

УДК 539.2

## Структурные параметры и структурно-чувствительные свойства расплава $\text{Sn}_{0,739}\text{Pb}_{0,261}$ \*

В.М. Склярчук<sup>1</sup>, Ю.А. Плевачук<sup>1</sup>, А.С. Якимович<sup>1</sup>, И.И. Штаблавый<sup>1</sup>,  
С.В. Станкус<sup>2</sup>, Р.А. Хайрулин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Украина

<sup>2</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: sklyarchuk@ukr.net; kra@itp.nsc.ru

Проведены экспериментальные исследования структуры, взаимной диффузии и динамической вязкости для расплава эвтектического состава системы Sn–Pb в широком температурном интервале. На основании полученных данных о положении и форме первого максимума структурного фактора в рамках модели жестких сфер определены значения коэффициента упаковки и диаметр сфер для расплава при температурах 470 и 570 К. С помощью соотношений, вытекающих из модели жестких сфер, выполнен расчет коэффициентов динамической вязкости и взаимной диффузии для жидкого сплава. Кроме того, температурная зависимость динамической вязкости рассчитана с использованием термодинамического приближения Козлова–Романова–Петрова. Проведено сопоставление расчетных значений свойств с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** структурный фактор, взаимная диффузия, вязкость, эвтектика Sn–Pb, расплав.

### ВВЕДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований жидкометаллических систем с фазовой диаграммой эвтектического типа во многих случаях указывают на сложное и неоднозначное поведение температурно-концентрационных зависимостей различных, в основном, транспортных свойств в районе эвтектической точки [1–8]. Для объяснения наблюдаемых аномалий многие авторы (см. [3–6]) выдвигают предположение о микрогетерогенности, или, иначе говоря, квазиэвтектической структуре расплавов эвтектического и околоэвтектического составов вблизи линии ликвидуса. Однако далеко не все исследователи разделяют мнение о гетерогенной структуре жидких эвтектических систем. По их мнению, существующие экспериментальные данные, в силу недостаточной надежности и полноты, не являются убедительным основанием для этих представлений. Исследования структуры

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-08-90416-Укр\_ф\_а) и Государственный фонд фундаментальных исследований Украины (проект № Ф28-255/2009).

расплавов, основанные на рассеянии рентгеновских лучей и нейтронов, сами по себе также не дают однозначного ответа на этот вопрос из-за различных подходов к интерпретации дифрактометрических данных. Таким образом, для уточнения представлений о природе расплавов эвтектических систем требуется накопление надежной информации о структурно-чувствительных свойствах этих объектов, полученной с использованием современных, комплексных методов исследований. В настоящей работе представлены и обсуждены новые данные измерений коэффициентов взаимной диффузии и динамической вязкости, а также результаты рентгеноструктурного анализа расплава олово–свинец (26,1 ат. % Pb).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления образцов сплава использовались свинец и олово чистотой 99,99 и 99,999 % соответственно.

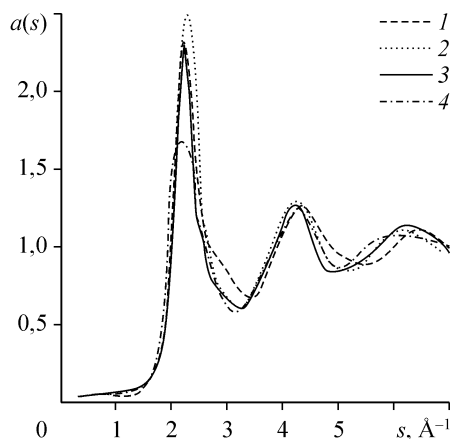
Рентгеноструктурные исследования проводились с помощью высокотемпературного дифрактометра, предназначенного для исследования жидкостей. Камера дифрактометра, в которой размещается образец, заполнялась высокоочищенным гелием. Применялась геометрия съемки с фокусировкой по схеме Брэгга–Брентано [9]. Рассеянное образцом рентгеновское излучение монохроматизировалось с помощью монокристалла графита (длина волны  $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$ ), а затем регистрировалось сцинтиляционным счетчиком. Полученные зависимости интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от угла рассеяния корректировались на поглощение и некогерентное рассеяние. После приведения кривых интенсивности к электронным единицам они использовались для расчета структурных факторов (СФ) [10]. Анализ последних заключался в определении положений максимумов и их сравнении с соответствующими характеристиками для компонентов сплава. Погрешность измерения интенсивности рассеянного излучения составляет 5 %, а волнового вектора — 3 %.

Взаимная диффузия измерялась с использованием метода периодического сканирования неомогенного образца исследуемого расплава узким пучком жестких гамма-квантов. Полученные зависимости коэффициента ослабления излучения в образце от времени и высоты позволяют определить временную эволюцию профилей концентрации и плотности в процессе диффузионного массопереноса. Расчет коэффициента взаимной диффузии  $D$  производился на основании известных асимптотических решений уравнений нестационарной диффузии с соответствующими граничными и начальными условиями, с использованием данных по релаксации плотности при больших временах выдержки [11]. Эксперименты проводились в атмосфере чистого аргона. Тигли для расплавов были изготовлены из нержавеющей стали. Температура измерялась хромель-алюмелевыми термомпарами. Подробное описание экспериментальной установки, методики проведения измерений и обработки результатов приведено в [12, 13]. Оцениваемая погрешность определения коэффициентов взаимной диффузии в зависимости от абсолютной величины  $D$  и начальных перепадов концентрации в исследуемых образцах лежит в пределах от 8 до 15 %.

Измерения вязкости проводились методом крутильных колебаний цилиндра с жидкостью. Динамическая вязкость  $\eta$  рассчитывалась с использованием модифицированного уравнения Роско на основании экспериментальных данных о периоде и коэффициенте затухания колебаний цилиндра вискозиметра [14]. Эксперименты были выполнены в атмосфере гелия. Использовались цилиндрические графитовые тигли диаметром 14 мм и высотой 20 мм. Температура измерялась с помощью вольфрам-рениевой термопары, размещенной несколько ниже тигля. Погрешность измерения вязкости составляет около 5 %.

Рис. 1. Структурные факторы жидких Sn [15] (1), Pb (2) [15] и сплава Sn<sub>0,739</sub>Pb<sub>0,261</sub> (3, 4).

$s = (4\pi \sin \theta) / \lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны излучения,  $\theta$  — угол рассеяния.  $T = 523$  (1), 613 (2), 470 (3), 570 (4) К.



### РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурные факторы  $a(s)$  для жидкого сплава Sn<sub>0,739</sub>Pb<sub>0,261</sub> были получены при температурах 470 и 570 К. Как видно из рис. 1, отличительной чертой структурного фактора при температуре

Таблица 1

Структурные характеристики расплавов Sn, Pb и Sn<sub>0,739</sub>Pb<sub>0,261</sub>

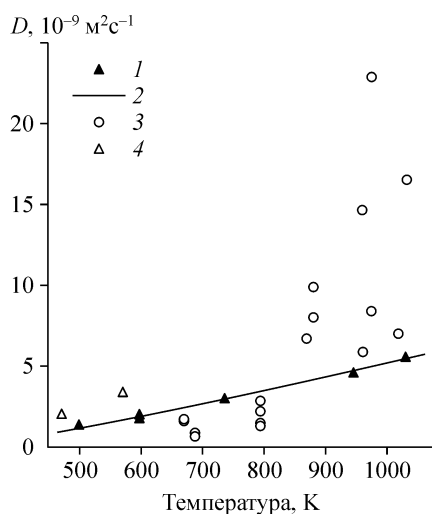
Расплав	$s_1, \text{Å}^{-1}$	$a(s_1)$
Эвтектика (470 К)	2,22	2,36
Эвтектика (570 К)	2,20	1,69
Sn (523 К)	2,20	2,28
Pb (613 К)	2,27	2,48

470 К является асимметрия первого пика (наличие побочного “плеча”). Положение первого максимума и его высота для расплава эвтектического состава находятся между аналогичными параметрами для чистых олова и свинца (табл. 1). С повышением температуры асимметрия и высота первого пика уменьшаются, а ширина возрастает.

Полученная нами температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии для расплава эвтектического состава (рис. 2) не проявляет никаких особенностей и удовлетворительно описывается уравнением типа Аррениуса

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (1)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура, К,  $D_0 = (2,42 \pm 0,24) \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q = (12830 \pm 700) \text{ Дж/моль}$ .



Данные [16] при низких температурах удовлетворительно согласуются с результатами нашей работы, однако выше 800 К в среднем существенно превосходят их. Очень большой разброс экспериментальных точек в [16] указывает на значительные погрешности измерений.

На рис. 3 приведены результаты экспериментальных исследований вязкости расплава Sn<sub>0,739</sub>Pb<sub>0,261</sub> и их сопоставление с литературными данными.

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии расплава Sn<sub>0,739</sub>Pb<sub>0,261</sub>. 1 — результаты настоящей работы, 2 — аппроксимация экспериментальных данных уравнением Аррениуса (1), 3 — данные [16], 4 — расчет  $D$  по модели жестких сфер (уравнение (5)).

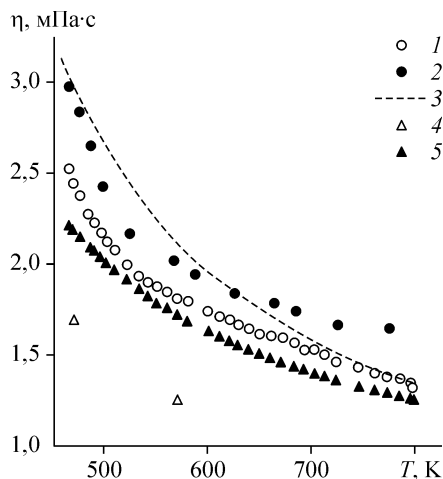


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости расплава  $\text{Sn}_{0,739}\text{Pb}_{0,261}$ .

1 — результаты настоящей работы, 2 — данные [6], 3 — данные [17], 4 — расчет  $\eta$  по модели жестких сфер (уравнение (4)), 5 — расчет  $\eta$  по модели Козлова–Романова–Петрова (уравнение (6)).

### ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью структурного фактора расплава олово–свинец эвтектического состава является асимметрия главного пика, исчезающая при высоких температурах. Такое же поведение наблюдается у СФ расплава чистого олова и других полуметаллов, что объясняется наличием

в жидких металлах остаточных ковалентных связей [18]. Таким образом, результаты наших исследований позволяют предположить, что при низких температурах структура расплавленной эвтектики близка структуре жидкого олова. С ростом температуры число направленных связей в расплаве уменьшается [12]. Следует также отметить, что при температуре 470 К экспериментальный структурный фактор, в пределах погрешности, совпадает с модельным структурным фактором  $a_{\text{mod}}(s)$ , рассчитанным в аддитивном приближении

$$a_{\text{mod}}(s) = c_1 K_1^2 a_1(s) + c_2 K_2^2 a_2(s),$$

где  $c_1, c_2$  — концентрации компонентов сплава,  $K_1, K_2$  — их рассеивающие способности,  $a_1(s), a_2(s)$  — структурные факторы компонентов сплава. Однако при 570 К правило аддитивности не выполняется.

Анализ экспериментальных данных по вязкости расплава косвенно подтверждает выдвинутое предположение. На рис. 4 эти данные представлены в координатах  $\ln(\eta) - 1/T$ . При  $T > 520$  К  $\ln(\eta)$  в пределах погрешности линейно зависит от обратной температуры, т. е. вязкость удовлетворительно подчиняется закону Аррениуса

$$\eta = \eta_0 \exp(E_A / RT), \quad (2)$$

где  $\eta_0$  — постоянная,  $E_A$  — энергия активации вязкого течения. При низких температурах наблюдаются существенные отклонения экспериментальных точек от уравнения (2), что свидетельствует о возможных структурных изменениях в расплаве. Следует, однако, отметить, что экспериментальные данные по коэффициентам взаимной диффузии

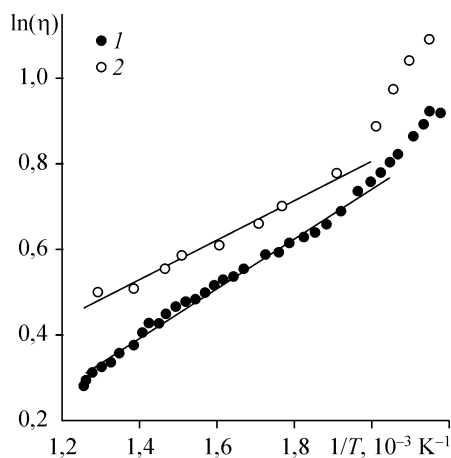


Рис. 4. Зависимость  $\ln(\eta)$  от обратной температуры для расплава  $\text{Sn}_{0,739}\text{Pb}_{0,261}$ .

1 — результаты настоящей работы, 2 — данные [6], линии — аппроксимация прямолинейных участков зависимостей.

в жидком сплаве не демонстрируют каких-либо особенностей при температурах близких к точке плавления. Возможно, это связано с малым количеством экспериментальных точек, полученных в этой области.

В рамках модели жестких сфер по данным о высоте и площади первого максимума структурного фактора расплавленной эвтектики были вычислены коэффициент упаковки  $\mu$  и диаметр сфер  $\sigma$  по методике, предложенной в работе [19]. Для сравнения мы также рассчитали диаметр жесткой сферы с помощью уравнения

$$\sigma = \left( \frac{6\Omega\mu}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

где  $\Omega$  — атомный объем.

Из табл. 2 видно, что значения диаметра жестких сфер, рассчитанные по методике [19], согласуются с данными, полученными по формуле (3). Рассчитанные значения коэффициента упаковки лежат в общепринятых пределах для жидких металлов (0,4–0,5).

Согласно модели жестких сфер динамическая вязкость рассчитывается из уравнения [20]

$$\eta = 4,04 \left( \frac{Mk_B T}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{6\mu}{\pi\Omega^2} \right)^{1/3} \frac{\mu(1-\mu/2)}{(1-\mu)^3}, \quad (4)$$

где  $M$  — атомная масса,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Выражение для коэффициента взаимной диффузии имеет вид [20]

$$D = 0,0206 \left( \frac{\pi k_B T}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{6\Omega}{\pi\mu^2} \right)^{1/3} \frac{(1-\mu)^3}{\mu(1-\mu/2)}. \quad (5)$$

Результаты расчета коэффициентов взаимной диффузии и динамической вязкости в сравнении с экспериментальными и литературными данными представлены на рис. 2, 3. Из рисунков видно, что рассчитанные значения  $\eta$  и  $D$  хорошо отображают общий ход температурной зависимости, однако по величине заметно отличаются от экспериментальных данных. Это может быть связано с тем, что в модели жестких сфер фактически пренебрегают взаимодействием между частицами. Для исследования связи между термодинамическими характеристиками и вязкостью расплава  $\text{Sn}_{0,739}\text{Pb}_{0,261}$  нами была использована модель Козлова–Романова–Петрова, в рамках которой установлена зависимость между  $\eta$  и энтальпией смешения  $\Delta H$  [21]

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^n c_i \ln \eta_i - \frac{\Delta H}{3RT}, \quad (6)$$

где  $c_i$ ,  $\eta_i$  — концентрация и вязкость  $i$ -го компонента. При расчетах использовались данные по энтальпии смешения из работы [22]. Как видно из рис. 3, значения  $\eta$ , рассчитанные по формуле (6), лучше согласуются с опытными данными. Отметим, что положительное значение  $\Delta H$  указывает на тенденцию к образованию в жидком сплаве группировок атомов одного сорта.

Таблица 2

Плотность упаковки  $\mu$  и диаметр жестких сфер  $\sigma$  расплава  $\text{Sn}_{0,739}\text{Pb}_{0,261}$

$T$ , К	$\mu$	$\sigma$ , Å Расчет по методике [19]	$\sigma$ , Å Расчет по (3)
470	0,45	3,10	2,95
570	0,40	3,03	2,85

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментального исследования динамической вязкости и коэффициента взаимной диффузии для расплава  $\text{Sn}_{0,739}\text{Pb}_{0,261}$  находятся в достаточно хорошем согласии с модельными расчетами. Обнаруженные изменения структурных параметров с изменением температуры, а также анализ полученных данных по вязкости дают основания предположить существование остаточных ковалентных связей в расплаве при низких температурах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Bae K., Sprecher A.F., Conrad H., Jung D.Y.** Fatigue of 63Sn-37Pb solder used in electronic packaging // Proc. of the Inter. Symp. on Testing and Failure Analysis. Materials Park. OH. 1988. P. 53–61.
2. **Kalashnikov E.V.** Thermodynamically stable states in eutectic systems // Tech. Phys. 1997. Vol. 42, No. 4. P. 330–335.
3. **Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Yakymovych A., Willers B., Eckert S.** Electronic properties and viscosity of liquid Pb–Sn alloys // J. Alloys Comp. 2005. Vol. 394. P. 63–68.
4. **Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Popel P., Sidorov V.** Structure and properties of some glass-forming liquid alloys // Europ. Phys. J. B. 2000. Vol. 14. P. 639–648.
5. **Li X.-F., Zu F.-Q., Ding H.-F., Yu J., Liu L.-J., Li Q., Xi Y.** Anomalous change of electrical resistivity with temperature in liquid Pb–Sn alloys // Physica B. 2005. Vol. 358. P. 126–131.
6. **Wu Yuqin, Bian Xiufang, Zhao Yan, Li Xuelian, Zhang Yanning, Tian Yongsheng, Lu Xiaoqian.** Effect of the roughness of crucible on viscosity of liquid  $\text{Pb}_{38,1}\text{Sn}_{61,9}$  alloy // Materials Letters A. 2008. Vol. 372. P. 3868–3873.
7. **Prasad L.C., Mikula A.** Role of surface properties on the wettability of Sn–Pb–Bi solder alloys // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 282. P. 279–285.
8. **Zu F.Q., Zhu Z.G., Zhang B., Feng Y., Shui J.P.** Post-melting anomaly of Pb–Bi alloys observed by internal friction technique // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. Vol. 13. P. 11435–11442.
9. **Kaplow R., Averbach B.L.** X-ray diffractometer for the study of liquid structures // Rev. Sci. Instr. 1963. Vol. 34. P. 579–581.
10. **Cromer D.T., Waber J.T.** Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions // Acta Cryst. 1965. Vol. 18. P. 104–108.
11. **Jost W.** Diffusion in solids, liquids, gases. N.-Y.: Academic Press, 1960. 642 p.
12. **Станкус С.В., Тягельский П.В.** Аномалии теплового расширения полуметаллов в жидком состоянии // Расплавы. 1991. № 2. С. 14–19.
13. **Khairulin R.A., Stankus S.V., Bezverkhy P.P.** Study of the binary diffusion in liquid Sn–Pb and Al–Ge alloys by measurement of the melt concentration // J. Alloys Comp. 2000. Vol. 312. P. 211–218.
14. **Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Yakymovych A., Shtablavyi I.** Methods and facilities for thermophysical and structure investigations of liquid metallic alloys // EPM 2009. Proc. Forschungszentrum Dresden-Rossendorf. 2009. P. 415–418.
15. **Waseda Y.** The structure of non-crystalline materials. N.-Y.: McGraw-Hill, 1980. 315 p.
16. **Klassen M., Cahoon J.R.** Interdiffusion of Sn and Pb in liquid Pb–Sn alloys // Metall. Mater. Trans A. 2000. Vol. 31. P. 1343–1352.
17. **Gebhardt E., Kostlin K.** Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen \*) XVI. Die innere Reibung flüssiger Blei-Zinn- und Blei-Antimon-Legierungen // Z. Metallkd. 1957. Vol. 48. P. 636–641.
18. **Полтавцев Ю.Г.** Структура полупроводниковых расплавов: М.: Металлургия, 1984. 176 с.
19. **Поляков А.А., Керн Э.М., Ватолин Н.А.** Определение коэффициента упаковки жестких сфер и вязкости по первому максимуму структурного фактора // Расплавы. 1992. № 2. С. 24–28.
20. **Shimoji M.** Atomic transport properties, Chapter 2.4 in Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals /ed. R.X. Ohse. Blackwell: Oxford, 1985. P. 61–72.
21. **Козлов Л.Я., Романов Л.М., Петров Н.Н.** Прогнозирование вязкости многокомпонентных металлических расплавов // Изв. высш. уч. зав. Черная металлургия. 1983. № 3. С. 7–11.
22. **Клеппа О.Д.** A new high-temperature reaction calorimeter. The heat of mixing of liquid lead-tin alloys // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. P. 175–181.

*Статья поступила в редакцию 22 июня 2010 г.*