

PACS numbers: 61.66.Dk, 64.75.Op, 68.35.Fx, 68.55.Ln, 81.05.Ni, 81.10.Fq, 81.15.Kk

## Сегрегационное измельчение зёрненной структуры алюминия и его сплавов

Е. В. Луценко, В. А. Крещенко\*, Н. Д. Рудь\*\*, О. В. Соболев\*\*\*,  
М. А. Глущенко\*\*\*, А. И. Зубков\*\*\*

*Национальный научный центр  
«Харьковский физико-технический институт»,  
ул. Академическая, 1,  
61108 Харьков, Украина*

*\*Государственное предприятие «Научно-производственный комплекс  
газотурбостроения «Зоря»–«Машпроект»»,  
Богоявленский проспект, 42-а,  
54018 Николаев, Украина*

*\*\*АО «Мотор Сич»,  
просп. Моторостроителей, 15,  
69068 Запорожье, Украина*

*\*\*\*Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»,  
ул. Кирпичёва, 21,  
61002 Харьков, Украина*

Изучена структура конденсатов и отливок алюминия, сплавов Al–Fe и Al–Zr, кристаллизующихся из паровой фазы и расплава в вакууме. Пока-

Corresponding author: Evgeniy Valentynovych Lutsenko  
E-mail: lutsenkoev@mail.ru

*National Science Centre 'Kharkiv Institute of Physics and Technology',  
1 Akademichna Str., 61108 Kharkiv, Ukraine*

*\*State Enterprise "Zorya"–"Mashproekt" Gas Turbine Research and Development Complex',  
42-a Bogoyavlenskyu Ave., 54018 Mykolaiv, Ukraine*

*\*\*"Motor Sich" JSC,  
15 Motorobudivnykiv Ave., 69068 Zaporizhzhya, Ukraine*

*\*\*\*National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',  
21 Kyrpychov Str., 61002 Kharkiv, Ukraine*

Please cite this article as: E. V. Lutsenko, V. A. Kreshchenko, M. D. Rud',  
O. V. Sobol', M. A. Glushchenko, and A. I. Zubkov, Segregation Refinement of the  
Grain Structure of Aluminium and Its Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**,  
No. 5: 607–620 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.05.0607.

зано, что легирование парового потока матричного металла, — алюминия, — железом до  $\cong 3$  ат. % позволяет снизить величину зерна конденсатов от 2 мкм до 50 нм. Диспергирующее влияние железа и циркония на зёрненную структуру алюминия продемонстрировано на отливках этого металла, где наблюдается уменьшение размера зерна более чем на порядок. Измельчение зёрненной структуры алюминия объясняется формированием зернограницных сегрегаций атомами легирующих элементов при кристаллизации как из пара, так и из расплава.

**Ключевые слова:** конденсация, кристаллизация, сегрегация, размер зерна, алюминий.

Вивчено структуру конденсатів і відливок алюмінію, стопів Al–Fe та Al–Zr, які кристалізуються з парової фази та розтопу у вакуумі. Показано, що легування парового потоку матричного металу, — алюмінію, — Ферумом до  $\cong 3$  ат. % уможливорює знизити величину зерна конденсатів від 2 мкм до 50 нм. Диспергувальний вплив заліза та цирконію на зеренну структуру алюмінію продемонстровано на відливках цього металу, де спостерігається зменшення розміру зерна більш ніж на порядок. Подрібнення зеренної структури алюмінію пояснюється формуванням зерномежових сегрегацій атомами легувальних елементів при кристалізації як з пару, так і з розтопу.

**Ключові слова:** конденсація, кристалізація, сегрегація, розмір зерна, алюміній.

The structure of condensates and cast samples of aluminium, Al–Fe and Al–Zr alloys crystallized from both the melt and the vapour phase in a vacuum is studied. As shown, the alloying of the vapour flow of a matrix metal, i.e. aluminium, with iron up to  $\cong 3$  at. % reduces the grain size of condensates from 2  $\mu\text{m}$  to 50 nm. The dispersing effect of iron and zirconium on the grain structure of aluminium is demonstrated on the castings of this metal, where a decrease in the grain size is observed by more than one order of magnitude. Refinement of the grain structure of aluminium is explained by the formation of the grain-boundary segregation by atoms of alloying elements during crystallization from both the vapour and the melt.

**Key words:** condensation, crystallization, segregation, grain size, aluminium.

*(Получено 8 февраля 2017 г.; окончат. вариант — 16 марта 2017 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка теоретических представлений и экономически обоснованных технологий получения металлов с высокодисперсной, в том числе и наноразмерной зёрненной структурой, является актуальной задачей современного металловедения [1, 2]. Среди различных направлений решения этой проблемы наиболее перспективным яв-

ляется концепция «полезных» и «вредных» примесей [3, 4], заключающаяся в том, чтобы на границах зёрен матричного металла сконцентрировать атомы определённых легирующих элементов в виде адсорбционных слоёв, называемых обычно равновесными зернограничными сегрегациями [3]. Эти адсорбционные слои могут быть получены как при кристаллизации из различных сред, так и при последующей термической обработке. Теоретической основой этого направления являются работы Гиббса [5], Ленгмюра [6], Маклина [7], Си [8], а также многочисленные экспериментальные результаты, например [9–11], и промышленно освоенные технологии модифицирования различных сплавов [12, 13]. Важным выводом этих исследований является то, что общие закономерности адсорбционных процессов, протекающих на свободных поверхностях, должны сохраняться и при формировании границ зёрен в процессе кристаллизации металлов из различных сред [14–16]. Поэтому, исследование указанных процессов целесообразно проводить на объектах, получаемых из паровой фазы в вакууме и из расплава. Это обусловлено несколькими факторами. Во-первых, фронт кристаллизации при формировании конденсата является свободной поверхностью, что позволяет применять для интерпретации экспериментальных результатов теоретические представления, описывающие адсорбционные процессы на свободных поверхностях [5, 6], и определять степень активности легирующих элементов по отношению к поверхности матричного металла. Во-вторых, при получении объектов конденсацией из паровой фазы исключается вдувающее влияние на адсорбционные процессы посторонних примесей, всегда содержащихся в расплавах. В-третьих, возникает возможность использовать полученные экспериментальные результаты для оценки способности тех или иных легирующих элементов формировать равновесные зернограничные сегрегации в матричных металлах при их кристаллизации из расплавов. И наконец, в ряде работ, например [17, 18], посвящённых изучению наноструктурных металлов Al–Fe, получаемых вакуумными и порошковыми технологиями, отмечается положительное влияние железа на прочность и термическую стабильность этих материалов, вопреки установленным фактам отрицательного воздействия железа на свойства металлургических сплавов на основе алюминия [12]. Полученная информация может быть использована для разработки технологий получения отливок различных металлов с мелкозернистой равноосной структурой.

Вместе с тем, закономерности образования, строение, фазово-структурное состояние равновесных зернограничных сегрегаций и характер распределения легирующих металлов в объёме матричного металла, получаемого кристаллизацией из различных сред, изучены недостаточно и им посвящены единичные работы [19–23].

В этой связи целью данной работы явилось сравнительное исследование структуры однокомпонентного алюминия и сплавов Al–Fe и Al–Zr, кристаллизующихся из паровой фазы и расплава в вакууме, а также изучение возможности снижения размера зерна матричного металла путём его модифицирования малорастворимыми более тугоплавкими металлами.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследований являлись конденсаты и отливки алюминия, сплавы Al–Fe, Al–Zr, нихром и нихром–цирконий. Содержание железа в конденсатах варьировали в диапазоне от 0,1 до  $\cong 4$  ат.%, в отливках концентрация железа составляла 0,1 и 0,33 ат.%, циркония  $\cong 0,2$  ат.%.

Фольги конденсатов Al и Al–Fe толщиной до 50 мкм получали PVD-технологией путём испарения составляющих компонентов из различных источников и последующей конденсацией смесей их паров на неориентирующих ситалловых подложках в одинаковых технологических условиях. Подложку перед конденсацией нагревали до температуры  $\cong 200^\circ\text{C}$ , которая до конца эксперимента повышалась до  $250^\circ\text{C}$ . В течение  $\cong 5$  мин после окончания эксперимента температура подложки снижалась до  $\cong 100^\circ\text{C}$ , время охлаждения до комнатной температуры составляло около 90 мин. Отливки кристаллизовали в керамических тиглях со скоростью охлаждения примерно 2 градуса в секунду, что находится в диапазоне низких скоростей охлаждения отливок алюминиевых сплавов, используемых в промышленности [12, 13]. Давление остаточных паров в вакуумной камере при получении конденсатов и отливок составляло  $\cong 10^{-3}$  Па.

Концентрацию легирующих элементов контролировали рентгеноспектральным методом. Структуру конденсатов и отливок изучали методами рентгеновской дифрактометрии, световой, просвечивающей и растровой электронной микроскопии на приборах ДРОН-3М, OptikaM XDS-3Met, JEM-2100, JSM-T300 фирмы JEOL соответственно. Характер распределения легирующих элементов в конденсатах определяли на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 в режиме картирования по плоскости, в отливках — на растровом электронном микроскопе JSM-T300 фирмы JEOL.

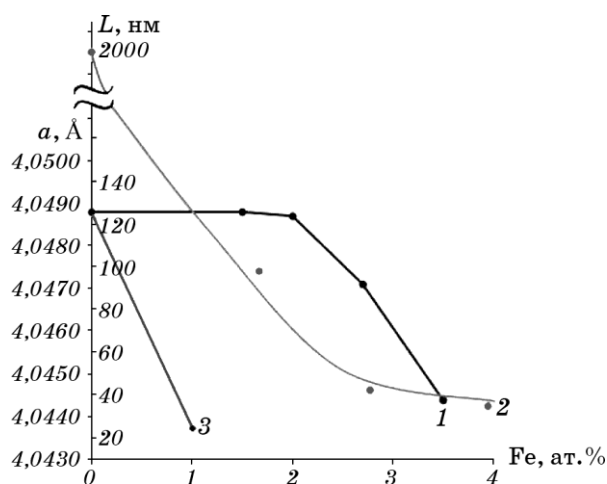
По металлографическим и тёмнопольным электронно-микроскопическим изображениям, полученным в дифракционных рефлексах алюминия, определяли средний условный размер зерна в плоскости параллельной поверхности конденсата. Величину областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали в направлении перпендикулярном поверхности образцов методом аппроксимации. Период решётки определяли  $\sin^2\psi$ -методом [24]. В качестве эталона для

определения инструментальной функции прибора использовали химически чистый отожжённый порошок алюминия.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены экспериментальные зависимости периода кристаллической решётки ( $a$ ) и среднего размера зерна ( $L$ ) матричного металла — алюминия от концентрации железа в фольгах. Видно, что обе кривые имеют два участка: до содержания железа  $\cong 2$  ат.% не происходит заметного изменения величины  $a$ , но при этом наблюдается резкое снижение размера зерна. Следует отметить, что изменение в характере зависимостей  $a-f(C, \text{ ат. \% Fe})$  и  $L-f(C, \text{ ат. \% Fe})$  происходят примерно при одинаковом содержании железа в конденсатах.

В этом диапазоне концентраций на электронограммах и дифрактограммах отсутствуют дифракционные рефлексы, принадлежащие железосодержащим интерметаллидам. На втором участке, при большей концентрации железа в конденсатах, происходит снижение величины  $a$  и выход зависимости  $L-f(C, \text{ ат. \% Fe})$  на пологий участок. Области когерентного рассеяния в однокомпонентных конденсатах алюминия, оценённые по дифрактограммам, более чем на порядок меньше размеров зёрен, определённых по электронно-



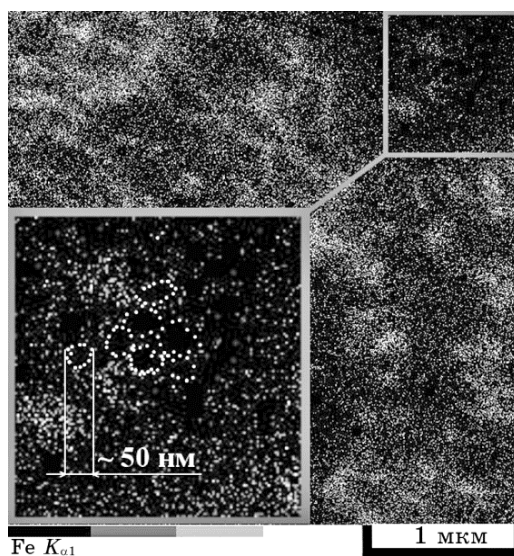
**Рис. 1.** Влияние концентрации железа в конденсатах Al–Fe на период кристаллической решётки (1) и размер зерна (2) алюминиевой матрицы, 3 — зависимость по Vegарду.

**Fig. 1.** Effect of iron concentration in the Al–Fe condensates on the period of the crystal lattice (1) and the grain size (2) of the aluminium matrix, 3—Vegard dependence.

микроскопическим изображениям. По мере увеличения содержания железа различие между этими структурными параметрами уменьшается и их значения практически совпадают при концентрациях Fe более  $\cong 1,5$  ат.%. Эти результаты соответствуют литературным данным, свидетельствующим об отсутствии фрагментации внутри зёрен нанометрового размера [25, 26]. На электронограммах и дифрактограммах появляются дифракционные рефлекссы, принадлежащие интерметаллидам стехиометрического состава  $Al_{13}Fe_4$ .

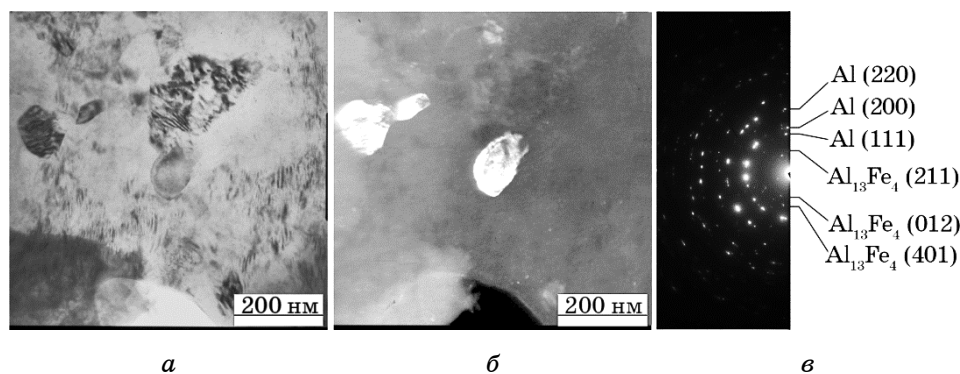
Следует отметить, что конденсаты, содержащие до  $\cong 2$  ат.% железа, демонстрируют повышение прочностных характеристик по сравнению с однокомпонентным алюминием; при дальнейшем увеличении концентрации железа происходит охрупчивание и снижение прочностных свойств. Механизм этих явлений требует отдельного рассмотрения. Изменение периода кристаллической решётки алюминиевой матрицы свидетельствует о формировании пересыщенного раствора атомами железа в алюминии. Максимальная растворимость, оценённая из зависимости Вегарда (рис. 1, прямая 3), составляет  $\cong 1$  ат.%.

Весьма показательными являются результаты исследования распределения атомов железа по плоскости фольги, проведённого в режиме картирования (рис. 2). На этих снимках наблюдается неоднородный характер распределения атомов Fe. Видно, что области



**Рис. 2.** Карта распределения атомов железа по поверхности фольги Al–3,2 ат.% Fe (характеристическое излучение  $Fe_{K\alpha}$ ).

**Fig. 2.** The map of distribution of iron atoms over the surface of the Al–3.2 at.% Fe foil (characteristic  $Fe_{K\alpha}$  radiation).



**Рис. 3.** Электронно-микроскопические изображения структуры конденсатов Al–Fe ( $\cong 1,8$  ат.% Fe): светлое поле (а), тёмное поле (б), электронограмма (в).

**Fig. 3.** Electron-microscopy images of the structure of Al–Fe ( $\cong 1.8$  at.% Fe) condensates: bright field (a), dark field (б), electron diffraction (в).

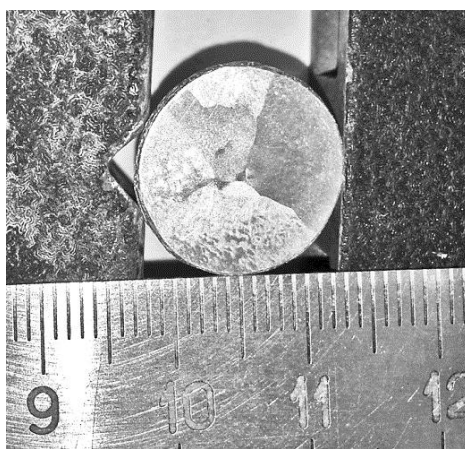
свободные от следов характеристического излучения  $Fe_{K\alpha}$  имеют размер  $\cong 50$  нм, что хорошо соответствует величине ОКР, определённой рентгеновским методом (рис. 1) и по данным тёмнопольных электронно-микроскопических изображений (рис. 2).

Совокупность представленных данных и теоретические оценки, проведённые по методике, изложенной в работе [23], убедительно свидетельствуют, что области перегибов на зависимостях  $a-f(C, \text{ ат. \% Fe})$  и  $L-f(C, \text{ ат. \% Fe})$  (рис. 1) соответствуют той концентрации железа, которая необходима и достаточна для образования на границах зёрен алюминиевой матрицы сегрегаций атомов железа в виде моноатомных адсорбционных слоёв. Они формируются при кристаллизации двухкомпонентного пара на поверхности растущих зародышей алюминия, превращаясь в зернограничные сегрегации при их соприкосновении, и блокируют при этом дальнейший рост зёрен алюминиевой матрицы. Дальнейшее повышение концентрации железа более той, которая соответствует областям перегибов зависимостей  $a-f(C, \text{ ат. \% Fe})$  и  $L-f(C, \text{ ат. \% Fe})$ , приводит к насыщению адсорбционной ёмкости поверхностей алюминиевых кристаллов и «лишние» атомы железа входят в кристаллическую решётку алюминия, образуя пересыщенный раствор, и формируют интерметаллиды сначала на границах, а по мере увеличения концентрации и в объёме зёрен. Описанный сценарий образования зернограничных сегрегаций соответствует механизму формирования адсорбционных слоёв Ленгмюра–Маклина [27].

Важной особенностью таких моноатомных сегрегаций является сильная связь между атомами железа и алюминия на границах зё-

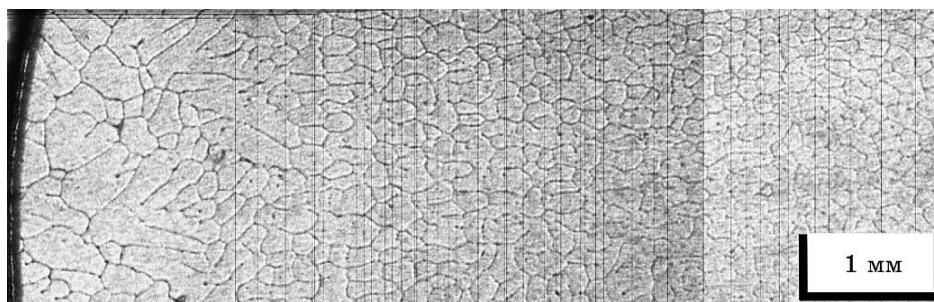
рен, повышающая их когезионную прочность [28]. Поскольку формирование конденсатов происходит из паровой фазы и фронт кристаллизации является свободной поверхностью, то приведённые результаты свидетельствуют о том, что атомы железа проявляют активность по отношению к свободной поверхности, а затем и границам зёрен алюминия до той концентрации, которая необходима для образования моноатомных адсорбционных слоёв. При этом они блокируют рост зёрен алюминиевой матрицы, выступая в качестве модификатора.

Модифицирующее действие более тугоплавких и малорастворимых в алюминии железа и циркония было продемонстрировано на отливках, кристаллизующихся в керамических тиглях в вакууме с малой скоростью охлаждения.



**Рис. 4.** Металлографическое изображение структуры однокомпонентного Al.

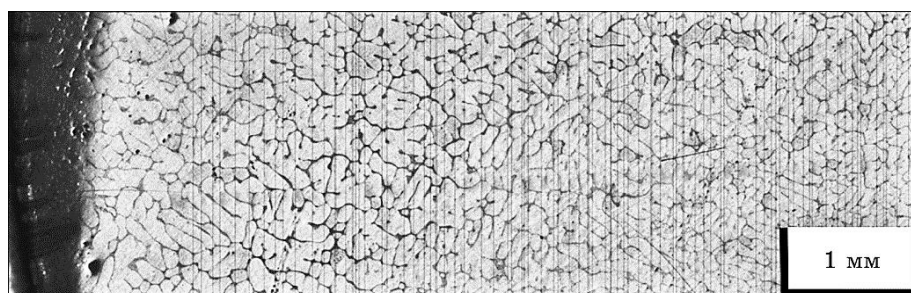
**Fig. 4.** Metallographic image of the one-component Al structure.



**Рис. 5.** Металлографическое изображение структуры Al–0,1 ат.% Fe.

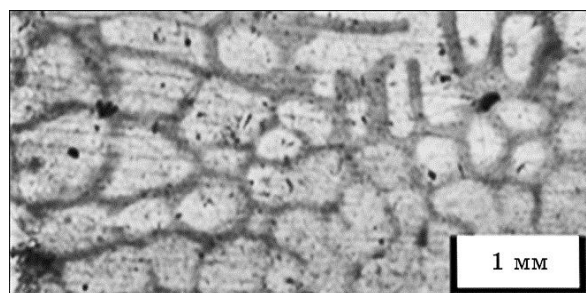
**Fig. 5.** Metallographic image of the Al–0.1 at.% Fe structure.





**Рис. 6.** Металлографическое изображение структуры Al–0,33 ат.% Fe.

**Fig. 6.** Metallographic image of the Al–0.33 at.% Fe structure.

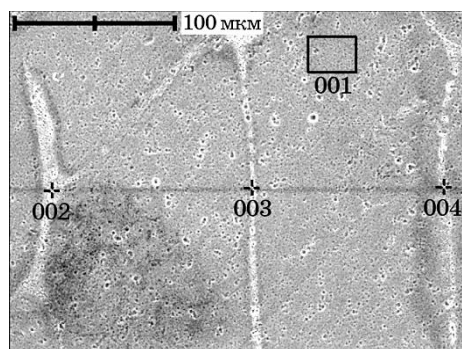


**Рис. 7.** Металлографическое изображение структуры Al–0,2 ат.% Zr.

**Fig. 7.** Metallographic image of the Al–0.2 at.% Zr structure.

На рисунках 4–7 представлены металлографические изображения отливок однокомпонентного алюминия и сплавов Al–0,1 ат.% Fe, Al–0,33 ат.% Fe, Al–0,2 ат.% Zr. Как следует из приведённых изображений, формирование структуры отливок происходит по механизму ячеистого роста кристаллов. Средний размер зерна в однокомпонентном слитке алюминия составляет 7 мм, в отливках Al–0,1 ат.% Fe и Al–0,33 ат.% Fe — 220 мкм и 200 мкм соответственно.

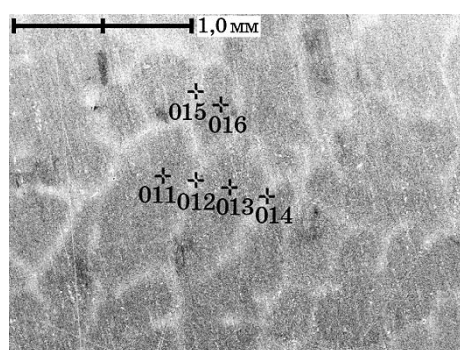
Важным результатом является то, что присутствие небольшого количества атомов железа и циркония более чем на порядок снижает размер зерна алюминиевой матрицы. Изучение характера распределения атомов железа и циркония по объёму слитков (рис. 8, 9) свидетельствует о том, что эти элементы концентрируются на границах зёрен, препятствуя их росту при кристаллизации из расплава. Следует отметить также, что относительный объём, занимаемый равноосной структурой, максимален в отливках, содержащих  $\cong 0,1$  ат.% Fe (рис. 5). Увеличение концентрации железа приводит к уменьшению зоны равноосных кристаллов. Этот эффект аналогич-



№ точки	Al	Fe
001	100,0	–
002	98,32	1,68
003	99,95	0,05
004	96,55	3,45

Рис. 8. Распределение атомов железа по объёму слитка Al–0,1 ат.% Fe.

Fig. 8. Distribution of iron atoms in the cast Al–0.1 at.% Fe bulk.



№ точки	Al	Zr
011	100,0	–
012	100,0	–
013	100,0	–
014	99,63	0,37
015	99,89	0,11
016	100,0	–

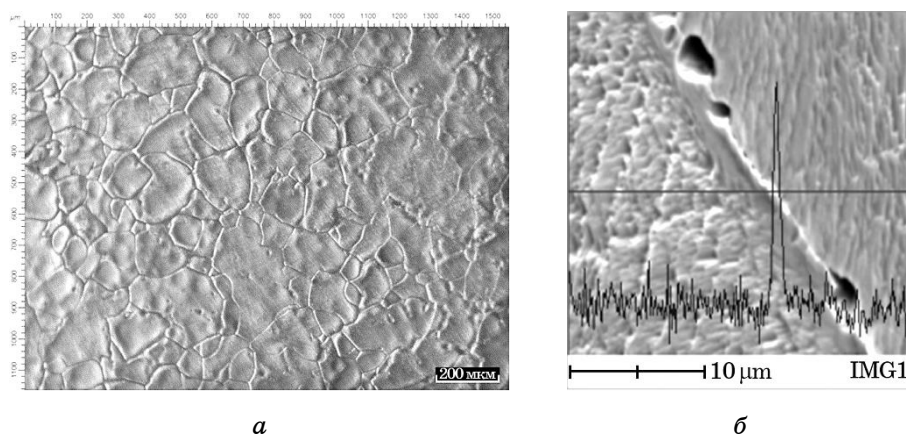
Рис. 9. Распределение атомов циркония по объёму слитка Al–0,2 ат.% Zr.

Fig. 9. Distribution of zirconium atoms in the cast Al–0.2 at.% Zr bulk.

чен известному явлению перемодифицирования [29]. Описанные закономерности обнаружены также на отливках никрома содержащих примерно 0,1 ат.% Zr (рис. 10, б). Видно, что и в этом случае наблюдается концентрирование циркония на границах зёрен матричного металла.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что легирование конденсатов алюминия железом до  $\cong 3$  ат.% приводит к снижению размера зерна от 2 мкм до 50 нм.
2. При конденсации паровой смеси атомов алюминия и железа сначала происходит формирование сегрегаций атомов железа на границах зёрен алюминиевой матрицы в виде моноатомных слоёв. По мере увеличения концентрации, атомы железа образуют пересы-



**Рис. 10.** Металлографическое изображение структуры нихрома (а) и распределение циркония по объёму слитка нихром–0,1 ат.% циркония (б).

**Fig. 10.** Metallographic image of the nichrome structure (а) and distribution of zirconium in the cast nichrome–0.1 at.% Zr bulk (б).

щенный раствор на основе ГЦК-решётки алюминия и интерметаллиды на границах и в объёме зёрен матричного металла.

3. Показано, что модифицирование расплава алюминия, кристаллизующегося в определённых технологических условиях, железом и цирконием до концентраций  $\cong 0,1-0,2$  ат.% приводит к снижению величины зерна алюминиевой матрицы более чем на порядок. При этом структура слитка является ячеистой или равноосной.

4. Модифицирующее действие железа и циркония на зёрненную структуру конденсатов и отливок алюминия обусловлено формированием атомами железа и циркония зернограничных сегрегаций, препятствующих росту зерна при получении металла.

5. Совокупность полученных экспериментальных результатов и теоретических оценок открывает возможность измельчения зёрненной структуры матричных металлов, получаемых различными технологиями, путём их модифицирования более тугоплавкими металлами. Для этого необходимо подобрать соответствующий элементный состав с определёнными физико-химическими свойствами компонентов и создать такие технологические условия получения металлов, в которых появится возможность формирования зернограничных сегрегаций атомами веществ-модификаторов в виде монослойных адсорбционных слоёв.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк,

- Д. А. Колесников, П. В. Турбин, И. Н. Торяник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 8: 1061 (2013).
2. V. I. Ivashchenko, S. N. Dub, P. L. Scrynskii, A. D. Pogrebnjak, O. V. Sobol', G. N. Tolmacheva, V. M. Rogoz, and A. K. Sinel'chenko, *J. Superhard Mater.*, **38**, No. 2: 103 (2016).
  3. Е. Э. Гликман, Р. Э. Брувер, *Металлофизика*, **43**: 42 (1973).
  4. С. А. Фирстов, Ю. Ф. Луговской, *Электронная микроскопия и прочность материалов. Сер.: Физическое материаловедение, структура и свойства материалов*, **15**: 83 (2008).
  5. J. W. Gibbs, *Collected Works* (New Haven: Yale University Press: 1948), vol. 1, p. 219.
  6. I. Langmuir, *I. Am. Chem. Soc.*, **38**: 222 (1916).
  7. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals* (New York: Oxford Univ. Press: 1957).
  8. M. P. Seah, *Acta Metall. Mater.*, **28**, No. 7: 955 (1980).
  9. K. E. Knipling, D. C. Dunand, and D. N. Seidman, *Acta Mater.*, **56**, No. 6: 1182 (2008).
  10. P. Zhang, J. Y. Zhang, J. Li, G. Liu, K. Wu, Y. Q. Wang, and J. Sun, *Acta Mater.*, **76**: 221 (2014).
  11. A. Inoue, F. L. Kong, S. L. Zhu, C. T. Liu, and F. Al-Marzouki, *Mat. Res.*, **18**, No. 6: 1414 (2015).
  12. *Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справочник* (Ред. Дж. Е. Хэтч) (Москва: Металлургия: 1989).
  13. Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин, *Инокулирование железоуглеродистых сплавов* (Москва: Металлургия: 1993).
  14. M. T. Thomas, D. R. Baer, R. H. Jones, and S. M. Bruemmer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, No. 1: 22 (1980).
  15. H. J. Grabke, *Steel Res.*, **57**, No. 4: 178 (1986).
  16. M. P. Seah and E. D. Hondros, *Proc. Roy. Soc.*, **A335**: 191 (1973).
  17. S. S. Nayaka, M. Wollgartenb, J. Banhartb, S. K. Pabia, and B. S. Murtyc, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**: 2370 (2010).
  18. B. D. Saller, T. Hu, K. Ma, L. Kurmanaeva, E. J. Lavernia, and J. M. Schoenung, *J. Mater. Sci.*, **50**, No. 13: 4683 (2015).
  19. M. F. Francis, M. N. Neurock, X. W. Zhou, J. J. Quan, H. N. G. Wadley, and E. B. Webb, *J. Appl. Phys.*, **104**: 034310 (2008).
  20. J. R. Trelewicz and C. A. Schuh, *Phys. Rev. B*, **79**, No. 9: 094112 (2009).
  21. N. Q. Vo, J. Schäfer, R. S. Averback, K. Albe, Y. Ashkenazy, and P. Bellon, *Scr. Mater.*, **65**, No. 8: 660 (2011).
  22. A. Ye. Barmin, O. V. Sobol', A. I. Zubkov, and L. A. Mal'tseva, *Phys. Metal. Metalogr.*, **116**, No. 7: 706 (2015).
  23. Е. В. Луценко, О. В. Соболев, А. И. Зубков, *Журнал нано- и электронной физики*, **7**, № 3: 03042 (2015).
  24. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (Москва: Металлургия: 1982).
  25. Н. И. Носкова, Р. Р. Мулюков, *Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы* (Екатеринбург: УрО РАН: 2003).
  26. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (Москва: Логос: 2000).

27. H. Brune, *Physics of Covered Solid Surfaces* (Ed. H. P. Bonzel), vol. III/42, subvol. A, pt. 1 of Landolt Börnstein New Series, Group III: Condensed Matter (Berlin: Springer: 2001), p. 217.
28. Э. Зенгуил, *Физика поверхности* (Москва: Мир: 1990).
29. В. К. Семенченко, *Поверхностные явления в металлах и сплавах* (Москва: Гос. изд-во технико-теорет. лит.: 1957).

## REFERENCES

1. N. A. Azarenkov, O. V. Sobol', V. M. Beresnev, A. D. Pogrebnyak, D. A. Kolesnikov, P. V. Turbin, and I. N. Toryanik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 8: 1061 (2013) (in Russian).
2. V. I. Ivashchenko, S. N. Dub, P. L. Scrynskii, A. D. Pogrebnyak, O. V. Sobol', G. N. Tolmacheva, V. M. Rogoz, and A. K. Sinel'chenko, *J. Superhard Mater.*, **38**, No. 2: 103 (2016).
3. E. E. Glikman and R. E. Bruver, *Metallofizika*, **43**: 42 (1973) (in Russian).
4. S. A. Firstov and Yu. F. Lugovskoy, *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost' Materialov. Ser.: Fizicheskoe Materialovedenie, Struktura i Svoystva Materialov*, **15**: 83 (2008) (in Russian).
5. J. W. Gibbs, *Collected Works* (New Haven: Yale University Press: 1948), vol. 1, p. 219.
6. I. Langmuir, *I. Am. Chem. Soc.*, **38**: 222 (1916).
7. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals* (New York: Oxford Univ. Press: 1957).
8. M. P. Seah, *Acta Metall. Mater.*, **28**, No. 7: 955 (1980).
9. K. E. Knipplinga, D. C. Dunand, and D. N. Seidman, *Acta Mater.*, **56**, No. 6: 1182 (2008).
10. P. Zhang, J. Y. Zhang, J. Li, G. Liu, K. Wu, Y. Q. Wang, and J. Sun, *Acta Mater.*, **76**: 221 (2014).
11. A. Inoue, F. L. Kong, S. L. Zhu, C. T. Liu, and F. Al-Marzouki, *Mat. Res.*, **18**, No. 6: 1414 (2015).
12. *Алюминий: Свойства и Физическое Metallovedenie: Spravochnik* [Aluminium: Properties and Physical Metallurgy: Handbook] (Ed. J. E. Hatch) (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
13. Ya. E. Goldshtein and V. G. Mizin, *Inokulirovanie Zhelezouglerodistykh Splavov* [Inoculation of Iron–Carbon Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1993) (in Russian).
14. M. T. Thomas, D. R. Baer, R. H. Jones, and S. M. Bruemmer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, No. 1: 22 (1980).
15. H. J. Grabke, *Steel Res.*, **57**, No. 4: 178 (1986).
16. M. P. Seah and E. D. Hondros, *Proc. Roy. Soc.*, **A335**: 191 (1973).
17. S. S. Nayaka, M. Wollgartenb, J. Banhartb, S. K. Pabia, and B. S. Murtyc, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**: 2370 (2010).
18. B. D. Saller, T. Hu, K. Ma, L. Kurmanaeva, E. J. Lavernia, and J. M. Schoenung, *J. Mater. Sci.*, **50**, No. 13: 4683 (2015).
19. M. F. Francis, M. N. Neurock, X. W. Zhou, J. J. Quan, H. N. G. Wadley, and E. B. Webb, *J. Appl. Phys.*, **104**: 034310 (2008).
20. J. R. Trelewicz and C. A. Schuh, *Phys. Rev. B*, **79**, No. 9: 094112 (2009).
21. N. Q. Vo, J. Schäfer, R. S. Averbach, K. Albe, Y. Ashkenazy, and P. Bellon,

- Scr. Mater.*, **65**, No. 8: 660 (2011).
22. A. Ye. Barmin, O. V. Sobol', A. I. Zubkov, and L. A. Mal'tseva, *Phys. Metal. Metalogr.*, **116**, No. 7: 706 (2015).
  23. E. V. Lutsenko, O. V. Sobol', and A. I. Zubkov, *Zhurnal Nano- i Elektronnoy Fiziki*, **7**, No. 3: 03042 (2015) (in Russian).
  24. Ya. S. Umanskiy, Yu. A. Skakov, A. N. Ivanov, and L. N. Rastorguev, *Kristallografiya, Rentgenografiya i Elektronnaya Mikroskopiya* [Crystallography, Radiography and Electron Microscopy] (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
  25. N. I. Noskova and R. R. Mulyukov, *Submikrokristallicheskie i Nanokristallicheskie Metally i Splavy* [Submicrocrystalline and Nanocrystalline Metals and Alloys] (Yekaterinburg: UB RAS: 2003) (in Russian).
  26. R. Z. Valiev and I. V. Aleksandrov, *Nanostrukturnye Materialy, Poluchennyye Intensivnoy Plasticheskoy Deformatsiey* [Nanostructured Materials Obtained by Severe Plastic Deformation] (Moscow: Logos: 2000) (in Russian).
  27. H. Brune, *Physics of Covered Solid Surfaces* (Ed. H. P. Bonzel), vol. III/42, subvol. A, pt. 1 of Landolt Börnstein New Series, Group III: Condensed Matter (Berlin: Springer: 2001), p. 217.
  28. E. Zenguil, *Fizika Poverkhnosti* [Surface Physics] (Moscow: Mir: 1990) (in Russian).
  29. V. K. Semenchenko, *Poverkhnostnye Yavleniya v Metallakh i Splavakh* [Surface Phenomena in Metals and Alloys] (Moscow: Gos. Izd. Tekhniko-Teoret. Lit.: 1957) (in Russian).