

УДК 536.41:669.45'872

Плотность и тепловое расширение расплавов индий-свинец*

Р.Н. Абдуллаев, Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: abdullaev.rasul88@gmail.com

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения измерены термические свойства жидких сплавов индий-свинец с содержанием 20 и 33 ат. % Pb при температурах от линии ликвидуса до 880 К. Рассчитаны скачки плотности сплавов при фазовом переходе «твердое тело – жидкость». Проведено сравнение экспериментальных значений мольного объема и объемного коэффициента теплового расширения расплавов с результатами расчета по законам для идеального раствора и данными других авторов.

Ключевые слова: гамма-метод, расплавы индий-свинец, плотность, тепловое расширение.

Введение

Сплавы индия со свинцом рассматриваются как перспективные легкоплавкие припои для полупроводниковых приборов и позолоченных контактов, а также рекомендуются в качестве антифрикционных покрытий [1–5]. Добавка индия к свинцу улучшает коррозионную стойкость сплава и увеличивает коэффициент растекания припоя [2, 6]. Для оптимизации технологий производства и применения указанных сплавов необходимы надежные данные по их термическим свойствам в твердом и жидком состояниях и их изменениям при кристаллизации–плавлении. Однако экспериментальное исследование плотности расплавов In-Pb с содержанием 5,8–83,3 ат. % свинца проводилось, по-видимому, лишь в работе [7], результаты которой представлены только в графическом виде и нуждаются в проверке и уточнении. Скачки плотности при переходе «твердое тело – жидкость» ранее не измерялись и не оценивались.

Согласно обзорной работе [8], на фазовой диаграмме системы In-Pb отсутствуют конгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы и эвтектические точки. В твердом состоянии сплавы индий–свинец представляют собой либо растворы индия в свинце с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой (в интервале концентраций от 29 до 100 ат. % Pb), либо растворы свинца в индии (In) с гранецентрированной тетрагональной (ГЦТ) структурой (с соотношением параметров решетки $c/a > 1$ и в интервале

* Исследования выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН (121031800219-2).

концентраций от 0 до 12 ат. % Pb), либо промежуточную α Pb-фазу, имеющую ГЦТ-структуру с соотношением $c/a < 1$, с областью гомогенности, лежащую в интервале концентраций от 13 до 27 ат. % Pb [8].

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном исследовании плотности и теплового расширения расплавов индий-свинец с содержанием 20 и 33 ат. % Pb при температурах от линии ликвидуса до 880 К. Первый состав (20 ат. % Pb) представляет собой α Pb-фазу и близок к перитектической точке на линии ликвидуса системы In-Pb [8]. Второй состав (33 ат. % Pb) лежит в интервале существования Pb-фазы [8]. Кроме того, исследуются ликвационные явления при затвердевании расплавов и проводятся оценки скачков плотности рассматриваемых сплавов при фазовом переходе «твердое тело – жидкость».

Описание экспериментальной техники

Термические свойства расплавов и изменения их плотности при кристаллизации исследовались методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения. Подробное описание экспериментальной установки и методики измерений приводилось в работах [9–11]. В качестве источника излучения использовался изотоп цезий-137 (энергия гамма-квантов 662 кэВ) с активностью 50 ГБк. Измерительные ячейки для образцов изготавливались из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 70 мм, внутренним диаметром 25 мм и крышки с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары. Градуировка термопар проверялась по точкам кристаллизации чистых индия, свинца, олова и сурьмы. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3–1,0 К.

Индий (чистота 99,999 %) и свинец (99,992 %), использовавшиеся для приготовления сплавов, первоначально переплавлялись в атмосфере чистого аргона. После этого поверхность слитков очищалась от пленок окислов. Массы навесок индия и свинца (31–69 г), необходимые для расчета среднего состава сплавов, взвешивались на электронных аналитических весах с точностью 2–3 мг. Составной образец помещался в тигель так, что свинец располагался в его нижней части. Ячейка устанавливалась в печь гамма-плотномера. Печь эвакуировалась и заполнялась аргоном до давления 0,1 МПа. Образец плавился и тщательно перемешивался с помощью механической мешалки. Гомогенность расплава контролировалась по измерениям коэффициента ослабления гамма-излучения в образце на различных высотах. Затем в ходе нагрева и охлаждения определялась температурная зависимость плотности жидких сплавов и исследовался процесс плавления – кристаллизации. Скорость нагрева – охлаждения составляла 2–3 К/мин в однофазных областях и не более 0,3 К/мин в области фазового перехода. Согласно оценкам, ошибка измерения плотности расплавов не превышала 0,2–0,3 %.

Плотность жидких сплавов определялась абсолютным вариантом гамма-метода [11] по формуле

$$\rho_m(T) = \frac{1}{\mu d(T)} \cdot \ln \left[\frac{J_0(T)}{J(T)} \right],$$

здесь $J_0(T)$, $J(T)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку, ρ_m — плотность гомогенного расплава, T — температура, $d(T)$ — длина ослабления гамма-излучения (внутренний диаметр тигля с поправкой на диаметр пучка гамма-излучения), μ — массовый коэффициент ослабления

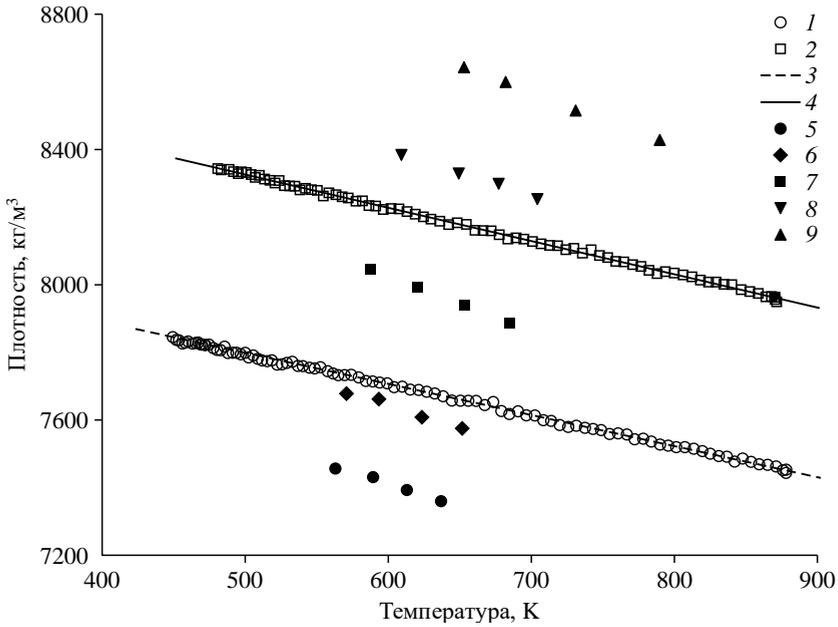


Рис. 1. Температурные зависимости плотности жидких сплавов индий-свинец.

1, 2 — экспериментальные данные настоящей работы для сплавов с содержанием 20 и 33 ат. % Pb соответственно,
 3, 4 — аппроксимация экспериментальных точек линейными зависимостями (1),
 5–9 — данные [7] (пикнометрический метод) для сплавов с содержанием 12,2, 19,2, 27,0, 35,7 и 45,4 ат. % Pb соответственно.

излучения для сплава, который рассчитывается по правилу аддитивности через массовые концентрации и массовые коэффициенты ослабления излучения для компонентов. При расчетах использовались экспериментальные значения μ индия и свинца, измеренные на твердых образцах по методике, описанной в работе [11].

Результаты и обсуждение

Полученные экспериментальные данные по плотности сплавов In-Pb в жидком состоянии представлены на рис. 1. В изученных интервалах экспериментальные точки аппроксимировались линейными температурными зависимостями следующего вида:

$$\rho_m(T) = \rho_m(T_L) + \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \cdot (T - T_L), \quad (1)$$

где T_L — температура ликвидуса в К, ρ_m приводится в кг/м³. Значения коэффициентов уравнений (1) представлены в таблице. С использованием сглаженных зависимостей (1) рассчитывались мольные объемы V_m жидких сплавов In-Pb и было выполнено их сравнение с соответствующими величинами для идеальных растворов (см. рис. 2). Линейная концентрационная зависимость мольного объема, справедливая для идеальных растворов,

Таблица

Термические свойства сплавов индий-свинец

Состав	T_L ,	$\rho_m(T_L)$,	$\partial \rho_m / \partial T$,	T_S ,	$\rho_c(T_S)$,	$\delta \rho_{LS}$,
ат. % Pb	К	кг/м ³	кг/(К·м ³)	К	кг/м ³	%
20,0	447,9	7841	-0,908	434,4	8079	2,9
33,0	478,2	8348	-0,986	446,0	8627	3,2

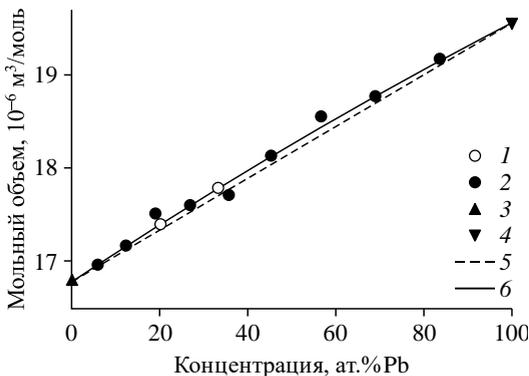
строилась на основании данных [12, 13] по плотности индия и свинца в жидком состоянии. Отклонения экспериментальных значений мольных объемов жидких сплавов, исследованных в настоящей работе, от этой зависимости положительны и составляют около 0,4 %, что лишь немного превышает неопределенность измерений плотности. Полученный результат согласуется с выводами работы [14] о малом отклонении поведения калорических свойств жидкой системы In-Pb от законов для идеального раствора. Так, согласно [14], энтальпия смешения расплавов индия со свинцом мала и положительна. Небольшое отклонение от законов для идеального раствора также демонстрируют концентрационные зависимости вязкости [15] и активности [8] расплавов индий-свинец. Тем не менее, для более точной оценки концентрационной зависимости мольного объема жидкой системы In-Pb результаты настоящей работы и данных [12, 13] по плотности жидких индия и свинца аппроксимировались полиномом второй степени:

$$V_m(X) = 16,785 + 3,116 \cdot 10^{-2} \cdot X - 3,334 \cdot 10^{-5} \cdot X^2, \quad (2)$$

где X — концентрация в ат.% Pb, V_m — мольный объем жидкого сплава при 650 К в $10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

На рис. 1–3 также приведено сравнение результатов представленной работы по плотности, мольному объему и объемному коэффициенту теплового расширения (ОКТР) расплавов индий-свинец с данными [7]. Как видно из рис. 2, значения мольных объемов жидких сплавов, полученных в работе [7], заметно отклоняются как от зависимости $V_m(X)$, описываемой уравнением (2), так и от линейной концентрационной зависимости для идеальных растворов, причем отклонения носят случайный характер и достигают 1 %. Это указывает на значительные погрешности измерений плотности в работе [7]. Значения объемного коэффициента теплового расширения расплавов индий-свинец, рассчитанные из данных [7] по плотности, по мнению авторов настоящей работы, также не являются надежными (см. рис. 3). Об этом свидетельствует большой случайный разброс полученных значений ОКТР и их сильное отклонение (в отличие от данных представленной работы) от соответствующей концентрационной зависимости для идеальных растворов. Приведенное выше сравнение с результатами других публикаций, а также анализ погрешностей гамма-метода [11] позволяют утверждать, что полученные в настоящей работе значения плотности и объемного коэффициента теплового расширения жидких сплавов In-Pb являются наиболее надежными.

Одним из важнейших параметров, рассматриваемых при выборе припоя, является величина усадки расплавов при затвердевании. В связи с этим было проведено исследование изменения плотности в области фазового перехода. Кристаллизация гомогенных жид-



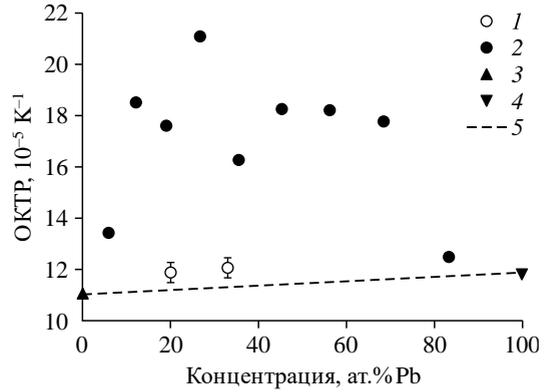
ких сплавов индия со свинцом прохо-

Рис. 2. Концентрационная зависимость мольного объема жидкой системы индий-свинец при 650 К.

1 — результаты настоящей работы для расплавов с содержанием 20 и 33 ат. % Pb, 2 — данные [7], 3 — данные [12] для жидкого индия, 4 — данные [13] для жидкого свинца, 5 — концентрационная зависимость мольного объема для идеальных растворов, 6 — аппроксимация уравнением (2) результатов настоящей работы с учетом данных [12, 13] по плотности жидких индия и свинца.

Рис. 3. Концентрационная зависимость объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР) жидкой системы индий–свинец при 650 К.

1 — результаты данной работы для расплавов с содержанием 20 и 33 ат. % Pb, 2 — данные [7], 3 — данные [12] для жидкого индия, 4 — данные [13] для жидкого свинца, 5 — концентрационная зависимость ОКТР для идеальных растворов.



дила в широком интервале температур. Соответствующие температуры ликвидуса T_L и солидуса T_S приведены в таблице.

Эти температуры определялись методом термического анализа, а также по изломам на гаммаграммах (температурных зависимостях интенсивности проходящего через образец гамма-излучения). Неопределенность T_L составляет 1,5 К, а T_S — 3 К. Отличие измеренных значений T_L и T_S от данных [8] не превышает 5 К. После полного затвердевания исследованных сплавов были проведены измерения интенсивности J на различных высотах h от дна тигля. Зарегистрированные профили $J(h)$ указывают на значительное проявление эффекта ликвации: перепад проходящего через образец излучения на расстояниях 5–25 мм от дна тигля составил 3,5 и 4,1 % для твердых сплавов с содержанием 20 и 33 ат. % Pb соответственно. Надежное измерение относительного скачка плотности (усадки) при кристаллизации в данном случае не представлялось возможным, поэтому в настоящей работе была проведена его оценка. Для этого было использовано следующее выражение:

$$\delta\rho_{LS} = \frac{\rho_c(T_S) - \rho_m(T_L)}{\rho_c(T_S)}, \quad (3)$$

здесь $\delta\rho_{LS}$ — относительное изменение плотности сплавов при затвердевании, ρ_c — плотность твердого сплава в кг/м^3 . Экспериментальные значения плотности жидких образцов $\rho_m(T_L)$ при температуре ликвидуса из соотношения (3) приведены в таблице. Величины плотности твердых образцов $\rho_c(T_S)$ были рассчитаны с использованием правила аддитивности для мольных объемов идеальных растворов. Такой подход представляется вполне оправданным с учетом описанного выше малого отклонения термических и калорических свойств расплавов In-Pb от законов для идеального раствора. Мольные объемы чистых свинца и индия в твердом состоянии при температуре T_S вычислялись с использованием их плотностей при комнатной температуре [12, 13] и справочных данных по коэффициентам теплового расширения [16] (данные [16] для индия были экстраполированы к T_S). Результаты расчетов $\rho_c(T_S)$ и $\delta\rho_{LS}$ для обоих составов приведены в таблице.

Заключение

Получены надежные экспериментальные данные по плотности и коэффициентам теплового расширения расплавов индий-свинец с содержанием свинца 20 и 33 ат. %. На построенных температурных зависимостях плотности не обнаружено каких-либо особенностей, которые указывали бы на изменение структуры расплавов, плотность исследованных жидких сплавов линейно падает с увеличением температуры. Проведено

сопоставление результатов настоящей работы с имеющимися литературными данными, обоснована более высокая точность полученных в настоящей работе результатов. Показано, что поведение концентрационных зависимостей термических свойств жидкой системы In-Pb хорошо описывается законами идеального раствора. Проведена оценка относительного изменения плотности изученных сплавов системы In-Pb при их затвердевании.

Список литературы

1. Humpston G., Jacobson D.M. Indium solders // *Advanced Materials and Processes*. 2005. Vol. 163. P. 45–47.
2. Перельгин Ю.П., Кириллина Ю.Н. Физико-механические и химические свойства гальванического покрытия сплавом индий-свинец // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2018. Т. 26, № 3. С. 4–9.
3. Howard R.T. Optimization of indium-lead alloys for controlled collapse chip connection application // *IBM J. of Research and Development*. 1982. Vol. 26, No. 3. P. 372–378.
4. Goldmann L., Herdzik R., Koopman N., Marcotte V. Lead-indium for controlled-collapse chip joining // *IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging*. 1977. Vol. 13, No. 3. P. 194–198.
5. Yost F.G. Soldering to gold films: The importance of lead-indium alloys // *Gold Bulletin*. 1977. Vol. 10. P. 94–100.
6. El-Sayed A.R., Ibrahim E.M., Mohran H.S., Ismael M., Shilkamy H.A.S. Effect of indium alloying with lead on the mechanical properties and corrosion resistance of lead-indium alloys in sulfuric acid solution // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2015. Vol. 46. P. 1995–2006.
7. Predel B., Emam A. Die volumenänderung bei der bildung flüssiger legierungen der systeme Ga-In, Ga-Sn, In-Bi, In-Pb, In-Sn und In-Tl // *J. of the Less Common Metals*. 1969. Vol. 18, No. 4. P. 385–397.
8. Nabot J.P., Ansara I. The In-Pb (Indium-Lead) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1987. Vol. 8, No. 3. P. 246–255.
9. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Кошелева А.С. Взаимная диффузия в расплавах системы олово-свинец эвтектического и околоэвтектического составов // *Теплофиз. высоких темпер.* 2008. Т. 46, № 2. С. 239–245.
10. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // *Теплофизика высоких температур*. 1992. Т. 30, № 3. С. 487–494.
11. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Попель П.С. Методика экспериментального определения плотности твердых и жидких материалов гамма-методом. Методика ГСССД МЭ 206–2013. М.: Стандартинформ, 2013. 54 с.
12. Станкус С.В., Тягельский П.В. Аномалии теплового расширения полуметаллов в жидком состоянии // *Расплавы*. 1991. № 2. С. 14–19.
13. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Плотность сплавов системы олово–свинец в твердом и жидком состояниях // *Теплофиз. высоких темпер.* 2006. Т. 44, № 3. С. 393–400.
14. Badawi W.A. Behaviors of the enthalpies of mixing and formation in the system lead-indium // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1989. Vol. 62, No. 1. P. 285–289.
15. Rialland J.F., Perron J.C. Viscosities of indium-lead liquid alloys // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1974. Vol. 5. P. 2401–2403.
16. Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Desai P.D. Thermal Expansion. Metallic elements and alloys // *Thermophys. Prop. Matter*. Vol. 12. N.Y.: Plenum Press, 1975. 1348 с.

*Статья поступила в редакцию 17 июля 2023 г.,
после доработки — 25 июля 2023 г.,
принята к публикации 17 августа 2023 г.*