

С.І. МУДРИЙ, М.А. ЛИТВИН

Львівський національний університет ім. Івана Франка  
(Вул. Кирила і Мифодія, 8, Львів 79005; e-mail: mishko.litvin@gmail.com)

УДК 532.6

## ВПЛИВ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ НІКЕЛЮ НА ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ ТА ГУСТИНУ ІНДІЮ

---

*Методом лежачої краплі досліджено густину та поверхневий натяг збагачених індієм розплавів системи нікель–індій з різним вмістом нікелю в межах 0–15 ат.%. Отримано аналітичні вирази для температурних залежностей густини та коефіцієнта поверхневого натягу. Виявлено аномалії на концентраційних залежностях густини та поверхневого натягу, причиною яких припускаються структурні мікронеоднорідності як на поверхні, так і в об'ємі розплавів.*

*Ключові слова:* густина, поверхневий натяг, розплави Ni–In, кластерна структура.

### 1. Вступ

Поверхневі властивості металевих розплавів протягом тривалого часу привертають увагу дослідників, оскільки вони є необхідними для розв'язання низки важливих науково-технічних проблем (процеси паяння і зварювання, отримання матеріалів високої чистоти, нанесення покриттів і спікання). Крім того, поверхневі властивості розплавів потребують досліджень з точки зору фундаментальних наук – фізики рідких металів, матеріалознавства, фізико-хімії поверхні, оскільки дані про поверхневі властивості тісно зв'язані зі структурою і силами міжатомної взаємодії, а значить і з термодинамічними параметрами розплавів.

З аналізу літературних даних по поверхневому натягу і густині подвійних металевих розплавів видно, що на сьогодні немає єдиного розуміння в теоретичному описі концентраційних та температурних залежностей цих фізичних параметрів. Розплави деяких систем виявляють аномалії у концентраційних залежностях, особливо при малих концентраціях одного з компонент, які дотепер не мають однозначного пояснення [1–4].

Властивості розплавів системи Ni–In, що можуть використовуватися в ролі безсвинцевих при-

поїв, потребують детального вивчення та привертають увагу дослідників. Використання даного типу сплавів як припоїв є мотивацією до дослідження температурної та концентраційної залежності густини та коефіцієнта поверхневого натягу розплавів, дані по дослідженнях яких мають пряме відношення до паяння.

У даній роботі методом лежачої краплі проведено вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу та густини розплавів індію з додаванням нікелю (1,5; 2,5; 3,5; 5; 10; 15 ат.%) для встановлення впливу атомів Ni на густину і поверхневий натяг індію. Експериментальні дослідження проводилися при температурах  $T \in [T_{\text{пл.}}; 1273 \text{ K}]$  у середовищі аргону у зв'язку з великим тиском насиченої пари індію при високих температурах. Профіль розплавленої краплі реєструвався фотокамерою і використовувався для знаходження густини та коефіцієнта поверхневого натягу шляхом обчислення об'єму, висоти краплі та кута змочування.

### 2. Методика експерименту

Синтез зразків, згідно з умовами яких вимагає метод лежачої краплі [5] проводився у муфельній печі під флюсом. Для синтезу використовували матеріали високої чистоти (Ni – 99,9%, In – 99,99%). Кількісний фазовий склад контролювався за допо-

могою мікрорентгеноспектрального аналізу. Розподіл елементів у зразку досліджувався електронним мікроскопом.

Вимірювання густини проводилось шляхом аналізу профілю краплі. Припускаючи, що крапля на підкладці в стані спокою володіє циліндричною симетрією з фотографій зразка було отримано контур краплі як функцію  $x(h)$  (рис. 1). Значення об'єму зразка у такому випадку можна обчислити за формулою:

$$V = \int_0^{h_{\max}} \frac{\pi}{4} R^2 dh = \int_0^{h_{\max}} \frac{\pi}{4} (x_R - x_L)^2 dh, \quad (1)$$

де  $x_L, x_R$  – значення координат контуру по осі  $x$  зліва та справа при рівному значенні висоти точки. Оскільки знайдені точки дискретні і значення  $dh$  у розмірності піксель рівна одиниці, отримуємо

$$V_{pt} = \sum_{i=0}^{i_h \max} \frac{\pi}{4} (x_{R[i]} - x_{L[i]})^2. \quad (2)$$

Для перерахунку розміру зразка з пікселів у міліметри застосовувалась формула

$$V = \frac{d_{C \text{ mm}}^3}{d_{C \text{ pt}}^3} V_{pt}, \quad (3)$$

де  $d_{C \text{ mm}}$  та  $d_{C \text{ pt}}$  – діаметри калібрувального інструменту (графітовий циліндр діаметром 21,450 мм) отримані у даному експерименті.

Густина обчислюється згідно з формулою:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (4)$$

Для розрахунку коефіцієнта поверхневого натягу визначалася висота краплі на підкладці і кут змочування, після чого проводились обчислення згідно з [6]:

$$\sigma = \frac{g\rho h^2}{2(1 + \cos(\theta))}, \quad (5)$$

де  $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягу,  $g$  – прискорення вільного падіння,  $\rho$  – густина зразка,  $h$  – висота краплі (рис. 1),  $\theta$  – кут змочування.

Кут змочування у даному випадку знаходиться як арктангенс коефіцієнта  $k$  рівняння  $y = kx + b$ , отриманий при лінійній інтерполяції точок контуру в проміжку  $x$ , що відповідають  $h \in [0; \frac{h}{10}]$ . Для підвищення точності кут знаходиться з обох сторін краплі та усереднювався.

### 3. Результати та їх аналіз

З результатів експериментальних досліджень отримано залежності густини та поверхневого натягу для розплавів системи In–Ni. На рис. 2 наведено температурні залежності густини розплавів даної системи. Вигляд температурних залежностей густини є типовим для металічних розплавів і має лінійний характер. Зі зменшенням температури густина збільшується, а зі зростанням вмісту нікелю спостерігається збільшення чутливості густини до температури.

Графік концентраційної залежності густини (рис. 3) показує нетипову поведінку даного параметра при внесенні домішок: густина різко зростає при збільшенні концентрації домішки від 0 до 3,5 ат.%, і тоді, пройшовши мінімум при  $\approx 10\%$  починає зростати. Така поведінка суперечить адитивному закону, що описує ідеальні розчини, а отже можна стверджувати, що у даних розплавах присутній мікронеоднорідний розподіл атомів різного сорту і можливе утворення кластерів. Тоді можна припускати, що атоми Ni, розмір яких є меншими порівняно з атомами індію, можуть втілюватися в міжкластерні порожнечі і таким чином збільшувати

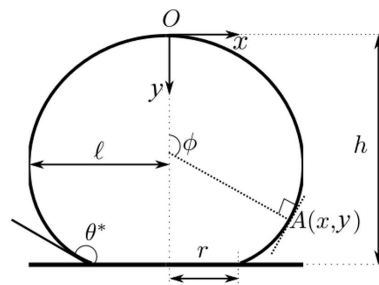


Рис. 1. Система координат зразка

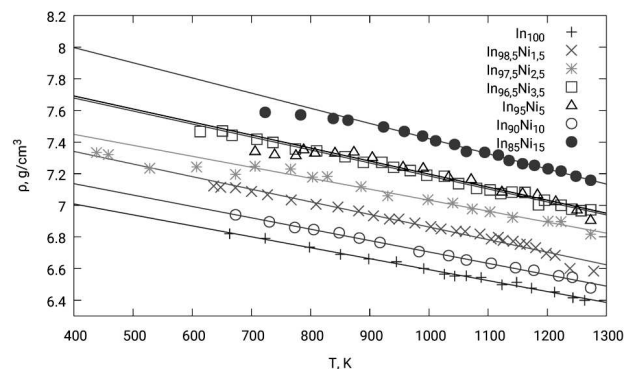


Рис. 2. Температурні залежності густини системи  $In_{1-c}Ni_c$

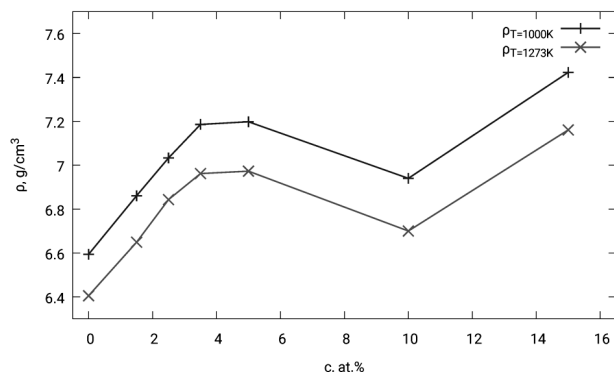


Рис. 3. Концентраційна залежність густини

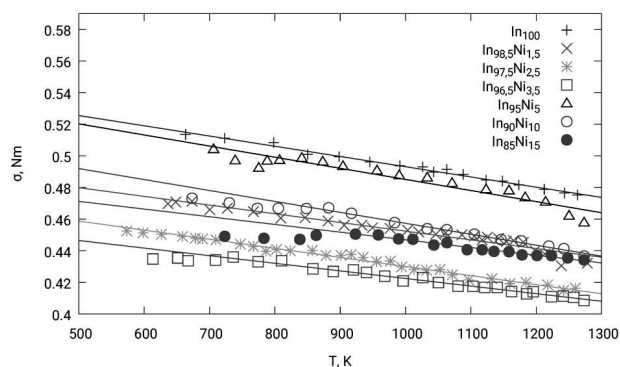


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта поверхневого натягу розплавів системи  $In_{1-c}Ni_c$

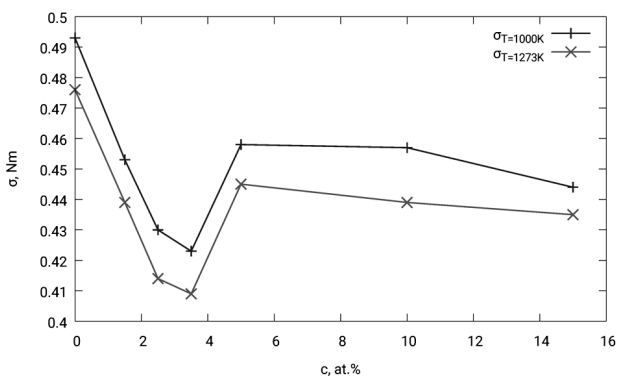


Рис. 5. Концентраційна залежність поверхневого натягу

густину. Зменшення густини може бути спричинене зростанням ролі хімічного ближнього порядку внаслідок переважної взаємодії атомів In і Ni, що призведе до перебудови атомного розподілу в кластерах. Такі зміни потребують докладного вивчення у рідкому стані за допомогою фізико-хімічних методів та з меншим концентраційним кроком.

На рис. 4 наведено температурні залежності коефіцієнта поверхневого натягу. Отримані залежності є характерними для металічних розплавів та не мають аномалій у досліджуваному діапазоні температур. Зменшення поверхневого натягу при нагріванні пов'язане з тим, що при зростанні температури сили міжмолекулярної взаємодії відносно зменшуються. Як видно з графіків, додавання атомів Ni зменшує коефіцієнт поверхневого натягу для всіх концентрацій в порівнянні з чистим індієм.

Загалом температурні залежності густини та поверхневого натягу досліджуваних розплавів добре описуються лінійними залежностями у вигляді  $\rho = a_\rho + b_\rho T$  та  $\sigma = a_\sigma + b_\sigma T$  за  $T > T_{пл}$ .

З аналізу цих залежностей також видно, що в досліджуваному інтервалі концентрацій можна виділити два інтервали з різним характером  $\sigma(T)$  (див. таблицю). Це дозволяє припустити, що механізм формування поверхневого шару з атомів In та Ni залежить від вмісту останніх. Слід зазначити також, що у всьому інтервалі досліджуваних концентрацій температурний коефіцієнт  $\frac{d\sigma}{dT} < 0$ .

Концентраційна залежність  $\sigma(c)$  (рис. 5) виявляє мінімум при концентрації  $c \approx 3$  ат.%. Можна припустити, що такий вигляд залежності коефіцієнта поверхневого натягу зумовлений нерівномірним розподілом атомів нікелю у розплаві та зміною відношення концентрацій на поверхні та в об'ємі зразка при додаванні більшої кількості нікелю. При малому вмісті атомів нікелю, які намагаються заповнити 3d-оболонку електронами атомів індію, вони розміщуються у мікропустотах структури рідкого індію на поверхні, що зменшує між-атомне притягання індію. Однак кількість таких

**Константи температурних залежностей густини та коефіцієнта поверхневого натягу розплавів системи Ni-In**

$c$ , ат.% Ni	$a_\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$b_\rho$ , 10 <sup>-4</sup> г/(см <sup>3</sup> · К)	$a_\sigma$ , Н/м	$b_\sigma$ , 10 <sup>5</sup> Н/(м · К)
0	7,29	-6,92	0,56	-6,47
1,5	7,66	-7,97	0,51	-5,50
2,5	7,73	-6,94	0,49	-5,74
3,5	8,01	-8,21	0,47	-4,80
5	8,02	-8,23	0,56	-6,47
10	7,81	-8,75	0,53	-6,92
15	8,38	-9,58	0,48	-3,71

пустот є обмеженою і за подальшого зростання вмісту Ni атоми змушені дифундувати в об'єм, або утворювати об'єднання на поверхні, що призводить до зростання поверхневого натягу.

Спостережувану на експерименті залежність можна описати спираючись на модель Батлера [7]. Для обчислень можна скористатись рівнянням

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln(Fc), \quad (6)$$

де  $\sigma_1$  – поверхневий натяг першої компоненти (у нашому випадку індію) за вибраної температури,  $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{К моль}}$ ,  $T$  – температура,  $\omega$  – площа, яку займає моль суміші,  $F$  – відношення активності на поверхні та в об'ємі,  $c$  – концентрація домішки. Однак для опису необхідно ввести функцію залежності відношення активностей від концентрації домішок. Провівши моделювання, отримуємо залежність, зображену на рис. 6.

Як видно з рис. 6, розрахована таким чином залежність якісно та кількісно непогано узгоджується з експериментом (рис. 6, крива 1). Однак на графіку (рис. 7, крива 1) видно, що для концентрацій, більших, ніж 5 ат.%, модель не узгоджується з експериментальними даними. У такому випадку слід скористатись іншими коефіцієнтами у рівнянні (6) (рис. 6, 7, крива 2), які, однак, не даватимуть задовільного опису для концентрацій  $c \lesssim 5$  ат.%.  
Результати вимірювання поверхневого натягу та густини доповнювались дослідженням структури методом електронної мікроскопії та вивченням фазового складу рентгенівським методом.

Результати досліджень електронним мікроскопом (рис. 8) свідчать про наявність мікрокристалів  $\text{In}_3\text{Ni}_2$ , розміщених у матриці чистого індію, а також про їх хаотичне розміщення в об'ємі зразка. Розміри кристалів, видимих при збільшенні у 500 разів, коливаються від 8 до 20 мікрон.

Наявність даної сполуки також було підтверджено даними, отриманими при рентгенофазному аналізі (рис. 9). З даних, отриманих цим методом, було обчислено розміри нанокристалів  $d = 12$  нм для In та  $d = 9$  нм  $\text{In}_3\text{Ni}_2$ .

Таким чином, утворення кластерів на основі In з інтерметаліду  $\text{In}_3\text{Ni}_2$  різних розмірів у твердому стані свідчить про тенденцію до кластеризації в розплаві [8]. Тенденція до переважної взаємодії різновидних атомів призводить до формування мікрогетерогенної структури з різним типом класте-

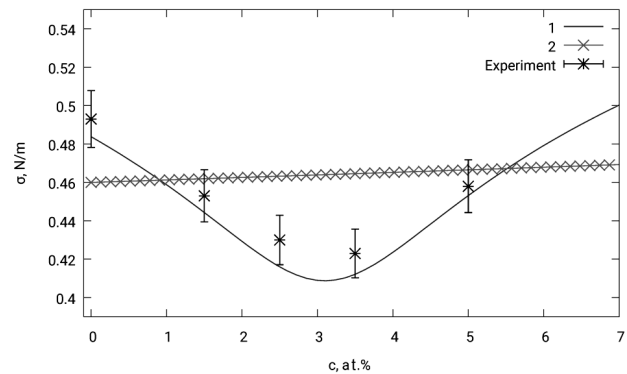


Рис. 6. Розрахована концентраційна залежність поверхневого натягу для  $c \in [0; 5]\%$

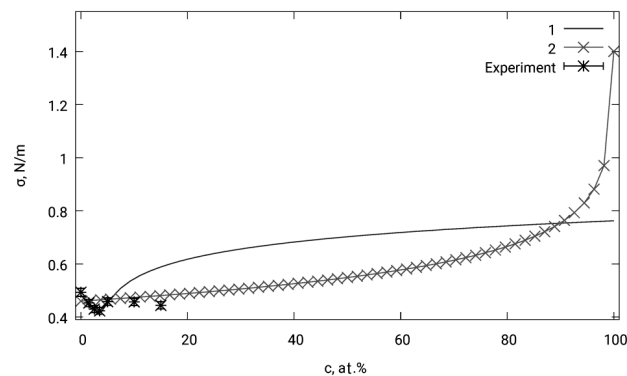


Рис. 7. Розраховані значення концентрацій поверхневого натягу для концентраційного інтервалу системи In-Ni

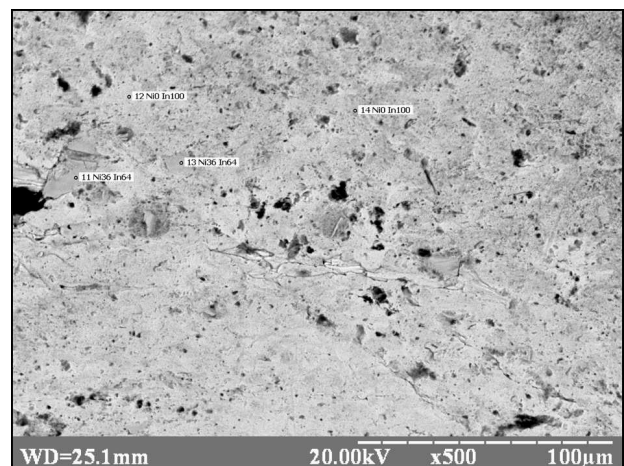


Рис. 8. Мікроструктура індій-нікелевого сплаву з вмістом 10 ат.%, отримана електронним мікроскопом

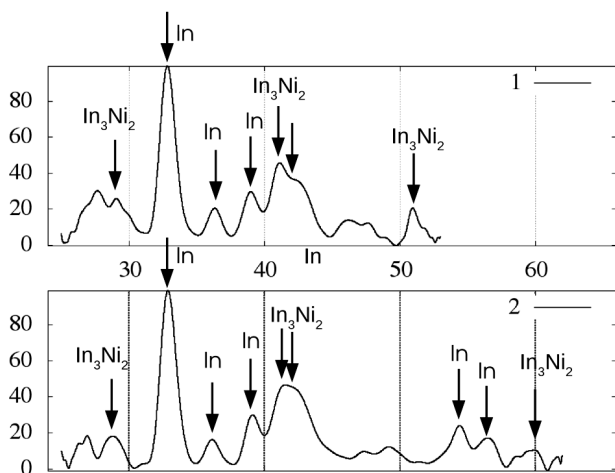


Рис. 9. Дифрактограма закристалізованого сплаву (10 ат.% Ni). Крива 1 – знята з матеріалу на межі розплав-газ, крива 2 – знята з матеріалу на межі розплав-підкладка

рів, структурою та розмірами, що відображається на температурних та концентраційних залежностях густини та коефіцієнта поверхневого натягу.

#### 4. Висновок

Методом лежачої краплі досліджено температурну залежність густини та коефіцієнта поверхневого натягу розплавів системи індій-нікель, збагачених індієм. Отримано типові лінійні залежності досліджуваних параметрів, які є характерними для металічних розплавів. Виявлено нетипову концентраційну залежність густини та поверхневого натягу, що може пояснюватись зміною концентрації домішок на поверхні або зміною відношення їх активностей.

Також проведено аналіз внутрішньої будови зразків електронним мікроскопом та рентгенофазовий аналіз. Дослідження електронним мікроскопом виявили формування сполуки  $In_3Ni_2$  з різними розмірами кристалів, що потім було підтвер-

джено рентгенофазовим аналізом. З отриманих даних обчислено розміри кристалів, сформованих у розплаві після кристалізації.

1. В.И. Ниженко, Л.И. Флока. *Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов* (Металлургия, 1981).
2. B.J. Keene. Surface tension of pure metals. *Int. Mater. Rev.* **38**, No. 4, 157 (1993).
3. G. Lang, P. Lamy, J. C. Joud, P. Desre. Messing der Oberflächenspannung reiner flüssiger Reinelemente mit verschiedenen Methoden. *Z. Metallkd.* **68**, 133 (1977).
4. Р.Х. Дадашев. *Термодинамика поверхностных явлений* (Физмат, 2007).
5. Ю.М. Іващенко, В.Н. Єрьоменко. *Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів металів за методом лежачої краплі* (Наукова думка, 1972).
6. T.S. Chow. Wetting of rough surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L445 (1998) [DOI: 10.1088/0953-8984/10/27/001].
7. В.В. Павлов, С.И. Попель. Зависимость поверхностного натяжения идеальных растворов от концентрации. *Журнал физической химии* **40**, 2515 (1966).
8. B.R. Orton, S.P. Woodise. An X-ray diffraction investigation of molten indium-nickel alloys by the partial interference function method. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 2103 (1974) [DOI: 10.1088/0305-4608/4/12/004].

Одержано 26.07.16

S.I. Mudryi, M.A. Lytvyn

#### INFLUENCE OF LOW NICKEL CONTENTS ON THE SURFACE TENSION AND DENSITY OF NICKEL-INDIUM MELTS

#### S u m m a r y

The density and the surface tension coefficient of nickel-indium melts with low Ni contents ranging from 0 to 15 at.% have been studied, by using the sessile drop method. Analytic expressions are derived for the temperature dependences of the density and the surface tension coefficient of a melt. Anomalies in the concentration dependences of the density and the surface tension coefficient are revealed. They are supposed to be caused by structural inhomogeneities both near the melt surface and in the melt bulk.