

УДК 536.41:669.65'872'76

Р. А. Хайрулин^{1,2}, Р. Н. Абдуллаев^{1,2}, С. В. Станкус¹

¹ Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: kra@itp.nsc.ru

ПЛОТНОСТЬ ТРОЙНОГО СПЛАВА ВИСМУТ–ИНДИЙ–ОЛОВО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ И В ОБЛАСТИ ПЛАВЛЕНИЯ-КРИСТАЛЛИЗАЦИИ *

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения исследована температурная зависимость плотности жидкого сплава висмут–индий–олово эвтектического состава (57,20 вес. % Bi; 24,79 вес. % In; 18,01 вес. % Sn) при температурах от линии ликвидуса до 950 К. Измерен скачок плотности при фазовом переходе «твердое тело – жидкость». Установлено, что поведение термических свойств расплава хорошо описывается законами идеального раствора.

Ключевые слова: эвтектика висмут–индий–олово, расплав, плотность, гамма-метод.

Тройной сплав висмут–индий–олово эвтектического состава предлагается в качестве материала для плавких предохранителей, используемых в электронной и электротехнической аппаратуре [1], а также в качестве легкоплавкого припоя [2]. Однако в литературе отсутствуют данные о плотности эвтектического сплава в жидком состоянии и ее изменении при фазовом переходе «твердое тело – расплав», что затрудняет разработку технологий производства и применения данного материала.

Согласно [1], легкоплавкая эвтектика в тройной системе висмут–индий–олово содержит 57,2 вес. % Bi, 24,8 вес. % In и 18,0 вес. % Sn; температура плавления эвтектики равна 77,5 °С (350,65 К). В работе [2] приводятся несколько иные сведения: состав эвтектики 57 вес. % Bi, 26 вес. % In, 17 вес. % Sn; температура плавления 79 °С (352,15 К).

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование плотности и теплового расширения тройного жидкого сплава системы Bi–In–Sn эвтектического состава в интервале температур от ликвидуса до ~ 950 К, а также измерение скачка плотности при переходе «твердое тело – жидкость».

Термические свойства расплава и изменения плотности при кристаллизации исследовались методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения. Экспериментальная установка и методика измерений подробно описаны в [3; 4]. В качестве источника излучения использовался изотоп цезий-137 (энергия гамма-квантов 662 кэВ) с активностью 50 ГБк. Измерительная ячейка для образца была изготовлена из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 70 мм, внутренним диаметром 26 мм и крышки

* Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 25 и Министерства образования и науки Российской Федерации.

с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары. Градуировка термопары проверялась по точкам кристаллизации чистых олова и сурьмы. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3–1,0 К.

Висмут (чистота 99,99 %), индий (99,996 %) и олово (99,999 %), использовавшиеся для приготовления сплава, первоначально переплавлялись в атмосфере чистого аргона. После этого поверхность слитков очищалась от пленок окислов. Массы навесок металлов (20–60 г), необходимые для расчета состава сплава, взвешивались на аналитических весах с точностью не хуже 5 мг. По результатам взвешивания образец содержал 57,20 вес. % Bi, 24,79 вес. % In и 18,01 вес. % Sn. Погрешность определения концентраций компонентов не превышала 0,005 вес. %. Ячейка с образцом устанавливалась в печь гамма-плотномера. Печь эвакуировалась и заполнялась аргоном до давления 0,1 МПа. Образец плавился и тщательно перемешивался с помощью механической мешалки. Однородность расплава контролировалась его сканированием, т. е. измерением коэффициента ослабления пучка гамма-излучения в образце на различных высотах. Затем в ходе нагрева и охлаждения определялась температурная зависимость плотности жидкого сплава, а также скачок

плотности при 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 расплава не превышала 0,2–0,3 %.

Экспериментальные данные по плотности сплава в жидком состоянии и в области перехода «твердое тело – жидкость» представлены на рисунке.

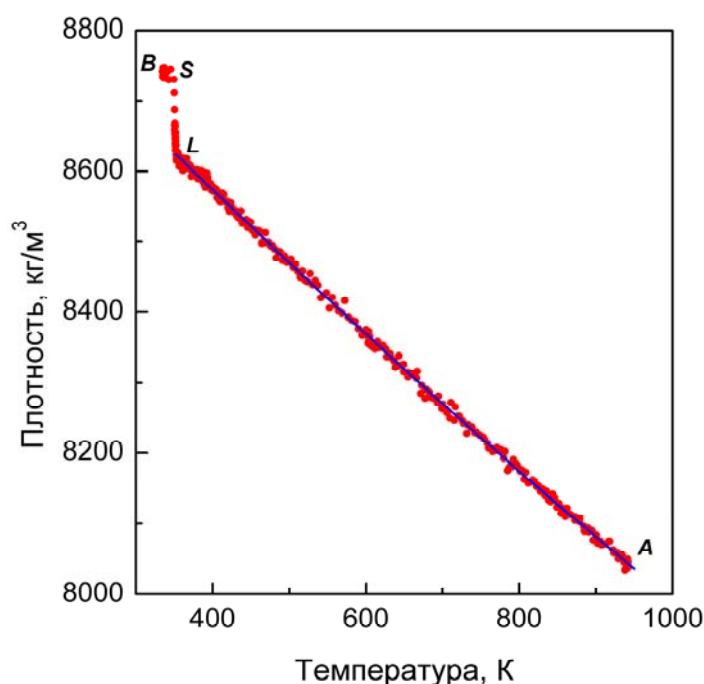
Аппроксимация данных методом наименьших квадратов дала уравнение для температурной зависимости плотности жидкого сплава ρ_m :

$$\rho_m(T) = 8624,3 - 1,065 (T - 352,2) + 1,33 \cdot 10^{-4} (T - 352,2)^2, \text{ кг/м}^3 \quad (1)$$

(T – температура, К).

Кристаллизация расплава начиналась из переохлажденного на 1,5 К состояния и после рекалесценции протекала практически при постоянной температуре. Максимальная температура рекалесценции составила $79,1 \pm 0,4$ °С ($352,2 \pm 0,4$ К) и была принята нами за температуру ликвидуса T_L . Величина T_L в пределах погрешности совпала со значением эвтектической температуры, приведенной в [2]. Сканирование твердого образца показало его достаточно высокую макроскопическую однородность. Перепады плотности по высоте образца не превышали 1,3 %.

Температурная зависимость плотности тройного жидкого сплава висмут–индий–олово эвтектического состава и изменение его плотности при кристаллизации: AL – жидкое состояние, LS – фазовый переход, SB – твердое состояние. Точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация экспериментальных данных по плотности расплава температурной зависимостью (1)



Незначительные ликвационные эффекты при кристаллизации указывают на то, что состав сплава действительно близок к эвтектическому. Значение плотности твердой эвтектики в точке плавления $\rho_c(T_L) = 8\,741 \pm \pm 35 \text{ кг/м}^3$ получено в результате усреднения по высоте образца и имеет несколько большую погрешность, чем значения ρ_m . По этим данным был рассчитан относительный скачок плотности при фазовом переходе $\delta\rho_f = (\rho_c(T_L) - \rho_m(T_L))/\rho_c(T_L) = (1,3 \pm 0,3) \%$.

В дополнение к экспериментальным исследованиям нами был проведен расчет плотности расплава с помощью правила аддитивности для мольных объемов (правило Зена), справедливого для идеальных растворов [5]. При расчетах использовались справочные данные по термическим свойствам висмута, индия и олова из сетевой базы данных¹. Как оказалось, максимальное отклонение экспериментальных данных по плотности жидкого эвтектического сплава от значений, рассчитанных по правилу Зена, составляет 0,27 %, что фактически не превышает погрешностей измерений. Отметим, что правило аддитивности хорошо выполняется и для двойных систем висмут–олово и висмут–индий [6; 7]. По-видимому, законы идеального раствора можно использовать для расчета термических свойств двойных и тройных жидких сплавов системы висмут–индий–олово, причем точность расчета будет достаточна для большинства практических приложений.

¹ Scientific database of physical & chemical properties of metals & alloys. URL: <http://db.itp.nsc.ru/pprop-m/login.php?lang=ru>

Список литературы

1. Sengupta S., Soda H., McLean A. Evolution of Microstructure in Bismuth–Indium–Tin Eutectic Alloy // *J. of Materials Science*. 2005. Vol. 40. No. 9–10. P. 2607–2610.
2. Lee N.-C. Getting Ready For Lead Free Solders // *Soldering & Surface Mount Technology*. 1997. Vol. 9. No. 2. P. 65–69.
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. Гольтшмит В. М. Кристаллохимия. Л.: ОНТИ, 1934. 62 с.
6. Хайрулин Р. А., Станкус С. В., Абдуллаев Р. Н. и др. Плотность и коэффициенты взаимной диффузии расплавов висмут–олово эвтектического и околоэвтектического составов // *Теплофизика высоких температур*. 2010. Т. 48, № 2. С. 206–209.
7. Khairulin R. A., Stankus S. V., Baginskii A. V. et al. The Density and the Binary Diffusion Coefficients of Bismuth–Indium Melts // *High Temperatures – High Pressures*. 2009. Vol. 38. No. 3. P. 233–243.

Материал поступил в редакцию 17.08.2012

R. A. Khairulin, R. N. Abdullaev, S. V. Stankus

THE DENSITY OF TERNARY BISMUTH–INDIUM–TIN ALLOY OF EUTECTIC COMPOSITION IN THE LIQUID STATE AND IN THE REGION OF MELTING–CRYSTALLIZATION

The temperature dependence of the density of liquid bismuth–indium–tin alloy of eutectic composition (57.20 wt. % Bi; 24.79 wt. % In; 18.01 wt. % Sn) has been investigated using gamma-ray attenuation technique at temperatures from liquidus line to 950 K. The density change during solid–liquid transition has been measured. It has been found that the behavior of the volume properties of the melt is described quite well by the laws of ideal solution.

Keywords: bismuth–indium–tin eutectic, melt, density, gamma-ray attenuation technique.