

Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка  
Кафедра фізики металів

УДК 539.266+669.018

## **МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА**

**на тему:**

**Вплив наночастинок нікелю на структуру сплаву Sn-3.0Ag-0.5Cu в  
рідкому стані та після кристалізації**

Виконав студент групи ФзФМ-22с  
спеціальності 104 “Фізика та астрономія”

Клим’юк С. Р.

Керівник проф. Штаблавий І. І.

**Львів 2023**

## Анотація

В даній роботі представлені структурні особливості нанокompозитного сплаву  $(\text{Sn-3.0Ag-0.5Cu})_{100-x} \text{Ni}_x$  з вмістом 0.5 ваг%, 1.0 ваг% та 2.0 ваг% Ni. Структурний аналіз досліджуваних зразків проводили за допомогою рентгенівської дифрактометрії у твердому та рідкому станах, а також сканувальної електронної мікроскопії. Скануюча електронна мікроскопія показала взаємне заміщення атомів Ni та Cu у фазах  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  та  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  відповідно. Проведені структурні дослідження в рідкому та твердому станах надали важливу інформацію щодо структурних перетворень рідких сплавів  $\text{Sn3-.0Ag0-.5Cu}$ , спричинених незначними добавками нанорозмірного порошку нікелю. За допомогою ДТА-аналізу досліджено температуру плавлення та ступінь переохолодження зразків.

**Ключові слова:** SAC; наночастинки Ni, кристалізація, мікроструктура

## Abstract

Current study presents structural features of nanocomposite  $(\text{Sn-3.0Ag-0.5Cu})_{100-x}(\text{nanoNi})_x$  solders with 0.5 wt.%, 1.0 wt.%, and 2.0 wt.% Ni. Structural analysis of the investigated samples has been performed by means of X-ray diffraction (XRD) in the solid and liquid states as well as scanning electron microscopy (SEM). The scanning electron microscopy has shown the mutual substitution of Ni and Cu atoms in the  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  phases, respectively. The performed structural studies in the liquid and solid states have provided the essential information concerning the structural transformations of liquid Sn-3.0Ag-0.5Cu alloys caused by minor additions of nanosized Ni powder. The melting point and degree of undercooling of the samples have been investigated by the DTA analysis.

**Keywords:** SAC; Ni NPs; Solidification; Microstructure

## **Зміст**

### **Вступ**

### **Розділ 1.**

### **Розділ 2. Методи експериментальних досліджень**

2.1 Методи та матеріали

2.2 Метод рентгеноструктурного аналізу

2.3 Метод диференціального термічного аналізу

2.4 Метод сканувальної електронної мікроскопії

### **Розділ 3. Нанокompозитні припої SAC: вплив нанорозмірного нікелю на структуру припою Sn-3.0Ag-0.5Cu в рідкому та твердому станах після переплавлення**

3.1 Високотемпературний рентгеноструктурний аналіз

3.2 Дослідження методом ДТА

3.3 Мікроструктурні дослідження у твердому стані

### **Висновки**

### **Список використаної літератури**

### **Додаток**

## Вступ

Сплави Sn-Ag-Cu набувають все більшого розповсюдження в сучасній мікроелектронній промисловості для заміни Pb-вмісних припоїв [1]. Одним з основних недоліків використання цих припоїв на основі Sn є швидкий ріст крихких інтерметалічних сполук (ІМС) під час спаювання на межі розділу Sn-Ag-Cu (SAC) припой/підкладка, що погіршує механічну надійність паяного з'єднання, особливо після термічної обробки. Незначні добавки нанорозмірних домішок до припою SAC пригнічують ріст міжфазних ІМС. Тому такі нанокompозити обговорюються як перспективні кандидати для нового покоління низькотемпературних безсвинцевих припоїв [2, 3]. Наприклад, існує багато досліджень та оглядових робіт, в яких постулюється покращена мікроструктура та механічні властивості нанокompозитного припою SAC [4-8].

Нещодавно було зроблено кілька спроб розробити нове покоління припоїв, що не містять Pb, шляхом незначного додавання різних нанорозмірних домішок, таких як керамічні або металеві наночастинки, до комерційних припоїв SAC [9-13]. Показано, що виготовлені нанокompозитні стрічки SAC387 з нанорозмірними домішками Co покращують мікроструктуру та мікротвердість паяного з'єднання [10]. Було встановлено покращення змочуваності, підвищення міцності на зсув та покращення мікроструктури нанокompозитних паяних з'єднань SAC305/Cu з вмістом наночастинок Co до 1,0 wt% [11]. Транспортні властивості та мікроструктура рідких сплавів SAC з домішками Co досліджені в роботі [12]., а додаткові теплові ефекти нанорозмірних добавок Co в рідкому припої Sn-3.8Ag-0.7Cu (SAC387) порівняно з об'ємним матеріалом досліджено в роботі [13].

Нанорозмірний порошок нікелю є перспективним легуючим матеріалом для існуючих безсвинцевих припоїв. Наприклад, у дослідницьких роботах, пов'язаних з паяльною пастою SAC+нанонікель, заявлено, що його додавання в різних кількостях є важливим для промислового застосування. Збільшення міцності на зсув і мікротвердості затверділого припою Cu/припій/Cu було

зазначено в роботах [14-16]. Покращення електричного опору, модулів пружності/зсуву та повзучості показано в роботі [14]. Посилення мікроструктури, особливо на межі розділу припій/підкладка для нанокompatитних зпаяних з'єднань, армованих нанонікелем, пов'язане з переходом міжфазних ГЦК сплук від морфології типу гребінця  $Cu_6 Sn_5$  до більш плоскої внаслідок заміщення атомів  $Cu$  на атоми  $Ni$  в сполуці  $Cu_6 Sn_5$ . Структурні дослідження паяних з'єднань на основі нанокompatитного припою SAC305, отриманих після термічного старіння, показали, що додавання нанорозмірних включень  $Ni$ ,  $Ni_3 Sn$  та  $Ni_3 Sn_2$  до паяльної пасти SAC305 призвело до зменшення середньої товщини шару інтерметалідної сполуки на межі розділу між припоєм та підкладкою порівняно з відповідним неармованим паяним з'єднанням [15, 17]. Покращення мікроструктури припоїв на основі  $Sn$  після додавання незначної кількості нанорозмірного порошку  $Ni$  також виявлено у випадку припоїв  $Sn-9Zn$  і  $Sn-8Zn-3Bi$  [18] та  $Sn-35Bi-1Ag$  [19].

Очікується, що домішки металевих наночастинок частково або повністю розчиняються в рідкій матриці SAC на основі  $Sn$  під час процесу паяння. На даний момент експериментальні дослідження структурно-чутливих теплофізичних властивостей і мікроструктурний аналіз рідких і затверділих нанокompatитних припоїв SAC повинні надати необхідну інформацію для надійного моделювання процесів зпаювання.

Транспортні властивості рідких сплавів SAC305 з наночастинками  $Ni$  були досліджені в роботах [20, 21]. Дана робота є продовженням цих досліджень, зосереджених на структурних дослідженнях у рідкому та твердому станах після переплавлення, тому її метою є вивчення впливу наночастинок нікелю на фазовий склад та мікроструктуру сплавів SAC305 залежно від вмісту наночастинок нікелю, а також механізм їхнього формування залежно від умов переплавлення.

## 1.1. Опис кінетики твердофазних гетерогенних реакцій

Спочатку розглянемо основні характеристики утворення шарів хімічних сполук у системах, що складаються з двох твердих тіл або твердого тіла з рідиною або газом. Ми будемо припускати, що в процесі реакції утворюється тверда сполука, яка утворює неперервний шар із принаймні однією початковою фазою, який міцно зчеплений.

Розглянемо процес формування хімічних сполук у гетерогенних системах з найпростішого випадку, коли утворюється твердий шар між початковими речовинами А і В, що за рівноважної діаграми стану подвійної системи А-В утворюють лише одну сполуку  $A_pB_q$ , де  $p$  і  $q$  - позитивні числа (див. рис. 1.1). За температури  $T_1$  речовини А і В вважаються твердими і взаємно нерозчинними.

Очевидно, що стандартні поняття та закони кінетики гомогенних хімічних реакцій мало застосовні до будь-якого гетерогенного процесу. На практиці виникають складнощі навіть при використанні фундаментальних понять хімічної кінетики, таких як концентрація реагенту в системі та швидкість реакції.

У гомогенній системі, де всі реагуючі речовини завжди змішані на атомному або молекулярному рівні, визначення концентрації, як кількості певної речовини в одиниці об'єму, може бути застосоване до всієї системи, що складається з початкових речовин і продуктів. Отже, для компонентів А і В є доречним використання такого визначення, але лишень в межах її гомогенних фаз.

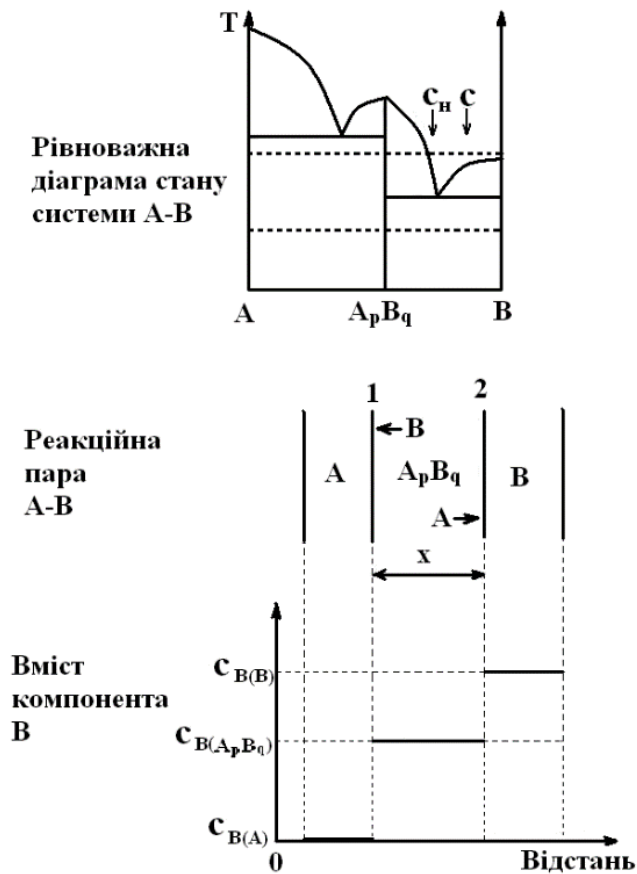


Рис. 1.1. Схематична ілюстрація процесу росту шару хімічної сполуки  $A_p B_q$  на межі розділу взаємно нерозчинних простих речовин  $A$  і  $B$ .

Для системи  $A-A_p B_q-B$  зрозуміло, що можна визначити концентрацію (вміст) компонента, наприклад,  $A$ , у початкових фазах  $A$  і  $B$  або в зростаючому шарі сполуки  $A_p B_q$ . Все ж нераціонально розглядати концентрацію речовини  $A$ ,  $A_p B_q$  або  $B$  в усій гетерогенній системі, що складається з незмішуваних фаз  $A$ ,  $A_p B_q$  і  $B$ . У порівнянні з гомогенною системою, де концентрація однакова або змінюється від точки до іншої, в гетерогенній системі в різних точках вона різна, а на межах фаз змінюється стрибкоподібно (див. рис. 1.1). Тому важливим є значення розподілу концентрації компонентів  $A$  та  $B$  за відстанню для гетерогенних систем.

За визначенням, хімічна сполука – це упорядкована фаза постійного складу. Упорядкованість означає, що в кристалічній решітці будь-якої сполуки усі компоненти утворюють власну підградку, де кожен вузол

займається атомами чи іонами лише цього компоненту. Постійність складу є наслідком правил валентності, наприклад, у випадку оксидів ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) або складніших сполук (наприклад,  $\text{Ni}_3\text{V}_2$ ). Варто зазначити, що, навіть якщо тверді тіла не містять окремих молекул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  або  $\text{Ni}_3\text{V}_2$ , склад фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Ni}_3\text{V}_2$  описується цими хімічними формулами.

Міра швидкості хімічної реакції в гомогенній системі, що характеризується зміною концентрації реагентів чи продуктів за одиницю часу при постійному реакційному об'ємі [], не може бути застосована до гетерогенних систем. У будь-якій гетерогенній системі концентрація компонентів А і В у вихідних фазах та в шарі сполуки  $\text{A}_p\text{B}_q$ , яка росте, де немає області гомогенності, залишається незмінною, незалежно від протікання хімічної реакції. Тому доречним для гетерогенних систем використання зміни товщини чи маси утвореного шару продукту за одиницю часу як кількісна характеристика швидкості реакції. Метод контролю збільшення (росту) хімічної сполуки в гетерогенній системі, обирається в залежності від наявних експериментальних засобів дослідження взаємодій результуючих речовин.

Дійсно, на практиці шари хімічних сполук часто не мають ідеальну форму чи структуру. Пов'язано це з тим, що одна чи обидві їх межі з вихідними фазами можуть бути неплоскими.

Наприклад, на мікрофотографіях (рис.1.2) шару  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , що утворився на межі розділення алюмінію з технічно чистим залізом та сталями різного вмісту вуглецю[]. Такі біметалічні зразки було виготовлено при взаємодії розплавленого алюмінію за температури  $700^\circ\text{C}$  та твердого заліза (чи сталі) з їх подальшим охолодженням



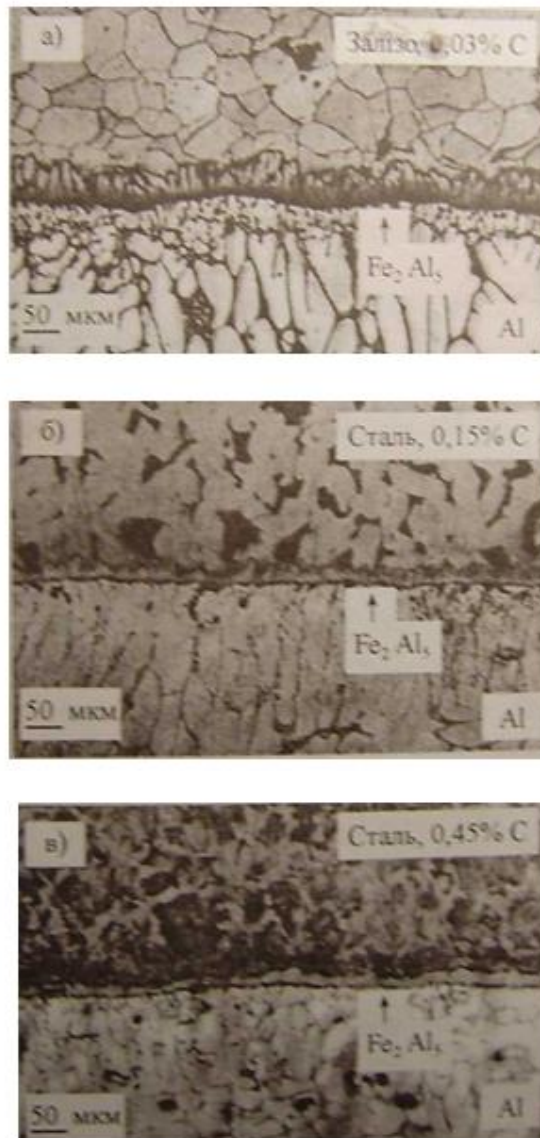


Рис. 1.2. Мікроструктура перехідної зони між технічно чистим залізом і алюмінієм [1].

З рисунку 1.2 видно що, межа шару  $Fe_2Al_5$  з алюмінієм є відносно рівною, тоді як його межа з залізом чи сталлю є нерівною, хоча її особливість форми дещо зменшується зі збільшенням вмісту вуглецю у сталі. Наступне що слід зазначити, утворені шари хімічних сполук часто містять тріщини, пори та інші макродефекти. Це може значно повпливати на кінетику їх росту.

Надалі будемо розглядатимемо хімічно та фізично ідеальні шари, тобто за впорядкованою структурою, постійним складом та відсутністю

мікродфектів, та у цьому випадку вторинні фактори, такі як, геометрична форма зразків, внутрішні напруги тощо, враховуватись не будуть.

## **1.2. Реакційна дифузія**

Реакційна дифузія – це фізико-хімічний процес, результатом якого є утворення твердого неперервного шару хімічної сполуки на межі розділу вихідних речовин []. Термін "реакційна дифузія" використовується для підкреслення головної особливості механізму росту шару, а саме неперервним чергуванням двох послідовних кроків:

(1) дифузія атомів (іонів) реагентів через товщу шару в протилежних напрямках;

(2) наступних хімічних перетворень, які відбуваються на межах розділу шару з вихідними фазами за участю дифундуючих атомів одного з компонентів та поверхневих атомів іншого компонента.

Важливо зазначити, що термін "дифузійний ріст" відображає лишень дифузію атомів.

Поняття "хімічні перетворення або хімічна реакція визначає такі процеси:

(1) Перехід атомів (іонів) певного сорту з однієї фази в іншу через їх спільну межу розділу. Цей процес відповідає зовнішній дифузії за термінологією Б. Я. Пінеса [].

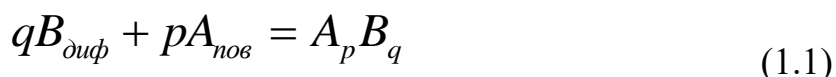
(2) Перерозподіл електронної густини атомних орбіталей з утворенням молекул, іонів, радикалів або інших стабільних мікроструктур, що входять до складу сполуки, яка росте.

(3) Перебудова кристалічної ґратки вихідної фази у кристалічну ґратку хімічної сполуки, що утворюється

Тепер щось подібне елементарній дифузії протікає й у гомогенних реакціях, що протікають у розчинах або газах. Перед об'єднанням в молекулу, реагуючі атоми мають зміститися один до одного. Утворена таким чином молекула може вільно пересуватися в реакційному об'ємі. Однак якщо ж

молекула утворена в твердофазній гетерогенній системі, вона починає фіксуватись в кристалічній ґратці хімічної сполуки разом з іншими такими ж новоутвореннями, втрачаючи індивідуальні властивості. Єдине що в такому разі можливе, це заміщення на еквівалентні атоми, не порушуючи при цьому стехіометрію сполуки і загального балансу атомів в всій системі.

Якщо обидва компоненти А і В достатньо рухливі у кристалічній ґратці хімічної сполуки  $A_pB_q$  то її шар ростиме за рахунок дифузії атомів В до межі розділу 1 (див. рис. 1.1), де потім протікає парціальна хімічна реакція



а також за рахунок дифузії атомів А до межі розділу 2 з наступним протіканням парціальної хімічної реакції



В загальному випадку швидкість проходження цих реакцій не є однаковою. Перш ніж прореагувати (1.1), атоми В мають втратити контакт з основною масою речовини В і пройти шар  $A_pB_q$  від межі 2 до межі 1. Компонент А вступає в реакцію (1.1) у вигляді атомів чи іонів, які розташовані на поверхні фази А і тому зв'язаних з її основною масою. В реакцію (1.2) вступають атоми А, що дифундують крізь шар  $A_pB_q$  від межі 1 до межі 2, та поверхневі атоми В. Крім того, реакції (1.1) і (1.2) протікають на різних межах шару  $A_pB_q$  і таким чином розділені в просторі. Тому рівність їх швидкостей є швидше рідкісним винятком, аніж правилом. З кінетичної точки зору це дві різні хімічні реакції.

За постійних температур в гетерогенній системі, що досягнута з допомогою зміни тиску від менших до більших значень, ніяка реакція не протікатиме в об'ємі  $A_pB_q$ . В товщі цього об'єму, А і В можуть мінятися місцями, однак це не входить в область хімічної реакції.

До того ж початковий період взаємодії простих речовин, знаходиться за рамками запропонованого макроскопічного опису, у випадку коли ще не існує

шару хімічної сполуки, а є тільки одна спільна межа розподілу, на якій речовини А і В безпосередньо реагують.

Дослідження стадії утворення зародків хімічної сполуки між вихідними фазами є одним з важливих аспектів мікроскопічної теорії. Ця теорія враховує різні параметри процесу і спрямована на визначення найменшої товщини, необхідної для ідентифікації утвореного шару хімічної сполуки  $A_pB_q$  на межі розділу А-В. Цей шар має властивості, які відповідають характеристикам  $A_pB_q$ , включаючи фізичні та хімічні властивості. Аналіз цієї стадії дозволяє краще зрозуміти процес утворення шару та його властивості.

Однак вже тепер можна бути впевненим, що ця товщина незначна в порівнянні з реальними значеннями товщин шарів хімічних сполук. Отож вона навряд може помітно повпливати на кінетичні залежності у товщині шару за час, що й бачимо на практиці.

Із застосуванням сучасних методів дослідження, такі як: СЕМ, рентгенівську дифракцію, резерфордівське зворотнє розсіювання легких іонів, електроннозондовий рентгеноспектральний мікроаналіз, іонну мас-спектрометрію тощо, побачили що шари хімічних сполук у кілька нанометрівтовщиною, мають всі властивості об'ємних фаз.

Наприклад, в реакційній парі нікель-алюміній Дж. Таренто, Г. Блез [] змогли не лише ідентифікувати алюмініди нікелю  $NiAl_3$ ,  $Ni_2Al_3$ ,  $NiAl$ , і  $Ni_3Al$  в шарах завтовшки 5 нм, але й визначили області гомогенності для тих алюмінідів, які їх мають ( $Ni_2Al_3$  і  $NiAl$ ). Знайдені значення шару областей гомогенності збіглися з вказаними у рівноважній діаграмі стану подвійної системи Ni-Al. Те ж саме стосується і систем перехідний метал-кремній, що детально вивчені як об'єкти особливої важливості для мікроелектроніки []

Щоб визначити кількість кристалічних ґраток даної сполуки, достатньо знати величину порядку 0,5 нм, та товщину шару 5нм, тобто хімічна сполука може містити щонайбільше 10 таких ґраток. Тому цілком реалістичними виглядають результати аналізу процесу утворення зародків силіцидів перехідних металів, виконаного Ф.М. д'Орлем []

Ф.М. д'Орль оцінив специфічну товщину шарів (аналог критичного радіусу зародка у гомогенній системі) для сполук подвійної системи Ni-Si. Наприклад, у випадку Ni<sub>2</sub>Si товщина становила 0,15 нм, а це означає що, шар не має навіть однієї ґратки цього силіциду. Однак з інших силіцидів отримувались значення до 1 нм. У висновку, за винятком особливих випадків [ процес зародкоутворення навряд чи може відігравати помітну роль при формуванні шарів більшості силіцидів перехідних металів. Цей висновок є, мабуть, справедливим стосовно шару будь-якої хімічної сполуки, хоча існує також і інша точка зору []

### 1.3. Ріст шару $A_pB_q$ за рахунок дифузії компонента $B$

Припустимо, що реакція (1.1) є єдиною в системі  $A-A_pB_q-B$ , тобто коефіцієнт дифузії компонента  $A$  в кристалічній ґратці сполуки  $A_pB_q$ , дуже малий в порівнянні з коефіцієнтом дифузії компонента  $B$ . Припустимо, що реакція (1.1) є єдиною в системі  $A-A_pB_q-B$ , тобто коефіцієнт дифузії компонента  $A$  в кристалічній ґратці сполуки  $A_pB_q$ , дуже малий в порівнянні з коефіцієнтом дифузії компонента  $B$ . Кінетичне рівняння, що виражає швидкість росту шару  $A_pB_q$  в результаті дифузії атомів  $B$  і наступної реакції (1.1), можна легко вивести, використовуючи такі припущення (постулати) [].

(1) Час  $dt$ , необхідний для збільшення товщини шару  $A_pB_q$  на  $dx_{B1}$  (від  $x$  до  $x+dx_{B1}$ , рис. 1.3), є сумою часу дифузії атомів  $B$  крізь його об'єм до місця реакції (межі розділу 1)  $dt_{\text{диф}}^{(B)}$  і часу їх подальшої хімічної взаємодії з поверхневими атомами  $A$  на цій межі  $dt_{\text{хім}}^{(B)}$ :  $dt = dt_{\text{диф}}^{(B)} + dt_{\text{хім}}^{(B)}$

(1.3)

(2) Час дифузії атомів  $B$   $dt_{\text{диф}}^{(B)}$  прямо пропорційний як приросту товщини шару  $A_pB_q$   $dx_{B1}$  так і його загальній поточній товщині  $x$ .

$$dt_{\text{диф}}^{(B)} = \frac{x}{k_{1B1}} dx_{B1} \quad (1.4)$$

де  $k_{1B1}$  - фізична (дифузійна) константа ( $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$ ).

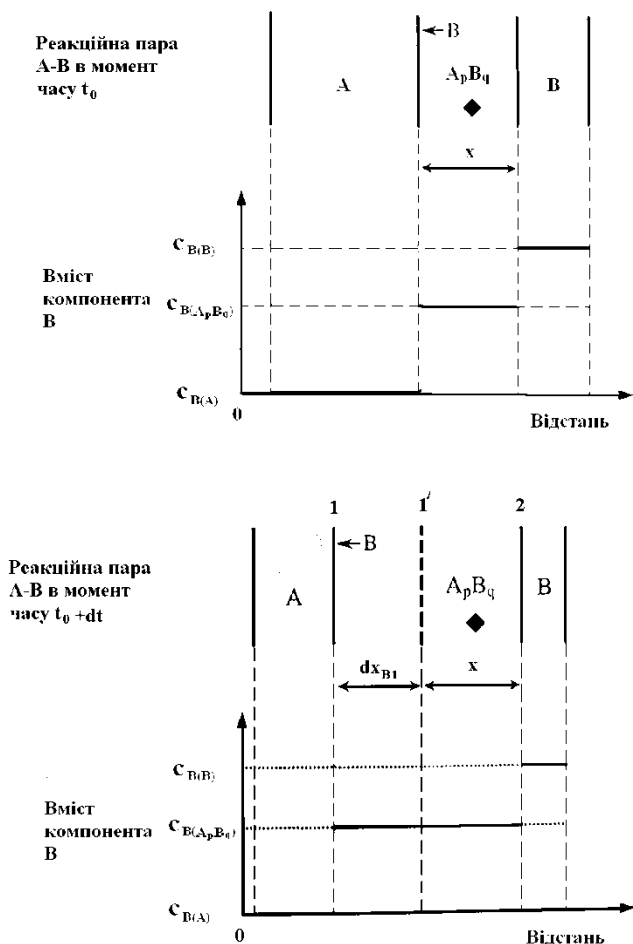


Рис. 1.3. Схематична ілюстрація процесу росту шару  $A_p B_q$  між простими речовинами  $A$  і  $B$  за рахунок дифузії атомів  $B$  і їх подальшої хімічної взаємодії з поверхневими атомами  $A$ .

Символом  $\blacklozenge$  позначено інертну мітку в шарі  $A_p B_q$ . Приріст товщини шару має місце лише на межі розділу  $A$ -  $A_p B_q$ . Масштаб не збережено, насправді  $dx_{B1} \ll x$

3) При цьому, час хімічних перетворень на межі розділу 1, в яких беруть участь дифундуючі атоми  $B$  і також поверхневі атоми  $A$ .  $dt_{хім}^{(B)}$  абсолютно не залежить від його загальної поточної товщини  $x$ , а також є прямо пропорційним приросту товщини шару  $A_p B_q$   $dx_{B1}$ :

$$dt_{хім}^{(B)} = \frac{1}{k_{0B1}} dx_{B1} \quad (1.5)$$

де  $k_{0B1}$  - хімічна константа ( $\text{м с}^{-1}$ ).

Індекс  $B_1$  при  $dx$  означає, що збільшення товщини шару  $A_p B_q$  є результатом дифузії атомів  $\mathbf{B}$ , і при цьому потрібно зазначити, що він має місце на межі розділу 1. При хімічній константі  $k_{0B1}$  а також при фізичній (дифузійній) константі  $k_{1B1}$  **ми бачимо відповідні індекси**  $0B1$  та  $1B1$ . В цих індексах їх перша цифра вказує на те, що  $dt_{\text{хім}}^{(B)}$  є прямо пропорційним  $x^0$ , а  $dt_{\text{диф}}^{(B)}$ , -  $x^1$ ; при цьому сама буква  $B$  а також остання вказана після неї цифра 1, мають попереднє значення.

Отже, на підставі механізму реакційної дифузії, що був описаний В.І. Архаровим [], а також лінійно-параболічного рівняння, яке свого часу було виведене Ю.Р. Евансом, правда з дещо інших міркувань [], були зроблені базові припущення 1-3. Хоча, потрібно зазначити, що припущення подібні до цих, раніше використовував Б.Я. Пінес [], який при виводі диференціальних форм кінетичних рівнянь ще додавав тривалості дифузії, як **зовнішньої так і внутрішньої. Але він ніколи не посилався на хімічні дослідження** Ю.Р. Еванса, бо вочевидь він не був із ними обізнаний. І скоріше за все він виводив власне незалежне кінетичне рівняння, бо таке рівняння на той час вже досить давно було відоме, особливо вченим, що проводили свої наукові дослідження у напрямку хімії.

Б.Я. Пінес в своїх дослідженнях отримав доволі слушні результати. Їх важливість, обґрунтованість та масштабність можна побачити розглядаючи таку повчальну історію, як дослідження Я.Є. Гегузін, що працював із Б.Я. Пінесом досить великий проміжок часу, і найімовірніше за все знав про його підхід до розгляду твердофазної реакційної кінетики, однак, з якихось причин не використав ці данні у своїх дослідженнях. Тому Я.Є. Гегузін так і не зміг просунути у своїх теоретичних розробках далі неповного аналізу кінетики росту однофазного шару хімічної сполуки[].

Підставляючи вирази для  $dt_{\text{оуф}}^{(B)}$  і  $dt_{\text{хім}}^{(B)}$  з рівнянь (1.4) і (1.5) в рівняння (1.3), одержуємо диференціальну форму кінетичного рівняння, що описує швидкість росту шару хімічної сполуки  $A_pB_q$  за рахунок реакції (1.1):

$$dt = \left( \frac{x}{k_{1B_1}} + \frac{l}{k_{0B_1}} \right) dx_{B_1} \quad (1.6)$$

або після перегрупування членів

$$\frac{dx_{B_1}}{dt} = \frac{k_{0B_1}}{l + \frac{k_{0B_1}}{k_{1B_1}}} \quad (1.7)$$

Інтегрування рівняння (1.6) за початкових умов  $x=0$  при  $t=0$  дає вираз, що зв'язує час росту шару  $A_pB_q$  з його загальною товщиною:

$$t = \frac{x^2}{2k_{1B_1}} + \frac{x}{k_{0B_1}} \quad (1.8)$$

Вказані рівняння (1.6) і (1.7) є диференціальною формою рівняння Еванса, а рівняння (1.8) – це інтегральна форма рівняння Еванса. Але насправді, їх відмінність від оригінальної форми рівняння Еванса невелика. Тому що основна відмінність полягає лише у меншій кількості констант. Зменшуючи кількість констант, ми наче «очищуємо» рівняння від великої кількості «зайвих» констант, і тим самим нам стає значно зручніше та очевидніше виявити фізико-хімічну сутність рівняння Еванса. Загалом, потрібно зазначити, що це має дійсно фундаментальне значення для розуміння особливостей твердофазної хімічної кінетики, а не просто одна із багатьох кінетичних залежностей.

В період початкової взаємодії речовин А і В, мова йде про період часу, коли шар  $A_pB_q$  ще дуже тонкий, число атомів В, котрі могли б продифундувати за одиницю часу до межі розділу 1, значно перевищує число атомів цього



сорту, які зв'язуються на ній поверхневими атомами  $A$  в сполуку  $A_pB_q$ . Але потрібно зазначити, що в ході реакції (1.1) в нас зміщується межа розділу 1, але навіть незважаючи на це, кількість атомів  $A$  на одиниці поверхні фази  $A$ , яка ще при цьому контактує з шаром  $A_pB_q$ , залишається незмінною. На рисунку 1.4 ми можемо побачити, що кількість атомів  $A$  однакова в усіх перерізах фази  $A$  вертикальною площиною, яка проходить через атомні вузли. Але для реальних кристалічних речовин це справедливо з точністю до величини міжплощинної відстані. Вихідні речовини ж, можна вважати макроскопічно ізотропними, принаймні, якщо розглядати їх у напрямку росту шару хімічної сполуки. Це так, тому що, міжплощинна відстань набагато менша товщини шару.

Кількість дифундуючих атомів  $B$ , яких поверхневий атом  $A$  може хімічно зв'язати, для сполуки  $AB$  (див. рис. 1.4), дорівнює одиниці, а для  $A_pB_q$  -  $q/p$ . Але реакційна здатність поверхні  $A$  є скінченною, тому що число атомів  $A$  на поверхні фази  $A$ , спроможних безпосередньо взаємодіяти з дифундуючими атомами  $B$ , також скінчення.

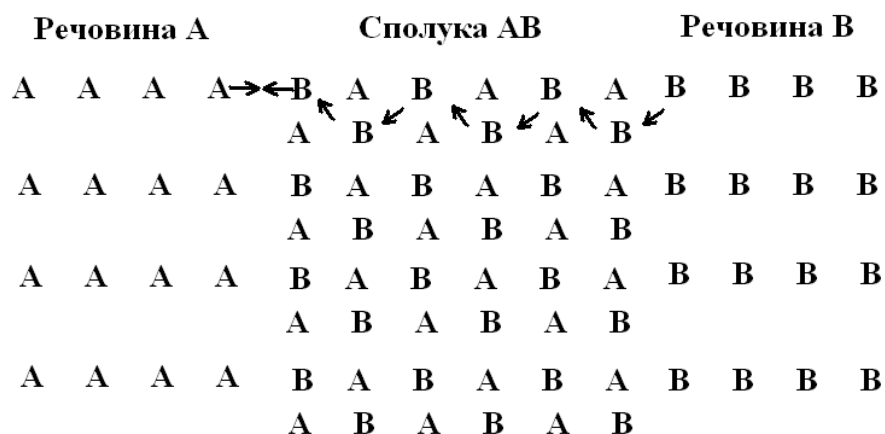


Рис. 1.4. Схематична ілюстрація механізму росту шару  $AB$  між простими речовинами  $A$  і  $B$  за рахунок дифузії атомів  $B$ . Стрілками показано один з чотирьох найкоротших шляхів постачання атомів  $B$  з речовини  $B$  до межі розділу 1, де протікають хімічні перетворення за їх участю

Кількість атомів В, які можуть бути зв'язані з поверхневими атомами А в хімічну сполуку певного складу протягом одиниці часу, визначає реакційну здатність поверхні речовини А щодо атомів В. Наприклад, на рисунку 1.4 зображено чотири поверхневі атоми А. Якщо кожен з цих атомів А може зв'язувати один дифундуючий атом В за секунду, то реакційна здатність поверхні А до атомів В складає чотири атоми В за секунду.

На ранній стадії, коли шар хімічної сполуки  $A_pB_q$  є дуже тонким, реакційна здатність поверхні А використовується повністю, оскільки подача атомів В є майже миттєвою через короткий шлях дифузії. У такому випадку виконується умова  $k_{0B_1} \ll k_{1B_1}/x$ , що означає, що хімічна реакція (1.1) відбувається з майже постійною швидкістю при постійній площі контакту між реагуючими фазами А і  $A_pB_q$ . Цей режим росту шару зазвичай називають реакційно (хімічно) контрольованим на практиці. Також вживаються менш підходящі терміни, такі як міжфазно контрольований режим або кінетичний режим.

У режимі реакційного (хімічного) контролю швидкість утворення шару обмежується швидкістю хімічних перетворень (самою хімічною реакцією). Таким чином, шар хімічної сполуки  $A_pB_q$  зростає з максимально можливою швидкістю за даних умов.

$$\left( \frac{dx_{B_1}}{dt} \right)_{xk} = k_{0B_1} \quad (1.9)$$

де індекс  $xk$  означає хімічний контроль.

Рівняння (1.9) випливає з рівнянь (1.6) і (1.7) при  $k_{0B_1} \ll k_{1B_1}/x$ . Тоді перший член правої частини рівняння (1.8) є набагато меншим в порівнянні з другим. Отже, початковий ріст шару  $A_pB_q$  має бути лінійним:

$$x = k_{0B_1} t \quad (1.10)$$

Хімічну константу  $k_{0B_1}$  можна легко визначити з експериментальної залежності товщини шару  $A_pB_q$  від часу, зображеної в координатах  $x - t$  (рис. 1.5,а). Тангенс кута нахилу її початкової лінійної ділянки дає величину  $k_{0B_1}$ .

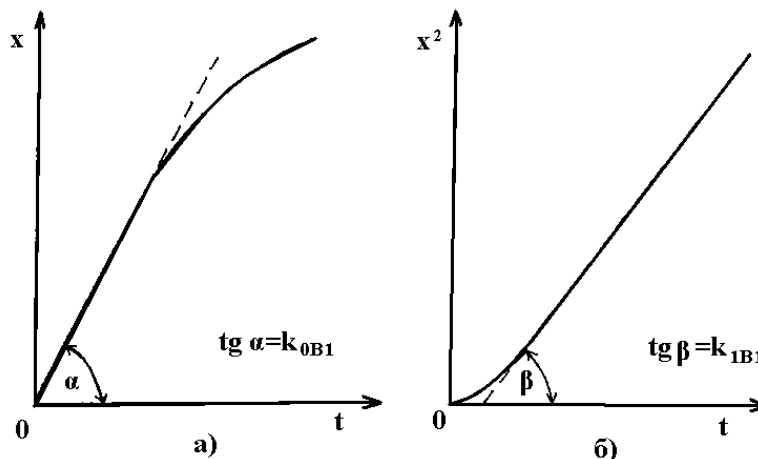


Рис. 1.5. Експериментальне визначення констант реакційної дифузії з лінійно-параболічної залежності товщини шару хімічної сполуки  $x$  від часу взаємодії вихідних речовин.

У дифузійно контрольованому режимі шар  $A_pB_q$  росте зі значно меншою швидкістю, ніж у реакційно контрольованому режимі, оскільки обмежуючим чинником стає саме дифузія атомів В. Швидкість дифузії залежить від багатьох факторів, таких як розмір атомів, їхню взаємодію з матеріалом поверхні та температуру. У дифузійно контрольованому режимі зростання шару може бути описане законом Гурвіца-Дебая, який пов'язує швидкість росту шару з концентрацією дифундуючих атомів В та коефіцієнтом дифузії. З плином часу шар стає все товщим, і зрештою ріст може зупинитись, коли концентрація атомів В на поверхні стане достатньо мала. Таким чином, в залежності від швидкості дифузії та швидкості хімічних перетворень можна спостерігати режим росту шару  $A_pB_q$ , який може бути дифузійно контрольованим, реакційно контрольованим, або знаходитись десь між цими двома крайніми випадками.

При рості шару  $A_pB_q$  в дифузійно контрольованому режимі в рівняннях (1.6)-(1.8) виконується умова  $k_{OB_1} \gg k_{IB_1}/x$ . Тому швидкість утворення шару є зворотно пропорційною його загальній товщині  $x$  на момент часу  $t$ :

$$\left( \frac{dx_{B_1}}{dt} \right)_{ок} = \frac{k_{OB_1}}{x} \quad (1.11)$$

де індекс  $ок$  означає дифузійний контроль.

Часова залежність товщини шару  $A_pB_q$  описується параболічним рівнянням

$$x^2 = 2k_{IB_1}t \quad (1.12)$$

Таким чином, фізична (дифузійна) константа  $k_{IB_1}$  знаходиться з іншої (довгочасової) ділянки тієї ж самої залежності товщини шару  $A_pB_q$  від часу, але в координатах  $x^2-t$  (рис. 1.5, б). Тангенс кута нахилу графічної залежності «товщина шару в квадраті - час» дає величину  $k_{IB_1}$ .

Якщо час реакції і відповідно товщина шару  $A_pB_q$  є достатньо великими, так що можна без помітної похибки знехтувати наявністю лінійної ділянки залежності «товщина шару-час», то рівняння (1.11) можна інтегрувати за початкової умови  $x=x_0$  при  $t=0$ , або  $x=x_0$  при  $t=t_0$ . Це дає:

$$x^2 - x_0^2 = 2k_{IB_1}t \quad (1.13)$$

або

$$x^2 - x_0^2 = 2k_{IB_1}(t-t_0) \quad (1.14)$$

Отже, і хімічна і фізична константи визначаються з різних ділянок однієї і тієї ж кінетичної залежності Евансівського типу.

Якщо ж в системі А-  $A_pB_q$ -В відбувається лишень одна реакція (1.1), то диференціальний час  $dt$  та інтегральний час  $t$  необхідний для росту шару

$A_p B_q$  від 0 до  $x$ , дорівнюватиме сумі двох членів  $dt_{\text{диф}}^{(B)}$  і  $dt_{\text{хім}}^{(B)}$  й також складатиметься з часу дифузії атомів В від межі розділу 2 до межі розділу 1

$$t_{\text{диф}}^B = \frac{x^2}{2k_{1B_1}} \quad (1.15)$$

і часу хімічних перетворень за їх участю на межі розділу 1

$$t_{\text{хім}}^B = \frac{x}{k_{1B_1}} \quad (1.16)$$

Кроки дифузії та хімічних перетворень послідовно чергуються, що вказує на природність цього процесу.

## **Розділ 2. Методи експериментальних досліджень**

### **2.1 Методи та матеріали**

Середній розмір порошку припою Sn-3.0Ag-0.5Cu становив 31μм. Середній діаметр використовуваного нанорозмірного порошку нікелю становив 20 нм.

Нікелеві наночастинки з різним номінальним вмістом (0,0-2,0 мас.ч.%) механічно змішували з порошком припою. При частоті 700 об/хв ( $11,7 \text{ c}^{-1}$ ) процес тривав приблизно 30 хв. Змішані нанокompatитні порошки пресували холодним способом у циліндричній формі діаметром 3 мм і висотою приблизно 10 мм. Всі операції з нанорозмірними та нанокompatитними матеріалами виконували в атмосфері Ar.

Для характеристики затверділих зразків використовували растрову електронну мікроскопію (СЕМ) Zeiss Supra 55 VP ESEM. Енергія збудження електронного пучка становила 15-20 кВ, а поверхня зразків візуалізувалася за допомогою реєстрації зворотно-розсіяних електронів (ЗРЕ). Для хімічного аналізу використовували енергодисперсійний рентгенівський спектрометр (EDX). Для енергетичного калібрування сигналу EDX-детектора використовували чотири характерні спектральні лінії: Co, Cu (K-лінія) та Ag, Sn (L-лінія). Стандартне відхилення для хімічних складів, отриманих з EDX (Енергетичний дисперсійний рентгенівський аналіз), не перевищує  $\pm 1 \text{ ат}\%$ .

### **2.2 Метод рентгеноструктурного аналізу.**

#### **1. Дослідження структури припоїв у рідкому та кристалічному станах.**

Для дослідження впливу наночастинок нікелю на структуру припоїв у рідкому стані використано метод високотемпературного рентгеноструктурного аналізу. Особливістю методу дослідження структури композиційних розплавів порівняно з традиційними методами високотемпературних досліджень матеріалів є те, що в нашому випадку потрібна більша площа вільної поверхні зразка, а отже, і більший об'єм. Це створює додаткові вимоги до конструкції вакуумної камери та системи

нагріву. Для того, щоб задовольнити ці вимоги, наш рентгенівський дифрактометр оснащений спеціально розробленою вакуумною камерою діаметром 18 сантиметрів, яка охолоджується водою. Такі розміри вакуумної камери дозволяють використовувати різні печі для нагрівання зразка (рис. S1).

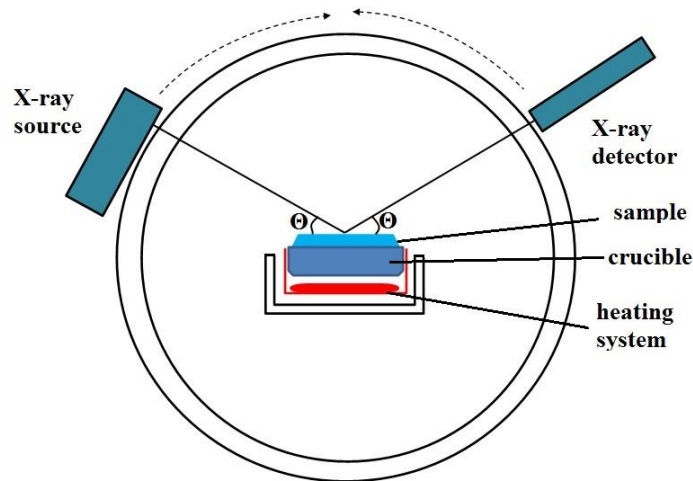


Рис. 2.1. Схематичне зображення дослідження структури розплавів.

Рентгеноструктурні вимірювання проводили за допомогою високотемпературного рентгенівського дифрактометра. Використовували  $CuK\alpha$  випромінювання, монохроматизоване монокристалом LiF, з геометрією фокусування Брегга-Брентано в діапазоні  $2\theta$  від  $10^0$  до  $120^0$ . Інтенсивність розсіяного випромінювання вимірювали з точністю вище 2%. Криві інтенсивності були скориговані на поляризацію та некогерентне розсіяння [16-18] відповідно до процедури, описаної нижче.

Загалом, значення інтенсивності, які реєструються в експерименті, можна представити як:

$$I^{\text{exp}}(k) = PA \left[ I^{\text{coh}}(k) - I^{\text{inc}}(k) \right]$$

де  $P$  - коефіцієнт поляризації,  $A$  - коефіцієнт поглинання,  $I^{\text{coh}}(k)$  та  $I^{\text{inc}}(k)$  - інтенсивності когерентного та некогерентного розсіювання відповідно та

$k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$  ( $\theta$  - половина кута розсіювання та  $\lambda$  - довжина хвилі падаючого рентгенівського випромінювання).

Поправку на поляризацію рентгенівських променів слід враховувати через те, що вони стають поляризованими після розсіювання матеріалами. Коефіцієнт поляризації можна записати як:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m}{1 + \cos^2 2\theta_m}$$

де  $2\theta_m$  - кут дифракції на кристалічному монохроматорі, який залежить від кристала і довжини хвилі [17]. Поправка на поглинання не потрібна для методу Брегга-Брентано через те, що коефіцієнт поглинання в цьому випадку не залежить від кута розсіювання і буде врахований в процесі нормалізації.

Після процедури корекції криві інтенсивності були нормалізовані до електронних одиниць за методом Круг-Мое [19]. Згідно з цим методом константа нормування  $\alpha$  може бути розрахована як:

$$\alpha = \frac{\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} [f^2(k) + I^{inc}(k)] k^2 dk - 2\pi^2 \rho_0}{\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} I^{cor}(k) k^2 dk}$$

де  $\rho_0$  - середня числова густина розплаву, а  $f$  - коефіцієнт розсіювання атомів [16].

Нормована інтенсивність була отримана за формулою

$$I(k) = \alpha I^{cor}(k) - I^{inc}(k)$$

Нарешті, фактор структури (ФС) був розрахований як:

$$S(k) = \frac{I(k)}{f_i^2(k)}$$

Парна кореляційна функція  $g(r)$  розраховувалася згідно з [20]. [20].

Згідно з цією методологією парна кореляційна функція (ПКФ) може бути представлена у вигляді



$$g(r) = g_{calc}(r) + e$$

де

$$g_{calc}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^{k_{max}} [S(k) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} k^2 dk$$

і

$$e = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_{k_{max}}^{\infty} [S_{asym}(k) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} k^2 dk$$

це похибка між дійсним та розрахованим  $g(r)$ , яка спричинена обрізанням структурного фактора при  $q_{max}$ .

Тут  $S_{asym}(k)$  позначає асимптотичний вираз для структурного фактора [20].

$$S_{asym}(k) = 1 + C \exp(-\alpha k) \frac{\cos(kr^*)}{k^2}$$

Типова похибка  $g(r)$ , отримана цим методом, має порядок кількох відсотків. На основі отриманих функцій проаналізовано основні параметри структури, а саме розмір кластерів, міжатомні відстані та координаційні числа.

Рентгеноструктурні вимірювання при кімнатній температурі проводили на дифрактометрі Bruker D8 з використанням нікель-фільтрованого  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання. Порошок фіксується вазеліном на монокристалічному кремнієвому носії зразка, який обертали під час вимірювання. Блок детектування дифрактометра являв собою смужковий детектор Lynxeye. Для індексації зазначених фаз використовували базу даних Inorganic Crystal Structural Database (ICSD).

### 2.3 Метод диференціального термічного аналізу

Метод диференціального термічного аналізу (ДТА) ґрунтується на порівнянні термічних властивостей зразка досліджуваної речовини і термічно

інертної речовини, прийнятої в якості еталона. Реєструючим параметром служить різниця їх температур, яка вимірюється при нагріванні або при охолодженні зразка з сталою швидкістю, яка може бути представлена у вигляді функції температури зразка, еталона чи нагрівача. Зміни температури зразка викликані фізичними переходами або хімічними реакціями, пов'язані з зміною ентальпії. До них відносяться : фазові переходи; плавлення; перебудова кристалічної структури; кипіння, сублімація і випаровування; реакції дегідратації, дисоціації і розпаду; окиснення та відновлення; руйнування кристалічної решітки та ін. Ці перетворення супроводжуються ендотермічними ефектами, а кристалізація, окиснення і окремі процеси розпаду – екзотермічними ефектами.

Якщо позначити температури зразка і еталона відповідно  $T_s$  і  $T_r$ , то результуючим параметром в диференціальному методі, схематично зображеному на Рис.2.2, буде різниця температур  $T_s - T_r$ . В термічному аналізі проводиться нагрівання або охолодження зразка, а вимірювальним параметром являється його температура  $T_s$ . Невеликі зміни температури зразка з допомогою цього методу зазвичай не вдається виявити. В диференціальному методі реєструючі термопари з'єднані на зустріч один до другої, і тому навіть незначна різниця між  $T_s$  і  $T_r$  призводить до появи різниці потенціалів, яка при відповідному підсиленні сигналу може бути визначеною. Підвищена чутливість, характерна для диференціального методу, дозволяє досліджувати зразки малої ваги (аж до кількох міліграмів), що є дуже важливо.

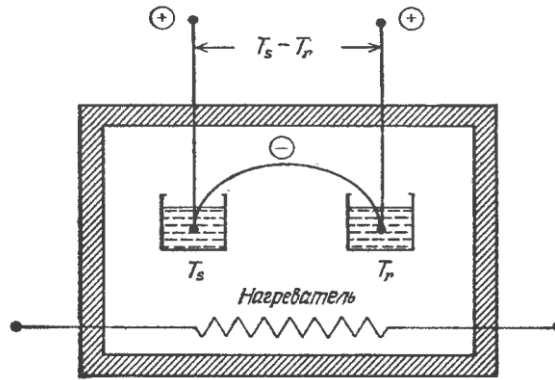
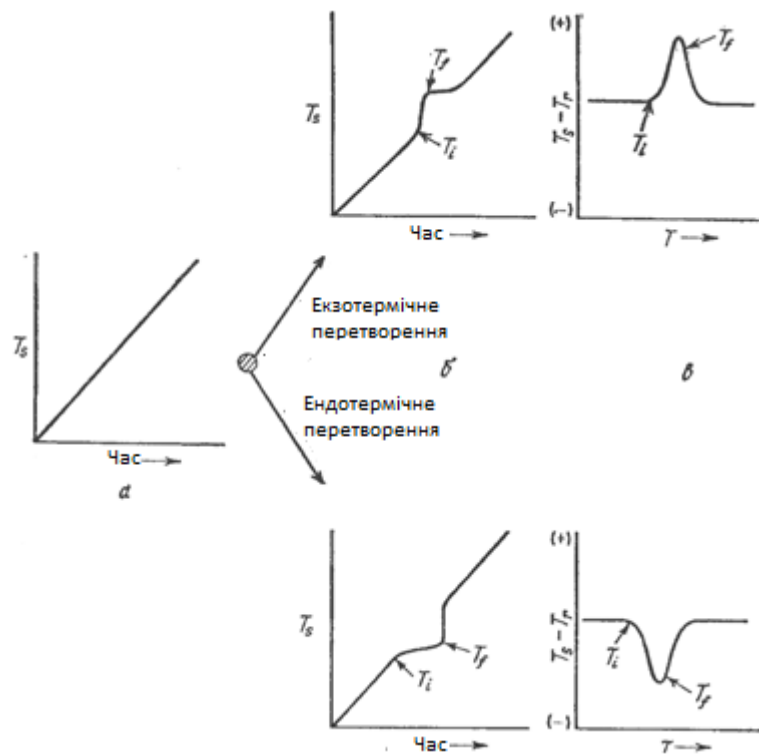


Рисунок .2.2. Схема методу ДТА

На рисунку .2.3. схематично зображені експериментальні криві, отримані двома порівнюваними методами. В термічному аналізі зразок нагрівається з постійною швидкістю і температура зразка реєструється в функції часу (мал.1.2, а і б ). На рис. 2.3, а температура зразка при нагріванні зростає за лінійним законом. На рис. 2.3, б спостерігається відхилення від лінійної залежності, які обумовлені екзо- і ендотермічними перетвореннями, які відбуваються у зразку. Температура  $T_i$ , при якій починається відхилення, називається спостережуваною температурою початку перетворення.



### Рисунок. 2.3. Порівняння методів термічного аналізу і диференціального термічного аналізу

Перетворення закінчуються при температурі  $T_f$ . При подальшому нагріванні зміна температури зразка стабілізується (продовження лінійної залежності від часу). На рис. 2.3, в представлена різниця температур  $T_s - T_r$  в функції температури системи  $T$  (зразка, еталона чи нагрівача). При  $T_i$  крива відхиляється від горизонтального рівня з утворенням піків, напрямлених в залежності від знаку зміни ентальпії вгору або вниз. Температура завершення перетворення  $T_f$  в цьому випадку не відповідає ні температурі максимуму, ні температурі мінімуму піку, а розташована на його високотемпературній гілці. Точне положення  $T_f$  залежить від ряду факторів, пов'язаних з вимірювальними приладами. Таким чином, з допомогою диференціального методу легко виявляються невеликі зміни температури, а площа піку кривої пропорційна до зміни ентальпії ( $\pm \Delta H$ ) і масі зразка. Типова крива ДТА з чотирма видами переходів представлена на Рис. 2.4. За числом, формою і розташуванням різних екзо- і ендотермічних піків відносно шкали температур проводиться якісна ідентифікація досліджуваної речовини. Оскільки площа піку пропорційна до зміни ентальпії, метод ДТА може використовуватись для напівкількісного, а в деяких випадках кількісного визначення теплоти реакції. Теплота реакції пропорційна кількості реагуючої речовини, і тому за допомогою методу ДТА можна кількісно оцінити масу присутньої речовини. Отже, розглядуваний метод знаходить широке застосування в якісних і напівкількісних дослідженнях, органічних та неорганічних сполук, глини, металів, мінералів, жирів, масел, нафти, полімерних матеріалів, кам'яного вугілля, сланців, деревини та інших речовин. Метод ДТА можна також використовувати для визначення радіаційних пошкоджень полімерних матеріалів, кількість запасеної енергії

радіації, теплоти абсорбції, ефективності каталізаторів, теплоти полімеризації та ін. За допомогою цього методу можна проводити кількісне визначення концентрації реагуючого компонента суміші чи ентальпії хімічних і фізичних перетворень.

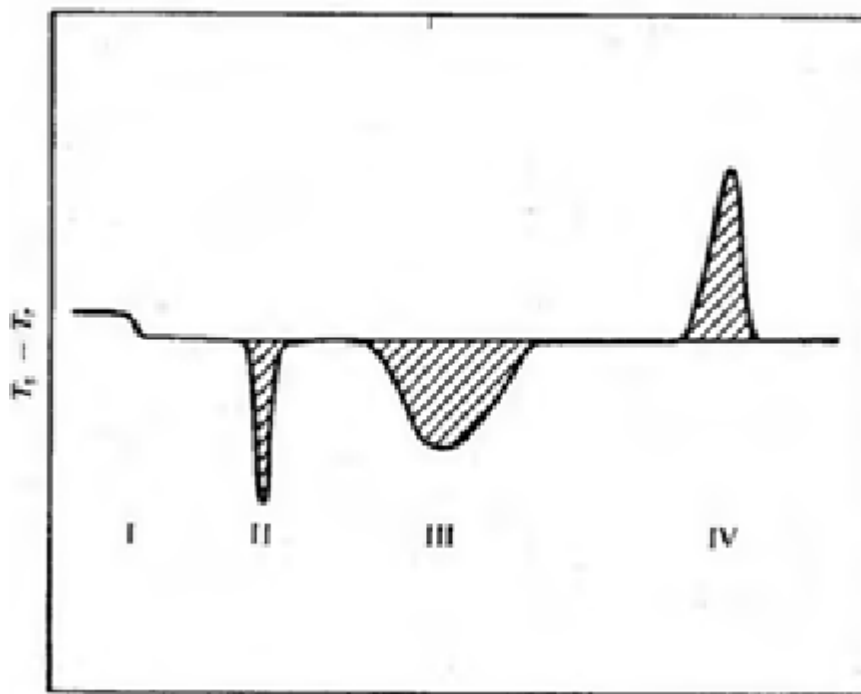


Рисунок 2.4. Типова крива ДТА

На рисунку 2.4 – I – зсув базової лінії, обумовлений переходом другого роду; II – ендотермічний пік, обумовлений плавленням; III – ендотермічний пік, викликаний реакцією розпаду або дисоціації; IV - екзотермічний пік, обумовлений фазовими змінами в кристалі.

Існує ряд теорій, стосовно інтерпретації кривих ДТА. Всі вони відрізняються способом встановлення співвідношення між площею піку диференціальної кривої і різними параметрами приладу і зразка. Рівняння, які описують ці параметри, виведені на основі звичайних співвідношень теплопередачі, геометрії зразка і його тримача. Розгляд власних теорій виходить за межі обговорюваних питань, і тому в подальшому будуть використані тільки кінцеві математичні вирази.

В теорії Спейла та ін. [10], вдосконаленої Керром і Кульпом [11], площа , обмежена диференціальною кривою, визначається за формулою

$$\frac{m(\Delta H)}{gk} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (2.1)$$

де  $m$  – маса реагуючої речовини (зразка);  $\Delta H$  – теплота реакції;  $g$  – геометричний фактор, постійний для данного приладу;  $k$  – коефіцієнт теплопровідності зразка;  $\Delta T$  – диференціальна температура (різниця температур зразка і еталона);  $t_1$  і  $t_2$  – межі інтегрування. Цей простий вираз зв'язує за допомогою констант пропорційності  $g$  і  $k$  теплоту реакції, що проходить в зразку, з площею піку диференціальної кривої. При цьому нехтують членами, які містять похідні, і градієнтами температур в зразку і припускають, що площа піку кривої не залежить від питомої теплоємності зразка. Тому вираз (2.1) є наближенням.

Волд вивів співвідношення:

$$\frac{\Delta H}{c_s} \frac{df}{dt} = \frac{dy}{dt} + A(y - y_s) \quad (2.2)$$

де  $C_s$  – теплоємність комірки з її вмістом;  $f$  – частинка зразка, яка прореагувала за час  $t$ ;  $y$  – диференціальна температура;  $y_s$  – рівноважне значення диференціальної температури, яке досліджується за достатньо довгий час від початку процесу ( $y = y_1$  при  $t = t_1$ );  $A$  – константа.

Ця теорія має наступні недоліки : припущення про постійну величину теплоємності зразка в будь-який момент часу по всьому об'єму. Загальна теплоємність зразка складається з теплоємності комірки і теплоємності частинок зразка, що прореагувала і та що не прореагувала. Ці компоненти теплоємності змінюються в ході реакції. Тоді, якщо збільшити теплоємність комірки, зміна теплоємності зразка викличе незначну зміну загальної теплоємності, але при цьому чутливість зменшиться. Неоднорідність температури зразка не являється великим недоліком методу: вона впливає в більшому на температуру перетворення, ніж на теплові ефекти. Шляхом зменшення швидкості нагрівання, вимірювання температури на поверхні зразка поблизу стінки нагрівача і використання різних екстраполяційних

операцій добиваються зменшення помилки, доводячи її до мінімуму, але не виключає її повністю [43].

Для блоку, виготовленого з металу з гранично високим коефіцієнтом теплопровідності (наприклад, нікелю), в якому встановлений тримач зразка, який має форму циліндра, Бойерсма [44] знайшов, що площа кривої дорівнює

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{qa^2}{4\lambda} \quad (2.3)$$

де  $t_1$  і  $t_2$  - час, якому відповідають початок і кінець піку;  $q$  – теплота перетворення на одиницю об'єму;  $\Delta T$  – диференціальна температура;  $a$  – радіус порожнини, заповненої зразком;  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності зразка.

Для металевого контейнера сферичної форми отримано вираз

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{qa^2}{6\lambda} \quad (2.4)$$

а для плоскої пластини

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{qa^2}{2\lambda} \quad (2.5)$$

Отже, для безмежно великого керамічного блоку не вдалось отримати рішення в кінцевому вигляді для одно- і двомірного випадків, однак маємо рішення для тримача сферичної форми

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{qa^2}{6} \left( \frac{2}{\lambda_c} + \frac{1}{\lambda_s} \right) \quad (2.6)$$

де  $\lambda_c$  – коефіцієнт теплопровідності керамічного матеріалу і  $\lambda_s$  – коефіцієнт теплопровідності зразка.

В представлених вище виразах, які застосовані до звичайних приладів ДТА, зразок розглядається з двох зовсім різних позицій як генератор тепла і як терморезистор, з допомогою якого вимірюється диференціальна температура. Розглядаючи ці дві позиції, Бойерсма [44] рекомендував використовувати металеві чашки для зразка і еталону, в яких би вимірювалась різниця температур поверхні зразка і еталону. Тоді співвідношення між площею піку кривої і теплотою реакції буде наступним:

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{ma}{G} \quad (2.7)$$

де  $m$  – маса зразка і  $G$  – коефіцієнт теплопередачі між нікелевою чашкою і навколишнім середовищем. Хоча експериментальні дані автором не були представлені, Бойєрсма [44] стверджував, що виміри, виконані для цього випадку дегідратації  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , кількісно підтверджують справедливість співвідношення (2.7). При цьому використовувались зразки з різною щільністю упаковки частинок.

Лукашевський [45-55] розглядав комплекс проблем теплопередачі в різних типах систем ДТА. Ці проблеми в загальному можуть бути зведені до трьох категорій:

- а) теплопередача між джерелом тепла (стілкою пічки чи нагрівача ) і блоком калориметра шляхом теплопровідності, конвекції чи випаровування.
- б) теплопровідність між блоком калориметра і деяким середовищем в середині нього (еталон чи зразок).
- в) активний зразок в системі може періодично нагріватись перетвореннями, які супроводжуються поглинанням теплоти (ендотермічний ефект) чи його виділенням (екзотермічний ефект), в залежності від часу і положення; це ускладнює процес теплопередачі між зразком і калориметром в умовах швидкої зміни фізичних властивостей зразка.

Загальна теорія для опису була розвинута Греєм [60], який застосував такі ж початкові припущення і рівняння, ті що розглядав і Волдом [43] і Боєрсма [44], а також ряд інших. Основні компоненти , які розглянуті в термічному аналізі, показані схематично на рис. 2.5. Комірка складається з зразка з контейнером при температурі  $T_s$  , джерела теплової енергії при температурі  $T_p$  і деякої ділянки з термічним опром  $R$  , через який тепла енергія підводиться чи відводиться від зразка з швидкістю  $\frac{dq}{dt}$  .



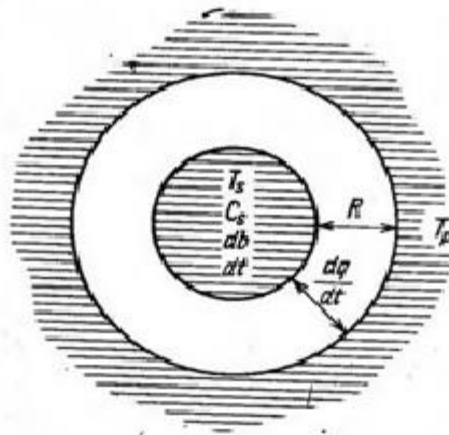


Рисунок. 2.5. Схема комірки в термічному аналізі

При цьому зроблені наступні припущення : а) температура зразка  $T_s$  постійна по всьому об'єму і дорівнює температурі контейнера ; б) сумарна теплоємність зразка з контейнером  $C_s$  і термічний опір  $R$  постійні в усьому досліджуваному інтервалі температур ; в) Тепло  $\frac{dH}{dt}$ , що виділяється зразком за одиницю часу, позитивне, а те що поглинається негативне.

Нехай в якийсь момент часу зразок виділяє тепло з швидкістю  $\frac{dH}{dt}$ . Це тепло може або збільшувати температуру зразка, або розсіюватись в навколишньому середовищі. Так як повинен підтримуватись тепловий баланс, сума цих двох ефектів повинна бути рівною  $\frac{dH}{dt}$ . Отже,

$$\frac{dH}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{dq}{dt} \quad (2.8)$$

Швидкість теплових втрат в навколишнє середовище визначається термічним опором і різницею температур між зразком і середовищем. Згідно до закону Ньютона,

$$\frac{dq}{dt} = \frac{T_p - T_s}{R} \quad (2.9)$$

Підставляючи цей вираз в рівняння (2.8), отримаємо

$$\frac{dH}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{T_p - T_s}{R} \quad (2.10)$$

В прикладах ДТА використовуються дві комірки, одна з яких служить за еталон. В еталонній комірці  $\frac{dH}{dt} = 0$ . Вираз для миттєвої швидкості виділення тепла зразком можна записати аналогічно до рівняння (2.10)

$$R\left(\frac{dH}{dt}\right) = (T_s - T_r) + R(C_s - C_r)\left(\frac{dT_r}{dt}\right) + RC_s[d(T_s - T_r)/dt] \quad (2.11)$$

Припускається, що обидві комірки мають однаковий термічний опір  $R$ . Теплоємність еталону  $C_r$  не дорівнює теплоємності зразка  $C_s$ . Швидкість нагрівання еталону  $\frac{dT_r}{dt}$  дорівнює швидкості нагрівання зразка  $\frac{dT_s}{dt}$  і, відповідно, стала.

Величину  $R\left(\frac{dH}{dt}\right)$  в рівнянні (2.11) можна представити для будь-якого моменту часу сумою трьох членів в одиниці температури (рис.2.6)

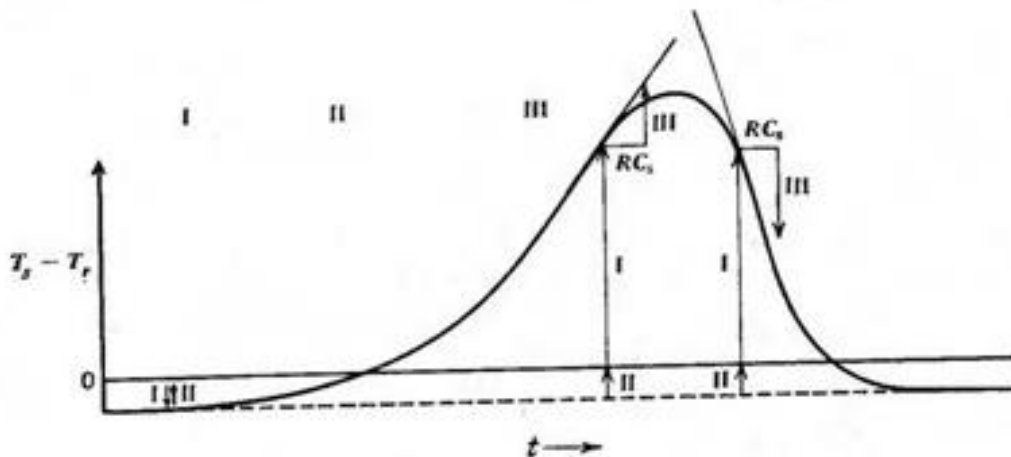


Рисунок.2.6. Визначення  $R\left(\frac{dH}{dt}\right)$  за кривою ДТА .

Член I :  $T_s - T_r$  - диференціальна температура, представлення реєстрованою кривою.

Член II :  $R(C_s - C_r)\left(\frac{dT_r}{dt}\right)$  - зміщення базової лінії до нульового рівня.

Член III :  $RC_s[d(T_s - T_r)/dt]$  - нахил кривої в будь-якій точці, помножений на сталу  $RC_s$ . Величину  $RC_s$  називають сталою часу системи, і вона має розмірність часу.

В будь-якій точці кривої

$$R\left(\frac{dH}{dt}\right) = I + II + III \quad (1.12)$$

Якщо ж дотична має від'ємний нахил, то

$$R\left(\frac{dH}{dt}\right) = I + II - III \quad (1.13)$$

Таким чином, знаючи  $RC_s$ , можна графічно побудувати криву, яка відображає термічну поведінку зразка в даний момент часу.

## 2.4 Метод сканувальної електронної мікроскопії

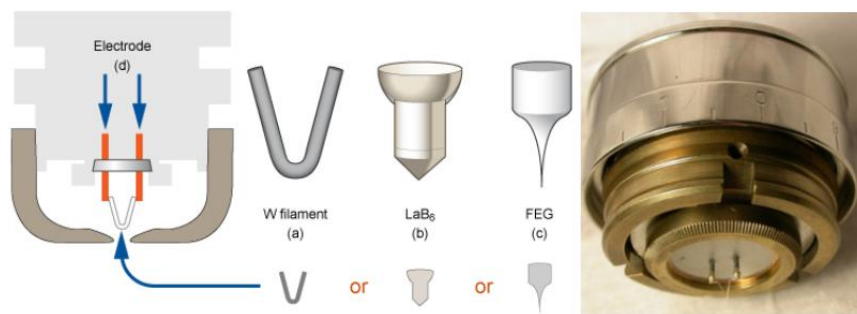
Сканувальна електронна мікроскопія (SEM), яка також відома як SEM-аналіз або SEM-метод, використовується в багатьох галузях науки. Її можна вважати ефективним методом аналізу органічних і неорганічних матеріалів у діапазоні від нанометра до мікрметра (мкм). SEM працює при високому збільшенні, що досягає 300 000x і навіть 1000000 (в деяких сучасних моделях), створюючи дуже точні зображення широкого спектру матеріалів. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDS) працює разом з SEM для отримання якісних і напівкількісних результатів. Обидва методи разом мають потенціал для отримання фундаментальної інформації про склад матеріалу сканованих зразків, яку неможливо отримати за допомогою звичайних лабораторних досліджень. Аналіз виконується за допомогою SEM який показано на рис. 2.7, Прилад складається з системи змінного тиску з можливістю утримувати будь-які зразки (навіть вологі або зразки з мінімальною підготовкою). Прилад дозволяє аналізувати зразки діаметром до 200 мм і висотою до 80 мм. Збільшення приладу від 5x до 300 000 x. Матеріали, які можуть бути використані в SEM, - це органічні та тверді неорганічні матеріали, включаючи метали та полімери [3].



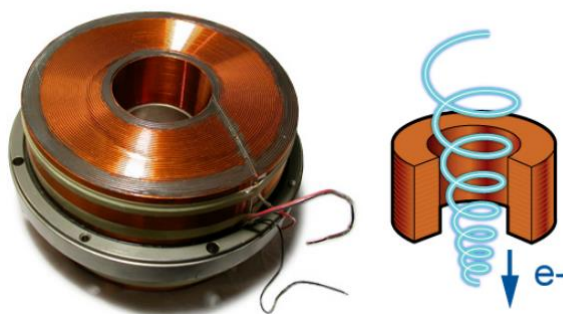
Рис. 2.7. Сканувальний електронний мікроскоп Quanta.

Електронний мікроскоп складається з таких основних частин:

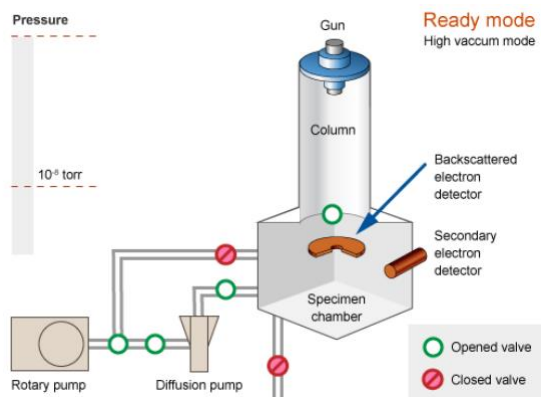
- 1) Джерело для генерації електронів високої енергії називається електронною гарматою, яку зображено на рис. 2.8.
- 2) Колона мікроскопа для проходження електронів через дві або більше електромагнітних лінз (Рис. 2,9)
- 3) Система відхилення електронного пучка яка складається зі скануючих котушок.
- 4) Детектор електронів для зворотно-розсіяних і вторинних електронів (Рис. 2,10)
- 5) Камера для зразків (Рис. 2.10).
- 6) Комп'ютерна система складається з екрану для відображення відсканованих зображень і клавіатури для керування електронним пучком, як показано на рисунку 2,11



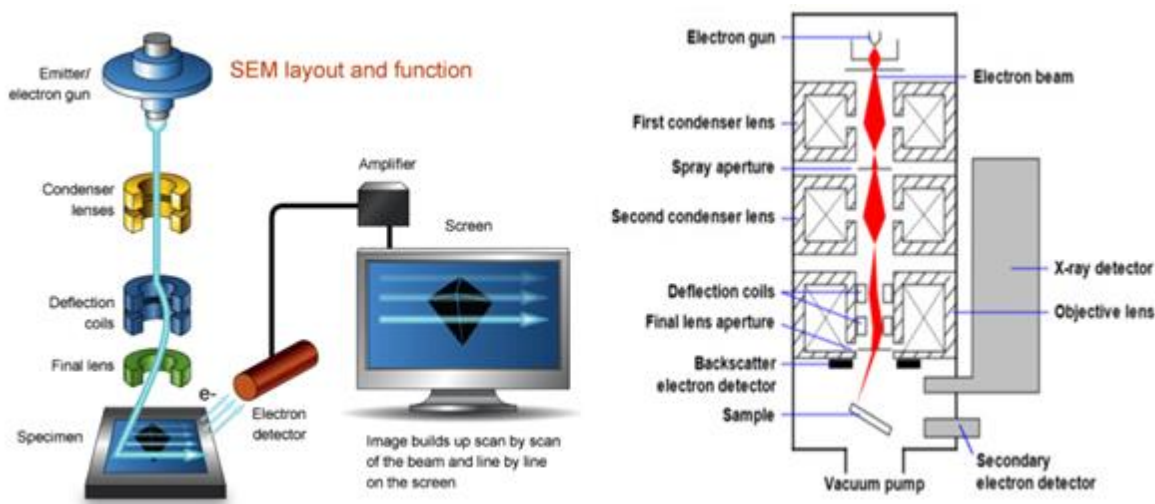
**Рисунок. 2,8.** Електронна гармата .



**Рисунок. 2.9.** Електромагнітні лінзи .



**Рис. 2.10.** Електронні детектори СЕМ.



**Рисунок. 2.11.** Основні компоненти СЕМ.

СЕМ – це інструмент, за допомогою якого можна значне збільшення для дослідження мікро- та нанопростору. Деталі та складність, недоступні світловій мікроскопії, можуть бути виявлені за допомогою СЕМ. Цього можна досягти за допомогою наступного процесу, який добре описаний Гольдштейном та ін. [5].

- 1) Аналіз проводиться шляхом застосування пучка електронів (з високою енергією) в діапазоні (100-30 000 електрон-вольт) Зазвичай для випромінювання електронів використовується термоелектронна емісія.

- 2) Розмір плями, що утворюється за допомогою електронної гармати, за- надто великий для отримання чіткого зображення, тому СЕМ оснаще- ний лінзами для стиснення плями і спрямування сфокусованого елек- тронного пучка на зразок. Розмір плями в більшості СЕМ менше (10 нм), а електрони, зібрані з кінцевої лінзи, взаємодіють зі зразком і про- никають на глибину (1 мкм), генеруючи сигнали, які використовуються для створення зображення.
- 3) Зображення зразка формується точка за точкою в залежності від руху скануючих котушок, які змушують електронний промінь переміщатися в дискретні місця у вигляді прямих ліній, поки на поверхні зразка не утворюється прямокутний растр. Весь процес залежить від необхідного збільшення. У випадку, коли оператор запитує зображення з більшим збільшенням, скануючі котушки змушують промінь відхилитися на меншу площу. Варто зазначити, що робоча відстань, тобто відстань від останньої лінзи до поверхні зразка, впливає на збільшення, причому в сучасних СЕМ це вирішується автоматичним регулюванням.
- 4) Детектор електронів призначений для виявлення випромінюваних електронів (сигналів) від сканованого зразка. За відсутності детекторів кожен сигнал, що генерується внаслідок взаємодії електронного пучка з поверхнею зразка, може сам по собі генерувати зображення, яке є не- зрозумілим. При створенні зображення в СЕМ використовуються як вторинні електрони (ВЕ), так і зворотньо-розсіяні електрони (ЗРЕ). Ко- ли на колекторний екран подається позитивна напруга, збираються як вторинні, так і зворотньорозсіяні електрони. Однак, якщо на екран ко- лектора подати від'ємну напругу, то буде реєструватися тільки зворот- ньорозсіяні електрони. На рис. 2.12 показано сцинтиляторний детектор, який можна використовувати як для вторинних, так і для розсіяних електронів [10].

- 5) Сигнали відображаються на екрані, і оператор регулює яскравість та інтенсивність до отримання достатньо чіткого зображення. У випадку, коли необхідно розглянути дрібні деталі зразка, слід застосувати збільшення більше (10 000 разів).
- 6) Прискорювальна напруга електронів (що випромінюються з гармати) впливає на деталізацію зображення. Відскановане зображення буде багатим на інформацію про поверхню, якщо менше використовувати низькі прискорюючі напруги більше ніж (5 кВ). На противагу цьому, високі прискорюючі напруги в діапазоні (15-30 кВ), які проникають під поверхню, змусять відбитий сигнал від поверхні нести деталі про внутрішню частину зразка.
- 7) Частково тривимірне зображення, отримане за допомогою СЕМ, залежить від візуалізації топографії зразка з точки зору (форми, розміру та текстури поверхні), а це залежить від кількості ЗРЕ та РЕ. Як не дивно, кут нахилу поверхні зразка має прямий вплив на збільшення обох вищезгаданих чисел і, як наслідок, на топографічний контраст. (або його ще називають кутом нахилу) понад  $50^{\circ}$  до  $70^{\circ}$  підвищує кількість сигналів ЗРЕ та РЕ до максимуму.



**Рис. 2.12.** Сцинтиляторний детектор для обох вторинних



### Розділ 3. Вплив нанорозмірних нікелевих частинок на структуру припою Sn-3.0Ag-0.5Cu в рідкому та твердому станах після переплавлення

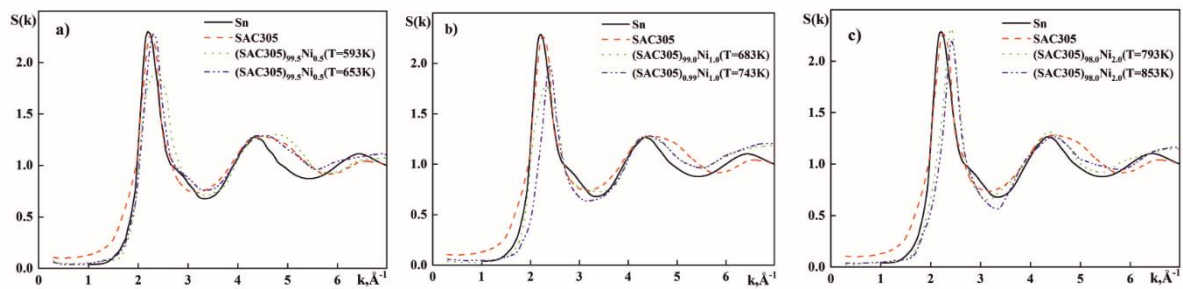
#### 3.1 Високотемпературний рентгеноструктурний аналіз

Нещодавні дослідження електропровідності рідких  $(\text{SAC305})_{100-x}$   $(\text{nanoNi})_x$  сплавів показали гістерезис між кривими нагрівання та охолодження до 400К-500К вище температури плавлення для зразків з 1,0 ваг% та 2,0 ваг% нікелевих наночастинок відповідно [20]. Тому було вирішено провести високотемпературне рентгеноструктурне дослідження при температурах, значно вищих за температуру плавлення сплаву SAC305, щоб переконатися, що додані нікелеві наночастинок повністю розчиняються в рідкій матриці на основі Sn при швидкому нагріванні, а зразки перебувають в однорідному рідкому стані. Крім того, дослідження були проведені при двох різних температурах для кожного складу, щоб виявити особливості структури і можливі структурні трансформації в рідкому стані, спричинені зміною температури.

На рис. 3.1. показано структурні фактори (СФ) для рідких сплавів  $(\text{SAC305})_{100-x}$   $(\text{Ni})_x$  порівняно з чистим Sn та SAC305. Порівняння структурних факторів розплаву олова та SAC305 показує невеликі зміни в профілі їх перших максимумів. Основною відмінністю є зникнення плеча з правого боку першого максимуму і збільшення ширини другого. Зникнення плеча на першому максимумі свідчить про відсутність у розплаві ковалентно зв'язаних атомів олова, невелика кількість яких присутня в чистому олові. Причиною цього, очевидно, є переважна взаємодія міді та срібла з оловом, яка призводить до утворення кластерів олова навколо атомів Cu або Ag, що зменшує середні найбільш ймовірні відстані між атомами сплаву SAC305 порівняно з оловом ( $r_1^{\text{Sn}} = 0,323$  нм,  $r_1^{\text{SAC305}} = 0,311$  нм).

Додавання наночастинок нікелю по-різному впливає на структуру розплаву залежно від вмісту наночастинок і температури. У випадку, коли вміст наночастинок нікелю не перевищує одного вагового відсотка при

температурі, близькій до температури ліквідусу сплаву висота першого максимуму структурного фактора зменшується, а його ширина збільшується. Така зміна профілю першого максимуму свідчить про зменшення густини атомного впорядкування на межі наночастинки-розплав. З підвищенням температури висота першого максимуму СФ збільшується, що свідчить про розчинення нікелю в розплаві.



**Рис. 1.** Структурні фактори рідких сплавів Sn, SAC305 та  $(\text{SAC305})_{100-x}(\text{Ni})_x$ .

Слід зазначити, що навіть при температурах, близьких до ліквідусу, невелика частина атомів нікелю розчиняється в розплаві, про що свідчить зсув першого максимуму СФ в бік більших хвильових векторів, а також зменшення міжатомних відстаней порівняно з чистим оловом. Підвищення температури сплавів  $(\text{SAC305})_{99.5}(\text{Ni})_{0.5}$  (рис. 3.1,а) та  $(\text{SAC305})_{99.0}(\text{Ni})_{1.0}$  (рис. 3.1,б) призводить до повного розчинення наночастинок нікелю, що призводить до зменшення середніх міжатомних відстаней та збільшення координаційного числа (табл. 3.1). Ймовірно, в цьому випадку в розплаві утворюються комплекси  $(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ag})\text{-Sn}$ .

Зовсім по-іншому змінюється структура розплаву при додаванні двох вагових відсотків наночастинок нікелю. Як видно зі зміни профілю першого максимуму СФ (рис. 3.1,в), навіть при температурі, близькій до ліквідусу, нікель розчиняється в розплаві, що призводить до збільшення ступеня впорядкованості та консолідації кластерів розплаву.

Таблиця 3.1. Міжатомні відстані рідини (SAC305)<sub>100-x</sub> (Ni)<sub>x</sub> сплавів.

Склад, ваг.%		T, К	r <sub>1</sub> , нм	r <sub>2</sub> , нм	r / r <sub>21</sub>	Z <sub>sym</sub> ,
SAC305	Ni					
99.5	0.5	593	3.04	5.80	1.91	7.3
		653	3.15	5.92	1.88	8.7
99.0	1.0	683	3.20	5.91	1.85	8.8
		743	3.19	5.93	1.86	8.8
98.0	2.0	793	3.21	5.89	1.83	8.6
		853	3.16	5.93	1.88	8.7

### 3.2 Дослідження сплавів методом диференціального термічного аналізу.

Диференціальний термічний аналіз був проведений для оцінки характерних температур чотирикомпонентних сплавів Ag-Cu-Ni-Sn на основі Sn. Кожен зразок нагрівали та охолоджували двічі. Теплові ефекти, що спостерігалися при першому нагріванні, відповідали нанокompозитному сплаву, в той час як наступне охолодження, а також наступний цикл повинні відноситися до системи Ag-Cu-Ni-Sn на основі Sn. Наприклад, з порівняння термограм ДТА під час першого та другого нагрівання на рис. 3.2,(а-в) видно, що нанокompозитні зразки починають плавитися при температурі приблизно на 5<sup>0</sup> К вищій, ніж відповідні об'ємні сплави (SAC305)<sub>100-x</sub> (Ni)<sub>x</sub>. Відповідні температури реакції, оцінені за цими результатами, наведені в таблиці 3.2.

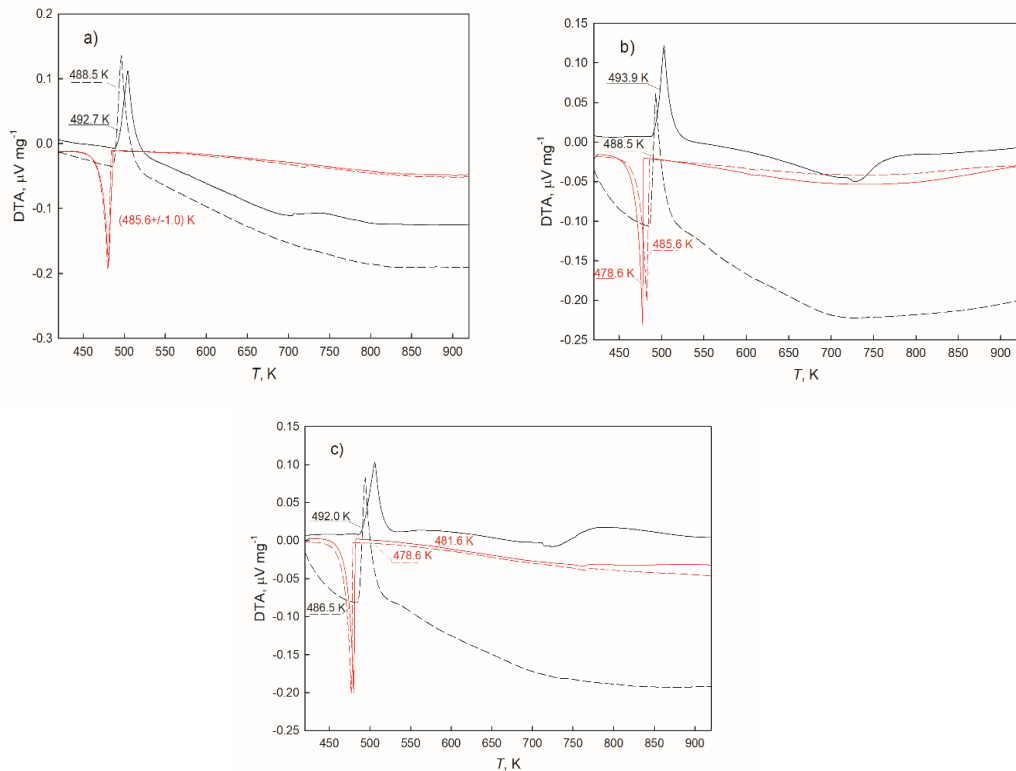


Рис. 3.2. Термограми з ДТА для сплавів  $(\text{SAC305})_{100-x} (\text{nanoNi})_x$ , де  $x=0,5$  ваг.% (а),  $1,0$  ваг.% (б) та  $2,0$  ваг.% (в) (чорні криві відповідають нагріванню, червоні - охолодженню; суцільні лінії відповідають першому циклу, а штрихові - другому).

Ступінь переохолодження оцінювали шляхом порівняння температур початку кривих охолодження і нагрівання. Видно, що додавання Ni зменшили ступінь переохолодження в досліджуваному діапазоні концентрацій. Найменше значення спостерігається при додаванні  $0,5$  ваг%. Відповідно до фазової діаграми стану чотирикомпонентної системи Ag-Cu-Ni-Sn досліджувані сплави знаходяться в чотирифазній області Sn+Ag<sub>3</sub> Sn+Cu<sub>6</sub> Sn+Ni<sub>53</sub> Sn<sub>4</sub> [25].

Бінарні сплави Ni-Sn з високим вмістом Sn складаються з чистого Sn та сполуки Ni<sub>3</sub> Sn<sub>4</sub> з відповідними концентраціями фаз; при цьому точка евтектики відповідає концентрації  $99,67$  ат.% Sn та температурі  $504,3$  K [26]. Повідомляється про відносно високу розчинність Ni у фазі Cu<sub>6</sub> Sn<sub>5</sub>, яка залежить від температури і досягає  $29$  ат.% Ni при  $673$  K [27]. Незначні

добавки Ni не призводять до суттєвих змін температури плавлення заевтектичного сплаву SAC305, а зменшення переохолодження свідчить про каталітичну дію атомів Ni на зародження тверднення.

**Таблиця 3.2.** Короткий опис складів, а також температури початку плавлення і затвердіння ( $T_m$  і  $T_s$ ).<sup>o</sup><sub>s</sub>

Склад, ваг.%		Склад, ат.%		$T_m$ , К	$T_s$ , К	Джерел
SAC305	Ni	SAC305	Ni			
100.0	0.0	100.0	0.0	489.3±0.5	475.3±0.	[24]
					6	
99.5	0.5	99.0	1.0	488.5	485.6±1.	exp.
					0	
99.0	1.0	98.0	2.0	488.5	482.1±3.	exp.
					5	
98.0	2.0	96.0	4.0	486.5	480.1±1.	exp.
					5	

### 3.3 Дослідження мікроструктури сплавів у кристалічному стані

Мікроструктуру закристалізованих сплавів (SAC305)<sub>100-x</sub> Ni<sub>x</sub> після досліджень у рідкому стані, вивчали методами СЕМ та рентгенівської дифракції. Результати фазових аналізів разом із зображеннями у відбитих електронів з досліджуваних сплавів наведено в табл. 3.3. Слід зазначити, що в зразках не було виявлено залишків чистого нікелю. Згідно з даними роботи [27], відносно велика кількість атомів Ni може заміщувати Cu в сполуці Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, що узгоджується з нашими результатами, представленими в табл. 3.3.

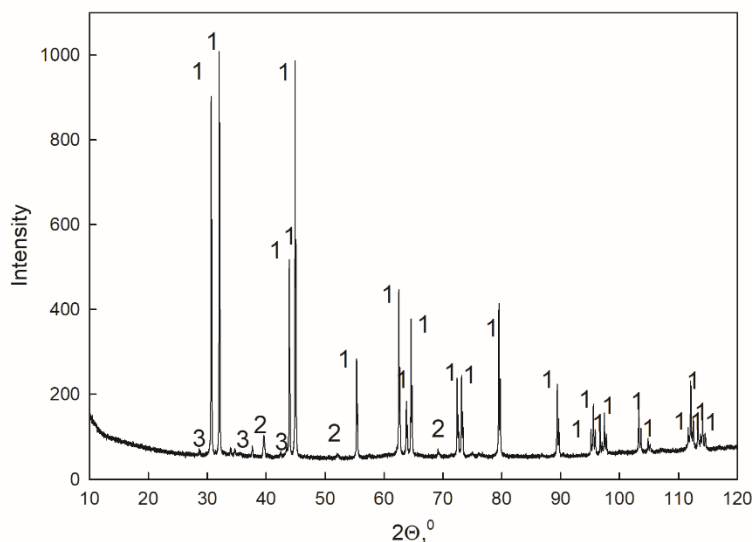
Збільшення вмісту Ni в сплавах (SAC305)<sub>100-x</sub> Ni<sub>x</sub> до 1,0 ваг.% призвело до утворення інтерметалевої сполуки Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>. Також встановлено, що Cu заміщує атоми Ni у фазах Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>. Це узгоджується з літературними даними [20, 28]. Наприклад, до 6 ат.% Cu було знайдено у фазі (Ni,Cu)<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>

Шметтерером та ін. [28], тоді як фаза  $(\text{Ni,Cu})_3 \text{Sn}_4$  з подібними концентраціями елементів була знайдена в сплавах  $(\text{SAC305})_{100-x} \text{Ni}_x$  з 1,0 та 2,0 ваг.% Ni в роботі [20].

На мікрофотографіях СЕМ досліджуваних сплавів спостерігається рівномірний розподіл як дуже дрібної голчастої фази  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , так і сферичних зерен  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  в матриці на основі Sn. У той же час, фаза  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$  зростає в розмірах зерен до 20 мкм.

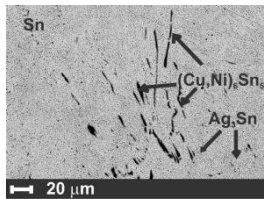
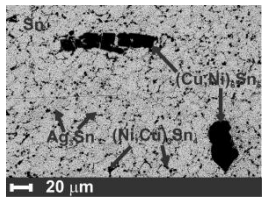
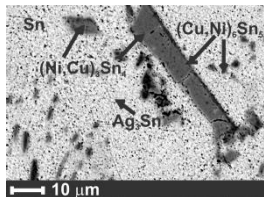
На утворення фаз  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  та  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$  вказують також мікροструктурні дослідження затверділих  $(\text{SAC387})_{100-x} (\text{Ni})_x$  зразків після калориметричних вимірювань в роботі [29]. [29].

Рентгеноструктурні дослідження показали наявність у досліджуваних зразках фаз, передбачених за допомогою СЕМ, і підтвердили дані, наведені в табл. 3.3. Для прикладу, на рис. 3.3 наведено рентгенограму сплаву  $(\text{SAC305})_{99.5} \text{Ni}_{0.5}$ . Слід також зазначити, що піки бінарних і тернарних фаз порівняно слабкі, тому аналіз атомного складу дав важливу інформацію і підтвердив наявність включень  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  і  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$  в матриці  $\beta\text{Sn}$ .



**Рис. 3.** Рентгенограма сплаву  $(\text{SAC305})_{99.5} \text{Ni}_{0.5}$  (1 -  $\beta\text{Sn}$ ; 2 -  $\text{Ag}_3 \text{Sn}$ ; 3 -  $(\text{Cu,Ni})_6 \text{Sn}_5$ )

**Таблиця 3** Результати SEM-EDX (SAC305)<sub>100-x</sub> Ni<sub>x</sub> зразків після досліджень у рідкому стані.

Зразок	Sn фаза		Фаза Ag-Sn		(Cu,Ni)Sn фази			SEM-зображення				
	βSn	ат. %	Ag <sub>3</sub> Sn	ат. %	Sn	Ni	Cu	Sn				
					ат. %	ат. %	ат. %	ат. %				
C1	βSn	100	Ag <sub>3</sub> Sn	74	26	(Cu,Ni) <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	3-9	41-47	48-50			
C2	βSn	100	Ag <sub>3</sub> Sn	76	24	(Cu,Ni) <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> (Ni,Cu) <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	12-17 30-40	33-37	47-53 60-70			
C3	βSn	100	Ag <sub>3</sub> Sn	74	26	(Cu,Ni) <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> (Ni,Cu) <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	13-18 25-26	34-37 14-15	48-50 59-60			

C1 - об'ємний (SAC305)<sub>99,5</sub> Ni<sub>0,5</sub> сплав; C2 - об'ємний (SAC305)<sub>99,0</sub> Ni<sub>1,0</sub> сплав; C3 - об'ємний (SAC305)<sub>98,0</sub> Ni<sub>2,0</sub> сплав.

## Висновки

1. У даній роботі представлено дослідження сплаву Sn-3.0Ag-0.5Cu з домішками нанорозмірних частинок нікелю. На основі проведеного високотемпературного рентгеноструктурного аналізу зроблено припущення, що початкові добавки наночастинок Ni до 1,0 ваг.% частково розчиняються в розплаві SAC305 при температурах, близьких до точок ліквідусу відповідних сплавів Sn-Ag-Cu-Ni, при цьому висота першого максимуму структурного фактора зменшується, а його ширина збільшується. Це свідчить про утворення в розплавах комплексів (Ni, Cu, Ag)Sn. Подальше підвищення температури призвело до повного розчинення НП Ni. Повне розчинення наночастинок навіть при температурах, близьких до точки ліквідусу, спостерігається для розплаву з вмістом Ni 2,0 мас. ч.%
2. Встановлено, що будь-яких значних змін температури плавлення припою SAC305 не спостерігалось при додаванні до 2,0 ваг%. Ni. У той же час, зменшення ступеня переохолодження дозволяє припустити каталітичну дію атомів нікелю на процес зародкоутворення.
3. Мікроструктурний аналіз кристалізованих зразків показав, що атоми Ni замінили атоми Cu в сполуці  $Cu_6Sn_5$  шляхом початкового додавання наночастинок Ni в SAC305.
4. Показано, що сплави  $(Sn-3.0Ag-0.5Cu)_{100-x}(Ni)_x$  з вмістом нікелю понад 1,0 мас. ч.% складаються з фаз Sn,  $Ag_3Sn$ ,  $(Cu,Ni)_6Sn_5$  та  $(Ni,Cu)_3Sn$ .