

УДК 536.41:669.6

## Плотность и коэффициенты взаимной диффузии расплавов системы серебро–олово\*

Р.А. Хайрулин<sup>1</sup>, С.В. Станкус<sup>1</sup>, Р.Н. Абдуллаев<sup>2</sup>, Ю.А. Плевачук<sup>3</sup>,  
К.Ю. Шуняев<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

<sup>3</sup>Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Украина

<sup>4</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: kra@itp.nsc.ru

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-квантов исследованы температурные зависимости плотности жидких сплавов серебро–олово, содержащих 61,6 и 96,5 вес. % Sn (59,3 и 96,15 ат. % Sn), при температурах от линии ликвидуса до 950 К. Впервые непосредственно измерен скачок плотности при фазовом переходе твердое тело–жидкость для сплава эвтектического состава (96,5 вес. % Sn). Построены температурные и концентрационные зависимости термических свойств жидкой системы Ag–Sn. Изучена кинетика гомогенизации расплава со средним составом 61,6 вес. % Sn при температурах от 770 до 950 К. Из этих экспериментов определены коэффициенты взаимной диффузии.

**Ключевые слова:** плотность, диффузия, расплав, система серебро–олово, гамма-метод.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из кандидатур, рассматриваемых в качестве замены токсичным свинцово-содержащим припоям, является эвтектический сплав серебро–олово (3,5 вес. % Ag, температура плавления 221 °С [1]) с добавками Zn, In, Bi и Cu [2]. Прочностные и смачивающие характеристики безсвинцовых припоев в настоящее время изучаются очень интенсивно. Однако многие теплофизические свойства системы Ag–Sn исследованы недостаточно надежно и подробно. В частности, нам удалось обнаружить только одну экспериментальную работу, посвященную измерению термических свойств расплавов серебро–олово [2]. И хотя в ней изучено достаточно большое количество составов, полученные данные, особенно по коэффициентам теплового расширения, отягощены значительными погрешностями, как это будет показано ниже. В литературе отсутствуют сведения об объемных изменениях

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-08-90416-Укр\_ф\_a).

в сплавах Ag–Sn при фазовых переходах твердое тело–жидкость. Исследования взаимной диффузии в жидких сплавах Ag–Sn ранее, по-видимому, не проводились.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование плотности и теплового расширения жидких сплавов системы Ag–Sn (59,3 и 96,15 ат. % Sn) в интервале температур от ликвидуса до ~950 К. Кроме того, для эвтектики измерены плотность в твердом состоянии и скачок плотности при переходе твердое тело – жидкость, а для расплава, содержащего 59,3 ат. % Sn, проведены измерения коэффициентов взаимной диффузии в интервале температур 770–950 К. На основании полученных результатов и литературных данных для чистых серебра и олова построены температурные и концентрационные зависимости исследованных свойств для жидкой системы Ag–Sn.

#### МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Термические свойства расплавов и изменения плотности при кристаллизации исследовались методом просвечивания образцов узким пучком гамма-квантов. Экспериментальная установка и методика измерений подробно описаны в [3–5]. В качестве источника излучения использовался изотоп цезий-137 (энергия гамма-квантов 662 кэВ) с активностью 50 ГБк. Измерительные ячейки для образцов изготавливались из оксида бериллия. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 65 мм и внутренним диаметром 29 мм и крышки с гильзой для хромель-алюмелевой термопары. Градуировка термопар проверялась по точкам кристаллизации чистых олова и сурьмы. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3–1,0 К.

Для приготовления сплавов использовались серебро чистотой 99,99 % и олово марки ОВЧ-000 (99,999 %). Серебро первоначально переплавлялось в вакууме  $10^{-5}$  мм. рт. ст. с целью удаления возможных растворенных газов и летучих примесей. Олово переплавлялось в атмосфере чистого аргона, после чего поверхность слитка очищалась от пленок окислов. Массы навесок серебра и олова (80–200 г), необходимые для расчета среднего состава сплавов, взвешивались на аналитических весах с точностью 5 мг. Составной образец помещался в тигель, так что серебро располагалось 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, а также скачок плотности при кристаллизации (для эвтектики). 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 %.

В экспериментах со сплавом, содержащим 59,3 ат. % Sn, исследовалась кинетика гомогенизации расплава при различных температурах. Экспериментальная техника основана на непосредственной регистрации профилей концентрации и плотности в негомогенных жидких образцах и их эволюции во времени. Профили восстанавливались из измерений коэффициента ослабления излучения в расплаве на различных высотах. Из полученных данных находились коэффициенты взаимной диффузии  $D$ . Методика измерений и обработки первичных экспериментальных данных диффузионных опытов подробно описана в [3, 6]. Погрешность определения коэффициентов  $D$  оценивается величиной 10–15 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по плотности сплавов в жидком и твердом состояниях представлены на рис. 1. В изученных интервалах плотность расплавов  $\rho_m(T)$  слабо нелинейно зависит от температуры

$$\rho_m(T) = \rho_m(T_L) + A(T - T_L) + B(T - T_L)^2 \quad (1)$$

( $T$  — температура, К,  $T_L$  — температура ликвидуса). Коэффициенты полиномов (1) приведены в табл. 1.

Кристаллизация расплава, содержащего 59,3 ат. % Sn, протекала в широком температурном интервале. Измерения коэффициентов ослабления гамма-излучения в твердом образце на различных высотах показали, что после затвердевания в этом сплаве возникают большие (до 15 %) перепады плотности и концентрации. В связи со значительными эффектами ликвации надежно измерить плотность твердого образца не представлялось возможным.

Кристаллизация эвтектики протекала практически при постоянной температуре, а началу затвердевания предшествовало небольшое переохлаждение расплава  $\sim 2$  К. Измеренная температура кристаллизации эвтектики, в пределах погрешности, согласуется со справочными данными. Эффекты ликвации были незначительны: перепады плотности по высоте твердого образца эвтектического состава лежали в пределах 0,4 %. Значение плотности твердой эвтектики в точке плавления  $\rho_s(T_L) = 7301 \pm 22 \text{ кг/м}^3$  получено в результате усреднения по высоте образца и имеет несколько большую погрешность, чем значения  $\rho_m$ . Относительный скачок плотности при фазовом переходе,  $\delta\rho_f = (\rho_s(T_L) - \rho_m(T_L))/\rho_s(T_L)$ , составляет  $(2,8 \pm 0,2) \%$ . Плотность твердой эвтектики в интервале от комнатной температуры до точки плавления описывается зависимостью

$$\rho_s(T) = 7394 - 0,423 \cdot (T - 293,15) - 1,958 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 293,15)^2, \text{ кг/м}^3. \quad (2)$$

Максимальная ошибка расчета плотности по (2) оценивается в 0,25 – 0,30 %.

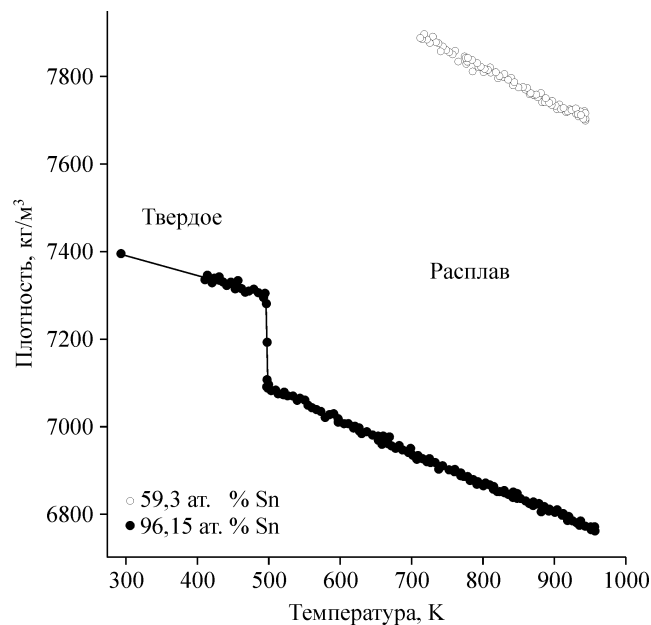


Рис. 1. Температурные зависимости плотности жидких сплавов серебро–олово и изменения плотности при кристаллизации.

Точки — экспериментальные данные, линии — аппроксимирующие зависимости.

Таблица 1

Коэффициенты аппроксимационных полиномов (1) для температурных зависимостей плотности расплавов серебро–олово

Состав, ат. % Sn	$T_L$ , К	$\rho_m(T_L)$ , кг/м <sup>3</sup>	$-A$ , кг/(м <sup>3</sup> ·К)	$B$ , $10^{-4}$ кг/(м <sup>3</sup> ·К <sup>2</sup> )
59,3	709,7	$7896 \pm 16$	$0,904 \pm 0,040$	$4,11 \pm 1,53$
96,15	495,0	$7095 \pm 14$	$0,793 \pm 0,011$	$1,77 \pm 0,22$

На рис. 2, 3 представлены концентрационные зависимости мольного объема  $V$  и объемного коэффициента термического расширения  $\beta = -(\partial\rho/\partial T)/\rho$  для жидкой системы Ag–Sn, построенные по данным настоящей работы и результатам наших предыдущих исследований расплавов чистых серебра и олова [7, 8] (температурная зависимость плотности жидкого Ag из [7] экстраполировалась ниже точки кристаллизации данного металла). В пределах погрешностей измерений величина  $\beta$  не зависит от концентрации, а зависимость  $V(X)$  описывается параболой

$$V(X) = V_{\text{Sn}} X + V_{\text{Ag}} (1 - X) + 4V_{\text{ex}} X (1 - X), \quad (3)$$

где  $X$  — атомная концентрация Sn в сплаве,  $V_{\text{Ag}}$ ,  $V_{\text{Sn}}$  — мольные объемы компонентов,  $V_{\text{ex}}$  — избыточный мольный объем жидкой системы при  $X = 0,5$  ат. доли Sn (50 ат. % Sn). Согласно полученным нами данным, мольный объем жидкой системы незначительно отклоняется от правила аддитивности для идеального раствора. При 900 К  $V_{\text{ex}} = -(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/моль, т. е. относительная величина избыточного мольного объема ( $V_{\text{ex}}/V$ ) = -2,1 %.

Как видно из рис. 2, 3, значения мольных объемов и особенно коэффициентов термического расширения расплавов серебро–олово, полученные в работе [2], нерегулярным образом меняются с концентрацией, при этом различия в величинах  $\beta$  для сплавов близких составов достигают 70 %. Такому поведению термических

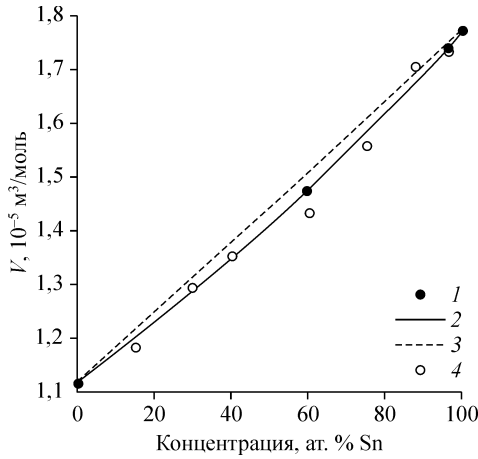


Рис. 2. Концентрационная зависимость мольного объема жидкой системы серебро–олово при 900 К.

1 — результаты настоящей работы, 2 — аппроксимация результатов настоящей работы зависимостью (3), 3 — зависимость  $V(X)$  для идеального раствора, 4 — данные [2].

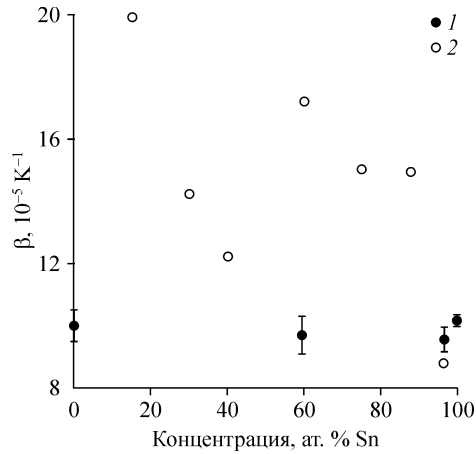


Рис. 3. Объемные коэффициенты термического расширения жидких сплавов серебро–олово при 900 К.

Результаты настоящей работы (1), данные [2] (2).

**Таблица 2**  
**Экспериментальные данные по коэффициентам взаимной**  
**диффузии в расплаве серебро–олово (59,3 ат. % Sn)**

$T, \text{K}$	774,9	869,2	944,3
$D, 10^{-5} \text{cm}^2/\text{c}$	$2,2 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,6$	$5,4 \pm 0,5$

свойств невозможно найти разумного физического объяснения, тем более что на диаграмме состояния системы Ag–Sn [1] в интервале 25–100 ат. % Sn отсутствуют промежуточные фазы. Очевидно, что «аномалии» на зависимостях  $V(X)$  и  $\beta(X)$ , наблюдающиеся в [2], есть результат значительных ошибок измерений.

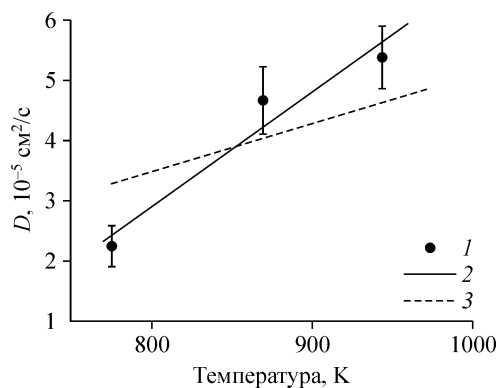
Результаты исследования взаимной диффузии в жидком сплаве серебро–олово, содержащем 59,3 ат. % Sn, представлены в табл. 2 и на рис. 4. В пределах погрешностей измерений экспериментальные значения  $D$  линейно изменяются с температурой. Последнее, очевидно, связано с тем, что измерения проводились в не очень широком температурном интервале. Нам не удалось обнаружить в литературе сведений об исследованиях взаимной диффузии в жидких сплавах, однако имеются данные о коэффициентах самодиффузии атомов Ag и Sn в расплавах серебра и олова [9]. Эти результаты получены методом “меченых атомов”, с использованием радиоактивных изотопов  $\text{Ag}^{110}$  и  $\text{Sn}^{113}$ . Из данных по самодиффузии в компонентах, используя линейную аппроксимацию по концентрации, можно рассчитать коэффициенты самодиффузии Ag и Sn в расплаве, содержащем 59,3 ат. % Sn. Далее, в приближении идеального раствора, находится коэффициент взаимной диффузии [10]

$$D = D_{\text{Ag}}X + D_{\text{Sn}}(1 - X), \quad (4)$$

где  $D_{\text{Ag}}$ ,  $D_{\text{Sn}}$  — коэффициенты самодиффузии Ag и Sn в сплаве,  $X$  — концентрация олова в сплаве в атомных долях. Последнее приближение представляется оправданным, поскольку концентрационные зависимости как термических (см. выше), так и калорических [11] свойств расплавов серебро–олово незначительно отклоняются от соответствующих зависимостей для идеальной системы. Результаты расчета представлены на рис. 4. Как видно, несмотря на большое количество допущений, расчетная зависимость  $D(T)$  удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Заметное различие в наклонах, возможно, связано с тем, что температурные зависимости коэффициентов самодиффузии Ag и Sn в жидком серебре экстраполировались на широкий интервал ниже точки плавления данного металла (1235 К). Это неизбежно приводило к увеличению погрешностей вычислений.

*Рис. 4.* Коэффициенты взаимной диффузии в расплаве серебро–олово (59,3 ат. % Sn).

Экспериментальные данные (1), аппроксимация экспериментальных данных линейной температурной зависимостью (2), расчет  $D$  по уравнению (4) (3).



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые экспериментальные данные по плотности и коэффициентам взаимной диффузии в расплавах системы серебро–олово. Проведено сопоставление полученных результатов с литературными данными. Показано, что поведение жидкой системы незначительно отклоняется от законов идеального раствора. Температурные и концентрационные зависимости термических свойств для жидкого сплава серебро–олово эвтектического состава не имеют особенностей, которые указывали бы на изменение структуры расплавов вблизи эвтектической точки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Binary Alloy Phase Diagrams** [CD-ROM]. Materials Park, Ohio: ASM International, 1996.
2. **Mozer Z., Gasior W., Pstrus J.** Surface Tension of Liquid Ag-Sn Alloys: Experiment versus Modeling // J. Phase Equilib. 2001. Vol. 22. P. 254–258.
3. **Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Кошелева А.С.** Взаимная диффузия в расплавах системы олово–свинец эвтектического и околоэвтектического составов // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46, № 2. С. 239–245.
4. **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.
5. **Stankus S.V., Tyagel'sky P.V.** Thermal Properties of  $Al_2O_3$  in the Melting Region // Inter. J. Thermophys. 1994. Vol. 15. P. 309–316.
6. **Khairulin R.A., Stankus S.V., Sorokin A.L.** Determination of the Two-Melt Phase Boundary and Study of the Binary Diffusion in Liquid Bi–Ga System with a Miscibility Gap // J. Non-Crystalline Solids. 2002. Vol. 297. P. 120–130.
7. **Stankus S.V., Tyagel'sky P.V.** Density of Group IB Liquid Metals and their Changes on Crystallization // Russ. J. Engng. Thermophys. 1992. Vol. 2, No 2. P. 93–101.
8. **Станкус С.В., Тягельский П.В.** Аномалии теплового расширения полуметаллов в жидком состоянии // Расплавы. 1991. № 2. С. 14–19.
9. **Белащенко Д.К.** Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 400 с.
10. **Singh R.N., Sommer F.** Segregation and Immiscibility in Liquid Binary Alloys // Rep. Prog. Phys. 1997. Vol. 60. P.57–150.
11. **Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K.** Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. New York–London: John Wiley & Sons, 1963. 963 p.

*Статья поступила в редакцию 10 марта 2010 г.*