

СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ Pb–Sn

В. СКЛЯРЧУК,¹ А. ЯКИМОВИЧ,¹ І. ШТАБЛАВИЙ,¹ І. ШЕВЕРНОГА,¹
М. КОЗЛОВСЬКИЙ,² Р. ХАЙРУЛІН,³ С. СТАНКУС³

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, кафедра фізики металів
(Вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 79005; e-mail: vasylsklyarchuk@gmail.com)

²Інститут фізики конденсованих систем НАН України
(Вул. Свенціцького, 1, Львів 79011; e-mail: mpk@ictp.lviv.ua)

³Інститут теплофізики ім. С.С. Кутателадзе СВ РАН
(Просп. Академіка Лаврентьєва, 1, Новосибірськ 630090, Росія; e-mail: stankus@itp.nsc.ru)

УДК 532.536.537
© 2010

Структура, взаємна дифузія, електроопір, термо-ерс та в'язкість розплавів Pb–Sn досліджені в широкому температурному інтервалі. На базі виявлених розбіжностей між кривими нагріву та охолодження температурних залежностей електрофізичних і структурно-чутливих властивостей, а також гістерезису в циклах нагріву–охолодження, припускається існування в розплавах Pb–Sn метастабільної мікрогетерогенної структури в певному температурному інтервалі.

1. Вступ

Численні дослідження розплавів евтектичних та біляевтектичних систем виявили неоднозначну та суперечливу поведінку багатьох фізичних властивостей [1, 2]. Частина досліджень та подальша інтерпретація результатів ґрунтувалася на моделі статистичного розподілу атомів у розплавах, інші дослідники використовували квазіевтектичну модель, що не ототожнюється з кристалічною евтектикою, а розглядається в динамічному сенсі [1]. Зазначимо, що зі структурної точки зору поняття “квазіевтектики” не суперечить сучасним ідеям про флуктуаційне походження концентраційної неоднорідності. Евтектичні розплави можуть розглядатися як чергування мікрообластей з нечітко вираженими краями, атомна концентрація яких близька до твердих розчинів, що складають евтектику. У той же час відбувається неперервний масообмін між цими мікрообластями. Внаслідок різних підходів до інтерпретації дифрактометричних даних, прямі структурні дослідження не дають однозначної відповіді на питання про мікронеоднорідну будову евтектичних розплавів. Кількісна ж оцінка цих результатів дозволяє вважати, що в розплавах можливий як квазіевте-

ктичний чи статистичний, так і проміжний розподіл атомів. Повнішу інформацію про структурну неоднорідність можна отримати з досліджень електрофізичних та структурно-чутливих властивостей.

Свинцево-олов'яні сплави, завдяки своїм унікальним властивостям, таким як висока пластичність, низька температура плавлення, добрі змочуваність та електроопір, широко застосовуються в передових технологіях [2]. Однак є певні обмеження у практичному застосуванні, пов'язані, наприклад, з деформаційним зміцненням чи надмірним ростом інтерметалічних фаз на поверхні з'єднань припій-підкладка [3–5]. Дослідження евтектики Pb–Sn методом абсорбції гама-променів виявили аномалії на політермах густини, що були пояснені переходом структури розплаву з квазіевтектичного стану до мікрогомогенного [6, 7]. Згідно з новими даними густини та результатами дифракційних досліджень необоротні структурні зміни, що відбуваються в евтектичному розплаві Pb–Sn, залежать від температури [8], а з огляду на виявлені в інших подібних евтектиках розбіжності між кривими нагріву та охолодження різних властивостей [9], глибші дослідження розплавів Pb–Sn видаються актуальними. Сплави Pb–Sn також часто використовуються, як модельні об'єкти, при дослідженнях кристалізації [10, 11], а для числового моделювання необхідно є інформація про температурні залежності фізичних властивостей. У даній роботі представлено результати досліджень взаємної дифузії, електропровідності, термо-ерс та в'язкості розплавів Pb–Sn у широкому температурному інтервалі, з акцентом на особливості поведінки цих властивостей при плавленні та кристалізації.

2. Експериментальна частина

2.1. Дослідження структури

Дослідження структури проводили за допомогою високотемпературного рентгенівського дифрактометра, який давав змогу отримувати криві інтенсивності дифрагованого випромінювання при різних температурах до 1600 К. Зразок розміщували в камері дифрактометра, заповненій гелієм. Геометрія розміщення вхідної щілини рентгенівського променя, монохроматизованого за допомогою кристала LiF, центра камери і вхідної щілини лічильника відповідала схемі фокусування типу Брега–Брентано. Похибка вимірювання інтенсивності випромінювання знаходилась в межах 2–3% і залежала від вибраного часу експозиції в кожній точці. Температура вимірювалась з точністю ± 2 К. Отримані експериментальні кутові залежності інтенсивності дифрагованого випромінювання усереднювались методом найменших квадратів, а після цього в них вводились поправки на поляризацію, поглинання і аномальну дисперсію [12]. Пронормовані криві інтенсивності використовувались для розрахунку структурних факторів (СФ), парних кореляційних функцій (ПКФ) та функцій розподілу атомної густини (ФРАГ). З ФРАГ визначали координаційні числа, Z .

2.2. Дослідження взаємної дифузії

У дослідженнях використано експериментальну методику, що ґрунтується на періодичному скануванні негомогенного розплаву вузьким пучком жорстких гама-квантів та визначенні залежності коефіцієнта послаблення випромінювання в зразку від часу та координати (висоти). Ці вимірювання дозволяють визначити часову еволюцію профілів концентрації та густини в процесі дифузійного масоперенесення. З даних релаксації густини при тривалому часі витримки розраховувалися коефіцієнти взаємної дифузії, $D(T)$. В основі розрахунку – відомі асимптотичні розв'язки рівнянь нестационарної дифузії з відповідними крайовими та початковими умовами. Фактично, метод є аналогом капілярних методів дослідження взаємної дифузії, які широко використовуються під час дослідження високотемпературних розплавів. Однак, на відміну від них, у нашому випадку розподіл компонентів визначається безпосередньо у рідкому зразку. Відповідно такі фактори, як викривлення профілю концентрації при кристалізації розплаву внаслідок ліквідаційних явищ і усадки (основні джерела похибок у капілярних методах) не впливають на точність

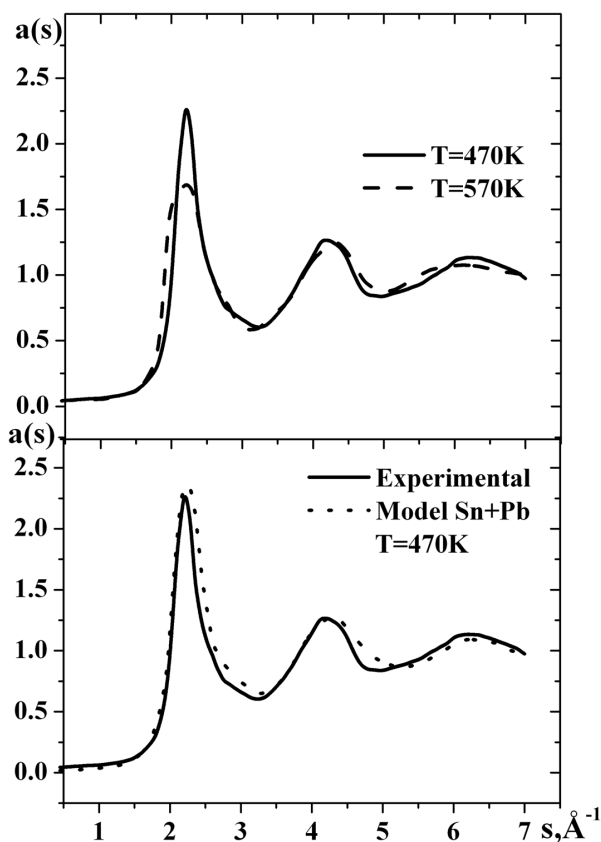
вимірів. Високотемпературні експерименти проводили в атмосфері чистого аргону. Тиглі для розплавів було виготовлено з нержавіючої сталі. Температуру вимірювали хромель-алюмелевими термопарами, калібрування яких перевіряли за точками плавлення Pb та Sn. Похибка вимірювань температури не перевищувала 0,5 К. Докладний опис експериментальної установки, методики проведення вимірювань та обробки результатів наведено в роботі [13]. Похибка визначення коефіцієнтів взаємної дифузії, залежно від абсолютної величини D та початкових перепадів концентрації у зразках, лежить у межах 8–20%.

2.3. Дослідження електроопору та термо-ерс

Вимірювання проводили під тиском аргону (до 10 МПа) контактним методом за чотириточковою схемою. Використовували вимірювальні комірки з пресованого нітриду бору у формі вертикальних контейнерів висотою 60 мм та діаметром 3 мм. Конструкція комірки дає можливість одночасного вимірювання електроопору та термо-ерс. Високотемпературний нагрівач з трьома незалежно регульованими нагрівними елементами дозволяв підтримувати рівномірне температурне поле в межах 0,2–0,3 К у робочому інтервалі температур при вимірюванні електроопору або створювати градієнт температури до 15–20 К вздовж комірки при вимірюваннях термо-ерс. Наважені з точністю до 10^{-4} г Pb та Sn (CHEMPUR, Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, 99,999%) синтезувались у відкачаних і запаяних кварцевих ампулах при залишковому тиску 10–15 Па, а потім заправлялися безпосередньо у комірку. Експериментальна установка і процедура вимірювань описані в [14]. Похибка визначення електроопору, $\rho(T)$, не перевищувала 2%, а термо-ерс, $S(T)$ – 5%.

2.4. Дослідження теплопровідності

Теплопровідність досліджували стаціонарним методом коаксіальних циліндрів [15]. Вимірні комірки виготовляли з BN. Внутрішній нагрівник створював необхідний температурний градієнт у розплаві. Зовнішній трисекційний нагрівник дозволяв регулювати температурне поле за висотою. Для температурного контролю використовували вольфрам-ренієві термопари WR5/20. Дві з них було розміщено у внутрішньому циліндрі і контролювали розподіл температури за радіусом нагрівника. Коефіцієнт теплопровідності, $\lambda(T)$, розраховується з відомої формули для

Рис. 1. Структурні фактори рідкої евтектики $Pb_{26}Sn_{74}$

передачі тепла у циліндричному шарі:

$$\lambda = \frac{Q \ln(d_2/d_1)}{2\pi l(T_1 - T_2)}, \quad (1)$$

де Q – кількість вивільненої теплоти нагрівника за одиницю часу, d_1 та d_2 – зовнішній діаметр внутрішнього циліндра та внутрішній діаметр зовнішнього циліндра відповідно. Конструкція установки забезпечує мінімальні втрати тепла та конвекцію. Похибка визначення теплопровідності не перевищувала 7%.

2.5. Дослідження в'язкості

Вимірювання в'язкості проводили на керованому комп'ютером віскозиметрі з поворотним тиглем [16]. Вимірювальні комірки виготовляли з графіту у формі циліндричного контейнера з внутрішнім діаметром 14 мм і висотою 30 мм. Період і логарифмічний декремент затухання коливань визначались за допомогою оптичної системи. В'язкість розраховувалася за модифікованим рівнянням Роско для зразків циліндричної форми з відкритою поверхнею [17]. Вимірю-

вання проводили в атмосфері 90 % Ar + 10 % H_2 . У камері підтримували гомогенне температурне поле 0,5 К в діапазоні до 800 К. Температуру вимірювали за допомогою WRe-5/20 термопари, розташованої під контейнером. Похибка вимірювань в'язкості не перевищувала 3 %.

3. Результати

Структурні фактори для рідкої евтектики $Pb_{26}Sn_{74}$ отримані при температурах 470 і 570 К (рис. 1). Як видно з рисунка, особливістю структурного фактора евтектики $Pb_{26}Sn_{74}$ при температурі 470 К є побічний максимум, як і у чистому олові. Цей факт свідчить про наявність у евтектичному розплаві груп атомів з ковалентним типом зв'язку. З підвищенням температури на 100 К асиметрія правої гілки СФ зменшується. Положення першого максимуму евтектики при $T = 470$ К ($s_1 = 2,21 \text{ \AA}^{-1}$) розташоване між аналогічними параметрами чистих олова ($s_1 = 2,20 \text{ \AA}^{-1}$) та свинцю ($s_1 = 2,27 \text{ \AA}^{-1}$). Така ж поведінка характерна і для висоти головних максимумів ($a_{Pb_{26}Sn_{74}} = 2,36$, $a_{Sn} = 2,28$, $a_{Pb} = 2,48$). З ростом температури висота першого максимуму структурного фактора розплаву $Pb_{26}Sn_{74}$ зменшується, а ширина зростає, що свідчить про зменшення середньої атомної густини розплаву. З використанням ПКФ встановлено, що при підвищенні температури на 100 К середні міжатомні відстані збільшуються ($R_1 = 3,30 \text{ \AA}$ при $T = 470$ К; $R_1 = 3,34 \text{ \AA}$ при $T = 570$ К). Така сама поведінка характерна і для середнього координаційного числа ($Z = 8,3$ при $T = 470$ К; $Z = 9,0$ при $T = 570$ К).

Результати вимірювань взаємної дифузії наведено на рис. 2.

Тут також наведено результати наших попередніх досліджень розплаву $Pb_{50}Sn_{50}$, а також літературні дані [13]. Як видно з рисунка, величина D не залежить суттєво від концентрації. Середньоквадратичне відхилення експериментальних точок від полінома другого ступеня (на рисунку не показано), що апроксимує всю сукупність даних, становить 12%. Ці розбіжності, на нашу думку, не перевищують похибок вимірів, притаманних існуючим методам дослідження взаємної дифузії. Зокрема, не спостерігається особливостей поведінки коефіцієнта взаємної дифузії для розплаву евтектичного складу, принаймні, аж до температур, на 40 К вищих від точки плавлення евтектики (456 К).

Результати електроопору наведено на рис. 3. Електроопір усіх досліджених розплавів зростає з нагрівом майже лінійно в усьому температурному інтер-

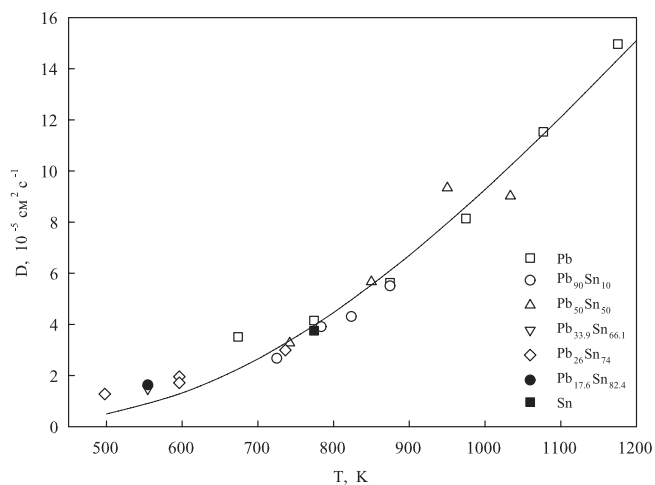


Рис. 2. Коефіцієнти взаємної дифузії у розплавах системи Pb-Sn. Суцільна крива описує апроксимацію даних експоненціальною залежністю $D(T) = D_0 \exp(-E/RT)$ з коефіцієнтами $D_0 = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $E = 24328 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$

валі. Простежується добре узгодження між кривими нагріву та охолодження. Розплави нагрівались і охолоджувались декілька разів з різною швидкістю (200 та 100 K/год). Така значна зміна швидкості охолодження не впливала помітно на електроопір. Отримані результати добре узгоджуються з даними робіт [18–20]. У вузькому температурному інтервалі між T_L та $T_L + 30 \text{ K}$, де T_L – температура ліквідусу, вимірювання проводили з меншою швидкістю нагріву–охолодження (20 K/год) та звуженим температурним кроком (1–2 K). У цьому інтервалі крива електроопору розплаву $\text{Pb}_{9,2}\text{Sn}_{90,8}$ виявляє переохолодження до 470 K ($T_L = 484 \text{ K}$), тоді як у інших композиціях переохолодження не виявлене. На кривій $\rho(T)$ розплаву $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{74}$ виявлено перегин при температурі 484 K. Криві $\rho(T)$ розплаву $\text{Pb}_{63}\text{Sn}_{37}$ подібного гістерезису не виявили. Температурна залежність $S(T)$ значно складніша (рис. 4). Абсолютні значення термо-ерс під час охолодження завжди вищі від відповідних значень при нагріві. Наявний мінімум у евтектичній концентрації зумовлений незначним ефектом післяплавлення. Кристалізація розплаву $\text{Pb}_{63}\text{Sn}_{37}$ відбувається без будь-яких аномалій. На рис. 4 показано температурні залежності термо-ерс, $S(T)$, що змінюється з температурою лінійно в межах експериментальної похибки. Криві $S(T)$ всіх складів виявляють майже однаковий нахил і мають незначні від'ємні абсолютні значення в усьому температурному діапазоні.

Температурна залежність теплопровідності $\lambda(T)$ досліджена у температурному діапазоні між T_L та $T_L + 100 \text{ K}$, де T_L – температура ліквідусу. Залежність

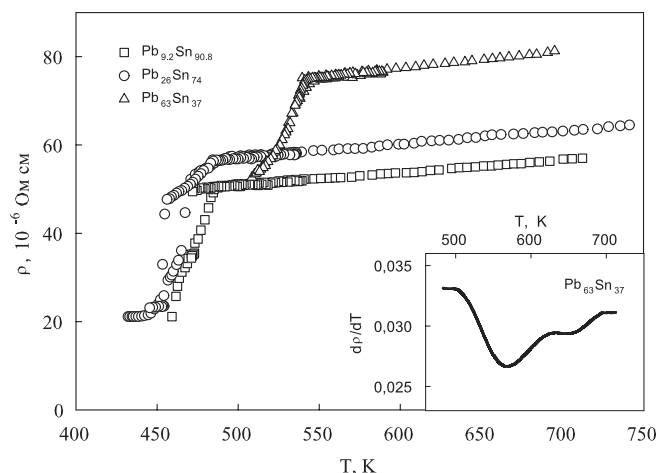


Рис. 3. Температурна залежність електроопору розплавів системи Pb-Sn

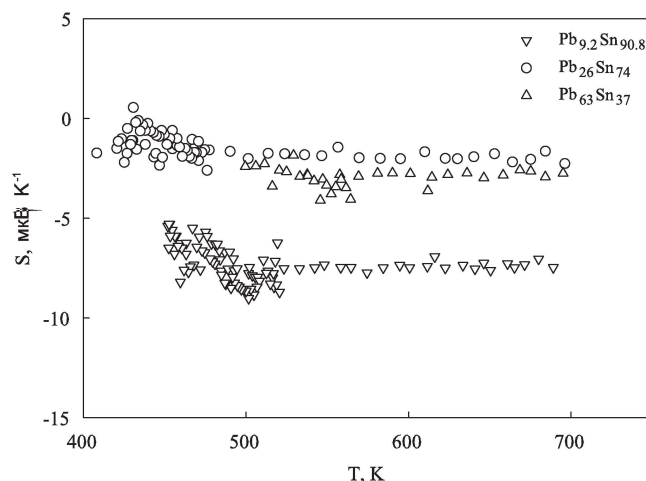


Рис. 4. Температурна залежність термо-ерс розплавів системи Pb-Sn

$\lambda(T)$ добре описується лінійним рівнянням

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{d\lambda}{dT}(T - T_L), \quad (2)$$

де $\lambda_0(T)$ – теплопровідність (у $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$) у точці плавлення і $\frac{d\lambda}{dT}$ – температурний коефіцієнт теплопровідності.

Як видно з рис. 5, теплопровідність всіх досліджених розплавів зростає з нагрівом згідно з рівнянням (2). Абсолютні значення теплопровідності, а також її температурна залежність свідчать про домінуючий внесок електронної складової теплоперенесення, а також на доволі сильне виродження електронного газу [21]. У цьому випадку може бути застосований закон

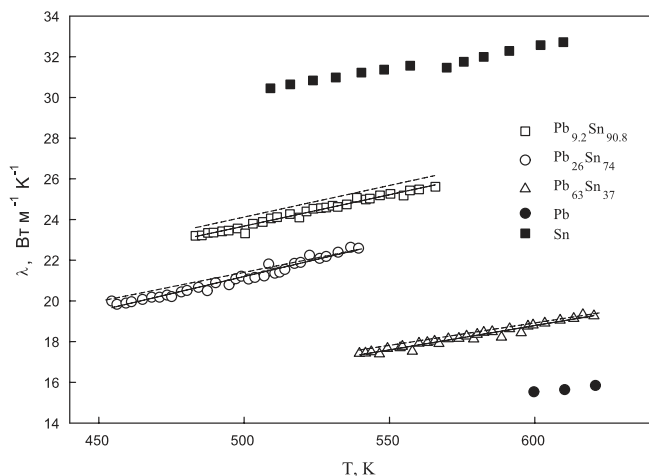


Рис. 5. Температурна залежність теплопровідності розплавів системи Pb–Sn

Відемана–Франца–Лоренца і визначене число Лоренца.

Згідно з розрахунками число Лоренца є константою у дослідженому температурному інтервалі і близьке до теоретичного значення (Зомерфельда) $2,445 \cdot 10^{-8}$ Вт К⁻². Експериментальні дані теплопровідності (суцільні лінії) добре узгоджуються з даними, розрахованими з електропровідності (штрихові лінії).

Результати досліджень в'язкості показані на рис. 6 разом з даними попередніх досліджень для евтектичного складу [22–24]. У процесі охолодження в'язкість зростає за законом Ареніуса. Зазначимо, що, на відміну від кривих $\rho(T)$ та $S(T)$, криві в'язкості $\eta(T)$ в усьому діапазоні температур аномалій не виявляють.

4. Обговорення результатів

Ґрунтуючись на отриманих результатах, можна припустити, що в евтектичному розплаві Pb₂₆Sn₇₄ формуються ділянки зі структурою олова і свинцю, в результаті чого утворюється евтектична суміш. Щоб підтвердити це припущення, розраховувалися площі під першим максимумом на кривій радіального розподілу та його положення у припущеннях про існування квазіевтектичної структури та структури зі статистичним розподілом атомів. У першому випадку вираз для площі під першим максимумом можна записати у вигляді

$$Z = c_1 K_1^2 z_1(1) + c_2 K_2^2 z_2(2), \quad (3)$$

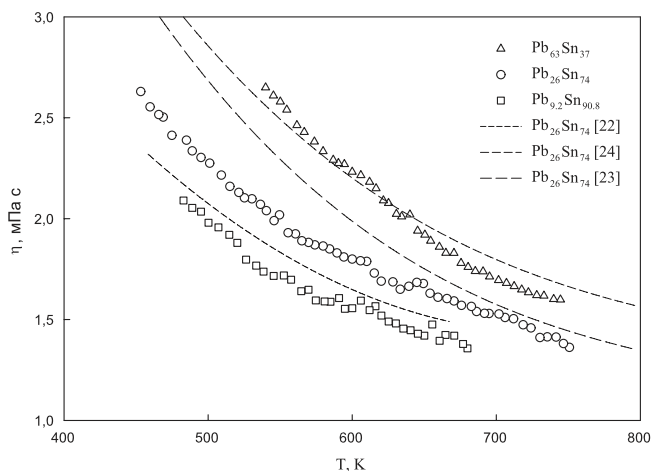


Рис. 6. Температурна залежність в'язкості розплавів системи Pb–Sn

де $K_1^2 = F_1^2 / (c_1 F_1^2 + c_2 F_2^2)$; $K_2^2 = F_2^2 / (c_1 F_1^2 + c_2 F_2^2)$, c_1, c_2, F_1, F_2 – концентрації та атомні фактори розсіяння, відповідно, першого та другого компонентів, $z_1(1)$ та $z_2(2)$ – координаційні числа компонентів. При $z_1(1) = 10$ та $z_2(2) = 8$ розрахункове значення $Z = 9,0$ практично збігається з експериментальним 8,3. При цьому положення першого максимуму, визначене зі співвідношення $R_1 = c_1 K_1^2 R_1 + c_2 K_2^2 R_2$, відповідає 3,28 Å, що практично збігається з експериментальним значенням 3,3 Å. Отже, таку структурну модель можна вважати задовільною. Якщо ж припустити статистичний розподіл атомів, то вираз для площі під першим максимумом матиме вигляд

$$Z = (c_1 K_1 + c_2 K_2)^2 (K_1 z_1(1) + K_2 z_2(2)), \quad (4)$$

а положення першого максимуму $R_1 = (c_1 K_1 + c_2 K_2)^2 (c_1 R_1 + c_2 R_2)$. У цьому випадку $Z = 21,5$; $R_1 = 3,03$ Å, що не узгоджується з експериментальними даними.

Тому ми розраховували структурний фактор рідкої евтектики Pb₂₆Sn₇₄ за квазіевтектичною моделлю. Як видно з рис. 1, експериментальний та модельний СФ добре узгоджуються.

Висновок про слабку концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії підтверджується аналізом термодинамічних характеристик рідкої системи Pb–Sn. Відомо, що величина D може бути записана як добуток кінетичного й термодинамічного множників:

$$D = bC(1 - C)(\partial^2 G / \partial C^2)_{P,T}, \quad (5)$$

де b – рухливість; G – вільна енергія Гіббса з розрахунку на один моль розчину. У роботі [13] пока-

зано, що для розплавів олово-свинець надлишковий об'єм змішування дуже малий. Надлишкова ентропія змішування також дорівнює нулю в межах похибки вимірювань, а вільна енергія змішування $\Delta G(C)$ відрізняється від $\Delta G_{id}(C)$ для ідеального розчину не більше, ніж на 30%. Більше того, експериментальна концентраційна залежність $\Delta G(C)$, у межах похибки даних, рівна $\Delta G_{id}(C)$, помноженій на константу [13].

Ці факти дозволяють стверджувати, що поведінка рідкої системи Pb-Sn досить добре узгоджується з законом ідеального розчину, згідно з яким $(\partial^2 G_{id}/\partial C^2)_{P,T} \approx 1/(C(1-C))$ і, відповідно, залежність $D(C)$ визначається тільки рухливістю (див. формулу 5). З іншого боку, рухливість слабо залежить від складу, якщо мольні об'єми компонентів розплаву близькі. Мольні об'єми рідких Pb і Sn відрізняються лише на 12% і, отже, залежність $D(C)$ також повинна бути слабкою, що й підтверджується експериментальними даними.

Експонентна залежність: $D(T) = D_0 \exp(-E/RT)$, що ґрунтується на припущенні про активаційний механізм дифузії, задовільно описує експериментальні дані при температурах, вищих від 600 К. Однак при нижчих температурах спостерігаються систематичні відхилення експериментальних точок від апроксимуючого рівняння. Причина розбіжностей, можливо, пов'язана з тим, що передекспоненціальний множник D_0 і енергія активації E вважалися незалежними від температури.

Розглянемо залежність електричних властивостей від характеру впорядкованості компонентів бінарних розплавів. Згідно з правилом Матісена, питомий електричний опір розплаву при статистичному розподілі домішкових атомів:

$$\rho_{st} = \rho_0 + \Delta\rho, \quad (6)$$

де ρ_0 – опір матриці; $\Delta\rho$ – додатковий опір, який формується за рахунок домішок. Поява домішки в матриці приводить до зміни енергетичного спектра носіїв і довжини вільного пробігу. Тому рівняння (6) можна переписати у вигляді

$$\rho_{st} = \frac{12\pi\hbar}{S_F^{st} e^2 l_{st}}, \quad (7)$$

де S_F^{st} – площа поверхні Фермі вільних електронів, рівна $4\pi k^2$, $k = 2\pi(3N/4\pi)^{1/3}$, N – кількість атомів одиниці об'єму, l_{st} – довжина вільного пробігу.

Формування мікрогрупуювань атомів одного сорту є флуктуючим за своїм характером і не може супроводжуватися значними змінами енергетичного спектра електронів, порівняно з подібними процесами в

статистичному розплаві. Однак характер розсіювання повинен змінитися через зміну в рухливості носіїв. Вважаючи, що t , згідно зі статистичним розподілом, є часткою розсіюючих центрів, а $(1-t)$ – частка атомів у мікрогрупуюваннях, електроопір розплаву з подібним змішаним розподілом може бути представлений як:

$$\rho = \frac{12\pi\hbar^3}{S_F^{st} e^2} \frac{1}{[tl_{st} + (1-t)l_{eut}]}, \quad (8)$$

де l_{eut} – довжина вільного пробігу електронів у мікрогрупуюваннях. Відомо, що термо-ерс при високих температурах в основному визначається її дифузійною складовою [25]. Тому термо-ерс будь-якого металевого розплаву виражається як:

$$S = -\frac{\pi^2\hbar^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln(1/\rho)}{dE} \right]_{E=E_F}. \quad (9)$$

Ми припускаємо, що хвильовий вектор на рівні Фермі не залежить від ближнього порядку. Таким чином, сумарна термо-ерс:

$$S = t \frac{\rho}{\rho^{st}} S^{st} + (1-t) \frac{\rho}{\rho^{eut}} S^{eut}, \quad (10)$$

де S^{st} – термо-ерс статистично впорядкованого розплаву, S^{eut} – термо-ерс евтектичного впорядкування і виражаються як рівняння (9).

Передбачається, що такі два типи близького порядку деяким чином відображають поведінку фізичних властивостей. Порівнявши отримані дані, можна стверджувати, що більшість особливостей проявляється в розплавах з вищим вмістом олова, тоді як, наприклад, для Pb₆₃Sn₃₇ вони менше виражені. Характер поведінки $S(T)$ припускає існування метастабільної нерівноважної квазіевтектичної структури в розплаві. Незначні домішки олова розчиняються при введенні в нещільне пакування рідкого свинцю, ущільнюють близький порядок матриці, регулюють упорядкування центрів розсіювання. Останні є причиною збільшення рухливості носіїв і, отже, збільшення електропровідності при переході від чистого Pb до чистого Sn.

Згідно з моделлю, запропонованою у [2], у рідкому стані евтектичних систем існують ділянки різної термодинамічної стабільності. Подібно до систем з розшаруванням, такі ділянки розділені лініями спінодалі, S , і бінодалі, B . Однак типового розділення фаз у явно вираженій формі тут немає. Ці ділянки проявляють себе як аномальні флуктуації концентрації, що відображається, в свою чергу, на зміні загально

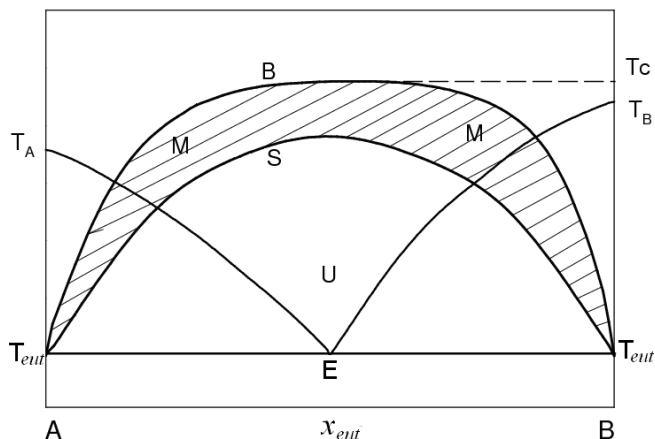


Рис. 7. Ділянки різної термодинамічної стабільності в евтектичних системах. U – нестабільний стан, M – метастабільний стан, B – лінія бінодалі, S – лінія спінодалі, $T_A E T_B$ – лінія ліквідусу, $T_{eut} E T_{eut}$ – лінія солідусу, x_{eut} – евтектична концентрація

передбачуваних фізичних властивостей. Спостережуване явище можна розглядати як певний тип мікро-сегрегації.

Системи з розшаруванням досліджували в ряді попередніх робіт [26–29]. Запропонований теоретичний метод пов'язаний з використанням мікроскопічного підходу до опису фазового переходу розшарування в моделі бінарної симетричної суміші. З розвитком теоретичних схем опису фазових переходів [30] за наявності зовнішнього поля став можливим опис фазового переходу розшарування будь-якої (не лише симетричної) моделі суміші. Актуальність такого підходу полягає в можливості вивчення впливу на критичну поведінку мікроскопічних параметрів системи, зокрема потенціалу взаємодії.

Після плавлення зберігається квазіевтектична структура хімічно гетерогенного розплаву і по висоті формується градієнт концентрації. Припускається, що в температурному інтервалі лінійної залежності $\rho(T)$ (нахил $\frac{d\rho}{dT}$ є майже постійним) відбуваються оборотні зміни як складу розплаву, так і розмірів частинок. Частинки перебувають у метастабільній рівновазі з матрицею. Після досягнення характерної для кожного складу температури, відображеної як перегин на кривій $\rho(T)$ або як різка зміна $\frac{d\rho}{dT}$, починається розчинення частинок. Оскільки міжповерхневий натяг сповільнює цей процес, то мікронеоднорідний розплав може зберігатися навіть при досить високих температурах.

У роботі [2] запропоновано визначення границь мікронеоднорідної стабільності в евтектичних розпла-

вах через екстраполяцію кривих обмеженої розчинності у твердому стані до ділянки над ліквідусом. Цей метод ґрунтується на ідеях, розвинутих раніше Френкелем [31]. Згідно з [2], спінодаль, як гранична лінія стабільності гомогенного розплаву, має максимум, який не може перевищувати $2T_{eut}$, де T_{eut} – температура евтектики. Результати даної роботи цієї тези не підтверджують. Відсутність перегинів на кривих $\rho(T)$ і слаба температурна залежність $\frac{d\rho}{dT}$ передбачає для кожної системи вищі характеристичні значення, ніж $2T_{eut}$.

Так, значення $2T_{eut}$ для евтектики $Pb_{26}Sn_{74}$ становить близько 916 К, в той час як, згідно з нашими експериментальними даними, перехід до стабільного стану відбувається при 1350 К у $Pb_{26}Sn_{74}$. Іншими словами, лінія бінодалі B обмежує ділянку не нестабільної, U , а метастабільної, M , квазіевтектичної структури розплаву (рис. 7). Ця лінія суттєво перевищує лінії обмеженої розчинності, екстрапольовані у рідку фазу. Можливо, що нижні точки бінодалі збігаються з точками перетину цих кривих з горизонталлю евтектики. На практиці дуже швидкий перехід температурного інтервалу між кривою обмеженої розчинності і ліквідусом запобігає гомогенізації твердої фази.

У результаті, неоднорідності зберігатимуться у розплаві. Подальший нагрів приводить до вирівнювання складів частинок і оточуючого розплаву. У найвищій точці бінодалі ці склади збігаються і метастабільний стан мікроемulsії надалі стає неможливим. Ми, однак, вважаємо, що такий метастабільний стан може зберігатися протягом тривалого часу при нерівноважних умовах також і при вищих температурах.

5. Висновки

Виявлені в розплавах системи $Pb-Sn$ особливості поведінки коефіцієнта взаємної дифузії при температурах, нижчих від 600 К, а також подібні до гістерезису розбіжності між кривими нагріву та охолодження на температурних залежностях деяких електрофізичних і структурно-чутливих властивостей, що спостерігаються в циклах нагрів-охолодження, можуть бути пов'язані з існуванням метастабільної мікрогетерогенної структури розплаву.

Дану роботу виконано за часткової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) (українсько-російський проект Ф28-255/2009).

1. K. Bae, A.F. Sprecher, H. Conrad, and D.Y. Jung. in: *International Symp. Testing and Failure Analysis* (ASM Int., Materials Park, OH, 1988), P. 53.
2. E.V. Kalashnikov, *Technical Physics* **67**, 330 (1997).
3. W.B. Castro, M. Lucena Maia, C.S. Kiminami, and C. Bofarini, *Mater. Sci. Eng. A* **304-306**, 255 (2001).
4. C. Frueh, D.R. Poirier, and S.D. Felicelli, *Mater. Sci. Eng. A* **328**, 245 (2002).
5. O.L. Rocha, C.A. Siqueira, and A. Garcia, *Mater. Sci. Eng. A* **59**, 347 (2003).
6. П.С. Попель, Е.Л. Преснякова, В.А. Павлов, Е.Л. Архангельский, *Металлы* **2**, 53 (1985).
7. U. Dahlborg, M. Calvo-Dahlborg, P. Popel, and V. Sidorov, *Eur. Phys. J.* **B14**, 639 (2000).
8. П.С. Попель, Е.Л. Преснякова, В.А. Павлов, Е.Л. Архангельский, *Металлы* **4**, 198 (1985).
9. F.Q. Zu, Z.G. Zhu, B. Zhang, Y. Feng, and J.P. Shui, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1145 (2001).
10. C.A. Siqueira, N. Cheung, and A. Garcia, *J. Alloys Comp.* **351**, 126 (2003).
11. A.P. Belaev, S.A. Kukushkin, and V.P. Rubets, *Physics of the Solid State* **43(4)**, 597 (2001).
12. D.T. Cromer and J.T. Waber, *Acta Cryst.* **18**, 104 (1965).
13. R.A. Khairulin, S.V. Stankus, and P.P. Bezverkhly, *J. Alloys Compd.* **312**, 211 (2000).
14. Yu. Plevachuk and V. Sklyarchuk, *Meas. Sci. Technol.* **12**, 23 (2001).
15. V. Sklyarchuk and Yu. Plevachuk, *Meas. Sci. Technol.* **16**, 467 (2005).
16. S. Mudry, V. Sklyarchuk, and A. Yakymovych. *J. Phys. Studies.* **12**, 1601 (2008).
17. J. Vollmann, F. Herwig, and M. Wobst, *Exp. Techn. Phys.* **39**, 527 (1991).
18. Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, B. Willers, and S. Eckert, *J. Alloys Compd.* **394**, 63 (2005).
19. A. Roll and G. Fees, *Z. Metallkd.* **51**, 540 (1960).
20. P.D. Adams, *Phys. Rev.* **156**, 178 (1967).
21. J.M. Ziman, *The Physics of Metals. Chapters 5, 6* (University Press, Cambridge, 1969).
22. H.J. Fischer and A. Phillips, *Journal of Metals* **9**, 1060 (1954).
23. E. Gebhardt and K. Kostlin, *Z. Metallkd.* **48**, 636 (1957).
24. F. Herwig and M. Wobst, *Wiss. Z. der TU Chemnitz* **4**, 391 (1991).
25. F. Mott and E. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979).
26. М.П. Козловський, О.В. Пацаган, Р.С. Мельник, *УФЖ* **45**, 381 (2000).
27. O.V. Patsahan and M.P. Kozlovskii, *Condens. Matter Phys.* **45**, 607 (2000).
28. O.V. Patsahan, M.P. Kozlovskii, and R.S. Melnyk, *Condens. Matter Phys.* **12**, 1595 (2000).
29. O.V. Patsahan, M.P. Kozlovskii, and R.S. Melnyk, *Condens. Matter Phys.* **4**, 235 (2001).
30. М.П. Козловський, *УФЖ* **5**, 61 (2009).
31. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1946).

Одержано 02.04.10

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ Pb–Sn

В. Склярчук, А. Якимович, И. Штаблавий, И. Шевернога, М. Козловский, Р. Хайрулин, С. Станкус

Резюме

Структура, взаимная диффузия, электропроводность, термоэдс и вязкость расплавов Pb–Sn исследованы в широком температурном интервале. На основании отклонений между кривыми нагрева и охлаждения на температурных зависимостях исследуемых электрофизических и структурно-чувствительных свойств, а также гистерезиса, наблюдаемого в ходе циклов охлаждения–нагревание, предполагается существование в расплавах Pb–Sn в некотором температурном интервале метастабильной микрогетерогенной структуры.

STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF Pb–Sn MELTS

V. Sklyarchuk¹, A. Yakymovych¹, I. Shtablavyy¹, I. Shevernoha¹, M. Kozlovskii², R. Khairulin³, S. Stankus³

¹I. Franko L'viv National University, Chair of Metal Physics (8, Kyryla i Mefodiya Str., L'viv 79005, Ukraine; e-mail: vasylsklyarchuk@gmail.com),

²Institute of Condensed Matter Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (1, Svetsits'kogo Str., L'viv 79011, Ukraine; e-mail: mpk@icmp.lviv.ua),

³S.S. Kutateladze Institute of Heat Physics of the RAS (1, Academician Lavrent'ev Prosp., Novosibirsk 630090, Russia; e-mail: stankus@itp.nsc.ru)

Summary

We study the structure, mutual diffusion, electrical resistance, thermopower, and viscosity of Pb–Sn melts in a wide temperature interval. On the basis of revealed differences between the curves of heating and cooling for the temperature dependences of electrophysical and structure-sensitive properties, as well as the hysteresis observed in the heating-cooling cycles, we assume the existence of a metastable microheterogeneous structure in Pb–Sn melts in a certain temperature interval.