

УДК 53.096
PACS 61.25.Mv

ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ І ГУСТИНА РОЗПЛАВІВ $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ ($x = 0,03, 0,06, 0,10, 0,14, 0,20$)

І. Борух

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: boruch@ukr.net*

За методом “лежачої краплі” досліджено коефіцієнт поверхневого натягу та густину металічних розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$. Дослідження проводили у вакуумі 10^{-2} Па у температурному інтервалі 200–600 °С. Розраховано похибки вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу, густини та капілярної сталі. Доведено вплив Cu на поверхневий натяг і густину розплавленого олова. Для інтерпретації поверхневого натягу розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ застосовано теорію Батлера.

Ключові слова: коефіцієнт поверхневого натягу, густина, розплав, рідке олово.

На форму і розподіл зерен твердої фази, яка утворюється, будову злитку, тип і структуру евтектичних колоній у великій мірі впливають капілярні і контактні властивості розплавів металів. Суттєвим доповненням до діаграми стану розплавів металів є комплекс даних щодо властивостей міжфазної границі тверда фаза – розплав, а саме – поверхневий натяг, кут змочування, робота адгезії.

Дослідження коефіцієнта поверхневого натягу та густини розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ проводились у роботі [1] для концентрацій домішки Cu більших за 20 атомних відсотки. Даних про коефіцієнт поверхневого натягу та густину розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ з малими концентраціями Cu немає, хоча інтерес до розплавів цієї системи з переважаючим вмістом олова є великим. Нами були вибрані для дослідження розплави з таким вмістом концентрації Cu: 0,03, 0,06, 0,10, 0,14, 0,20 ат.%. Використовуючи програму Photoshop, визначали радіус краплі r , відстань H від полюса краплі до точки перетину дотичних до краплі. За допомогою спеціальних таблиць [2] розраховували капілярні сталі. Об'єм краплі визначався методом Хантадзе [3] за вимірними відрізками на краплі r , q , h та граничним кутом Θ (рис. 1).

Коефіцієнт поверхневого натягу σ та густину ρ розраховували за формулами

$$\sigma = a^2 \rho g, \quad (1)$$

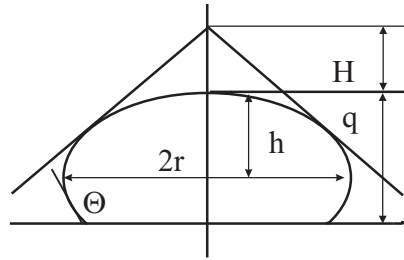


Рис. 1. Схема вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу

$$\rho = \frac{m}{V}. \tag{2}$$

Тут

$$V = \frac{\pi r^2 q^2}{h} \left(1 - \frac{q}{3h}\right). \tag{3}$$

Вимірювання робили на установці, схема якої зображена на рис. 2. На рис. 3 показані цифрові фотографії краплі розплаву, зроблені в експериментальній установці. Видно, що на поверхні існують острівки, зумовлені окислами, які після нагрівання до вищих температур зникали.

Для встановлення точності вимірювання розраховували похибку вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу $\Delta\sigma$:

$$\Delta\sigma = \sigma \sqrt{\left(\frac{\Delta a^2}{a^2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2}.$$

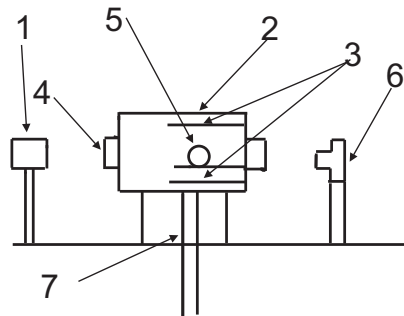
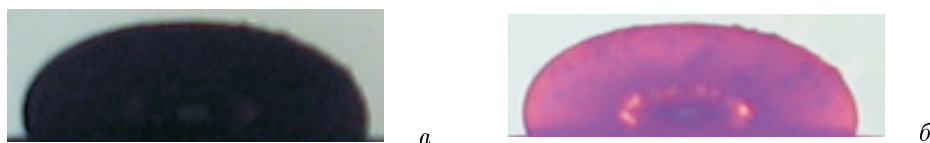


Рис. 2. Схема експериментальної установки: 1 — лампа освітлення; 2 — вакуумна камера; 3 — електрична піч; 4 — матове скло; 5 — досліджуваний зразок; 6 — цифровий фотоапарат; 7 — до вакуумної системи

Рис. 3. Фотографія краплі розплаву за температур $T = 300^\circ\text{C}$ (а) та $T = 500^\circ\text{C}$ (б)

Похибку вимірювання капілярної сталої Δa^2 розраховували за формулою [4]:

$$\Delta a^2 = a^2 f' \left(\frac{H}{r} \right) f \left(\frac{H}{r} \right) \frac{\Delta l}{l} \sqrt{1 + \frac{1}{\cos \varphi} + \left(2f \left(\frac{H}{r} \right) f' \left(\frac{H}{r} \right) - \frac{H}{r} \right)^2}.$$

Підставляючи a^2 , H , r , Δl , φ у формулу відносної похибки, отримали значення

$$\frac{\Delta a^2}{a^2} = 1\%.$$

На похибку вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу $\Delta \sigma$ та похибку густини $\Delta \rho$ суттєво впливає виразність контуру краплі. Чим більш чіткі отримуємо цифрові фотографії краплі, тим меншими є похибки вимірювання значень $\Delta \sigma$ та $\Delta \rho$. Під виразністю контуру краплі розуміємо ширину смужки Δr , на якій крапля виглядає розмитою. Якщо припустити, що по всьому периметру контуру краплі ширина смужки Δr є однаковою, тоді відрізки r , q , h вимірюють з однаковими похибками $\Delta r = \Delta q = \Delta h$.

Отже, відносну похибку вимірювання густини краплі з урахуванням формул (2), (3) визначимо так:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m} \right)^2 + \left(2 \frac{\Delta r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\Delta h (3h - 2q)}{h (3h - q)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta q (6h - 3q)}{q (3h - q)} \right)^2}. \quad (4)$$

Вимірювання ширини розмитої смужки на фотографії краплі дає величину $\Delta r = 0,0055$ см, при цьому радіус краплі $r = 0,681$ см, висота краплі $q = 0,4448$ см, відстань від діаметра краплі до полюса краплі $h = 0,3399$ см. За таких значень r, q, h та $\Delta r = \Delta q = \Delta h = 0,0055$ см, розрахована відносна похибка густини краплі

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = 0,02775, \text{ або } 2,8\%.$$

Таким чином, формула відносної похибки коефіцієнта поверхневого натягу має вигляд:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a^2}{a^2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(2\frac{\Delta r}{r}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h(3h-2q)}{h(3h-q)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta q(6h-3q)}{q(3h-q)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2} \quad (5)$$

Значення відносної похибки коефіцієнта поверхневого натягу $\Delta\sigma/\sigma = 0,03675$, або 3,7%.

Одержані експериментальні дані, наведені на рис. 4, показують, що додавання атомів міді до розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ збільшує коефіцієнт поверхневого натягу розплаву. Поверхнева енергія багатокомпонентних металічних розплавів залежить від сили притягання між окремими атомами, а також від поверхневої концентрації окремих компонент розплаву в приповерхневому шарі. Зменшення коефіцієнта поверхневого натягу розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ при підвищенні температури пояснюється зростанням відстані між окремими атомами розплаву при сталих поверхневих концентраціях атомів міді та олова. Збільшення відстані між окремими атомами, а саме, збільшення радіуса першої координаційної сфери, зменшує силу притягання між молекулами приповерхневого шару і молекулами, які знаходяться в середині об'єму розплаву. У зв'язку з тим, що мідь має більший коефіцієнт поверхневого натягу ніж олово, то збільшення вмісту міді в розплаві $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ підвищує коефіцієнт поверхневого натягу розплаву. Збільшення густини розплаву $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ при збільшенні вмісту міді також пояснюється тим, що мідь має густину більшу за олово.

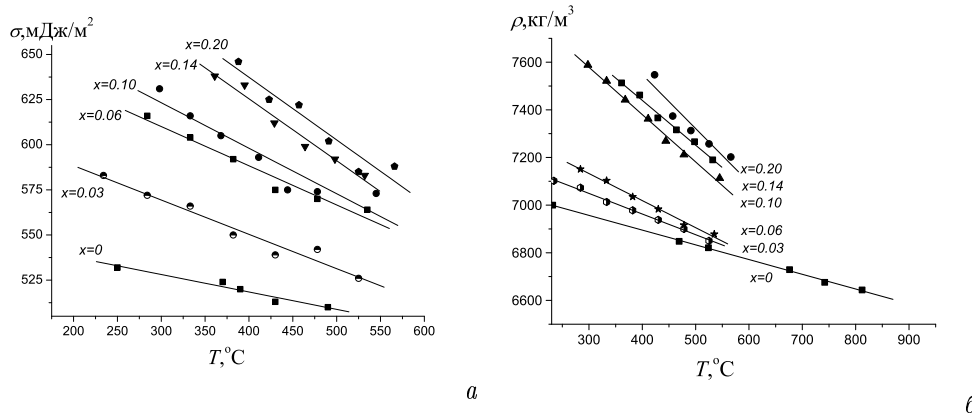


Рис. 4. Політерми коефіцієнта поверхневого натягу розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ (а) та густини розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ (б)

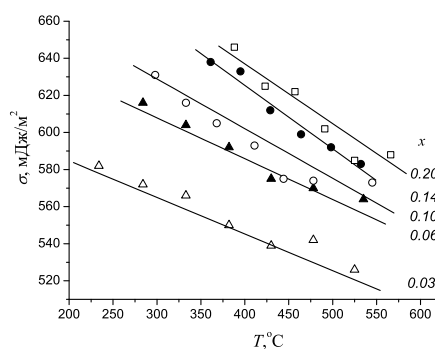


Рис. 5. Політерми коефіцієнта поверхневої енергії розплаву $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$: символи — експеримент; лінії — розраховано за формулою Батлера

Теорія Батлера [5,6] пояснює температурну залежність коефіцієнта поверхневого натягу для металевих розплавів, тому використаємо її і для розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{SN} + \frac{RT}{A_{SN}} \ln \frac{X_{SN}^S}{X_{SN}^V} + \frac{1}{A_{SN}} (G_{SN}^S - G_{SN}^V) = \\ &= \sigma_{CU} + \frac{RT}{A_{CU}} \ln \frac{X_{CU}^S}{X_{CU}^V} + \frac{1}{A_{CU}} (G_{CU}^S - G_{CU}^V), \end{aligned} \quad (6)$$

де σ — коефіцієнт поверхневого натягу розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$; σ_{SN} — коефіцієнт поверхневого натягу чистого олова при певній температурі; R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура; A_{SN} — молярна площа поверхні олова; X_{SN}^S — поверхнева концентрація олова; X_{SN}^V — об'ємна концентрація олова; G_{SN}^S — парціальна поверхнева енергія Гібса для олова; G_{SN}^V — парціальна об'ємна енергія Гібса для олова.

Молярна поверхня розплаву розраховується за формулою: $A = 1,091(N_A)^{\frac{1}{3}}V^{\frac{2}{3}}$, де N_A — стала Авогадро; V — молярний об'єм, який розраховується за формулою: $V = M/\rho$, де M — молярна маса компонента; ρ — густина компонента.

На рис. 5 показано експериментальні та розраховані за формулою Батлера температурні залежності коефіцієнта поверхневого натягу. Видно що на зміну коефіцієнта поверхневого натягу впливають значення температури, концентрація компонент розплаву на поверхні та в об'ємі, молярні поверхні компонент розплаву та різниця між поверхневою енергією Гібса та об'ємною. При зростанні температури значення поверхневих та об'ємних концентрацій не змінюється, проте молярна площа поверхні компонент збільшується. Значення різниці між парціальною поверхневою та парціальною об'ємною енергіями Гібса зменшуються при підвищенні температури розплаву. При зменшенні температури парціальна енергія Гібса збільшується, а молярна площа поверхні компоненти зменшується, що

призводить до збільшення коефіцієнта поверхневої енергії. На рис. 5 добре видно задовільне співпадіння експериментальних температурних залежностей коефіцієнта поверхневого натягу з розраховуваними за теорією Батлера.

Отже, можна зробити такі висновки:

1. Додавання атомів Cu до розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ призводить до збільшення коефіцієнта поверхневого натягу та густини.
2. Температурну залежність коефіцієнта поверхневого натягу для розплавів $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ можна пояснити теорією Батлера.

-
1. *Kawai Y.* Surface Tension and Density of Liquid Cu-Sn Alloys / Y. Kawai, M. Kishimoto, H. Tsuru // J. Jap. Inst. Metals. – 1973. – Vol. 37, № 6. – P. 668–672.
 2. *Иващенко Ю. Н.* Поверхностные явления в расплавах в процессах порошковой металлургии / Ю. Н. Иващенко, Б. Б. Богатиренко, В. Н. Еременко. – К. : Изд-во АН УССР, 1963. – 417 с.
 3. *Хантадзе Д. В.* Расчет объема лежащей капли / Д. В. Хантадзе // Физика металлов и металловедение. – 1963. – Т. 15, №3. – С. 470–472.
 4. *Иващенко Ю. М.* Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів за методом лежачої краплі / Ю. М. Иващенко, В. Н. Єрьоменко. – К. : Наукова думка, 1972. – 231 с.
 5. *Mozer Z.* Surface Tension Measurements of the Eutectic Alloy (Ag-Sn 96.2 at. %) with Cu Additions / Z. Mozer, W. Gasior, J. Pstrus, S. Ksiezarek // J. of Electronic materials. – 2002. – Vol. 31, № 11.
 6. *Butler J. A. V.* The thermodynamics of the surface of solutions / J. A. V. Butler // Proceedings of the Royal Society A. – 1932. – P. 348–375.

SURFACE TENSION AND DENSITY OF THE MELTS $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ ($x = 0,03, 0,06, 0,10, 0,14, 0,20$)

I. Boruh

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy str., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: boruch@ukr.net*

The surface tension and the density of metallic melts $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ have been studied using a sessile drop technique. The studies have been performed under the pressure of 10^{-2} Pa in the temperature range 200–600 °C. It has been shown that the copper influences the surface tension of the tin. In order to explain the surface tension in the $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ melts, we have used the Butler's theory.

Key words: surface tension, density, melt, liquid tin.

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ
И ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВОВ $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$
($x = 0,03, 0,06, 0,10, 0,14, 0,20$)**

И. Борух

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: boruch@ukr.net*

Методом “лежащей капли” исследованы коэффициент поверхностного натяжения и плотность металлических расплавов $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$. Исследования проводили в вакууме 10^{-2} Па в температурном интервале 200–600 °С. Вычислены погрешности измерения коэффициента поверхностного натяжения, плотности и капиллярной постоянной. Доказано влияние Cu на поверхностное натяжение и плотность расплавленного олова. Для интерпретации поверхностного натяжения расплавов $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$ применена теория Батлера.

Ключевые слова: коэффициент поверхностного натяжения, плотность, расплав, жидкое олово.

Статтю отримано: 27.10.2010
Прийнято до друку: 14.07.2011