

Член-кореспондент НАН України Ю. М. Коваль, В. Ф. Мазанко,  
І. О. Шматко, О. А. Шматко

## Стадійність коміркового розпаду пересичених твердих розчинів свинець–олово

*Запропоновано спосіб математичного аналізу ізотермічних резистограм металевих сплавів, що старіють за комірковим механізмом. Через подання вихідних експериментальних ізотерм у координатах  $d\rho/d\lg\tau - \lg\tau$ , де  $\rho$  – електроопір, а  $\tau$  – час старіння сплаву, одержано можливість точно визначити часові інтервали протікання первинної (швидкої) та вторинної (повільної) коміркових реакцій. Спосіб застосовано до сплавів свинцю з 10,03 та 19,23% (ат.) олова, зістарених при 293 К. Показано, що у першому сплаві спостерігається лише первинна реакція, що завершується після  $6,03 \cdot 10^4$  с старіння. У другому ж сплаві виявлено обидві реакції: первинна, завершення якої настає після 320 с старіння, та вторинна, що завершується лише після  $2,82 \cdot 10^6$  с розпаду збідненого твердого розчину. Точне визначення часу закінчення первинної та вторинної коміркових реакцій необхідне для коректного дослідження загальної кінетики коміркових реакцій на основі теорії зерномежових процесів Дж. Кана.*

Розпад пересичених твердих розчинів за комірковим (нестационарним) механізмом розпочинається на висококутових межах зерен металевих сплавів, що являють собою фронт коміркової реакції. В процесі коміркового розпаду утворюються евтектоїдоподібні колонії (комірки), які складаються з почергово розташованих платівок збідненого (стосовно початкового пересичення) твердого розчину та фази випадання, торці яких у ході зростання цих платівок постачаються дефіцитними атомами внаслідок їхньої дифузії рухомою межею зерна. Отже швидкість коміркового розпаду, на відміну від стаціонарного, що відбувається в усюму об'ємі зерна і контролюється об'ємною дифузією, визначається зерномежовою дифузією. Разом з тим встановлено [1], що концентрація збідненого твердого розчину у комірках ( $C_K$ ) зазвичай вивляється вищою за рівноважну при даній температурі старіння сплаву концентрації ( $C_p$ ). Таким чином, наявність градієнта концентрацій  $\Delta C = C_K - C_p$  стає рушійною силою ініціації подальшого розпаду твердого розчину, розвитку так званої вторинної коміркової реакції.

Власне тверді розчини свинець–олово були одними з перших, у дослідженнях яких зверталася увага на цей етап загальної коміркової реакції [1]. Підставою для висновку про існування даного етапу були рентгенівські та мікроструктурні експерименти. Проте прецизійне визначення часу початку і завершення первинної та вторинної коміркових реакцій було виконано ще G. Borelius, L. E. Larsson (1955) з ізотермічних резисторів ( $\rho$ ) для сплавів свинцю з 19,23 (12,00% (мас.) та 23,55% (ат.)) (15,00% (мас.)) олова у температурному інтервалі старіння 194–474 К на основі залежностей  $d\rho/d\lg\tau - \lg\tau$ . Ці залежності одержано методом чисельного диференціювання графічно заданої функції з розбиттям її на ділянки з трьома рівновіддаленими вузлами. На залежностях у відповідних часових інтервалах

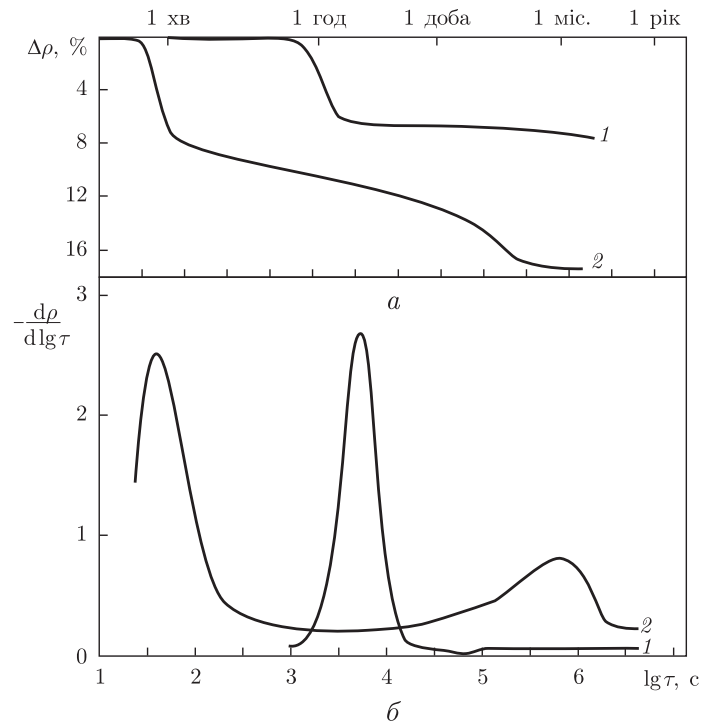


Рис. 1. Резистометричні ізотерми старіння сплавів Pb-10,03% (ат.) (6,00% (мас.) Sn (1) та Pb-19,23% (ат.) (12,00% (мас.) Sn (2) при температурі 293 К (а) та їх подання у координатах  $d\rho/d\lg\tau - \lg\tau$  (б)

спостерігаються чіткі максимуми швидкості процесу коміркового розпаду першої та другої стадій.

Зазначені сплави обиралися для дослідження з огляду на високу швидкість протікання в них коміркового розпаду, а отже — на незначні витрати часу на експеримент. З пониженням пересичення твердого розчину, звичайно, рушійна сила процесу коміркового розпаду спадатиме, і, таким чином, зростатиме час його протікання. Це наочно засвідчено у [1] резистометричними дослідженнями кінетики коміркового розпаду у сплавах свинець–олово в інтервалі концентрацій 1,71 (0,99% (мас.)) — 29,05% (ат.) (19,00% (мас.)) Sn при температурі 293 К.

У даній роботі зіставлено швидкісні характеристики коміркового розпаду у сплаві Pb-10,03% (ат.) Sn (6,00% (мас.) (сплав 1) та Pb-19,23% (ат.) Sn (12,00% (мас.) (сплав 2), в якому зареєстровано обидві стадії досліджуваного процесу. В сплаві 2 з урахуванням рівноважної концентрації сплавів Pb–Sn  $C_0 = 2,043\%$  (ат.) Sn [2] при температурі 293 К вихідне пересичення  $\Delta C_1 = 17,187\%$  (ат.) Sn, тоді як у сплаві 1 — лише 7,987% (ат.) Sn. Відповідно й нижчою у ньому має бути рушійна сила процесу та його швидкість. Як видно з рис. 1, а, резистограми мають на початку процесу старіння сплавів ділянки швидкого падіння електроопору в часі, за якими воно відбувається значно повільніше. Істотна різниця у загальній швидкості процесу ілюструється значним зміщенням його часових інтервалів у сплавах 1 і 2. Згідно з рентгенівськими даними [2], твердий розчин в результаті первинної реакції розпадається лише на 55,4 і на 68,1% у сплавах 1 та 2 відповідно. Збіднений твердий розчин у комірках ( $C_K$ ) містить 5,609 і 6,150% (ат.) Sn у сплавах 1 та 2. Цим величинам  $C_K$  відповідають зна-

чення пересичення збідненого твердого розчину 3,566 та 4,107% (ат.) Sn. Первинна та вторинна коміркові реакції вичерпують у сплавах 1 і 2 відповідно 99,4 та 87,8% початкового пересичення твердого розчину. Залишкове пересичення у сплаві 2 спричиняє третинну коміркову реакцію, в ході якої збіднення вихідного твердого розчину досягає 97,9%.

З рис. 1, б бачимо, що в сплаві 1 первинна коміркова реакція завершується після  $6,03 \cdot 10^4$  с старіння, вторинна ж лише розпочинається і на залежності  $dp/d \lg \tau - \lg \tau$  не виявлена. У сплаві 2 чітко виявляються обидві стадії досліджуваного процесу. Висока швидкість розпаду твердого розчину спричиняє завершення первинної реакції вже після 320 с старіння сплаву. Вторинна реакція триває  $2,82 \cdot 10^6$  с. Отже, якщо при швидкості протікання процесу у сплаві 2 завершення вторинної реакції потребує понад 32 доби (тобто місяць), у сплаві 1 на це витратиться значно більше часу, що буде визначено у подальших дослідженнях.

На завершення зауважимо, що випробувана проста методика опрацювання первинних даних загальної кінетики старіння сплавів з метою визначення часових координат протікання первинної та вторинної коміркових реакцій є актуальною для визначення в рамках теорії зерномежових процесів таких кінетичних параметрів даних реакцій, як швидкості зародкування і зростання комірок [1].

1. Лариков Л. Н., Шматко О. А. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов. – Киев: Наук. думка, 1976. – 221 с.
2. Коваль Ю. М., Безуглий А. М., Дідик М. І. та ін. Структура і стадійність старіння сплавів свинець–олово // Доп. НАН України. – 2004. – № 2. – С. 102–104.

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова  
НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 07.06.2012*

**Член-кореспондент НАН України Ю. Н. Коваль, В. Ф. Мазанко,  
И. О. Шматко, О. А. Шматко**

### **Стадийность ячеистого распада пересыщенных твердых растворов свинец–олово**

*Предложен способ математического анализа изотермических резистограмм металлических сплавов, стареющих по ячеистому механизму. Путем представления исходных экспериментальных изотерм в координатах  $dp/d \lg \tau - \lg \tau$ , где  $\rho$  – электросопротивление, а  $\tau$  – время старения сплава, получена возможность точно определять временные интервалы протекания первичной (быстрой) и вторичной (медленной) ячеистых реакций. Способ применен к сплавам свинца с 10,03 и 19,23% (ат.) олова, состаренных при 293 К. Показано, что в первом сплаве наблюдается лишь первичная реакция, завершающаяся после  $6,03 \cdot 10^4$  с старения. Во втором же сплаве обнаружены обе реакции: первичная, завершение которой наступает уже после 320 с старения, и вторичная, завершающаяся лишь после  $2,82 \cdot 10^6$  с распада обедненного твердого раствора. Точное определение времени завершения первичной и вторичной ячеистых реакций необходимо для корректного исследования общей кинетики ячеистых реакций на основе теории зернограничных процессов Дж. Кана.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. N. Koval, V. F. Mazanko,  
I. O. Shmatko, O. A. Shmatko**

### **Staging of the cellular precipitation of supersaturated lead-tin solid solutions**

*A method of mathematical analysis of the isothermal electrical resistivity plots of metallic alloys undergoing the decomposition according to the cellular mechanism has been proposed. The representation of initial experimental isotherms in the  $d\rho/d\lg\tau - \lg\tau$  coordinates, where  $\rho$  – electrical resistivity,  $\tau$  – time of alloy aging, makes it possible to determine precisely the time intervals of primary (fast) and secondary (slow) cellular reactions. The method was applied to lead alloys with 10.03 and 19.23 at.% tin aged at 293 K. It is shown that, in the first alloy, only the primary reaction, which is completed after  $6.03 \cdot 10^4$  sec of aging, is observed. In the second alloy, both reactions were detected: the primary one, which is completed already after 320 sec of aging; the secondary one is completed only after  $2.82 \cdot 10^6$  sec of the decomposition of the depleted solid solution. Precise determination of the time for the completion of the primary and secondary reactions is necessary for the proper study of the general kinetics of cellular reactions on the basis of Cahn's theory of grain boundary processes.*