

Р. БЛИК,¹ С. МУДРИЙ,¹ Р. ОВСЯНИК,¹ І. БОРУХ,² А. КМЕТЬ,²
Л. МУРАВСЬКИЙ²

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка

(Вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 79005; e-mail: roman.bilyk@lnu.edu.ua)

² Львівський фізико-механічний інститут НАН України ім. Карпенка

(Вул. Наукова, 5, Львів 79060)

ГУСТИНА ТА ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ РОЗПЛАВІВ $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x$

УДК 538.9

Методом лежачої краплі досліджено поверхневий натяг та густину системи $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x$ із вмістом 5, 10 та 15 ат. % Bi в температурному інтервалі 470–800 K у вакуумі 10 Па. Для отримання експериментальних значень досліджуваних фізичних характеристик використовувалась програма DROP. Виявлено, що додавання вісмуту до олова приводить до зменшення поверхневої енергії розплавів системи $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x$. Також показано, що існують лінійні температурні залежності для коефіцієнта поверхневого натягу та густини.

Ключові слова: поверхневий натяг, густина, евтектичні розплави.

1. Вступ

В останні декілька десятиріч інтерес до вивчення поверхневих властивостей металевих сплавів суттєво зріс у зв'язку зі зростанням вимог щодо їхніх характеристик та властивостей, які відповідають за практичне використання. Це стосується не лише поверхні у твердому стані, а також і в області існування рідини. Актуальність таких досліджень спричинена тим, що відомості про процеси, що відбуваються на міжфазних межах, необхідні для розвитку як існуючих теорій фізики конденсованого стану, так і для встановлення фізико-хімічних основ нових технологічних процесів, пов'язаних зі створенням сучасних конструкційних матеріалів, тонкоплівкових елементів сучасної електроніки та інших функціональних систем.

Інтерес до вивчення поверхневих властивостей сплавів, які характеризуються евтектичною або бі-

ляевтектичною концентрацією, мотивується необхідністю більш детального вивчення взаємозв'язку між структурою евтектик в рідкому і твердому станах, включаючи аморфний та кристалічний. Це підтверджується ще й тим, що біляевтектичні сплави, при інших сприятливих умовах, найкраще аморфізуються шляхом надшвидкого охолодження з рідкого стану. З точки зору практичного використання ці сплави є цікавими для створення нових екологічно чистих припоїв, функціональних елементів робототехнічних систем, рідкометалевих теплоносіїв ядерних енергетичних установок, матричних матеріалів рідинних магнітних композицій тощо.

На сьогодні розроблені унікальні прилади та методики для вивчення поверхневих властивостей твердих тіл, але, на жаль, більшість з них не завжди можуть бути використані для вивчення властивостей матеріалів у рідкому стані. Тому для вивчення поверхневих властивостей розплавів часто доводиться повертатися до традиційних мето-

© Р. БЛИК, С. МУДРИЙ, Р. ОВСЯНИК, І. БОРУХ,
А. КМЕТЬ, Л. МУРАВСЬКИЙ, 2020

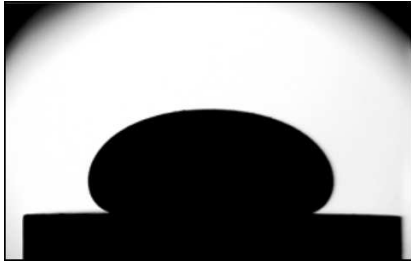


Рис. 1. Цифрова фотографія краплі розплаву

дів визначення поверхневих властивостей, наприклад, до вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу (КПН) і через нього визначити інші властивості розплаву, такі як склад поверхневого шару, адсорбцію компонентів, товщину поверхневого шару, активності компонентів у поверхневому тощо. Вимірювання КПН і його температурної та концентраційної залежностей стали основою методів для визначення термодинамічних властивостей поверхні розплаву, а також для встановлення взаємозв'язку між структурою поверхні та її властивостями [1–3]. Аналіз результатів дослідження поверхневого натягу металевих розплавів, у тому числі навіть і чистих рідких металів, проведених різними авторами, виявляє значну розбіжність КПН і, особливо, їх температурних залежностей. Причиною цього є використання авторами різних методів досліджень, а також впливу низки інших чинників: неконтрольовані домішки, випаровування досліджуваної речовини, наявність окислів, вплив підкладки тощо. Варто відзначити порівняно новий і цікавий спосіб вимірювання поверхневого натягу та інших структурно чутливих властивостей – метод левітації [4–6], серед головних переваг якого є відсутність контакту зразка і підкладки, коректування сферичності зразка і т.д.

Таким чином, є необхідним подальше накопичення експериментальних досліджень металевих розплавів як для розв'язання низки прикладних завдань, так і для формування сучасної теорії поверхневих явищ в рідинах. Особливе місце займають евтектики на основі легкоплавких металів, в яких температури плавлення при евтектичних концентраціях є досить малими і можуть бути навіть нижчими за кімнатну температуру. До такого типу евтектичних систем належить і система Sn–Bi з евтектикою при 58 ат.% олова і тем-

пературою плавлення 412 К. Сплави цієї системи досліджувались у рідкому стані і результатом цих досліджень є публікації зі структури та фізичних властивостей [7–11]. Результати вимірювання КПН для олова, вісмуту та розплавів системи Sn–Bi з вмістом 20, 40, 60 і 80 ат.% Bi при різних температурах свідчать про деякі особливості поверхневих властивостей [10]. Зокрема, концентраційна залежність КПН виявляє від'ємне відхилення від адитивності, тоді як на концентраційній залежності густини спостерігається додатне відхилення від лінійної залежності. З аналізу літературних даних також випливає, що, незважаючи на подібність структур рідких олова та вісмуту, а також та невелику ентальпію змішування, концентраційні залежності структурних параметрів та інших фізичних характеристик не є такими, що мали б спостерігатися у випадку статистичного розподілу атомів різного сорту. Тому є цікавим встановити вплив додавання невеликої кількості атомів вісмуту на поверхневі властивості олова, що і було метою даної роботи. Для досліджень вибрані сплави системи Sn–Bi з вмістом 5, 10, та 15 ат.% Bi.

2. Методика експерименту

Вимірювання поверхневого натягу, густини проводили в установці, основними елементами якої є вакуумна камера, молібденова пічка, тримач, на якому встановлюється досліджуваний зразок, та лампа, яка створює тіньове зображення краплі. Досліджуваний зразок встановлювався на графітовій підкладці, виготовленій у формі циліндра. За вихідним вікном вакуумної камери, через яке фотографувалася крапля розплаву, встановлювався світлофільтр, призначенням якого було гасити паразитні світлові бліки, які утворюються внаслідок відбивання краплею променів від молібденової пічки. Після світлофільтра встановлювався об'єктив з фотоапаратом Canon Power Shot SX130 IS, який закріплювався нерухомо на спеціальному штативі і з якого відбувалося фотографування краплі розплаву з максимальним оптичним збільшенням (рис. 1).

Дана цифрова фотографія переписувалася в формат tif з розмірами зображення 669×502 пікселі, з яким може працювати програма DROP [12, 13]. Зображення краплі представляється функцією розподілу яскравості, яке після спеціального

перетворення стає набором чисел – матрицею A_{ij} . Задача визначення радіуса і висоти краплі розплаву металу зводиться до визначення геометричних розмірів цифрового зображення A_{ij} . Розрахунок густини розплаву відбувається за формулою:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

де m – маса зразка, визначена до експерименту, V – об'єм, визначений за допомогою програми.

Далі, використовуючи отримані дані густини з програми, відбувається обчислення коефіцієнта поверхневого натягу.

Визначальною для всієї відеокамери є складова похибок відеокамери – похибка дискретизації зображення матричним фотоприймачем. Згідно з [13] максимальне абсолютне значення її дорівнює $\Delta = \pm 0,5$ пікселя.

3. Результати та їх обговорення

Компоненти системи Sn–Bi є близькими з точки зору структури і фізичних властивостей як у твердому, так і в рідкому станах. Обидва елементи належать до напівметалів і володіють структурою з меншою щільністю атомної упаковки, ніж типові метали. При плавленні відбувається деяке ущільнення структури, але у певному температурному інтервалі структура ще залишається мікронеоднорідною. Тому цікаво, як такі особливості проявляються на поверхневому натязі й густині, а також як вони змінюються при додаванні вісмуту до олова. Результати вимірювання КПН для рідких Sn та Bi (рис. 2) свідчать про практично лінійний спад цього параметра з температурою. Слід відзначити, що при вищих температурах КПН вісмуту стає швидше спадати, ніж для олова, тобто температурний коефіцієнт ПН Bi є більшим, ніж Sn. Можна припустити, що ступінь структурної мікронеоднорідності є визначальною характеристикою не лише об'єму розплаву, а також і поверхневих шарів, і зі зміною температури ця характеристика по-різному змінюється в олова та вісмуту. Якщо проаналізувати залежність КПН від значень атомного об'єму то обидва елементи добре підпадають під майже експоненціальну залежність і меншому значенню КПН вісмуту відповідає більше значення атомного об'єму. Отже, з цього випливає, що вісмут повинен бути поверхнево-активним елементом щодо олова.

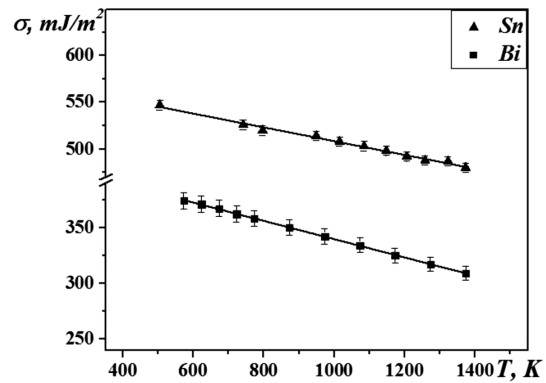


Рис. 2. Політерми поверхневого натягу для розплавів Sn і Bi

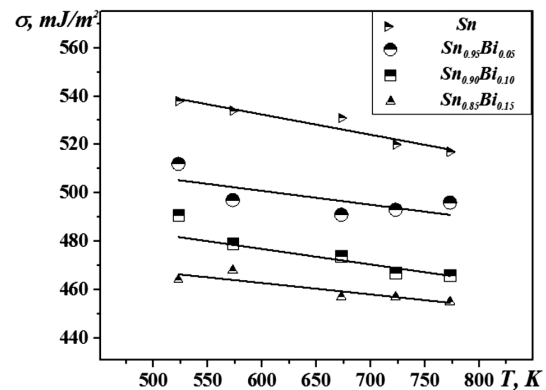


Рис. 3. Політерми поверхневого натягу для розплавів $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x$

Результати залежності КПН системи $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x$ від температури для концентрації Bi відповідно 5, 10, і 15 атомних відсотків наведені на рис. 3. Видно, що додавання Bi до чистого Sn призводить до зменшення КПН розплаву олова. Також можна бачити, що при додаванні 5 ат.% вісмуту КПН зменшується більше, ніж при подальшому зростанні концентрації. Видно, що спостерігається негативне відхилення від лінійної залежності, що є характерним для систем з переважаючою взаємодією односортих атомів, тобто для систем з евтектичною чи монотектичною точкою. З отриманих результатів можна прогнозувати вплив елемента з меншим значенням поверхневого натягу на елемент, коефіцієнт поверхневого натягу якого є більший у бінарних системах з переважаючою взаємодією атомів одного сорту. З якісного графічного аналізу (рис. 4) випливає, що у такому випадку повинна проявлятися вказана закономірність.

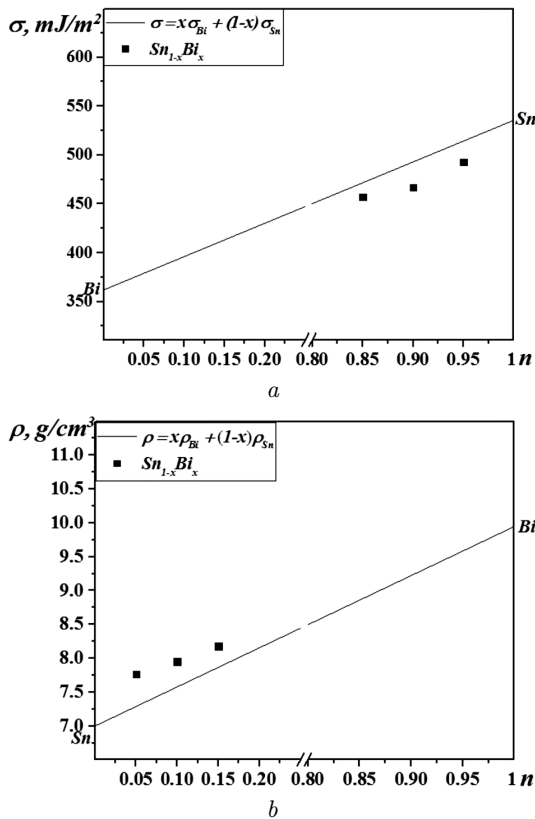


Рис. 4. Якісна інтерпретація впливу домішки Ві на КПН (а) та густину (b) рідкого олова

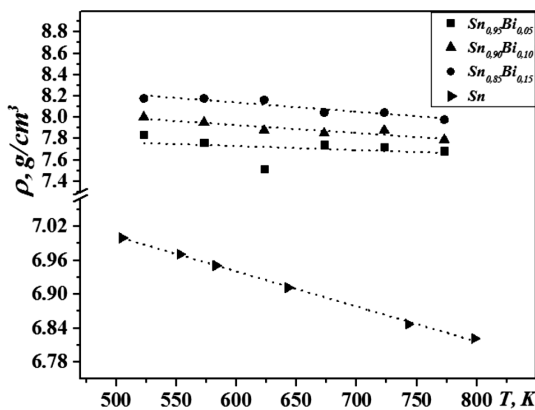


Рис. 5. Температурна залежність густини розплавів $Sn_{1-x}Bi_x$ з різними концентраціями вісмуту

мірність. Можна стверджувати, що чим більша різниця між значеннями КПН елементів подвійної системи, тим суттєвішим буде зменшення більшого значення КПН після додавання малого вмісту другого елемента.

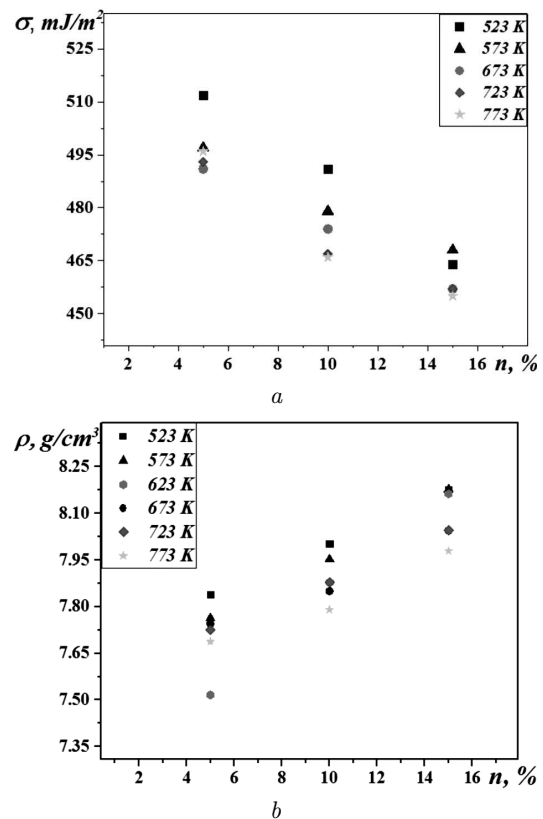


Рис. 6. Ізотерми ПН (а) та густини (b) розплавів системи Sn–Bi при різних температурах

Результати вимірювання густини розплавів $Sn_{1-x}Bi_x$ (рис. 5) вказують на дещо іншу закономірність. Зокрема, густина суттєво зростає після додавання 5 ат.% Ві, а при подальшому зростанні вмісту цього елемента збільшується дещо повільніше. Також видно, що температурний коефіцієнт густини при додаванні атомів вісмуту стає меншим, що може вказувати на те, що формування атомного розчину з атомів олова та вісмуту супроводжується зменшенням частки вільного об'єму в розплаві, який залишається практично незмінним у широкому інтервалі температур (а навіть дещо зменшується до температури приблизно 650 K).

Вплив вісмуту на коефіцієнт поверхневого натягу та густину олова є більш очевидним на концентраційній залежності (рис. 6). Можна бачити, що концентраційна залежність густини у даному інтервалі концентрацій характеризується додатним відхиленням від лінійної залежності (рис. 4, b). Таким чином, у даному випадку також спостерігає-

ться значне зростання цієї величини, що може бути спричинене тим, що у випадку малих концентрацій домішкові атоми Ві займають вакансії у структурі рідкого олова, формуючи атомарний розчин, що, в результаті, й призводить до її зростання. Отже, існує кореляція між впливом вісмуту на поверхневий натяг олова та його впливом на густину цього елемента, а основою такої кореляції є зміна частки вільного об'єму в структурі ближнього порядку. Можна стверджувати, що така особливість формування структури, а значить і фізичних властивостей, проявляється при додаванні другого елемента в межах приблизно до 5 ат.%. Також можна припускати, що при подальшому зростанні вмісту атомів вісмуту завдяки обмеженій кількості структурних вакансій їх заповнення вже не відбуватиметься і структура ставатиме мікронеоднорідною. Поряд зі структурними одиницями на основі розчину атомів різного сорту матиме місце формування кластерів на основі атомів одного сорту, що в результаті призводитиме до змін поверхневих властивостей та густини. Це підтверджується результатами вимірювання термодинамічних характеристик [9], з яких випливає, що ентальпія змішування розплавів системи Ві–Sn виявляє незначні додатні відхилення у всьому концентраційному інтервалі.

4. Висновки

Додавання вісмуту до олова призводить до зменшення коефіцієнта поверхневого натягу і зростання густини. Спостерігається від'ємне відхилення коефіцієнта поверхневого натягу від лінійної залежності і додатне відхилення від такої залежності значень густини. Така залежність свідчить про значне зменшення КПН і суттєве зростання густини при додаванні незначної кількості атомів Ві. Припускається, що вказані закономірності можуть проявлятися і в інших подвійних системах зі значною різницею значень коефіцієнтів поверхневих натягів та значень густини. Спостережувані залежності у збагачених оловом розплавах системи Sn–Ві визначаються процесом формування розчину завдяки розчиненню атомів вісмуту у “вакансіях” структури ближнього порядку рідкого олова.

1. С. Оно, С. Кондо. *Молекулярная теория поверхностного явления в жидкостях* (ИЛ, 1963).
2. В.И. Ниженко, Л.И. Флока. *Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов* (Металлургия, 1981).

3. А.И. Русанов. *Фазовые равновесия и поверхностные явления* (Химия, 1967).
4. Won-Kyu Rhim, K Ohsaka, P.-F. Paradis, R.E. Spjut. Noncontact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using high temperature electrostatic levitation. *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 2796 (1999).
5. Y. Tian, R. Holt, R. Apfel. A new method for measuring liquid surface tension with acoustic levitation. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3349 (1995).
6. H. Fujii, T. Matsumoto, K. Nogi, N. Hata, T. Nakano, M. Kohno. Surface tension of molten silicon measured by the electromagnetic levitation method under microgravity. *Metall. Mater. Trans.* **31**, 1585 (2000).
7. S. I. Popel, Yu. I. Maslennikov. Structure of eutectic Bi–Sn, Bi–In, and Ga–Sn alloys studied by electron diffraction. *Zh. Fiz. Khim.* **51**, 816 (1977) (in Russian).
8. I.I. Shtablavyji, S.I. Mudry, U.I. Liudkevych. The transformation of the structure at heating and mechanism of thermal expansion of Sn–Bi eutectic alloy. *Phys. Chem. Solid State* **18**, 198 (2017).
9. N. A. Asryan, A. Mikula. Thermodynamic properties of Bi–Sn melts. *Inorg. Mater.* **40**, 386 (2004).
10. Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus. Surface tension measurements of the Bi–Sn and Sn–Bi–Ag liquid alloys. *J. Electron. Mater.* **30**, 1104 (2001).
11. J. Li, Zh. Yuan, Zh. Qiao, J. Fan, Y. Xu, J. Ke. Measurement and calculation of surface tension of molten Sn–Bi alloy. *J. Colloid Interf. Sci.* **297**, 3349 (1995).
12. Л.И. Муравський, Р.С. Бачевський, Т.І. Вороняк. Досвід використання оптико-цифрових систем для вимірювання капілярних характеристик матеріалів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів* **5**, 81 (1997).
13. О.В. Личак, В.Б. Кметь, В.М. Піджарий. Використання поляризаційного контрасту для визначення розмірів контуру лежачої краплі розплаву. *Фізико-хімічна механіка матеріалів* **5**, 88 (1997).
14. Г. В. Новицкий, И. А. Зограф. *Оценка погрешностей результатов измерений* (Энергоатомиздат, 1991).

Одержано 03.07.19

R. Bilyk, S. Mudry, R. Ovsianyk,
I. Borukh, A. Kmet, L. Muravsky

DENSITY AND SURFACE TENSION OF $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x$ MELTS

Резюме

The surface tension and the density of the $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x$ system with Bi concentrations of 5, 10, and 15 at% have been studied using the lying drop method in a temperature interval of 470–800 K and under a vacuum of 10 Pa. The DROP program is used to obtain experimental values of the studied physical quantities. The addition of bismuth to tin was found to decrease the surface energy of the $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x$ melts. It is also shown that there are linear temperature dependences for the surface tension coefficient and the density of the studied system.