

С.І. Мудрий, М.А. Литвин

## Вплив нікелю на густину і поверхневий натяг рідкого олова

*Львівський національний університет імені Івана Франка, Фізичний факультет,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, Львів, Україна, e-mail: [mishko.litvin@gmail.com](mailto:mishko.litvin@gmail.com)*

Методом лежачої краплі проведено вимірювання густини та коефіцієнта поверхневого натягу розплавів  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0; 0,05; 0,1$ ). Отримано температурні залежності цих параметрів та проаналізовано вплив нікелю на густину і поверхневий натяг. Встановлено, що хімічне впорядкування є одним з визначальних факторів формування поверхневих властивостей і густини досліджуваних розплавів.

**Ключові слова:** інтерметалеві сполуки, температурна залежність густини, коефіцієнт поверхневого натягу, метод лежачої краплі.

*Стаття поступила до редакції 11.10.2014; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

Сплави на основі легкоплавких металів поряд з традиційним використанням (припої, охолоджувачі атомних реакторів, плавкі деталі запобіжників тощо) знаходять нові сфери застосування і в першу чергу як матричні компоненти різних композитних систем, включаючи рідинні. З цієї причини дослідження структури та фізичних властивостей розплавів на основі олова є актуальним з точки зору фізики, хімії та матеріалознавства. Особливої уваги заслуговують поверхневі властивості не лише у твердому, а і у рідкому стані.

У даній роботі приводяться результати досліджень густини та поверхневого натягу розплавів олова з домішками 5 і 10 ат.% Ni. Виходячи з вигляду діаграми фазової рівноваги [1] можна стверджувати, що при вибраних концентраціях у цій бінарній системі утворюються інтерметаліди і, як наслідок, можна очікувати суттєву зміну густини та коефіцієнту поверхневого натягу розплаву завдяки можливій мікронеоднорідній будові ще перед кристалізацією. Нікель є одним з основних компонентів сучасної мікро- і наноелектроніки і тому вивчення особливостей його взаємодії з оловом, як основою багатьох припоїв є надзвичайно важливим і особливо з точки зору поверхневих властивостей.

Існуючі теоретичні наближення, які описують температурну та концентраційну залежності густини та поверхневого натягу дають кількісну і якісну інтерпретацію цих фізичних характеристик, однак їх застосування не завжди є ефективним, особливо в інтервалі переважаючого вмісту одного з компонент. З цієї причини прямі експериментальні дослідження є вкрай необхідними і сприятимуть крім розширення

сфер практичного застосування легкоплавких сплавів також і розвитку фундаментальних наближень у фізиці розплавів і фізиці поверхневих явищ.

### I. Методика експерименту

Густина та коефіцієнт поверхневого натягу досліджувались методом лежачої краплі [2]. Установка для досліджень давала можливість проводити експериментальні вимірювання у вакуумі та в інертній атмосфері.

Для обробки зображень краплі розплаву отриманих під час експерименту було розроблено програмне забезпечення, що дозволяло чисельно розраховувати густину та коефіцієнт поверхневого натягу з кривої, що описує контур краплі на фотографії в профіль.

У розробленій програмі встановлення контуру здійснювалося за різницею яскравостей пікселів зображень в градаціях сірого. Спочатку відбувається пошук лінії підкладки, а опісля — пошук лівої, правої, а тоді і верхньої частини контуру. Отриманими даними наповнюється масив, що перекалібровується в метричну систему, згідно визначеного коефіцієнту. Після цього відбувається перехід з декартової системи координат у полярну, оскільки контур у декартових координатах не є однозначною функцією  $z(x)$ , що важливо для сортування та згладжування. Згладжування відбувається методом найменших квадратів за допомогою полінома сьомого порядку і з функціями отримання точок у декартових координатах. Методика експерименту передбачала можливість автоматичного аналізу багатьох фотографій. Після пошуку контуру відбувається розбиття краплі по

висоті на умовні шари товщиною 1 піксель і інтегрування для знаходження об'єму

$$V = \int_0^{h_{\max}} 0.25p(x_R - x_L)^2 dz \Rightarrow V = \sum_{h=0}^{h=h_{\max}} 0.25p(x_R - x_L)^2 \quad (1)$$

а значить і густини:

$$r = \frac{m}{V} = \frac{m}{\sum_{h=0}^{h=h_{\max}} 0.25p(x_R - x_L)^2} \quad (2)$$

Поверхневий натяг обчислювався трьома методами. Перший з них - за емпіричною формулою по чотирьох точках контуру

$$s = d^2 rg \frac{1}{H} \quad (3),$$

де  $\frac{1}{H} = f\left(\frac{d}{2h}\right)$  є табульованою функцією.

Другий метод ґрунтується на використанні кута змочування[3] за формулою:

$$s = \frac{grh^2}{2(1 + \cos(\Theta))} \quad (4)$$

Цей кут у даному методі обчислюється як арктангенс кутового коефіцієнта  $k$  рівняння  $z = kx + b$ , що описує контур краплі поблизу підкладки. Для отримання цього рівняння лінійно згладжується контур краплі при значеннях  $x$ , для яких  $z \in [0; h/10]$ .

Суть третього методу — підбір коефіцієнта поверхневого натягу і підстановка його у рівняння

Лапласа [4]. Для розрахунків використовується рівняння Лапласа модифіковане Башвартом і Адамсом:

$$s \left[ \frac{z''}{(1+(z')^2)^{3/2}} + \frac{z'}{x(1+(z')^2)^{1/2}} \right] - 2sz''(0) + rgz = 0 \quad (5)$$

Для знаходження коефіцієнта поверхневого натягу проводиться сумування результатів лівої частини цього рівняння при підстановці в нього координат реального згладженого контуру та значення  $\sigma_i$  яке підбирається. Таке значення коефіцієнта поверхневого натягу, при якому сумарне відхилення є мінімальним, вважається розв'язком рівняння.

Результати отримані нами за допомогою цих трьох методів корелюють між собою, не лише для значень, які відповідають певним температурам, а також і для температурних залежностей загалом.

Експериментальні дослідження проводились у вакуумі. Нагрівання зразка проводилось ніхромовою електричною пічкою, а розплавлена крапля розміщувалась на керамічній підкладці. Контроль і вимірювання температури здійснювався платино-родієвою термопарою з точністю  $\pm 1$  К на підкладці. Зображення отримувались цифровою

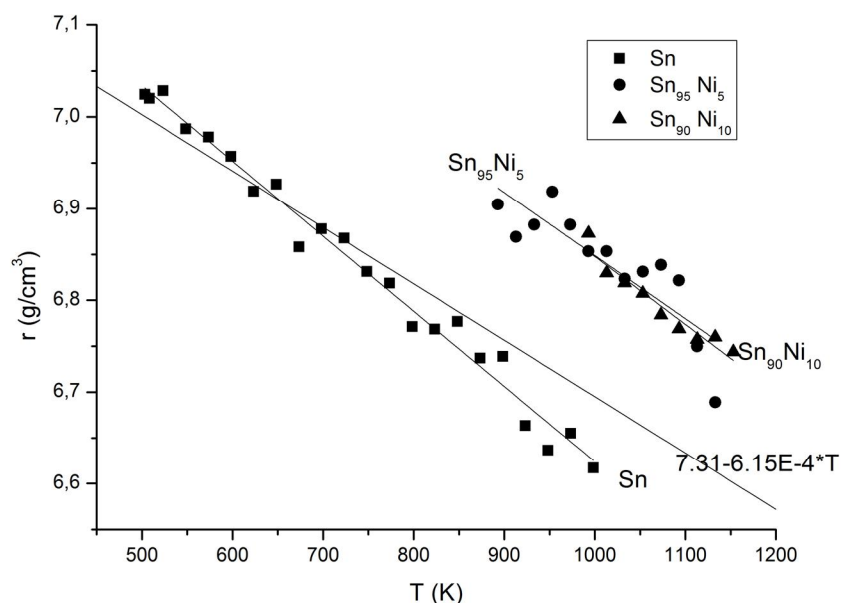


Рис. 1. Залежності густини розплавів Sn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> від температури.

камерою з температурним інтервалом  $\Delta T = 20$  К, по п'ять зображень для кожної температури, що давало можливість отримувати достовірні усереднені значення.

## II. Результати експерименту

Результати вимірювання густини досліджуваних сплавів (рис. 1) свідчать про її зменшення з температурою, що є характерним для металічних розплавів. Однак, якщо розглядати температурний

коефіцієнт густини (для чистого олова  $k = -8,194 \cdot 10^{-4}$ , а для розплаву з 5 ат.%  $k = 6,886 \cdot 10^{-4}$ ), то помітно, що при додаванні Ni густина стає менш чутливою до температури. Цілком імовірно, що причиною цього є можливі взаємодії атомів нікелю з оловом, внаслідок якої утворюються комплекси  $Ni_mSn_n$  і завдяки цим комплексам середні міжатомні відстані стають менш чутливими до змін температури.

Залежність густини (рис. 2) від вмісту нікелю підтверджує таке припущення. З рис. 2 видно, що при додаванні нікелю до олова густина розплаву при температурі на 5 К більшій за температуру плавлення

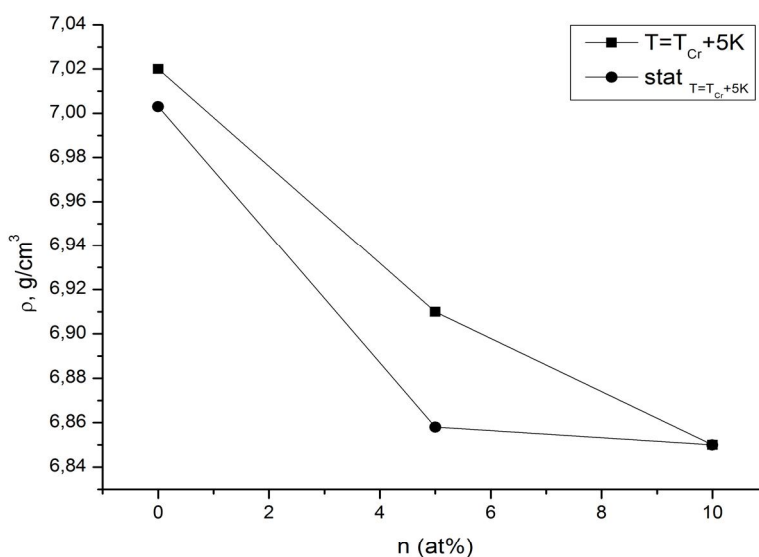


Рис. 2. Залежність густини від вмісту нікелю.

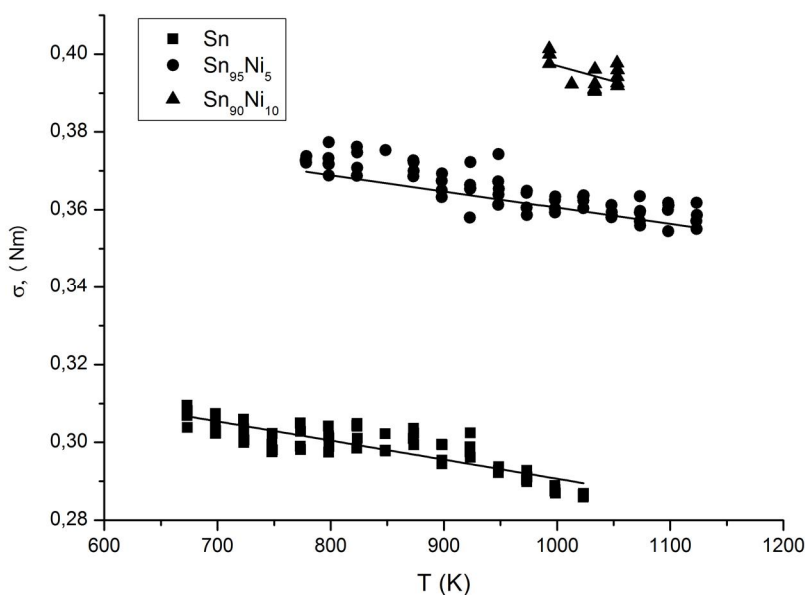


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта поверхневого натягу.

різко зменшується. Оскільки густина інтерметалідів є меншою, порівняно з чистими компонентами, то стає зрозуміло спостережувана залежність. На цьому рисунку також показано, що отримані експериментально значення густини є дещо меншими ніж розраховані адитивним методом у припущенні існування середньостатистичного атомного розподілу, характерного для розчину близького до ідеального.

Отримані експериментальні дані також використовувались для розрахунку коефіцієнта

поверхневого натягу, температурні залежності якого для розплавів олова та сплаву системи олово-нікель представлені на рис. 3. Температурна залежність цього параметра характеризується типовим для розплавлених металів виглядом. Зі збільшенням температури значення коефіцієнта поверхневого натягу  $\sigma$  зменшується, однак температурний коефіцієнт  $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$  не є сталий у досліджуваному інтервалі температур. При нижчих температурах значення  $\sigma$  зменшується повільніше, а починаючи з

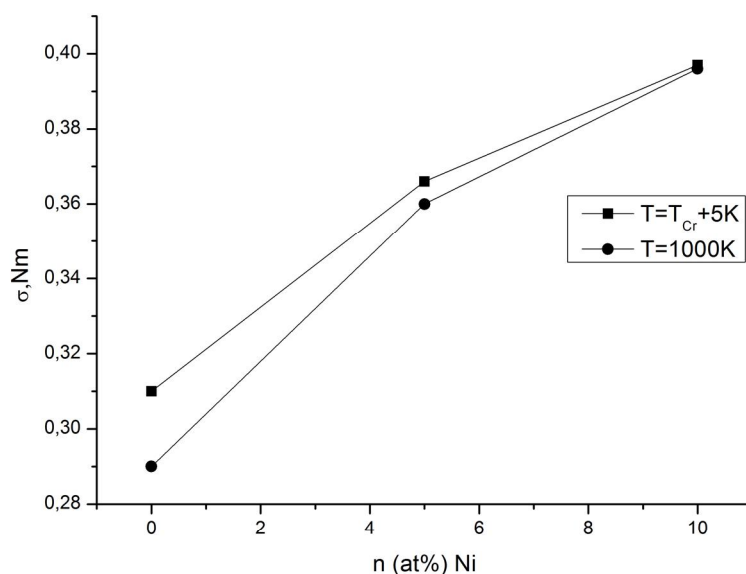


Рис. 4. Залежність коефіцієнта поверхневого натягу від вмісту Ni.

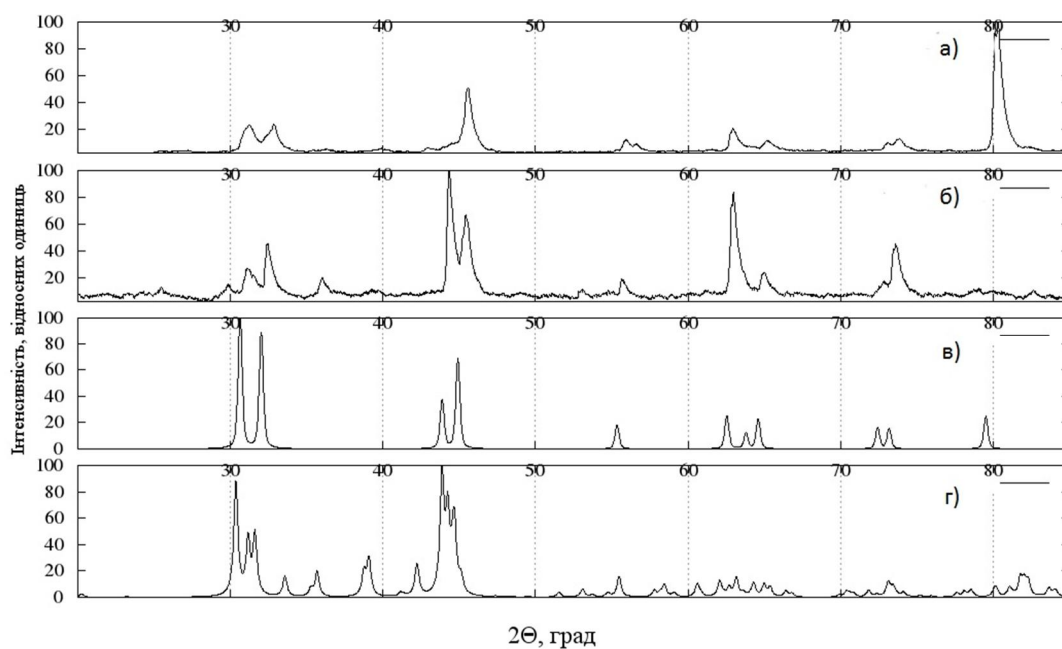


Рис. 5. Дифрактограми кристалічного Sn<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> для приповерхневих шарів(а) та об'єму(б) у порівнянні з дифрактограмами Sn(в) та Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>(г).

$T \approx 850$  К його зменшення є значно різкішим. Найбільш імовірно, що такий характер залежності  $\sigma(T)$  пов'язаний зі структурними змінами поверхні які відбуваються в певному температурному інтервалі після плавлення.

Для аналізу впливу нікелю на коефіцієнт поверхневого натягу олова вибиралися значення при температурах які на 5 К перевищують температуру плавлення сплаву. Результати такого аналізу показані на рис. 4 і чітко вказують на зростання  $\sigma$  при додаванні атомів Ni. Таким чином, припущення про формування хімічно впорядкованих кластерів  $Ni_mSn_n$  у цьому випадку також може бути поясненням такої залежності.

Для підтвердження висновків зроблених після аналізу даних отриманих при дослідженні густини та коефіцієнта поверхневого натягу додатково було проведено рентгенофазний аналіз у твердому стані. Як видно з дифрактограми (рис. 5) у сплаві формується фаза  $Ni_3Sn_4$ . Також важливо зазначити, що у приповерхневих шарах вміст цієї фази є суттєво більшим ніж у центральній частині зразка, що підтверджує вплив хімічного впорядкування на поверхневі властивості.

У роботі [5] досліджено кінетику росту фази  $Ni_3Sn_4$  у результаті реакції між нікелем та рідким оловом при температурі  $350^\circ\text{C}$ . Встановлено, що формується фаза  $Ni_3Sn_4$ , кінетика росту якої залежить від товщини прошарку рідкого олова. Ці результати також підтверджують результати отримані нами дані.

Таким чином, результати вимірювання густини та коефіцієнта поверхневого натягу розплавів олово-нікель з вмістом 5 і 10 ат.% Ni свідчать про наявність хімічно-впорядкованих кластерів у приповерхневих шарах з вмістом фази  $Ni_3Sn_4$ . Найбільш імовірно, що

склад цих кластерів, їх розмір та структура залежать від вмісту атомів нікелю та термодинамічних параметрів розплаву. Зі зміною концентрації нікелю ці кластери трансформуються, змінюють характер хімічного зв'язку і, відповідно, характер розміщення атомів у рідкому та твердому станах. Також можна припустити, що зростання розмірів кластерів, внаслідок їх агрегації при зменшенні температури стає зародком кристалічної фази при кристалізації розплаву. Однак, в цій системі у рідкому стані можуть також існувати структурні одиниці близькі до хімічної сполуки  $Ni_3Sn_2$ , про що засвідчили результати мікроскопічного аналізу електронним мікроскопом.

З аналізу рентгенодифракційних досліджень розплавів цієї системи, проведених нами раніше [6] у широкому концентраційному інтервалі і при різних температурах також впливає, що хімічне впорядкування є визначальним фактором формування структури ближнього порядку у рідкому стані.

## Висновок

Додавання Ni до рідкого олова призводить до формування кластерів, структура яких визначається тенденцією до хімічного впорядкування. Формування такого структурного стану призводить до зростання коефіцієнта поверхневого натягу і зменшення густини розплавів збагачених оловом. Рентгенофазовим дослідженням встановлено, що у приповерхневих шарах утворюються кластери типу  $Ni_3Sn_4$ .

- [1] T. B. Massalski, Materials Park Ohio 3, 2756 (1990).
- [2] Ю.М. Іващенко, В.Н. Єрмоєнко, Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів металів за методом лежачої краплі (Наукова думка, Київ, 1972.)
- [3] Françoise Brochard-Wyart; David Quere. Capillary and Wetting Phenomena - Drops, Bubbles, Pearls, Waves. Alex Reisinger. Springer. ISBN 0-387-00592-7. (2002).
- [4] F. Bashforth, J. Adams, Cambridge University Press: Cambridge, U.K. (1883).
- [5] Р.М. Нікітенко, М.О. Пасічний, Вісник Черкаського університету Серія фізико-математичні науки 171, 81 (2009).
- [6] M. Komarnytsky, S. Mudry, V. Halchak, Journal of Alloys and Compounds 242, 157 (1996).

S.I. Mudryi, M.A. Lytvyn

## Effect of Nickel on Density and Surface Tension of Liquid Tin

*Ivan Franko Lviv National University, Lviv, Ukraine*

Density and surface tension for  $Sn_{1-x}Ni_x$  ( $x = 0; 0,05; 0,1$ ) have been measured by means of sessile drop method. Temperature dependences of these parameters as well as influence of Ni-atoms on density and surface tension were analyzed. It is shown that chemical ordering is one of the most important factor, determining surface properties and density.