

Ю. О. Ляшенко, С. І. Дерев'янку, О. А. Шматко

**РОЗРАХУНОК ВПЛИВУ ДОДАВАННЯ ТРЕТЬОГО КОМПОНЕНТА  
ДО СИСТЕМИ Cu-Ti НА ЕНЕРГІЮ СЕГРЕГАЦІЇ  
В ПРОЦЕСАХ КОМІРКОВОГО РОЗПАДУ**

*Проаналізовано вплив додавання третього компоненту (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn та Zr) на величини енергій сегрегації в об'ємі фаз та в міжфазних межах металевих полікристалічних систем Cu-4,35 ат.%Ti, що розпадаються за комірковим механізмом. Розрахунок ентальпій сегрегації проведено за врахування енергій міжатомної та пружної взаємодії атомів різного сорту. Характерною добавкою, що прискорює швидкість коміркового розпаду сплаву Cu-4,35 ат.% Ti є добавка Ni на противагу добавки Co, яка сповільнює цю швидкість. З модельних розрахунків ентальпій змішування в об'ємі зерен та в міжфазних межах встановлено, що за добавок Ni і Co до сплаву Cu-4,35 ат.% Ti сильно відмінними є лише ентальпії змішування в об'ємі зерен фаз. Встановлені особливості важливі для побудови моделі динамічної сегрегації та її впливу на швидкість коміркового розпаду потрійних систем.*

**Ключові слова:** сегрегація, поверхнева енергія, міграція меж зерен, дифузія, комірковий розпад.

**Вступ**

Одним з кардинальних питань дослідження кінетики фазо-структурних перетворень таких як рекристалізація, ріст зерен, комірковий розпад пересичених твердих розчинів [1, 2], кінетичної та термодинамічної стабілізації нанокристалічних плівок за впливу сегрегації на міжфазних межах [3-5] є аналіз впливу доданку третього компонента на рухомість меж зерен у сплавах. Важливим фактором, який впливає на термодинамічну та експлуатаційну стабільність полікристалічних структур, є сегрегація атомів на міжзеренних та міжфазних межах. Принципово відмінними є дві ситуації, а саме, існування рівноважних чи нерівноважних сегрегацій. Рівноважні сегрегації виникають на нерухомих межах та описуються з використанням термодинамічних принципів рівноваги підсистем [5-9]. Іншим способом описуються процеси динамічної сегрегації, коли процес відбувається за руху поверхонь розмежування фаз з певними швидкостями [10-15]. При цьому, якщо поверхня розмежування фаз рухається з відносно малою швидкістю, то всередині межі фаз стає можливим досягнення рівня рівноважної сегрегації компонентів. Вплив процесу притягання сегрегованих атомів висококутовою межею зерен на швидкість фазових перетворень особливо цікаво дослідити в системах, які розпадаються за комірковим механізмом [1, 10-18] за низьких гомологічних температур. В ході коміркового розпаду фронт реакції рухається у масив пересиченого твердого розчину, одержаного загартуванням від високих гомологічних температур сплаву. При цьому рухові відбувається поперечний дифузійний перерозподіл компонентів всередині області перетворення, що забезпечує розпад пересиченого сплаву на менш пересичений твердий розчин і фазу випадання. Основними параметрами коміркового росту є швидкість міграції меж зерен ( $v$ ), що є фронтом з величиною міжплатівкової відстані ( $l$ ). Даний параметр  $l$  є шириною шляху дифузії атомів розчиненого елемента і разом з коефіцієнтом зерномежової дифузії цих атомів рухомим фронтом коміркової реакції  $D_b$ , товщиною фронту –  $\lambda$  та сегрегаційним фактором –  $s$  пов'язаний з величиною  $v$  співвідношенням  $v = (4s\lambda D_b) / l^2$ .

У роботі [17] досліджено вплив доданків третього елемента (див. табл. 1) на  $\nu$  та потрібний добуток  $s\lambda D_b$  у сплаві Cu-4,35 at.%Ti за температури 873 К. Величини  $\nu$  визначено методом оптичної металографії. В табл. 1 десять елементів розташовано в порядку впливу на  $\nu$ . Отже, лише нікель та індій прискорюють комірковий розпад.

Стосовно прискорення або гальмування руху фронту коміркової реакції третім елементом донині немає остаточних аргументів. Окремі успіхи у поясненні прискорення або ж гальмування коміркового розпаду в окремо взятій системі, що базуються на аналізі різниці розмірів атомів, максимальної розчинності домішки в металі-основі, її температури плавлення або ж її впливу на крутизну концентраційної залежності параметра кристалічної ґратниці метала-розчинювача, на інших системах не мають підтвердження як загальне правило [17]. В роботі [17] проведено аналіз припущення, що загальнішим є розгляд впливу третього елемента на  $\nu$ , зауваживши його роль в утворенні фази випадання, тобто його адсорбційної активності. Так, ще в [1] результати впливу додаткового легування на швидкість росту комірок інтерпретувалися саме з точки зору наявності сегрегацій на межах зерен (у випадку гальмування даного процесу) або ж їх відсутності за підвищених значень  $\nu$ , близьких до таких у нелегованому сплаві. Однак й такий підхід до проблеми не дає однозначної відповіді. Отже, швидкість руху фронту коміркової реакції має залежати від поведінки домішкових атомів на або перед тим фронтом. У роботі [17] поведінка атомів домішок (пов'язана з горофільністю або горофобністю) характеризується статистичним узагальненими моментами атомів ( $m_s$ ), їх різницею між домішковим елементом та металом-основною ( $m_{s3} - m_{sCu}$ ) (див. табл.1).

В роботі [18] проведено аналіз впливу легування на комірковий розпад у сплавах свинець-олово та показано, що горофобні (поверхнево-інеактивні) домішки гальмують його, тоді як горофільні (поверхнево-активні) – можуть і гальмувати й прискорювати даний процес. До аналізу своїх результатів автори [18] залучають співвідношення, яке описує зміну швидкості міграції фронту коміркової реакції в результаті легування

$$\nu \sim (8V_m s \lambda D_b / RT)^2 (G_c - (2\sigma / l) - (k\gamma / r_c) - G_{br}), \quad (1)$$

де  $G_c$  - хімічна рушійна сила процесу;  $\sigma$  та  $\gamma$  - питома поверхнева енергія міжфазних меж та енергія меж зерен;  $V_m$  - молярний об'єм сплаву;  $T$  - температура старіння;  $k$  - співвідношення розподілу домішки у межі та об'ємі зерна;  $G_{br}$  - енергія гальмування межі зерна домішкою.

Горофобні домішки підвищують  $\sigma$  та  $\gamma$ , сприяючи тим виникнення високої  $G_{br} \sim (1 - k^2)$ , загальна рушійна сила буде спадати, а рух фронту коміркової реакції гальмуватися. У випадку ж горофільних домішок їхній вплив на величину  $\nu$  визначатиметься конкуренцією двох факторів: пониженням  $\sigma$  та  $\gamma$  і підвищенням  $D_b$  та  $G_{br}$ .

Таблиця 1

Величини  $\nu$ ,  $s\lambda D_b$ ,  $m_s$  за 873 К в сплаві Cu-4,35 at.%Ti з додаванням третього елемента [17]

Вміст третього компонента, ат. %	$\nu \times 10^8$ , м/с	$s\lambda D_b$ , м <sup>3</sup> /с	$m_s \times 10^9$ , Кл/м	$(m_{s3} - m_{sCu}) \times 10^9$ , Кл/м
0,5 Ni	10,8	6,08	1,303	0,091
0,5 In	9,0	5,06	0,746	- 0,466
Cu	-	-	1,212	-
4,35 Ti	7,0	3,94	0,751	- 0,461
0,4 Ga	4,7	2,64	1,429	0,217

0,5 Mn	4,5	2,53	1,097	- 0,115
0,5 Co	3,7	2,08	1,260	0,048
0,6 Cr	3,4	1,91	1,200	- 0,012
0,5 Fe	3,1	1,74	1,267	0,055
0,3 Sn	3,1	1,74	0,928	- 0,284
0,3 Zr	1,9	1,07	0,754	- 0,458

З табл. 1 видно, що горюфобні (стосовно міді) домішки, такі як галій, кобальт та залізо, гальмують ріст комірок в сплаві Cu-4,35 at.%Ti, тоді як нікель (також горюфобний стосовно міді) не понижує, а навпаки, підвищує  $\nu$ . В [17] це пояснюється тим, що вплив горюфобної домішки на поверхневу енергію  $\sigma$  тісно пов'язаний з концентрацією основного легуючого елементу ( в нашому випадку титану) в сплаві.

### Опис моделі

В даному дослідженні проведемо модельні розрахунки ентальпій змішування в бінарних твердих розчинах та ентальпій сегрегації компонентів на межах фаз для металевих систем на основі міді та нікеля та спробуємо встановити їх зв'язок зі зміною швидкості коміркового розпаду в результаті легування сплаву Cu-4,35 at.%Ti третім компонентом.

Для розрахунку ентальпії концентрованих твердих розчинів враховуємо, що один компонент випадковим чином розчинений в кристалічній ґратці іншого, тоді можливо використати підхід Мієдеми [19]. В такому випадку ентальпія утворення твердого розчину з чистих компонентів є сумою трьох доданків:  $\Delta H^{chem}$  - хімічної складової енергії взаємодії,  $\Delta H^{elastic}$  - пружної енергії і  $\Delta H^{struct}$  - структурної енергії, яка в свою чергу має відмінні від нуля значення тільки для твердих розчинів з перехідними металами.

$$\Delta H^{form} = \Delta H^{chem} + \Delta H^{elastic} + \Delta H^{struct} \quad (2)$$

Нехай  $c_A$  і  $c_B$  концентрації елементів твердого розчину, а  $c_A^s$ ,  $c_B^s$  поверхневі концентрації компонентів на їх поверхнях взаємодії. Поверхні взаємодії – поняття запропоноване Мієдемою для випадку щільного заповнення простору сферами впливу кожного компоненту в бінарному сплаві

$$c_A^s = \frac{c_A V_A^{\frac{2}{3}}}{c_A V_A^{\frac{2}{3}} + c_B V_B^{\frac{2}{3}}}, c_B^s = \frac{c_B V_B^{\frac{2}{3}}}{c_A V_A^{\frac{2}{3}} + c_B V_B^{\frac{2}{3}}}, \quad (3)$$

де  $V_A, V_B$  - молярні об'єми.

Розрахунок поверхневої ентальпії  $\Delta H^{inter}(AinB)$  і  $\Delta H^{inter}(BinA)$  для розчинів елемента А в В та В в А будемо здійснювати за виразом:

$$\Delta H^{chem}(ss) = c_A c_B (c_B^s \Delta H^{inter}(AinB) + c_A^s \Delta H^{inter}(BinA)). \quad (4)$$

Другим доданком є величина ентальпії пружної взаємодії компонентів, яка розраховується через пружну ентальпію розчину А в В і навпаки

$$\Delta H^{elastic}(ss) = c_A c_B (c_B \Delta H^{elastic}(AinB) + c_A \Delta H^{elastic}(BinA)). \quad (5)$$

Значення  $\Delta H^{elastic}(AinB)$  і  $\Delta H^{elastic}(BinA)$  ми знаходили через об'ємний модуль  $K_A$  і модуль зсуву  $G_B$  [19]:

$$\Delta H^{elastic}(AinB) = \frac{2K_A G_B (W_A - W_B)^2}{4G_B W_A + 3K_A W_B}, \quad \Delta H^{elastic}(BinA) = \frac{2K_B G_A (W_B - W_A)^2}{4G_A W_B + 3K_B W_A}. \quad (6)$$

Об'єми сфер впливу компонентів  $W_A, W_B$  розраховувались за формулами:

$$W_A = V_A + \alpha \frac{\varphi_A - \varphi_B}{n_{ws}^A}, \quad W_B = V_B + \alpha \frac{\varphi_A - \varphi_B}{n_{ws}^B}, \quad (7)$$

де  $n_{ws}^A, n_{ws}^B$  - густини відповідних елементів;  $\varphi_A, \varphi_B$  - параметри, що характеризують електронегативність металів;  $\alpha$  - емпірична константа:

$$\alpha = 1.5 \frac{V_A^{\frac{2}{3}}}{\frac{1}{n_{ws}^A} + \frac{1}{n_{ws}^B}}. \quad (8)$$

Для розрухунку ентальпії зернограничної сегрегації бінарних сплавів ми використовували модель Мієдеми [19], що включає в себе як розрахунок хімічної ентальпії змішування компонентів, так і ентальпії пружної взаємодії із-за різного розміру атомів. Згідно моделі Мак-Ліна [6] рівноважна концентрація сегрегованих атомів у межі зерна визначається з рівняння:

$$\frac{x_{gb}}{1-x_{gb}} = \frac{x_c}{1-x_c} \exp\left(\frac{\Delta H^{seg}}{kT}\right), \quad (9)$$

де  $x_{gb}, x_c$  мольні частки компоненту розчиненої речовини в міжфазних межах і в об'ємі зерен,  $\Delta H^{seg}$  - ентальпія сегрегації, де її позитивне значення визначає схильність межі зерен до сегрегації.

Перший доданок формули (10) відповідає за міжатомну хімічну компоненту енергії взаємодії [20]

$$\Delta H^{seg} = -0.71 \times \frac{1}{3} \times v \times \left( -\Delta H^{inter}(AinB) - c_0 \gamma_B^S V_B^{\frac{2}{3}} + c_0 \gamma_A^S V_A^{\frac{2}{3}} \right) + \Delta E_{el}, \quad (10)$$

де  $c_0 \gamma_A^S V_A^{\frac{2}{3}}, c_0 \gamma_B^S V_B^{\frac{2}{3}}$  поверхнева енергія чистого металу,  $c_0 = 4,5 \times 10^8$  безрозмірна напівемпірична константа. Другим доданком є ентальпія пружної взаємодії атомів в межі зерен, яка виникає при деформації:

$$\Delta E_{el} = \frac{24\pi N_{AV} K_A G_B r_A r_B (r_A - r_B)^2}{4G_B r_B + 3K_A r_A}, \quad r_A = \frac{3V_A^{\frac{1}{3}}}{4\pi N_{AV}}, \quad r_B = \frac{3V_B^{\frac{1}{3}}}{4\pi N_{AV}}, \quad (11)$$

де -  $r_A, r_B$  атомні радіуси компонентів А і В;  $N_{AV}$  стала Авогадро.

## Результати

Для розрахунку ентальпій змішування всередині зерен бінарних твердих розчинів на основі міді та титану за виразами (2), (4), (5) та ентальпій сегрегації за виразами (10), (11) в межах зерен з врахуванням як хімічної міжатомної взаємодії, так і пружної взаємодії атомів використані дані, що приведено в Таблиці 2.

Таблиця 2

Параметри, що використані для розрахунків [19]

	$V \times 10^{-6}$ , м <sup>3</sup> /моль	$r \times 10^{-10}$ , М	$\varphi$ , В	$n_{ws}$ , од. густини	$K \times 10^{10}$ , Па	$G \times 10^{10}$ , Па
Cu	7,12	1,3849	4,45	3,18	13,1	4,513
Ti	10,58	1,6127	3,8	3,51	10,52	3,934

Ni	6,6	1,3780	5,2	5,36	18,64	7,505
In	15,75	1,8414	3,9	1,6	4,109	0,3728
Ga	11,82	1,6734	4,1	2,25	5,69	3,747
Mn	7,35	1,4283	4,45	4,17	5,967	7,652
Co	6,7	1,4132	5,1	5,36	19,15	7,642
Cr	7,23	1,4205	4,65	5,18	19,03	11,67
Fe	7,09	1,4112	4,93	5,55	16,83	8,152
Sn	16,3	1,8626	4,15	1,9	11,09	1,844
Zr	14	1,7705	3,45	2,8	8,335	3,414

Результати розрахунків приведено в таблицях 3 та 4.

Таблиця 3

Величини розрахованих ентальпій в бінарних сплавах на основі Cu.

	$\Delta H^{chem}$ , Дж/моль	$\Delta H^{elastic}$ , Дж/моль	$\Delta H^{form}$ , Дж/моль	$\Delta H_m^{chem}$ , Дж/моль	$\Delta E_{el}$ , Дж/моль	$\Delta H_M^{seg}$ , Дж/моль
Cu-Ni	-2226,5	787,2	-1439,3	-8280,2	1116,4	-7163,8
Cu-In	-109,0	9591,1	9482,1	12719,7	18149,9	30869,6
Cu-Ti	-9010,1	7628,6	-1381,6	-22659,1	26218,4	3559,3
Cu-Ga	-731,4	8714,3	7982,9	4641,2	52386,9	57028,1
Cu-Mn	3750,0	91,5	3841,5	5533,8	209,8	5743,6
Cu-Co	6377,5	503,8	6881,4	-9215,3	730,7	-8484,5
Cu-Cr	12498,7	0,0	12498,7	-3791,9	60,0	-3731,9
Cu-Fe	12875,5	84,9	12960,4	-6401,3	3,8	-6397,6
Cu-Sn	-319,7	26699,6	26379,9	12043,4	84149,2	96192,6
Cu-Zr	-22613,4	21237,7	-1375,7	-38913,4	81356,2	42442,8

Таблиця 4

Величини розрахованих ентальпій в бінарних сплавах на основі Ti.

	$\Delta H^{chem}$ , Дж/моль	$\Delta H^{elastic}$ , Дж/моль	$\Delta H^{form}$ , Дж/моль	$\Delta H_m^{chem}$ , Дж/моль	$\Delta E_{el}$ , Дж/моль	$\Delta H_M^{seg}$ , Дж/моль
Ti-Ni	-34454,0	11406,0	-23047,9	-6921,1	47573,6	40652,4
Ti-In	357,2	3568,4	3925,6	30904,8	5156,8	36061,6
Ti-Ga	-684,9	723,0	38,1	22635,6	2341,6	24977,2
Ti-Mn	-8159,4	5871,1	-2288,3	18134,6	30255,6	48390,2
Ti-Co	-28190,5	10908,6	-17281,9	-6554,5	45379,8	38825,3
Ti-Cr	-7405,3	8526,8	1121,5	4903,9	40251,9	45155,7
Ti-Fe	-16801,0	9043,2	-7757,8	-2083,9	37105,4	35021,5
Ti-Sn	-253,3	9621,1	9367,7	30002,0	25564,1	55566,0
Ti-Zr	-250,0	3633,3	3383,3	-8089,3	15447,7	7358,4

Для розрахунку густин поверхневої енергії бінарних сплавів (див. табл. 6 та 7) ми застосували узагальнення Бенедіктуса [21] моделі Мієдеми. Для розрахунків використовували поверхневі енергії  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  чистих компонентів бінарного сплаву [19] приведені в таблиці 5, поверхневі концентрації та ентальпії взаємодії компонентів:

$$\gamma_{AB} = c_A^S \gamma_A + c_B^S \gamma_B - c_A^S c_B^S \frac{\Delta H^{inter}(AinB)}{c_0 V_A^{\frac{2}{3}}}. \quad (12)$$

**Таблиця 5**Поверхневі енергії чистих компонентів  $\gamma$  в твердому розчині:

	Ti	Cu	Ni	In	Ga	Mn	Co	Cr	Fe	Sn	Zr
$\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>	2,1	1,875	2,45	0,675	1,1	1,6	2,55	2,3	2,475	0.675	2

Розраховані густини поверхневої енергії  $\gamma_{AB}^0$  в межах зерен бінарних сплавів на основі Cu приведені в таблиці 6, на основі Ti - в таблиці 7.

**Таблиця 6**Густини поверхневої енергії  $\gamma_{AB}^0$  в сплавах на основі Cu.

	0,5 Ni	0,5 In	4,35 Ti	0,4 Ga	0,5 Mn	0,5 Co	0,4 Cr	0,5 Fe	0,3 Sn	0,3 Zr
$\gamma_{AB}^0$	1,8276	1,8154	1,8501	1,8211	1,8234	1,8277	1,8261	1,8267	1,8191	1,8278

**Таблиця 7**Густини поверхневої енергії  $\gamma_{AB}^0$  в сплавах на основі Ti.

	0,5 Ni	0,5 In	0,4 Ga	0,5 Mn	0,5 Co	0,4 Cr	0,5 Fe	0,3 Sn	0,3 Zr
$\gamma_{AB}^0$	2,1839	1,9157	2,0125	2,072	2,1816	2,1333	2,1581	1,9817	2,0926

Проведемо аналіз для випадку горофобних стосовно міді домішок. З таблиці 1 видно, що галій, кобальт та залізо, гальмують ріст комірок в сплаві Cu-4,35 at.%Ti, тоді як нікель, навпаки, підвищує  $v$ . Для аналізу використаємо випадки додавання до сплаву Cu-4,35 at.%Ti добавок Ni та Co в зв'язку з тим, що розраховані нами ентальпії сегрегації (див.табл. 2 і 3)  $\Delta H_{TiNi}^{seg} = 40,6$  кДж/моль та  $\Delta H_{TiCo}^{seg} = 38,8$  кДж/моль мають приблизно однакові значення, так як і ентальпії сегрегації на межах зерен  $\Delta H_{CuNi}^{seg} = -7,2$  кДж/моль та  $\Delta H_{CuCo}^{seg} = -8,5$  кДж/моль. Із-за приблизно однакових атомних радіусів атомів Ni та Co приблизно однаковими є і ентальпії сегрегації за рахунок пружної взаємодії як в об'ємі зерен  $\Delta H^{elastic}$ , так і в межах зерен  $\Delta E_{el}$ . З таблиці 4 також видно, що поверхневі енергії чистих Ni та Co приблизно однакові, так як і поверхневі енергії сплавів Cu-0,5 Ni та Cu-0,5 Co і Ti-0,5 Ni та Ti-0,5 Co попарно. Цей наглядний приклад вказує на те, що добавка невеликої кількості Ni до пересиченого сплаву Cu-4,35 at.%Ti майже вдвічі збільшує швидкість коміркового розпаду системи, а добавка невеликої кількості Co навпаки майже вдвічі зменшує її в зв'язку з відмінностями в ентальпіях змішування твердого розчину  $\Delta H^{chem}$ , що залежать від міжатомної взаємодії в об'ємах зерен фаз. Вказані відмінності приводять до зміни енергії гальмування межі зерна домішками, що потребує розв'язання дифузійної задачі перерозподілу компонентів як перед фронтом коміркового розпаду, так і поперек нього в рухомій межі фаз [22].

**Висновки**

Для опису експериментально встановлених даних про вплив третього компоненту на швидкість руху межі коміркового розпаду пересичених бінарних сплавів вперше використано термодинамічний підхід Мієдеми та його узагальнення до розрахунку

ентальпії сегрегації в межах зерен з врахуванням як енергій міжатомної взаємодії, так і енергій пружної взаємодії, зв'язаних з відмінностями в атомних розмірах. Встановлено, що у випадку додавання до бінарної системи атомів третього компонента з приблизно однаковими атомними радіусами, прискорення або гальмування фронту коміркового розпаду скоріше всього зв'язане з відмінностями коефіцієнтів дифузії атомів перед фронтом реакції, та, відповідно, з різними значеннями гальмівної сили, що діє на рухому межу фаз.

В наступних дослідженнях планується провести подальше узагальнення отриманих результатів дослідження для потрійних систем та визначати вплив поверхневих енергій, енергій змішування та ентальпії сегрегації компонентів на швидкість руху границі зерна як в випадку горофільних, так і горофобних добавок компонентів до бінарної системи. Планується побудувати моделі гальмувального впливу добавок третього компонента на швидкість міжфазного фронту в результаті розрахунку відповідних дифузійних задач як у фронті перетворення, так і в об'ємі зерен.

### Подяки

Робота підтримана Міністерством освіти і науки України.

### Література

1. Лариков Л. Н. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов / Л. Н. Лариков, О. А. Шматко. – К. : Наукова Думка, 1976. – 259 с.
2. Zieba P. Local Characterization of Chemistry and Kinetics in Discontinuous Solid State Reactions / P. Zieba. – Cracow : Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Material Science, 2001. – 368 p.
3. Kirchheim R. Grain coarsening inhibited by solute segregation / R. Kirchheim // *Acta Mater.* – 2002. – Vol. 50. – P. 413–419.
4. Darling K. A. Thermal stability of nanocrystalline Fe–Zr alloys / K. A. Darlind, B. K. van Leeuwen, C. C. Koch, R. O. Scattergood // *Mater. Sci. Eng., A* – 2010. – Vol. 527. – P. 3572–3580.
5. Lejcek P. Grain Boundary Segregation in Metals / P. Lejcek. – Springer : Heidelberg, Germany, 2010. – 252 p.
6. McLean D. Grain Boundaries in Metals / D. McLean. – London : Oxford Univ., 1957. – 346 p.
7. Wynblatt P. Anisotropy of Segregation at Grain Boundaries and Surfaces / P. Wynblatt, D. Chatain // *Metall. and Mat. Trans. A*, – 2007. – Vol. 38, №2. – P. 438–439.
8. Wynblatt P. Surface energy and solute strain energy effects in surface segregation / P. Wynblatt, R. C. Ku // *Surface Science*, – 1977. – Vol. 65. – P. 511–523.
9. Guttman M. Grain boundary segregation, two dimensional compound formation and precipitation / M. Guttman // *Met. Trans.* – 1977. – Vol. 8A. – P. 1383–1393.
10. Cahn J. W. The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion / J. W. Cahn // *Acta metallurgica*, – 1962. – Vol. 10, № 9. – P. 789–794.
11. Hillert M. A treatment of the solute drag on moving grain boundaries and phase interfaces in binary alloys / M. Hillert, B. Sundman // *Acta Metall.* – 1976. – Vol. 24. – P. 731.
12. Rabkin E. On dynamic segregation in the discontinuous precipitation reaction / E. Rabkin, W. Gust, Y. Estrin // *Scripta Mater.* – 1997. – Vol. 37. – P. 119–124.
13. Каур И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ – М. : Машиностроение, 1991. – 448 с.

14. Cahn J. W. The Kinetics of Cellular Segregation Reactions / J. W. Cahn // Acta. Met. – 1959.– Vol. 7. – P. 18–27.
15. Ляшенко Ю. А. Модель ячеистого распада сплавов на основе баланса и максимума производства энтропии / Ю. А. Ляшенко // Письма в ЖТФ, – 2004. – Vol. 30, № 3. – P. 54–63.
16. Aaronson H. I. On the turnbull and the cahn theories of the cellural precipitation / H. I. Aaronson, Y. C. Liu // Scr. Met. – 1968. – Vol. 2., № 1. – P. 1–17.
17. Гаценко Т. С. Вплив третього елемента на швидкість коміркового розпаду в сплаві Cu-4,35 ат.%Ti / Т. С. Гаценко, Ю. О. Ляшенко, О. А. Шматко // Вісник Черкаського національного університету. – 2013. – Вип. 269. – С. 31–37.
18. Афанасьев Н. И Влияние примесей на скорость прерывистого распада сплавов Pb-Sn / Н. И. Афанасьев, Т. Ф. Елсукова // ФММ. – 1984. – Вып. 57, № 1. – С. 96–102.
19. Bakker H. Enthalpies in Alloys – Miedema’s Semi-Empirical Model / H. Bakker // Switzerland : Trans Tech Publications Ltd, 1998. – 78 p.
20. Murdoch A. Design of a Stable Nanocrystalline Alloy / A. Murdoch – Cambridge, Massachusetts : Massachusetts Institute of Technology, 2013. – 216 p.
21. Benedictus R. Thermodynamic model for solid-state amorphization in binary systems at interfaces and grain boundaries / R. Benedictus // Lab. of Mat. Sci., Delft University of Technology. – Rotterdamseweg, 1996. – P. 17.
22. Ляшенко Ю. О. Моделирование влияния сегрегации на рух межі зерна на прикладі коміркового розпаду / Ю. О. Ляшенко, Л. І. Гладка, І. О. Шматко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2012. – Vol. 12. – С. 1693–1713.

**Аннотация.** *Ю.О. Ляшенко, С. И. Деревянко, О.А. Шматко. Расчет влияния добавления третьего компонента к системе Cu-Ti на энергию сегрегации в процессах ячеистого распада. Проанализировано влияние добавления третьего компонента (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn и Zr) на величины энергий сегрегации в объеме фаз и в межфазных границах металлических поликристаллических систем Cu-4,35 ат.% Ti, распадающихся по ячеистому механизму. Расчет энтальпий сегрегации проведен с учетом энергий межатомного и упругого взаимодействия атомов разного сорта. Характерной добавкой, что ускоряет скорость ячеистого распада сплава Cu-4,35 ат.% Ti является добавка Ni в противовес добавке Co, которая замедляет эту скорость. С модельных расчетов энтальпий смешения в объеме зерен и в межфазных границах установлено, что в случае добавок Ni и Co в сплав Cu-4,35 ат.% Ti существенно различны лишь энтальпии смешения в объеме зерен фаз. Установленные особенности важны для построения модели динамической сегрегации и ее влияния на скорость ячеистого распада тройных систем.*

**Ключевые слова:** сегрегация, поверхностная энергия, миграция границ зерен, диффузия, ячеистый распад.

**Summary.** *Yu.O. Lyashenko, S.I. Derev'yanko, O.A. Shmatko. The calculation influence addition of the third component to system Cu-Ti on segregation energy in processes of the cellular decomposition. Analysis of the influence of the third component addition on grain boundary mobility in alloys is one of the important problems of the phase transformation kinetics. Segregation of atoms on grains and interfacial boundaries is an important factor that influences the thermodynamic stability of polycrystalline structures. We consider the influence of the addition of the third element (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn and Zr) on the values of the segregation energies in the volume of the grains and on segregation energies at the interphase boundaries of the metallic polycrystalline systems. We treat the Cu-*



*Ti system at the low homologous temperature as a model system. For description of the experimental data about influence of the third component addition on the rate of the grain boundary velocity at the cellular decomposition the Miedema thermodynamic approach is used. In such case the enthalpy of formation of solid solution from the pure components is the sum of three terms: interatomic interaction energy, structural energy and elastic energy. Calculation of the enthalpy of the grain boundary segregation includes both the calculation of the chemical enthalpy of mixing of components and enthalpy of elastic interaction depending on the different size of atoms.*

*We evaluated of the enthalpies of segregation taking into account the energies of interatomic and elastic interaction of atoms of different kind. It was found that Ni addition enhances the cellular decomposition rate of Cu-4.35at%Ti alloy whereas Co addition reduces this rate. We estimated the enthalpies of mixing in the bulk of grains and in the grain boundary interphases and found that with addition of Ni or Co in the Cu-4.35at%Ti alloy the enthalpies of mixing in the bulk of grains differ significantly. The peculiarities revealed in this study are important for construction of the model of the dynamic segregation and its influence on the cellular decomposition rate in the ternary systems.*

**Keywords:** segregation, surface energy, grainboundary migration, diffusion, cellular decomposition.

Одержано редакцією 12/09/2014

Прийнято до друку 20/11/2014