

УДК 532; 536; 537
PACS 65.20.+w; 72.15.Cz

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗПЛАВУ Ga–In–Cu

В. Склярчук, Ю. Плевачук, І. Штаблавий,
Б. Соколюк, О. Ткач

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

Проведено експериментальні дослідження електропровідності, термоЕРС, теплопровідності, густини легкоплавкої евтектики Ga–In–Cu. Показано, що в розплаві утворюються метастабільні фази, які зникають за температур, вищих від 600 К.

Ключові слова: евтектика, електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, густина

1 Вступ

Галій, індій та їхній сплав евтектичного складу розглядаються як перспективні рідкометалеві теплоносії для ядерних реакторів на швидких нейтронах [1,2]. З огляду на це, серед сплавів на галієвій основі найбільший інтерес представляють легкоплавкі евтектики, компоненти яких мають високу температуру кипіння і незначний тиск насичених парів в усьому температурному інтервалі використання. Особливий інтерес викликають трикомпонентні сплави Ga–In–Sn і Ga–In–Cu, легкоплавкі евтектики яких плавляться нижче від 290 К. Відомо також, що незначно змінюючи склад цих систем, їх можна використовувати як пасти-припоїв, які не містять свинцю. Теплофізичні властивості системи Ga–In–Sn неодноразово досліджувалися, і результати узагальнено у праці [3], тоді як система Ga–In–Cu залишається мало вивченою. У пропонованій праці подаються результати експериментальних досліджень електропровідності, термоЕРС, теплопровідності та густини розплаву евтектичного складу Ga₇₄In₂₄Cu₂ (ваг.%) потрібної системи Ga–In–Cu.

2 Експериментальна частина

Температурну залежність електропровідності, $\sigma(T)$, та термоЕРС, $S(T)$, вимірювали під тиском аргону (до 10 МПа) контактним методом за 4-х точковою схемою. Використано вимірювальні комірки з пресованого нітриду бору у формі вертикальних контейнерів висотою 60 мм та внутрішнім діаметром 3 мм. Вимірювання термоЕРС проводили за відомою методикою з контрольованою різницею температур

10 – 15 К. Зразки виготовляли з чистих компонентів (CHEMPUR, Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, 99,999%), наважених з точністю до 10^{-4} г. Експериментальна установка і процедура вимірювань описані в [4]. Похибка визначення електропровідності не перевищувала 2%, а термоЕРС – 5%.

Теплопровідність розплавів досліджували стаціонарним методом коаксіальних циліндрів [5]. Вимірювальні комірки виготовляли з нітриду бору. Внутрішній нагрівник створював необхідний температурний градієнт у розплаві. Зовнішній трисекційний нагрівник давав змогу регулювати температурне поле за висотою. Для температурного контролю використовували вольфрам-ренієві термопари WR5/WR20. Дві з них розміщено у внутрішньому циліндрі для контролю розподілу температури за радіусом нагрівника. Для розрахунку коефіцієнта теплопровідності $\lambda(T)$ використано формулу для передачі тепла у циліндричному шарі:

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

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

Густину досліджували методом лежачої краплі, в основі якого – аналіз профілю рідкої краплі на підкладці [6]. Сплави готувалися з чистих компонентів у резистивній печі в захисній атмосфері аргону високої чистоти після попереднього відкачування печі до 0,1 Па. Отримані зразки майже сферичної форми об'ємом 15-25 мм³ поміщали на відполіровані графітові підкладки, горизонтальне положення яких контролювали з високою точністю, щоб забезпечити симетрію рідкої краплі відносно вертикальної осі.

Осьову симетрію зразка постійно перевіряли протягом експерименту. Обрис зразка записували за допомогою цифрової CCD камери зі швидкістю 25 кадрів/с. У разі досягнення потрібної температури записували протягом двох хвилин три серії профілів краплі, кожна з яких складалася з двадцяти картинок.

Температуру вимірювали термопарою WR5/WR20, розташованою над зразком і підтримували стабільною в межах ± 1 К. У робочій камері під час експерименту підтримували тиск 10^3 Па. Вимірювання густини починали при максимальній температурі експерименту. Обрис зразка фіксувався через кожних 25 К під час охолодження після кількоххвилинної стабілізації температури. Щоб уникнути відблисків від гарячих нагрівника та зразка, використовували монохроматичне фонове світло та відповідний фільтр перед камерою. Для визначення густини та поверхневого натягу аналізували обрис краплі. Лінія підкладки та профіль зразка обраховували автоматично за допомогою спеціально розробленої програми. У припущенні аксіальної симетрії отримана функція контура інтегрується для того, щоб отримати об'єм краплі i , при відомій масі m , густину

$$\rho_d = \frac{m}{V} = m \left[\pi \int_0^{z_{max}} dz \cdot x^2(z) \right]^{-1} \quad (2)$$

Відносна експериментальна похибка визначення густини не перевищувала 5%.

3 Результати та обговорення

Результати температурної залежності густини приведено на рис. 1 та в табл. 1. Під час зростання температури виявлено лінійне зменшення густини. Температурна залежність густини добре описується поліномом:

$$\rho = \rho_0 + \frac{d\rho}{dT}(T - T_m), \quad (3)$$

де $\rho_0(T)$ – значення густини за температури плавлення T_m , а $\frac{d\rho}{dT}$ – температурний коефіцієнт густини, що становить -0.16 . Густина слабо залежить від температури, і це, очевидно, є непрямим доказом ущільнення ближнього порядку, що в значній мірі компенсує теплове розширення.

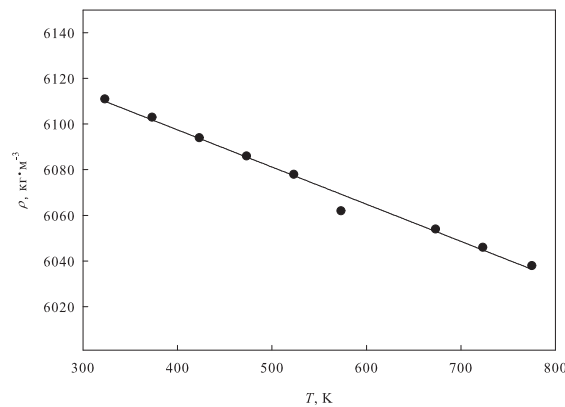
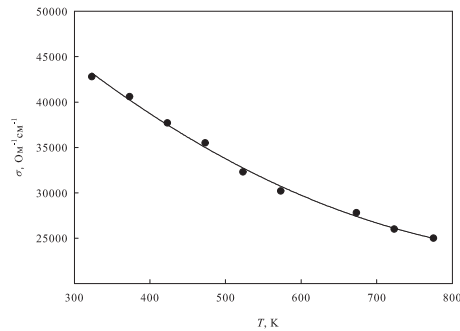
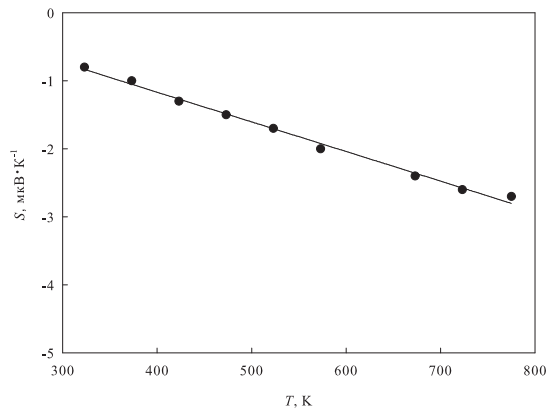


Рис. 1: Залежність густини від температури розплаву $\text{Ga}_{74}\text{In}_{24}\text{Cu}_2$

Результати залежності електропровідності від температури приведено на рис. 2 та в табл. 1. З рисунку видно, що електропровідність поступово зменшується під час нагрівання за нелінійним законом. Зразки нагрівалися та охолоджувалися декілька разів з різними швидкостями, але зміна швидкості помітно не впливала на поведінку електропровідності. Встановлено добре узгодження між кривими нагрівання та охолодження. Нагрівання, а також охолодження супроводжуються невеликими змінами електричних властивостей, а $\sigma(T)$ добре описується рівнянням

$$\sigma = 68133 - 92.5T + 0.0476T^2 \quad (4)$$

Достатньо високі абсолютні значення електропровідності підтверджують висновок даних з густини щодо ущільнення ближнього порядку. Таке ущільнення може

Рис. 2: Залежність електропровідності від температури розплаву Ga₇₄In₂₄Cu₂.Рис. 3: Залежність термоЕРС від температури розплаву Ga₇₄In₂₄Cu₂.

приводити до симетризації центрів розсіювання і тому абсолютні значення електропровідності є високими.

Результати залежності термоЕРС від температури наведено на рис. 3 та в табл. 1. ТермоЕРС в усьому дослідженому температурному інтервалі має від'ємні значення, зберігаючи лінійну залежність від температури, яка добре описується поліномом:

$$S = S_0 + \frac{dS}{dT}(T - T_m), \quad (5)$$

де S_0 – значення термоЕРС за температури плавлення T_m , а $\frac{dS}{dT}$ – температурний коефіцієнт термоЕРС, що становить -0.0044 мкВ/К².

Починаючи від температури плавлення теплопровідність лінійно зростає під час нагрівання, з виходом на постійне значення за температур, вищих від 700 К (рис. 4). Аномальним слід визнати той факт, що в широкому інтервалі температур число Лоренца (L) набуває значень, які є меншими від теоретичного значення для вільних

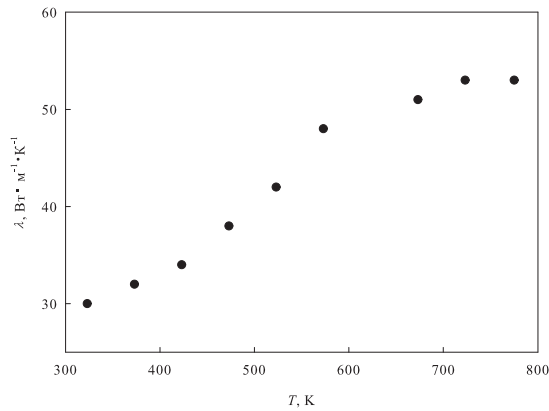


Рис. 4: Залежність теплопровідності від температури розплаву Ga₇₄In₂₄Cu₂.

електронів (див. рис. 5 та табл. 1). Малі значення L логічно пов'язати з гетерогенною структурою досліджуваного зразка за не дуже високих температур. Очевидно, за охолодження утворюються метастабільні фази. Тоді теплопровідність зразка за таких умов набуває менших значень внаслідок теплового опору на границі фаз. Останнє приводить до пониження числа Лоренца. Можна допустити, що повне зникнення метастабільної фази відбувається за температур, вищих від 600 K.

У таблиці 1 подано експериментальні дані температурних залежностей електропровідності, термоЕРС, теплопровідності, густини та числа Лоренца, зображених на рис. 1– 5.

Табл. 1: Експериментальні дані температурних залежностей електропровідності, термо-ЕРС, теплопровідності, густини та числа Лоренца, зображених на рис. 1– 5

T, K	ρ , кг·м ⁻³	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	σ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	S, мкВ·К ⁻¹	L·10 ⁸ , В ² К ²
323	6111	42800			
373	6103	40600	32	-1	2,12
423	6094	37700	34	-1,3	2,13
473	6086	35500	38	-1,5	2,26
523	6078	32300	42	-1,7	2,49
573	6062	30200	48	-2	2,77
673	6054	27800	51	-2,4	2,73
723	6046	26000	53	-2,6	2,82
775	6038	25000	53	-2,7	2,74

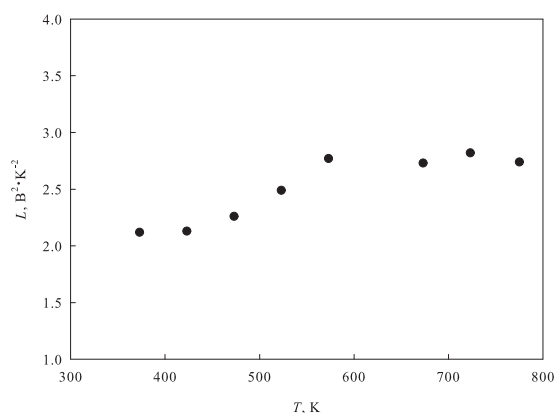


Рис. 5: Залежність числа Лоренца від температури розплаву $\text{Ga}_{74}\text{In}_{24}\text{Cu}_2$.

4 Висновки

Експериментально досліджено температурні залежності електропровідності, термоЕРС, теплопровідності та густини легкоплавкої евтектики $\text{Ga}_{74}\text{In}_{24}\text{Cu}_2$. Густина слабо залежить від температури, вказуючи на ущільнення ближнього порядку, що в значній мірі компенсує теплове розширення. Достатньо високі абсолютні значення електропровідності підтвердили висновок даних з густини щодо ущільнення ближнього порядку, яке може приводити до симетризації центрів розсіювання. Виявлено аномальну поведінку властивостей при переході через 600 К. У широкому інтервалі температур число Лоренца набуває значень, які є меншими від теоретичного значення для вільних електронів, що пов'язано з гетерогенною структурою зразків, тобто утворенням у розплаві метастабільних фаз, які зникають за температур, вищих від 600 К.

Дана робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (Науково-дослідна робота ФЛ-08П).

Список використаної літератури

1. Bauer G.S. MEGAPIE, a 1 MW pilot experiment for a liquid metal spallation target / G.S. Bauer, M. Salvatores, G. Heusener // J. Nucl. Mater. – 2001. Vol. 296. –P. 17-33.
2. Cappiello M. Lead-alloy, liquid-metal-cooled fast reactor advanced reactor, fuel cycle, and energy products, Workshop for Universities, Gaithersburg, 2004.
3. Plevachuk Yu. Thermophysical Properties of Liquid Ga-In-Sn Eutectic Alloy / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, S. Eckert, G. Gerbeth, R. Novakovic // J. Chem. Eng. Data. –2014. – Vol.59, № 3. – P. 757-763.

4. Plevachuk Yu. Electrophysical measurements for strongly aggressive liquid semi-conductors / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk // Meas. Sci. Technol. – 2001. – Vol.12, № 1. – P. 23-26.
5. Sklyarchuk V. A modified steady state apparatus for thermal conductivity measurements for liquid metals and semiconductors / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk // Meas. Sci. Technol. – 2005. – Vol.16. – P. 467-471.
6. Experimental study of density, surface tension and contact angle of Sn–Sb-based alloys for high temperature soldering / Yu. Plevachuk, W. Hoyer, I. Kaban [et al.] // J. Mater. Sci. – 2010. – Vol. 45, №8. – P. 2051-2056.

Стаття надійшла до редакції 06.04.2016

прийнята до друку 17.06.2016

PHYSICAL PROPERTIES OF EUTECTIC LIQUID ALLOY Ga–In–Cu

**V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, I. Shtablavyi, B. Sokoliuk,
O. Tkach**

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

Experimental studies of the electrical resistivity, thermoelectric power, thermal conductivity and density of liquid Ga–In–Cu alloys were carried out in a wide temperature range. It was revealed that the metastable phases, which are formed in the alloy, vanish at high temperatures above 600 K.

Key words: eutectic, electrical conductivity, thermoelectric power, thermal conductivity, density

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА Ga–In–Cu

**В. Склярчук, Ю. Плевачук, И. Штаблавый, Б. Соколюк,
О. Ткач**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

Проведены экспериментальные исследования электропроводности, термо-ЭДС, теплопроводности, плотности легкоплавкой эвтектики Ga–In–Cu. Показано, что в расплаве образуются метастабильные фазы, которые исчезают при температурах выше 600 К.

Ключевые слова: эвтектика, электропроводность, термоЭДС, теплопроводность, плотность