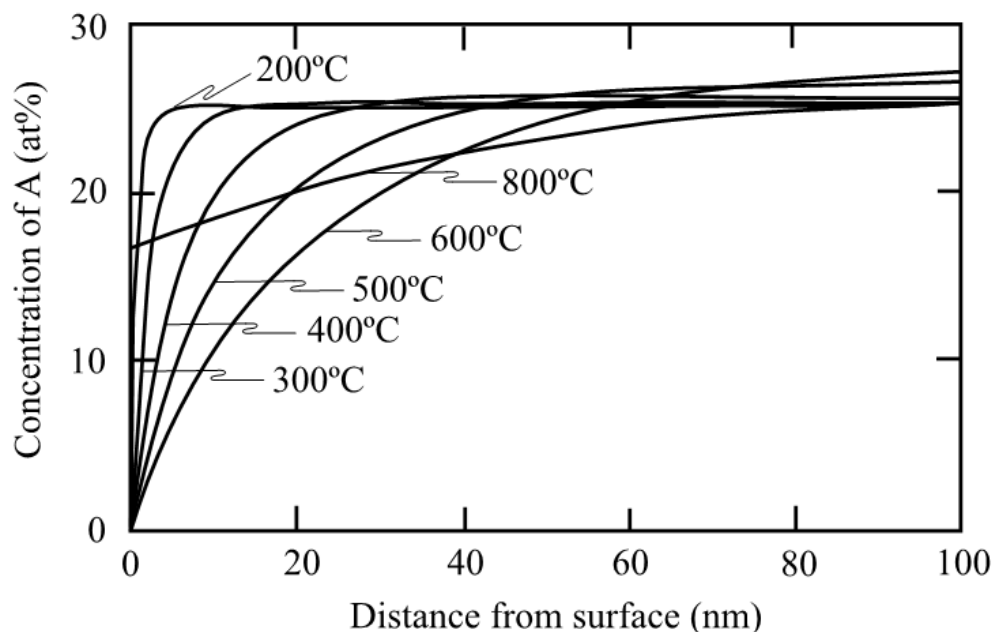


Рисунок 1.4. Стационарные профили концентрации компонента А (медь) в сплаве Ni-25Cu как функция от температуры облучения [114].

Впервые последний вывод был сделан в работе [69]. В ней показано, что причиной сдвига вправо куполообразной зависимости концентрации компонентов сплава от температуры при увеличении скорости генерации точечных дефектов является преимущественная роль процессов рекомбинации точечных дефектов, то есть процессы поглощения вакансиями междоузельных атомов. Что и приводит к заметному уменьшению процессов сегрегации.

В статье [108] представлены детальные и систематические экспериментальные данные о влиянии температуры и продолжительности облучения на процессы РИС в сплавах типа Ni-10%Cu и Ni-60%Cu. Полученные экспериментальные результаты количественно сравнивались с расчетными, используя для этого модель РИС, предложенную в работе [114]. В работе [108] представлены профили концентрации меди при разных температурах и временах облучения. Показано, что поверхность исследуемого образца обедняется медью и, соответственно, обогащается никелем.

Математическая модель была распространена на трехкомпонентный сплав в работе [85]. В этой работе сформулирована система диффузионных уравнений для концентраций компонентов трехкомпонентного сплава и точечных дефектов вблизи границы зерна. В представленной модели учтена возможность движения границы зерна. Система диффузионных уравнений записана с учетом энергии смешанных гантелей, чего не было в предыдущих теоретических разработках других авторов. В ней также учтены такие эффекты как рождение и поглощение точечных дефектов, а также их взаимная рекомбинация. Авторы статьи на примере сплава Fe-Cr-Ni изучали РИС кремния. Представлены профили концентрации кремния для случаев покоящейся и движущейся границ зерен. Показано, что профиль концентрации кремния в случае покоящейся границы зерна носит симметричный характер относительно границы зерна. Учет движения границы зерна приводит к асимметрии в распределении. Также исследовано влияние концентрации кремния на границе зерна для случая покоящейся границы от начального содержания никеля в сплаве. Показано, что увеличение начального содержания никеля в сплаве приводит к увеличению концентрации сегрегирующего на границу зерна кремния.

В работе [97] на основе результатов работы [85] изучались кинетика РИС опять-таки на примере сплава Fe-Cr-Ni. Показано, что зависимость концентрации никеля на границе зерна от времени облучения может носить немонотонный характер, который связывается авторами статьи наличием «быстрой» РИС.

Статьи [51 и 98] являются продолжением работ [85] и [97]. В них проведено моделирование РИС возле границы зерна в сплаве Fe-Cr-Ni при низкотемпературном электронном облучении для оценки роли междоузельного механизма сегрегации путем сравнения результатов расчета с экспериментальными данными [109-112 и 90]. Проведены расчеты РИС для неподвижных и движущихся границ зерен в широком интервале температур и скоростей генерации точечных дефектов. Для корректного сравнения расчетных профилей компонентов сплава с экспериментальными данными возле границ зерен показана важность учета разрешения используемого экспериментального

метода. Результаты расчетов также показывают, что вклад междоузельного механизма в РИС на границы зерен весьма существенен – концентрация сегрегирующего на границу зерна никеля с учетом междоузельного механизма приблизительно на 20% больше аналогичной концентрации с учетом только вакансионного механизма РИС. Отмеченные закономерности наблюдаются в широком интервале температур: от 300 до 700 °С.

Говоря о влиянии размера зерна на РИС, в статье [52] подчеркивается, что, начиная с размера зерна, равного 2000 нанометров, концентрация никеля на границе зерна не меняется при увеличении размера зерна.

В работе [52] исследована также зависимость концентрации никеля на границе зерна от температуры для движущейся границы. Оказалось, что эта зависимость качественно совпадает с аналогичной зависимостью в случае покоящейся границы зерна. Однако, как показывают проведенные в [52] расчеты, наблюдается значительное уменьшение концентрации никеля на границе зерна при высоких скоростях движения последней в области низких температур.

Представляет интерес работа [100], в которой изучалась РИС на ГЗ в нержавеющей стали 304 методом АРТ при температуре 300 °С и дозе облучения нейтронами 24 сна. Выявлено обогащение ГЗ Ni, Si и P и обеднение Cr и Fe. Получены профили концентрации элементов возле ГЗ. Ширина области РИС составила приблизительно 3 нм на полувысоте пиков профилей концентрации Ni и Si. Концентрация Ni на ГЗ составила приблизительно 19 ат.% в согласии с предыдущими наблюдениями.

### **1.3 Теоретические представления о формировании неравновесных сегрегаций**

В предыдущих параграфах достаточно полно были описаны основные теоретические модели, описывающие сегрегационные процессы как при пластической деформации, так и при облучении. Говоря о теоретических моделях, описывающих деформационно-индуцированную сегрегацию, на наш взгляд,



наиболее полно и всесторонне описывает ДИС модель, предложенная в работе [8]. Главное достоинство этой модели – удовлетворительное описание экспериментальных работ [12, 8]. Помимо сказанного выше, касательно этой модели, необходимо также сказать, что модель, предложенная в [8], описывает так называемые неравновесные сегрегационные процессы. Это значит, что обогащение стоков точечных дефектов одним из компонентов сплава и, соответственно, обеднение другим происходит за счет наличия градиентов концентраций точечных дефектов вблизи стоков, в качестве которых в экспериментах [12, 8] выступали границы зерен. И именно неравновесная сегрегационная теория описывает радиационно-индуцированную сегрегацию, и именно она была взята за основу при описании сегрегационных процессов при деформации. Таким образом, можно с большой степенью уверенности утверждать, что сегрегационные процессы, проходящие при облучении аналогичны сегрегационным процессам, проходящим при деформации.

Следует отметить, что помимо неравновесной сегрегационной теории в литературе можно встретить и так называемую равновесную сегрегационную теорию. Эта теория соответствует случаю, когда обогащение стоков точечных дефектов компонентами сплава осуществляется исключительно за счет термодинамической выгоды атомам компонента сплава обогащать стоки в равновесном состоянии сплава. Однако удовлетворительность описания экспериментальных данных [12, 8] теорией неравновесной сегрегации дает основание полагать, что вкладом в сегрегационные процессы со стороны равновесной сегрегации можно пренебречь. Иными словами, определяющую роль играет неравновесная сегрегация.

Характеризуя теоретические модели [2-4, 11, 16-18, 31, 32], необходимо отметить, что в этих теоретических работах не учитывались некоторые важные факторы сегрегационных процессов, влияющие на деформационное расслоение. Например, учтен вакансионный механизм генерации точечных дефектов при деформации, но не рассмотрен возможный междуузельный механизм генерации, а потому потоки точечных дефектов в виде междуузельных атомов не учтены.

Анализ проведен в основном аналитическими методами, что облегчает понимание результатов, но приводит к необходимости большего упрощения используемых моделей по сравнению со случаем более широкого использования численных методов. Не уделено достаточного внимания прямому сопоставлению полученных результатов с экспериментальными данными [12, 8].

Аналогичные замечания можно сделать и по другим теоретическим работам, отмеченным в разделе 1.1.

Если процессы ДИС связать с потоками точечных дефектов, то возникает естественный вопрос: как они генерируются при деформации? Следует отметить, что в настоящий момент отсутствует единая теория, объясняющая природу генерации точечных дефектов при деформации (см. [55, 25, 53]). В книге [25] отмечается, что если при облучении схема процесса образования точечных дефектов сравнительно проста, так как при облучении происходит выбивание атома из узла кристаллической решетки во внедренное (междоузельное) положение; при этом каждый раз остается вакантный узел решетки, то при деформации положение неопределенно. Было предложено несколько возможных механизмов возникновения точечных дефектов при деформации, и с каждым из них связаны определенные трудности.

С точки зрения [25] наиболее выгодный механизм генерации точечных дефектов – это перемещение порога на винтовой дислокации, возникшего при пересечении с другой винтовой дислокацией. Такой порог является краевой дислокацией длиной в один атом с вектором Бюргерса, параллельным линии дислокации, так как вектор Бюргерса тот же самый, как на винтовой дислокации. Следовательно, если краевая дислокация перемещается вперед, перетаскивая за собой порог, то лишняя полуплоскость в ней удлиняется или укорачивается так, что возникает целый ряд вакансий или внедренных атомов. Было, однако, установлено, как отмечается в [25], что эти пороги не всегда должны приводить к образованию точечных дефектов. Этот вывод основан на том, что при некоторых условиях пороги могут скользить вдоль образовавших их дислокаций, при этом возникает меньше дефектов или их не возникает вообще.

Другие механизмы, которые были предложены для возникновения точечных дефектов, не могут объяснить появления достаточного количества дефектов каждого типа. Так, хотя при взаимодействиях дислокаций типа притяжения может высвободиться энергия в несколько сот эВ, анализ показывает, что большая часть этой энергии не может быть затрачена на возникновение точечных дефектов. Точно так же нормальное напряжение, действующее на краевую дислокацию, не может привести к возникновению большого количества точечных дефектов при комнатной температуре. Точечные дефекты могут образоваться, если две краевые дислокации находятся близко одна к другой. Их взаимное притяжение приводит к слиянию, приводящее к образованию полосы вакансий или междоузельных атомов, и дислокации исчезают. Слияние произойдет мгновенно, как только сила притяжения между дислокациями окажется равной силе принудительного перемещения. Оценки показывают [55], что аннигиляция дислокаций происходит только тогда, когда расстояние между дислокациями составляет всего лишь несколько межатомных расстояний.

Вместе с этим остается небезынтересным вопрос о виде генерируемых точечных дефектов при деформации. Известно, что существуют два вида точечных дефектов: вакансии и междоузельные атомы. Оба ли эти два вида генерируются при деформации? В настоящий момент нет разногласий по поводу того, что вакансии при деформации генерируются. Нет только единого мнения касательно генерации междоузлий. Говоря о теоретических работах, в которых предсказывалась и объяснялась генерация междоузельных атомов при деформации, в первую очередь следует упомянуть гипотезу Инденбома-Орлова [13-15]. Эта гипотеза нашла свое достаточно полное развитие в книге [20] и аналогичных ей работах [42-47, 29]. В [20] рассмотрены различные ситуации, при которых происходит генерация точечных дефектов – вакансий и междоузельных атомов. Свое рассмотрение авторы начинают с рассмотрения модели, которая не учитывает зависимость скорости движения дислокаций от ее ориентации. Показано, что скорость генерации как вакансий, так и междоузельных атомов возрастает с увеличением динамического напряжения, избыточного над

сопротивлением движению дислокаций, которое обеспечивается статическими механизмами торможения. Там же отмечается, что при скорости движения винтовых дислокаций больших скорости, при которой начинается динамическая генерация междоузельных атомов, интенсивности накопления вакансий и междоузельных атомов в среднем одинаковы. Наибольшая же скорость генерации точечных дефектов достигается при величине динамического напряжения, соизмеримого с теоретической прочностью. Большие значения динамического напряжения могут быть достигнуты, например, при импульсном напряжении, поэтому при таком виде воздействия на образец достигается аномально высокая скорость диффузионных процессов.

Далее рассматривается случай генерации точечных дефектов в ГЦК металлах с низкой энергией дефекта упаковки. Данный случай отличается от предыдущего тем, что сдвигообразующие дислокации могут быть расщеплены. В этом случае при движении дислокаций с расщепленными порогами пороги следуют друг за другом в направлении линии порога. При скольжении дислокации с расщепленными порогами остаются дислокационные диполи либо цепочки точечных дефектов. Направление линий вакансионных и междоузельных порогов в этом случае различно. Междоузельные пороги на винтовой дислокации оставляют за собой междоузельные атомы в направлении, перпендикулярном оси винтовой дислокации, пороги же вакансионного типа – цепочки вакансий, образующие с осью винтовой дислокации угол  $60^\circ$ . Вследствие этого пороги междоузельного и вакансионного типов после некоторого пробега расщепленной дислокации аннигилируют, и генерация точечных дефектов прекращается. В рассмотренном случае генерация точечных дефектов также становится возможной при высоких уровнях динамического напряжения. Однако, как отмечают авторы, вакансии генерируются намного больше, чем междоузлия.

Рассмотренные выше случаи были связаны с волочением порогов, образовавшихся вследствие пересечения сдвигообразующей дислокации с дислокациями леса. Однако при высоких температурах на дислокациях наряду с порогами деформационного происхождения образуются пороги

термофлуктуационной природы. Это должно приводить к линейной плотности порогов на сдвигообразующей дислокации и вследствие этого – к возрастанию скорости генерации точечных дефектов. Для этого случая показано [20], что вакансии и междоузельные атомы генерируются в равной степени. Согласно приведенным оценкам, в среднем скорость генерации точечных дефектов составляет порядка  $10^{-2}$  при температуре 1000 К. Это по величине оказывается сравнимым со скоростями, которые обеспечиваются пороговыми, возникающими на движущихся дислокациях при пересечении с дислокационным лесом. Отмечается, что поскольку энергия миграции междоузельного атома мала, то такие атомы с весьма высокими скоростями будут уходить на стоки, что приведет к возникновению при наличии внешнего поля направленного массопереноса и дополнительному вкладу в деформацию.

В заключение [20] рассмотрена диффузионная деформация, которая сопровождается высокой концентрацией точечных дефектов, что в свою очередь приводит к аномально высокой скорости диффузионного массопереноса. Как и в предыдущих случаях, скорость генерации вакансий и междоузельных атомов возрастает с увеличением динамического напряжения. В работе приведена оценка диффузионной деформации, связанной с генерацией дислокациями точечных дефектов, в случае динамического характера формирования зоны сдвига. Оценки показывают, что отношение скорости диффузионно-междоузельной деформации к скорости деформации, обусловленной движением дислокаций, составляет порядка 10%, когда деформирование проводится в статическом режиме. Таким образом, вклад диффузионно-междоузельной составляющей может оказаться существенным. Также отмечается, что предельная величина диффузионной деформации, связанной с междоузельными атомами, возрастает с увеличением приложенного напряжения и становится соизмеримой со сдвиговой при испытаниях с высоким коэффициентом динамичности. Например, при импульсном нагружении могут быть достигнуты напряжения, соизмеримые с теоретическим пределом прочности. В этом случае, как показывают оценки, отношение скорости диффузионно-междоузельной деформации к скорости

деформации, обусловленной движением дислокаций, составляет порядка  $10^2$ . Это свидетельствует о том, что деформация, обусловленная диффузионными потоками междоузлий, может при достаточно высоких напряжениях значительно превысить сдвиговую.

Помимо работ Колупаевой с сотрудниками, гипотеза Инденбома-Орлова также получила свое развитие в работе известного специалиста Ю.А. Скакова [40], посвященной механическому легированию, то есть процессу превращения смеси порошков или пакета фольг двух металлов в их твердый раствор или в соединение в результате интенсивной холодной пластической деформации. По мысли Скакова, структурообразование при интенсивной холодной пластической деформации происходит за счет образования и движения междоузельных атомов и краудионов. Однако с этой точкой зрения не согласен В. М. Фарбер [54]. По Фарберу, формирование структуры происходит за счет ускорения диффузии путем генерации сверхравновесных вакансий дислокациями, диффузии по ядру дислокаций и границам зерен, измельченных большим сдвигом. Однако мнение Фарбера опровергает М. А. Штремель [56]. Согласно Штремелю, вклад диффузии по вакансиям слишком мал, чтобы учитывать его в массопереносе для обычных температурных условий работы высокоэнергетической шаровой мельницы. Вместе с этим Штремель не согласен и с мнением Скакова, считая, что в механическом легировании преобладающую роль играет так называемое «механическое перемешивание» путем сдвигов, оставляя за диффузией функцию заключительных или «отделочных» работ по фазообразованию только при коротких путях деформации.

Что касается экспериментальных работ, посвященных генерации междоузлий при деформации, то следует отметить эксперименты [88, 33, 63, 106], которые свидетельствуют о проявлении междоузельной пластичности при образовании отпечатка под индентором даже в очень пластичных кристаллах типа NaCl. Они были получены несколькими независимыми методами: анализом формы микрорельефа на боковой и тыльной поверхностях образца после укола, по данным катодолюминесценции материала вблизи отпечатка и другими методами.

В работе [6] также методом динамического индентирования количественно оценена роль различных микромеханизмов пластической деформации в процессе образования отпечатка при динамическом микроиндентировании. Как показано в [6], значительную часть пластической деформации во всех исследуемых материалах обеспечивают междоузельные механизмы массопереноса. В некоторых структурах (например, аморфных сплавах на основе железа) их доля достигает 100%, но даже в мягких кристаллах (NaCl, KCl, Al, Pb) она составляет десятки процентов.

Небезынтересной представляется статья [67], в которой было получено экспериментальное доказательство генерации междоузлий при изучении эффекта малого сжатия на электрическую проводимость образцов германия, имевших разную начальную проводимость. Исследования проводимости образца германия показали следующее: проводимость образца, имевшего низкую начальную проводимость, увеличивается с деформацией и уменьшается для образца, имевшего высокую начальную проводимость. В отсутствие любых электрически активных изменений структуры образца эти факты могут быть объяснены, если как междоузельные атомы, так и вакансии генерируются при деформации.

Помимо представленных выше экспериментов определенный интерес представляют также работы, посвященные измерению электросопротивления образцов. Так в работе [84], где изучалось изменение электросопротивления в процессе отжига меди, продеформированной при 4.2 К, наблюдалось явление интенсивного возврата при 300, но не при 77 К. В работе [95] подвергали растяжению на 15% в жидком гелии монокристаллы алюминия. Было обнаружено, что в процессе последующего примерно 10-часового отжига при 77 К произошло частичное восстановление (возврат) электросопротивления, составившее 10% общего прироста сопротивления. В [79] также сообщается, что у поликристаллических образцов меди, никеля и золота, продеформированных при 4 К, примерно 2% избыточного электросопротивления действительно исчезает в результате отжига при температурах до 80 К. Авторы работ [95 и 79] полагают,

что это явление возврата есть следствие аннигиляции пар вакансия - междоузельный атом, образовавшихся случайно в процессе деформирования.

Интересное наблюдение сделано в статье [113], где деформировали образцы при температуре жидкого азота. В процессе опыта на некоторое время снимали напряжение, деформирование прекращали, а образец выдерживался при температуре испытания. К концу такого «старения» образец оказывался упрочненным. Энергия активации процесса упрочнения составляла примерно 0.1 эВ. Авторы статьи связывают обнаруженный эффект с деформационным старением, возникающим в результате миграции междоузельных атомов к дислокациям. Аналогичные наблюдения сделаны многим авторами при исследовании меди [59, 60 и 99] и золота [53].

В работе [53] отмечается, что подобный эффект старения нельзя связывать с другими механизмами, такими, например, как рекомбинация в парах вакансия – междоузельный атом. Более того, отчетливо выраженное деформационное старение и последующее полное разупрочнение позволяют предположить, что в изученном промежутке времени развивается и заканчивается процесс аннигиляции особого вида дефектов. По мнению авторов статьи [61], этим видом дефектов на примере меди является краудион.

Кроме перечисленных выше экспериментов по измерению электросопротивления можно также указать аналогичные эксперименты [94, 80]. Все они тоже указывают на возможность генерации междоузлий при деформации.

## 1.4 Выводы

1. Недостаточно ясны механизмы наблюдаемой экспериментально ДИС при ИПД в многокомпонентных сплавах, а также характер влияния основных параметров (температуры, состава сплава, скорости перемещения ГЗ, степени и интенсивности деформации), определяющих процессы сегрегации.



2. Нет надежной математической модели ДИС при ИПД, на основе которой можно было бы провести систематическое исследование влияния основных параметров ДИС в многокомпонентном сплаве и сопоставление с экспериментом.

3. При описании РИС в сплавах проделана большая работа, и можно попытаться использовать модели РИС для описания ДИС при ИПД в многокомпонентном сплаве в силу наличия общих черт этих процессов.

## **2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В АУСТЕНИТНЫХ СПЛАВАХ ТИПА Fe-12Cr-30Ni**

Результаты, представленные во второй главе, опубликованы в работе [23].

### **2.1 Материалы и электронно-микроскопическое исследование**

Экспериментальные исследования были выполнены, в основном, на трехкомпонентной системе Fe-Ni-Cr (аустенитный сплав Fe-12Cr-30Ni). Этот сплав подвергался закалке при температуре 1400 К и интенсивной холодной деформации под давлением 10 ГПа при 10 оборотах подвижной наковальни Бриджмена ( $\varepsilon \sim 7$ ).

Тонкую структуру деформированного сплава Fe-12Cr-30Ni исследовали в электронном микроскопе JEM-200 CX. Прямое разрешение решетки получали в электронном микроскопе Philips Cm 12 в Hahn-Meitner Institut (Берлин, Германия). Использовали также микронзондовый анализатор состава 9800 EDAX. Фольги для электронно-микроскопических исследований готовили электролитической полировкой в водном растворе ортофосфорной кислоты [23].

### **2.2 Экспериментальный анализ мест локализации деформационно-индуцированной сегрегации никеля**

В работах [12, 8] была обнаружена ДИС сегрегация никеля в аустенитных сплавах типа Fe-12Cr-30Ni, но не было определено место локализации этой сегрегации. С помощью магнитометрии по повышению температуры Кюри отдельных участков сплава Fe-12Cr-30Ni в результате деформации авторы [8] показали, что концентрация никеля в сегрегации достигает  $\sim 50$  %. Найти место локализации ДИС являлось основной задачей этого раздела диссертации. Понятно, что, как и в случае РИС, часть генерируемых деформацией точечных

дефектов (вакансий и междоузельных атомов) рекомбинирует. Другая часть дефектов мигрирует на стоки (дислокации, границы зерен и субзерен), создавая неравновесные атомные сегрегации, если температура достаточно низкая, чтобы не допустить их диффузионного «рассасывания». Можно ожидать, что сегрегации легирующих элементов не образуются на движущихся в процессе холодной деформации дислокациях. Вероятнее всего, подвижные дислокации, напротив, приводят к растворению внутризеренных микросегрегаций, как это происходит с частицами интерметаллидов, растворяющимися в матрице подобных сплавов при взаимодействии с дислокациями при холодной деформации [36, 37]. В процессе деформации сегрегации могут формироваться на субграницах и границах зерен или фрагментов, если эти структурные составляющие остаются малоподвижными в процессе деформации. Интенсивная холодная деформация приводит к дроблению зерен и развороту образующихся нанофрагментов аустенита (на поздних стадиях деформации) с сохранением границ отдельных нанокристаллов, на которых, вероятно, и формируется сегрегация никеля. Как показано в статье [11], в процессе интенсивной пластической деформации достигается стадия максимальной фрагментации материала, на которой средний размер зерен принимает нанометрические размеры и далее не меняется. При дальнейшей деформации наблюдается вращение нанозерен. Из условия сохранения неразрывности среды в области границ зерен этот процесс должен сопровождаться потоками точечных дефектов. Таким образом, наиболее вероятно ДИС надо искать в районе субграниц или границ зерен. В работе [23] нами была сделана попытка обнаружить сегрегации никеля вблизи этих границ с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии.

На рисунке 2.1 приведена зеренная структура аустенитного сплава Fe-12Cr-30Ni после сильной деформации при 10 оборотах наковальни Бриджмена в процессе сдвига под давлением 10 ГПа ( $\epsilon \approx 7$ ). В процессе сдвига под давлением произошла сильная фрагментация зерна с формированием ультрамелкозернистой и нанокристаллической структур. В центре рисунка 2.1 видно зерно размером около 60 нм. С помощью микрозонда в электронном микроскопе была определена

концентрация никеля в центре этого зерна и в районе его границ. К сожалению, размер анализируемого участка составлял более 10 нм, и были получены усредненные значения концентрации Ni в этих областях. Однако общая концентрация никеля в центре зерен размером около 60 нм была ниже на ~ 0.5-1 ат.%, чем средняя концентрация никеля в сплаве. Этот результат позволяет предположить, что обогащение никелем приграничных объемов зерна при сильной холодной деформации существует.

Мы пытались найти обогащенные никелем участки (сегрегации) в наноструктурированном аустените в сплаве Fe-12Cr-30Ni по такому структурному фактору, как появление темного дифракционного контраста в этих областях, что связано с изменением параметра решетки и появлением микроискажений, выводящих из отражаемого положения такие области при электронной микроскопии. Различная травимость концентрационно-неоднородных областей (при приготовлении фольг для трансмиссионной электронной микроскопии) также способствует их выявлению. Темный приграничный контраст (около границ зерен и субзерен) виден на рисунке 2.1 и особенно при прямом разрешении решетки (плоскости  $\{111\}_\gamma$ ) на рисунке 2.2. Общая толщина темных приграничных зон составляет 3-4 нм. Здесь же виден тройной стык зерен, по границам которых располагаются темные участки структуры.

В пользу заключения того, что обогащенные никелем участки структуры обычно имеют темный дифракционный контраст свидетельствуют и результаты, приведенные в [36].

Авторы [35-39] показали возможность образования тонких разориентированных нанокристаллов  $\gamma$ -фазы (толщиной 10 нм и более) в процессе обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения в условиях медленного нагрева со скоростью 0.2-0.4 град/мин в сплавах железа с 30-32 %Ni. При таком нагреве образующиеся кристаллы  $\gamma$ -фазы обогащаются никелем до ~50%, а матричная  $\alpha$ -фаза обедняется никелем в соответствии с диаграммой равновесия Fe-Ni. На завершающей стадии  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения при медленном нагреве начинает формироваться глобулярный аустенит, который поглощает обогащенную никелем  $\gamma$ -фазу и обедненную

никелем  $\alpha$ -фазу. Дифракционный контраст такого монокристалла (зерна) глобулярного аустенита (рис. 2.3) состоит из темных аустенитных участков (на месте бывших обогащенных никелем тонкопластинчатых  $\gamma$ -кристаллов) и более светлой аустенитной матрицы (на месте превращенных участков обедненной никелем  $\alpha$ -фазы). С помощью мессбауэровской спектроскопии доказано [36], что тонкие области  $\gamma$ -фазы с темным дифракционным контрастом сохранили повышенную концентрацию никеля.

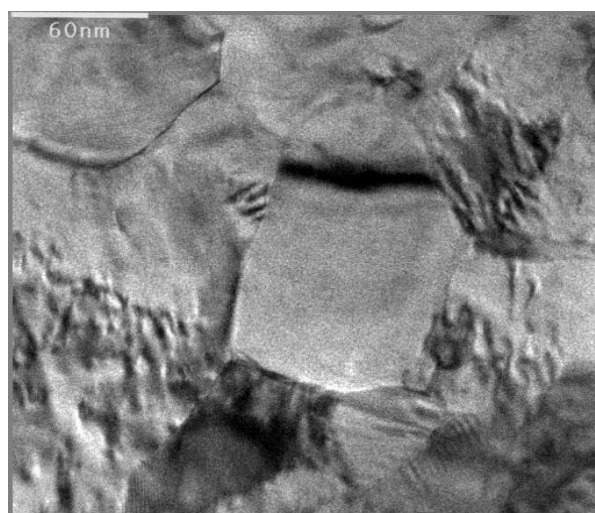


Рисунок 2.1. Микроструктура сплава Fe-12Cr-30Ni после сдвига под давлением 10 ГПа ( $\epsilon \approx 7$ ) при 293 К.

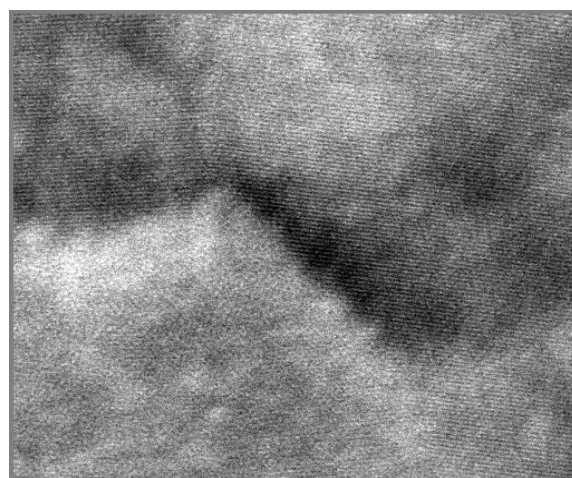
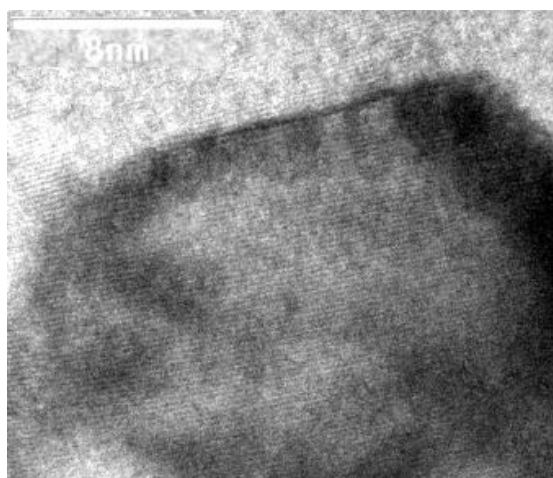


Рисунок 2.2. Структура сплава Fe-12Cr-30Ni (с прямым разрешением решетки) после сдвига под давлением 10 ГПа ( $\epsilon \approx 7$ ) при 293 К.

Таким образом, обогащенные никелем наноразмерные участки  $\gamma$ -фазы (ДИС) на ГЗ деформированного аустенитного сплава Fe-12Cr-30Ni и обогащенные никелем зоны аустенита, полученные в результате  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения при медленном нагреве в сплавах Fe - 30...32 %Ni, имеют подобный темный дифракционный контраст.

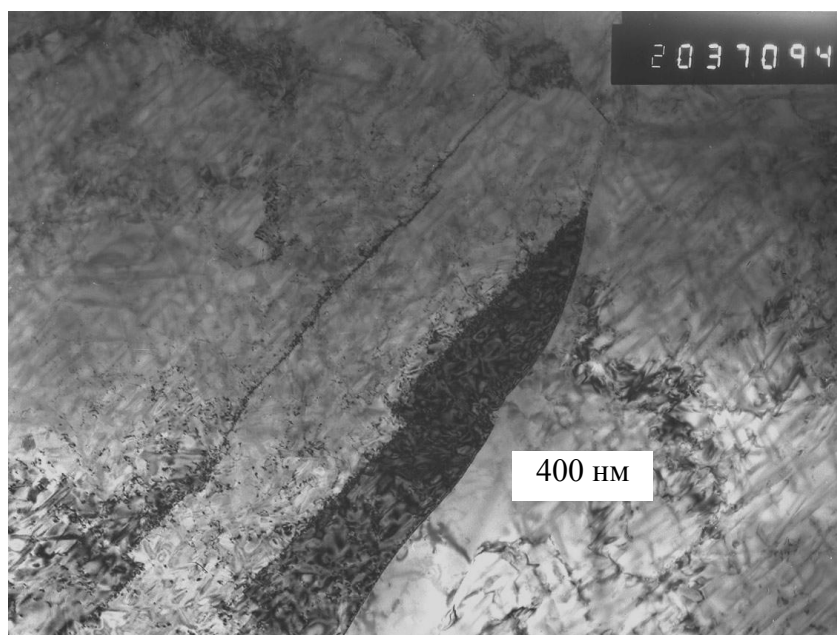


Рисунок 2.3. Структура двух кристаллов глобулярного аустенита (сплав Fe-31Ni), содержащих вытянутые  $\gamma$ -области с темным дифракционным контрастом и повышенной концентрацией никеля. Обработка:  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращение при нагреве со скоростью 0.2 град/мин до 470 °С с последующим быстрым нагревом до 600 °С в однофазную аустенитную область [35].

О повышенной концентрации никеля в приграничных ДИС говорит и тот факт, что с помощью полевой ионной микроскопии авторам [9] удалось обнаружить в деформированном сплаве Fe-12Cr-30Ni упорядоченные зоны (без указания их локализации) с содержанием никеля не менее 50%. На ионном изображении обнаружены участки с контрастом «двойной ступеньки» размером 3-5 нм, который появляется от упорядоченных фаз типа  $L1_0$  или  $L1_2$ .

Мы попытались найти в структуре деформированного сплава эти упорядоченные зоны. При внимательном рассмотрении изображений прямого разрешения деформированного сплава Fe-12Cr-30Ni удалось выявить (в участках приграничной ДИС) области, похожие на домены упорядочения (см. рис. 2.4). Наблюдаются чередующиеся темные и светлые нанодомены толщиной 1-1.5 нм и длиной до 6 нм. Это можно трактовать как образование различно ориентированных упорядоченных с-доменов  $L1_0$  в обогащенных никелем областях ДИС. По данным магнитометрии (по повышению температуры Кюри  $T_C$  [12, 8, 9 и 36]) концентрация никеля в этих областях достигает ~50%. Это позволяет утверждать, что домены упорядочены по типу  $L1_0$  ( $Fe_{50}Ni_{50}$ ), возможно, с существенно меньшим содержанием хрома до деформации. Из работ сотрудников ANL (Аргонской Национальной лаборатории США) известно [36], что в сплаве Fe-25Cr-20Ni (при миграции на стоки точечных дефектов радиационного происхождения) толщина обогащенных никелем (до 43 мас. %) приграничных сегрегаций достигает 4 нм (см. рис. 2.5). При этом концентрация хрома уменьшается от 25 до 15 мас. %. По сведениям [58] упорядоченная  $L1_0$ -фаза ( $Fe_{50}Ni_{50}$ ) имеет небольшие тетрагональные искажения ( $c/a = 1.0062$ ,  $a = 0.357$  нм,  $c = 0.359$  нм), что, по-видимому, способствуют определенной группировке чередующихся разориентированных с-доменов, приводящей к уменьшению микроискажений.

Таким образом, в рассмотренных случаях в аустенитных Fe-Cr-Ni сплавах деформационно-индуцированные сегрегации имеют определенное сходство с радиационно-индуцированными сегрегациями по их размерам и приграничному расположению. При нейтронном облучении РИС являются неравновесными, и они исчезают в процессе последующей длительной выдержки при температуре облучения. Можно полагать, что и ДИС являются неравновесными структурами. Это рассматривается в следующем разделе диссертации.

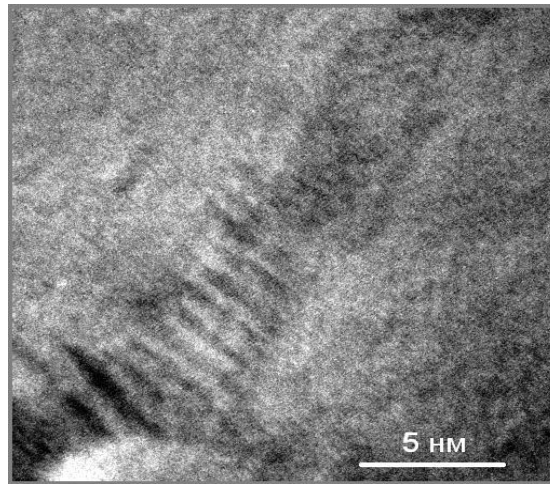


Рисунок 2.4. Структура приграничных областей сильно деформированной стали X12H30 ( $\epsilon = 7$ ) с чередующимися приграничными упорядоченными доменами.

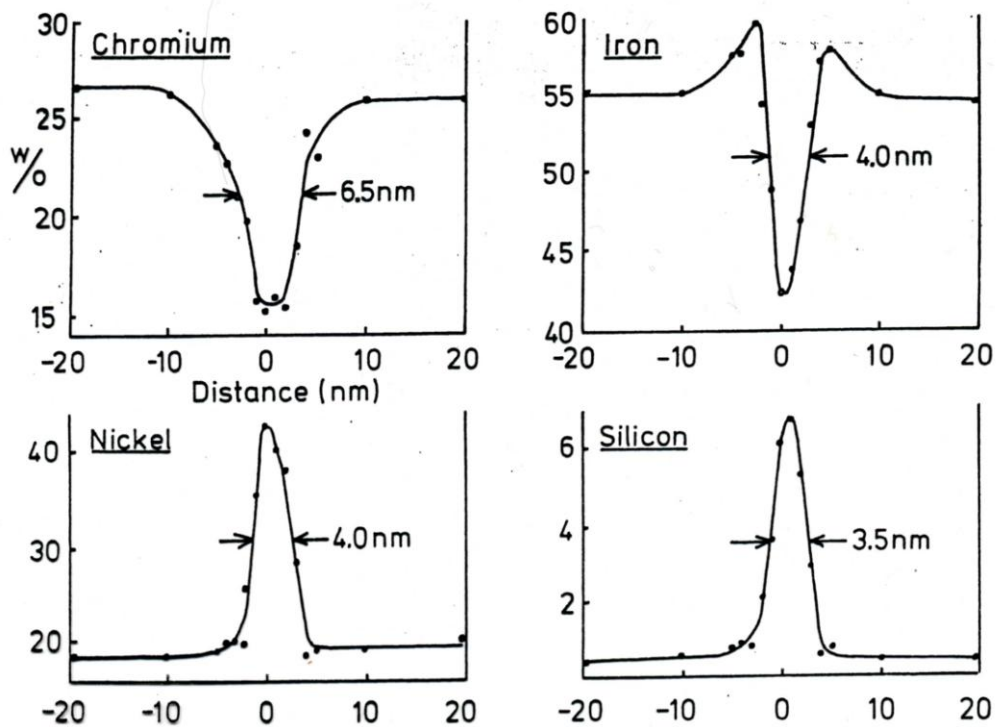


Рисунок 2.5. Изменение концентрации Cr, Ni, Fe и Si в аустенитной стали типа X25H20 вблизи границы зерна в результате нейтронного облучения при 354 °C [ANL, USA] – (см. [36]).



### 2.3 Выводы

1. На примере аустенитного сплава Fe-12Cr-30Ni экспериментально показано, что в рассмотренном случае низкотемпературного (293 К) деформационного воздействия в аустенитных сплавах системы Fe-Cr-Ni формирующиеся деформационно-индуцированные сегрегации никеля имеют определенное сходство с радиационно-индуцированными сегрегациями по их размерам и приграничному расположению. Можно полагать, что наблюдаемые ДИС также являются неравновесными структурами.

### **3 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ СЕГРЕГАЦИИ В АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ**

Результаты, представленные в третьей главе, опубликованы в работах [23, 48, 96]

#### **3.1 Метод молекулярной динамики для численного моделирования равновесных сегрегаций в сплаве Fe-Ni**

Для анализа равновесных сегрегаций на границах зерен применен метод молекулярной динамики (МД) с использованием известного пакета программ XMD, разработанного в Центре компьютерного моделирования Университета Коннектикута (США) [116]. Вычислялась энергия взаимодействия атома никеля с границей зерна в ГЦК-сплаве Fe-30Ni в зависимости от его расстояния до нее. В работе рассмотрена несимметричная специальная граница  $\Sigma 5[001]\{710\}/\{110\}$  (ось разориентации  $[001]$ , угол разориентации  $\Theta = 53,13^\circ$ ). На рисунке 3.1 изображен тройной стык зерен, а также кристаллиты с изучаемой границей зерна ( $\Sigma 5$ ). Кристаллит содержал достаточно большое число атомов (около 100 тысяч) для исключения влияния на результаты расчетов его границ. Ввиду случайного расположения атомов никеля в сплаве и сильного взаимодействия (отталкивания) Ni-Ni в первой координационной сфере использовались многократные расчеты, результаты которых усреднялись, проводившиеся следующим образом. На известном расстоянии от границы зерна случайным образом выбирался атом железа и заменялся атомом никеля. Затем производился расчет потенциальной энергии, приходящейся на один атом кристаллита, после релаксации ГЗ. Такая процедура повторялась достаточно большое число раз (20) с той целью, чтобы среднее арифметическое значение потенциальной энергии, приходящейся на один атом, перестало меняться при увеличении числа повторений расчета указанной выше энергии для данного расстояния до ГЗ. Расчеты проводились по обе

стороны от ГЗ на расстояниях, отстоящих друг от друга на полнанометра, вплоть до трех нанометров. Энергия взаимодействия атома никеля с ГЗ на данном расстоянии от нее находилась как разность вычисленного среднего арифметического значения потенциальной энергии  $E$ , приходящейся на один атом, находящийся на исследуемом расстоянии от нее, и потенциальной энергии  $E_0$ , также приходящейся на один атом, но находящийся на расстоянии от ГЗ, равном трем нанометрам. Отметим, что в настоящей диссертационной работе энергия  $E_0$  принимается за энергию, приходящуюся на один атом в идеальном кристалле [96].

Дополнительно отметим, что на исследуемый кристаллит налагались периодические граничные условия.

Следующим важным шагом в исследовании сегрегационных процессов методом МД являлся выбор потенциала межатомного взаимодействия. Для изучаемого ГЦК-сплава Fe-30Ni использовался хорошо апробированный EAM-потенциал, представленный в работе [81].

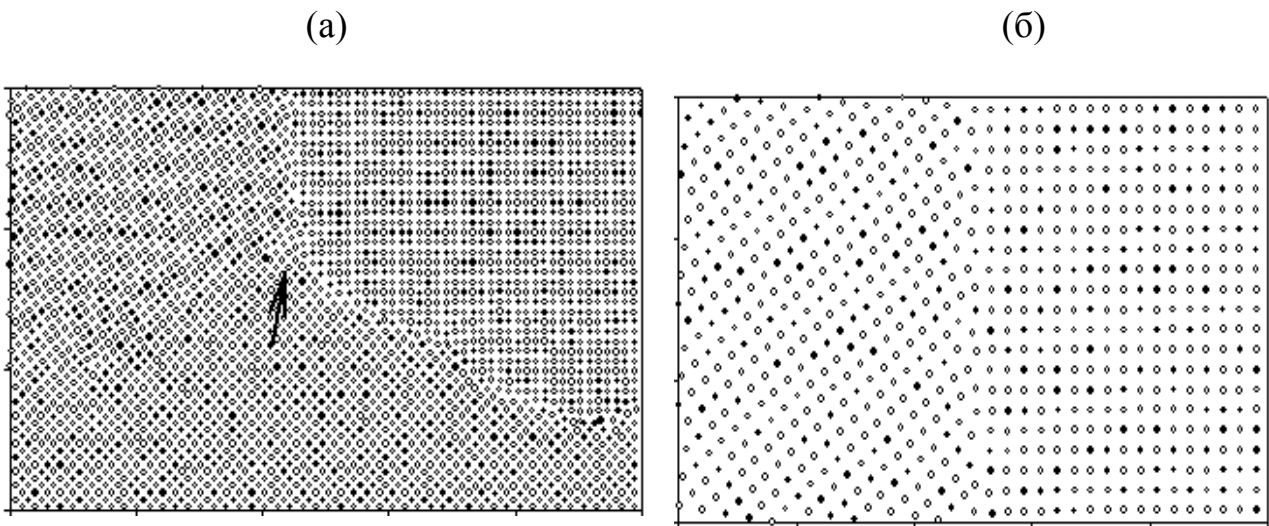


Рисунок 3.1. Кристаллиты сплава Fe-30Ni (темные кружки – Ni) с тройным стыком (а) (обозначен стрелкой) и с ГЗ  $\Sigma 5[001]\{710\}/\{110\}$  (б).

На рисунке 3.2 представлена зависимость разности средних энергий  $E-E_0$  от расстояния  $X$  до ГЗ (указаны также доверительные интервалы).  $X = 0$  соответствует точке, расположенной в центре ГЗ. Из рисунка 3.2 следует, что

атомы никеля довольно слабо взаимодействуют с данной специальной ГЗ (энергия сегрегации не превышает 0,05 эВ), поскольку имеют близкие к атомам матрицы ионный радиус и электронную структуру. По этой причине вклад равновесной сегрегации в общую сегрегацию должен быть незначительным.

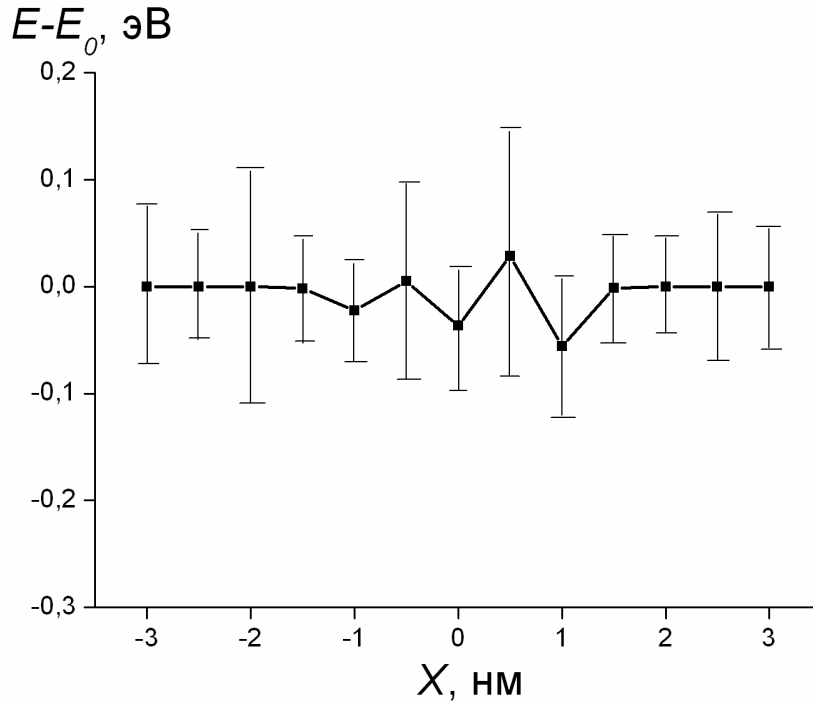


Рисунок 3.2. Средняя энергия взаимодействия атомов никеля с ГЗ  $\Sigma 5[001]\{710\}/\{110\}$ .

В этом можно убедиться, проведя по полученным данным оценку равновесной сегрегации, используя Individual Site Model [73]. Согласно этой модели концентрация никеля на границе равна

$$C_{GB} = \sum_{i=1}^7 C(x = x_i) / 7,$$

где  $x_i$  – расстояние от границы зерна, равное -1,5, -1, -0,5, 0, 0,5, 1, 1,5 нм;

$$C(x = x_i) = \frac{C \exp\left(\frac{E_{seg}(x = x_i)}{kT}\right)}{1 + C \left( \exp\left(\frac{E_{seg}(x = x_i)}{kT}\right) - 1 \right)};$$

здесь  $C$  – концентрация никеля в объеме зерна, равная 0.3;  $E_{seg}(x = x_i)$  – энергия сегрегации, вычисленная на расстоянии  $x_i$  от границы зерна.

Расчет показал, что при температуре  $T = 400$  К концентрация  $C_{GB}$  не превышает 35 %.

Таким образом, атомы никеля в сплаве Fe-30Ni не имеют собственных термодинамических стимулов для сегрегации на ГЗ. Это обстоятельство говорит о необходимости использовать теорию неравновесных сегрегаций для описания сегрегаций никеля на ГЗ в сплаве Fe-30Ni, используемом в работе в качестве модельного для тройного сплава Fe-Cr-Ni.

### **3.2 Основные положения модели неравновесной деформационно-индуцированной сегрегации**

В работе [8] показано, что вызываемое ИПД обогащение легирующими элементами ГЗ в ГЦК-сплавах можно описать системой уравнений для диффузионных потоков деформационно-индуцированных ТД (вакансий и междоузельных атомов) и атомов сплава, как и в случае образования приграничных атомных сегрегаций в процессе облучения высокоэнергетическими частицами. В настоящей диссертационной работе проводится аналогичное описание ДИС, полученной в экспериментальных работах [12, 8, 9].

Для нахождения распределений концентраций компонент под действием деформации [23, 48] будем считать, как и в [8], что сегрегационные процессы, проходящие при деформации, аналогичны сегрегационным процессам, проходящим при облучении сплава. При этом образующиеся точечные дефекты стекают на стоки, которыми являются в данном случае границы мелких зерен, сформировавшихся преимущественно уже при деформации менее 1 оборота в наковальнях Бриджмена. Дислокации, образующиеся внутри зерен, не являются местом сегрегации, так как они перемещаются и приводят, напротив, к растворению микросегрегаций, частиц или включений в результате дрейфа атомов в поле напряжения дислокаций, как это было показано в работе [22].

Специфическая микроструктура сплава, образующаяся при больших деформациях, с мелкими свободными от дислокаций зернами [8] позволяет с большим основанием использовать математическую модель, применяемую для описания радиационно-стимулированной диффузии. Есть указания также и на повышенное влияние неконсервативных процессов массопереноса, в результате которых генерируются точечные дефекты при больших деформациях [11]. По-видимому, генерируемые таким образом точечные дефекты также могут быть учтены в рамках используемой модели.

В настоящей диссертационной работе на основе данных [6, 42] принято, что при деформации генерируются два вида ТД: вакансии и междоузельные атомы. В настоящей модели ДИС считается, что при ИПД генерируется сопоставимое количество вакансий и междоузельных атомов, как это было установлено в работе [42]. Среди всех предложенных механизмов генерации ТД при деформации в настоящей диссертационной работе принята точка зрения, изложенная в работе [41]. Как отмечается в [41], генерация ТД происходит главным образом за счет движения винтовых дислокаций со ступеньками атомных размеров. Образование этих ступенек осуществляется, прежде всего, путем двойного поперечного скольжения дислокаций, в результате которого происходит также размножение дислокаций и рождение дислокационных диполей. Учтем теперь тот факт, что скорость изменения плотности винтовых дислокаций  $d\rho/dt$  в результате их аннигиляции при деформации зависит от температуры. Как показано в [20] зависимость  $d\rho/dt$  от температуры имеет вид

$$d\rho/dt = -A_1 \exp\left[-\frac{U}{kT}\right], \quad (3.1)$$

где  $A_1$  – коэффициент, зависящий в том числе от плотности дислокаций;  $U$  – энергия активации;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура сплава.

При выводе формулы (3.1) было учтено, что: 1) преимущественно аннигилируют те винтовые дислокации, которые образуют устойчивый диполь по отношению к внешнему напряжению; 2) на одной из дислокаций диполя вследствие термической флуктуации происходит рекомбинация участка

дислокации, в результате чего дислокация переходит в плоскость поперечного скольжения; 3) аннигилируют те диполи, расстояние между которыми таково, что силы притяжения превышают силы трения, препятствующие встречному скольжению разноименных дислокаций.

### 3.3 Математическая модель, используемая для описания процессов неравновесной деформационно-индуцированной сегрегации

Моделировался [23, 48] трехкомпонентный сплав Fe-Cr-Ni, который подвергался деформации на наковальнях Бриджмена. Считали, что компоненты сплава до деформации равномерно распределены по всему объему, и начальные концентрации составляют  $C_{a0} = 0.30$ ,  $C_{b0} = 0.12$ ,  $C_{c0} = 0.58$  (атомные доли), где индекс  $a$  относится к никелю,  $b$  – хрому,  $c$  – железу.

Специфика диффузии в твердых телах обусловлена тем, что вакансии и допустимые междоузельные положения являются общими для различных компонентов сплава замещения, что приводит к дополнительной (чисто кинематической) взаимной корреляции диффузионных потоков. В случае трехкомпонентного сплава выражения для потоков атомов сортов  $a$ ,  $b$  и  $c$  через фиксированную (относительно кристаллической решетки) поверхность представим в виде

$$\vec{J}_\alpha = \vec{J}_\alpha^i + \vec{J}_\alpha^v,$$

где  $\alpha = a, b, c$ ; индексы  $i$  и  $v$  соответствуют пересечению атомами поверхности в результате прыжка между междоузельными положениями и в результате занятия вакантного узла. Величины

$$\vec{J}_i = \vec{J}_a^i + \vec{J}_b^i + \vec{J}_c^i, \quad \vec{J}_v = -(\vec{J}_a^v + \vec{J}_b^v + \vec{J}_c^v)$$

представляют потоки междоузельных атомов и вакансий, соответственно.

Очевидно, потоки  $\vec{J}_{a,b,c}^v$  пропорциональны концентрации  $C_v$  вакансий, с которыми мигрирующий атом может обмениваться положением. Поэтому можно ввести не зависящие от концентрации дефектов характеристики процесса диффузии по вакансиям – парциальные коэффициенты диффузии  $d_{av}, d_{bv}, d_{cv}$ . В частности, для неупорядоченного сплава с кубической решеткой можно записать

$$d_{av} = \frac{1}{6} z_v b_v^2 v_{av},$$

где  $z_v$  – число ближайших, то есть расположенных в первой координационной сфере, вакансий;  $b_v$  – длина перескока вакансии из одного узла кристаллической решетки в другой;  $v_{av}$  – частота перескока вакансии. Аналогично введем не зависящие от концентрации точечных дефектов парциальные коэффициенты диффузии по междоузлиям

$$d_{ai} = \frac{1}{6} z_i b_i^2 v_{ai},$$

где  $z_i$  – число ближайших междоузлий;  $b_i$  – длина перескока междоузлия из одного междоузельного положения в другое;  $v_{ai}$  – частота перескока междоузлия. В случае сплавов замещения (с близкими по размерам атомами обоих компонентов) парциальные коэффициенты диффузии по вакансиям и междоузельным положениям можно считать не зависящими от концентрации компонентов сплава  $C_a$ .

В терминах парциальных коэффициентов выражения для потоков атомов и точечных дефектов (в системе координат, связанной с движущейся со скоростью  $u$  границей зерна) имеют вид [85]

$$\vec{J}_a = -(d_{av} C_v + d_{ai} C_i) \vec{\nabla} C_a + C_a (d_{av} \vec{\nabla} C_v - d_{ai} \vec{\nabla} C_i) - \bar{u} C_a. \quad (3.2)$$

Для потоков вакансий  $\vec{J}_v$  и междоузлий  $\vec{J}_i$  в той же системе координат справедливы следующие соотношения

$$\vec{J}_v = (d_{av} - d_{cv}) C_v \vec{\nabla} C_a + (d_{bv} - d_{cv}) C_v \vec{\nabla} C_b - D_v \vec{\nabla} C_v - \bar{u} C_v, \quad (3.3)$$



$$\vec{j}_i = (d_{ai} - d_{ci})C_i \vec{\nabla} C_a + (d_{bi} - d_{ci})C_i \vec{\nabla} C_b - D_i \vec{\nabla} C_i - \bar{u} C_i . \quad (3.4)$$

Схематично потоки точечных дефектов и атомов компонентов сплава представлены на рисунке 3.3.

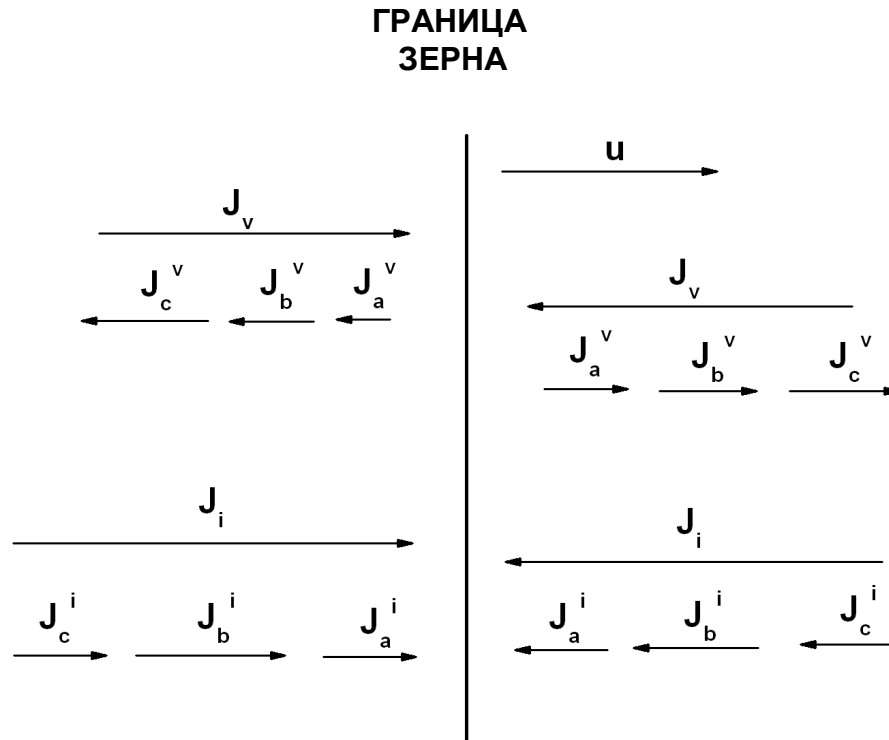


Рисунок 3.3. Потоки точечных дефектов и атомов компонентов сплава.

Уравнения непрерывности для потоков (3.2) - (3.4) представляют собой, очевидно, уравнения диффузии для компонентов сплава и точечных дефектов. Вводя в уравнения для точечных дефектов дополнительные слагаемые, описывающие рождение и поглощение точечных дефектов, а также их взаимную рекомбинацию, можно записать

$$\partial C_\alpha / \partial t = -\vec{\nabla} \vec{j}_\alpha , \quad (3.5)$$

$$\partial C_n / \partial t = -\vec{\nabla} \vec{j}_n + K_{gen}^n - \mu_R D_i C_i C_v - k_{ns}^2 D_n (C_n - C_{n0}) , \quad (3.6)$$

где  $n = i, v$  – индекс, обозначающий точечные дефекты (междоузлия 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  $d_{an}$  – парциальные коэффициенты диффузии  $\alpha$ -компоненты;  $C_\alpha$  – концентрация  $\alpha$ -компоненты после деформации;  $C_{n0}$  – термически равновесная концентрация точечных дефектов сорта  $n$ .

Термически равновесные концентрации точечных дефектов, согласно [51], определяются следующим образом

$$C_{n0} = \exp(S_n^f / kT) \times \exp(-E_n^f / kT),$$

где  $S_n^f$  и  $E_n^f$  – энтропия и энергия образования, соответственно, точечных дефектов сорта  $n$ ;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура сплава.

Учитывая, что при деформации генерируется сопоставимое количество вакансий и междоузельных атомов [42], о чем мы говорили выше, для скорости генерации точечных дефектов можно принять  $K_{gen}^v = K_{gen}^i = K_{gen}$ .

Отметим, что второе, третье и четвертое слагаемые в правой части уравнения (3.6) описывают рождение, взаимную рекомбинацию и захват какими-либо поглотителями точечных дефектов, соответственно. В уравнении (3.5) первое и второе слагаемые описывают потоки Киркендалла вакансий и междоузельных атомов, соответственно, возникающие в неоднородном по составу сплаве [1]. Для упрощения (3.5) и (3.6) записаны без учета образования смешанных гантелей [85].

Систему диффузионных (3.5) и (3.6) уравнений необходимо дополнить начальными и граничными условиями [51]. Учитывая, что на границах зерен концентрация точечных дефектов равна термически равновесной, а в середине зерна потоки точечных дефектов равны нулю (в случае неподвижной границы зерна), можно записать:

$$C_n(x,0) = C_{n0}, \quad (3.7)$$

$$C_n(0,t) = C_{n0}, \quad (3.8)$$

$$J_n(R/2, t) = 0, \quad (3.9)$$

где  $R$  – размер зерна, принятый равным 100 нанометрам;  $t$  – время. Начальные и граничные условия для компонентов сплава имеют вид:

$$C_\alpha(x, 0) = C_{\alpha 0}(x), \quad (3.10)$$

$$J_\alpha(0, t) = 0, \quad (3.11)$$

$$J_\alpha(R/2, t) = 0, \quad (3.12)$$

где начальные концентрации  $C_{\alpha 0}(x)$  – произвольные функции координат ( $C_{a0}(x) + C_{b0}(x) + C_{c0}(x) = 1$ ).

В случае движущейся границы зерна краевые условия записываются иначе за исключением условия (3.8). Предполагая концентрационную непрерывность компонентов сплава на границе зерна и считая, что граница зерна абсолютно прозрачна для потоков компонентов сплава, можно записать:

$$C_\alpha(-0, t) = C_\alpha(+0, t), \quad (3.13)$$

$$J_\alpha(-0, t) = J_\alpha(+0, t). \quad (3.14)$$

Другим краевым условием служит периодичность концентраций компонентов сплава и точечных дефектов:

$$C_\alpha(-R/2, t) = C_\alpha(+R/2, t), \quad (3.15)$$

$$C_n(-R/2, t) = C_n(+R/2, t), \quad (3.16)$$

Система диффузионных уравнений (3.5) и (3.6) с краевыми условиями (3.7)-(3.16) решалась [23 и 48] методом конечных разностей и аппроксимировалась интегро-интерполяционным методом на неравномерно пространственной сетке по чисто неявной схеме с помощью компьютерной программы RIS [85].

### 3.4 Выводы

1. Моделирование методом молекулярной динамики показало, что атомы никеля в аустенитном сплаве Fe-30Ni не имеют собственных термодинамических

стимулов для сегрегации на границах зерен. Поэтому для описания сегрегаций никеля на ГЗ в сплаве Fe-30Ni, являющемся модельным для тройного сплава Fe-Cr-Ni, необходимо использовать теорию неравновесных сегрегаций.

2. Предложена модель ДИС на границы зерен в трехкомпонентном сплаве Fe-Cr-Ni при интенсивной пластической деформации, учитывающая рождение и поглощение точечных дефектов, а также их взаимную рекомбинацию, для случаев покоящейся и движущейся границ зерен.

## 4 СТАЦИОНАРНЫЕ СЕГРЕГАЦИИ ПРИ БОЛЬШОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВЕ Fe-Cr-Ni

Результаты, представленные в четвертой главе, опубликованы в работах  
[23, 48, 49]

### 4.1 Деформационно-индуцированная сегрегация в случае покоящейся границы зерна

Для описания процессов ДИС в рамках модели, описанной выше, необходимо задать численные значения всех параметров, входящих в уравнения, составляющие эту модель. Выражения для частот перескоков точечных дефектов, согласно [1], можно записать в виде

$$v_{cn} = v_{0\alpha} \exp(-E_{m\alpha}^n / kT),$$

где  $E_{m\alpha}^n$  - энергия миграции атомов типа  $\alpha$  по вакансионному ( $n = v$ ) и междуузельному механизмам ( $n = i$ ); предэкспоненциальный множитель  $v_{0\alpha}$  выражается через известную формулу  $v_{0\alpha} = k\theta_{D\alpha} / h$ , где  $\theta_{D\alpha}$  - температура Дебая для  $\alpha$ -компоненты сплава,  $h$  - постоянная Планка. Значения  $\theta_{D\alpha}$  были взяты из [10]. Выражения для частот перескоков позволяют парциальные коэффициенты диффузии  $d_{cn}$  привести к виду

$$d_{cn} = d_{0cn} \exp(-E_{m\alpha}^n / kT),$$

$$d_{0cn} = z_n b_n^2 v_{0\alpha} / 6.$$

В настоящей диссертационной работе принято, что  $z_v \approx z_i = Z$ , а  $b_v \approx b_i = L$ , которые для поставленной в диссертации задачи имеют значения  $Z = 12$ ,  $L \approx 3 \times 10^{-10}$  м.

В соответствии с экспериментальными данными [7] для энергий активации миграции точечных дефектов (вакансий и междуузельных атомов) всех трех

компонент сплава использовались следующие значения:  $E_{ma}^v = 1.1$  эВ,  $E_{mb}^v = 1.0$  эВ,  $E_{mc}^v = 1.0$  эВ,  $E_{ma}^i = 0.6$  эВ,  $E_{mb}^i = 0.7$  эВ,  $E_{mc}^i = 0.7$  эВ.

С учетом [51] приняты следующие значения для энергии образования точечных дефектов:  $E_v^f = 1.6$  эВ,  $E_i^f = 4$  эВ. Для энтропий образования точечных дефектов принято:  $S_v^f = 5k$  [109],  $S_i^f = 0$  [110].

Для постоянной рекомбинации использовалось значение  $\mu_R \sim 10^{15}$  см<sup>-2</sup>.

Отметим, что экспериментальные значения энергий активации миграции вакансий и междоузельных атомов имеют довольно существенный разброс, поэтому их значения для железа и хрома приняты равными. В работе получено, что результаты качественно не меняются при отклонении значений энергий для железа и хрома в ту или другую сторону, но при сохранении того факта, что энергия миграции вакансий никеля больше, а междоузельных атомов меньше, чем для железа и хрома.

Профили концентраций компонентов сплава в окрестности границы зерна [23] после полного проведения деформации при  $T = 400$  К представлены на рисунке 4.1а. Время деформации составляло 600 секунд. При выборе температуры сплава было учтено, что в условиях холодной деформации возможен разогрев исследуемого образца на сто градусов [8]. Скорость генерации точечных дефектов  $K_{gen}$  также оценена в [8] и составила значение, равное  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Видно, что в окрестности границы зерна происходит увеличение концентрации никеля по сравнению с начальным его значением за счет обеднения железом и хромом. Ширина обогащенной никелем зоны составляет несколько нанометров. В эту зону входит граница зерна и область сплава с существенно измененными концентрациями компонентов сплава по обе стороны от границы вплоть до значений концентраций, соответствующие значениям концентраций компонентов сплава до деформации. Данная зона влияет на изменение магнитных свойств изучаемого сплава.

Расчет показывает, что при  $T = 350$  К ширина обогащенной никелем зоны составляет всего лишь несколько ангстрем. В то же время, если несколько снизить

значения энергии миграции вакансий всех трех компонентов сплава, то ширина обогащенной зоны составит уже заметную величину (рис. 4.1б). Такое снижение параметров вполне возможно при деформации, например, из-за упругих искажений решетки.

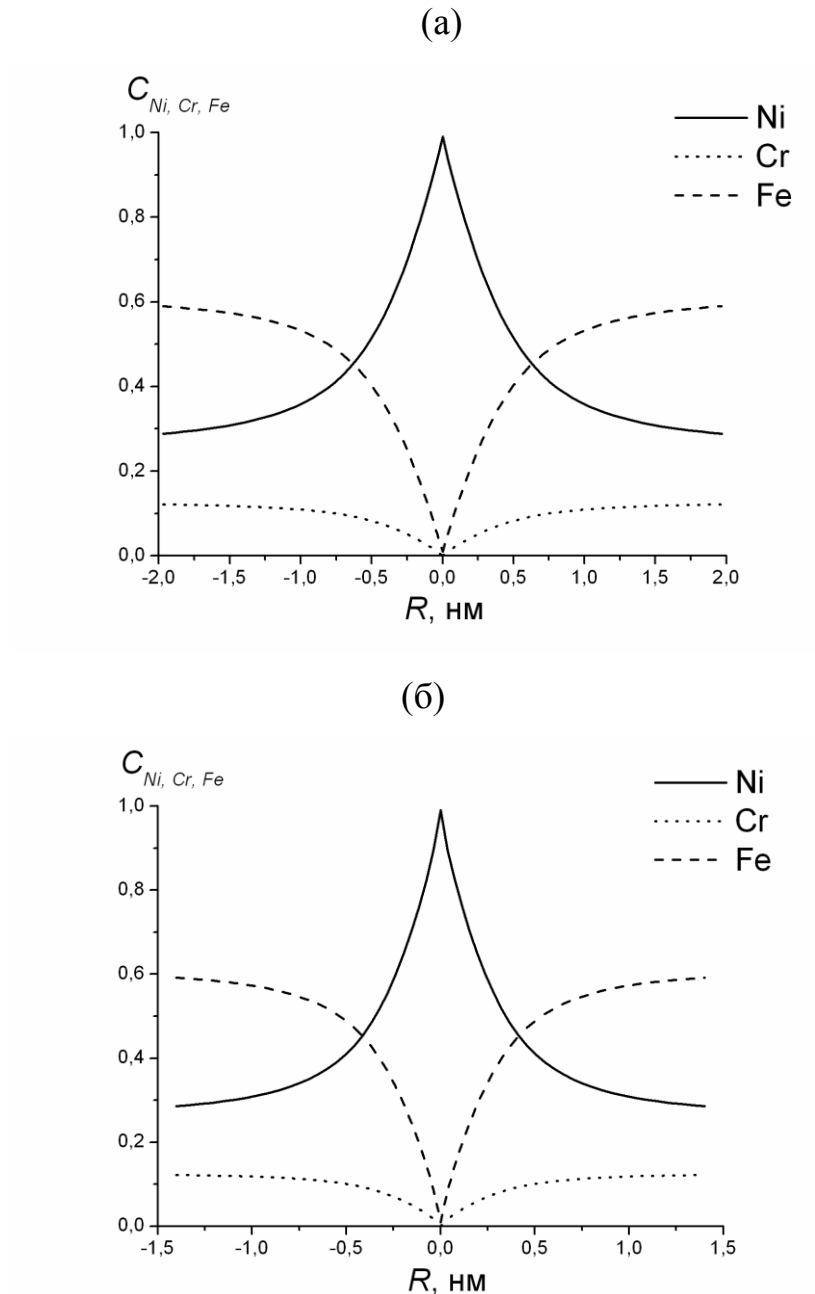


Рисунок 4.1. Профили концентраций компонентов сплава Fe-Cr-Ni в окрестности границы зерна: а)  $T = 400$  К; б)  $T = 350$  К, но  $E_{ma}^v = 1,0$  эВ,  $E_{mb}^v = 0,9$  эВ,  $E_{mc}^v = 0,9$  эВ

На рисунке 4.2 представлена зависимость усредненных значений концентраций компонентов сплава от температуры деформации в обогащенной никелем зоне, полученные путем усреднения в этой зоне после полного проведения деформации [23]. В качестве усредненного значения приблизительно бралась концентрация на полувысоте пиков, которые аналогичны пикам, приведенных на рисунке 4.1. Иными словами, полувысота отсчитывалась от значения концентрации никеля до деформации. Эта зависимость здесь представлена в предположении, что скорость генерации точечных дефектов не зависит от температуры. Иными словами, предполагалось, что скорость генерации всегда принимает одно и то же значение при любой температуре. Именно такая ситуация реализуется при рассмотрении РИС [114 и 51]. Вид полученных кривых качественно совпадает с аналогичными кривыми, которые приведены в работах для двухкомпонентного [114] и трехкомпонентного [51] сплавов. Отметим, что обогащение никелем сопровождается обеднением остальными компонентами. Стоит также отметить, что в пределе, когда температура сплава высокая ( $T=950$  К), концентрации компонентов стремятся к своему первоначальному значению. Иными словами, при высоких температурах деформация образца не приводит к пространственной неоднородности распределения компонентов сплава. Можно дать следующее качественное объяснение полученной зависимости, например, для никеля.

При низких температурах вакансии являются малоподвижными, их деформационно-индуцированная концентрация сравнительно высока, поэтому доминирует процесс рекомбинации дефектов, и сегрегация мала. С ростом температуры увеличивается и тепловая энергия атомов, что приводит к росту скорости диффузии. Поскольку энергия активации миграции вакансий для никеля наибольшая, а междоузельных атомов - наименьшая, то именно атомы никеля обогащают зону возле границы зерна (вследствие обратного эффекта Киркендалла [1]). При высоких температурах возникает высокая термическая концентрация вакансий, увеличивается скорость диффузии атомов, уменьшаются пересыщение материала вакансиями и градиенты концентрации точечных дефектов возле



границ зерен; последнее уменьшает причину сегрегации, в то время как повышенная скорость диффузии увеличивает обратную диффузию сегрегировавших на границу атомов [114].

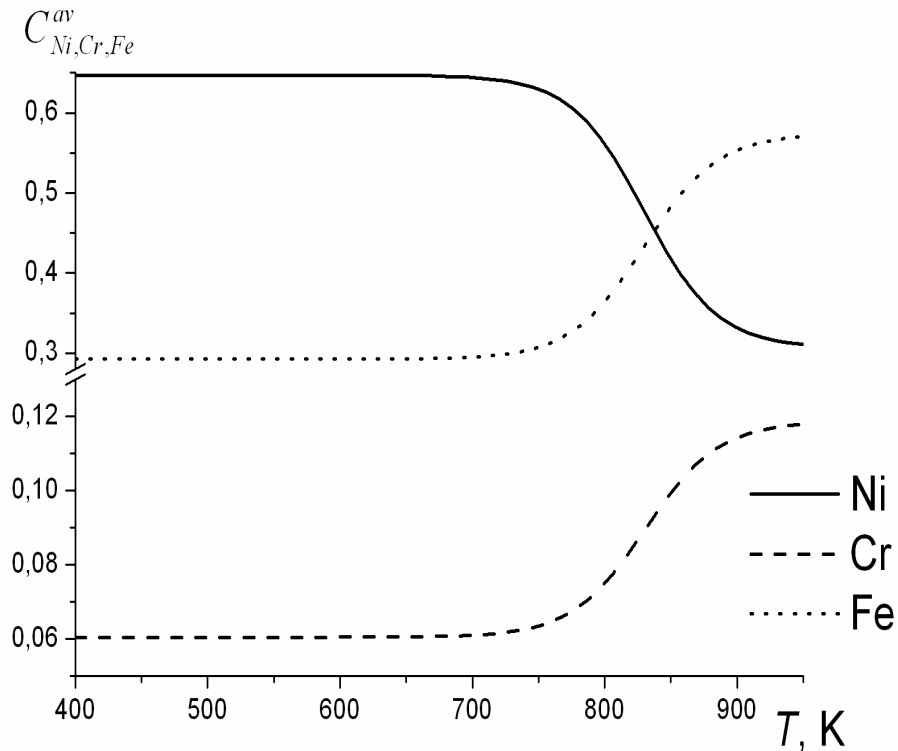


Рисунок 4.2. Зависимость усредненных значений концентраций компонентов сплава Fe-Cr-Ni в случае покоящейся границы зерна от температуры деформации в предположении постоянства скорости генерации точечных дефектов во всем исследуемом температурном интервале, равной  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Отметим, что основные экспериментальные данные по радиационно-индуцированной сегрегации основных компонент в сплаве Fe-Cr-Ni свидетельствуют [51], в согласии с результатами нашего моделирования, о том, что ГЗ обогащаются атомами никеля и одновременно обедняются остальными компонентами – железом и хромом.

На рисунке 4.3 представлена зависимость ширины обогащенной никелем зоны, измеренной по обе стороны от ГЗ, от температуры также после полного проведения деформации [23]. Видно, что ширина зоны увеличивается с ростом

температуры. Приблизительно при  $T = 500$  К (рис. 4.3) концентрация никеля в центре обогащенной им зоны достигает практически 100%, что по-видимому, сдерживает дальнейшее расширение зоны. Приблизительно при  $T = 800-900$  К начинаются процессы характерные для высоких температур, о которых говорилось выше. Концентрация никеля в зоне начинает снижаться, и ее ширина растет.

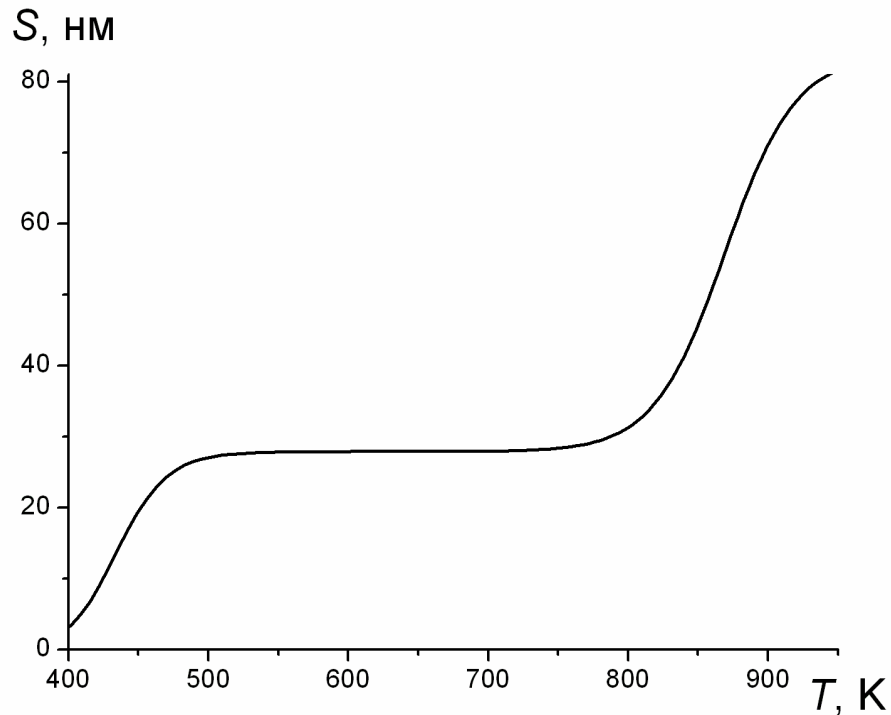


Рисунок 4.3 Зависимость ширины обогащенной никелем зоны от температуры деформации.

Далее мы представляем зависимость усредненных значений концентраций компонентов сплава Fe-Cr-Ni от начального содержания в нем никеля, оставляя начальную концентрацию хрома неизменной и равной 12% от общего состава сплава [23]. Зависимость представлена при температуре, равной 400 К (рис. 4.4). Глядя на полученную зависимость, легко заметить, что увеличение начальной концентрации никеля в сплаве всегда приводит к уменьшению концентраций оставшихся компонентов в окрестности ГЗ.

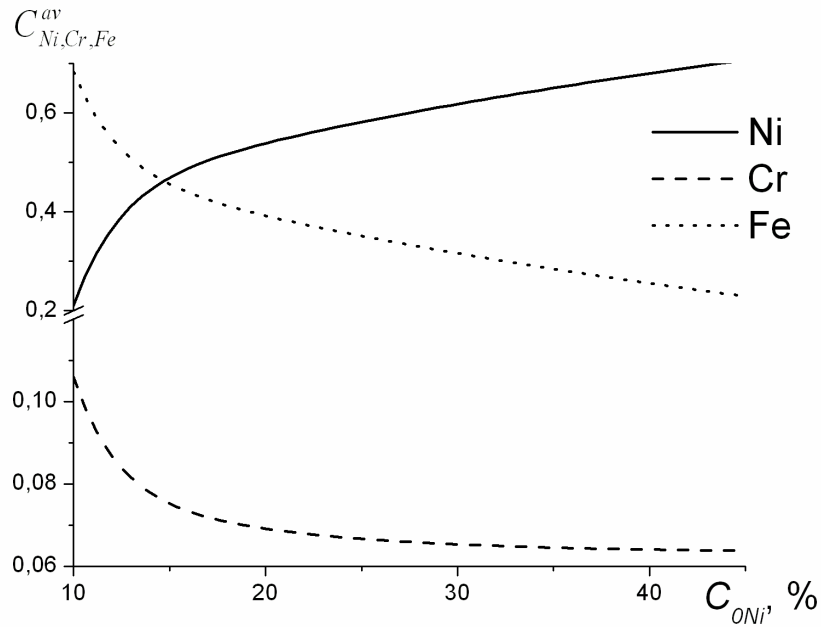


Рисунок 4.4. Зависимость усредненных значений концентраций компонентов сплава Fe-Cr-Ni от начального содержания в нем никеля, оставляя начальную концентрацию хрома неизменной и равной 12% при  $T = 400$  К.

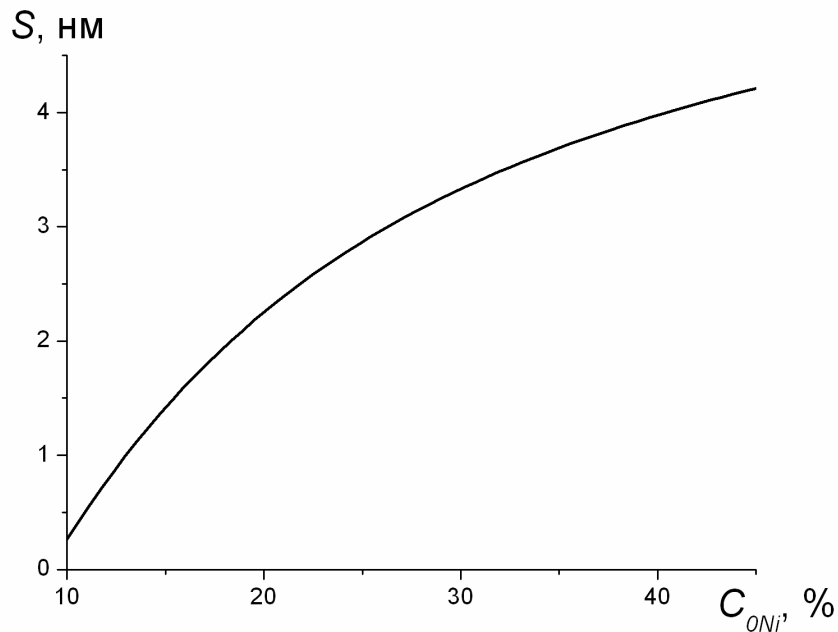


Рисунок 4.5. Зависимость усредненных значений концентраций компонентов сплава Fe-Cr-Ni от начального содержания в нем никеля, оставляя начальную концентрацию хрома неизменной и равной 12% при  $T = 400$  К.

Качественно это объясняется тем, что с увеличением исходного количества атомов никеля соответственно увеличивается их число на границе зерна, а в соответствии с законом сохранения количества вещества должно уменьшаться присутствие атомов остальных компонентов. Здесь же отметим, что увеличение начальной концентрации никеля в сплаве влияет также и на изменение ширины зоны обогащенной никелем зоны (рис. 4.5).

Качественный вид полученных кривых на рисунках 4.1, 4.2, 4.4, 4.5 совпадает с видом кривых, полученных для радиационно-индуцированной сегрегации в тройном сплаве Fe-Cr-Ni и в бинарном сплаве (см. [85, 114]). Полученные результаты говорят о том, что как РИС, так и ДИС можно описать одной моделью при соответствующей оценке ее входных параметров, таких как скорость генерации ТД, продолжительность деформации и так далее.

В заключение этого параграфа отметим, что анализ температур Кюри обогащенных никелем зон в сплавах Fe-12Cr-30Ni и Fe-12Cr-40Ni по изолиниям, приведенным для сплава Fe-Cr-Ni в [8], показал качественное совпадение с имеющимися экспериментальными данными [8] по температурам Кюри ферромагнитных кластеров, возникающих при большой пластической деформации сталей X12H30 и X12H40. Средние приграничные расчетные концентрации компонентов, которые использовались для определения температур Кюри приграничной зоны по изолиниям, представлены на рисунке 4.2.

#### **4.2 Деформационно-индуцированная сегрегация в случае движущейся границы зерна**

В главе 3 была предложена модель ДИС легирующих элементов в аустенитном сплаве Fe-Cr-Ni при сдвиге под давлением в случае покоящейся и движущейся границ зерен. Представляет интерес учесть тот факт, что границы зерен при деформации обычно перемещаются в результате воздействия на материал. Для этого сначала проведем оценку скорости движения границы зерна при деформации. Время деформации в эксперименте [8] составляло 600 секунд,

что соответствовало 10 оборотам наковальни Бриджмена. Экспериментальные результаты исследований сплава Fe-Cr-Ni при сдвиге под давлением показывают [8], что в течение одного оборота наковальни Бриджмена могут наблюдаться заметные изменения структуры сплава. Исходя из этого, при размере зерен порядка 100 нм с учетом экспериментальной точности можно заметить смещение границы, если она сместится за один оборот наковальни на величину порядка 1 нм. Учитывая, что скорость вращения наковальни составляет величину порядка 1 об/мин, получаем оценку для скорости движения границы зерна  $u$  при деформации сдвигом под давлением:  $u \sim 0.01$  нм/с.

На рисунке 4.6 представлены профили концентраций компонентов сплава Fe-Cr-Ni для движущейся границы при  $T = 400$  К,  $K_{gen} = 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> и времени деформации  $t = 600$  с [48]. Скорость движения границы зерна равна 0.003 нм/с и направлена на рисунке 4.6 слева на право. В качестве сравнения представлен профиль концентрации никеля того же сплава при тех же параметрах, но в случае покоящейся границы зерна. Заметна асимметрия в распределении вещества в приграничной зоне по сравнению с профилем концентрации, полученным для этого же сплава в случае покоящейся границы. Подобная ситуация наблюдалась для облучаемого сплава Fe-Cr-Ni ранее [98 и 51] экспериментально и теоретически. Отметим, что область обогащения никелем наблюдается главным образом позади движущейся границы. При сравнительно низких температурах (близких к комнатной) основной механизм образования сегрегации связан с диффузией междоузельных атомов никеля. При этом сегрегация никеля возникает позади движущейся границы вследствие выбора граничных условий, при которых граница прозрачна для диффузионных потоков. Отметим, что следует ожидать изменения вида асимметрии при переходе к непрозрачной границе. Количество сегрегировавшего никеля и характерные размеры обогащенной никелем зоны согласуются с экспериментальными данными [8], что позволяет объяснить наблюдаемое [8 и 12] изменение магнитных свойств сплава под действием интенсивной пластической деформации.

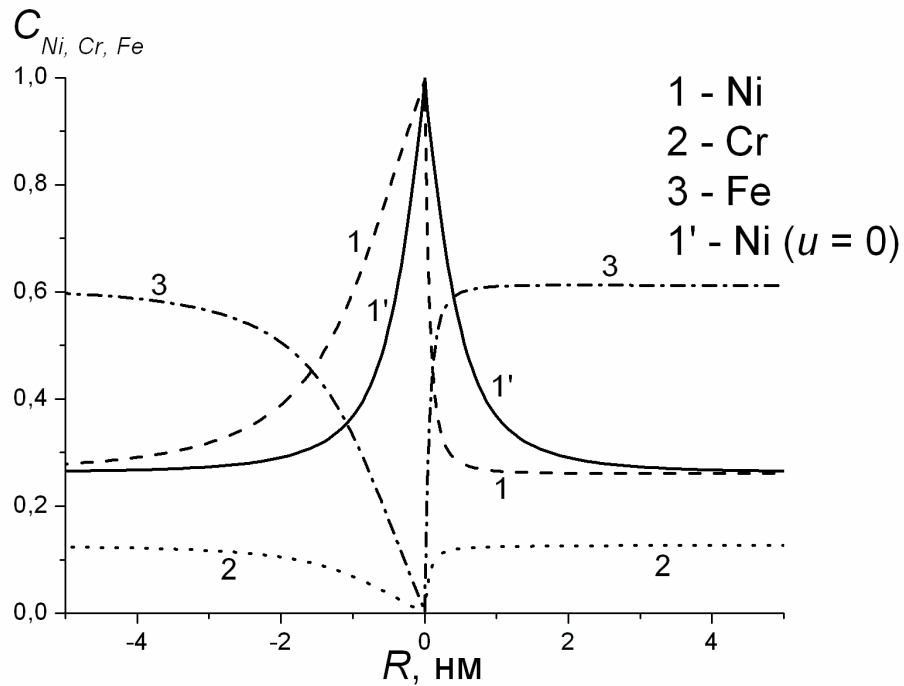


Рисунок 4.6. Профили концентраций компонентов сплава Fe-Cr-Ni при  $T = 400$  К,  $K_{gen} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ,  $t = 600$  с и  $u = 0.003$  нм/с.

На рисунках 4.7 и 4.8 представлены зависимости усредненных значений концентраций компонентов сплава и ширины обогащенной никелем зоны от температуры деформации в случае движущейся границы [48]. Усреднение проводилось, как и в разделе 4.1. Эти зависимости были также получены в предположении, что скорость генерации точечных дефектов не зависит от температуры сплава, оставаясь неизменной и равной  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при любом ее значении. Отметим, что зависимости на рисунке 4.7 практически совпадают с аналогичными зависимостями для неподвижной границы, вид которых качественно описан в разделе 4.1 с точки зрения проходящих в сплаве диффузионных процессов, и не меняются при повышении скорости границы вплоть до значения, равного  $0.01$  нм/с. Рисунок 4.8 также характеризует асимметрию профилей концентраций. Видно, что эффект движения границы сказывается в меньшей степени на асимметрию при повышении подвижности точечных дефектов с ростом температуры. Последнее утверждение более наглядно демонстрирует рисунок 4.9, на котором представлены профили

концентраций никелевой компоненты сплава при температурах 800 К, 850 К, 900 К и скорости движения ГЗ, равной 0.003 нм/с.

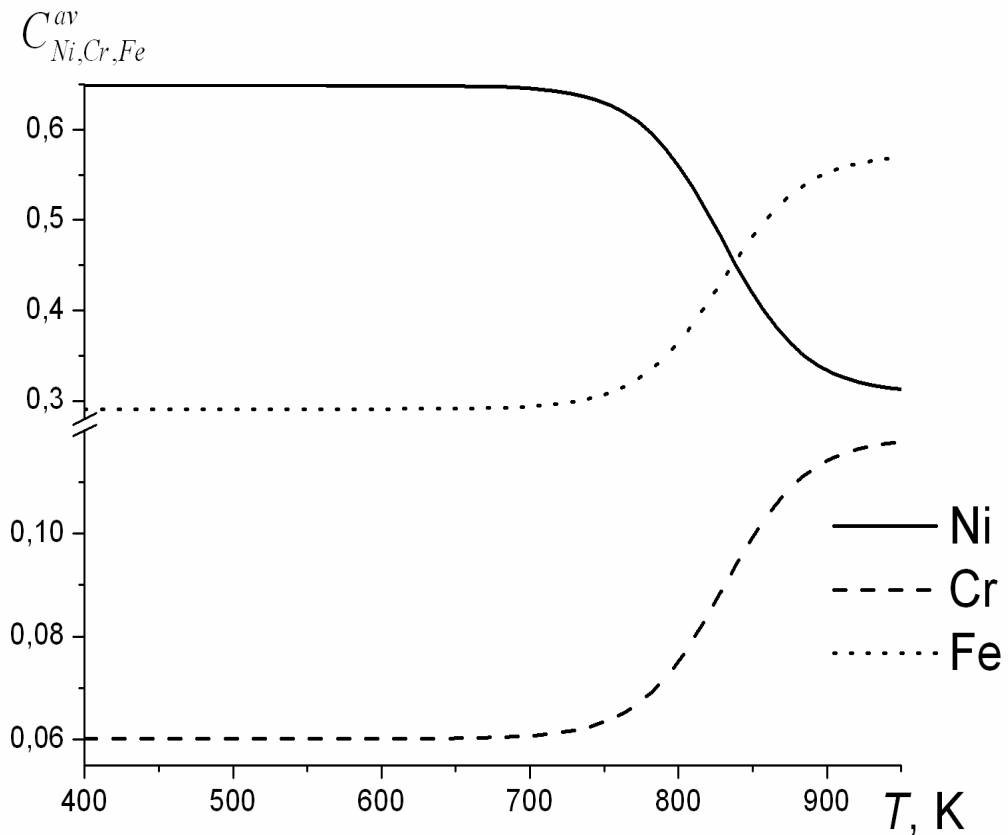
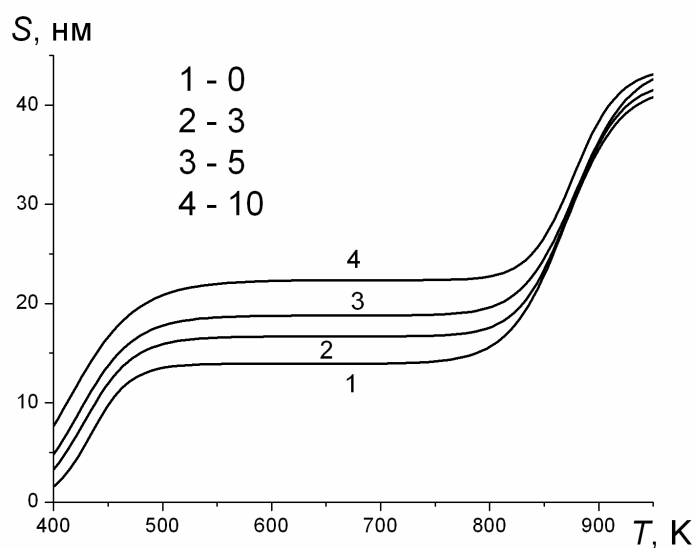


Рисунок 4.7. Зависимости усредненных значений концентраций компонентов сплава Fe-Cr-Ni в случае движущейся границы зерна со скоростью, равной  $u = 0.003$  нм/с, от температуры деформации в предположении постоянства скорости генерации точечных дефектов во всем исследуемом температурном интервале, равной  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

На рисунке 4.10 приведена зависимость суммарной ширины обогащенной никелем зоны, измеренная по обе стороны от границы зерна, от температуры для случая движущейся границы со скоростью, равной 0.003 нм/с [48]. Следует отметить, что представленная зависимость качественно и количественно (в пределах 1-2 нм) совпадает с аналогичной зависимостью при увеличении скорости границы зерна вплоть до 0.01 нм/с и в случае покоящейся границы.

(a)



(б)

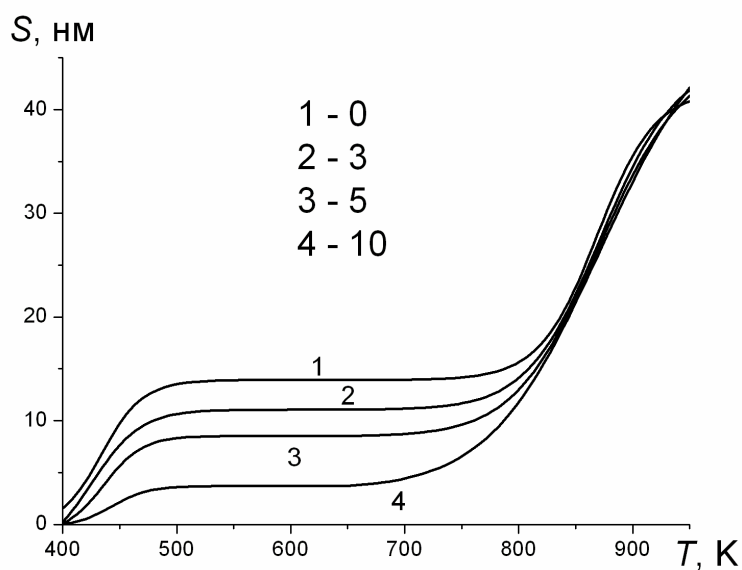


Рисунок 4.8. Зависимость ширины обогащенной никелем зоны от температуры деформации в сплаве Fe-Cr-Ni для различных скоростей границы зерна в предположении постоянства скорости генерации точечных дефектов во всем исследуемом температурном интервале, равной  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Скорости приведены в единицах  $10^{-3} \text{ нм/с}$ : а – для зерна, находящегося за фронтом движения границы; б – для зерна, находящегося перед фронтом ее движения.



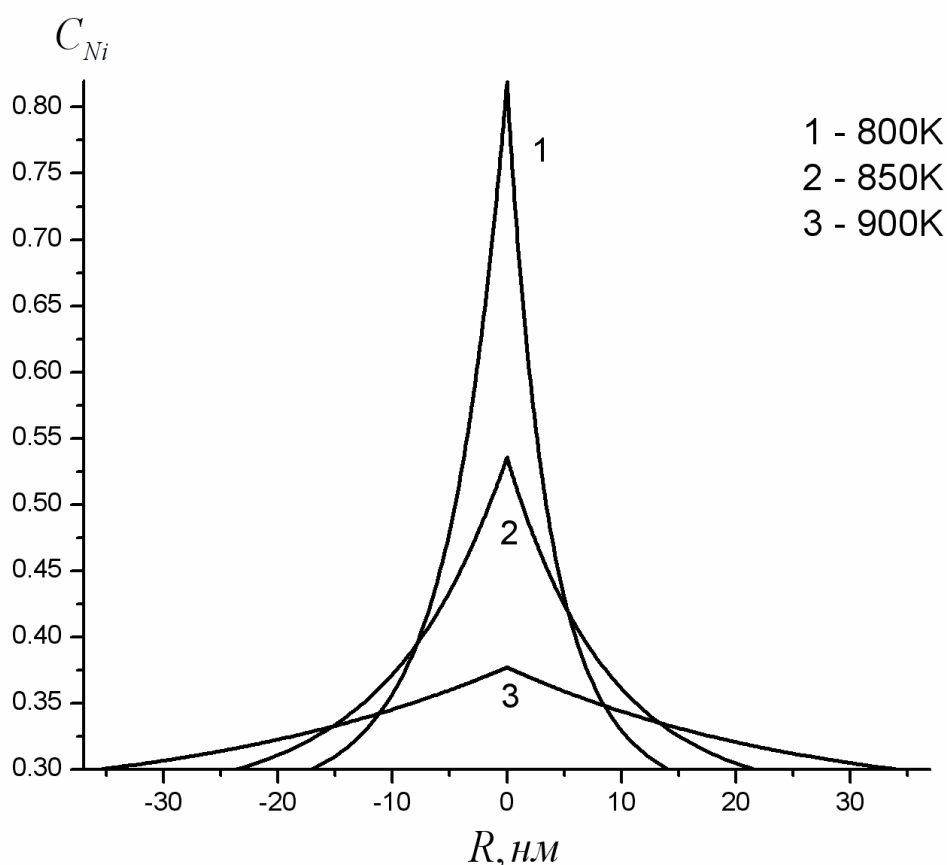


Рисунок 4.9. Профили концентраций никелевой компоненты сплава Fe-Cr-Ni при температурах 800 К, 850 К, 900 К и скорости движения ГЗ, равной 0.003 нм/с.

Таким образом, можно утверждать, что в рамках представленной модели ДИС учет движения ГЗ приводит, главным образом, только к асимметрии в распределении профилей концентраций компонентов, не меняя количественно протекание сегрегационных процессов при деформации.

Рассмотрим теперь влияние содержания компонентов сплава на сегрегационные процессы [48]. На рисунке 4.11 представлены зависимости усредненных значений концентраций компонентов сплава от начального (до деформации) содержания никеля в сплаве (при неизменной начальной концентрации хрома, равной 12%). Видно некоторое возрастание сегрегации никеля для движущейся границы по сравнению с неподвижной.

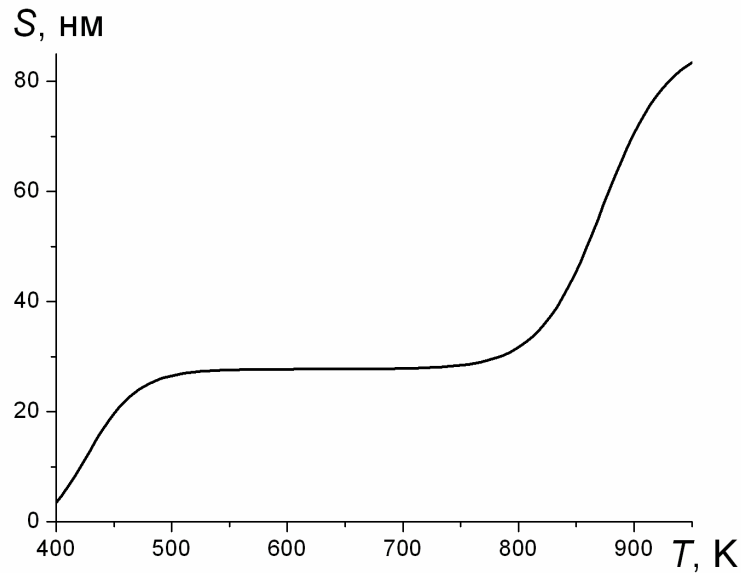


Рисунок 4.10. Зависимость суммарной, измеренной по обе стороны от границы зерна, ширины обогащенной никелем зоны от температуры в сплаве Fe-Cr-Ni для скорости границы, равной 0.003 нм/с.

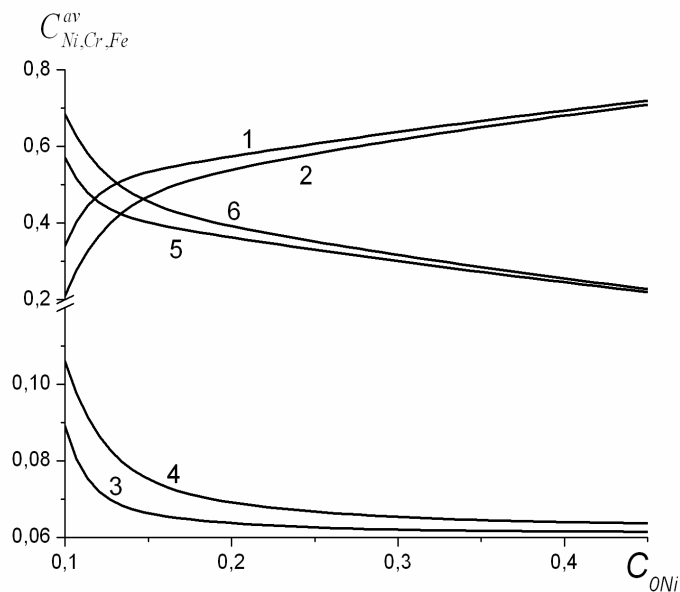
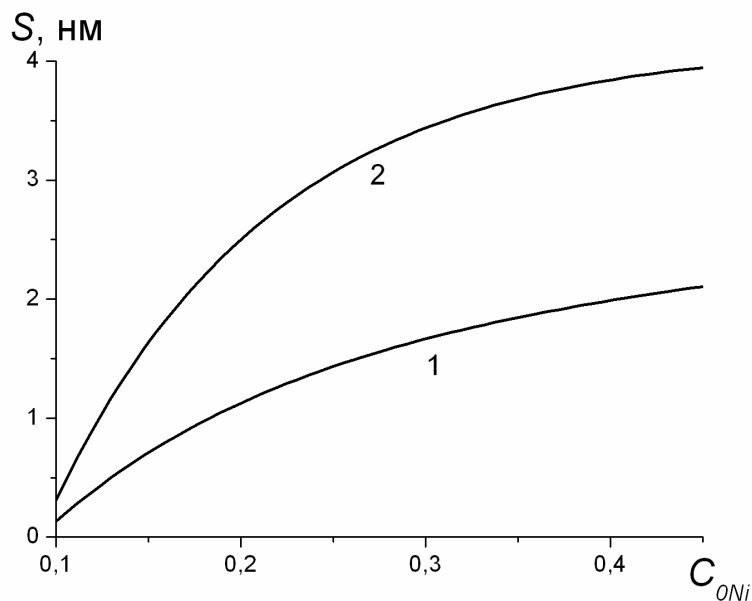


Рисунок 4.11. Зависимость усредненных значений концентраций компонентов сплава для  $u = 0.003$  нм/с,  $t = 600$  с от начального (до деформации) содержания никеля в сплаве Fe-Cr-Ni для движущейся границы при  $T = 400$  К: 1, 2 – для никеля; 3, 4 – для железа; 5, 6 – для хрома. Кривые 2, 4, 6 соответствуют скорости  $u = 0$ .

(a)



(б)

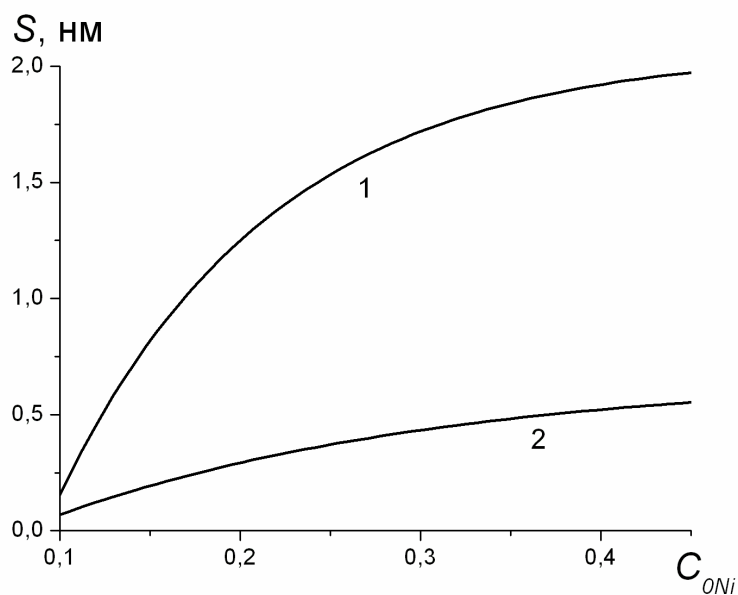


Рисунок 4.12. Зависимость ширины обогащенной никелем зоны от начального (до деформации) содержания никеля в сплаве Fe-Cr-Ni при  $T = 400$  К;  $t = 600$  с. Кривая 1 соответствует случаю неподвижной границы зерна; кривая 2 – границе, движущейся со скоростью  $0.003$  нм/с: а – для зерна, находящегося за фронтом движения границы, б – для зерна, находящегося перед фронтом ее движения.

Ширину обогащенной никелем зоны в зависимости от начального содержания никеля в сплаве характеризуют рисунки 4.12 и 4.13. Как и на предыдущем рисунке, видно возрастание сегрегации никеля (увеличение ширины обогащенной никелем зоны) для движущейся границы по сравнению с неподвижной.

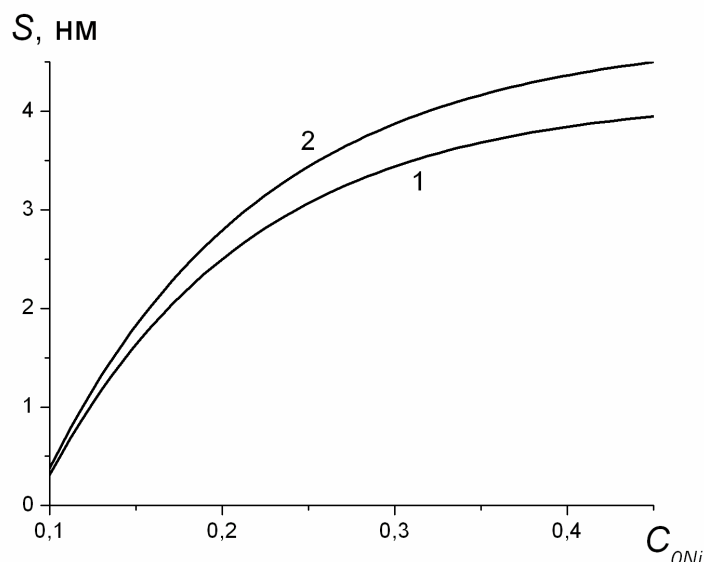


Рисунок 4.13. Зависимость суммарной, измеренной по обе стороны от границы зерна, ширины обогащенной никелем зоны от начального содержания никеля в сплаве Fe-Cr-Ni при  $t = 600$  с и  $T = 400$  К. Кривая 1 соответствует случаю покоящейся границы зерна; кривая 2 – движущейся границе со скоростью 0.003 нм/с

### 4.3 Влияние температуры на процессы деформационно-индуцированной сегрегации

Как мы отмечали в главе 1, согласно экспериментам [8] увеличение температуры деформации приводит к уменьшению сегрегационных процессов, проходящих в сплаве типа X11N30. В экспериментах [8] было показано, что с увеличением температуры деформации происходит уменьшение концентрации никеля на границах зерен исследуемого образца. И при достижении температуры,

равной 600 К, концентрация никеля на границах зерен не отличается от его концентрации, которая была до деформации.

Для объяснения наблюдаемых в эксперименте [8] особенностей ДИС в сплаве Fe-Cr-Ni по нашему мнению необходимо учесть тот факт, что скорость генерации точечных дефектов при деформации сильно понижается при повышении температуры вследствие протекания релаксационных процессов [41]. Это дает основание предложить [49], используя дополнительно соотношение (3.1) (см. гл. 3 настоящей диссертационной работы), предполагая пропорциональную зависимость между скоростью генерации точечных дефектов и скоростью изменения плотности винтовых дислокаций, следующее выражение для скорости генерации точечных дефектов при деформации в зависимости от температуры

$$K_{gen} = K_0 - K_1 \exp\left[-\frac{U}{kT}\right], \quad (4.1)$$

где  $K_0$  – скорость генерации точечных дефектов при низких температурах, зависящая от скорости деформации. Отметим, что, хотя коэффициент  $K_1$  и зависит от плотности дислокаций, в данной работе для упрощения он считался постоянным. При этом при больших температурах  $T > 600$  К и при  $K_1 > K_0$  из-за предположения о постоянстве коэффициента  $K_1$  получаются отрицательные значения  $K_{gen}$ . В этом случае для  $T > 600$  К мы принимаем  $K_{gen} = 0$ .

Нами были проанализированы экспериментальные данные работы [20] по скорости генерации точечных дефектов при деформации в зависимости от температуры, и оказалось, что формула (4.1) хорошо описывает эксперимент.

На основе работ [9] для сплава Fe-Cr-Ni можно отметить следующие две особенности на зависимости  $K_{gen}(T)$ :  $K_{gen} \approx 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре (разогрев при деформации мы приняли равным приблизительно 100 градусов) и  $K_{gen} \approx 0$  при 600 К. Исходя из этого, были получены следующие значения параметров в выражении (4.1):  $K_0 = 1.47 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_1 = 3.38 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ,  $U = 0.04$  эВ.

Для сравнения была использована также следующая эмпирическая зависимость [49]

$$K_{gen} = K_5 \exp[-L_5 T], \quad (4.2)$$

где  $K_5$ ,  $L_5$  – коэффициенты. Зависимость (4.2) качественно описывает экспериментальные данные по  $K_{gen}(T)$  работы [20]. Значения коэффициентов для Fe-Cr-Ni получились следующие:  $K_5 = 100 \text{ с}^{-1}$ ,  $L_5 = 3.45 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$ .

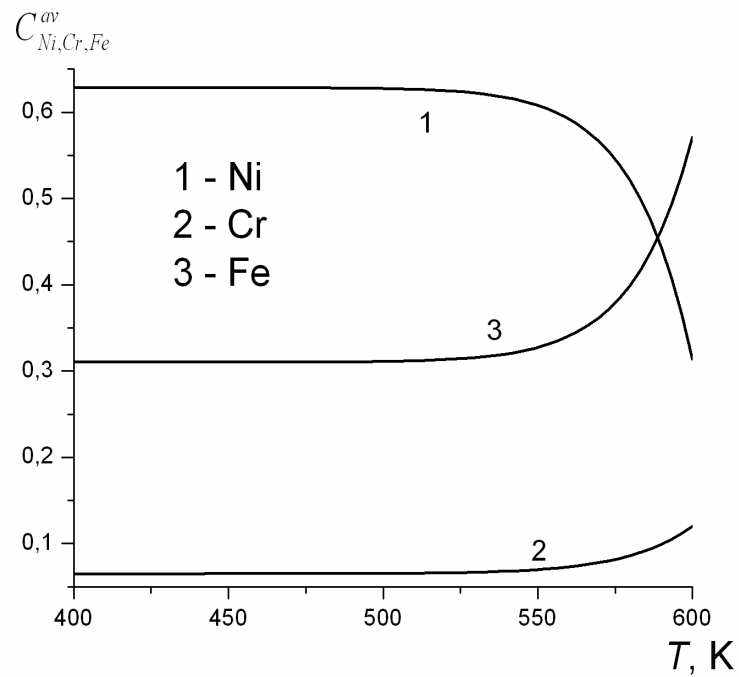
Используя полученные выражения для  $K_{gen}(T)$  мы провели расчет зависимостей усредненных значений концентраций компонентов  $C_{Ni,Cr,Fe}^{av}$  сплава Fe-Cr-Ni и ширины обогащенной никелем зоны  $S$  от температуры деформации [49]. Усреднение проводилось, как и выше. Данные расчета представлены на рисунках 4.14 и 4.15. Видно, что качественно результаты согласуются с экспериментом [9], и сегрегация никеля на границу при температурах в районе температуры 600 К и более высоких не наблюдается. Можно отметить некоторое расхождение кривых (особенно для  $L(T)$  на рис. 4.15), полученных с использованием теоретически выведенной формулы (4.1) и эмпирической формулы (4.2). Если учесть зависимость коэффициента  $K_1$  от плотности дислокаций в (4.1) из-за влияния ее на аннигиляцию дислокаций, то значение  $K_1$  будет больше при низких и меньше при повышенных температурах, так как предполагается, что плотность дислокаций понижается с повышением температуры. При этом, по-видимому, кривая 2 сблизится с кривой 1 на рис. 4.15.

Далее на рисунках 4.16 и 4.17 представлены сравнительные графики зависимостей усредненных значений концентраций компонентов сплава и ширины обогащенной никелем зоны, полученные в предположении постоянства скорости генерации ТД и на основании формулы (4.1).

#### 4.4 Влияние скорости генерации точечных дефектов на процессы деформационно-индуцированной сегрегации

На рисунке 4.18 приведена зависимость приведенных усредненных значений концентрации никеля  $\frac{\Delta C^{av}}{\Delta C_{max}^{av}} = \frac{C_{Ni}^{av} - C_{a0}}{C_{Ni\ max}^{av} - C_{a0}}$ , (здесь  $C_{Ni\ max}^{av}$  – максимально возможное усредненное значение концентрации никеля), от скорости генерации ТД.

(a)



(б)

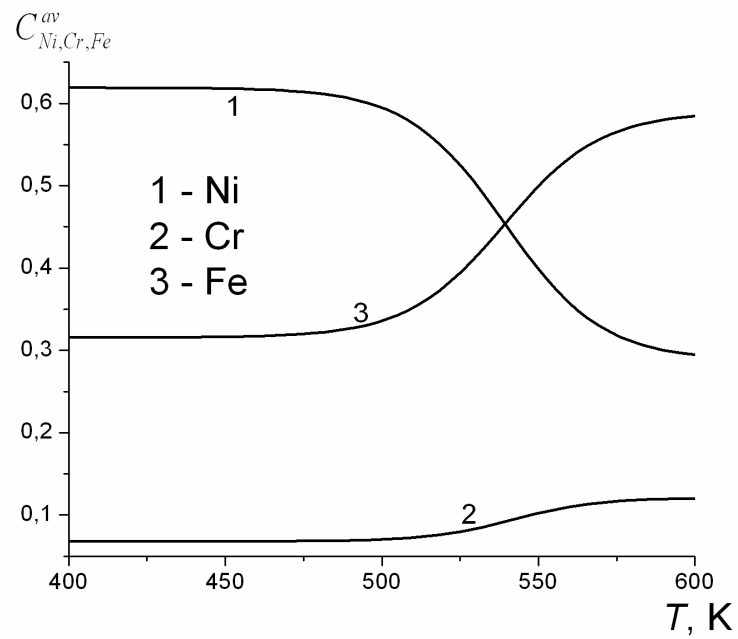


Рисунок 4.14. Зависимости усредненных значений концентраций компонентов сплава Fe-Cr-Ni от температуры деформации: (а) - расчет по формуле (4.1); (б) - по формуле (4.2).

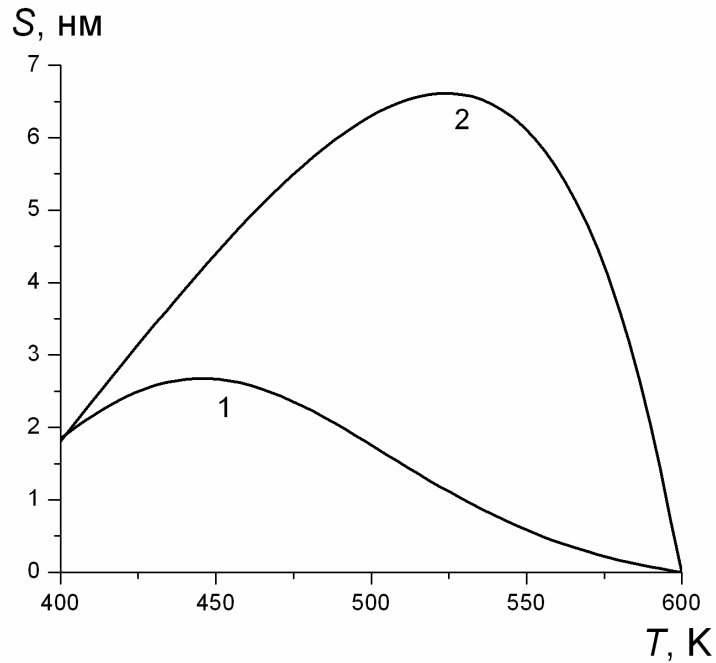


Рисунок 4.15. Зависимость ширины зоны обогащения никелем от температуры деформации: 1 – расчет по формуле (4.2); 2 – по формуле (4.1).

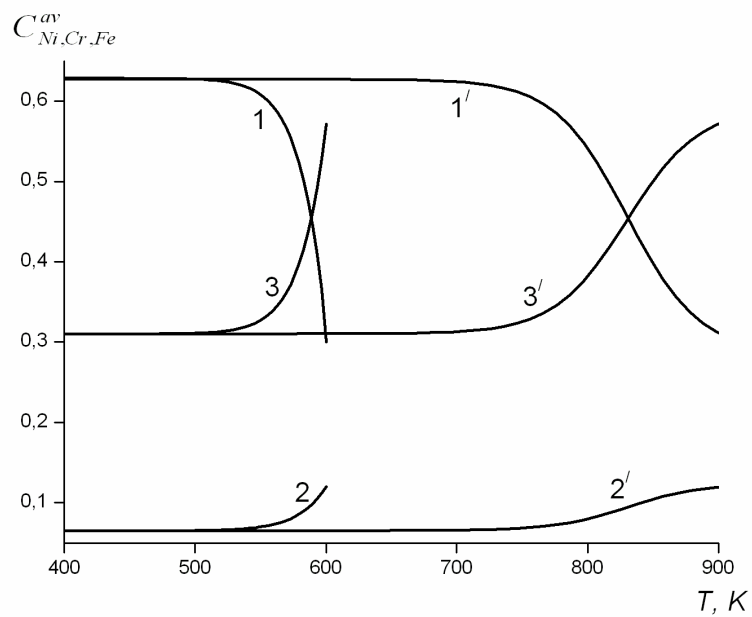


Рисунок 4.16. Зависимости усредненных значений концентраций компонентов сплава Fe-Cr-Ni от температуры деформации: кривые 1, 2, 3 рассчитаны с использованием формулы (4.1); кривые 1', 2', 3' - в предположении постоянства скорости генерации ТД.



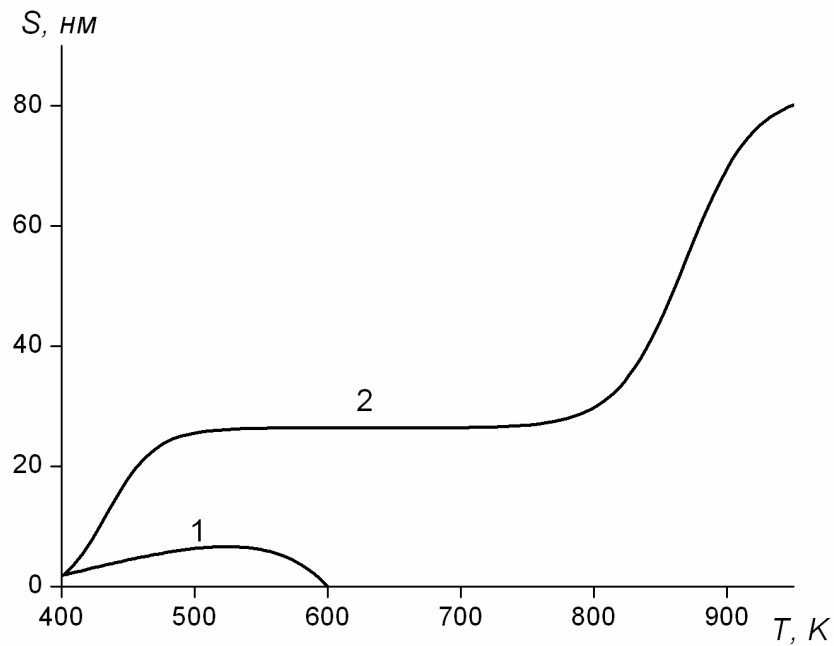
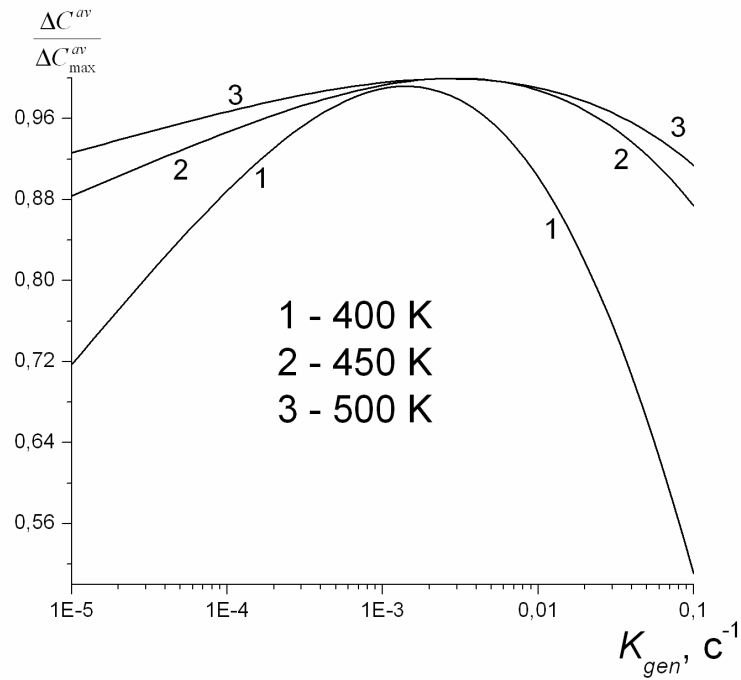


Рисунок 4.17. Зависимость ширины зоны обогащения никелем от температуры деформации: 1 – расчет по формуле (4.1); 2 – в предположении постоянства скорости генерации ТД.

Рассматриваются два случая: 1 – время деформации постоянно и равно 600 с (что соответствует времени деформации в эксперименте); 2 – постоянна суммарная концентрация сгенерированных ТД без учета их ухода на границу зерна, равная 0.06 (такой суммарной концентрации достаточно для того, чтобы проявился характер зависимости) [49].

Из рисунка 4.18 можно заметить, что увеличение скорости генерации ТД, начиная с некоторого его значения, приводит к уменьшению концентрации никеля на границе зерна (т.е. зависимость имеет максимум), качественно повторяя аналогичную зависимость при РИС как от скорости генерации дефектов, так и от температуры [114, 69]. Характерный вид зависимости на рисунке 4.18 можно объяснить, приняв во внимание известный из исследований РИС факт, что в процессе увеличения скорости генерации ТД при фиксированной температуре увеличивается и скорость рекомбинации ТД [114, 69, 83]. Последнее заметно

(a)



(б)

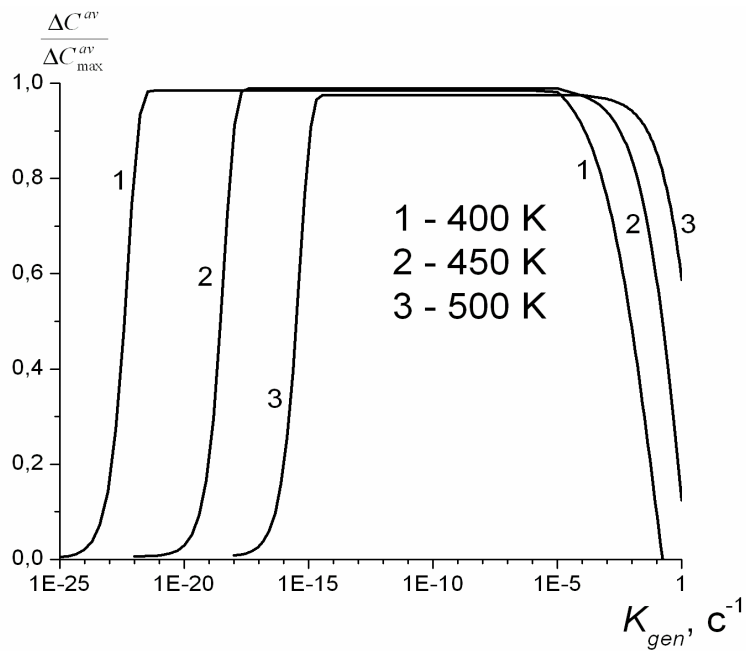


Рис. 4.18. Зависимость приведенных усредненных значений концентрации никеля  $\frac{\Delta C^{av}}{\Delta C_{max}^{av}}$  от скорости генерации ТД при разных температурах деформации: (а) - постоянное время деформации, равное 600 с; (б) - постоянная суммарная концентрация сгенерированных ТД, равная 0.06.

замедляет процесс сегрегации (в нашем случае - никеля) на границу зерна (следует также учитывать, что при повышении температуры возрастает обратная диффузия сегрегировавшего никеля от границы [114]).

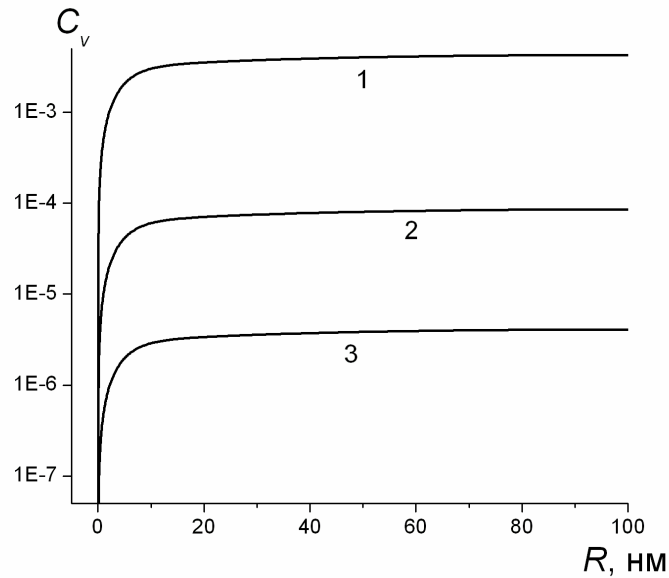
Кривые на рисунке 4.18а далеки от стационарного состояния при пониженных скоростях генерации точечных дефектов, поэтому кривые слева от максимума идут в обратном порядке по отношению к кривым на рисунке 4.18б. То есть в этой области скоростей генерации на рисунке 4.18а концентрация никеля на границе зерна повышается при увеличении температуры при постоянной скорости генерации, а на рисунке 4.18б – наоборот.

Сказанное выше подтверждают представленные на рисунке 4.19 профили концентраций точечных дефектов при  $T = 400$  К (суммарная концентрация сгенерированных точечных дефектов составила 0.06). Видно, что концентрация точечных дефектов, как вакансий (рис. 4.19а), так и междоузельных атомов (рис. 4.19б), при  $K_{gen} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  меньше аналогичных концентраций при  $K_{gen} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  и  $K_{gen} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . При этом концентрация точечных дефектов при  $K_{gen} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  также меньше аналогичной концентрации при  $K_{gen} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Это коррелируется со значениями концентрации никеля на границе зерна и говорит об увеличении рекомбинации точечных дефектов, начиная с некоторого значения скорости генерации, что препятствует сегрегации.

На рисунке 4.20 приведена диаграмма (построенная по аналогии с диаграммой из работы [69]), поясняющая сказанное выше, на которой качественно показаны доминирующие процессы при заданных значениях температуры и скорости генерации точечных дефектов. Области “обратная диффузия” и “рекомбинация” обозначают, соответственно, обратную диффузию, соответствующую процессу понижения сегрегации на ГЗ за счет разности концентраций сегрегировавшего компонента на ГЗ и в теле зерна, и рекомбинацию точечных дефектов. При нахождении в этих областях указанные выше процессы подавляют сегрегацию на стоки точечных дефектов (ГЗ). Область “ДИС” обозначает, что в этой области присутствует процесс сегрегации. Стрелки

на этой диаграмме обозначают направление возрастания температуры и скорости генерации точечных дефектов.

(a)



(б)

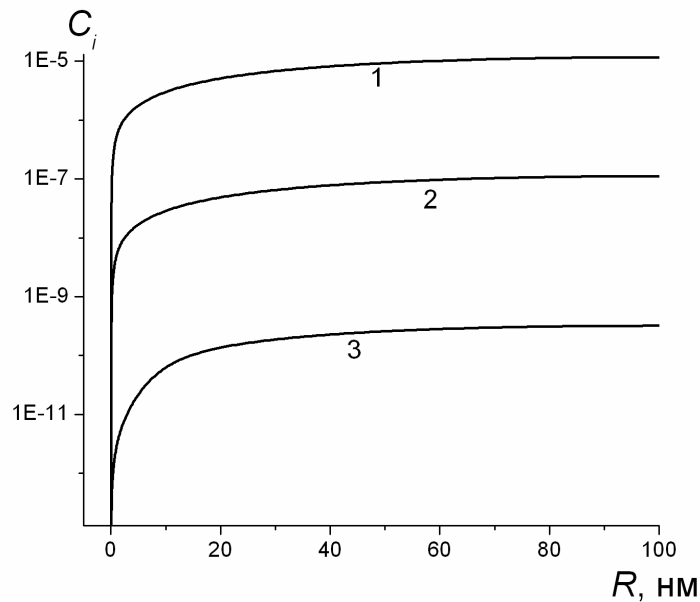


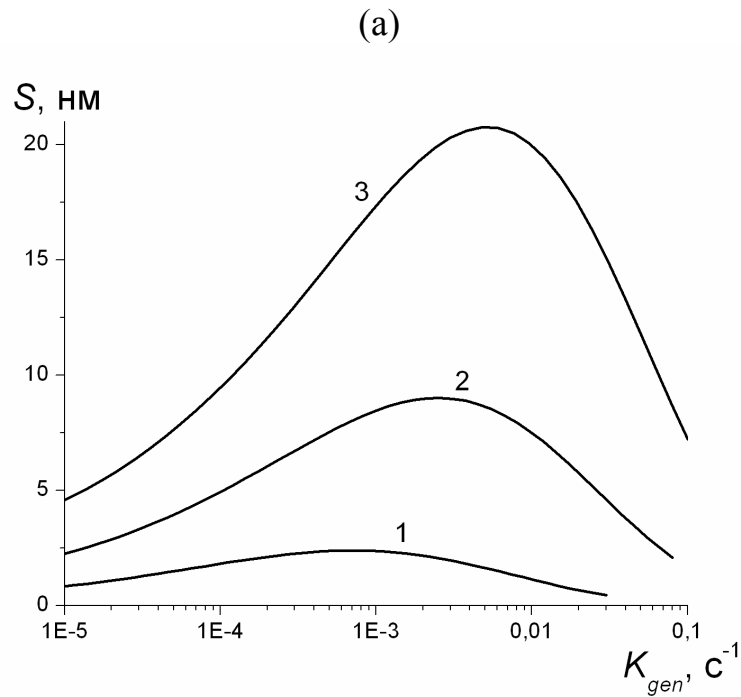
Рисунок 4.19. Профили концентраций ТД при разных значениях скоростей генерации ТД при  $T = 400$  К (суммарная концентрация сгенерированных ТД составила 0.06): (а) – вакансии; (б) – междоузлия; 1 – для  $K_{gen} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ; 2 – для  $K_{gen} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; 3 – для  $K_{gen} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ .



Рисунок 4.20. Диаграмма ДИС при изменении температуры и скорости генерации ТД.

Рисунок 4.21 представляет зависимость ширины обогащенной никелем зоны  $S$  никелем от скорости генерации точечных дефектов [49] при разных температурах также для двух случаев: первый – время деформации постоянно и равно 600 с; второй – постоянна суммарная концентрация сгенерированных точечных дефектов, которая равна 0.06. Качественно вид данных кривых похож на вид кривых, представленных на рисунке 4.16. Таким образом, вид кривых рисунка 4.21 указывает на то, что зависимость  $S$  от  $K_{gen}$  определяют те же

механизмы, что и аналогичную зависимость приведенных усредненных значений концентрации никеля.



(б)

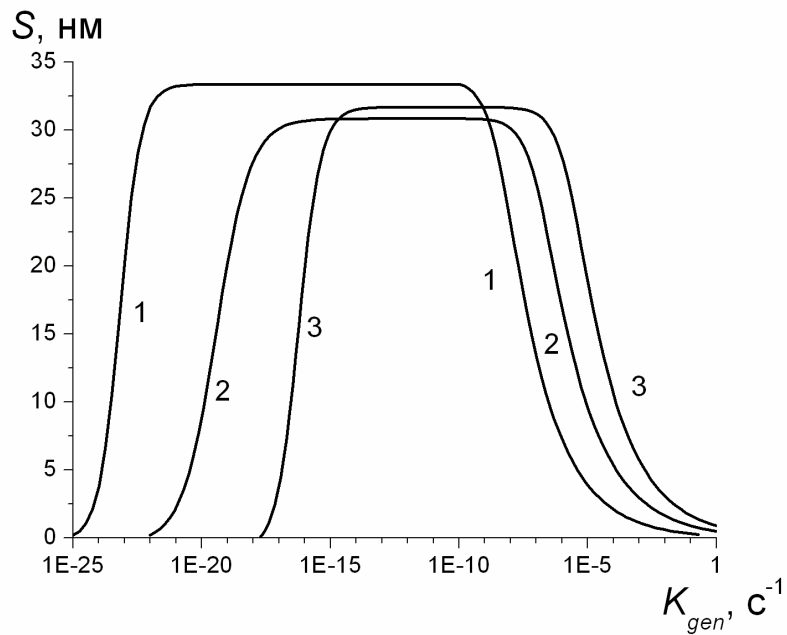


Рисунок 4.21. Зависимость ширины обогащенной никелем зоны от скорости генерации точечных дефектов при разных температурах деформации: (а) - время деформации постоянно и равно 600 с; (б) - суммарная концентрация сгенерированных точечных дефектов постоянна и равна 0.06; 1 - для 400 К; 2 – 450 К; 3 – 500 К.

#### 4.5 Выводы

1. Выявлены особенности сегрегации при температурах близких к экспериментальным важные для интерпретации эксперимента [8] по деформации сдвигом под давлением в сплаве Fe-Cr-Ni и позволяющие объяснить изменение магнитных свойств этого сплава под действием интенсивной пластической деформации.

2. Показано, что учет движения границы зерна приводит к асимметрии распределения концентраций компонент сплава по обе стороны от границы зерна и ее бóльшему обогащению никелем по сравнению со случаем, когда граница зерна покоится.

3. Показано, что увеличение начальной концентрации никеля приводит также и к увеличению концентрации сегрегировавшего на границу зерна никеля.

4. Путем численного решения системы уравнений для трехкомпонентного сплава описана деформационно-индуцированная сегрегация на границах зерен в сплаве Fe-Cr-Ni при интенсивной пластической деформации в условиях повышенной температуры.

5. Показано, что при повышении температуры деформации концентрация сегрегирующего на границу зерна никеля заметно уменьшается вплоть до полного исчезновения эффекта. Результаты, полученные в рамках используемого теоретического подхода, качественно согласуются с экспериментальными данными [8]. Причиной уменьшения концентрации сегрегирующего компонента (никеля) с повышением температуры является понижение плотности генерирующих точечные дефекты винтовых дислокаций.

6. Построенные зависимости приведенных усредненных значений концентрации никеля и ширины обогащенной никелем зоны от скорости генерации точечных дефектов имеют максимум в области средних скоростей генерации. Характерный вид построенных кривых связан с влиянием

рекомбинации точечных дефектов и обратной диффузии (под действием разности концентраций никеля на ГЗ и в теле зерна) на ДИС.



## **5 КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ СЕГРЕГАЦИЙ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН ПРИ БОЛЬШОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ОБЛУЧЕНИИ В СПЛАВЕ Fe-Cr-Ni**

Результаты, представленные в пятой главе, опубликованы в работе [50]

### **5.1 Формирование сегрегаций при большой пластической деформации**

Имеются многочисленные экспериментальные свидетельства образования сегрегаций, стимулированных облучением [51], однако, кинетика этого процесса остается мало изученной. Согласно распространенному мнению РИС компонентов сплава на стоки точечных дефектов развивается монотонно со временем [114, 83]. В то же время, результаты численного моделирования [98, 52] изменения со временем концентрации компонентов сплава на границе зерна показали, что достижению стационарного значения может предшествовать стадия "быстрой" РИС, на которой сегрегации достигают максимального значения. Этот вывод был получен в [98, 52] для движущихся ГЗ, миграция которых часто наблюдается под облучением, однако не ясно, является ли немонотонная кинетика образования сегрегаций результатом движения ГЗ или может наблюдаться также и в случаях неподвижных ГЗ.

В предыдущих главах путем численного моделирования ДИС мы показали, что в сплаве Fe-Cr-Ni границы зерен обогащаются никелем и обедняются остальными компонентами. Полученные результаты, хорошо согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными [12, 8], позволили заключить, что формирование ДИС можно описать в рамках тех же представлений что и РИС, принимая во внимание отличие в механизмах генерации точечных дефектов.

В настоящей главе кинетика ДИС и РИС на ГЗ в трехкомпонентном сплаве (на примере Fe-Cr-Ni) исследована в рамках одного подхода путем численного решения системы диффузионных уравнений с учетом рождения, поглощения и

рекомбинации точечных дефектов. Показано, что кинетики ДИС и РИС качественно подобны, а движение ГЗ не является необходимым условием появления немонотонной кинетики образования сегрегаций. Результаты, полученные в данной главе, опубликованы в работе [50].

На рисунках 5.1 и 5.2 представлены зависимости усредненных значений концентрации никеля в обогащенной никелем зоне  $C_{Ni}^{av}$  и ширины обогащенной никелем зоны  $S$  от времени деформации в случае покоящейся ГЗ при скорости генерации точечных дефектов  $K_{gen} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и температуре деформации 400 К, что соответствует экспериментальным условиям, реализующимся при сдвиге под давлением [12, 8]. Сплав – Х12Н30. Из рисунка 5.1 видно, что как концентрация  $C_{Ni}^{av}$ , так и ширина обогащенной никелем зоны  $S$ , монотонно возрастают со временем деформации, достигая стационарного значения примерно за 10 минут. Символами на рисунке 5.1 показаны усредненные значения концентрации никеля в обогащенной никелем зоне, полученные из эксперимента [8], соответствующие разным временам деформации. Видно, что при выбранных значениях параметров расчетные кривые удовлетворительно согласуются с экспериментом. Монотонный характер кинетики ДИС сохраняется и при переходе к движущейся ГЗ (скорость движения принималась равной 0.003 нм/с). В то же время, увеличение скорости генерации точечных дефектов до значения  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (такая величина  $K_{gen}$  реализуется, например, при холодной прокатке) приводит к немонотонной зависимости  $C_{Ni}^{av}(t)$  (рис. 5.1, кривая 2); при этом максимальное значение  $C_{Ni}^{av}$  достигается за короткие времена  $\sim 10^2 \text{ с}$ . Таким образом, режим "быстрой" ДИС может быть реализован при достаточно большой скорости деформации и невысоких температурах.

Вместе с этим из рисунка 5.2 видно, что для выбранной скорости движения ГЗ и скорости генерации точечных дефектов, равной  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , возникает значительная асимметрия профиля распределения никеля по обе стороны от ГЗ. При этом перед движущейся ГЗ, как и в случае радиационного облучения, наблюдается немонотонное изменение ширины обогащенной никелем зоны со

временем. Снижение скорости движения ГЗ или интенсивности генерации ТД приводит к уменьшению асимметрии, и зависимость  $S(t)$  становится монотонной.

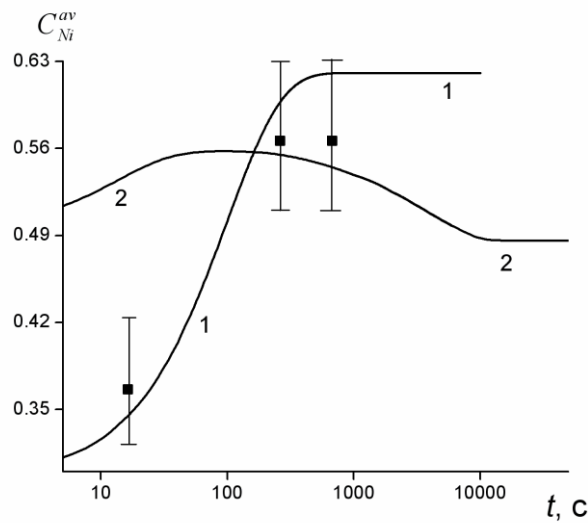


Рисунок 5.1. Зависимости усредненных значений концентрации никеля в обогащенной никелем зоне от времени деформации: 1 -  $K_{gen} = 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ,  $T = 400 \text{ K}$ ,  $u = 0$ ; экспериментальные значения по данным [8] (■); 2 -  $K_{gen} = 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ ,  $T = 400 \text{ K}$ ,  $u = 0.003 \text{ nm/s}$ .

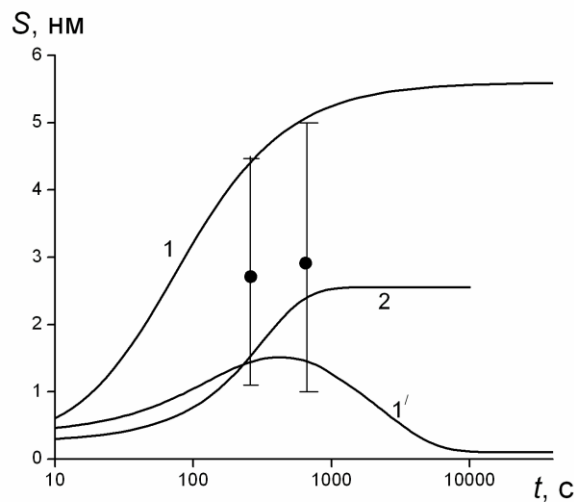


Рисунок 5.2. Зависимость ширины обогащенной никелем зоны от времени деформации: 1 и 1' - позади фронта и перед фронтом движения ГЗ, соответственно,  $K_{gen} = 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ ,  $T = 400 \text{ K}$ ,  $u = 0.003 \text{ nm/s}$ ; 2 -  $K_{gen} = 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ,  $T = 400 \text{ K}$ ,  $u = 0$ ; экспериментальные значения по данным [8] (●).

## 5.2 Формирование сегрегаций при облучении

Результаты численного моделирования кинетики формирования сегрегаций на ГЗ в случае радиационного воздействия представлены на рисунках 5.3-5.5. Скорость генерации точечных дефектов  $K_{gen}$  принималась равной  $10^{-4}$  сна/с (такая величина обычно реализуется в экспериментах по облучению [98, 52]). Исследуемым сплавом по-прежнему являлся сплав X12H30. Кривая 2 на рисунке 5.3 аналогична кривой, полученной ранее в работе [52]. Видно, что при радиационном воздействии при определенных условиях наблюдаются немонотонные временные зависимости усредненных значений концентрации никеля  $C_{Ni}^{av}$  в обогащенной никелем зоне. При этом максимальное значение  $C_{Ni}^{av}$  достигается за времена  $\sim 6 \cdot 10^2$  с, в то время как для выхода на стационарное значение требуется около  $4 \cdot 10^3$  с. Увеличение температуры (кривая 3 на рисунке 5.3) или уменьшение скорости ГЗ (кривая 1) приводит к тому, что стадия "быстрой" РИС становится менее выраженной и исчезает.

Ширина обогащенной никелем зоны  $S$  в зависимости от времени облучения приведена на рисунке 5.4 для зерен, находящихся как перед фронтом движения ГЗ, так и позади него. Во всех рассматриваемых случаях, кроме значительной асимметрии распределения никеля по обе стороны от границы, также наблюдается немонотонное изменение ширины обогащенной никелем зоны для зерна, находящегося перед фронтом движения границы.

Таким образом, движение ГЗ содействует появлению режима "быстрой" РИС. В то же время, подвижность ГЗ не является необходимым условием немонотонного поведения  $C_{Ni}^{av}(t)$ , так как немонотонное поведение может наблюдаться и на неподвижной ГЗ при увеличении скорости генерации точечных дефектов (рис. 5.5) и уменьшении температуры. При этом для ширины, обогащенной никелем зоны, немонотонность временных зависимостей  $S(t)$  не наблюдается (рис. 5.6).

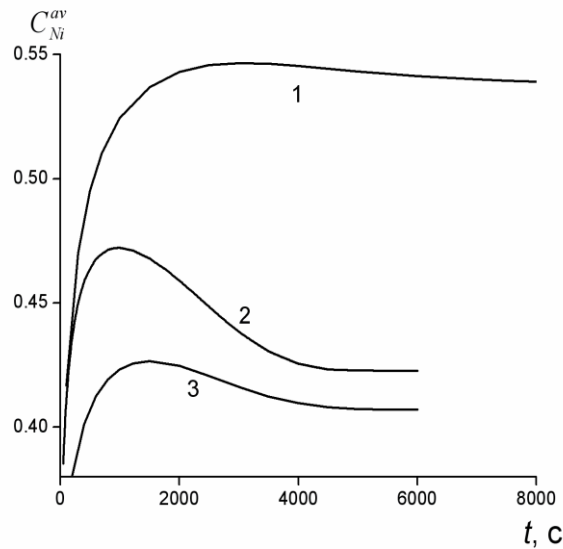


Рисунок 5.3. Зависимость усредненных значений концентрации никеля в обогащенной никелем зоне от времени облучения при  $K_{gen} = 10^{-4}$  сна/с для движущейся ГЗ: 1 –  $u = 100$  нм/сна,  $T = 820$  К; 2 –  $u = 250$  нм/сна,  $T = 820$  К; 3 –  $u = 250$  нм/сна,  $T = 850$  К.

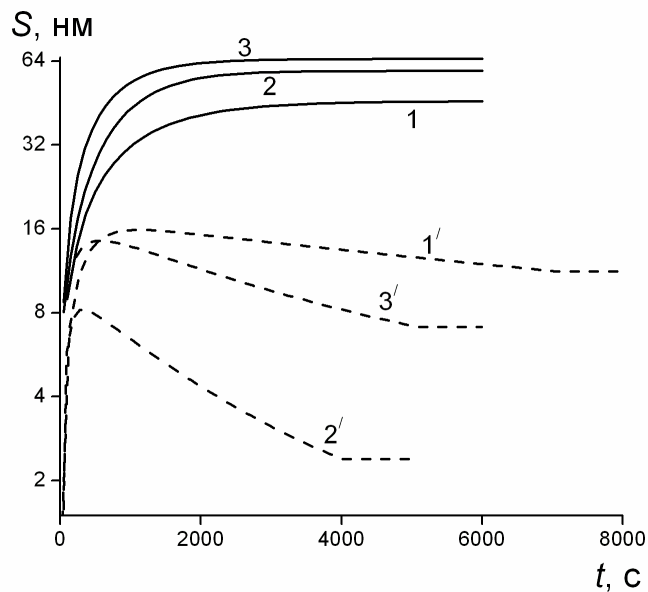


Рисунок 5.4. Зависимость ширины обогащенной никелем зоны  $S$  от времени облучения при  $K_{gen} = 10^{-4}$  сна/с для движущейся ГЗ (сплошные линии – позади фронта движения ГЗ; пунктирные линии – перед фронтом ее движения): 1 и 1' –  $u = 100$  нм/сна,  $T = 820$  К; 2 и 2' –  $u = 250$  нм/сна,  $T = 820$  К; 3 и 3' –  $u = 250$  нм/сна,  $T = 850$  К.

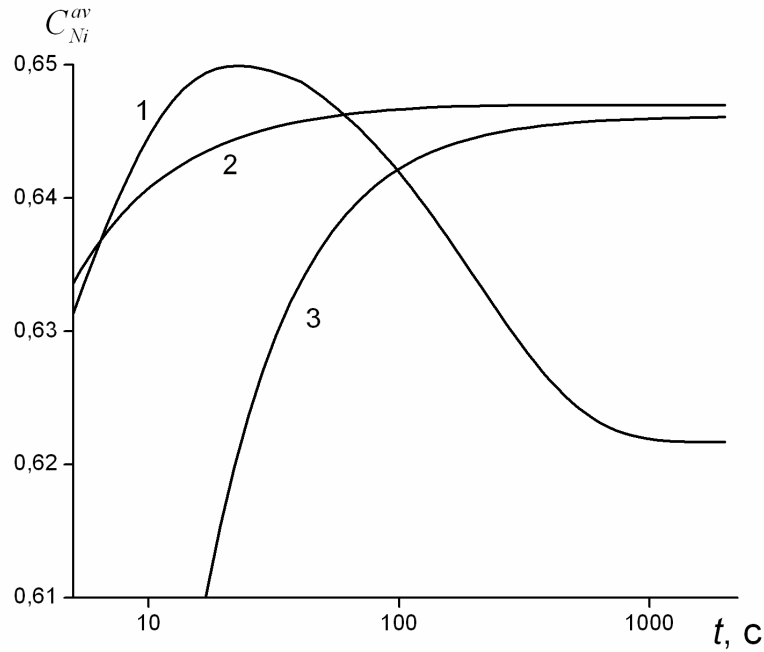


Рисунок 5.5. Зависимость усредненных значений концентрации никеля в обогащенной никелем зоне  $C_{Ni}^{av}$  от времени облучения в случае покоящейся ГЗ: 1 и 1' –  $T = 500$  К,  $K_{gen} = 10^{-2}$  сна/с; 2 и 2' –  $T = 550$  К,  $K_{gen} = 10^{-2}$  сна/с; 3 и 3' – для  $T = 500$  К,  $K_{gen} = 10^{-3}$  сна/с.

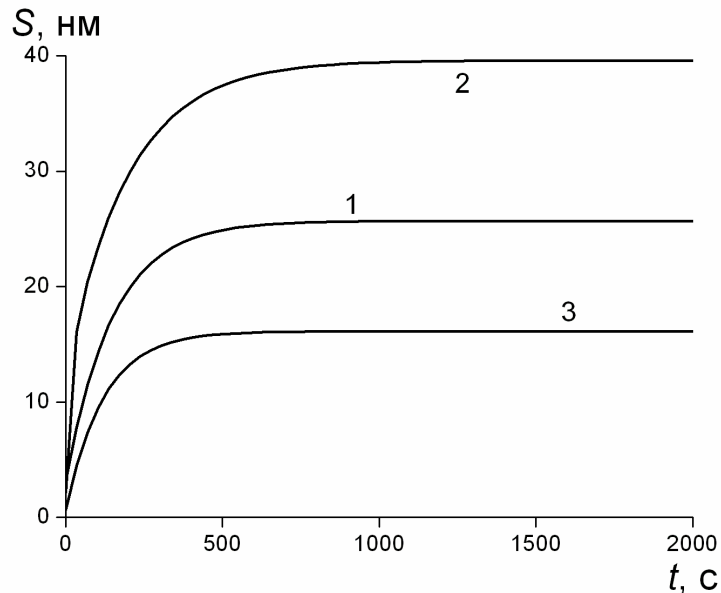


Рисунок 5.6. Зависимость ширины обогащенной никелем зоны  $S$  от времени облучения в случае покоящейся ГЗ: 1 и 1' –  $T = 500$  К,  $K_{gen} = 10^{-2}$  сна/с; 2 и 2' –  $T = 550$  К,  $K_{gen} = 10^{-2}$  сна/с; 3 и 3' – для  $T = 500$  К,  $K_{gen} = 10^{-3}$  сна/с.

### 5.3 Сопоставление деформационно- и радиационно-индуцированных сегрегаций

Приведенные результаты показывают, что немонотонные временные зависимости концентрации никеля, обогащающего ГЗ, могут наблюдаться не только при облучении, но и в условиях интенсивной деформации. Причина немонотонного поведения  $C_{Ni}^{av}(t)$  обусловлена наличием двух временных масштабов в кинетике формирования сегрегаций. Сначала, за время  $\tau_1$  стационарное состояние достигается локально (вблизи ГЗ), а затем, при больших временах  $\tau_2$  – на масштабе всего зерна. При  $t < \tau_2$  в областях близких к ГЗ, градиенты концентраций точечных дефектов много больше, чем вдали от ГЗ. Поэтому атомы никеля, находящиеся вблизи ГЗ, будут стекать на нее быстрее, чем перемещаются из объема зерна к ГЗ. В результате концентрация никеля на ГЗ при  $t \sim \tau_1$  будет превосходить стационарное значение, достигаемое при  $t > \tau_2$ .

Обсуждаемый механизм формирования сегрегаций наглядно иллюстрирует зависимость потока атомов никеля на ГЗ  $J_{Ni}$  от времени облучения (рис. 5.7). Видно, что при повышенной скорости генерации точечных дефектов  $10^{-2}$  сна/с, величина  $J_{Ni}$  убывает и, начиная с некоторого момента времени, становится отрицательной. В этом случае сегрегации формируются за малые времена, а затем происходит уменьшение концентрации никеля на ГЗ и его возвращение внутрь зерна. В то же время при скорости генерации точечных дефектов  $10^{-3}$  сна/с (кривая 2 на рис. 5.7) величина  $J_{Ni}$ , убывая со временем, остается положительной, что ведет к монотонному изменению концентрации  $C_{Ni}^{av}$  со временем.

Таким образом, немонотонность релаксационных кривых  $C_{Ni}^{av}(t)$ , является общей особенностью формирования сегрегаций в неоднородной системе, которую интенсивное внешнее воздействие переводит в сильно неравновесное состояние. При этом достижению стационарного значения  $C_{Ni}^{av}$  предшествует стадия

"быстрого" формирования сегрегаций (режим "быстрой" РИС или ДИС). Снижение интенсивности воздействия или повышение температуры приводит к исчезновению стадии "быстрого" формирования сегрегаций и монотонному изменению  $C_{Ni}^{av}(t)$ .

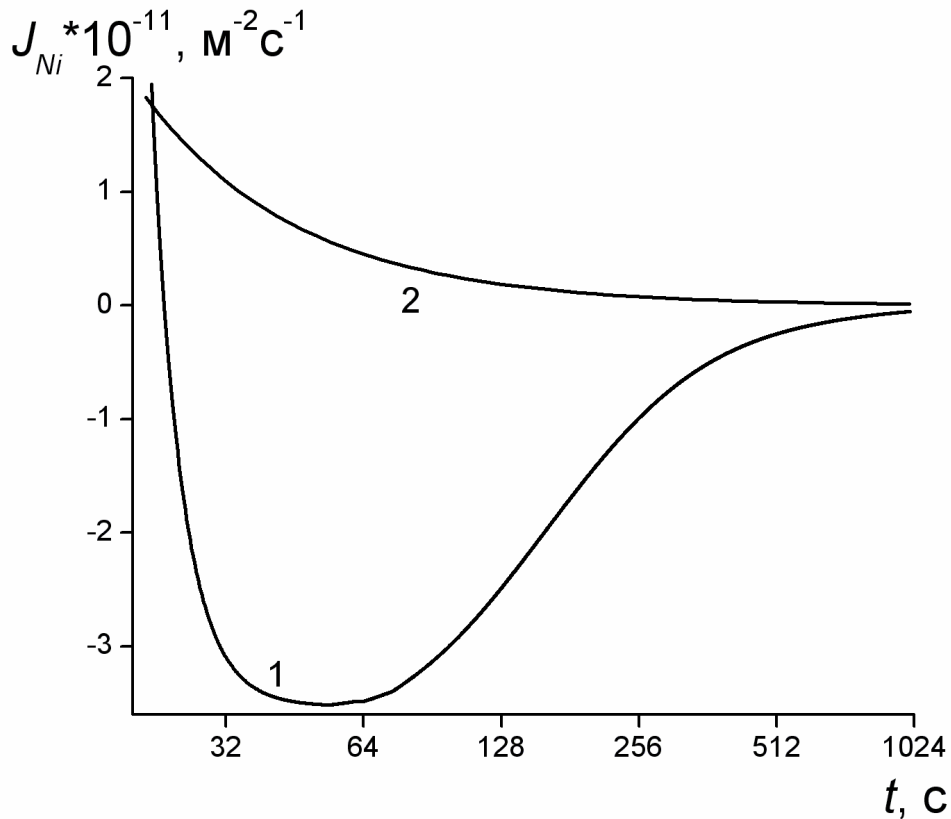


Рисунок 5.7. Зависимость потока атомов никеля на ГЗ от времени облучения в случае покоящейся ГЗ при  $T = 500$  К: 1 –  $K_{gen} = 10^{-2}$  сна/с; 2 –  $K_{gen} = 10^{-3}$  сна/с.

#### 5.4 Выводы

1. Путем численного моделирования исследована кинетика РИС и ДИС в зависимости от интенсивности внешнего воздействия и температуры для трехкомпонентного сплава Fe-Cr-Ni.

2. Показано, что временные зависимости усредненных значений концентрации никеля в случае как движущихся, так и неподвижных ГЗ могут



носить немонотонный характер, наблюдающийся не только при облучении, но и при деформации.

3. Для объяснения немонотонных временных зависимостей использовано понятие о «быстрых» РИС и ДИС на начальных стадиях облучения или деформации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы по диссертационной работе состоят в следующем:

1. Определена локализация деформационно-индуцированной сегрегации никеля вблизи стоков точечных дефектов (границ кристаллитов) по изменению приграничного дифракционного контраста на электронно-микроскопических изображениях аустенитного сплава Fe-Cr-Ni.

2. Моделирование методом молекулярной динамики показало, что атомы никеля в аустенитном сплаве Fe-30Ni не имеют собственных термодинамических стимулов для сегрегации на границах зерен. Поэтому для описания сегрегаций никеля по границам зерен использовали теорию неравновесных сегрегаций.

3. Сделано обобщение теоретической модели радиационно-индуцированной сегрегации для описания неравновесной деформационно-индуцированной сегрегацией на границы зерен в трехкомпонентном сплаве Fe-Cr-Ni при интенсивной пластической деформации с учетом рождения и поглощения точечных дефектов, а также их взаимной рекомбинации для случаев покоящейся и движущейся границ зерен.

4. Показана принципиальная возможность описания экспериментальных данных по ДИС при интенсивной деформации с использованием разработанной теоретической модели ДИС. Выявлены основные механизмы ДИС на примере тройного сплава Fe-Cr-Ni и проанализировано влияние основных параметров на ДИС. Показано, что движение ГЗ не приводит к подавлению приграничных сегрегационных процессов, в том числе и при сравнительно низких температурах (близких к комнатным). При повышении температуры деформации ДИС существенно уменьшается (вплоть до полного ее исчезновения), что согласуется с экспериментальными данными. Построенные зависимости усредненных значений концентрации никеля от скорости генерации ТД при деформации имеют максимум в области средних скоростей генерации. Предложен механизм, объясняющий характер данных зависимостей.

5. Показано, что на начальной стадии развития сегрегации временные зависимости усредненных значений приграничной концентрации никеля являются немонотонными при деформационном и радиационном воздействиях как в случае движущейся, так и покоящейся границы зерна. Для объяснения немонотонных временных зависимостей использовано понятие о «быстрой» сегрегации на начальных стадиях облучения или деформации.

**СПИСОК РАБОТ АВТОРА**

1. Кузнецов А. Р., Стариков С. А., Сагарадзе В. В., Степанов И. А., Печенкин В. А., Гирзиг М. Исследование деформационно-индуцированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 98, №3. — С. 65–71.

2. Стариков С. А., Кузнецов А. Р., Сагарадзе В. В., Печенкин В. А., Степанов И. А. Модель деформационно-индуцированной сегрегации на движущейся границе зерна в сплаве Fe-Cr-Ni // Физика металлов и металловедение. — 2006. — Т. 102. №2. — С. 147–151.

3. Стариков С. А., Кузнецов А. Р., Сагарадзе В. В., Печенкин В. А., Степанов И. А. Влияние температуры и скорости генерации точечных дефектов на процессы деформационно-индуцированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni // Физика металлов и металловедение. — 2010. — Т. 109. №4. — С. 407–414.

4. Стариков С. А., Кузнецов А. Р., Сагарадзе В. В., Горностырев Ю. Н., Печенкин В. А., Степанов И. А. Кинетика развития деформационно- и радиационно-стимулированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni // Физика металлов и металловедение. — 2012. — Т. 113. №3. — С. 255–260.

5. 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.

6. Исследование деформационно-индуцированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе, И. А. Степанов, В. А. Печенкин, М. Гирзиг // VI Международный Уральский семинар "Радиационная физика металлов и сплавов": Тезисы докладов, 20–26 февраля 2005 г. — Снежинск, 2005. — С. 67.

7. Обнаружение и теоретическое описание деформационно-индуцированных сегрегаций в реакторных сплавах Fe-Cr-Ni / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, А. И. Дерягин, В. А. Завалишин, В. В. Сагарадзе // Научная сессия Института физики

металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН по итогам 2005 года: Тезисы докладов, 13–16 марта, 2006 г. Екатеринбург, 2006. С. 40.

8. Деформационно-индуцированные сегрегации в реакторных сплавах Fe-Cr-Ni / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе, В. А. Печенкин, И. А. Степанов // VII Международный Уральский семинар "Радиационная физика металлов и сплавов": Тезисы докладов, 25 февраля–3 марта 2007 г. — Снежинск, 2007. — С. 41.

9. Радиационно- и деформационно-индуцированные сегрегации в реакторных сплавах / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе, В. А. Печенкин, И. А. Степанов // XIX Уральская школа металлургов-термистов "Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов": Тезисы докладов, 4–8 февраля 2008 г. — Екатеринбург, 2008. — С. 208.

10. Исследование деформационно-индуцированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе, В. А. Печенкин, И. А. Степанов // VIII Международный Уральский семинар "Радиационная физика металлов и сплавов": Тезисы докладов, 23 февраля–1 марта 2009 г. — Снежинск, 2009. — С. 25.

11. Кинетика развития деформационно- и радиационно-стимулированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе, Ю. Н. Горностырев, В. А. Печенкин, И. А. Степанов // IX Международный Уральский семинар "Радиационная физика металлов и сплавов": Тезисы докладов, 20–26 февраля 2011 г. — Кыштым, 2011. — С. 19.

12. Кинетика образования зернограничных сегрегаций в условиях сильной деформации и под облучением в сплаве Fe-Cr-Ni / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе, Ю. Н. Горностырев, В. А. Печенкин, И. А. Степанов // XII Международная конференция "Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов": Тезисы докладов, 13–16 июня, 2011 г. — Екатеринбург, 2011. — С. 134.

13. МД моделирование зернограничных сегрегаций в сплаве Fe-Ni / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, Л. Е. Карькина, В. В. Сагарадзе // X

Международный Уральский семинар "Радиационная физика металлов и сплавов": Тезисы докладов, 25 февраля–3 марта 2013 г. — Снежинск, 2013. — С. 26.

14. Образование зернограничных сегрегаций в сплаве Fe-Cr-Ni при сильной деформации и под облучением / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе, Ю. Н. Горностырев // Научная сессия Института физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН по итогам 2012 года: Тезисы докладов, 18-22 марта, 2013 г. Екатеринбург, 2013. С. 48.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ахиезер, И. А. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов / И. А. Ахиезер, Л. Н. Давыдов — Киев: Наукова думка, 1985. — 144 с.
2. Расслоение нанокристаллических сплавов при генерации неравновесных вакансий на границах зерен / В. Л. Гапонцев, А. Г. Кесарев, В. В. Кондратьев, А. Е. Ермаков // Физика металлов и металловедение. — 2000. — Т. 89, № 5. — С. 10–14.
3. Гапонцев, В. Л. Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. I. Стадия формирования концентрационной неоднородности вблизи границ зерен / В. Л. Гапонцев, А. Г. Кесарев, В. В. Кондратьев // Физика металлов и металловедение. — 2002. — Т. 94. № 3. — С. 5–10.
4. Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. III. Сплавы с ограниченной растворимостью / В. Л. Гапонцев, И. К. Разумов, Ю. Н. Горностырев, А. Е. Ермаков, В. В. Кондратьев // Физика металлов и металловедение. — 2005. — Т. 99. № 4. — С. 26–37.
5. Гапонцев, В. Л. Интерпретация зависимостей распределения состава наноструктурных сплавов, формируемых интенсивной пластической деформацией, от температуры деформации / В. Л. Гапонцев, А. И. Дерягин, Т. М. Гапонцева // Физическая мезомеханика. — 2009. — Т. 12. № 6. — С. 53–62.
6. Головин, Ю. И. Недислокационная пластичность и ее роль в массопереносе и формировании отпечатка при динамическом индентировании / Ю. И. Головин, А. И. Тюрин // Физика твердого тела. — 2000. — Т. 42. № 4. — С. 1818–1820.
7. Данилов, С. Е. Радиационные дефекты в аустенитных нержавеющей сталях / С. Е. Данилов, В. Л. Арбузов, Б. Н. Гощицкий // Вопросы Атомной Науки и

Техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». — 2002. — № 3. — С. 31–35.

8. Низкотемпературное механо-индуцированное атомное расслоение в хромоникелевых сталях / А. И. Дерягин, В. А. Завалишин, В. В. Сагарадзе, А. Р. Кузнецов // Физика металлов и металловедение. — 2000. — Т. 89. № 6. — С. 82–93.

9. Влияние состава и температуры на перераспределение легирующих элементов в процессе холодной деформации Fe-Cr-Ni сплавов / А. И. Дерягин, В. А. Завалишин, В. В. Сагарадзе, А. Р. Кузнецов, В. А. Ивченко, Н. Ф. Вильданова, Б. М. Эфрос // Физика металлов и металловедение. — 2008. — Т. 106. № 3. — С. 301–311.

10. Дубровский, И. М. Справочник по физике / И. М. Дубровский, Б. В. Егоров, К. П. Рябошапка. — Киев: Наукова думка, 1986. — 558 с.

11. Явление деформационно-стимулированной фазовой неустойчивости нанокристаллических сплавов / А. Е. Ермаков, В. Л. Гапонцев, В. В. Кондратьев, Ю. Н. Горностырев // Физика металлов и металловедение. — 1999. — Т. 88. № 3. — С. 5–12.

12. Завалишин, В. А. Индуцируемое холодной деформацией перераспределение легирующих элементов и изменение магнитных свойств стабильных аустенитных хромоникелевых сталей. I. Экспериментальное обнаружение явления / В. А. Завалишин, А. И. Дерягин, В. В. Сагарадзе // Физика металлов и металловедение. — 1993. — Т. 75. № 2. — С. 90–99.

13. Инденбом, В. Л. Физическая теория пластичности и твердости / В. Л. Инденбом, А. Н. Орлов // Успехи физических наук. — 1962. — Т. 76. Вып. 3. — С. 557–591.

14. Инденбом, В. Л. Междоузельный (краудионный) механизм пластической деформации и разрушения / В. Л. Инденбом // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1970. — Т. 12. Вып. 11. — С. 526–528.



15. Инденбом, В. Л. Долговечность материала под нагрузкой и накопление повреждений / В. Л. Инденбом, А. Н. Орлов // Физика металлов и металловедение. — 1977. — Т. 43. № 4. — С. 469–492.

16. Кесарев, А. Г. Аномальная диффузия и расслоение твердых растворов при действии источников вакансий / А. Г. Кесарев, В. В. Кондратьев, В. Л. Гапонцев // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 98. № 6. — С. 18–24.

17. Кесарев, А. Г. О расслоении наноструктурных твердых растворов под действием потока неравновесных вакансий / А. Г. Кесарев, В. В. Кондратьев // Физика металлов и металловедение. — 2006. — Т. 102. № 1. — С. 14–21.

18. Кесарев, А. Г. Особенности зернограничной диффузии в наноструктурных и субмикроструктурных материалах, обусловленные структурной неоднородностью границ зерен / А. Г. Кесарев, В. В. Кондратьев, И. Л. Ломаев // Физика металлов и металловедение. — 2012. — Т. 113. № 12. — С. 1173–1179

19. Концентрационные и структурные превращения в аустенитных и хромоникелевых сплавах на основе железа при интенсивной пластической деформации / В. М. Колосков, А. И. Дерягин, Н. Ф. Вильданова, В. Л. Гапонцев // Физическая мезомеханика. — 2006. — Т. 9. № 5. — С. 97–105.

20. Колупаева, С. Н. Неустойчивая пластическая деформация кристаллов / С. Н. Колупаева, В. А. Старенченко, Л. Е. Попов. — Томск: Из-во Томского университета, 1994. — 300 с.

21. Кристиан, Дж. Теория превращений в металлах и сплавах / Дж. Кристиан. — Москва: Мир, 1978. — 806 с.

22. Кузнецов, А. Р. Сагарадзе В.В. О возможном механизме низкотемпературного деформационно-индуцированного растворения интерметаллических фаз в ГЦК сплавах Fe-Ni-Cr / А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе // Физика металлов и металловедение. — 2002. — Т. 93. № 5. — С. 13-16.

23. Исследование деформационно-индуцированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni / А. Р. Кузнецов, С. А. Стариков, В. В. Сагарадзе, И. А. Степанов, В. А.

Печенкин, М. Гирзиг // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 98. № 3. — С. 65–71.

24. Лысова, Г. В. Изучение механизма радиационно-индуцированной сегрегации компонентов вблизи поверхности сплава Fe-20Cr-20Ni после облучения ионами железа / Г. В. Лысова, Г. А. Биржевой, Н. И. Храмушин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2000. — № 5. — С. 48–51.

25. Мак Лин, Д. Механические свойства металлов / Д. Мак Лин. — Москва: Металлургия, 1965. — 431 с.

26. Найфе, А. Введение в методы возмущений / А. Найфе. — Москва: Наука, 1984. — 535 с.

27. Пуарье, Ж. П. Высокотемпературная пластичность кристаллических тел / Ж. П. Пуарье. — Москва: Металлургия, 1982. — 272 с.

28. Попов, Л. Е. Математическое моделирование пластической деформации / Л. Е. Попов, Л. Я. Пудан, С. Н. Колупаева. — Томск: Из-во Томского университета, 1990. — 184 с.

29. Попов, Л. Е. Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов / Л. Е. Попов, Н. А. Конева, И. В. Терешко. — Москва: Металлургия, 1979. — 256 с.

30. Процессы взаимной диффузии в сплавах / под ред. К. П. Гурова. — Москва: Наука, 1973. — 360 с.

31. Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. II. Расслоение неидеальных твердых растворов / Разумов И. К., Гапонцев В. Л., Горностырев Ю. Н., Кесарев А. Г., Ермаков А. Е., Кондратьев В. В // Физика металлов и металловедение. — 2003. — Т. 96. № 4. — С. 5–15.

32. Разумов, И. К. Влияние границ зерен на кинетику распада твердых растворов / И. К. Разумов, Ю. Н. Горностырев // В сб. научн. тр. IV школы-

семинара “Фазовые и структурные превращения в сталях”. Магнитогорск. — 2006. — С. 99–112.

33. Рожанский, В. Н. Краудионная пластичность CsI / В. Н. Рожанский, Н. Л. Сизова, А. А. Урусовская // Физика твердого тела. — 1971. — Т. 13. Вып. 2. — С. 411–415.

34. Рыбин, В. В. Большие пластические деформации и разрушение металлов / В. В. Рыбин. Москва: Metallurgia, 1986. — 224 с.

35. Структурный механизм обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения и упрочнение Fe-Ni сплавов / В. В. Сагарадзе, Н. В. Катаева, И. Г. Кабанова, В. А. Завалишин, А. И. Валиуллин, М. Ф. Ключкина // Физика металлов и металловедение. — 2014. — Т. 115. № 7. С. 704-715.

36. Сагарадзе, В. В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / В. В. Сагарадзе, А. И. Уваров - Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. — 720 с.

37. Сагарадзе, В. В. Аномальные диффузионные фазовые превращения в сталях при интенсивной холодной деформации / В. В. Сагарадзе, В. А. Шабашов // Физика металлов и металловедение. — 2011. — Т. 112. № 2. — С. 155–174.

38. Сагарадзе, В. В. Причины активного низкотемпературного перераспределения никеля в железоникелевых сплавах / В. В. Сагарадзе, В. А. Шабашов // Физика металлов и металловедение. — 1984. — Т. 57. № 6. — С. 1166–1171.

39. Особенности  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения и упрочнения метастабильных сплавов с различной морфологией мартенсита / В. В. Сагарадзе, А. В. Ожиганов, В. А. Шабашов, И. Г. Кабанова // Физика металлов и металловедение. — 1979. — Т. 47. № 3. С. 584–594.

40. Скаков, Ю. А. Высокоэнергетическая холодная пластическая деформация, диффузия и механохимический синтез / Ю. А. Скаков // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2004. — № 4. — С. 3–12.

41. Смирнов, Б. И. Генерация вакансий и изменение плотности щелочно-галоидных кристаллов при пластической деформации / Б. И. Смирнов // Физика твердого тела. — 1991. — Т. 33. № 9. — С. 2513–2526.

42. Старенченко, В. А. Генерация и накопление точечных дефектов в сплавах со сверхструктурой  $L1_2$  при пластической деформации / В. А. Старенченко, О. Д. Пантюхова, Ю. В. Соловьева // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 97. № 6. — С. 9–15.

43. Деформационный фазовый переход порядок – беспорядок в сплаве  $Cu_3Pd$  / С. В. Старенченко, И. П. Замятина, В. А. Старенченко, Э. В. Козлов // Физика металлов и металловедение. — 2000. — Т. 90. № 1. — С. 79–83.

44. Деформационный фазовый переход порядок – беспорядок в сплаве  $Cu_3Pd$ , индуцированный пластической деформацией / С. В. Старенченко, И. П. Замятина, В. А. Старенченко, Э. В. Козлов // Известия вузов. Физика. — 2000. — № 8. — С. 3–9.

45. Старенченко, В. А. Моделирование процесса деформационного разрушения дальнего порядка в сплавах со сверхструктурой  $L1_2$  / В. А. Старенченко, О. Д. Пантюхова, С. В. Старенченко // Физика твердого тела. — 2002. — Т. 44. № 5. — С. 950–957.

46. Генерация точечных дефектов в сплавах со сверхструктурой  $L1_2$  / В. А. Старенченко, С. В. Старенченко, С. Н. Колупаева, О. Д. Пантюхова // Известия вузов. Физика. — 2000. — № 1. — С. 66–70.

47. Механизмы деформационного разрушения дальнего атомного порядка, связанные с генерацией антифазных границ и точечных дефектов в сплавах со сверхструктурой  $L1_2$  / В. А. Старенченко, О. Д. Пантюхова, С. В. Старенченко, С. Н. Колупаева // Физика металлов и металловедение. — 2001. — Т. 91. № 1. — С. 90–98.

48. Модель деформационно-индуцированной сегрегации на движущейся границе зерна в сплаве Fe-Cr-Ni / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе, В. А. Печенкин, И. А. Степанов // Физика металлов и металловедение. — 2006. — Т. 102. № 2. — С. 147–151.

49. Влияние температуры и скорости генерации точечных дефектов на процессы деформационно-индуцированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе, В. А. Печенкин, И. А. Степанов // Физика металлов и металловедение. — 2010. — Т. 109. № 4. — С. 407–414.

50. Кинетика развития деформационно- и радиационно-стимулированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni / С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагарадзе, Ю. Н. Горностырев, В. А. Печенкин, И. А. Степанов // Физика металлов и металловедение. — 2012. — Т. 113. № 3. — С. 255–260.

51. Степанов, И. А. Кинетика радиационно-индуцированной сегрегации на границах зерен в сплавах Fe-Cr-Ni / И. А. Степанов, В. А. Печенкин // Металлы. — 2003. — № 6. — С. 84–90.

52. Степанов, И. А. Моделирование радиационно – индуцированной сегрегации на границах зерен в Fe-Cr-Ni сплавах / И. А. Степанов, В. А. Печенкин // Труды седьмой Российской конференции по реакторному материаловедению. Димитровград. НИИАР. — 2004. — Т. 3. Ч. 3. — С. 212–230.

53. Такамура, Д. И. Точечные дефекты / Д. И. Такамура // Физическое металловедение. Под ред. Р. Кана. Вып. 3. Москва: Мир, 1965. — С. 87–148.

54. Фарбер, В. М. Вклад диффузионных процессов в структурообразование при интенсивной холодной пластической деформации металлов / В. М. Фарбер // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2004. — № 8. — С. 3–9.

55. Фридель, Ж. Дислокации / Ж. Фридель. Москва: Мир, 1967. — 643 с.

56. Штремель, М. А. Об участии диффузии в процессах механического легирования / М. А. Штремель // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2004. — № 8. — С. 10–12.

57. Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel / М. М. Abramova, N. A. Enikeev, R. Z. Valiev, A. Etienne, B. Radiguet, Y. Ivanisenko, X. Sauvage // Materials letters. — 2014. — V. 136. — P. 349–352.

58. Tetragonal Lattice of Tetrataenite (Ordered Fe- Ni<sub>50-50</sub>) from 4 Meteorites / J. F. Albertsen, J. M. Knudsen, N. O. Roy-Poulsen, L. Vistisen // *Physica scripta*. — 1981. — V. 23. — P. 301-306.
59. Birnbaum, H. K. Deformation-produced points defects / H. K. Birnbaum, F. R. Tuler // *Journal of applied physics*. — 1961. — V. 32. — P. 1403–1404.
60. Birnbaum, H. K. Deformation-produced points defects-II / H. K. Birnbaum // *Journal of applied physics*. — 1962. — V. 33. — P. 750–751.
61. Birnbaum, H. K. Formation of point defects during plastic deformation and their subsequent annealing behavior / H. K. Birnbaum // *Journal of applied physics*. — 1963. — V. 34. — P. 2175–2185.
62. Cahn, J. W. On spinodal decomposition / J. W. Cahn // *Acta metallurgica*. — 1961. — V. 9. — P. 795–806.
63. Chaudhri, M. N. Observations of contact damage in MgO and LiF crystals by cathodoluminescence / M. N. Chaudhri, J. T. Hagan, J. K. Wells // *Journal of materials science*. — 1980. — V. 15. № 5. — P. 1189–1193.
64. A consideration of intergranular fracture caused by trace impurity sodium in an Al-5 wt.%Mg alloy / X.-M. Chen, S.-H. Song, L.-Q. Wenig, K. Wang // *Scripta materialia*. — 2008. — V. 58. — P. 902–905.
65. 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. — V. 5. № 2. — P. 49-53.
66. Gornostyrev, Yu. N. Finite Size Effect in Spinodal Decomposition of Nanograined Materials / Yu. N. Gornostyrev, I. K. Razumov, A. Ye. Yermakov // *Journal of materials science*. — 2004. — V. 39. — P. 5003–5009.
67. Hobstetter, J.N. Detection of both vacancies and interstitials in deformed Ge / J.N. Hobstetter, P. Breidt // *Journal of applied physics*. — 1957. — V. 28. — P. 1214–1215.
68. Horikawa, K. Intergranular fracture caused by trace impurities in an Al-5.5 mol% Mg alloy / K. Horikawa, S. Kuramoto, M. Kanno // *Acta metallurgica et materialia*. — 2001. — V. 49. № 19. — P. 3981–3989.

69. Johnson, R. A. Solute segregation in metals under irradiation / R. A. Johnson, N. Q. Lam // *Physical review B*. — 1976. — V. 13. № 10. — P. 4364–4375.

70. Kajitani, T. Numerical simulation of deformation-induced segregation in continuous casting of steel / T. Kajitani, J.-M. Drezet, M. Rappaz // *Metallurgical and materials transactions A*. — 2001. — V. 32A. — P. 1479–1491.

71. 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. Korzhavii, Yu. N. Gornostyrev // *Computational materials science*. — 2016. — Vol. 112. — P. 18–26.

72. Kondratyev, V. V. Grain Boundary Diffusion in Nanocrystalline Materials Produced by Severe Plastic Deformation / V. V. Kondratyev, A. G. Kesarev, I. L. Lomaev — In: *Diffusion Foundations, V. 5, Structure, Thermodynamics and Diffusion Properties of Grain Boundaries and Interfaces*, Editors: V.V. Popov and E.N. Popova, 2015. — P. 111–128.

73. Lejcek, P. Grain boundary segregation in metals / P. Lejcek — Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer, 2010. — 239 p.

74. Lam, N. Q. Solute segregation and precipitation under heavy-ion bombardment / N. Q. Lam, P. R. Okamoto, R. A. Johnson // *Journal of nuclear materials*. — 1978. — V. 78. — P. 408–412.

75. Lemier, C. Grain boundary segregation, stress and stretch: effect on hydrogen absorption in nanocrystalline palladium / C. Lemier, J. Weissmüller // *Acta materialia*. — 2007. — V. 55. № 4. — P. 1241–1254.

76. Lesoult, G. Segregation during solidification with spongy deformation of the mushy zone / G. Lesoult, Ch.-A. Gandin, N. T. Niane // *Acta materialia*. — 2003. — V. 51. № 18. — P. 5263–5283.

77. Lysova, G. V. The investigation of the radiation-induced segregation of the elements near the surface of the Fe-20Cr-20Ni alloy after irradiation with iron ions / G. V. Lysova, G. A. Birzhevoy, I. A. Khramushin // *Surface investigation*. — 2001. — V. 16. — P. 787–793.

78. Marwick, A. D. Calculation of bias due to solute redistribution in an irradiated binary alloy: surfaces of a thin foil / A. D. Marwick // *Journal nuclear materials*. — 1985. — V. 135. — P. 68–76.

79. Meechan, C. J. Recovery of electrical resistivity of Cu, Au, and Ni following cold work at 4 °K / C. J. Meechan, A. Sosin // *Journal of applied physics*. — 1958. — V. 29. — P. 738–739.

80. Meechan, C. J. Electrical resistivity study of lattice defects introduced in copper by 1.25-Mev Electron irradiation at 80 °K / C. J. Meechan, J. A. Brinkman // *Physical review*. — 1956. — V. 103. № 5. — P. 1193–1202.

81. Meyer, R. Martensite-austenite transition and phonon dispersion curves of Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> studied by molecular-dynamics simulations / R. Meyer, P. Entel // *Physical review B*. — 1998. — Vol. 57, Iss. 3. — P. 5140–5143.

82. Militzer, M. Modelling the effect of deformation-induced vacancies on segregation and precipitation / M. Militzer, W. P. Sun, J. J. Jonas // *Acta metallurgica et materialia*. — 1994. — V. 42. № 1. — P. 133–141.

83. Okamoto, P. R. Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys / P. R. Okamoto, L. E. Rehn // *Journal of nuclear materials*. — 1979. — V. 83. — P. 2–23.

84. Pearson, W. B. Resistance and thermoelectric measurements of Cold-Worked copper and the resistance minimum at low temperatures / W. B. Pearson // *Physical review*. — 1955. — V. 97. № 3. — P. 666–669.

85. Pechenkin, V. A. Modeling the radiation-induced segregation of undersized solutes near grain boundaries / V. A. Pechenkin, I. A. Stepanov // *Material science forum*. — 1999. — V. 294–296. — P. 771–774.

86. Temper embrittlement dynamics induced by non-equilibrium segregation of phosphorus in steel 12Cr1MoV / L. Qing, L. Er-bao, L. Dong, C. Xiu-fang // *Scripta materialia*. — 2005. — V. 53. — P. 309–313.

87. Razumov, I. K. Kinetics of spinodal decomposition in driven nanocrystalline alloys / I. K. Razumov, Yu. N. Gornostyrev, A. Ye. Yermakov // *Journal of alloys and compounds*. — 2007. — V. 434–435. — P. 535–539.



88. Rozhanskii, V. N. Electronic microscopy investigation of the surface relief after concentrated load deformation of NaCl crystals / V. N. Rozhanskii, M. A. Velednitskaya // *Physica status solidi (a)*. — 1971. — V. 8. № 2. — P. 551–564.

89. Rehn, L. E. Dose dependence of radiation-induced segregation in Ni 1 at% Si / L. E. Rehn, P. R. Okamoto, H. Wiedersich // *Journal of nuclear materials*. — 1979. — V. 80. — P. 172–176.

90. Atomistic dynamical observation of grain boundary structural changes under electron irradiation / N. Sakaguchi, T. Shibayama, H. Kinoshita, H. Takahashi // *Journal of nuclear materials*. — 2002. — V. 307–311. — P. 1003–1006.

91. Grain boundary segregation in UFG alloys processed by severe plastic deformation / X. Sauvage, A. Ganeev, Y. Ivanisenko, N. Enikeev, M. Murashkin, R. Valiev // *Advanced engineering materials*. — 2012. — V. 14. № 11. — P. 986–974.

92. Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy / X. Sauvage, N. Enikeev, R. Valiev, Y. Nasedkina, M. Murashkin // *Acta materialia*. — 2014. — V. 72. — P. 125–136.

93. Song, S. H. Deformation-induced non-equilibrium grain boundary segregation in dilute alloys / S. H. Song, Q. Zhang, L. Q. Weng // *Materials Science and Engineering: A*. — 2008. — V. 473. — Issues 1–2. — P. 226–232.

94. Sosin, A. Electrical resistivity recovery in cold-worked and electron-irradiated nickel / A. Sosin, J. A. Brinkman // *Acta metallurgica*. — 1959. — V. 7. № 7. — P. 478–494.

95. Sosin, A. Electrical resistivity tensor for aluminum single crystals deformed at helium temperature / A. Sosin, J. S. Koehler // *Physical review*. — 1956. — V. 101. № 3. — P. 972–977.

96. 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.

97. Stepanov, I. A. Calculation of radiation-induced segregation near moving grain boundaries in Fe-Cr-Ni alloys / I. A. Stepanov, V. A. Pechenkin // *Material science forum*. — 1999. — V. 294-296. — P. 775–778.

98. Stepanov, I. A. Modeling of radiation-induced segregation at grain boundaries in Fe–Cr–Ni alloys / I. A. Stepanov, V. A. Pechenkin, Yu. V. Konobeev // *Journal of nuclear materials*. — 2004. — V. 329–333. — P. 1214–1218.

99. Takamura, J. Point defects due to plastic deformation in copper / J. Takamura, S. Miura // *Journal of the physical society of Japan*. — 1962. — V. 17. № 1. — P. 237–238.

100. Grain boundary segregation in neutron-irradiated 304 stainless steel studied by atom probe tomography / T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi, S. Van Dyck // *Journal of nuclear materials*. — 2012. — V. 425. Iss. 1–3. — P. 71–75.

101. Trelewicz, J. R. Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys / J. R. Trelewicz, C. A. Schuh // *Physical review B*. — 2009. — V. 79. — P. 094112–094124.

102. Superstrength of ultrafine-grained aluminium alloys produced by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, N. A. Enikeev, M. Yu. Murashkin, S. E. Aleksandrov, R. V. Goldstein // *Doklady Physcs*. — 2010. — V. 55. № 6. — P. 267–270.

103. Superstrength of nanostructured metals and alloys produced by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, M. Yu. Murashkin, A. V. Ganeev, N. A. Enikeev // *The physics metals and metallography*. — 2012. — V. 113. № 13. — P. 1193–1201.

104. Valiev, R. Z. Bulk nanostructured materials: Fundamentals and Applications / R. Z. Valiev, A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon — New York: John Wiley and Sons, Hoboken, 2014. — P. 436.

105. 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*. — 2015. <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2015.1060543>.

106. Investigation of the deformation mechanism of MgO crystals affected by concentrated load / M. A. Velednitskaya, V. N. Rozhanskii, L. F. Comolova, G. V. Saporin, J. Schreiber, O. Brümmer // *Physica status solidi (a)*. — 1975. — V. 32. № 1. — P. 123–132.

107. Vaks, V. G. Kinetics of phase separation and ordering in alloys / V. G. Vaks // *Physics reports*. — 2004. — V. 391. № 3–6. — P. 157–242.

108. Radiation-induced segregation in Ni-Cu alloys / W. Wagner, L. E. Rehn, H. Wiedersich, V. Naundorf // *Physical Review B*. — 1983. — V. 28. № 12. — P. 6780–6794.

109. Watanabe, S. On the mechanism of radiation-induced segregation / S. Watanabe, N. Sakaguchi, K. Kurome // *Journal of nuclear materials*. — 1997. — V. 240. — P. 251–253.

110. Quantitative studies of radiation-induced segregation and grain boundary migration in Fe-Cr-Ni alloy / S. Watanabe, N. Sakaguchi, N. Hashimoto, H. Takahashi // *Journal of nuclear materials*. — 1995. — V. 224. — P. 158–168.

111. Sink effect of grain boundary on radiation-induced segregation in austenitic stainless steel / S. Watanabe, Y. Takamatsu, N. Sakaguchi, H. Takahashi // *Journal of nuclear materials*. — 2000. — V. 283-287. — P. 152–156.

112. Watanabe, S. Radiation-induced segregation accompanied by grain boundary migration in austenitic stainless steel / S. Watanabe, N. Sakaguchi, N. Hashimoto // *Journal of nuclear materials*. — 1996. — V. 232. — P. 113–118.

113. Westwood, A. R. C. Strain-aging of aluminum-magnesium alloys at liquid-air temperatures / A. R. C. Westwood, T. Broom // *Acta metallurgica*. — 1957. — V. 5. № 2. — P. 77–82.

114. Wiedersich, H. A Theory of radiation-induced segregation in concentrated alloys / H. Wiedersich, P.R. Okamoto, N.Q. Lam // *Journal of nuclear materials*. — 1979. — V. 83. — P. 98–108.

115. Wu, J. A unified model of grain-boundary segregation kinetics / J.Wu, S. Song // *Journal of applied physics*. — 2011. — V. 110. — P. 063531–063545.

116. XMD [Электронный ресурс] // Сайт пакета программ. URL:  
<http://xmd.sourceforge.net/about.html>.