

## В'ЯЗКІСТЬ РОЗПЛАВІВ Ga–Pb У ДІЛЯНЦІ РОЗШАРУВАННЯ

Ю. О. Плевачук<sup>1</sup>, В. М. Склярчук<sup>1</sup>, О. Д. Альохін<sup>2</sup>, Л. А. Булавін<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики металів,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
кафедра молекулярної фізики, просп. Глушкова, 6, Київ, 03022, Україна

(Отримано 31 березня 2005 р.; в остаточному вигляді — 6 лютого 2006 р.)

Виміри динамічної в'язкості проведено для розплавів бінарної системи Ga–Pb в температурно-концентраційному діапазоні обмеженої розчинності компонентів з використанням віскозиметра з коливною чашкою. На основі отриманих даних за допомогою рівняння критичної в'язкості, що впливає з динамічної теорії критичних явищ, розраховано ефективний показник температурної залежності в'язкості.

**Ключові слова:** розшарування, фазові переходи, в'язкість, критичні явища.

PACS number(s): 64.70.Ja, 64.75.+g, 66.20.+d

### I. ВСТУП

Розшарування гомогенних при високих температурах розплавів на дві рідини, які не змішуються при нижчих температурах, є настільки швидким, що дисперсна суміш, придатна для практичного застосування, не встигає сформуватися [1]. Багато подвійних систем з обмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані, так звані “монотектичні сплави”, викликають особливий інтерес з погляду технічного застосування, як наприклад, матеріали для електроконтактів (Ni–Ag) або для самозмащувальних підшипників (Al–Pb), які стали предметом інтенсивних досліджень протягом останніх років [2]. Розділення фаз спричинене багатьма процесами, такими, як залежна від гравітації седиментація, конвекція Маранґоні тощо, і на сьогодні вивчене недостатньо [3]. Якщо у прозорих діелектричних розчинах з невисокими критичними температурами розшарування можна досліджувати за допомогою відомих оптичних чи нейтронних методів [4], то з металевими розплавами ситуація складніша. Через високотемпературні експериментальні труднощі, відсутність загальноприйнятого вимірювального обладнання та єдиної методики лише декілька подвійних металевих монотектичних систем досить повно досліджені експериментально в ділянці високих температур [5].

В'язкість суттєво впливає на швидкість перебігу різних процесів, що супроводжують поділ фаз, і з цього погляду дані в'язкості, як однієї з найінформативніших структурно-чутливих властивостей, мають виняткове значення. У цій роботі ми подаємо експериментальні результати вивчення динамічної в'язкості подвійних розплавів системи Ga–Pb, акцентуючи особливу увагу на аналізі критичної ділянки.

### II. ОСОБЛИВОСТІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Вимірювання в'язкості проведено на автоматизованому, керованому комп'ютером віскозиметрі з пово-

ротним тиглем [6]. Температуру вимірювали за допомогою (Pt–Rh)Pt термопари, розміщеної під поворотним контейнером на мінімально допустимій відстані від його дна. Період і логарифмічний декремент загасання коливань визначали за допомогою оптичної системи. Розрахунок й аналіз періоду та декременту коливань проводили в автоматичному режимі з використанням спеціально розробленої програми, що виключає суб'єктивну складову похибки вимірювань. Абсолютні значення в'язкості розраховували згідно з модифікованим рівнянням Роско для зразків циліндричної форми з відкритою поверхнею. Вимірювали в атмосфері 90%Ag + 10%H<sub>2</sub>. Початкова швидкість охолодження становила 20 К/год і зменшувалась при наближенні до ділянки розшарування до 2 К/год. Похибка вимірювань не перевищувала 3%.

Зважені (з точністю до 10<sup>−4</sup> г) компоненти (чистотою 99.999%) були спочатку розтоплені у відкачаний і запаяний кварцевий ампулі. Маса зразків становила 69–72 г. Вимірювальна комірка була виготовлена з кварцу у формі циліндричного контейнера з внутрішнім діаметром 21 мм. Усередині печі підтримувалося гомогенне температурне поле. Після розплавлювання зразки гомогенізувались протягом 3 годин при температурі 1130 К, що перевищувала критичну понад 200 К [5]. Для оцінки втрати маси протягом експерименту кожен зразок зважували до і після вимірів. Такі втрати не перевищували 2% від початкової маси.

### III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Вимірювання в'язкості  $\eta(T)$  розплавів Ga–Pb проведено в концентраційному діапазоні від Ga<sub>10</sub>Pb<sub>90</sub> до Ga<sub>95</sub>Pb<sub>05</sub> з інтервалом 5 ат.%. Усереднені результати вимірів температурної залежності в'язкості для деяких досліджених концентрацій зображені на рис. 1. Подібна поведінка в'язкості характерна і для всіх інших сплавів. Для порівняння наведені також дані  $\eta(T)$  чистих свинцю та галію. Досліджували по

три зразки кожного складу і спостерігали добре відтворення результатів. У високотемпературній ділянці в'язкість гомогенізованих розплавів експоненційно зростає зі зниженням температури згідно з емпіричним рівнянням Ареніуса. При подальшому охоло-

дженні спостерігається різке зростання кривої  $\eta(T)$ . В'язкість проходить через максимум при розділенні фаз. Піки в'язкості відповідають точкам на кривій бінодалі  $T_L$ .

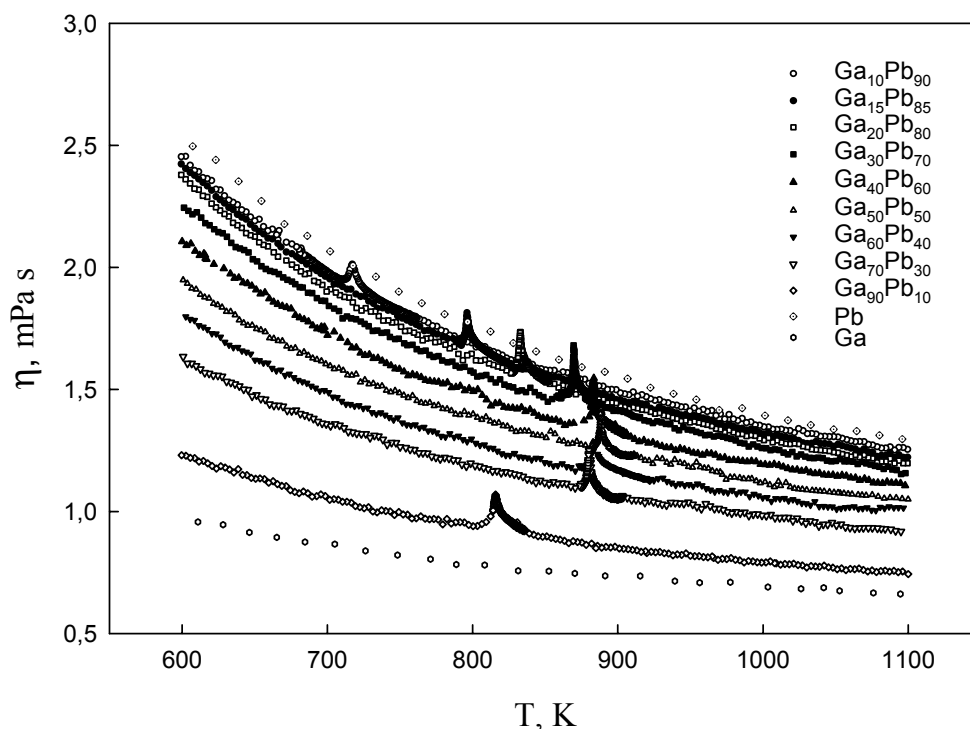


Рис. 1. В'язкість як функція температури розплавів Ga-Pb.

Абсолютні значення  $\eta(T)$  у високотемпературній ділянці вище від температури розшарування визначаються концентрацією компонентів.

Як і очікувалось, спостерігається зниження в'язкості зі збільшенням умісту галію. Значення в'язкості нижче від температури розшарування розглядаються як ефективні. Логарифмічний декремент загасання й період коливань корелюють з поведінкою в'язкості в точці розшарування [6]. Подальше охолодження у двофазовому стані завершується різким зниженням на кривій  $\eta(T)$  при кристалізації.

Це зниження в'язкості, замість її очікуваного зростання, пояснюється особливостями методу осцилюючої чашки. Тобто логарифмічний декремент загасання твердих зразків значно менший, ніж рідких. Тому номінальні значення в'язкості стають нульовими після повної кристалізації зразка, хоч насправді мали б прямувати до нескінченності.

На рис. 2 зображена ділянка фазової діаграми, що містить розшарування, в координатах температура-концентрація ( $T-x$ ) (див. таблицю 1) системи Ga-Pb, визначена за результатами вимірів в'язкості (піки на кривих  $\eta(T)$ ), а також дані попередніх досліджень.

Склад	Температура бінодалі, $T_L$ , K
Ga <sub>10</sub> Pb <sub>90</sub>	717.1
Ga <sub>15</sub> Pb <sub>85</sub>	796.0
Ga <sub>20</sub> Pb <sub>80</sub>	832.8
Ga <sub>25</sub> Pb <sub>75</sub>	853.8
Ga <sub>30</sub> Pb <sub>70</sub>	869.6
Ga <sub>35</sub> Pb <sub>65</sub>	877.5
Ga <sub>40</sub> Pb <sub>60</sub>	883.5
Ga <sub>45</sub> Pb <sub>55</sub>	887.6
Ga <sub>50</sub> Pb <sub>50</sub>	888.8
Ga <sub>51.5</sub> Pb <sub>48.5</sub>	889.3
Ga <sub>55</sub> Pb <sub>45</sub>	887.3
Ga <sub>60</sub> Pb <sub>40</sub>	885.5
Ga <sub>65</sub> Pb <sub>35</sub>	883.8
Ga <sub>70</sub> Pb <sub>30</sub>	880.6
Ga <sub>75</sub> Pb <sub>25</sub>	874.8
Ga <sub>80</sub> Pb <sub>20</sub>	866.8
Ga <sub>85</sub> Pb <sub>15</sub>	845.7
Ga <sub>90</sub> Pb <sub>10</sub>	815.9
Ga <sub>95</sub> Pb <sub>05</sub>	731.8

Таблиця 1. Температура бінодалі розплавів Ga-Pb.

Як видно з рисунка, крива, оброблена поліномом 6-го порядку, має пологий у досить широкому концентраційному інтервалі купол з максимумом при температурі  $889 \pm 1.3$  K і концентрації 48.5 ат. % Pb. Визначена таким способом критична температура  $T_c$  дещо вища від даних [7–9] і на 12 K перевищує значення, яке подав Масальський (877 K) [5]. Водночас  $T_c$  нижча від значення, яке ми отримали раніше з вимірів

електропровідності (908 K) [10]. Такі розбіжності також виявлені при дослідженні різними методами й інших металевих систем. Спроби пояснити їхню природу ми запропонували в статті [11]. Температура монотектики становить  $586 \pm 0.8$  K. Температурна залежність в'язкості розплаву критичної концентрації  $\text{Ga}_{51.5}\text{Pb}_{48.5}$  зображена на рис. 3 в логарифмічному масштабі.

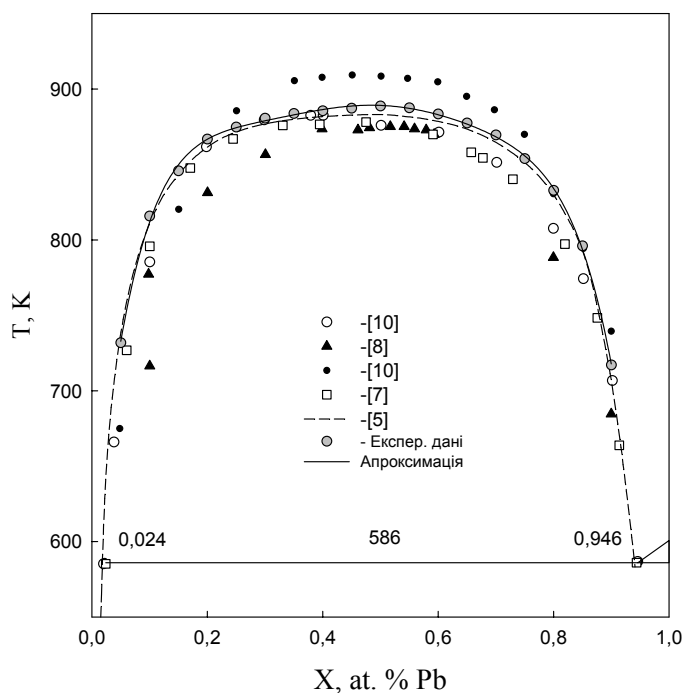


Рис. 2. Фазова діаграма системи Ga–Pb, визначена за результатами в'язкості, разом з даними попередніх досліджень.

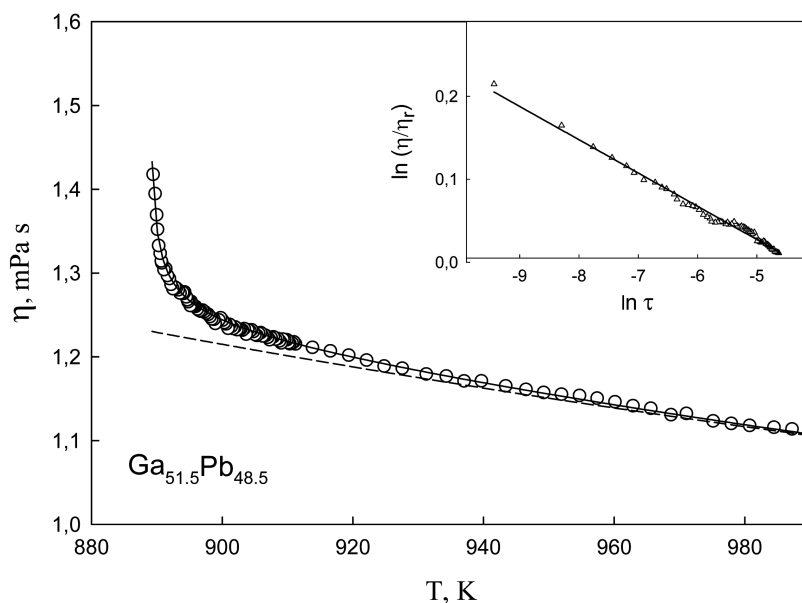


Рис. 3. В'язкість як функція температури розплаву  $\text{Ga}_{51.5}\text{Pb}_{48.5}$ . Штрихова лінія — регулярна частина в'язкості. На вставці — температурна залежність співвідношення  $\eta(\tau)/\eta_r(\tau)$  у подвійному логарифмічному масштабі.

#### IV. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Згідно з динамічною теорією критичних явищ, в'язкість рідини в критичній ділянці описується співвідношенням [12, 13]:

$$\eta(T) = \eta_r(T) + \eta_f(T) = \eta_r(T)(qR_c)^{z_\eta} \quad (4.1)$$

$$= \eta_r(T)(r_0q)^{z_\eta}\tau^{-\nu z_\eta},$$

де  $\eta_r(T) = A \exp(B/T)$  — регулярна частина в'язкості, що не враховує флуктуацій концентрації в рідинній системі;  $\eta_f(T)$  — сингулярна або флуктуаційна частина в'язкості;  $R_c = r_0\tau^{-\nu}$  — радіус кореляції флуктуацій концентрації; [14];  $r_0$  — системно залежна амплітуда;  $\nu$  — критичний показник радіуса кореляції,  $z_\eta$  — критичний показник в'язкості;  $q$  — неуніверсальний параметр, що має розмірність хвильового вектора [14];  $\tau = (T - T_c)/T_c$ , де  $T_c$  — критична температура.

Ця формула була використана для розрахунку величини ефективного показника температурної залежності в'язкості  $\nu z_\eta$ . Для цього спочатку у високо-

температурній ділянці ( $\tau > 10^{-2}$ ), де  $\eta_r \gg \eta_f$ , були визначені параметри  $A$  і  $B$ , що характеризують регулярну частину в'язкості. Регулярну частину в'язкості показано на рисунку 3 штриховою лінією ( $A = 0.432$  мПа с,  $B = 922.4$  К). Надалі для визначення ефективного показника температурної залежності в'язкості  $\nu z_\eta$  використано формулу (1). Для цього побудовано в подвійному логарифмічному масштабі температурну залежність співвідношення  $\eta(\tau)/\eta_r(\tau)$  (рис. 3, вставка), що дало змогу визначити добуток  $z_\eta\nu = 0.0401$ . З урахуванням теоретичного значення показника  $\nu = 0.63$  [15] величина критичного показника в'язкості  $z_\eta$  становить  $0.065 \pm 0.005$ .

Отже, у роботі досліджено температурну залежність коефіцієнта динамічної в'язкості розплавів подвійної системи Ga–Pb поблизу критичної температури розшарування. Порівняльний аналіз отриманих результатів з даними для діелектричних рідин [16, 17] засвідчив можливість поширення принципу універсальності на різні класи матеріалів, фазові діаграми яких містять ділянки з обмеженою розчинністю компонентів.

- [1] L. Ratke and S. Diefenbach, *Mater. Sci. Eng.* **R15**, 261 (1995).
- [2] B. Predel, L. Ratke, H. Fredriksson, in *Fluid Sciences and Materials Science in Space*, edited by H. U. Walter (Berlin, 1987), p. 517.
- [3] D. Langbein, in *Low-Gravity Fluid Dynamics and Transport Phenomena*, edited by J. N. Koster and R. L. Sani (Progr. Astronautics Aeronautics, **130**, AIAA, Washington, 1990), p. 631.
- [4] Л. А. Булавин, в кн. *Основи фізики води* під редакцією В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин. (Наукова думка, Київ, 1991).
- [5] T. B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams* (ASM International, US, ADDRESS, 1990).
- [6] J. Vollmann, F. Herwig, M. Wobst, *Experimentelle Technik der Physik* **39**, 527 (1991).
- [7] B. Predel, *Z. Metallkd.* **50**, 663 (1959).
- [8] M. Mathon, J. M. Miane, P. Gaune, M. Gambino, J. P. Bros, *J. Alloys Comp.* **237**, 155 (1996).
- [9] A. Ben Abdellah, J. G. Gasser, A. Makradi, B. Grosdier, J. Hugel, *Phys. Rev. B* **68**, 184 (2003).
- [10] Yu. Plevachuk, V. Filippov, V. Kononenko, P. Popel, A. Rjabina, V. Sidorov, V. Sklyarchuk, *Z. Metallk.* **94**, 1034 (2003).
- [11] Yu. Plevachuk, V. Didoukh, B. Sokolovskii, in *High Temperature Materials Chemistry IX*, edited by Karl E. Spear (The Electrochemical Society, Inc., Pennington, New Jersey, **97-39**, 1997), p. 203.
- [12] L. Kadanoff, J. Swift, *Phys. Rev.* **166**, 89 (1968).
- [13] B. A. Halperin, P. Hohenberg, *Phys. Rev.* **177**, 952 (1969).
- [14] М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1982).
- [15] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).
- [16] A. V. Oleinikova, L. A. Bulavin, V. Pipich, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 121 (1997).
- [17] О. Д. Альохін, В. С. Сперкач, Б. Ж. Абдикарімов, О. І. Білоус, *Укр. фіз. журн.* **45**, 1067 (2000).

#### VISCOSITY OF LIQUID Ga–Pb ALLOYS IN THE MISCIBILITY GAP REGION

Yu. O. Plevachuk<sup>1</sup>, V. M. Sklyarchuk<sup>1</sup>, O. D. Alekhin<sup>2</sup>, L. A. Bulavin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv, Department for Physics of Metals,  
8 Kyryla i Mefodija St., Lviv, UA-79005, Ukraine,  
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

<sup>2</sup>*Kyiv National Taras Shevchenko University, Faculty of Physics,  
6 Glushkova Ave., Kyiv, UA-03022, Ukraine*

The shear viscosity measurements were performed for a liquid immiscible binary system Ga–Pb in a temperature-concentration range of the limited solubility using an oscillating-cup viscometer. Falling back on the results obtained and on the equation of dynamic viscosity which follows from the dynamic theory of critical phenomena the effective exponent of temperature dependence of viscosity was calculated.