

ORCID: 0000-0002-5752-4417

**І.О. Шматко**

Кандидат техн. наук, старший науковий співробітник,  
відділ фізики атомних транспортних процесів,  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна,  
[igorshmatko989@gmail.com](mailto:igorshmatko989@gmail.com)

ORCID: 0000-0001-7015-1662

**Ю. О. Ляшенко**

Доктор фіз.-мат. наук, професор,  
директор навчально-наукового інституту інформаційних та освітніх технологій,  
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,  
[urico@ukr.net](mailto:urico@ukr.net)

ORCID: 0000-0002-5055-9051

**О.А. Шматко**

Доктор техн. наук, професор, головний науковий співробітник,  
відділ фізики атомних транспортних процесів,  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна,  
<mailto:shmatko@imp.kiev.ua>

УДК 539.219.3

PACS: 66.30-h, 82.56.Lz, 87.15.Vv

DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-31-39

**СТАДІЙНІСТЬ КОМІРКОВОГО РОЗПАДУ ПЕРЕСИЧЕНОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ Co - 13 ат. % W**

*Запропоновано спосіб математичного аналізу ізотермічних дилатограм сплаву Co-13 ат. % W, зістареного в інтервалі температур 660-820°C за комірковим механізмом. Поданням вхідних експериментальних ізотерм у координатах  $dl/dt - \lg(\tau)$ , де  $l$  – довжина досліджуваного зразка,  $\tau$  – час старіння сплаву, одержано можливість точного визначення часових інтервалів кінетичних стадій коміркової реакції. Встановлено, що старіння сплаву відбувається в ході первинної та вторинної реакцій за всіх температур експерименту. Продуктом наступної стадії коміркової реакції, що розпочинається по завершенні попередньої реакції і протікає за істотно нижчої швидкості, є коміркові колонії значно меншої дисперсності. За температури 675°C, що характеризується найвищою швидкістю процесу старіння сплаву, зареєстровано третинну коміркову реакцію.*

**Ключові слова:** сплав Co-W, комірковий розпад, дилатометричний аналіз, мікроструктура сплавів, стадії розпаду.

**1. Вступ**

Загальнопринятою є точка зору, згідно якої за низьких гомологічних температур фазового переходу повного зняття пересичення не досягається, тобто після росту коміркової структури система все ще залишається нерівноважною [1-6]. Тому можливі друга і, навіть, третя стадії огрублення коміркової структури, які проходять послідовно і зі значно меншими швидкостями руху фронту перетворення. Ступінь зняття пересичення, в принципі, може бути довільним. Іншою особливістю є те, що задача коміркового розпаду пересиченого бінарного твердого розчину має в своєму розв'язку інваріант, який дорівнює добуткові квадрата міжплатівкової відстані у комірці та

швидкості її росту. Найбільш повно експериментальний та теоретичний опис особливостей коміркового розпаду наведено в [7-12].

Стадійність коміркового розпаду металевих пересичених твердих розчинів спостерігали ще у ранніх дослідженнях даного процесу методом оптичної металографії [1]. Утворення комірок значно меншої дисперсності мікроструктури досліджувачі іменували процесом коалесценції, не беручи до уваги нецілковите збіднення вихідного пересиченого твердого розчину в ході його первинної стадії розпаду. Саме воно становило собою рушійну силу вторинної коміркової реакції, в ході якої зазвичай досягається рівноважна за даної температури старіння концентрація твердого розчину. Ватанабе [2] був одним з перших, хто визначив реальну фізичну природу т.зв. «коалесценції» первинних комірок як процесу вторинної коміркової реакції, а інколи й розвитку після неї третинної реакції за наявності певного остаточного пересичення твердого розчину за даної температури старіння сплаву.

Позаяк вторинна коміркова реакція відбувається у збідненому в ході первинної реакції твердому розчині, концентрація якого зазвичай є вищою рівноважною за даної температури старіння сплаву, нижчим пересиченням твердого розчину зумовлюються нижча швидкість вторинної коміркової реакції, як і дисперсність нової мікроструктури. Не зважаючи на те, що процес вторинної коміркової реакції являє собою поширене і відоме явище, його систематичні дослідження й до нині не провадилися. Лише у сплавах свинець-олово за результатами ізотермічних резистометричних досліджень кінетики коміркового розпаду було запропоновано методику розмежування даних для первинної і вторинної реакцій [12].

Метою даної роботи є експериментальне дослідження дилатограм сплаву Co-13 ат. % W, зістареного в інтервалі температур 660-820°C за комірковим механізмом. Експериментальні дані стосовно стадійності коміркового розпаду проаналізовані на основі розробленої процедури аналізу похідних за часу від зменшення об'єму сплаву.

## 2. Опис експерименту

Звичайні кінетичні залежності як, наприклад, дилатометричні ізотерми коміркового розпаду сплаву кобальта з 13 ат.% вольфраму (рис. 1) описують лише загальний ефект зменшення об'єму сплаву внаслідок випадання вольфраму з твердого розчину і надають відомості про часовий інтервал протікання цього процесу за даної температури відпалу.

Розроблена методика на основі процедури аналізу похідних по часу від дилатометричних змін об'єму сплаву є новітнім підходом до кількісного оброблення кінетичних даних старіння сплавів.

Разом з тим за результатами дослідження загальної кінетики коміркового розпаду в інтервалі 660-820°C випадає можливість визначення температури максимальної швидкості протікання даного процесу. На рис. 2 подано температурну залежність часу напіврозпаду твердого розчину в досліджуваному сплаві за дилатометричними даними. З наведеної залежності видно, що максимум загальної швидкості коміркового розпаду припадає приблизно на 730°C.

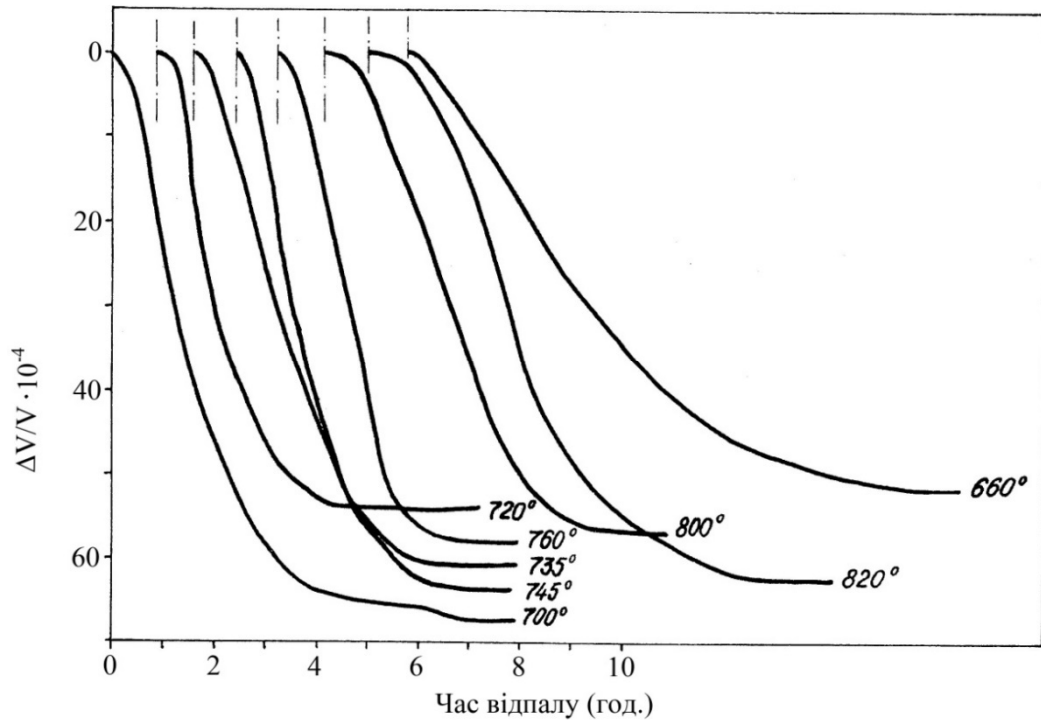


Рис.1. Дилатометричні ізотерми старіння сплаву Co-ат.13%W за різних температур відпалу (всі ізотерми, окрім 700°C, зміщені відносно початку координат праворуч).

Fig.1. Dilatometric isotherms of aging of alloy Co-at.13% W at different annealing temperatures

(all isotherms except 700 ° C are offset from the origin to the right).

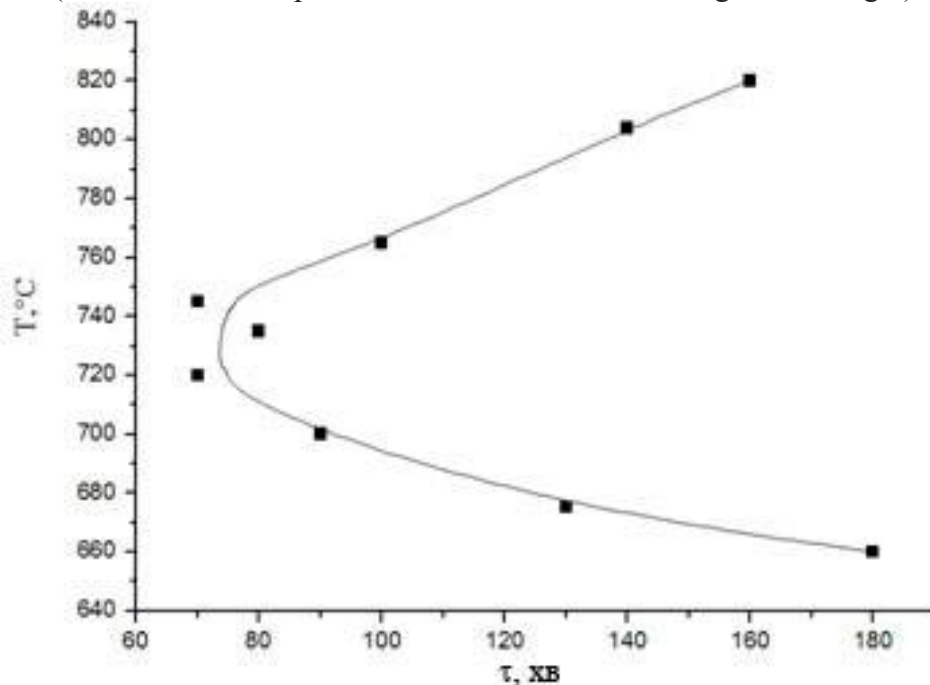


Рис. 2. Температурна залежність часу напіврозпаду твердого розчину за комірковим механізмом у сплаві Co-ат.13%W.

Fig. 2. Temperature dependence of solid solution half-decomposition by cellular decomposition mechanism in alloy Co-at.13%W.

### 3. Результати розрахунків даних експерименту та обговорення

Мікроструктурними дослідженнями виявлено, що загальна частина перетвореного об'єму в ході коміркового розпаду сплаву Co-at.13%W, як і у сплавах свинець-олово, складається з первинної та вторинної коміркових реакцій, а за температури 675<sup>0</sup>C спостерігається ще й третинна реакція. Проблемою є те, що часові інтервали цих реакцій за звичайними кінетичними ізотермами (у даному випадку дилатометричними) визначити неможливо із-за їх монотонної поведінки.

Для точного визначення часових інтервалів послідовних стадій коміркового розпаду застосовано алгоритми чисельного диференціювання функції  $y(x)$ , яка задається аналітично або табельовано [12]. Початкова ідея полягає в заміні даної функції інтерполяційним поліномом  $P(x)$ . Далі, досліджуються похідні застосованого полінома  $d^n P(x)/dx^n \approx d^n y(x)/dx^n$ , що видобуваються аналітично. Нами застосовано чисельне диференціювання за рівномірно розташованих трьох сусідніх вузлів за співвідношенням:

$$y'(x_0 + ph)_3 = \frac{1}{h} [(p - 0,5)y_{-1} - 2py_0 + (p + 0,5)y_1], \quad (1)$$

де  $p \approx (x - x_0)/2h$ ,  $h$  – інтервал прирощення  $x$ .

Загалом рівняння чисельного диференціювання табельованої на рівномірній шкалі функції  $y(x)$  елементарніші за наведеного співвідношення (1), позаяк  $p$  у вузлах набуває фіксованого значення. Особливо простим і доволі точним є рівняння для центрального вузла ( $p=0$ ):

$$y' = (y_1 - y_{-1})/2h \quad (2)$$

$$y'' = (y_1 - 2y_0 + y_{-1})/h^2 \quad (3)$$

Співвідношення (2) і (3) є зручними для чисельного диференціювання табельованих функцій у точці  $x = x_0$ . Отже вони придатні для опрацювання не лише резисто-, дилато- і волюмограм, але й подібних експериментальних результатів стосовних загальної кінетики фазових перетворень у металевих сплавах (див. рис. 3).

Отримані піки на графіку залежності  $dV/d\tau - \lg(\tau)$  фіксують власне стадійність протікання коміркового розпаду. Найбільш цікавим є графік, що відповідає розпадові за температури 675<sup>0</sup>C (рис. 4), оскільки на ньому спостерігаються три піки, що свідчать про три стадії процесу. За температур 804<sup>0</sup>C та 820<sup>0</sup>C, наближених до верхньої температурної межі протікання коміркового розпаду, фіксується лише одна стадія процесу.

Оскільки піки різних стадій накладаються один на одного, з одержаних залежностей  $\frac{\Delta V}{V} - \tau$  неважко визначити приблизний час закінчення відповідних реакцій.

Проте з впевненістю можна говорити про той факт, що вторинна коміркова реакція на рис. 4 розпочинається майже відразу після завершення первинної, в той же час як початок третинної знаходиться на межі закінчення вторинної реакції.

Також особливу увагу на рис. 4 привертає майже рівна ділянка за третім піком. Вона свідчить про те, що в системі не відбуваються процеси, які б характеризувалися зміною об'єму. Оскільки ці точки не лежать на вісі абсцис, а знаходяться паралельно їй на певній відстані, то це може свідчити про нижчу чутливість дилатометричного методу досліджень, порівняно, наприклад, із резистометрією. На цей факт вказує й те, що графік починається не з точки перетину вісей.

Подальше розмежування піків на окремі складові дасть можливість виявити точні часові межі перебігу стадійності реакцій, оскільки фізичний зміст другої похідної характеризує прискорення певного процесу і дає змогу зробити висновок, що у разі закінчення відповідної реакції друга похідна має обернутися на нуль.

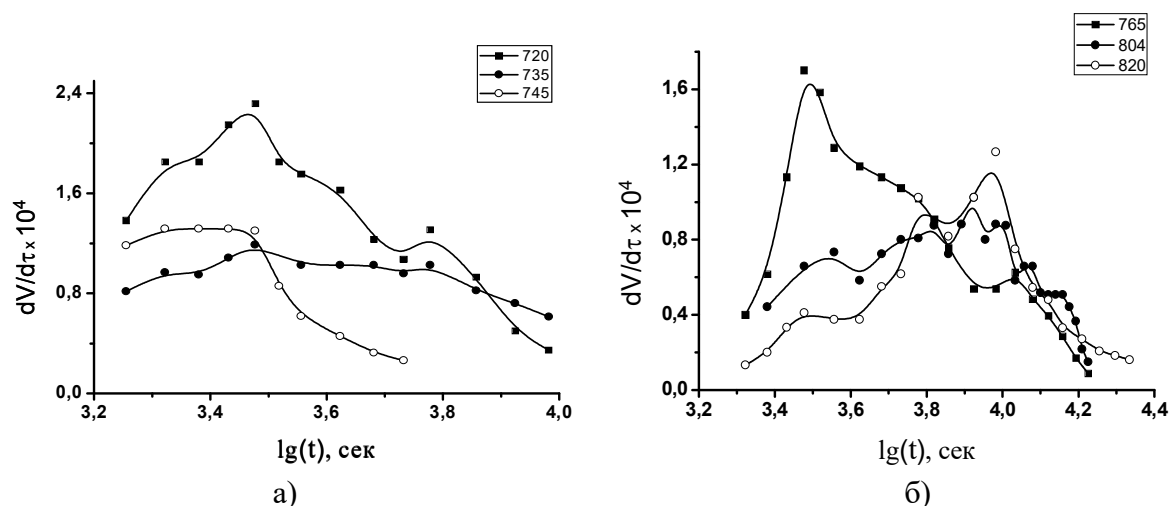


Рис. 3. Похідні від зміни перетвореного об'єму залежно від часу за різних температур відпалу: а) ■ – 720°C, ● – 735°C, ○ – 745°C; б) ■ – 765°C, ● – 804°C, ○ – 820°C.  
 Fig. 3. Derivatives from changing the transformed volume depending on the time at annealing temperatures: а) ■ – 720°C, ● – 735°C, ○ – 745°C; б) ■ – 765°C, ● – 804°C, ○ – 820°C.

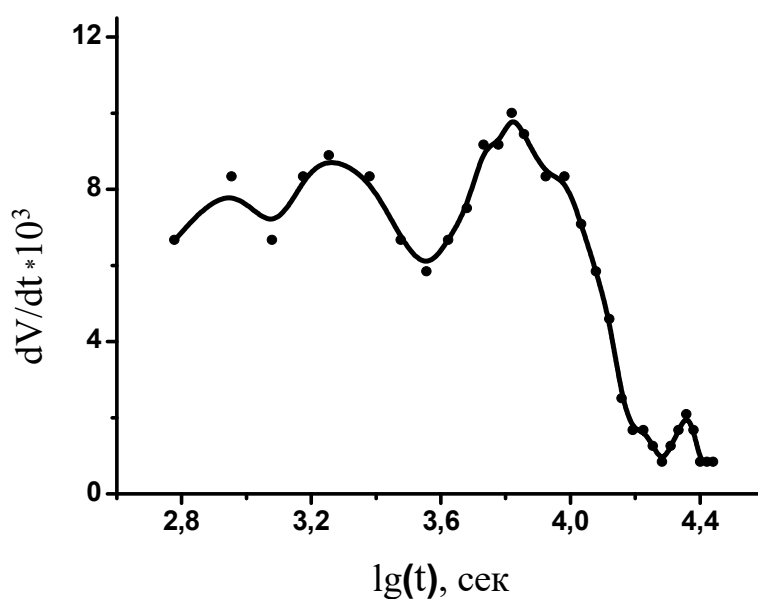


Рис. 4. Похідна від зміни перетвореного об'єму залежно від часу за температури відпалу 675°C.  
 Fig. 4. Derived from changing the transformed volume depending on the time at annealing temperature 675°C.

Результати відповідних розрахунків наведено у табл. 1, де чітко видно, що початок наступної стадії розраду твердого розчину відбувається через певний час після закінчення попередньої.

Інтервали стадій коміркового розпаду сплаву Co – 13 ат. % W за різних температур відпалу.

The intervals of the cellular decomposition stages of the Co - 13 at. % W alloy at different annealing temperatures.

Температура, °C	Стадія реакції (часовий інтервал перебігу реакції, сек)					
	1		2		3	
	Початок	Кінець	Початок	Кінець	Початок	Кінець
675	48	4200	4800	13200	14400	25200
720	54	4800	5400	8400		
735	54	4200	6000	9600		
745	58	5200	8400	12300		
765	63	5400	9600	15600		
804	75	15600				
820	71	16200				

#### 4. Висновки

В результаті проведення дилатометричних досліджень та застосування розробленої чисельної процедури оброблення даних визначено стадійність коміркового розпаду у сплаві Co – 13 ат. % W в інтервалі температур відпалу 675 – 820°C. Для аналізу застосовано залежності першої похідної від зміни перетвореного об'єму від часу. Встановлено, що за температури 675°C процес коміркового розпаду протікає у три стадії. В інтервалі температур до 765°C спостерігається двостадійність розпаду твердого розчину, а за температур 804°C і 820°C, наближених до верхньої температурної межі протікання коміркового розпаду, фіксується лише одна стадія розпаду.

#### Список використаної літератури:

1. Лариков Л. Н. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов / Л. Н. Лариков, О. А. Шматко. – К. : Наукова Думка, –1976. – 261 с.
2. Ватанабе Р. О выделении фаз вследствие реакции на границах зерен/ Р. Ватанабе// Бюллетень японского института металлов, – 1967. – № 6. – Р. 435.
3. Cahn J. W. The kinetics of cellular segregation reactions / J. W. Cahn // Acta. Met. – 1959.– № 7. – Р. 18–27. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(59\)90164-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(59)90164-6)
4. Manna I. Discontinuous reactions in solids/ I. Manna, S.K. Pabi, W. Gust// Int. Mater. Rev., – 2001.– 46. – Р. 53–91. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1179/095066001101528402>
5. 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.
6. P. Zieba, Recent developments on discontinuous precipitation / Zieba P. // Arch. Metall. Mater. – 2017. – Vol. 62, № 2. – Р. 955-968. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0138>
7. Ляшенко Ю. А. Модель ячеистого распада сплавов на основе баланса и максимума производства энтропии / Ю. А. Ляшенко // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 3. – Р. 54–63. – Режим доступу:

- [http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/pztf/2004/03/pztf\\_t30v03\\_09.pdf](http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/pztf/2004/03/pztf_t30v03_09.pdf)
8. Ляшенко Ю. О. Самоорганізація коміркового розпаду і екстремальність виробництва ентропії / Ю. О. Ляшенко, А. М. Гусак, О. А. Шматко // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2005. – Т. 27. – С. 873–894.
  9. Lyashenko Yu. Peculiarities of discontinuous precipitation in the Pb-Sn alloy / Yu. A. Lyashenko, N. V. Zaitzeva, O. A. Shmatko // *Defect and Diffusion Forum*. – 2007. – Vol. 261 – 262. – P. 61–68. – Режим доступу: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.261-262.61>
  10. Lyashenko Yu. Choice of optimal regime in cellular decomposition, diffusion-induced grain boundary migration, and the inverse diffusion problem, in: A.M. Gusak (Ed.), *Diffusion-controlled solid state reactions in alloys, Thin-Films, and Nanosystems*, Willey-VCh. – 2010 – P. 381-424.
  11. Коваль Ю. М. Структура і стадійність старіння сплавів свинець-олово. / Ю. М. Коваль, А. М. Безуглий, М. І. Дідик, Н. В. Зайцева, О. А. Шматко // *Доповіді НАН України*, – 2004. – № 2. – С. 102–104. – Режим доступу: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/85395>
  12. Ворона С.П. Загальна кінетика комірчастого розпаду твердих розчинів свинець – олово/ С.П. Ворона, В.Ф. Мазанко, М.І. Савчук, К.М. Храновська, І.О. Шматко, О.А. Шматко // *Металлофізика та новітні технології*. – 2015. – № 1. – С. 103–113. – Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/MPhNT\\_2015\\_37\\_1\\_10](http://nbuv.gov.ua/UJRN/MPhNT_2015_37_1_10)
  13. Дьяконов В.П. Справочник по алгоритмам и программам на языке бейсик для персональных ЭВМ/ В.П. Дьяконов. – М.: Наука, –1987. – 240 с., сто р. 100. – Режим доступу: <http://www.nehudlit.ru/books/detail7652.html>

#### References:

1. Larikov L. N., Shmatko O. A. (1976). Cellular decomposition of oversized solid solutions. *K.: Naukova Dumka* (in Rus).
2. Vatanabe R. (1967). On the allocation of the reaction phase to the grain boundary. *Japan Institute of Metals Bulletin*, 6, 435.
3. Cahn J. W. (1959). The kinetics of cellular segregation reactions. *Acta. Met.*, 7, 18-27. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(59\)90164-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(59)90164-6)
4. Manna I., Pabi S. K., Gust W. (2001). Discontinuous reactions in solids. *International Materials Reviews*, 46(2), 53-91. Retrieved from <https://doi.org/10.1179/095066001101528402>
5. Zieba P. (2001) Local characterization of chemistry and kinetics in discontinuous solid state reactions. *Cracow: Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Material Science*.
6. Zięba, P. (2017). Recent developments on discontinuous precipitation. *Archives of Metallurgy and Materials*, 62(2), 955-968. Retrieved from <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0138>
7. Lyashenko Yu. O. (2004). Model of cellular decomposition of alloys based on the balance and maximum production of entropy. *Letters to the ZhTF*, 30 (3), 54-63. Retrieved from [http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/pztf/2004/03/pztf\\_t30v03\\_09.pdf](http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/pztf/2004/03/pztf_t30v03_09.pdf)
8. Lyashenko Yu. O., Gusak A. M., Shmatko. O. A. (2005) Self-organization of commercial breakdown and extreme virology in Europe. *Metallophysics and the latest technology*, 27, 873–894.

9. Lyashenko Y. A., Zaitzeva N. V., Shmatko O. A. (2007). Peculiarities of Discontinuous Precipitation in the Pb-Sn Alloy. In *Defect and Diffusion Forum*, 261, 61-76. Retrieved from <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.261-262.61>
10. Lyashenko Y. A. (2010). Choice of optimal regimes in cellular decomposition, diffusion-induced grain boundary migration, and the inverse diffusion problem. *Diffusion-controlled Solid State Reactions*, 381-424. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/9783527631025.ch12>
11. Koval Yu. M., Bezuhlyy A. M., Didyk M. I., Zaytseva N. V., Shmatko O. A. (2004). Structure and stage old alloy lead-tin. *Reports of NAN of Ukraine*, 2, 102-104. Retrieved from <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/85395>
12. Vorona S. P., Mazanko V. F., Savchuk M. I., Hranovskaya K. M., Shmatko I. O., Shmatko O. A. (2015). The general kinetics of cellular decay of solid solutions of lead-tin. *Metallophysics and Modern Technologies*, 37(1), 103-113. – Retrieved from [http://nbuv.gov.ua/UJRN/MPhNT\\_2015\\_37\\_1\\_10](http://nbuv.gov.ua/UJRN/MPhNT_2015_37_1_10)
13. Dyakonov V. P. (1987) Handbook of algorithms and programs in the BASIC language for personal computers. *Moscow: Science*. (in Rus) Retrieved from <http://www.nehudlit.ru/books/detail7652.html>

**I. O. Shmatko**

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,  
Department of Physics of Atomic Transport Processes, G. V. Kurdyumov Institute  
for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
[igorshmatko989@gmail.com](mailto:igorshmatko989@gmail.com)

**Yu. O. Lyashenko**

Doctor of physical and mathematical sciences, Professor,  
Director of Educational and Scientific Institute of Information and Educational  
Technologies, The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,  
[urico@ukr.net](mailto:urico@ukr.net)

**O. A. Shmatko**

Doctor of techn. Sciences, professor, Chief Researcher,  
Department of Physics of Atomic Transport Processes,  
G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
<mailto:shmatko@imp.kiev.ua>

**STAGING OF THE CELLULAR DECOMPOSITION OF THE  
SUPERSATURATED SOLID SOLUTION Co - 13 at.%W**

**Summary.** *The process of cellular decomposition staging of metallic supersaturated solid solutions was observed since the early investigations of this process using the method of optical metallography. The secondary cellular reaction is taking place in depleted reaction in the process of solid solution where concentration is usually higher than the equilibrium temperature of alloying aging. The lower supersaturation of the solid solution causes the lower rate of the secondary cellular reactions, as well as the dispersion of the new microstructure. Although the secondary cellular response process is widespread and well-known, its systematic studies have not been conducted yet. According to the results of isothermal resistometric studies*



*of cellular decomposition kinetics in lead-tin alloys the new method of distinguishing data for primary and secondary reactions was proposed.*

*The purpose of this work is an experimental study of dilatograph of alloy Co-13 at. % W, aged in the temperature range 660-820 ° C by the cellular decomposition mechanism.*

*The experimental data on the stage cellular decomposition are analyzed on the basis of the developed procedure of time derivatives analysis after alloy volume reduction. Submission of initial experimental isotherms in the coordinates  $dl/d\tau - \lg(\tau)$ , where  $-l$  is the length of the test sample,  $\tau$  - is the time of the alloy aging, it is possible to accurately determine the time interval kinetical stages cellular decomposition. It was found that the alloy aging occurs during the primary and secondary reactions at all temperatures of the experiment. The product of the next stage of the cellular reaction, which begins at the end of the previous reaction and proceeds at a substantially lower speed, are cell colonies of much less dispersion.*

*As a result of dilatograph investigation and application of the developed numerical data processing procedure, the stability of stage cellular decomposition in the Co - 13 at % W alloy temperature interval of aging 675 – 820°C was determined. It is established that at 675°C the process of cellular decomposition stage proceeds in three stages. In the temperature range up to 765°C, there is a two-stage decomposition of the solid solution, and at a temperature of 804°C and 820°C, close to the upper temperature limit of the cellular reaction behavior, only one decomposition stage is recorded.*

**Keywords:** Co-W alloy, cellular decomposition, dilatometric analysis, alloys microstructure, decomposition stages.

*Одержано редакцією 03.05.2019*

*Прийнято до друку 16.07.2019*