

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Ткач Ольга Романівна

УДК 538.931+538.935

ДИСЕРТАЦІЯ
ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК НА СТРУКТУРНО-ЧУТЛИВІ
ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИЧНИХ ТА БІЛЯЕВТЕКТИЧНИХ
СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Sn

Спеціальність: 104 – фізика та астрономія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело. _____ О.Р. Ткач

Науковий керівник: Плевачук Юрій Олександрович,
доктор фізико–математичних наук, професор

Львів – 2022

АНОТАЦІЯ

Ткач О.Р. Вплив наночастинок на структурно–чутливі властивості евтектичних та біляевтектичних сплавів на основі Sn. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 “Фізика та астрономія” (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2022.

Робота присвячена дослідженню впливу металевих і керамічних нанорозмірних частинок на структурно-чутливі властивості евтектичних і біляевтектичних сплавів на основі Sn та вивченню механізму утворення нанорозмірних композитів і їхньому впливу на електронно-структурно-фазові перетворення в багатокомпонентних евтектичних металевих системах у різних агрегатних станах.

Сплави на основі Sn, зокрема, потрійної системи Sn–Ag–Cu (SAC), використовують як безсвинцеві припої в електронній промисловості, а тому є предметом інтенсивних досліджень. Одним з перспективних шляхів покращення властивостей таких припоїв є синтез нанокompозитних матеріалів, у яких нанорозмірні частинки, введені в базовий об’ємний матеріал (матрицю), дозволяють керувати властивостями в широкому діапазоні фізико-хімічних параметрів. Тому вивчення впливу нанорозмірних частинок (металів в об’ємних і нанорозмірних формах, керамічних або карбонових нанотрубок) на фізичні та механічні властивості базових металевих сплавів стало особливо актуальним.

Тенденція до зменшення розмірів спаїв у мікроелектроніці підвищує вимоги до надійності припоїв, якої можна досягнути у нових нанокompозитних матеріалах внесенням металевих та керамічних наночастинок. Підтверджений попередніми дослідженнями позитивний вплив нанорозмірних домішкових елементів на стабілізацію кристалічної структури сплавів на основі Sn, що зазнають суттєвих модифікацій під дією зовнішніх впливів, а також на покращення фізико-хімічних та механічних властивостей зумовив поширення цих досліджень на базові сплави евтектичного та біляевтектичного складів потрійної системи Sn–

Ag–Cu, а саме, $\text{Sn}_{95,80}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$ (ат. %) ($\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$ мас. %) та $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ (ат. %) ($\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ мас. %). Легування матриці розплаву Sn–Ag–Cu домішковими елементами може впливати на реакції між припоєм на основі Sn і металевою підкладкою, а саме, збільшити або зменшити швидкість реакції; змінювати фізичні властивості нових фаз; утворювати додаткові шари реакції на межі припій-підкладка. Додавання Co приводить до кращої зсувної пластичності припоїв, зменшення частоти виникнення крихкого руйнування спаїв, підвищення рівня термічної втоми і опору повзучості, а також зниження сколювання на межі поділу фаз під час оплавлення.

Комплексні дослідження структури і фізико–хімічних властивостей дали відповіді на деякі з цих питань, а також рекомендації щодо покращення технологій паяння.

Вивчено вплив невеликих об'ємних та нанорозмірних (до 3 мас. %) домішок кобальту на електропровідність сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$. Показано, що домішки Co впливають на електропровідність, яка поступово зменшується зі збільшенням вмісту кобальту. Результати електропровідності дають додаткову інформацію про вплив домішок на структуру і фізико-хімічні властивості металевої матриці, що важливо для розуміння мікроструктурних перетворень у рідкому стані.

Показано, що невеликі нанорозмірні домішки Ni (до 1 мас. %), як легуючого елемента сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ приводять до відносно невеликих змін у значеннях електропровідності (до 7 %). Помітне збільшення електропровідності, яке спостерігалось з додаванням понад 1 мас. % Ni, пояснено змінами мікроструктури, пов'язаними зі збільшенням у сплаві кількості інтерметалічних сполук. Отримані результати дали важливу інформацію щодо можливості використання цих сплавів як безсвинцевих припоїв, оскільки показали, що додавання нанорозмірних частинок нікелю практично не знижує електропровідність сплаву, тоді як, згідно з недавніми дослідженнями, низка механічних властивостей покращується, зокрема,

підвищується мікротвердість і міцність на розтяг, а також міцність на зсув спаїв між сплавом та мідною основою.

Досліджено вплив домішок (до 0,1 мас. %) карбонових нанотрубок і нанотрубок з напиленими наночастинками Au на мікроструктуру контактного шару, утвореного під час взаємодії сплаву $\text{Sn}_{95,8}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$ з Cu. Металеві наночастинки Au напилювали для утворення так званого "мосту" між матричним металевим сплавом і незмочуваними карбоновими нанотрубками.

Виявлено, що домішки карбонових нанотрубок (до 0,005 мас. %) як без напилення, так і напилених золотом, сповільнюють розростання інтерметалічного прошарку Cu_6Sn_5 у контактному шарі. Встановлено, що таке сповільнення відбувається за рахунок адсорбції наночастинок на поверхні зерна під час кристалізації.

Встановлено, що додавання домішок карбонових нанотрубок істотно не впливає на зміну електричних властивостей, що важливо для забезпечення надійного електричного контакту в композитних матеріалах для мікроелектроніки за одночасного підвищення мікротвердості, міцності на розтяг і на зсув спаїв між сплавом та мідною основою внаслідок зменшення середньої товщини інтерметалічних шарів Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn . Розраховано об'ємну частку пористості в композитних припоях з низькою кількістю домішок карбонових нанотрубок та її вплив на питомий електроопір. Показано, що гістерезис температурних залежностей електричного опору в діапазоні температур плавлення-кристалізації обумовлений нерівноважною кристалізацією, коли плавлення і кристалізацію не можна вважати повністю зворотними процесами.

Результати впливу металевих наночастинок та карбонових нанотрубок на структурно-чутливі та механічні властивості багатокомпонентних сплавів на основі олова дозволять вдосконалити новітні технології виготовлення нанокompозитних матеріалів. Наукові результати дисертації, удосконалені методики вимірювань фізичних і механічних властивостей досліджених сплавів та встановлені закономірності їхньої поведінки мають практичне застосування

у створенні технологій виробництва матеріалів для безсвинцевих припоїв і можливістю цілеспрямованого керування їхніми структурою та властивостями.

Ключові слова: евтектичні сплави, наночастинки, безсвинцеві припої, карбонові нанотрубки, електропровідність, теплопровідність, структура, мікроструктура.

ABSTRACT

***Tkach O.R.* Influence of nanoparticles on structure-sensitive properties of Sn-based eutectic and neareutectic alloys.** – Manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy, speciality 104 “Physics and Astronomy” (10 – Natural Sciences) – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2022.

The work is devoted to study of the influence of metallic and ceramic nanosized particles on the structure-sensitive properties of eutectic alloys and to study of the mechanism of nanosized composites formation and their influence on electronic-structural-phase transformations in multicomponent eutectic metal systems in different aggregate states.

Sn-based alloys, in particular a Sn–Ag–Cu ternary system (SAC), are used as lead-free solders in electronics and are therefore the subject of intensive research. One of the promising ways to improve properties of such solders is a synthesis of nanocomposite materials, where nanosized particles introduced into the base bulk material (matrix) allow to control the properties in a wide range of physicochemical parameters. Therefore, the study of the influence of nanosized particles (metals in bulk and nanosized forms, ceramic or carbon nanotubes) on physical and mechanical properties of base metal alloys has become particularly relevant.

The tendency to reduce the size of solder joints in microelectronics increases the requirements for the reliability of solders, which can be achieved in new nanocomposite materials by the introduction of metal and ceramic nanoparticles. The positive effect of nanosized impurity elements on the stabilization of the crystalline structure of Sn-based alloys undergoing significant modifications under the influence of external influences, as well as on the improvement of physicochemical and mechanical properties confirmed by previous studies, led to spread these studies on basic eutectic and neareutectic Sn–Ag–Cu ternary alloys, namely, $\text{Sn}_{95,80}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$ (at. %) ($\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$ wt. %) та $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ (at. %) ($\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ wt. %). Doping of the Sn – Ag – Cu melt matrix with impurity elements can affect the reactions between the Sn-based solder and the metal substrate, namely, increase or

decrease the reaction rate; change the physical properties of new phases; to form additional reaction layers at the solder-substrate boundary. The addition of Co leads to better shear plasticity of the solders, reducing the frequency of brittle fractures, increasing the level of thermal fatigue and creep resistance, as well as reducing chipping at the interface during melting. Comprehensive studies of the structure and physicochemical properties have provided answers to some of these questions, as well as recommendations for improving soldering technologies.

The influence of small nanosized (up to 3 wt. %) impurities of cobalt on the electrical conductivity of the alloy $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ (at. %) was studied. It is shown that Co impurities affect the electrical conductivity, which gradually decreases with increasing cobalt content. The electrical conductivity data provide additional information on the effect of impurities on the structure and physicochemical properties of the metal matrix, which is important for understanding the microstructural transformations in the liquid state.

It is shown that small nanosized impurities of Ni (up to 1 wt. %) as an alloying element of the alloy $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ lead to relatively small changes in the conductivity values (up to 7 %). A noticeable increase in electrical conductivity, which was observed with the addition of more than 1 wt. % Ni, due to changes in the microstructure associated with an increase in the number of intermetallic compounds in the alloy. The obtained results provided important information on the possibility of using these alloys as lead-free solders, as they showed that the addition of nanosized nickel particles does not impair the electrical properties of the solder, while, according to recent studies, the mechanical properties of brazed joints improve.

The effect of admixtures (up to 0.1 wt. %) of carbon nanotubes and nanotubes coated with Au nanoparticles on the microstructure of the contact layer formed during the interaction between the $\text{Sn}_{95,8}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$ alloy with Cu, was studied. Au nanoparticles were coated to form a so-called "bridge" between the matrix metal alloy and the non-wettable carbon nanotubes.

It was found that minor impurities (up to 0.005 wt. %) of carbon nanotubes, both uncoated and Au-coated, slow down the growth of the intermetallic layer Cu_6Sn_5

in the contact layer. It was found that such a slowdown occurs due to the adsorption of nanoparticles on the grain surface during solidification.

It was revealed that the addition of impurities of carbon nanotubes does not significantly affect the change of electrical properties, which is important to ensure reliable electrical contact in composite materials for microelectronics while improving their mechanical properties. The volume fraction of porosity in composite solders with low amount of carbon nanotubes impurities and its influence on electrical conductivity, were calculated. The hysteresis of temperature dependences of electrical resistance in the range of melting-solidification temperatures is due to nonequilibrium solidification.

It was found that the addition of carbon nanotubes does not change significantly electrical properties, which is important to ensure reliable electrical contact in composite materials for microelectronics while increasing microhardness, tensile strength and shear of joints between alloy and copper base due to reduced average thickness of Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn . The volume fraction of porosity in composite solders with low amount of carbon nanotube impurities and its effect on resistivity were calculated. It was shown that the hysteresis of temperature dependences of electrical resistance in the melting- solidification range is due to nonequilibrium solidification, when melting and solidification cannot be considered as completely reverse processes.

The results of the influence of metal nanoparticles and carbon nanotubes on the structurally sensitive and mechanical properties of multicomponent tin-based alloys will improve the latest technologies for the manufacture of nanocomposite materials. Scientific results of the dissertation, improved methods of measuring physical and mechanical properties of investigated alloys and established patterns of their behavior have practical application in creating technologies for the production of materials for lead-free solders and the ability to purposefully control their structure and properties.

Keywords: eutectic alloys, nanoparticles, lead-free solders, carbon nanotubes, electrical conductivity, thermal conductivity, structure, microstructure.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у виданнях, індексованих Scopus та/або Web of Science

1. Plevachuk Yu. Study of non-equilibrium solidification region in $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ alloys with carbon nanotube admixtures by electrical resistivity measurements / Yu. Plevachuk, **О. Tkach**, P. Svec Sr., P. Svec // J. Phase Equilib. Diffus. – 2019. – Vol. 40, №1. – P. 86–92. **(Q1)**.
2. Dobosz A. Liquid metals in cooling systems: Experimental design of thermophysical properties of eutectic Ga–Sn–Zn alloy with Pb additions / A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, **О. Tkach**, T. Gancarz // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 281. – P. 542–548. **(Q1)**.
3. Dobosz A. The thermophysical properties of eutectic Ga–Sn–Zn alloy with In additions / A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, **О. Tkach**, T. Gancarz // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol/271. – P. 942–948. **(Q1)**.
4. Plevachuk Yu. Nanocomposite SAC solders: the effect of adding un-coated and Au-coated carbon nanotubes on morphology of Cu/Sn–3.0Ag–0.5Cu/Cu solder joints / Yu. Plevachuk, A. Yakymovych, **О. Tkach**, P. Švec Sr., P. Švec, L. Orovcik // Proceedings 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON). 2–6 July 2019: IEEE, 2019. – P. 722–725. **(Scopus)**.
5. Plevachuk Yu. Thermophysical properties of some liquid binary Mg-based alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Pottlacher, A. Yakymovych, **О. Tkach** // J. Min. Metall. Sect. B-Metall – 2017. – Vol. 53(3). – P. 279–284. **(Q2)**.
6. **Ткач О.** Вплив наночастинок Ni на електропровідність сплаву $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}$ / О. Ткач, Ю. Плевачук, В. Склярчук, Ю. Кулик, Р. Серкіз, В. Дідух // Журнал фізичних досліджень. – 2020. – Т.24, № 3. – P. 3602 (6с.). **(Q4)**.

Статті у фахових виданнях України

7. Склярчук В. Фізичні властивості евтектичного розплаву Ga–In–Cu / В. Склярчук, Ю. Плевачук, І. Штаблавий, Б. Соколюк, **О. Ткач** // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2016. – Т.51. – С. 37–43.
8. Плевачук Ю. Вплив нанорозмірних частинок на електрофізичні властивості сплавів системи Ag–Cu–Sn / Ю. Плевачук, В. Склярчук, А. Якимович, **О. Ткач** // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Т.53. – С. 64–71.

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Ткач О.** Вплив наночастинок Co на електричні та механічні властивості системи Sn–Ag–Cu / О. Ткач, Ю. Плевачук // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA–2017.16–18.05.2017.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – A12.
2. **Ткач О.** Вплив домішок вуглецевих нанотрубок на електрофізичні властивості сплавів на основі Sn / О. Ткач // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA–2018.15–17.05.2018.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – A20.
3. **Ткач О.** Вплив напилених Au вуглецевих нанотрубок на взаємодію сплаву $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ з Cu / О. Ткач // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA–2019.14–16.05.2019.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – A19.
4. Plevachuk Yu. Nanocomposite SAC solders: the effect of adding un-coated and Au-coated carbon nanotubes on morphology of Cu/Sn–3.0Ag–0.5Cu/Cu solder joints / Yu. Plevachuk, A. Yakymovych, **О. Tkach**, P. Švec Sr., P. Švec, L. Orovcik // Proceedings 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON). 2–6 July 2019: IEEE, 2019. – P. 25 (стендова доповідь).

5. **Tkach O.** Influence of nano Ni additions on structure-sensitive properties of Sn–Ag–Cu liquid alloys / O. Tkach, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk // XIV International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. 22–26.09.2019.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – P79.
6. **Tkach O.** Influence of Ni nanoparticles on structure-sensitive properties of Sn–Ag–Cu alloys / **O. Tkach**, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, R. Serkiz, Yu. Kulyk // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (eISPCS'20), 17–19.06.2020.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – P. 48.
7. **Tkach O.** Electrical resistivity of $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}$ alloys, modified by nickel admixtures / O. Tkach, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, Y. Kulyk, R. Serkiz // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO–2020), 26–29.08.2020.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – P. 229 (стендова доповідь).

Статті, що додатково відображають наукові результати дисертації

1. Dobosz A. Liquid metals in high temperature cooling systems: The effect of Bi additions for the physicochemical properties of eutectic Ga–Sn–Zn/ A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, **O. Tkach**, T. Gancarz // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2019. –Vol. 64(2). – P. 404–411. **(Q1)**.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ.....	14
ВСТУП.....	15
Розділ 1. ФІЗИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОЛОВА.....	22
1.1 Вплив наночастинок оксидів на мікроструктуру та властивості сплавів на основі Sn.....	24
1.2 Мікроструктурні та морфологічні особливості сплавів на основі Sn, модифікованих наночастинками металів.....	28
1.3 Модифікація біметалевими наночастинками мікроструктури та властивостей сплавів на основі Sn.....	30
1.4 Електрофізичні властивості металевих сплавів.....	32
1.4.1 Електропровідність рідких металів.....	32
1.4.2 Питомий електричний опір металевих композитів.....	37
Висновки до розділу 1.....	42
Розділ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	44
2.1. Методика виготовлення експериментальних зразків.....	45
2.2. Синтез наночастинок.....	46
2.3. Особливості досліджень електрофізичних властивостей металевих сплавів.....	47
2.3.1 Особливості конструкції вимірювальної комірки.....	51
2.3.2 Методика вимірювання електропровідності сплавів у рідкому стані.....	54
2.3.3 Методика вимірювання питомого електроопору сплавів у твердому стані.....	59
2.3.4 Похибки вимірювання електропровідності.....	60
2.4 Методика вимірювання теплопровідності.....	62
2.4.1 Похибки вимірювання теплопровідності.....	66
2.5 X-променеві дослідження.....	68
2.6 Аналіз фазового складу зразків.....	68

Висновки до розділу 2.....	69
Розділ 3. ВПЛИВ НАНОРОЗМІРНИХ ДОМІШОК Co та Ni НА СТРУКТУРНО-ЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Sn–Ag–Cu.....	70
3.1 Структурно-чутливі властивості розплавів $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ та $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$	71
3.2 Вплив нанорозмірних частинок Co на структурно-чутливі властивості сплавів системи Sn–Ag–Cu.....	77
3.2.1 Сплави SAC387 з домішками нанорозмірних частинок Co.....	78
3.2.2 Сплави SAC305 з домішками нанорозмірних частинок Co.....	92
3.3 Вплив нанорозмірних частинок Ni на структурно-чутливі властивості сплавів системи Sn–Ag–Cu	98
3.4 Мікроструктура сполук Sn–Ag–Cu / Cu з домішками наночастинок Co та Ni.....	105
Висновки до розділу 3.....	110
Розділ 4. ВПЛИВ ДОМІШОК КАРБОНОВИХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРНО-ЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ SAC305.....	112
4.1 Вплив домішок карбонівих нанотрубок на питомий електроопір сплаву SAC305.....	113
4.2 Вплив напилених золотом карбонівих нанотрубок на взаємодію сплаву SAC305 з Cu.....	127
4.2.1 Виготовлення карбонівих нанотрубок з Au покриттям та спаїв Cu/SAC305/Cu.....	127
4.2.2 Мікроструктурний аналіз сполук Cu / припій/ Cu.....	129
Висновки до розділу 4.....	133
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	138
ДОДАТОК А.....	155

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

σ – електропровідність

λ – теплопровідність

ρ – питомий електричний опір

R – електричний опір

β – коефіцієнт теплового розширення

K_{ij} – геометричний фактор комірки

m – маса

L_0 – довжина вільного пробігу електрона

$N(E)$ – густина електронних станів

$a(q)$ – структурний фактор

Σ_i – переріз розсіювання електронів провідності на частинках домішки

v_F – швидкість електронів на рівні Фермі

T_R – кімнатна температура

T_m – температура плавлення

T_S – температура кристалізації

SAC – Sn–Ag–Cu

SAC305 – $\text{Sn}_{95,80}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$ ат. % ($\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$ мас. %)

SAC387 – $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ ат. % ($\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ мас. %)

ВФЛ – закон Відемана–Франца–Лоренца

ІМС – інтерметалічна сполука

НЧ – наночастинки

CNT – карбонові нанотрубки

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Дво- та багатокомпонентні евтектичні та біляевтектичні металеві сплави зі складним енергетичним спектром, де помітну або домінуючу роль відіграє електронна підсистема, а електрофізичні та структурно-чутливі властивості змінюються під дією зовнішніх термодинамічних параметрів, є об'єктом інтенсивних наукових досліджень, актуальність яких зумовлена широким застосуванням таких сплавів у різних галузях промисловості, зокрема, у виготовленні нових безпечних для здоров'я низькотемпературних безсвинцевих припоїв на основі Sn для застосування в мікроелектроніці та побутовій техніці, автомобільній та авіаційній промисловості.

Одним з найперспективніших шляхів отримання нових функціональних матеріалів є синтез нанокомпозитних матеріалів, у яких нанорозмірні частинки, введені в базовий об'ємний матеріал (матрицю), дозволяють керувати властивостями нанокомпозитних матеріалів у широкому діапазоні фізико-хімічних параметрів [1, 2]. Будова та властивості невеликих атомних агрегацій та частинок нанокомпозитних матеріалів є важливими, оскільки визначають характеристики об'єктів, що є проміжними між окремими ізольованими атомами та об'ємним твердим тілом. Зміни фізичних і хімічних властивостей малих часток під час зменшення їхніх розмірів зумовлені зростанням відносної частки "поверхневих" атомів, що перебувають в інших умовах (координаційне число, симетрія локального оточення), ніж атоми всередині об'ємної фази. З енергетичної точки зору це можна розглядати як зростання ролі поверхневої енергії.

Нанорозмірні утворення характеризуються високою дифузійною рухливістю атомів, однак самі механізми мало вивчені. Дискусійним є питання про мікроструктуру нанокристалів, тобто про будову меж поділу, густину, вплив нанопор та інших вільних об'ємів на властивості нанокристалів. Атоми $3d$ або $4f$ елементів з незаповненими оболонками можуть утворювати напрямлені хімічні зв'язки з елементами металеві матриці, наслідком чого є

утворення комплексів (кластерів) мікро- та наноструктурних розмірів в основній матриці. Електрони провідності основної матриці відчують появу нанокластерних утворень, зумовлених напрямленими d -, f -зв'язками. Тобто вводиться поняття s - d - f взаємодії, яке можна розглядати, як сильно локалізоване збурення. Така взаємодія спричинює складні ефекти у сплавах з "магнітними" іонами. До систем, у яких можуть утворюватися мікро- та нанокластерні структури, належать металеві та напівпровідникові розплави з домішками полівалентних, перехідних металів, евтектичні системи з тенденцією до мікророзшарування, аморфні сплави. Зміною складу системи, вибором режимів термообробки та впливом зовнішніх факторів можна цілеспрямовано керувати умовами протікання фізико-хімічних процесів формування мікро- та нанокластерних структур.

Ефект впливу нанорозмірних частинок на фізичні та механічні властивості матеріалів набув останнім часом особливого значення при дослідженні низькотемпературних сплавів на основі олова евтектичної та біляевтектичної концентрацій, які є перспективними матеріалами для нового покоління безсвинцевих припоїв. Тенденція до зменшення розмірів спаїв у мікроелектроніці підвищує вимоги до надійності припоїв, якої можна досягнути у нових нанокомпозитних матеріалах внесенням металевих та неметалевих наночастинок. Підтверджений численними дослідженнями позитивний вплив нанорозмірних домішкових елементів на стабілізацію кристалічної структури сплавів на основі Sn, що зазнають суттєвих модифікацій під дією зовнішніх впливів, а також на покращення фізико-хімічних та механічних властивостей зумовив поширення цих досліджень на базові сплави евтектичного та біляевтектичного складів потрійної системи Sn–Ag–Cu: $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0,5}$ та $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$. Комплексні дослідження структури і фізико-хімічних властивостей дали відповіді на деякі з цих запитань, а також рекомендації щодо покращення технологій формування паяних спаїв.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямками досліджень кафедри фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем:

1. “Модифікація наночастинками структурно-чутливих властивостей матеріалів для створення нових безсвинцевих припоїв” (№ державної реєстрації 0115U003252, 2015 – 2016 р.р.).

2. “Механізми формування електронних властивостей у металевих, напівпровідникових та полімерних матрицях, модифікованих наночастинками” (№ державної реєстрації 0116U001538, 2016 – 2018 р.р.).

3. “Нові сплави з аморфними та нанокристалічними фазами для припоїв з широким температурним інтервалом використання” (№ державної реєстрації 0119U002204, 2019 – 2021 р.р.).

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є комплексне, експериментальне та теоретичне, вивчення механізму утворення нанорозмірних композитів та їхній вплив на електронно-структурно-фазові перетворення в багатокомпонентних евтектичних металевих системах у різних агрегатних станах. Зокрема, вивчалася мікроструктура та структурно-чутливі характеристики, такі як електропровідність та теплопровідність.

Для досягнення поставленої мети, розв'язано такі задачі:

1. Вивчено вплив нанорозмірних металевих частинок на структурно-чутливі властивості (електропровідність, теплопровідність) базових сплавів системи Sn–Ag–Cu .

2. Досліджено вплив нанорозмірних домішок карбонових нанотрубок на мікроструктуру та структурно-чутливі властивості базових сплавів системи Sn–Ag–Cu .

3. Вивчено механізм утворення нанорозмірних композитів і їхній вплив на електронно-структурно-фазові перетворення в багатокомпонентних евтектичних металевих системах у різних агрегатних станах.

4. Зроблено висновки щодо придатності досліджених композиційних сплавів як матеріалів для виробництва безсвинцевих припоїв.

Ці задачі визначили основні дослідження, які використали для досягнення поставленої мети.

Об'єкт дослідження – вплив нанорозмірних домішок Co, Ni та карбонових нанотрубок на структурно-чутливі властивості металевих бінарних та потрійних біляевтектичних сплавів на основі Sn.

Предмет дослідження – електропровідність, теплопровідність, мікроструктура біляевтектичних сплавів на основі Sn, та мікроструктура базових матричних металевих сплавів.

Наукова новизна одержаних результатів.

У дисертаційній роботі вперше:

1. Систематично експериментально досліджено структурно-чутливі властивості (електропровідність, теплопровідність) багатоелементних сплавів на основі олова.
2. Вивчено вплив нанорозмірних металевих домішок кобальту і нікелю на процеси утворення і динаміку росту інтерметалічних сполук та мікроструктуру з'єднань сплавів Sn–Ag–Cu з Cu.
3. Показано що нанорозмірні домішки кобальту та нікелю (до 1 мас. %) не призводять до суттєвих змін електро- та теплофізичних властивостей композитних матеріалів на основі Sn–Ag–Cu, зокрема, до зростання питомого електричного опору.
4. Вирішено проблему незмочуваності карбонових нанотрубок за допомогою методики, що полягає в модифікації їхньої поверхні металевою фазою Au, для покращення зчеплення нанотрубок з матрицею основного сплаву.
5. Розроблено методику отримання кристалічних матеріалів у вигляді тонких стрічок товщиною 20–30 мкм методом швидкого загартування, форма яких є зручною для паяння широких ділянок з точно визначеними розмірами, що є перспективним для з'єднання композитів з металевими матрицями. Зроблено

висновок щодо використання досліджених сплавів, як матеріалів для безсвинцевих припоїв.

Практичне значення отриманих результатів. Результати впливу металевих наночастинок та карбонових нанотрубок на структурно-чутливі та механічні властивості багатокомпонентних сплавів на основі олова дозволять вдосконалити новітні технології виготовлення нанокомпозитних матеріалів. Наукові результати дисертації, удосконалені методики вимірювань фізичних і механічних властивостей досліджених сплавів та встановлені закономірності їхньої поведінки мають практичне застосування у створенні технологій виробництва матеріалів для безсвинцевих припоїв і можливістю цілеспрямованого керування їхніми структурою та властивостями.

Особистий внесок здобувача. Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором Ю.О. Плевачуком. Наведені в роботі результати досліджень отримані авторкою в період з 2016 по 2020 р.р. Результати отримано здобувачкою особисто або за її безпосередньої участі. Експериментальні дослідження та вдосконалення методик вимірювань проведено за активної участі дисертантки. Аналіз отриманих даних, їхню інтерпретацію та узагальнення здобувачка проводила спільно з науковим керівником та співавторами публікацій. Вона самостійно опрацювала і систематизувала наукові літературні дані, готувала зразки, здійснила високотемпературні вимірювання електропровідності, теплопровідності; дослідження структури, виконала основні розрахунки; сформулювала висновки. У роботі [1] авторка провела експериментальні вимірювання, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті; у праці [2] здійснила експериментальні вимірювання електропровідності, теплопровідності, термоЕРС, обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, формулювання основних висновків, взяла участь у написанні статті; формулювання основних висновків, взяла участь у написанні статті; в праці [3] провела експериментальні вимірювання електропровідності та теплопровідності, взяла участь в обробці, аналізі та інтерпретації результатів,

формулюванні висновків, а також у написанні статті; в праці [4] авторка провела експериментальні вимірювання, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті; в роботі [5] досліджувала електропровідність, теплопровідність та термоЕРС, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті; у праці [6] – синтез наночастинок та підготовка зразків, участь в експериментальних дослідженнях електропровідності, структури та мікроструктури, обробка, аналіз та інтерпретація результатів, участь у написанні статті; у праці [7] – синтез зразків, експериментальні вимірювання електропровідності, обробка, аналіз та інтерпретація результатів, написала статтю; у праці [8] підготовка зразків, експериментальні вимірювання електропровідності, обробка, аналіз та інтерпретація результатів, участь у написанні статті. У праці, що додатково відображає наукові результати дисертації, здійснила експериментальні вимірювання електропровідності, теплопровідності, термоЕРС, обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, Результати дослідження мікроструктури обговорено з канд. фіз.-мат. наук Р.Я. Серкізом, результати структурних досліджень обговорено з канд. фіз.-мат. наук Ю.О. Куликом. Консультації з синтезу наночастинок надав канд. фіз.-мат. наук А.С. Якимович (Університет Відня, Австрія), результати модифікації поверхні графітових нанотрубок металевою фазою золота обговорено з проф. П. Швецом (Інститут фізики Академії наук Словаччини).

Апробація результатів дисертації:

Результати дисертації було апробовано на звітних конференціях фізичного факультету, наукових семінарах кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка, а також на міжнародних семінарах та конференціях:

1. Міжнародна конференція студентів та молодих науковців із теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА–2017” 16–18.05.2017. Львів “Вплив наночастинок Со на електричні та механічні властивості системи Sn–Ag–Cu” – усна доповідь.

2. Міжнародна конференція студентів та молодих науковців із теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА–2018” 15–17.05.2018. Львів “Вплив домішок карбонових нанотрубок на електрофізичні властивості сплавів на основі Sn” – усна доповідь.
3. Міжнародна конференція студентів та молодих науковців із теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА–2019” 14–16.05.2019. Львів “Вплив напилених Au карбонових нанотрубок на взаємодію сплаву $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ з Cu” – усна доповідь.
4. 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON). 2–6 July 2019, Lviv. “Nanocomposite SAC solders: the effect of adding un-coated and Au-coated carbon nanotubes on morphology of Cu/Sn–3.0Ag–0.5Cu/Cu solder joints” – стендова доповідь.
5. International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic compounds (IMC–XIV) 22–26.09.2019, Lviv. “Influence of nano Ni additions on structure-sensitive properties of Sn–Ag–Cu liquid alloys” – стендова доповідь;
6. XXII Міжнародний онлайн-семінар з Фізики та хімії твердих тіл (eISPCS’20). 17–19.06.2020, Львів. “Influence of Ni nanoparticles on structure-sensitive properties of Sn–Ag–Cu alloys” – стендова доповідь.
7. Міжнародна конференція “Нанотехнології та наноматеріали” (NANO–2020), 26–29.08.2020, Львів. “Electrical resistivity of $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}$ alloys, modified by nickel admixtures” – стендова доповідь.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 9 статей і 7 тез презентацій на конференціях.

Структура й обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 159 сторінок, включаючи 52 рисунки і 11 таблиць. У роботі використано 155 бібліографічних посилань.

Розділ 1. ФІЗИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОЛОВА

Нові функціональні матеріали на основі подвійних та багатокомпонентних металевих сплавів на базі олова евтектичної та біляевтектичної концентрацій інтенсивно вивчаються, як перспективні матеріали для нового покоління безсвинцевих припоїв [1, 2]. Поштовхом до бурхливого розвитку цих досліджень стали Директиви Європейського Союзу (WEEE “Відходи електричного та електронного устаткування” та 2002/95/EC “Обмеження використання деяких небезпечних речовин (RoHS) в електричному та електронному обладнанні”) [3], згідно з якими використання безсвинцевих припоїв замість традиційних на основі Sn–Pb є обов’язковим з 2006 року у виробництві побутових інформаційно-технологічного та телекомунікаційного обладнання, електроприладів, освітлювальної апаратури, електричних та електронних інструментів, іграшок, приладдя для відпочинку та спорту тощо.

Широке використання бінарних сплавів Sn–Pb пояснюється його відносно низькою температурою плавлення (183 °C), високою адгезією щодо з’єднувальних елементів, задовільною електропровідністю та низькою вартістю. Низька температура плавлення часто є перевагою через знижену ймовірність теплового удару паяних вузлів під час високошвидкісних операцій пайки. Покриття Sn–Pb захищає мідні плати від окислення, дозволяючи їм зберігатися протягом тривалого часу. Сплави, що застосовуються у безсвинцевій технології, мають вищу температуру плавлення від 210 °C до 234 °C, що може призвести до таких дефектів як пошкодження компонентів; підвищене гідротермічне розширення та розтріскування компонентів під час паяння; деформація та розшарування компонентів та друкованої плати; під час оплавлення; ненадійне з’єднання між компонентом та фінішним покриттям плати; утворення інтерметалідів у спаях; утворення олов’яних вусів; неовговічність паяних з’єднань тощо.

З огляду на необхідні температури плавлення, задовільні фізико-хімічні і механічні властивості та низьку вартість, а отже, перспективу використання з промислової та економічної точок зору численні дослідження присвячено евтектичним та біляевтектичним двокомпонентним Sn–Sb [4, 5], Sn–Zn [6, 7], Sn–Ag [8], Sn–Bi [9], Sn–Cu [10] та трикомпонентним Sn–Zn–Bi [11, 12], Sn–Ag–Bi [13], Sn–Ag–Cu [14] сплавам на основі Sn. Сплави на основі Sn–Zn використовуються для низькотемпературного паяння комп'ютерних плат і можуть бути базовими для припоїв з температурами плавлення понад 230 °С, необхідними, наприклад, для встановлення кристала, як носія (die attaching), безпосередньо на плату (chip-on-board) чи на мультичіповий модуль (multi-chip modeling). Тому перспективними є припої Sn–Zn–Cu [15] та Sn–Zn–Ni. Нікель використовують як бар'єрний шар між припоєм і мідною підкладкою із-за його відносно низької швидкості реакції порівняно з міддю. Однак внаслідок реакції цих сплавів з матеріалом підкладки, утворюються інтерметалічні сполуки, інтенсивне зростання яких негативно впливає на спаї.

У сучасній мікроелектроніці найперспективнішими за своїми фізико-хімічними властивостями є сплави потрійної системи Sn–Ag–Cu (SAC). Однак вищі температури плавлення порівняно зі Sn–Pb та вплив надмірного зростання інтерметалічних сполук (IMC) на механічну стійкість спаїв зумовило пошук різних модифікацій цих сплавів. Найпоширенішим способом зниження температури плавлення з одночасним покращенням механічних властивостей є додавання до базового сплаву мікро- чи нанорозмірних домішок різного типу. Такі домішки стабілізують структуру сплаву, що зазнає суттєвих модифікацій під час кристалізації в нерівноважних умовах за дії зовнішніх чинників, таких як електричні і магнітні поля, температурні градієнти тощо, запобігають утворенню тріщин втомлюваності та розповзанню контактів, знижують зернистість. Тому дослідження впливу нанорозмірних частинок на структурно-чутливі властивості матеріалів набули останнім часом особливого значення [16, 17, 18]. На даний час розглядаються два шляхи створення припоїв: 1) композитні припої, зміцнені наночастинками, утворені додаванням

наночастинок до звичайних об'ємних сплавів, і 2) так звані нанокompозитні припої, утворені додаванням наночастинок до об'ємних наносплавів.

1.1 Вплив наночастинок оксидів на мікроструктуру та властивості сплавів на основі Sn

Однією з найбільш поширених процедур покращення механічних властивостей металів і металевих сплавів є додавання до базових (матричних) сплавів наночастинок оксидів. Наприклад, нанорозмірні домішки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і ZnO зміцнюють мікроструктуру нанокompозитних сплавів системи Sn–Ag–Cu [19, 20], змочуваність покращувалася з додаванням нано- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та покритих Ni графенових нанопластинок [21], а міцність покращувалася з додаванням нано $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і нано ZnO [19, 20]. У праці [22] показано, що нанорозмірні домішки Al підвищують опір до повзучості сплавів Sn–Ag–Cu. Декілька оглядових робіт подали опис великої кількості експериментальних результатів таких досліджень; автори обговорювали і намагалися роз'яснити механізм взаємодії між матрицею припою і нанорозмірними домішками, що приводять до змін як мікроструктури, так і різних фізико-хімічних властивостей нанокompозитних припоїв та відповідних спаїв [24, 25, 26, 27]. Наприклад, було показано, що невеликі додавання металевих (Ag, Co, Ni, Zn) та керамічних наночастинок (Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2) підвищують мікротвердість і міцність під час розтягування припою, а також міцність на зсув паяного шва. Це пов'язано зі зменшенням швидкості росту інтерметалічних сполук (ІМС) та зменшенням розміру зерна ІМС в об'ємі, а також зменшенням середнього розміру шару ІМС на межі припій/підкладка [28, 29]. Однак деякі дослідження показали, що подальше зростання кількості керамічних наночастинок у матриці припою (понад 1 мас. %) призводить до зменшення цих ефектів у припоях Sn–Ag–Cu (SAC). Наприклад, міцність на зсув SAC спаїв була меншою, якщо вміст НЧ перевищував 1,0 мас. % нано- SiO_2 [30] і нано- TiO_2 [31]. Припускалося, що відбувається агломерація для зменшення високої поверхневої енергії

наночастинок. Як наслідок, цей побічний ефект відповідає за зниження позитивних ефектів, оскільки агломерати наночастинок генеруються як в матриці припою, так і в інтерфейсному шарі припій/підкладка. Повідомлялося про безперервне підвищення міцності на зсув спаїв Sn3.0Ag0.5Cu (мас. %) (SAC305), армованих нано ZrO_2 до 3,0 мас. % [28], а також незначне збільшення міцності в інтервалі додавання між 0,25 мас. % і 1,00 мас. % нано- Al_2O_3 [32].

Автори [33, 34, 35] припускали, що з використанням нанокompозитної паяної пасти наночастинок під час процесу переплавлення перемішуються з флюсом. Після переплавлення концентрація наночастинок в нанокompозитному припої Sn3.8Ag0.7Cu (SAC387) з домішками нано Ni була меншою порівняно з концентрацією у залишковому флюсі. Крім того, швидкість руху наночастинок повинна бути іншою через різницю в густині між припоєм і наноз'єднанням, як у випадку впливу нанорозмірних домішок Fe_2NiO_4 на паяльні пасти SAC305.

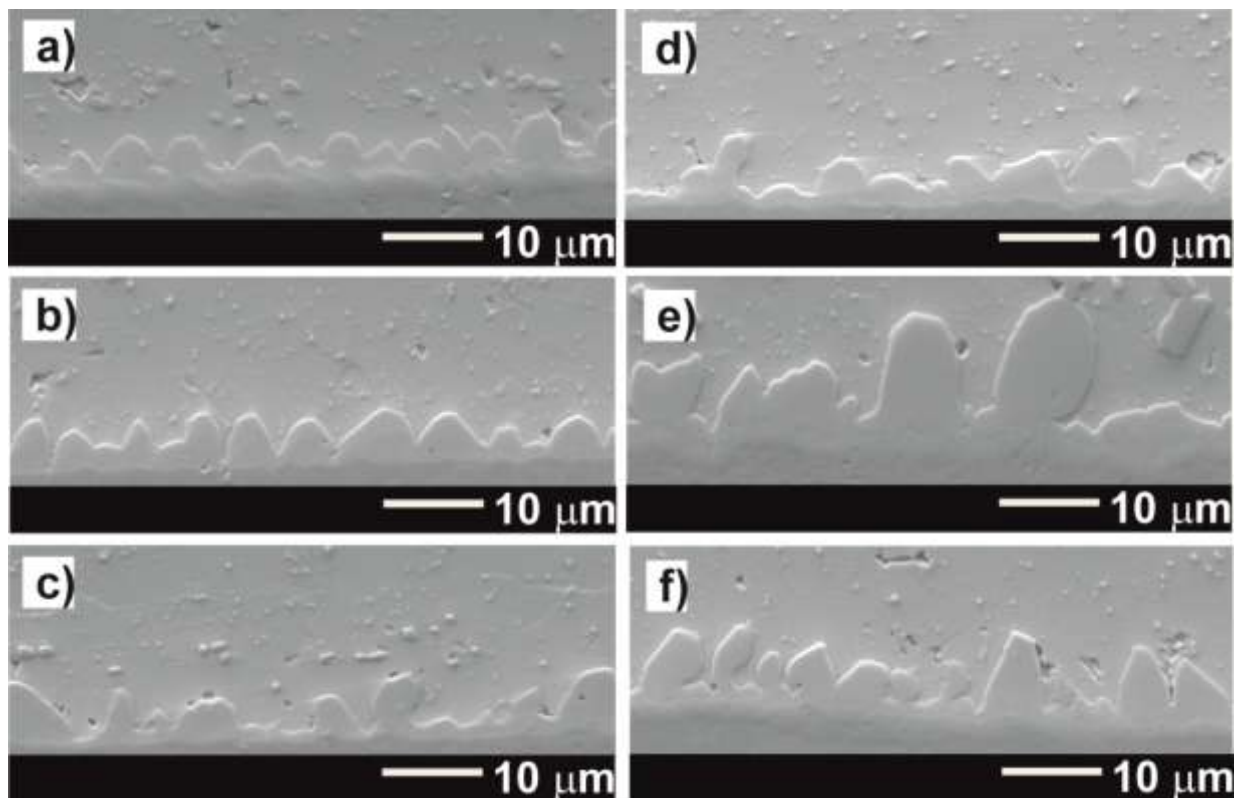


Рис. 1.1 SEM зображення SAC305-нанооксиди ((a, d) SiO_2 , (b, e) TiO_2 , (c, f) ZrO_2) спаїв залежно від концентрації: 0.5 мас. % (a-c), 1.0 мас. % (d-f) [23]

У роботі [23] досліджено вплив 0,5 мас. % і 1,0 мас. % домішок наночастинок SiO_2 , TiO_2 і ZrO_2 на мікроструктуру та механічні властивості спаїв $\text{Cu}/\text{SAC305}/\text{Cu}$. На рис. 1.1 наведено мікроструктурні зміни спаїв $\text{SAC305}/\text{Cu}$ без НЧ і з 0,5 мас. % та 1,0 мас. % нанопорошків SiO_2 , TiO_2 і ZrO_2 .

Переривчасті ІМС гребінчастого типу в спаях трансформувалися в більш суцільні ІМС цього ж типу з 0,5 мас. % НЧ (рис. 1.1a-c). Краї ІМС стали округлими і між ними спостерігалися глибокі канали. Таку поведінку пояснювали на основі теорії адсорбції поверхнево-активного матеріалу, згідно з якою, додавання керамічних наночастинок збільшує вміст поверхнево-активного матеріалу в спаї і максимізує кількість адсорбованих частинок на поверхні ІМС. Проте, збільшення кількості адсорбованого матеріалу зменшує поверхневу енергію ІМС, що супроводжується зниженням швидкості їхнього росту, як в об'ємі сплаву, так і в спаї. Подальше збільшення кількості НЧ до 1 мас. % не привело до суттєвих змін у формі або розмірі шару ІМС в спаї (рис. 1.1 d-f). Незначне збільшення середньої товщини ІМС на межі поділу з 1 мас. % НЧ порівняно з 0,5 мас. % при додаванні нанодомішок SiO_2 і ZrO_2 викликане агломерацією і сегрегацією, що призводить до зменшення поверхневої енергії і зменшує кількість поверхнево-активних НЧ. Однак було виявлено безперервне зменшення середньої товщини шару ІМС за рахунок збільшення кількості нановключень TiO_2 до 1 мас. %.

Зміни мікроструктури нанокомпозитних спаїв впливають на механічні властивості. Як видно з рис. 1.2а, додавання 0,5 мас. % НЧ підвищує міцність на зсув спаїв, особливо у випадку НЧ SiO_2 . Збільшення міцності на зсув було меншим для 1,0 мас. % керамічних наноклучень, за винятком нано- ZrO_2 . Середня загальна товщина шару ІМС у з'днанні і міцність на зсув залежать від кількості НЧ. Беручи до уваги, що керамічні наночастинок є "непрореагованими" з базовим сплавом і мають однаковий середній розмір, різниця в міцності на зсув пов'язана з процесом агломерації та/або характеристиками рухливості наночастинок.

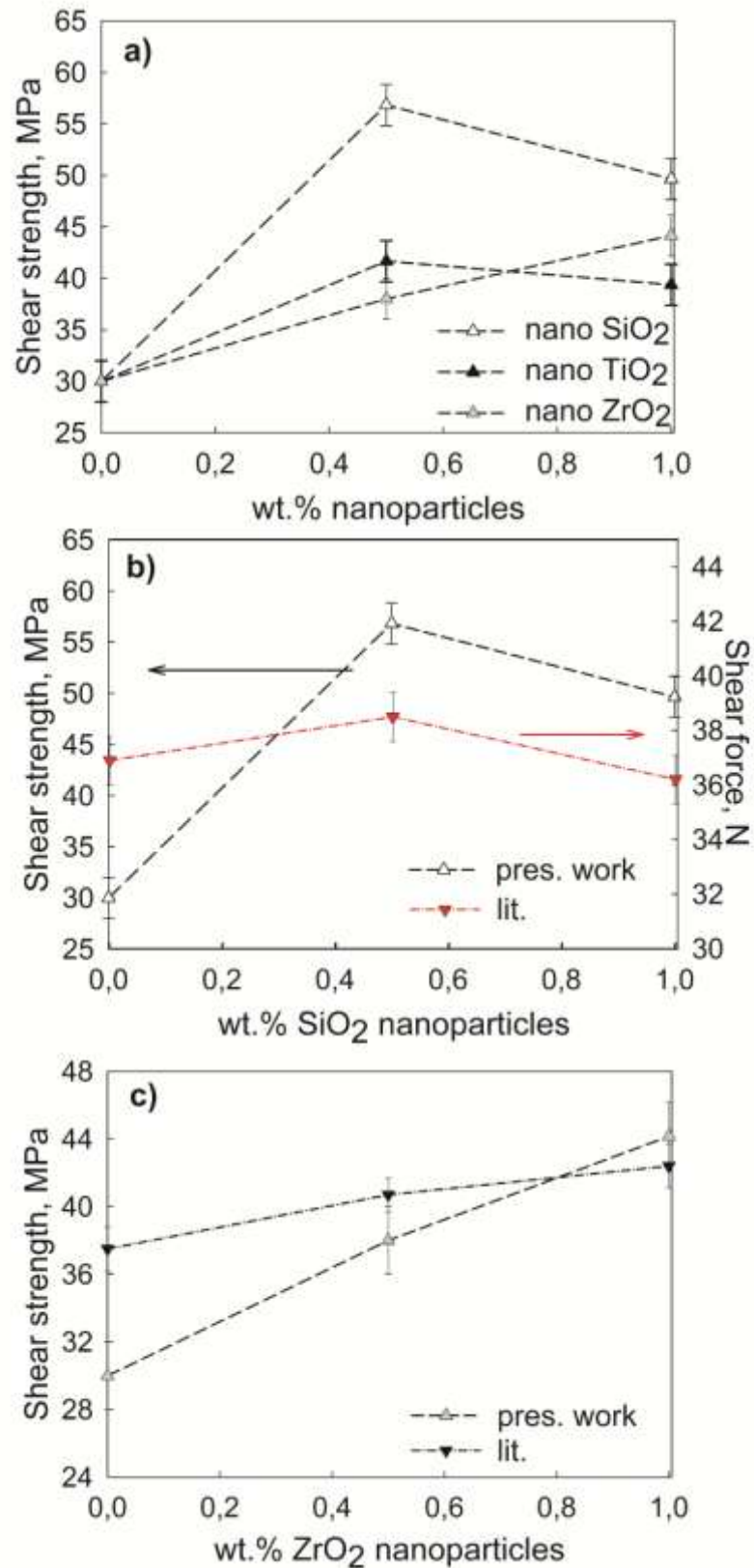


Рис. 1.2 Міцність на зсув спаїв SAS305-нанооксиди: (а) експериментальні значення та порівняння з літературними даними (b) нано - SiO₂; (c) нано ZrO₂ (див. [23] і відповідні посилання)

Частинки TiO_2 повинні демонструвати меншу рухливість, тому процеси адсорбції та агломерації протікають повільніше. Відмінності в ефектах між 0,5 мас. % і 1,0 мас. % НЧ TiO_2 були меншими порівняно з SiO_2 . Додавання 0,5 мас. % керамічних наночастинок до припою SAC305 сповільнює зростання інтерметалічного міжповерхневого шару Cu_6Sn_5 , покращує мікроструктуру і підвищує міцність на зсув відповідних спаїв SAC305/Cu, причому найкраща міцність на зсув виявлена у випадку найлегшого з використаних нанопорошків, тобто SiO_2 .

1.2 Мікроструктурні та морфологічні особливості сплавів на основі Sn, модифікованих наночастинками металів

Домішки нанорозмірних частинок металів (таких як Ag, Cu, Co, Mn, Mo, Ni тощо) можуть не тільки змінити структуру базового сплаву, але й утворити нові сполуки [36, 37]. Додавання металевих частинок має незначний вплив на температуру плавлення, але може значно посилити механічні характеристики сплавів припою. Автори [38] досліджували вплив легування наночастинками Al 0,1 мас. % та 0,5 мас. % сплаву Sn–1Ag–0,5Cu на мікроструктуру та механічні характеристики за високої температури відпалу. Результати експерименту показали, що додавання різної кількості частинок Al одночасно перешкоджало зростанню ІМС Cu_6Sn_5 і призводило до появи численних великих зерен ІМС AlCu. З додаванням 0,1 мас. % НЧ Al розмір зерен ІМС Ag_3Sn та дендритів $\beta\text{-Sn}$ збільшувався, а відстань між дендритами ставала меншою, тоді як додавання 0,5 мас. % наночастинок Al сповільнювало зростання сполуки Ag_3Sn і приводило до розширення міждендритних ділянок. Кількість наночастинок Al впливає не тільки на ріст ІМС, але й на механічні характеристики. Так після витримки протягом 24 год за 180°C межа плинності сплаву Sn–1Ag–0,5Cu знизилася приблизно на 35,48 %, а композитного сплаву Sn–1Ag–0,5Cu–0,1Al – на 18,94 %.

Вплив домішок Ag на мікроструктуру, механічні властивості та динаміку зростання ІМС в сплаві евтектичної концентрації Sn58Bi залежить від діаметру наночастинок [39] (31, 76, 133 нм). Додавання НЧ Ag діаметром 31 нм, 76 нм, 133 нм сприяло зменшенню міжфазових відстаней у сплаві Sn₅₈Bi на 31,1 %, 49,1 %, 41,2 %, відповідно. Мікротвердість сплаву з НЧ Ag 76 нм становила 22,1 HV, що на 12,2 % перевищувало значення мікротвердості евтектики Sn58Bi. Серед трьох розмірів зразків додавання наночастинок Ag діаметром 76 нм виявилось найефективнішим щодо покращення мікроструктури, підвищення мікротвердості та міцності на зсув.

Результати досліджень [40] показали, що наночастинки Cu з вмістом 1,0 мас. % не тільки придатні для подрібнення мікроструктури матриці Sn58Bi, але й підвищують міцність на зсув. Однак надмірне додавання Cu призводить до зростання ІМС Cu₆Sn₅ і огрубіння евтектичної структури, що послаблює міцності спаїв. Додавання 0,1 мас. % Cu частинок Cu спричиняє падіння температури плавлення від 139 °C до 132,2 °C у евтектичному сплаві Sn58Bi, тоді як 2 мас. % Zn, доданого до Sn40Bi температуру плавлення підвищує [41].

У [42] показано, що границя міцності на розрив з'єднань сплавів Sn–0,3Ag–0,7Cu з різною масовою часткою наночастинок Mn, витриманих при 150 °C, досягає максимуму за концентрації домішки 0,1 мас. %. Розподіл домішок у базовому сплаві перешкоджає руху дислокацій, підвищуючи опір руйнуванню. Крім того, наночастинки Mn знижують температуру плавлення до 0,3 K, підвищують швидкість розтікання розплаву, зменшують кут змочування та покращують змочуваність [43].

Додавання 0,1 мас. % наночастинок Mo може значно зменшити товщину шару Cu₆Sn₅ в порівнянні зі звичайним припоєм і призвести до зменшення діаметра зубчастих зерен з 2,2 мкм до 1,3 мкм після першого оплавлення [44]. Нано-Mo мають значний вплив на ріст міжфазових ІМС, тому що не розчиняються і не реагують з базовим сплавом. Дискретні наночастинки Mo

схильні до адсорбції переважно на кордонах зерен ІМС, а тому сповільнюють дифузійні потоки і, таким чином, пригнічують зростання ІМС.

Численні дослідження присвячено створенню нових нанокompозитних матеріалів на основі олова з керованими властивостями додаванням наночастинок Ti [45], W [46], Zn [47], а також комбінації елементів Co, Mo, Ni, Ti [48].

1.3 Модифікація біметалевими наночастинками мікроструктури та властивостей сплавів на основі Sn

На відміну від наночастинок металу, наночастинки інтерметалічної сполуки, як правило, не вступають в реакцію з фазою базового сплаву, і в процесі плавлення нові сполуки не утворюються [49]. Домішки сполук зазвичай можуть підвищувати швидкість кристалізації і сповільнювати зростання зерен в матриці припою [50]. Порівняно з нелегованим сплавом, структура сплаву Sn58Bi з домішками наночастинок Cu_6Sn_5 (0,03 мас. % або 0,05 мас. %) змінилася від крихкої до пластичної, зріс модуль пружності, підвищився опір повзучості, викликаний дислокаційним ковзанням межі зерен.

Наночастинки Ag_3Sn після оплавлення агрегувалися на поверхнях ІМС, перешкоджаючи дифузії іонів Sn і Cu та зростанню шару ІМС Cu_6Sn_5 . Було також виявлено, що механічна міцність підвищується при легуванні наночастинками Ag_3Sn , що зумовлено поглинанням наночастинок Ag_3Sn на міжфазових ІМС [51].

Наночастинки TiC різної маси, введені в сплав Sn3.0Ag0.5Cu методом порошкової металургії приводили до розширення діапазону плавлення [52]. У порівнянні з базовим сплавом кут змочування композитного припою, що містив 0,1 мас. % наночастинок TiC, зменшився до $30,3^\circ$, тобто на 12,68 %, покращуючи змочуваність композитного припою. Коли масова частка нанорозмірних частинок TiC становила 0,2 мас. %, змочуваність погіршувалась, тоді як мікроструктурні компоненти композитної матриці зменшувалися в

розмірі, а діаметр міжфазових зерен Cu_6Sn_5 зменшувався від $1,75 \pm 0,3$ мкм до $0,22 \pm 0,2$ мкм.

Характерним прикладом впливу на властивості базової системи домішок біметалевих наночастинок сплавів, що не утворюють сполук, є наночастинки CoPd . Згідно з результатами [53], наночастинки CoPd повністю розчиняються в припої SAC305 під час процесу оплавлення. Як видно з рис. 1.3, помітний вплив на мікроструктуру, а отже, і на механічні властивості композитного з'єднання наночастинки CoPd + SAC305 мали наночастинки CoPd до 0,1 мас. %, що очевидно пов'язано зі збільшенням міжфазової поверхні інтерметалічного шару плоского типу Cu_3Sn . За умови збільшення кількості нанорозмірних частинок CoPd до 1,0 мас. % середня товщина міжфазового інтерметалічного шару Cu_6Sn_5 суттєво зростала, а міцність на зсув досліджуваного спаю практично не змінювалася (рис. 1.4).

Важливим аспектом використання нанорозмірних домішок у базових сплавах є також вибір їхніх розмірів. Теоретично передбачалося, що легування сплаву наночастинами меншого розміру дасть буде більш ефективним, ніж наночастинами більшого розміру. Однак агломерація нанорозмірних частинок малого розміру запобігає їхньому гомогенному розподілу в матриці.

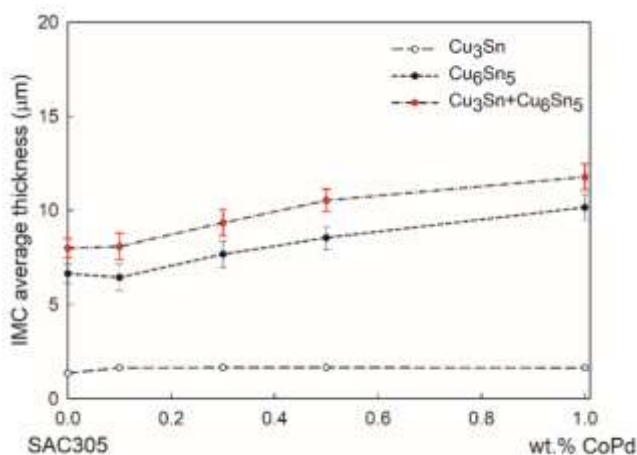


Рис. 1.3 Середня товщина міжповерхневого інтерметалічного шару у спаї $\text{Cu}/(\text{SAC305})_{100-x}(\text{наноCoPd})_x/\text{Cu}$ [53]

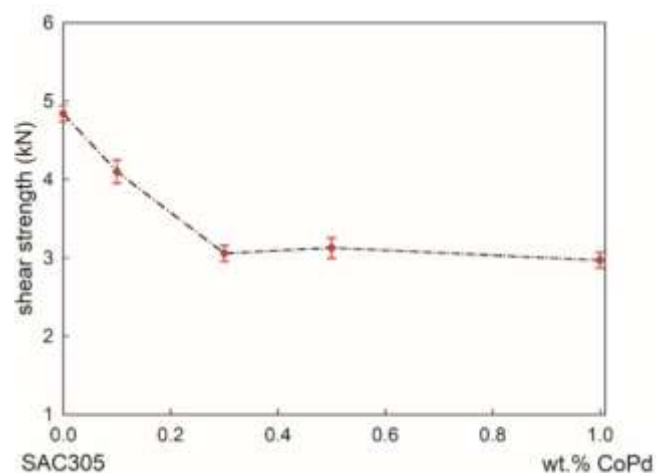


Рис. 1.4 Міцність на зсув спаю $\text{Cu}/(\text{SAC305})_{100-x}(\text{наноCoPd})_x/\text{Cu}$ [53]

Аналіз результатів літературних даних приводить до висновку, що мікрота нанокомпозитні сплави, посилені відповідною кількістю мікро/наночастинок, демонструють тонку мікроструктуру, добру змочуваність та прийнятні механічні характеристики. У той же час легування мікро/наночастинами сприяє покращенню лише однієї або кількох характеристик, але не компенсує загальних переваг сплавів Sn–Pb. Цим пояснюється як велика кількість досліджуваних дво- та багатокомпонентних сплавів, так і різноманітність пропонованих домішок різної природи.

На відміну від численних теоретичних та експериментальних досліджень механічних характеристик, структурно-чутливі теплофізичні та електрофізичні властивості властивості евтектичних та біляевтектичних сплавів на основі Sn вивчені недостатньо. Особливо важливим є вплив домішок на електропровідність та теплопровідність.

1.4 Електрофізичні властивості металевих сплавів

1.4.1 Електропровідність рідких металів

Рідкі метали характеризуються електропровідністю порядку 5×10^3 – $100 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Причина високої електропровідності твердих і рідких металів – наявність вільних електронів. Проте температурні залежності електропровідності металів у фазах, що розглядаються, суттєво відрізняються [54, 55], оскільки порівнянно з металами у твердому стані електропровідність рідких металів значно повільніше знижується з підвищенням температури.

У межах класичної теорії електропровідності Друде-Лоренца немає принципової різниці між твердими і рідкими металами. Квантова теорія електропровідності була спочатку розроблена тільки в застосуванні до твердих металів, так як вона по суті спиралась на теорему Блоха, враховуючи періодичність розташування атомів. Таку теорію не можна було формально застосувати до рідких металів, так як в них відсутній дальній порядок у розташуванні атомів. На початку 30-х років широке поширення отримала

квазікристалічна модель структури речовини. У межах цієї моделі Мотт [56, 57] розробив квантову теорію електропровідності рідких металів, вважаючи, що основні положення теорії твердих металів справедливі і для рідких металів. Він вважав, що стрибок електропровідності під час плавлення зумовлений істотним зменшенням частоти коливань атомів у рідкій фазі. Таке припущення дозволило Мотту кількісно описати зміну ρ при плавленні, проте теорія не в стані була пояснити температурну залежність ρ рідких металів. Пізніше Губанов [58], базуючись на квазікристалічній моделі, розробив квантову теорію електропровідності аморфних провідників, включаючи рідкі метали. Він розглядав деформовану систему координат, у якій потенціальне поле іонів стає приблизно періодичним.

Теорія передбачає, що в межах використаної моделі при плавленні металів повинно виникати декілька нових механізмів розсіяння електронів, зумовлених, зокрема, відсутністю дальнього порядку. Детальне співставлення теорії з експериментом утруднено із-за відсутності даних, необхідних для розрахунку низки коефіцієнтів, які входять у рівняння. Слід також підкреслити, що теорія базується на квазікристалічній моделі, яка з рідкими металами, як це з'ясувалось в останні роки, мало застосовується.

Нові можливості опису електронних властивостей рідких металів виникли після створення методу псевдопотенціалів. Зокрема, було показано, що хвильові функції електронів в неупорядкованих структурах можуть бути отримані без використання теорії Блоха. Було також показано, що в межах цього методу матричні елементи псевдопотенціалів системи іонів можуть бути представлені у вигляді добутку матричного елемента псевдопотенціалу одного іона і структурного фактора системи іонів, а хвильові функції електронів у нульовому порядку теорії збурень є плоскими хвилями. Отже, в межах цього методу порівняно легко враховуються ефекти дифракції та інтерференції електронних хвиль. Перечисленні досягнення теорії стали передумовою для формулювання поняття дифракційної моделі металу.

Використовуючи ці досягнення, Займан [59] розробив послідовну теорію електропровідності рідких металів, в якій не робиться апріорних припущень про їхню структуру. Детальне співставлення з експериментальними даними дозволило зробити висновок, що основні закономірності електропровідності рідких металів правильно описується теорією.

Розглянемо основні положення цієї теорії. Для сферичної поверхні Фермі і квадратичної залежності енергії електрона від хвильового вектора квантовомеханічна формула для питомого опору металу формально співпадає з формулою Друде-Лоренца:

$$\rho = \frac{m v_F}{n e^2 \lambda_e}, \quad (1.1)$$

де v_F – швидкість електронів на поверхні Фермі; n – число електронів провідності в одиниці об'єму; e і m – заряд і маса електрона, λ_e – довжина вільного пробігу електрона.

У рівнянні (1.1) для переходу до квантомеханічних характеристик електронів провідності можна скористатися відомими співвідношеннями, справедливими для моделі вільних електронів:

$$m v_F = \hbar K_F; K_F^3 = 3\pi^2 n, \quad (1.2)$$

де K_F – числове значення хвильового вектора на поверхні Фермі; \hbar – постійна Планка, поділена на 2π .

Для ізотропного випадку довжина вільного пробігу електрона розраховується за формулою:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{N}{V} 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \Sigma'(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (1.3)$$

де N – число розсіюючих центрів; V – об'єм системи; θ – кут розсіяння;

$\Sigma'(\theta)$ – диференційний переріз розсіяння іона, що розраховується у борнівському наближенні:

$$\Sigma'(\theta) = \frac{m^2 v^2}{4\pi^2 \hbar^4} |W(K)|^2, \quad (1.4)$$

де $W(K)$ – матричний елемент псевдопотенціалу, K – є функція θ ;
 $v = V/N$ – об'єм, який припадає на один атом.

Після необхідних перетворень отримаємо вираз:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m^2 v}{\pi \hbar^4} \cdot \frac{1}{4K_F^4} \int_0^{2K_F} a(K) |w(K)|^2 K^3 dK, \quad (1.5)$$

у якому $w(K)$ характеризує амплітуду розсіяної хвилі одним іоном, а структурний фактор $a(K)$ враховує інтерференцію електронних хвиль, розсіяних всією системою іонів.

Загальний переріз розсіяння іона Σ може бути знайдений із співвідношення:

$$\Sigma = \frac{1}{n_0 \lambda} = \frac{v}{\lambda}, \quad (1.6)$$

де n_0 – число іонів в одиниці об'єму. Звідси:

$$\Sigma = \frac{m^2 v^2}{\pi \hbar^4 4K_F^4} \int_0^{2K_F} a(K) |w(K)|^2 K^3 dK, \quad (1.7)$$

де $a(K)$ – структурний фактор системи іонів, який характеризує їхнє взаємне геометричне розташування.

Враховуючи, що в (1.1) $n = n_0 z$ (де z – число вільних елементів в розрахунку на один атом) і підставивши (1.7), з урахуванням (1.5), в (1.1), отримаємо формулу для питомого опору рідкого металу:

$$\rho = \frac{m v_F}{e^2 z} \cdot \Sigma \quad (1.9)$$

Проаналізуємо характерні особливості отриманого виразу. Тут z – валентність металу, яка добре відома для неперехідних металів, а v_F в моделі вільних електронів може бути розрахована за формулою:

$$v_F = \frac{\hbar}{m} \left(3\pi^2 z \frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad (1.10)$$

де N – число Авогардо; V – молярний об'єм металу.

Таким чином, за теорією Займана характерні особливості питомого опору рідких металів залежать від величини інтегралу у виразі (1.7). Фізичний зміст інтегралу полягає у врахуванні амплітуди розсіяної електронної хвилі одним іоном з одночасним урахуванням інтерференції електронних хвиль, розсіяних всіма іонами металу. Таким чином, переріз розсіяння іона, згідно з (1.7), залежить від розсіюваної можливості одного іона, від взаємного розташування всієї сукупності іонів і від довжини хвилі ферміївських елементів. Можна зробити висновок, що теорія Займана вперше кількісно пояснила основні закономірності електропровідності рідких неперехідних металів і сплавів на їхній основі, що зокрема сприяє визнанню методу псевдопотенціалів як ефективного методу вивчення електронної структури металів.

Фабер і Займан узагальнили теорію електропровідності для випадку розплавів неперехідних металів [60]. Загальне рівняння для питомого електроопору розплаву має вигляд:

$$\rho = \frac{12\pi}{\hbar e^2 V v_F^2} \int_0^1 \overline{|W(g)|^2} g^3 dg, \quad (1.11)$$

де $\overline{|W(g)|^2}$ – середнє значення квадрату матричного елемента псевдопотенціалу для бінарного сплаву.

Оскільки в загальному вигляді розрахунок питомого опору за теорією Фабера і Займана доволі важкий, то для спрощення ввели поняття ідеального сплаву, який характеризується повною неупорядкованістю і рівністю парціальних структурних факторів і молярних об'ємів компонентів. Тоді

$$\rho = \frac{m v_F}{e^2} \frac{c_1 \Sigma_1 + c_2 \Sigma_2}{c_1 z_1 + c_2 z_2} \quad (1.12)$$

Тут c_α, c_β – атомні концентрації, а Σ_1, Σ_2 – перерізи розсіяння компонентів розплаву.

1.4.2 Питомий електричний опір металевих композитів

Композити на основі металевої матриці (ММС) розроблялися та застосовувалися в аерокосмічній, автомобільній та електронній промисловості починаючи ще з 1960-х років, завдяки їхнім винятковим механічним, електричним та тепловим характеристикам. Останнім часом ці композити викликають особливий інтерес у галузі мікроелектроніки із-за низького електричного опору, високої теплопровідності та високої механічної міцності.

Однією з найважливіших властивостей таких композитів з огляду на застосування в мікроелектроніці є електричний опір, моделі поведінки якого були запропоновані в [61, 62, 63, 64]. Однак теоретичні значення електричного опору, отримані на основі цих моделей, не узгоджувалися з експериментальними результатами. Відомо, що в процесі виготовлення композиційних матеріалів утворюється велика кількість залишкових напружень та дислокацій, які можуть мати вплив на електричний опір. У деяких моделях були частково враховані густина дислокацій та розподіл залишкових напружень [65, 66, 67, 68, 69, 70], але механізм, за допомогою якого залишкові напруження та дислокації впливають на електричний опір композитів, був нез'ясованим, а тому їхній вплив вважався незначним.

Утворення залишкових напружень та дислокацій під час обробки композитів зумовлене різницею між коефіцієнтами теплового розширення металевої матриці та домішок. Автори [67] обчислили густину дислокацій в композитах за допомогою методу призматичного перфорування (prismatic punching, уперше запропонований Смакулою для вивчення пластичних деформацій кристалів) та встановили, що тип матриці, а також тип, об'ємна частка, форма та розмір домішок впливають на розподіл та величину цих напружень і на густину дислокацій.

Теоретичні моделі розрахунків електричного опору композиту металевої матриці, запропоновані авторами [71], базувалися на чотирьох основних припущеннях:

- композит складається з двох фаз, матриці та домішок, без проміжного міжфазового шару;
- домішки рівномірно розподілені всередині матриці, отже, відстані між ними є постійними;
- композитною коміркою є весь зразок, який складається з домішкових елементів, оточених матрицею, що утворюють однакові об'ємні фракції;
- потік струму і в домішках, і в матриці відбувається шляхом вільної міграції електронів.

Згідно з цими припущеннями, питомий електроопір композитного зразка ρ дорівнює питомому електроопору композитної комірки і може бути обчислений шляхом інтегруванням тонких зрізів композитної комірки. Розрахунок ρ композитів, укріплених домішками у вигляді суцільних волокон, відрізнявся від ρ коротких волокон та твердих частинок із-за різниці у розподілі домішок та їхньої конфігурації.

Для суцільного, зміцненого неперервними волокнами металевого матричного композиту, як у випадку багат шарових карбонових нанотрубок, розрахунок електричного опору базується на припущенні, що електрони рухаються у поздовжньому напрямі, а волокна розташовані або у поздовжньому напрямі, або в поперечному, або укладені перехресно. Поздовжні та поперечні конфігурації волокон у комірці схематично проілюстровані на рис. 5.1.

На рис. 1.5а показано поздовжню композитну комірку довжиною w , шириною $2D_f$, висотою $2D_f$ та радіусом волокна r . Електричний опір поздовжньої композитної комірки, R_L , може бути отриманий як результат паралельного з'єднання опорів домішки R_f і матриці R_m у вигляді:

$$R_L = \frac{R_f \cdot R_m}{R_f + R_m} = \frac{w \rho_f \rho_m}{4D_f^2 [\rho_f(1-V_f) + \rho_m V_f]} \quad (1.13)$$

де ρ_f і ρ_m – питомі електроопори, відповідно, домішки і матриці, V_f – об'ємна частка волокна.

Оскільки $R_L = \rho_L \frac{w}{4D_f^2}$, питомий електроопір комірки виражається як

$$\rho_L = \frac{\rho_f \rho_m}{\rho_f(1-V_f) + \rho_m V_f} \quad (1.14)$$

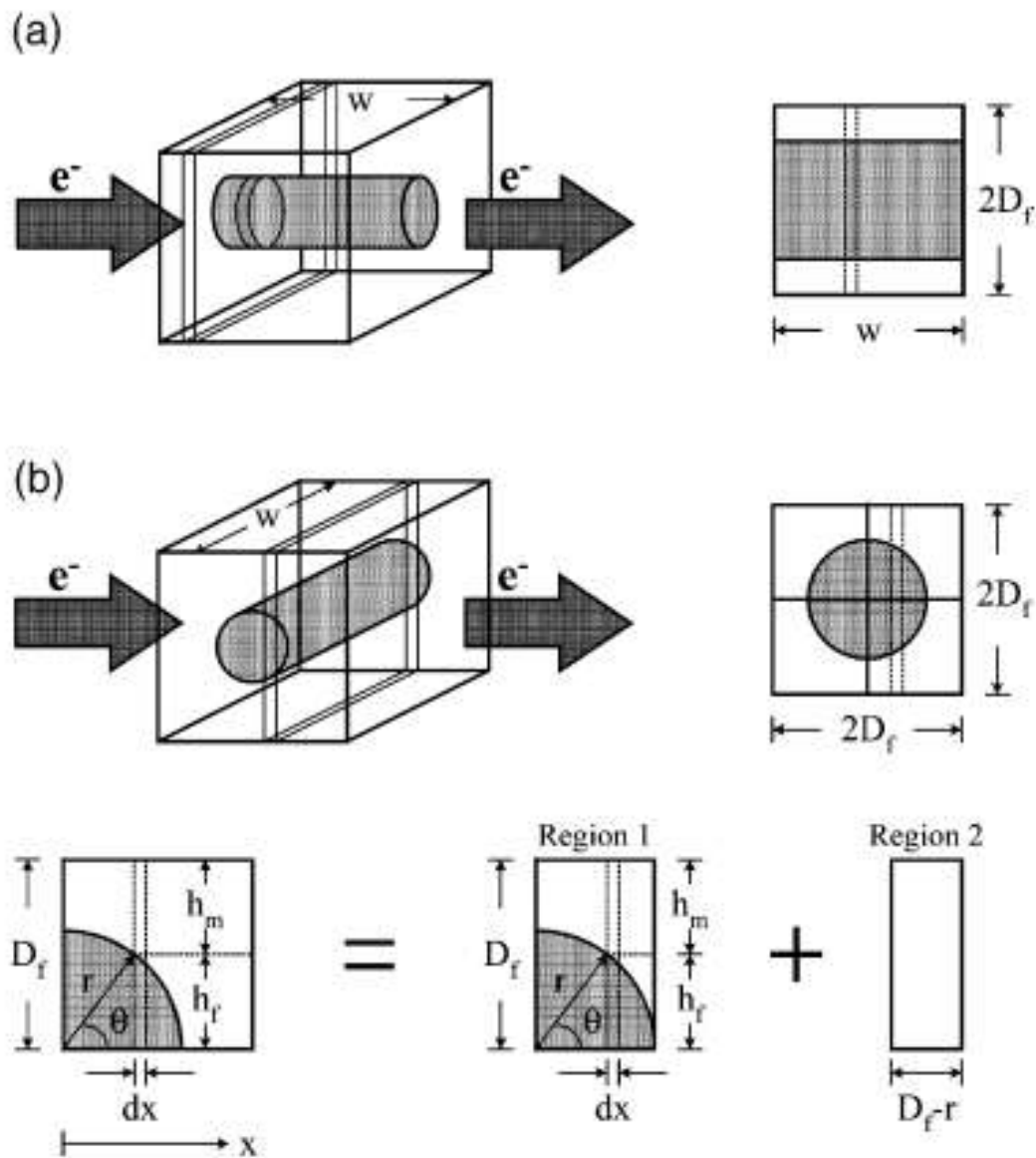


Рис. 1.5 Схематичне зображення (а) поздовжнього та (б) розміщення домішок в композиті, зміцненому неперервними волокнами [71]

Якщо домішка є діелектриком, тобто, $\rho_f \gg \rho_m$, то ρ можна спростити:

$$\rho_L^\infty = \frac{\rho_m}{1-V_f} \quad (1.15)$$

Електричний опір композитної комірки довжиною w , шириною $2D_f$, висотою $2D_f$ та радіусом r поперечно розміщеного домішкового волокна (Рис. 15b) можна отримати, обчисливши опір 1/4 комірки, яка складається з

двох ділянок: ділянки 1, що складається як з домішки, так і з матриці з комбінованим електричним опором R_1 та ділянки 2, що складається лише з матриці з електричним опором R_2 . У ділянці 1 диференціальні електричні опори домішки та матриці ϵ , відповідно, $dR_f = \rho_f \frac{dx}{wh_f}$ і $dR_m = \rho_m \frac{dx}{wh_m}$.

Отже, диференціальний електричний опір ділянки 1 становить:

$$dR_1 = \frac{dR_f \cdot dR_m}{dR_f + dR_m} = \frac{\rho_m \rho_f r \sin \theta}{w[\rho_m r \sin \theta + \rho_f (D_f - r \sin \theta)]} d\theta \quad (1.16)$$

Середній електричний опір області 1, R_1 , можна отримати, інтегруючи dR_1 від $\theta = \pi/2$ до $\theta = 0$ як $R_1 = \int_{\pi/2}^0 dR_1$. Оскільки $R_1 = \rho_1 \frac{r}{wD_f}$, то середнє значення питомого електроопору області 1, ρ_1 , може бути виражене як:

$$\rho_1 = \frac{D_f}{r} \int_{\pi/2}^0 \frac{\rho_m \rho_f r \sin \theta}{(\rho_f - \rho_m) r \sin \theta - \rho_f D_f} d\theta \quad (1.17)$$

Обчисливши цей вираз, отримуємо:

$$\rho_1 = \frac{D_f \rho_m}{r} \left\{ \frac{2 \rho_f^2 D_f \tan^{-1} \left[\sqrt{\frac{\rho_f D_f + (\rho_f - \rho_m) r}{\rho_f D_f - (\rho_f - \rho_m) r}} \right]}{(\rho_f - \rho_m) \sqrt{\rho_f^2 D_f^2 - (\rho_f - \rho_m)^2 r^2}} - \frac{\pi \rho_f}{2 (\rho_f - \rho_m)} \right\} \quad (1.18)$$

Ширина 1/4 композитної комірки, D_f , змінюється з об'ємною часткою домішки і може бути отримана з простого розрахунку:

$$V_f = \frac{\pi r^2}{4D_f^2} \Rightarrow D_f = \sqrt{\frac{\pi}{4V_f}} r \quad (1.19)$$

Позачивши $\beta = \frac{r}{4D_f} = \sqrt{\frac{4V_f}{\pi}}$, питомий електроопір 1/4 складеної комірки:

$$\rho_1 = \frac{\rho_m}{\beta} \left\{ \frac{2 \rho_f^2 D_f \tan^{-1} \left[\sqrt{\frac{\rho_f + (\rho_f - \rho_m) \beta}{\rho_f - (\rho_f - \rho_m) \beta}} \right]}{(\rho_f - \rho_m) \sqrt{\rho_f^2 - (\rho_f - \rho_m)^2 \beta^2}} - \frac{\pi \rho_f}{2 (\rho_f - \rho_m)} \right\} \quad (1.20)$$

Область 2 складається лише з матриці, отже $\rho_2 = \rho_m$ і питомий електроопір 1/4 поперечної композитної комірки, $\rho_{T(1/4)}$, можна виразити як:

$$\rho_{T(1/4)} = \rho_1 \frac{r}{D_f} + \rho_m \frac{D_f - r}{D_f} = \rho_1 \beta + \rho_m (1 - \beta) \quad (1.21)$$

а електричний опір як:

$$R_{T(1/4)} = \rho_{T(1/4)} \frac{D_f}{D_f w} = \frac{\rho_{T(1/4)}}{w} \quad (1.22)$$

Композитна комірка складається з чотирьох однакових 1/4 складових комірок. Отже, питомий опір композитної комірки, ρ_T , дорівнює $\rho_{T(1/4)}$, а отже, опір такої комірки, R_T , дорівнює $R_{T(1/4)}$. Таким чином, питомий електроопір поперечної композитної комірки становить:

$$\rho_T = \rho_f \beta + \rho_m (1 - \beta) = \rho_m \left\{ 1 - \beta + \frac{2 \rho_f^2 \tan^{-1} \left[\frac{\rho_f + (\rho_f - \rho_m) \beta}{\rho_f - (\rho_f - \rho_m) \beta} \right]}{(\rho_f - \rho_m) \sqrt{\rho_f^2 - (\rho_f - \rho_m)^2 \beta^2}} - \frac{\pi \rho_f}{2 (\rho_f - \rho_m)} \right\} \quad (1.23)$$

Якщо $D_f \gg r$, тобто об'ємна частка домішок прямує до нуля, то $\beta \approx 0$ і $\rho_T \approx \rho_m$.

Якщо домішка є діелектриком, тобто $\rho_f \approx \rho_m$, отримаємо спрощений вираз:

$$\rho_T^\infty = \rho_m \left\{ 1 - \beta - \frac{\pi}{2} + \frac{2 \tan^{-1} \left[\sqrt{\frac{\beta+1}{\beta-1}} \right]}{\sqrt{1-\beta^2}} \right\} \quad (1.24)$$

У випадку перехресно укладених волокон питомий електроопір композиту можна виразити як поєднання питомих опорів поздовжніх та поперечних композиційних комірок. Усереднивши обернені питомі опори у поздовжньому та поперечному напрямках, отримаємо питомий опір такого композиту:

$$\rho_c(f) = \frac{2\rho_L\rho_T}{\rho_L + \rho_T} \quad (1.25)$$

У випадку композиту з вусоподібними або короткими волокнами, розташованими випадковим чином, вираз для питомого електроопору аналогічний виразу для багат шарового неперервного волокнистого композиту. Питомий електроопір поєднує вклади поздовжніх та поперечних складових, але об'ємні частки поздовжніх та поперечних волокон не обов'язково однакові. Згідно з [72], 3/8 всіх волокон задіяно у перенесенні електронів у поздовжньому напрямку, а 5/8 – у поперечному. Отже, для такого композиту:

$$N = \frac{3}{8} N_L + \frac{5}{8} N_T \quad (1.26)$$

де N , N_L і N_T – загальна кількість волокон, і ті, що розташовані, відповідно, в поздовжньому та поперечному напрямках. Питомий електричний опір

композиту з короткими волокнами, ρ_c (sf) може бути отриманий, як комбінуючи опорів поздовжніх та поперечних композиційних комірок, і виражений як:

$$\rho_c \text{ (sf)} = \frac{8\rho_L\rho_T}{5\rho_L+3\rho_T} \quad (1.27)$$

Як показали дослідження, існує декілька видів карбонових нанотрубок, таких як одношарові CNT (SWCNT), двошарові CNT (DWCNT), а також багатшарові нанотрубки (MWCNT). Зауважимо, що деяка плутанина є через те, що порожнисті вуглецеві нановолокна, які не мають безперервної концентричної структури, вважають нерідко або одношаровими, або багатшаровими. Слід також врахувати, що різними методами синтезу виготовляються CNT з різною довжиною, кристалічністю та дефектами, а також зразки з різними рівнями чистоти (вміст вуглецевого елемента порівняно з іншими елементами та вміст CNT порівняно з іншими вуглецевими утвореннями). Часто не береться до уваги той факт, що SWCNT та MWCNT однакової довжини мають різну вагу. Важливо і те, що, залежно від кількості стінок, внутрішнього або зовнішнього діаметра вага та густина нанотрубок змінюються в дуже широкому діапазоні. Всі ці особливості суттєво ускладнюють розрахунки питомого електричного опору таких складних композитів, а тому експеримент є єдиним надійним способом визначення абсолютних значень структурно-чутливих властивостей.

Висновки до розділу 1

З аналізу результатів попередніх досліджень випливає, що домішки наночастинок різної природи та розміру в сплавах на основі Sn евтектичної та біляевтектичної композицій, зокрема, у сплавах потрійної системи Sn–Ag–Cu, покращують низку механічних властивостей, зокрема, підвищують мікротвердість і міцність на розтяг, а також міцність на зсув спаїв між сплавом та мідною основою. Висновки базувалися на даних скануючої електронної мікроскопії, рентгеноструктурного і рентгеноспектрального аналізу, що

дозволили встановити фазовий склад, мікроструктурні та морфологічні особливості сплавів.

Однак на відміну від численних теоретичних та експериментальних досліджень механічних характеристик, структурно-чутливі теплофізичні та електрофізичні властивості властивості евтектичних та біляевтектичних сплавів на основі Sn вивчені недостатньо. Дотепер не було проведено комплексних досліджень структурно-чутливих характеристик, структури та мікроструктури цих сплавів у рідкому стані, а такі характеристики мають значний вплив на формування властивостей сплавів у твердому стані.

Тому отримання даних про поведінку електропровідності та теплопровідності сплавів потрійної системи Sn–Ag–Cu в широкому інтервалі температур, дослідження впливу металевих та неметалевих наночастинок на поведінку структурно-чутливих теплофізичних властивостей цих сплавів, а також на мікроструктуру утворених нанокомпозитних сплавів є особливо актуальними як з точки зору фундаментальної науки, так і для практичних застосувань, оскільки сприятимуть отриманню нових функціональних матеріалів шляхом синтезу нанокомпозитних матеріалів, у яких нанорозмірні частинки, введені в базовий об'ємний матеріал (матрицю), дозволяють керувати його властивостями у широкому діапазоні фізико-хімічних та механічних параметрів.

Розділ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження розплавів за високих тисків і температур можливі лише з використанням експериментального обладнання, що може функціонувати в широкому діапазоні температур і є стійким до впливу хімічно агресивних речовин, якими нерідко є сплави в рідкому стані. Корозія стінок контейнерів з розплавами, електродів та інших конструкційних частин обладнання, окислення зразків, а також їхня підвищена токсичність, високий тиск насичених парів тощо є факторами, що ускладнюють проведення вимірювань [73, 74].

Існують і специфічні проблеми, пов'язані з дослідженням властивостей окремих металів та сплавів, такі як синтез, заповнення розплавленим зразком комірок, забезпечення однорідного теплового поля чи підтримка необхідного градієнта температури. Застосування різних методів досліджень з використанням специфічного обладнання, для якого характерні власні похибки, вимагає порівняння отриманих результатів [75], що суттєво розширює довірчий інтервал комплексних експериментальних даних, однак, може не виявляти як низку особливостей об'єктів, що досліджуються, так і фізичних явищ в цілому. Підвищення точності експериментальної інформації вимагає збільшення масиву первинних результатів, а також об'єднання вимірювання декількох характеристик у одному експерименті на тому самому зразку. Це стало можливим завдяки застосуванню нових методів і комп'ютеризованих комплексів для отримання, реєстрації і обробки експериментальних даних.

У розділі описано експериментальне обладнання та методи, застосовані для досліджень електропровідності та теплопровідності, а також методи синтезу зразків індукційною плавкою; синтезу наночастинок хімічним відновленням; пресування для підготовки композитних зразків з вуглецевими нанотрубками; металографічного аналізу для дослідження мікроструктури; X-променевих високотемпературних досліджень. Приділено увагу аналізу похибок експерименту, зумовлених екстремальними термодинамічними

умовами, в яких проводилися дослідження, та впливом вимірювальної апаратури на достовірність результатів.

2.1 Методика виготовлення експериментальних зразків

Експериментальні зразки, які досліджували в роботі, виготовляли з елементів Ag, Cu, Sn (99,999 % чистоти, Alfa Aesar) методом індукційної плавки в дуговій печі в захисній атмосфері високочистого аргону, додатково очищеній преплавленням титанового гетера, використовуючи невитратний вольфрамовий електрод. Щоб досягти гомогенності, зразки переплавляли три рази, перевертаючи після кожного чергового преплавлення. Стехіометричний склад отриманих сплавів визначали методом X-променевого фазового аналізу. Для досліджень використовували як об'ємні зразки, так і зразки, отримані у формі тонких стрічок. Стрічки виготовляли методом швидкого загартування на обладнанні Інституту фізики Словацької Академії Наук (м. Братислава). Для цього подріблений об'ємний зразок поміщали у відкриту кварцеву ампулу, розташовану всередині нагрівного індукційного контура і під'єднану до балона з аргонем. Зразок нагрівали до температури 400 К, після чого розплав витискався з ампули під дією надлишкового тиску Ar через її нижній прямокутний отвір на поверхню масивного обертового мідного гартувального диска, поверхнева швидкість обертання якого становила 20 м/с (Рис. 2.1). Форма отриманих стрічок (20-30 мкм завтовшки і шириною від 6 до 10 мм) уможливорює спаювання широких ділянок різних деталей з точно визначеними розмірами, що є дуже перспективним для з'єднання композитів з металевими матрицями [76].

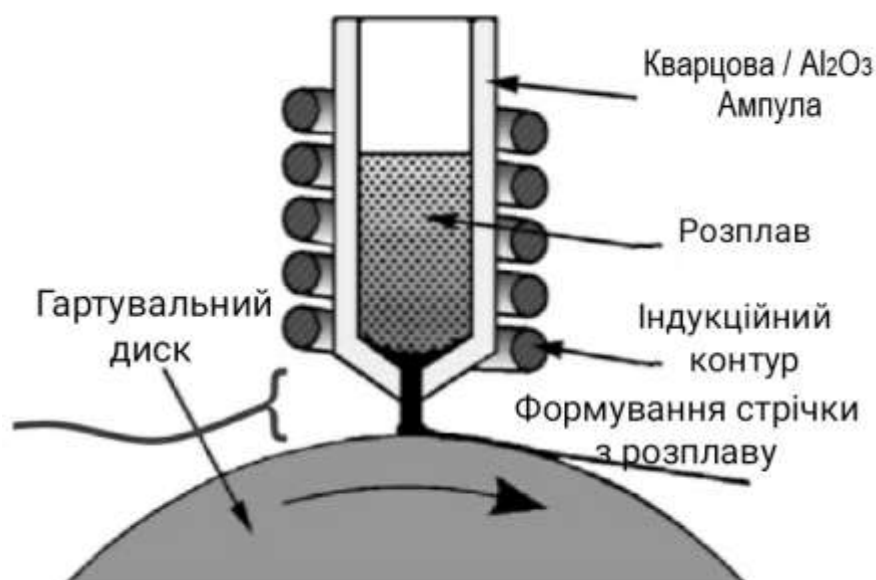
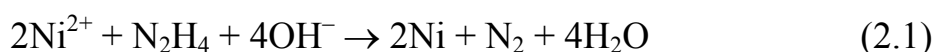


Рис. 2.1 Схема формування стрічки методом швидкого загартування

2.2 Синтез наночастинок

Синтез наночастинок Ni проводили методом хімічного відновлення [77]. Для цього 0,5 г хлориду нікелю (NiCl₂; AlfaAesar) розчиняли в 60 мл дистильованої води, як прекурсора металу, під час неперервного магнітного перемішування (суміш А). Інший розчин отримували змішуванням 20 мл моногідрату гідразину (N₂H₄·H₂O; AlfaAesar) і 1,0 г гідроксиду натрію (NaOH; AlfaAesar), як відновника, в 20 мл 80 дистильованої води (суміш В). Потім 0,02 г полівінілпіролідону (ПВП), як поверхнево-активної речовини, додавали до суміші Б. Наприкінці суміш Б додавали краплями до суміші А під магнітним перемішуванням до появи сильного темного кольору. За підвищеної температури 338 К наночастинок нікелю утворювалися приблизно через 30 хв. Хімічна реакція, за якою відновлюється вміст хлориду нікелю, визначається як:



Після завершення реакції отриманий осад відокремлювали від залишкового розчину центрифугуванням за 4000 об/хв протягом 30 хв., декілька разів промивали великою кількістю дистильованої води і етанолу,

фільтрували і осушували за кімнатної температури у вакуумі протягом одного дня.

Розмір і морфологію осаджених наночастинок досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа ESEM, Zeiss Supra 55VP.

У дослідженнях використано також наночастинок Со чистотою 99,8 %, середній розмір яких становив 28 нм (IoLiTec GmbH, Німеччина, https://nanomaterials.iolitec.de/sites/nanomaterials.iolitec.de/files/downloads/2017-01-25-SP%20Price%20List%20Nano2017_V1.pdf).

2.3 Особливості досліджень електрофізичних властивостей металевих сплавів

Стабільність хімічного складу досліджуваного розплаву за високих температур є однією з основних умов коректного експерименту та достовірності результатів. Тому для збереження стехіометрії зразка, що може порушуватися внаслідок випаровування, вимірювання проводили в атмосфері аргону під тиском. Після попереднього відкачування і продування всієї системи нейтральним газом у високотемпературній камері створюють надлишковий тиск аргону до 50 МПа. Застосована у даній праці методика досліджень електрофізичних властивостей реалізована на установці, схема якої наведена на рис. 2.2 [79].

Деталі камери виготовлені з нержавіючої сталі. Циліндр камери з обох сторін закритий тефлоновими ущільнювачами, на нижньому вмонтовано мідні масивні конічні електроди з поперечним перерізом 12 мм^2 , через які до нагрівача підведеться струм. Через верхній ущільнювач проходять мідні зонди перерізом 7 мм^2 , через які виводять від зразка в камері вимірювальні проводи. У верхній ущільнювач вмонтовано також низку керамічних гермовведень на епоксидній ізоляції для підключення електродів і під'єднаних до комірки зі зразком термопар. Для уникнення перегрівання камери застосовано також систему теплових екранів і водяне охолодження [79].

Високотемпературні вимірювання в щільному газовому середовищі, на відміну від експериментів у вакуумі, вимагають мінімізації процесів теплоперенесення. Наявність градієнтів температури в робочій камері сприяє поширенню конвективних потоків, які можуть викликати небажане зменшення потужності нагрівального елемента, а також ускладнити контроль за тепловим полем навколо зразка [80].

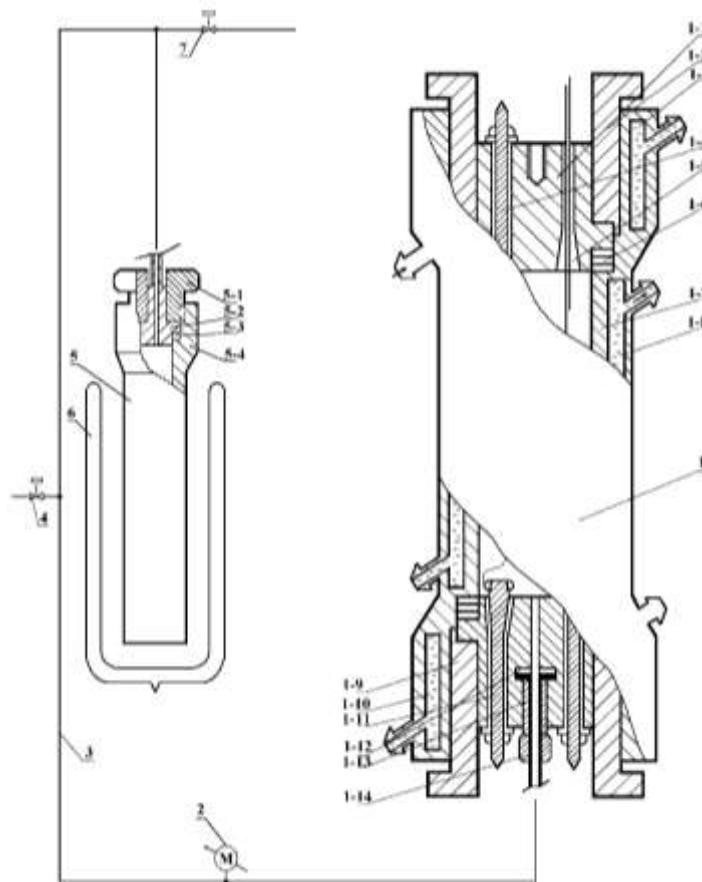


Рис. 2.2 Схема установки для високотемпературних вимірювань електропровідності: 1–1, 1–9 – верхній і нижній ущільнювачі; 1–2 – затискуючий фланець; 1–3, 1–8, 1–10 – контури водяного охолодження; 1–4 – вимірювальні зонди; 1–5 – термоелектроди; 1–6, 1–12 –тефлонові ущільнювачі; 1–7 –корпус камери; 1–11– електровводи; 1–13 – штуцер газопроводу; 1–14 – затискуюча гайка; 2. Манометр; 3. Газопровід високого тиску; 4. Кран для подачі газу з балону; 5. Ємність–зріджувач; 5–1 – затискуюча гайка; 5–2 – обтюратор; 5–3 – тефлонове ущільнення; 5–4 – корпус; 6. Посудина Дьюара; 7. Випускний газовий кран [79]

Таким чином, за високотемпературних досліджень у газовому середовищі під тиском вільна конвекція є суттєвим джерелом похибок, які не піддаються точному розрахунку, оскільки залежать від багатьох факторів, таких як геометричні параметри зразка, природа середовища тощо. Згідно з [81], у діапазоні робочих температур до 2000 К під тиском аргону до 50 МПа до 20 % потужності нагрівача передається комірці шляхом теплоперенесення.

Трисекційний нагрівач спеціальної конструкції, схема якого подана на рис. 2.3, зводить конвекційні потоки до мінімуму [82]. Каркас кожної секції – це керамічний циліндр з нітриду бору (BN) з внутрішнім діаметром 24 мм і висотою 60 мм. Товщина стінки циліндра – 8 мм. Всередині циліндра розміщена нагрівна спіраль з молібденового або вольфрамового дроту діаметром від 0,6 до 1,0 мм.

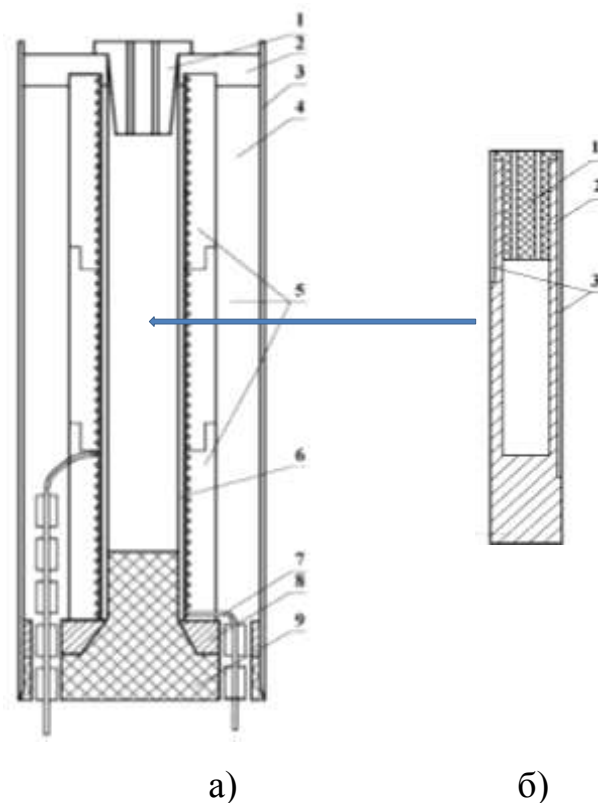


Рис. 2.3 (а) Схема нагрівача: 1 – корок з нітриду бору; 2,8,9 – теплові ущільнювачі; 3 – металічний кожух; 4 – порошок нітриду бору; 5 – діелектричні каркаси; 6 – діелектричний циліндр; 7 – нагрівальний елемент.

(б) Схема контейнера–термостата: 1 – кришка з отворами для підвідних проводів; 2 – корпус; 3 – пази для термопар керування нагрівачем [79]

Розміщення нагрівного елемента на внутрішній стінці циліндра дозволяє суттєво зменшити розсіяння потужності, а також знизити інерційність, що важливо у разі автоматичного регулювання теплового поля під час проведення вимірювань. Три секції, розміщені вертикально одна над одною і скріплені між собою, знаходяться у металевому кожусі. Простір між кожухом і керамікою заповнений теплоізоляційним порошком нітриду бору.

Однорідність температурного поля вздовж комірки за рахунок мінімізації вільної конвекції аргону в гарячій зоні нагрівника забезпечується мідним контейнером–термостатом (рис. 2.3,б), ізольованим від нагрівальних спіралей. Така конструкція практично виключає конвективне теплоперенесення від нагрівника до термостата і, відповідно, зводить до мінімуму подібну передачу тепла комірці з розплавом. Заземлений контейнер, до того ж, дає змогу екранувати зразок від мережних наведень нагрівальних елементів, що важливо під час вимірювання електрофізичних характеристик.

У верхній та нижній частинах нагрівника встановлено теплові ущільнювачі з BN, що також запобігають вільній конвекції нагрітого аргону з робочої зони нагрівника. Секції живляться змінним струмом частотою 50 Гц від ВРТ–3 через узгоджувальний трансформатор потужністю 2 кВт. Керування нагріванням кожної секції здійснюється від сигналів Pt/PtRh 10 термопар, розміщених у виїмках контейнера поблизу нагрівального елемента, що істотно знижує інерційність системи регулювання теплового поля.

Така конструкція нагрівника з трьома незалежно контрольованими нагрівальними елементами, а також відносно велика теплоємність контейнера у поєднанні з високою теплопровідністю міді здатна забезпечити однорідне температурне поле в межах 0,2–0,3 К в інтервалі температур до 1300 К. Градієнт температури вздовж комірки в кожному експерименті контролюється платино-родієвою диференціальною термопарою.

2.3.1 Особливості конструкції вимірювальної комірки

Оскільки іонно-електронні рідини нерідко є хімічно агресивними, то до матеріалів комірки та електричних контактів ставляться особливі вимоги. До температури 1400 К можна використовувати різні види скла: кварц, пірекс, за вищих температур – керамічні матеріали BeO, ZrO тощо, а також метали з високою температурою плавлення – молібден, вольфрам, тантал. Одна з найбільш вдалих конструкцій – комірка, виготовлена з Al₂O₃, що розширювала температурний діапазон до 1800 К. Однак її пористість значно погіршує діелектричні властивості кераміки і впливає на похибку. Крім того, складність виготовлення комірок заданої конфігурації примусила відмовитись від цих матеріалів і зупинитися на нітриді бору, що механічно добре обробляється і має унікальні антикорозійні та діелектричні властивості [83].

Важливу роль відіграють форма, конструкція та орієнтація комірок, що зумовлено специфікою роботи з розплавами. Перш за все, слід запобігти конвекції, що неминуче виникає внаслідок градієнтів температури і може привести до того, що похибка вимірювання стане сумірною з абсолютним значенням вимірюваних параметрів [79]. Водночас температурний градієнт є необхідним під час вимірювання термоЕРС. Найпростіше і найраціональніше цю проблему можна вирішити, виготовивши комірку у вигляді вертикального циліндричного контейнера з якомога меншим внутрішнім діаметром. Малий діаметр потрібний для зменшення горизонтальних складових градієнтів концентрації та температури, що, згідно з [84], є необхідною умовою зменшення конвекції. Щодо виникнення конвекції за вертикальних градієнтів температури, то критерієм її появи є параметр Релея:

$$R_r = \frac{\bar{g}\beta r^4 |gradT|}{\nu K} \quad (2.2)$$

де β – коефіцієнт теплового розширення зразка, r – радіус робочої порожнини комірки, ν – в'язкість розплаву, K – температуропровідність розплаву. За умови $R_r < R_{\text{крит}}$ конвекція зводиться до мінімуму, і досягнути цього можна, якщо

відношення довжини робочої порожнини комірки до її радіуса є не меншим від 25, якщо співпадають напрями T і g .

На підставі отриманих результатів з $R_{\text{крит}}$, а також з урахуванням властивостей досліджуваних об'єктів і роздільної здатності апаратури, визначають оптимальні розміри контейнерів, призначених для виготовлення комірок, у яких проводяться прецизійні вимірювання електропровідності до 1200 К та комплексні вимірювання температурних залежностей електропровідності і термоЕРС до ~ 2000 К.

Схему комірки наведено на рис. 2.4. Висота робочої порожнини може змінюватися в діапазоні 50–60 мм, діаметр – 3-4,2 мм під час експериментів з різними системами. У стінці комірки вздовж вертикальної осі на однаковій відстані один від одного (5-10 мм) вмонтовано графітові електроди, що є контактами у разі під'єднання зразка до окремих вимірювальних кіл [85]. В електроди впресовано термопари, а також струмові електродзонди (рис. 2.4).

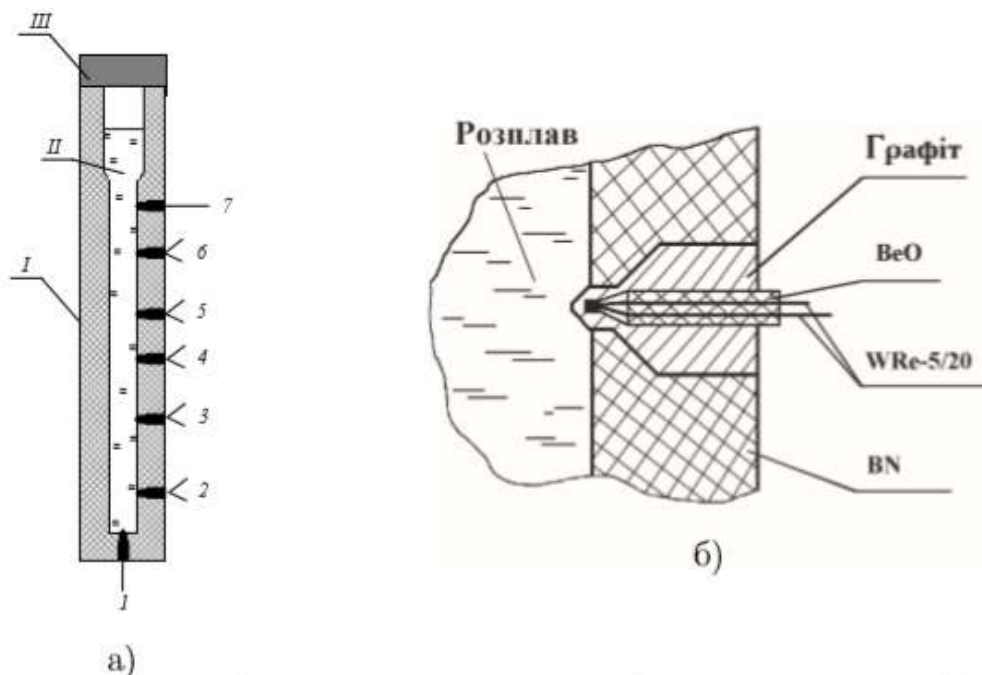


Рис. 2.4 Чотиризонна комірка для комплексних вимірювань електропровідності і термоЕРС розплавів: I – контейнер з кераміки нітриду бору; II – зразок; III – кришка; 1,7 – графітові струмові електроди; 2–6 – графітові електроди, що вимірюють електричні потенціали, з впресованими термопарами (а) та схема під'єднання термопари до графітового електрода (б) [79]

Термопари застосовуються як для вимірювання температури, так і для визначення термоЕРС зразка. Окремі термоелектроди термопар також використовуються як потенціальні електроди в процесі вимірювання електропровідності.

Попередні експериментальні дослідження показали, що оптимальною є чотирисекційна комірка. Така структура комірки дозволяє проводити високоточні вимірювання електропровідності неоднорідних розплавів і дослідити кореляцію між профілем концентрації розплаву та електрофізичними властивостей за висотою розплаву [86]. Окрім цього, комірки описаної конструкції дають змогу суттєво підвищити точність вимірювань залежності електропровідності від температури $\sigma(T)$ завдяки наявності декількох вимірювальних зон. Це досягається, по-перше, за рахунок збільшення кількості однотипних результатів у різних зонах, тобто, розширюється статистичний набір даних. По-друге, вимірювання одних і тих самих параметрів на окремій зоні й відразу на двох, трьох, а також вздовж усієї робочої довжини комірки дають змогу аналітично вилучати як електричні наведення, що виникають у підвідних проводах та на контактах, так і систематичні відхилення вимірювальних приладів.

Синтез та підготовка зразка, а також заповнення ним комірки так, щоб не допустити утворення пустот у досліджуваному розплаві, є запорукою достовірності результатів. Для усунення окисного шару попередньо наважені зразки занурюються на декілька секунд у водний розчин HNO_3 , потім промиваються дистильованою водою і осушуються ацетоном. Далі вони поміщаються в кварцові ампули, що відкачуються до 10^{-2} – 10^{-3} мбар, після чого запаюються. Зразки синтезуються у камері високого тиску. Температура синтезу і надлишковий зовнішній тиск визначаються індивідуальними властивостями дослідних зразків. Перетікання розплавленого зразка в комірку відбувається під невеликим тиском ($\sim 2 \cdot 10^5$ Па). Критерієм заповнення комірки є поява електричного контакту між струмовими електродами.

2.3.2 Методика вимірювання електропровідності у рідкому стані

Однією з найважливіших умов, необхідних для коректних досліджень і отримання достовірних результатів, є комплексне вимірювання декількох властивостей досліджуваного об'єкта. Тому для глибшого аналізу цієї поведінки, крім вимірювання електропровідності, досліджують термоЕРС, теплопровідність, магнітну сприйнятливність, коефіцієнт Холла тощо. Якщо ці властивості визначаються незалежно і різними методами в окремих експериментах, то кожному числовому значенню відповідає окремий температурний інтервал. Тому таке прив'язування даних до температурної шкали є складним, і зіставлення окремих залежностей, наприклад електропровідності та термоЕРС, у багатьох випадках некоректне. Окрім цього, незалежні експерименти не забезпечують ідентичності умов вимірювань – неоднакова концентрація, розміри і маса зразків, зовнішній тиск тощо. Водночас для детального аналізу фазового переходу важливо вивчати кореляцію між окремими характеристиками речовини. Оскільки чутливість різних властивостей до зовнішніх умов не завжди однакова, то розбіжність останніх також приводить до розкиду даних і, звичайно, ускладнює їх теоретичну інтерпретацію. Таким чином, перевагу слід надавати методикам, які забезпечують чітке зіставлення "властивість-температура" і, за необхідності, дають можливість в одному експерименті на одному і тому самому зразку протягом оптимального проміжку часу визначити декілька фізичних характеристик, зокрема, електропровідність та термоЕРС на використаній у роботі установці.

Дослідження електропровідності можливе як безконтактними, так і контактними методами. Перевага перших полягає в тому, що досліджуваний зразок перебуває в герметичному діелектричному контейнері і не взаємодіє з металічними контактами. Стехіометрія зразка при цьому практично постійна, оскільки його хімічний склад з підвищенням температури може змінюватись лише внаслідок зміни умов термодинамічної рівноваги між рідкою і газовою

фазами. Такі методи не потребують застосування вакуумної техніки чи техніки для створення і підтримування надлишкового тиску нейтрального газу. Недолік безконтактних методів – значна похибка вимірювань. Окрім того, безконтактні вимірювання електропровідності не вдається поєднати з вимірюваннями інших електричних параметрів. Тому такі методи непридатні для вимірювань електропровідності неоднорідних сплавів, зокрема систем з розшаруванням, і у разі високотемпературних досліджень перевагу надають контактним методам.

Як правило, використовуються 4-секційні комірки, для агресивних розплавів – дворадіусні. Для правильного визначення абсолютних значень $\sigma(T)$ попередньо знаходять геометричні фактори комірки $K_{ij} = l_{ij}/S_{ij}$, де l_{ij} – довжина секції між i - та j - електродами, S_{ij} – поперечний переріз секції. Тарування проводиться за ртуттю і за 20 % -ним водяним розчином NaCl, питомий опір яких визначається з додаткових експериментів за кімнатної температури. Для цього використовуються спеціальні прецизійні комірки, розміщені в термостаті. Визначені таким способом геометричні фактори перераховуються для всього температурного інтервалу вимірювань із урахуванням теплового розширення нітриду бору. Під час тарування стабілізований змінний струм (63 Гц) пропускався між графітовими електродами (4) (див. рис. 2.4). Падіння напруги між електродами вимірювалось у разі комутації відповідних електричних кіл. У разі використання комірки з більшою кількістю секцій відповідно зростає і кількість можливих комбінацій пар електродів [86]. Вимірювані напруги в кожному випадку можна записати так:

$$U = \sigma^{-1} I K_{ij} + U_i + U_j + U_0 \quad (2.3)$$

де $\sigma^{-1} = \rho_0$ – відомий питомий опір тарувальної рідини, K_{ij} – невідомий геометричний фактор, U_0 – паразитний сигнал вимірювального приладу, U_i ($U_i = U_j$ за $i=j$) – паразитний сигнал – наведення в електричному колі "і-зонд – прилад". Зауважимо, що U_0 і U_i є джерелами значних похибок за тарування і особливо у разі високотемпературних вимірювань.

Для 4-зонної комірки маємо систему десяти рівнянь типу (2.4) з десятьма невідомими, розв'язавши яку, отримаємо шукані значення геометричних

факторів. Похибка визначення K_{ij} залежить лише від класу точності вимірювальних приладів і від похибки визначення питомого опору калібрувальних рідин.

Досліджуючи зразки у тарованій комірці, унаслідок аналогічних вимірювань розв'язуємо зворотну задачу: за відомими K_{ij} , U та I визначаємо електропровідність. Для цього досліджуємо гомогенний зразок у однорідному температурному полі, вимірюємо спади напруги між різними парами потенціальних зондів. Вибравши мінімальну кількість необхідних комбінацій, отримуємо систему аналогічних лінійних рівнянь:

$$\begin{aligned}
 U_{12} &= \sigma^{-1} I K_{12} + U_1 + U_2 + U_0, \\
 U_{35} &= \sigma^{-1} I K_{23} + U_2 + U_3 + U_0, \\
 U_{34} &= \sigma^{-1} I K_{34} + U_3 + U_4 + U_0, \\
 U_{45} &= \sigma^{-1} I K_{45} + U_4 + U_5 + U_0, \\
 U_{15} &= \sigma^{-1} I K_{15} + U_1 + U_5 + U_0, \\
 U_{13} &= \sigma^{-1} I K_{13} + U_1 + U_3 + U_0, \\
 U_{35} &= \sigma^{-1} I K_{35} + U_3 + U_5 + U_0.
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Звідки

$$\sigma^{-1} = \frac{U_{25} - U_{24} + U_{35} - U_{23}}{K_{25} - K_{24} + K_{35} - K_{23}} I^{-1} \tag{2.5}$$

При цьому, як бачимо з (2.5), усі наведення аналітично виключаються. Температура зразка через кожні 25–50 К вирівнювалася, завдяки чому точно визначались електропровідність і паразитні сигнали-наведення U_0 – U_5 , значення яких екстраполювалися в інтервалі наступних 25–50 К і використовувалися для визначення залежності електропровідності від температури $\sigma(T)$ окремих зон. Наявність мідного контейнера-термостата, заземленого через корпус камери, який є екраном від мережних наведень нагрівника, спрощувала екстраполяцію. Зазначимо, що наведення становлять у деяких випадках від 60 % до 80 % абсолютних значень U_i і визначаються силою струму. Решта складових U_i , що виникають на контактах лінії "і-зонд–прилад", за абсолютним значенням

суттєво не змінюються в діапазоні від 500 до 1300 К і лінійно залежать від температури.

Для обчислення $\sigma(T)$ у (2.5) використано вираз для струму $I=(U_{\text{ЕТ.}}-U_0)/R_{\text{ЕТ.}}$, де $U_{\text{ЕТ.}}-U_0$ – спад напруги на співмірному з опором досліджуваного зразка еталонному опорі $R_{\text{ЕТ.}}$ (P310:0.01), U_0 – паразитний сигнал вимірювального приладу. Це дозволяє аналітично вилучити зумовлену наведеннями похибку визначення струму I , як складову загальної похибки вимірювання $\sigma(T)$. Остання, крім того, складається з:

- похибки у разі визначення K_{ij} , яка дорівнює похибці σ^{-1} калібрувальних рідин, що залежить від типу вимірювальної апаратури і оцінена нами як $3\varepsilon_B$, де ε_B – граничне значення основної допустимої похибки вольтметра В7–34;
- похибки, що спричинена тепловим розширенням комірки з нітриду бору BN і складає 0,3 % ;
- похибки вимірювання різниці потенціалів між парами зондів U_{ij} , що проводиться за допомогою вольтметра В7–34 на межі 1В, у разі вимірювання величин не нижче 0,3В, що, згідно паспорту приладу, відповідає $\varepsilon_B \leq 0.02\%$. Внаслідок нелінійності виходу У2–8 виникає додаткова похибка $\sim 0,6\%$, оцінена нами з використанням набору еталонних резисторів ПТН–0.5 (клас точності 0.002). Відтак, наша методика забезпечує визначення $\sigma(T)$ з відносною похибкою, не більше 2 %.

У дослідах використовували термопари WRe–5/20, впресовані в графітові електроди комірки. За допомогою тих самих термопар вимірювалися і контролювалися температури, а окремі електроди WRe–20 використовували як потенціальні зонди під час вимірювання електропровідності. Набір термопар для кожного експерименту виготовляється з термоелектронів однієї партії. Гарячі кінці спрямовано в один бік відносно напрямку витяжки дроту. Це дає змогу частково компенсувати похибки, пов'язані з анізотропією термоелектричних властивостей вольфрам-ренієвих сплавів. Абсолютні коефіцієнти термоЕРС WRe–5/20 вимірюються відносно платини. Кожна термопара WRe–5 і WRe–20 градується до і після експерименту. Для

усунення мікронеоднорідностей і напружень, що виникають під час виготовлення й монтування комірки, останню (з впресованими термопарами) перед заповненням зразком відпалюють в аргоновій атмосфері за ~ 1600 К протягом однієї години.

У високотемпературній зоні термопари захищені соломкою з окису берилію і змонтовані так, щоб температура на спаях відповідала температурі зразка. Холодні кінці термостатовані при температурі топлення льоду. Як подовжувальні проводи використовується компенсаційний екранований кабель.

Як основний вимірювальний прилад використано цифровий вольтметр В7–34. У випадку вимірювання електропровідності для створення змінного струму з частотою 63 Гц використано генератор ГЗ–109, до виходу якого підключено підсилювач-стабілізатор. Еталонний резистор Р321 застосовано для визначення струму шляхом вимірювання спаду напруги на ньому. У зв'язку з тим, що вимірювання $\sigma(T)$ проводили на змінному струмі, з метою збільшення чутливості вимірювального приладу у схему введений модифікований вимірювальний підсилювач-перетворювач У2–8, який перетворює змінну напругу у відповідну постійну. Підсилювач Ф–756 використано для підсилення вимірюваних постійних напруг. Для візуального контролю за сигналом підключено осцилограф.

У програмному блоці закладена основна програма і підпрограма керування комутатором, блоком живлення системи нагріву і реєструючим пристроєм. Основна програма визначає монотонний режим зміни температурного поля досліджуваного зразка: швидкість і почерговість реєстрації постійно вимірюваних електричних параметрів і температур, а також порогове значення відносної різниці двох послідовних однотипних вимірів K_p^n . В процесі експерименту, за заданою на блоці 10п основною програмою монотонно вимірюється температура зразка, з якого вимірювані параметри у вигляді електричних напруг подаються на електронний комутатор. Останній почергово підключає електричні кола для вимірювань відповідних параметрів на вольтметр через підсилювач Ф–756 (при вимірюванні ΔU_{ij} і T), або через

підсилювач У2–8 у разі вимірювання U_{ij} . З виходу вимірювального приладу інформація у вигляді цифрового коду поступає для реєстрації в реєструючий пристрій і паралельно – в аналізуючий вузол мікропроцесора, де відбувається порівняння двох послідовних однотипних вимірів за формулою:

$$K_p = \frac{|\chi_n - \chi_{n-1}|}{|\chi_n|} \quad (2.6)$$

де χ_n, χ_{n-1} – послідовні однотипні цифрові результати, K_p – їхня відносна різниця.

У разі появи вищої від порогової різниці двох послідовних однотипних вимірювань хоча б одного параметра аналізуючий вузол автоматично переключає програмний блок у режим підпрограми. Згідно з останньою, монотонний тепловий режим переводиться в режим жорсткої стабілізації температури і за допомогою потенціометра Р363 (кл.точн. 0,002) виконується контрольне вимірювання градієнта температури вздовж рідкого зразка, а також прецизійний відлік її абсолютного значення.

Після набору заданої в підпрограмі кількості експериментальних точок в області переходу програмний блок автоматично відновлює режим основної програми. Відтак, набір експериментальних даних протягом всього експерименту відбувається автоматично, що практично виключає суб'єктивні похибки результатів вимірювань. Сигнал від вольтметра через спеціальний інтерфейс поступає на вхідний порт комп'ютера.

2.3.3 Методика вимірювання питомого електроопору у твердому стані

Питомий електроопір стрічок вимірювали за допомогою 4-точкового методу з швидкістю нагріву/охолодження 0,083 К/с з використанням платинових зондів та низькочастотного моста LR 400. Точкові контакти з платинового дроту товщиною 0,2 мм забезпечували надійні і відтворювані результати навіть після повторних нагрівань. Таким чином, на абсолютні значення питомого електроопору впливали лише геометричні фактори,

зумовлені розмірами і рівномірністю форми зразка та точністю їхнього визначенням. Перевірка калібрування, точності та стабільності вимірювання виконувалися на еталонному опорі 0,01 Ом, підтверджуючи параметри вимірювання.

Відносна похибка вимірювань питомого електроопору не перевищувала 0,2 %. Найбільший внесок у похибку вимірювань дають, в основному, геометричні фактори, пов'язані з відстанями між вимірювальними зондами (електродами), особливо між потенціальними електродами, і неоднаковим поперечним перерізом стрічки. Однак завдяки великій довжині стрічки зразків електричний опір можна було виміряти між потенціальними електродами на відстанях 10, 50, 100 і 150 см, щоб усереднити значення опору за умови можливих змін товщини, яку визначали у декількох точках між потенціальними електродами. Після вимірювань електричного опору визначали за методом Архімеда густину цих сегментів стрічки, використовуючи електронний зважувальний комплекс GX-600+GX-13. Загальна похибка питомого електроопору не перевищувала 0,1 %; з врахуванням змін площі перетину зразка величина питомого електроопору визначено з точністю 1 %. Ця цифра відповідає розкиду вимірюваних даних на кривих $\sigma(T)$. Температурні залежності питомого електроопору визначали як відносні величини – за співвідношенням $R(T)$ і $R(300\text{ K})$ під час нагрівання і охолодження; розкид даних на кривій $R(T)/R(300\text{ K})$ був порядку декількох ppm. Температуру в діапазоні від 300 K до 600 K вимірювали термопарою хромель-алюмель у безпосередньому контакті з центром зразка, довжина якого становила 10 см; відстань між чотирма зондами становила 3 см. Деталі експериментального методу описано в [87].

2.3.4 Похибки вимірювання електропровідності

Із аналізу первинної експериментальної інформації випливає, що отримані температурні залежності електропровідності можна описати відповідними

апроксимаційними функціями. Оптимальний степінь апроксимаційних поліномів вибирався за допомогою критерію Фішера.

Обчислення поліномів нульового і першого степеня лінійного наближення здійснюється за формулами:

$$B_1 = \frac{\sum_1^N x_i \sum_1^N y_i - N \sum_1^N x_i y_i}{\left(\sum_1^N x_i \right)^2 - N \sum_1^N x_i^2}, \quad (2.7)$$

$$B_0 = N^{-1} \left(\sum_1^N y_i - B_1 \sum_1^N x_i \right). \quad (2.8)$$

Обчислення параметрів B_0 і B_1 експоненціального наближення виконані за формулами:

$$B_1 = \frac{\sum_1^N x_i \sum_1^N \ln y_i - N \sum_1^N x_i \ln y_i}{\left(\sum_1^N x_i \right)^2 - N \sum_1^N x_i^2}, \quad (2.9)$$

$$B_0 = \exp \left[N^{-1} \left(\sum_1^N \ln y_i - B_1 \sum_1^N x_i \right) \right]. \quad (2.10)$$

Після знаходження апроксимаційних рівнянь проведена оцінка похибки отриманих експериментальних результатів. Розрахунок випадкових і невиключених систематичних похибок проведений у відповідності за стандартною методикою. У даних розрахунках закон розподілу випадкових похибок приймався як нормальний закон розподілу, а для невиключених систематичних похибок застосовувався рівномірний закон розподілу. Для оцінки точності отриманих результатів вибраний довірчий інтервал з довірчою ймовірністю рівною 0,95.

Розрахунок випадкової складової похибки проводився за формулою:

$$\Delta_{\text{вип.}} = t(\alpha, k) S_{\text{вип.}} = t(\alpha, k) \sqrt{\sum (y_i - y_p)^2 / n - 1}, \quad (2.11)$$

де $t(\alpha, k)$ – коефіцієнт Стюдента; y_i , y_p – експериментальні і розрахункові за апроксимаційними рівняннями значення електропровідності

У загальному вигляді рівняння для обчислення систематичної складової похибки має вигляд:

$$\Delta_{\text{сисм.}} = t(\alpha) \sqrt{\sum_1^n (dy/dx_i)^2 (\Delta x_i)^2} . \quad (2.12)$$

Підсумовування систематичної та випадкової похибок відбувається за наступною схемою:

$$\Delta_{\Sigma} = t_{\Sigma} S_{\Sigma}, \quad (2.13)$$

де

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_{\text{вип.}}^2 + S_{\text{сисм.}}^2} ; \quad t_{\Sigma} = \frac{S_{\text{сисм.}} + t(\alpha, k) S_{\text{вип.}}}{S_{\text{сисм.}} / \sqrt{3} + S_{\text{вип.}}} . \quad (2.14)$$

Виконані розрахунки за описаною процедурою відносної похибки електропровідності поданих у цій праці розплавів знаходяться в інтервалі 1,6–2,2 %. Виконавши аналогічні розрахунки для термоЕРС, отримали максимальне значення похибки 4,5 %.

2.4 Методика вимірювання теплопровідності

Теплопровідність досліджували стаціонарним методом коаксіальних циліндрів, оснований на радіальному тепловому потоці та постійному градієнті температури в радіальному напрямку [88, 89]. Установка складається з двох коаксіальних циліндрів (нержавіюча сталь, нітрид бору (BN) або графіт), розділених кільцевим проміжком, у який заливається розплав. Зовнішній діаметр внутрішнього циліндра (1), d_1 , становить 20 мм, а внутрішній діаметр зовнішнього циліндра (2), d_2 , – 4–6 мм. Ширина циліндричного проміжку, заповненого розплавом, визначається значеннями d_1 і d_2 . Довжина кільцевого робочого проміжку (3) визначалася з умов відсутності конвекції ($GrP < 1000$). Проміжок фіксується за допомогою розсувних ребер, розташованих поза межами робочої частини, щоб уникнути проходження тепла від внутрішнього до зовнішнього циліндра вздовж розпірок (рис.2.5) [88].

У верхній частині зовнішнього циліндра є додаткова порожнина (4), куди розміщують зразок перед експериментом. Об'єм цієї додаткової порожнини дорівнює об'єму робочого проміжку. У внутрішньому циліндрі просвердлено

центральный отвір для внутрішнього нагрівача (5) з молібденового дроту, намотаного на глиноземну форму. Спираль покрита ізоляційним шаром BN. Внутрішній нагрівач використовується для створення необхідного градієнта температури в досліджуваному шарі розплаву.

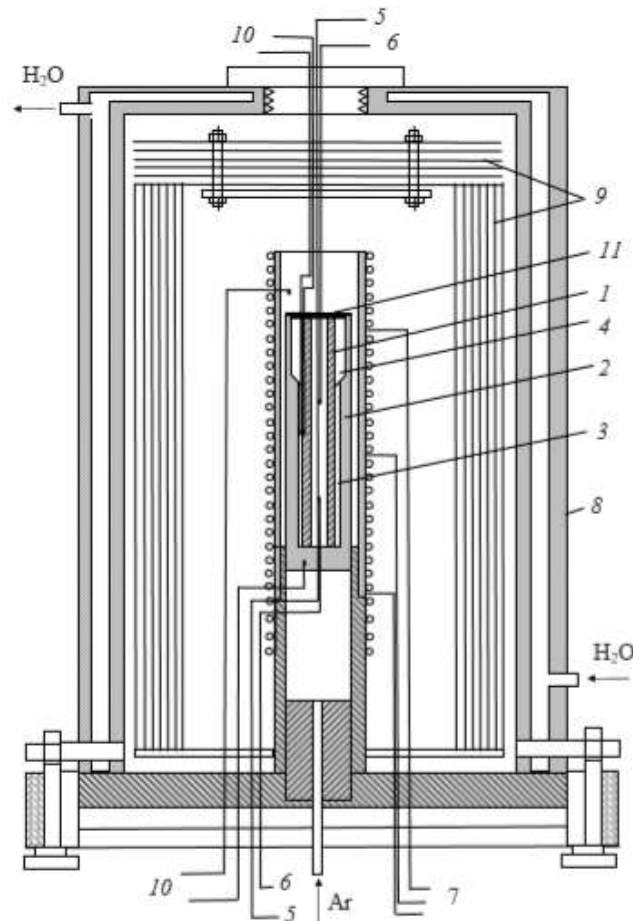


Рис. 2.5 Схема пристрою для вимірювання теплопровідності високотемпературних розплавів: 1 – внутрішній циліндр; 2 – зовнішній циліндр; 3 – робоча порожнина; 4 – робочий об’єм для зразка; 5 – внутрішній нагрівник; 6 – потенціальні електроди; 7 – зовнішній нагрівник; 8 – камера; 9 – екрани; 10 – термоелементи; 11 – кришка з нітриду бору [88]

Вхідна потужність вимірюється в центральній робочій частині комірки, довжина якої $l = 1/3 L$, де L – довжина комірки. Таким чином можна уникнути втрат тепла, пов’язаних з вертикальним конвекційним теплообміном.

Напруга на робочій ділянці знімається за допомогою потенціальних молібденових електродів (6). Комірка закрита кришкою, виготовленою з BN (11), яка герметизується спеціальною герметизуючою сумішшю на основі дрібнодисперсного порошку BN. Зовнішня трисекційна піч виконана з молібденового дроту, намотаного на котушку BN. Зовнішній нагрівач (7) забезпечує загальний рівень температури, а його верхня та нижня секції дозволяють регулювати температурне поле за висотою камери. Піч поміщають у вакуумно-герметичну камеру з нержавіючої сталі (8). Камера має форму вертикального товстостінного циліндра, оснащеного обтюраторами, відрегульованими за допомогою гайок. Загальна висота камери становить близько 70 см.

Вимірювання проводять в атмосфері аргону. Між пічкою та стінками камери розташовані бокові та торцеві екрани з нержавіючої сталі (9) для зменшення витоку тепла з обігрівача.

Апарат і піч з'єднані з дном камери за допомогою спеціального болтового з'єднання. Струмопроводи зовнішніх нагрівачів виготовлені з молібденового дроту 1,5 мм.

Вимірювальні комірки виготовлялися з нітриду бору. Внутрішній нагрівник створював необхідний температурний градієнт у розплаві. Зовнішній трисекційний нагрівник давав змогу регулювати температурне поле за висотою. Для температурного контролю використовувалися вольфрам-ренієві термопари WRe-5/20. Дві з них розміщено у внутрішньому циліндрі для контролю розподілу температури за радіусом нагрівника. Інша пара термопар використана для контролю градієнта температури в осьовому напрямку (рис. 2.6). Термопари вставляли в корундову трубку і розміщували в прорізах у внутрішньому циліндрі. У модифікованому стаціонарному апараті для вимірювання теплопровідності в деяких експериментах термопари поміщали в розплав і приварювали до стінок циліндра. У цьому випадку вони покриті тонким електроізоляційним шаром суспензії BN.

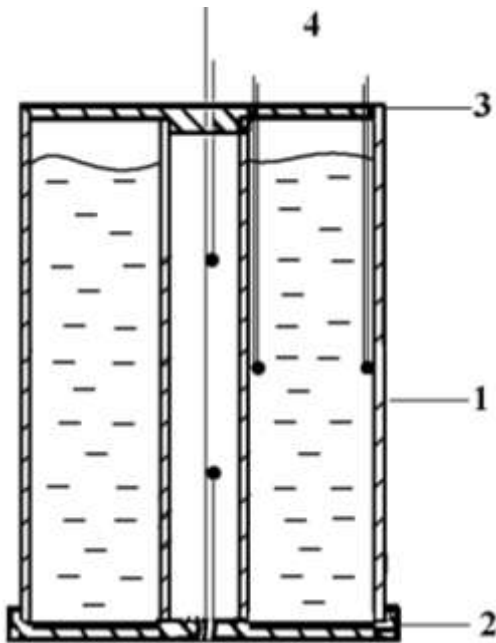


Рис. 2.6 Схема розміщення термопар WRe-5/20: 1 – коаксіальний циліндр, 2,3 – кришки з ущільнювачами з BN, 4 – термопари

Перед проведенням експерименту порожнину комірки заповнюють зразком, герметично закривають і нагрівають. Створення вакууму в камері проводиться за допомогою вакуумних насосів, що працюють безперервно. Потім камеру заповнюють аргоном і доводять установку до необхідних температурних режимів. За допомогою секційного нагрівача у вертикальному напрямі підтримують необхідну температуру, градієнт якої не перевищує 1,5–2,0 К. Після встановлення стаціонарних умов реєструють показання амперметра і вольтметра, що фіксують споживану потужність в робочій частині камери, і знімають покази термопар. Різниця температур у досліджуваному шарі зразка є в межах 8–12 К.

Коефіцієнт теплопровідності $\lambda(T)$ можна розрахувати з відомої формули для передачі тепла у циліндричному шару:

$$\lambda = Q \ln \frac{d_2 / d_1}{2\pi l(T_1 - T_2)} \quad (2.15)$$

де Q – кількість вивільненої теплоти нагрівника за одиницю часу; d_1 та d_2 , – відповідно, зовнішній діаметр внутрішнього циліндра та внутрішній діаметр зовнішнього циліндра. Конструкція установки забезпечує мінімальні втрати тепла та мінімальну конвекцію. У проведених експериментах похибка визначення теплопровідності не перевищувала 7 %.

2.4.1 Похибки вимірювання теплопровідності

На основі конкретних експериментальних умов та особливостей застосованої методики вимірювання зроблено детальний аналіз можливих систематичних та випадкових помилок. Корекція на втрати теплового потоку в аксіальному напрямі базується на показах термопар в припущенні лінійного розподілу температури вздовж зразка:

$$\Delta Q_{ax} = \lambda_c S \left(\frac{\Delta T_1}{l_1} + \frac{\Delta T_2}{l_2} \right) \quad (2.16)$$

де λ_c – теплопровідність матеріалу комірки (нержавіюча сталь, графіт або BN залежно від зразка), S – площа перетину внутрішнього циліндра ($S = (\pi/4) (d_1^2 - d_0^2)$), де d_1 і d_0 – зовнішній та внутрішній діаметри внутрішнього циліндра відповідно). $\Delta T_1, l_1$ та $\Delta T_2, l_2$ – різниці температур та відстані між верхньою і нижньою контрольними та центральною робочими термопарами, відповідно.

Завдяки компенсаційним нагрівачам на кінцях коаксіального циліндричного блоку максимальна осьова різниця температур не перевищує 2 К. Для загального теплового потоку від 50 до 250 Вт поправка на осьові втрати теплового потоку становить близько 2 Вт при 1000 К. За умови застосування термопар WRe-5/20, систематична похибка, внаслідок поправки на осьові втрати теплового потоку в середньому становить від 0,3 % до 1 %.

Для більшості розплавів електронів термоелектрична корекція, спричинена теплою Пельтьє, є незначною і не перевищує 0,1 %. Поправка на ексцентриситет комірки не перевищує 0,03 %.

Поправка для кріплення термоелемента в комірці визначається градієнтом температури в захисному покритті термопар, якщо вона поміщається безпосередньо в розплав. Якщо термопара встановлена в корпусі внутрішнього циліндра, то реальна різниця температур у кільцевому зазорі, заповненому зразком рідини, визначається як:

$$\Delta T_{samp} = \Delta T_{exp} - \Delta T_m \quad (2.17)$$

де ΔT_{samp} виміряна різниця температур, а

$$\Delta T_m = \frac{Q}{2\pi\lambda_c} \ln\left(\frac{d_{\text{ex}}}{d_{\text{in}}}\right), \quad (2.18)$$

де d_{ex} d_{in} – зовнішній та внутрішній діаметри шару графіту або нітриду бору. Для комірки з графіту чи нітриду бору така поправка становить приблизно 5 %. Використання в наших експериментах борнітридової емульсії, як захисного покриття, дозволило зменшити товщину захисного шару, а отже і поправку до 1 %.

Втрати тепла вздовж струмових, потенціальних та термодинамічних проводів несуттєві і не перевищують 0,01 %. Неоднорідність температурного поля нагрівача призводить до додаткового джерела похибок. Цю похибку можна виключити за допомогою принципу суперпозиції температурних полів і звести до 2 %. Похибка, пов'язана з визначенням перепадів струму та напруги, становить близько 0,01%.

Після проведення експериментального циклу вимірювань комірку з закристалізованим зразком розрізали в перпендикулярному до осі напрямі в площині положень термодинамічних пар, щоб точно визначити за допомогою мікроскопа діаметри d_1 і d_2 . Відповідна похибка становить близько 0,04 %. Похибка у визначенні довжина робочої частини комірки не перевищує 0,1 %.

Відомо, що прямі вимірювання температури абсолютним методом вносять великі похибки у визначення теплопровідності. Вимірювання градієнтів температури диференціальним методом значно зменшують цю похибку. Похибка залежить від середніх значень температури, і для термодинамічної пари WRe–5/20 становить близько 2 % за 1000 К і за умови $\Delta T = 20$ К.

З врахуванням усіх вищенаведених похибок, сумарна похибка вимірювань теплопровідності становить близько 7 %.

2.5 X–променеві дослідження

Для X–променевих досліджень використано рентгенівський дифрактометр ДРОН–3 з $\text{Co K}\alpha$ – випромінюванням, монохроматизованим відбиванням від монокристала піролітичного графіту, який встановлений на дифрагованому пучку [90]. Дифрактограми записували в режимі неперервного переміщення детектора з швидкістю 1/2 град./хв. Обробку дифракційних спектрів проводили за допомогою пакету програм DHN_PDS. Для визначення відносної мікродеформації кристалічної ґратки фаз використовували метод Стокса–Вільсона:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\text{tg}(\theta)} \quad (2.19)$$

Де β – інтегральна ширина, 2θ – положення дифракційного максимуму. Розміри нанозерен фаз визначали за формулою Шерера:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.20)$$

Об’ємні частки ОЦК та ГЦК–фаз оцінювали порівнянням відносних інтенсивностей дифракційних ліній (220) ГЦК та (211) ОЦК–фази за формулою:

$$\frac{I_{(211)}}{I_{(220)}} \approx \frac{X}{1-X} \quad (2.21)$$

де: X – об’ємна частка ОЦК– фази.

2.6 Аналіз фазового складу зразків

Для металографічних досліджень використано скануючий електронний мікроскоп (SEM) Zeiss Supra 55 VP, бінокулярний мікроскоп Zeiss Axiotech 100. Морфологію карбонових нанотрубок проаналізовано методом просвічуваної електронної мікроскопії (TEM), використовуючи звичайний JEOL 2000FX при 200 кВ. Зображення отримано в світлому і темному полях.

Для металографічних досліджень використано скануючий електронний мікроскоп JEOL JSM–7600. Енергія збудження електронного пучка становила 15–20 кВ; для візуалізації поверхонь зразків використано зворотно–розсіяні електрони (BSE). Відбиті електрони (BSE) були виявлені для візуалізації поверхонь зразків. Кобальт також використовувався для калібрування енергії сигналу детектора EDX. Накладено напругу прискорення 20 кВ. Стандартне відхилення хімічного складу, отриманого з EDX, становило близько $\pm 1\%$. Мікроструктуру відполірованих зразків вивчали також за допомогою растрового електронного мікроскопу PEM –106I виробництва ВАТ „Selmi” (м. Суми), оснащеного системою енергодисперсійного аналізу (EDS), що дало змогу проводити локальний аналіз хімічного складу фазових складових сплаву з розділенням 1 мкм. Бінокулярний мікроскоп Zeiss Axiotech 100 використано для аналізу зразків у вигляді стрічок

Висновки до розділу 2

1. Розроблено методику отримання мікрокристалічних матеріалів у вигляді тонких стрічок товщиною 20–30 мкм методом швидкого загартування, форма яких є зручною для паяння широких ділянок з точно визначеними розмірами, що є перспективним для з'єднання композитів з металевими матрицями.
2. Модернізовано експериментальний вимірювальний комплекс для високотемпературних досліджень електронних властивостей металевих розплавів з врахуванням особливостей нанокompозитних зразків.
3. Комп'ютеризовано систему збору інформації, що уможливила швидку обробку великого масиву експериментальних даних в режимі прецизійного вимірювання температурних залежностей електропровідності металевих розплавів у широкому інтервалі температур.

Розділ 3. ВПЛИВ НАНОРОЗМІРНИХ ДОМІШОК Co та Ni НА СТРУКТУРНО-ЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Sn–Ag–Cu

Як зазначалося в розділі 1, сплави потрійної системи Sn–Ag–Cu евтектичного та біляевтектичного складів (далі SAC) широко використовуються як матеріали для безсвинцевих припоїв в електронній промисловості, а тому є предметом інтенсивних досліджень, призначених для покращення їхніх характеристик [24, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98]. Покращені механічні властивості і зміцнена мікроструктура спаїв з використанням нанокompозиту сплавів потрійної системи Sn–Ag–Cu порівняно зі сплавами без нановключень виявили нові можливості для розвитку використовуваних у даний час комерційних безсвинцевих припоїв [99, 100]. Основна перевага додавання нанорозмірних домішок пов'язана зі сповільненням екстенсивного росту інтерметалічної сполуки (ІМС) Cu_6Sn_5 на межі припій/Cu. Це відбувається під час розподілу наночастинок на поверхні Cu_6Sn_5 , внаслідок чого сповільнюється зростання сполуки як на межі поділу, так і в об'ємі припою. Адсорбовані наночастинки в приповерхневому шарі Cu_6Sn_5 сповільнюють процес дифузії атомів Sn з припою в напрямі інтерфейсу припій/Cu і тим самим пригнічують розростання ІМС.

Кількість робіт, присвячених експериментальним дослідженням нанокompозитних SAC припоїв у рідкому стані після плавлення, а також у напівтвердому стані, є незначною порівняно з подібними дослідженнями цих матеріалів у твердому стані [101, 102]. Було показано, що незначні металеві нанорозмірні домішки впливають на мікроструктуру твердих припоїв, але майже не впливають на температуру плавлення [101, 103]. У роботі [104] на прикладі калориметричних вимірювань показано, що у випадку додавання кобальту в об'ємній і нанорозмірній формах до розплаву Sn–3.8Ag–0.7Cu спостерігалися додаткові теплові ефекти при плавленні наночастинок Co порівняно з плавленням кобальту в об'ємній формі. Під час процесу паяння

ділянка спаювання нагрівається приблизно до 523 К, тоді як температура плавлення припою становить 490 К. Тому наночастинки металів мали б частково або повністю розчинитися в рідкій матриці SAC. З огляду на це, експериментальні дані структурно-чутливих теплофізичних властивостей, зокрема електропровідності та теплопровідності, а також структури рідких нанокompatитних SAC припоїв з домішками наночастинок металів можуть давати необхідну інформацію для математичних моделей і моделювання, що описують процеси кристалізації і паяння.

3.1 Структурно-чутливі властивості розплавів $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ та $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$

Електро- та теплопровідність, як структурно-чутливі транспортні властивості рідкого стану, мають важливе значення для моделювання процесів плавлення і кристалізації. Дані електропровідності забезпечують додаткову інформацію про вплив домішок на структуру і фізико-хімічні властивості матриці рідкого металу, що важливо для розуміння мікроструктурних перетворень у рідкому стані. У роботі досліджено ці властивості сплавів на основі потрійної системи Sn–Ag–Cu (SAC) евтектичного та біляевтектичних складів, а саме, $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ ат. % та $\text{Sn}_{95,8}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$ ат. % (інші позначення – SAC387, Sn–3.8Ag–0.7Cu, $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ мас. % та SAC305, Sn–3.0Ag–0.5Cu, $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$ мас. %, відповідно).

Результати експериментальних досліджень електропровідності цих розплавів, а також олова представлено на рис. 3.1.

Як видно з рис. 3.1, електропровідність розплавів нелінійно зменшується під час нагрівання, а її залежність від температури $\sigma(T)$ в діапазоні між температурами плавлення T_m та 1100 К добре описується поліномом:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + a(T - T_m) + b(T - T_m)^2, \quad (3.1)$$

коефіцієнти якого a і b подано в табл. 3.1. У цьому рівнянні σ_0 – значення електропровідності за температури плавлення T_m .

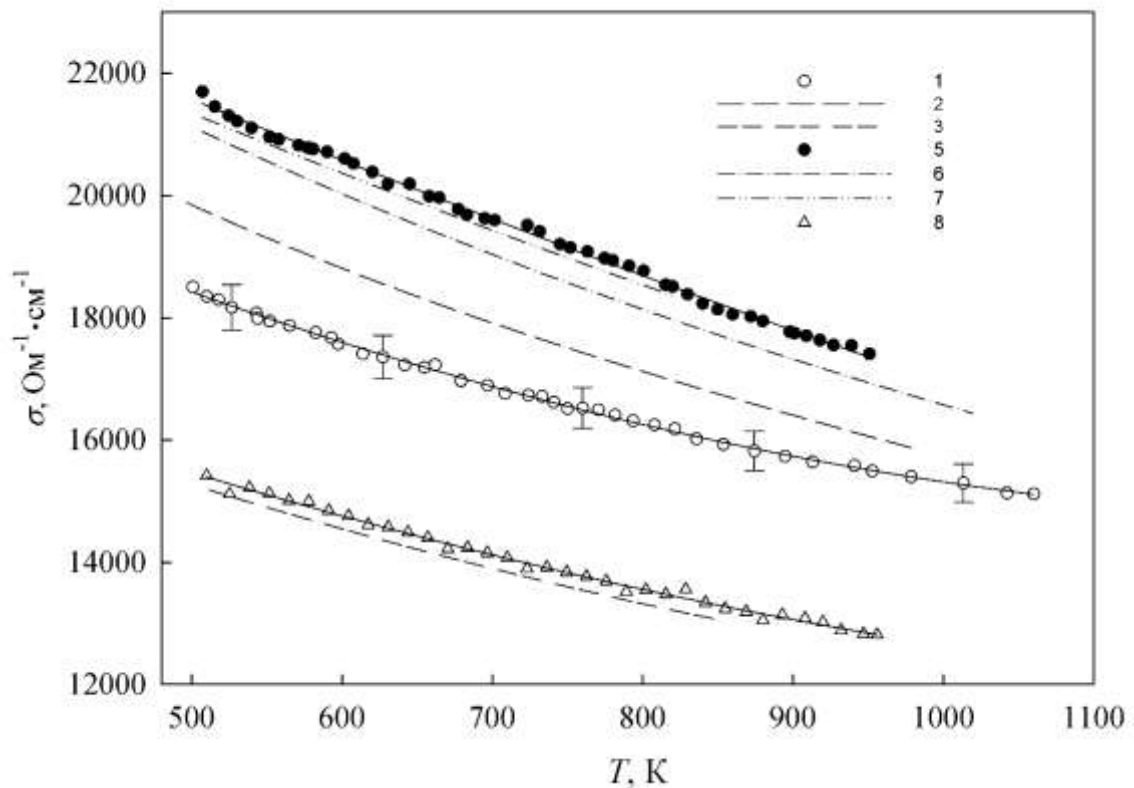


Рис. 3.1 Залежність електропровідності від температури розплавів 1 – SAC387 [76], 5 – Sn, 8 – SAC305 у порівнянні з літературними даними: 2 – SAC387 [107]; 3 – SAC305 [107]; 6 – Sn [105]; 7 – Sn [106]. Суцільними лініями позначено апроксимаційні криві полінома (3.1)

Таблиця 3.1 Коефіцієнти поліномів рівняння (3.1)

Хімічний склад, мас. %	σ_0 , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	a , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	b , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$
Sn	21520	-10,0921	0,0017
SAC387	18480	-8,8204	0,0051
SAC305	15520	-7,4876	0,0036

Електропровідність Sn під час плавлення становить $21520 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ і плавно зменшується в процесі подальшого нагрівання. Отримані в роботі значення $\sigma(T)$ добре узгоджуються з даними [105] і незначно перевищують значення, отримані авторами роботи [106]. Результати показують, що за умови одночасного додавання домішок Cu та Ag, електропровідність розплавів зменшується в усьому досліджуваному температурному інтервалі, зберігаючи слабо виражену нелінійну температурну залежність. Така тенденція спостерігалася раніше у випадку інших потрійних сплавів на основі олова [106], в той час як додавання окремих домішок Ag або Cu могло приводити до незначного зростання електропровідності. За абсолютною величиною значення $\sigma(T)$ розплаву SAC305 добре узгоджується в межах експериментальної похибки з даними [77].

Як показали структурні дослідження [108], структурний фактор рідкого олова характеризується трьома гострими максимумами та плечем на правій частині головного піку. Це плече зазвичай вважається свідченням залишкового ковалентного зв'язку в рідкому стані. З цієї причини розташування атомів у розплавленому олові не настільки щільне, як в інших елементах (Ag, Cu). Додавання срібла до олова не змінює профіль СФ. При підвищенні температури спостерігається деяка невідповідність, особливо в значеннях висоти головного максимуму та профілях плечей. При нагріванні $S(k1)$ не знижується так швидко, як у випадку з рідким оловом. Додавання Ag до Sn збільшує також стійкість плеча до температури. Аналогічна поведінка спостерігається в параметрах структури, отриманих з парних кореляційних функцій. Найбільш вірогідні міжатомні відстані незначно збільшуються після додавання Ag лише за вищих температур (694 K). Тому можна припустити, що атоми Ag розташовані у вакансіях структури Sn. Вони не проникають у кластери олова і не замінюють його атомів.

Таке зростання можна пояснити тим, що домішки Ag і Cu у незначних кількостях, проникаючи в рихле уракування олова, розчиняються, ущільнюючи таким чином ближній порядок розплаву, а отже, симетризують локацію центрів

розсіяння електронів. Як наслідок, зростає рухливість носіїв заряду і, отже, електропровідність. У процесі подальшого збільшення кількості домішок Ag та Cu вакансії Sn вже є заповненими, і тому атоми домішок формують в Sn ділянки з власною структурою ближнього порядку, руйнуючи структурну симетрію розплаву, внаслідок чого електропровідність зменшується.

У наближенні вільних електронів електропровідність цих розплавів можна представити як [59, 60]:

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{\hbar k_f} L, \quad (3.2)$$

де L – довжина вільного пробігу електронів.

Ефект $s-d$ резонансного розсіяння можна подати як зміну довжини вільного пробігу:

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_0} + \frac{c}{v_f \tau_{s-d}}, \quad (3.3)$$

де L_0 – довжина вільного пробігу в олові, v_f – швидкість Фермі-електронів провідності, c – вміст домішки, τ_{s-d} – час релаксації $s-d$ резонансного розсіяння. За малих значень c вираз (3.3) можна записати:

$$L = \frac{L_0}{1 + \frac{cL_0}{v_f \tau_{s-d}}} \quad (3.4)$$

Врахуємо той факт, що електронна густина може змінюватися внаслідок збільшення концентрації носіїв та ефекту екранування вільними носіями домішкових центрів, тобто

$$n_e = n_e^0 \pm \Delta n_e \quad (3.5)$$

З врахуванням (3.4) і (3.5) рівняння (3.2) набуде вигляду:

$$\sigma = (n_e^0 \pm \Delta n_e) \frac{e^2}{\hbar k_f} \frac{L_0}{1 + \frac{cL_0}{v_f \tau_{s-d}}} \quad (3.6)$$

З рівняння (3.6) бачимо, що довжина вільного пробігу електронів може тільки зменшуватися. Отже, зростання електропровідності за умови додавання домішок можливе тільки за рахунок збільшенням електронної густини. Тут слід акцентувати, що швидкість зростання електронної густини повинна перевищувати швидкість зменшення довжини вільного пробігу. І навпаки, зменшення електропровідності свідчить про те, що переважаючим фактором є зміна довжини вільного пробігу електронів.

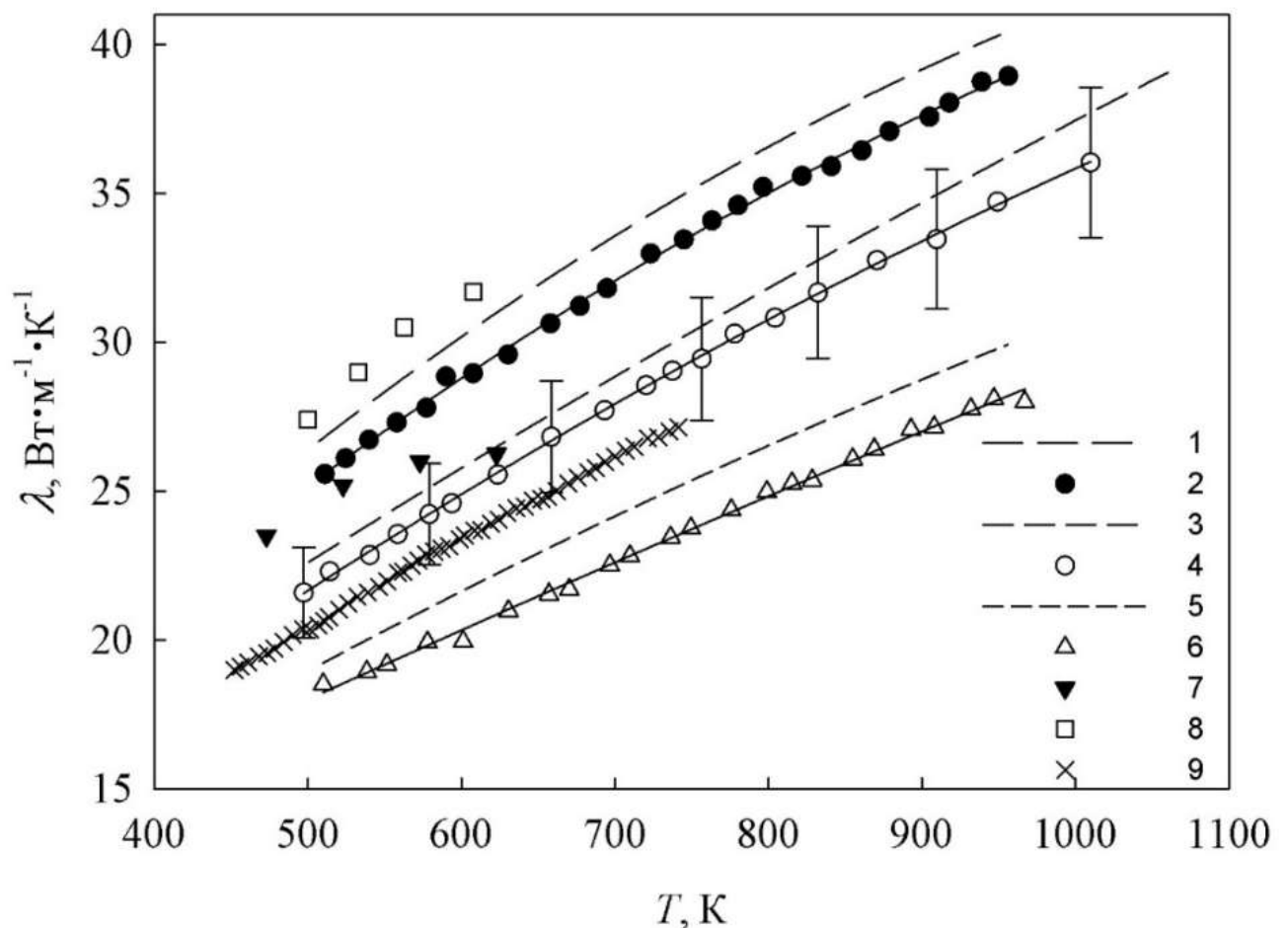


Рис. 3.2 Залежність теплопровідності від температури розплавів: 1 – Sn (ВФЛ); 2 – Sn; 3 – SAC387 (ВФЛ); 4 – SAC387; 5 – SAC305 (ВФЛ); 6 – SAC305; 7 – Sn₆₀Pb₄₀ [111]; 8 – SAC387 [111]; 9 – Sn_{61,9}Pb_{38,1}. Суцільними лініями позначено апроксимаційні криві полінома (3.7)

Залежність теплопровідності від температури $\lambda(T)$ виміряно в діапазоні температур від температури плавлення до 1000 К. Як видно з рис. 3.2,

теплопровідність розплавів нелінійно зростає під час нагрівання, а залежність $\lambda(T)$ в діапазоні температур між T_m та 1000 К добре описується поліномом

$$\lambda = \lambda_0 + c(T-T_m) + d(T-T_m)^2, \quad (3.7)$$

де λ_0 – значення теплопровідності в точці T_m . Коефіцієнти полінома подано в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Коефіцієнти поліномів рівняння (3.7)

Хімічний склад, мас. %	$\lambda_0, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$c, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$	$d, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-3}$
Sn	25,36	0,0376	$-1,675\cdot 10^{-5}$
SAC387	21,43	0,0335	$-9,967\cdot 10^{-6}$
SAC305	17,8390	0,0236	$-2,575\cdot 10^{-6}$

Як видно з рис. 3.2, теплопровідність усіх розплавів зростає під час нагрівання, відповідно до рівняння (3.7). Оскільки в металах та металевих сплавах переважаючим у процесі теплоперенесення є внесок електронної складової теплопровідності, – спостерігається сильне виродження електронного газу [109]. Про цей факт свідчать абсолютні значення теплопровідності, а також їхня залежність від температури в дослідженому інтервалі. Експериментальне визначення теплопровідності рідких металів або сплавів за високих температур є складним. Загалом теплопровідність складається з вкладів електронної і ґраткової (фононної) теплопровідності. Дослідити взаємозалежність обох цих компонентів важко, але було показано, що для рідких металів за температур, вищих від температури плавлення, внесок фононної складової становить близько 1 % від загальної теплопровідності [110].

У цьому випадку можна застосувати закон Відемана–Франца–Лоренца (ВФЛ) і визначенити число Лоренца. За проведеними розрахунками, число

Лоренца зберігає в дослідженому інтервалі температур постійне значення, яке близьке до теоретично визначеного значення $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-2}$. Як показано на рис. 3.2, абсолютні експериментальні значення теплопровідності узгоджуються з величинами $\lambda(T)$, розрахованими за формулою Відемана–Франца–Лоренца з отриманих нами даних електропровідності (пунктирні лінії). Зазначимо, що значення теплопровідності розплавів SAC305 та SAC387 є нижчими, ніж теплопровідність олова, а різниця між значеннями теплопровідності сплавів SAC387 та $\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$ не перевищує похибки експерименту.

3.2 Вплив нанорозмірних частинок Co на структурно–чутливі властивості сплавів системи Sn–Ag–Cu

Кобальт належить до елементів, який виявляє помітну розчинність в інтерметалічному шарі і має виражений вплив на формування інтерметалічних сполук (ІМС). Було виявлено, що невелика кількість Co (0,03 – 0,1 мас. %) приводить до зміни типу морфології Cu_6Sn_5 . Co також подрібнює структуру зерен шару Cu_6Sn_5 після оплавлення і перешкоджає зростанню зерна ІМС Cu_6Sn_5 . Co розчиняється в підгратці $\text{Cu–Cu}_6\text{Sn}_5$ [$(\text{Cu},\text{Co})_6\text{Sn}_5$] і виявляє незначну розчинність в Cu_3Sn ; у зв'язку з невеликими розмірами зерна і збільшенням дифузії олова через шар $(\text{Cu},\text{Co})_6\text{Sn}_5$ темп зростання підвищується під час твердотілого відпалу. Навіть дуже малі домішки Co викликають позитивні зміни в зростанні ІМС. Як показано в роботі [94], легування матриці розплаву Sn–Ag–Cu домішковими елементами може впливати на реакції між припоєм на основі Sn і металевим провідником, а саме, збільшити або зменшити швидкість реакції; змінювати фізичні властивості нових фаз; утворювати додаткові шари реакції на межі припій–провідник. Зокрема, додавання домішок Co приводить до кращої зсувної пластичності припоїв, зменшення частоти виникнення крихкого руйнування спаїв, підвищення рівня термічної втоми і опору

повзучості, а також зниження сколювання на межі поділу фаз під час оплавлення.

У роботі досліджено вплив об'ємних та нанорозмірних домішок Co на електропровідність сплавів SAC305 – ($\text{Sn}_{95,80}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$ ат. %, $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$ мас. %) та SAC387 ($\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ ат. %, $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ мас. %).

3.2.1 Сплави SAC387 з домішками нанорозмірних частинок Co

Для отримання зразків у об'ємній формі його компоненти: Ag, Cu, Sn (99,999 % чистоти, Alfa Aesar) сплавляли в дуговій печі, а для отримання тонких стрічок, використовували метод швидкого загартування. Для отримання стрічок розплав перегрівали на 150–200 K вище від температури плавлення, потім спрямовували під тиском аргону через прямокутний отвір ампули на поверхню обертового мідного диску охолодження, поверхнева швидкість якого становила 20 м/с. У результаті утворювалися суцільні стрічки шириною 6 мм і довщиною 20–30 мкм. Зазначимо, що матеріали припоїв, отримані у формі таких стрічок, використовують для спаювання широких ділянок з наперед визначеними розмірами, що важливо для з'єднання композитів з металевими матрицями.

Електропровідність стрічок вимірювали за допомогою 4–точкового методу з швидкістю нагріву/охолодження $0,083 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ з використанням платинових зондів та низькочастотного моста LR 400. Точкові контакти з платинового електроду товщиною 0,2 мм забезпечували надійні і відтворювані результати навіть після повторних нагрівань. Таким чином, на абсолютні значення електропровідності впливали лише геометричні фактори, зумовлені розмірами і рівномірністю форми зразка та точністю їхнього визначення. Перевірку калібрування, точності та стабільності вимірювання виконували на еталонному опорі 0,01 Ом, підтверджуючи параметри вимірювання.

Відносна похибка вимірювань електропровідності не перевищувала 0,2 %. Як зазначалось у розділі 2, найбільшу похибку вимірювань дають геометричні

фактори, пов'язані з відстанями між потенціальними електродами і неоднаковим поперечним перерізом стрічки. Оскільки довжина стрічки зразків (200 см) дозволяла змінювати відстань між потенціальними електродами і вимірювати електричний опір між різними парами електродів на ділянках з інтервалом 50 см, значення опору усереднювали для того, щоб врахувати різну товщину стрічки на різних її ділянках. Загальна похибка електропровідності не перевищувала 0,1 %, а з врахуванням змін площі перетину зразка величина питомої електропровідності визначено з точністю 1 %, і це значення відповідає розкиду вимірюваних даних на кривих $\sigma(T)$. Температурні залежності електропровідності визначали як відносні величини – за співвідношенням $R(T)$ і $R(300\text{ K})$ під час нагрівання і охолодження; розкид даних на кривій $R(T)/R(300\text{ K})$ був порядку декількох ppm.

Вимірювання електропровідності об'ємних зразків у рідкому стані проводили контактним методом, за 4-точковою схемою, використовуючи циліндричні комірки з нітриду бору. Використано 4-зонні комірки, виготовлені з BN у формі вертикальних контейнерів з внутрішньою робочою порожниною висотою 60 мм і діаметром 3,5 мм. Високотемпературна піч з трьома незалежно контрольованими нагрівними елементами дозволяла підтримувати рівномірне температурне поле в межах 0,2 – 0,3 К у вимірювальному інтервалі температур (див. розділ 2).

Для досліджень вибрані зразки $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ з додаванням 0,5 – 3,0 мас. % об'ємних та нанорозмірних домішок Co.

Залежності електропровідності від температури $\sigma(T)$ зразків у рідкому стані в режимі нагрівання та охолодження в інтервалі температур від кімнатної T_m до 1100 К представлено на рис. 3.3 – 3.8.

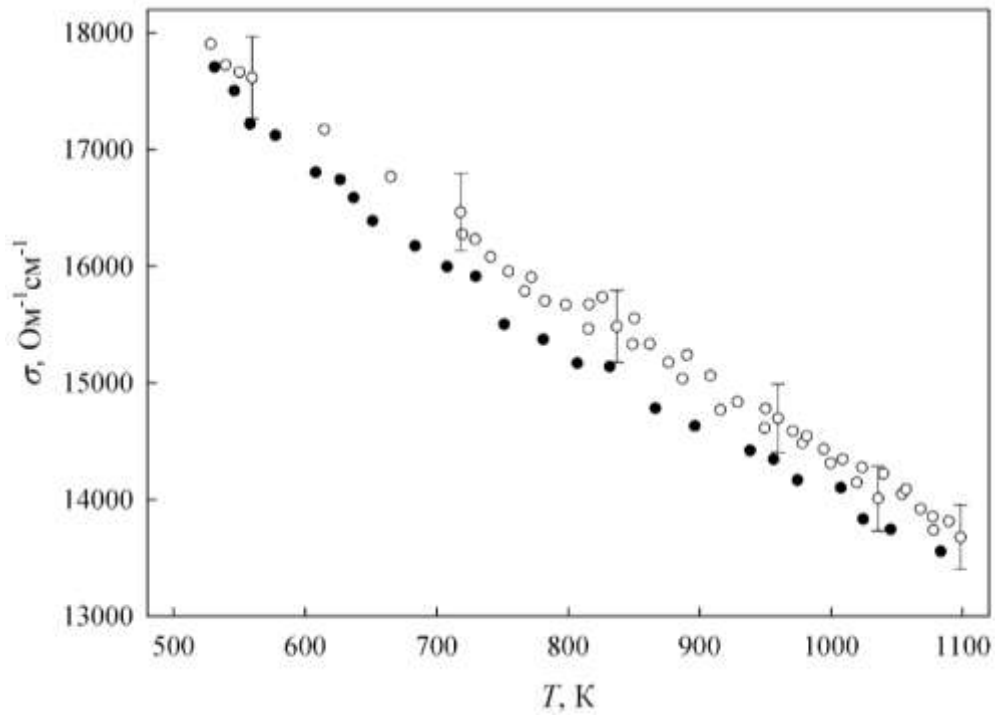


Рис. 3.3 Залежність електропровідності розплаву SAC387+0,5Co (мас %) від температури: ● – нагрівання, ○ – охолодження

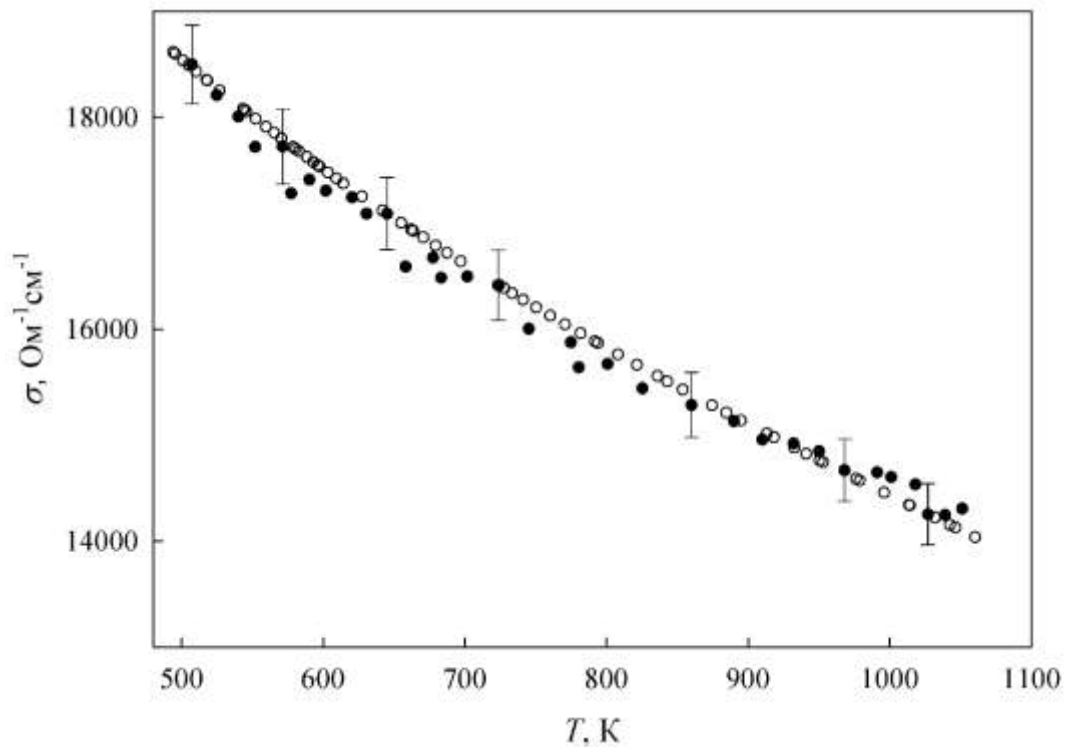


Рис. 3.4 Залежність електропровідності розплаву SAC387+0,5Co (нано) (мас %) від температури: ● – нагрівання, ○ – охолодження

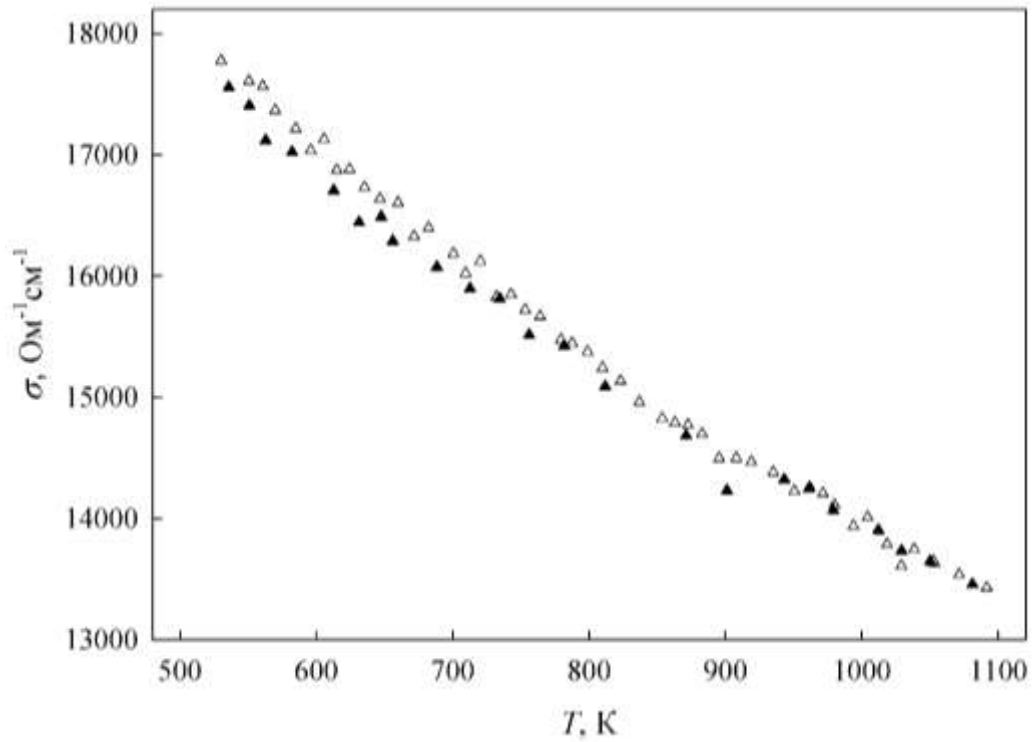


Рис. 3.5 Залежність електропровідності розплаву SAC387+1,0Co (мас. %) від температури: ▲ – нагрівання, Δ – охолодження

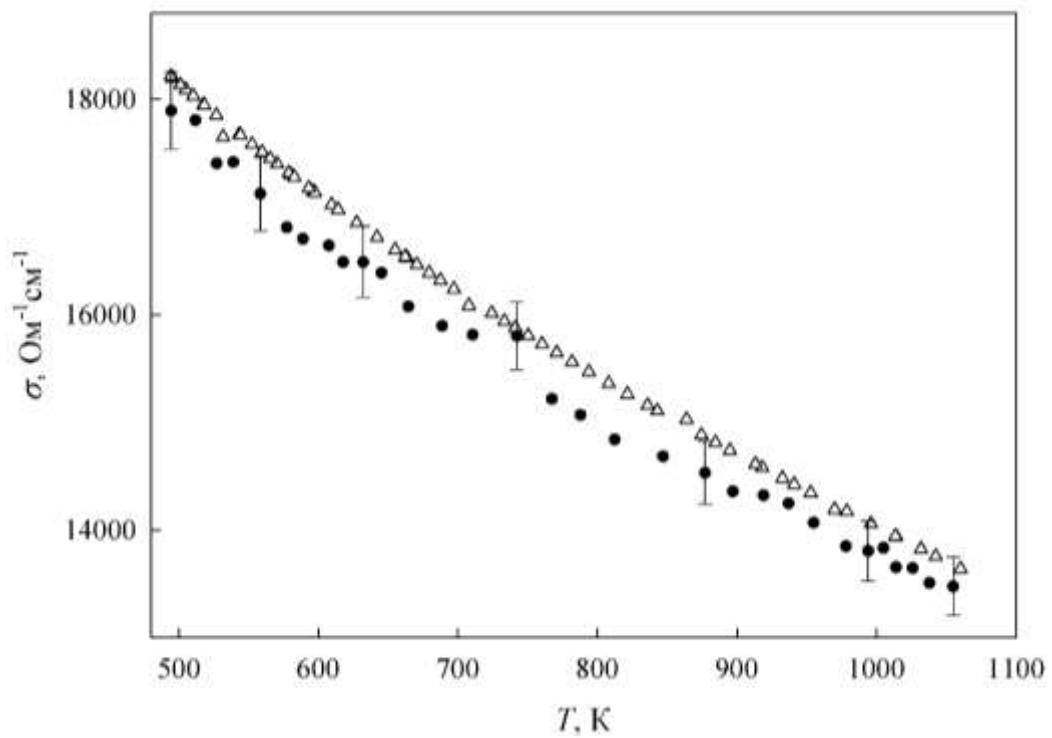


Рис. 3.6 Залежність електропровідності розплаву SAC387+1,0Co (нано) (мас. %) від температури: ● – нагрівання, Δ – охолодження

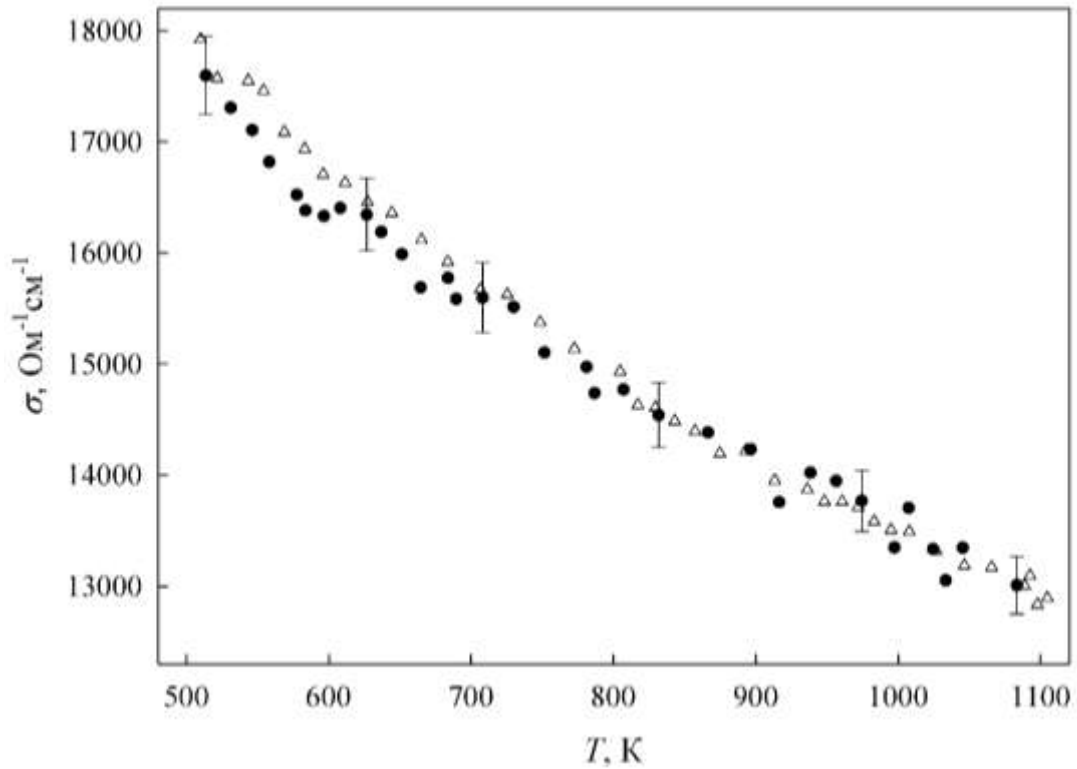


Рис. 3.7 Залежність електропровідності розплаву SAC387+1,5Co (нано) (мас. %) від температури: ● – нагрівання, △ – охолодження

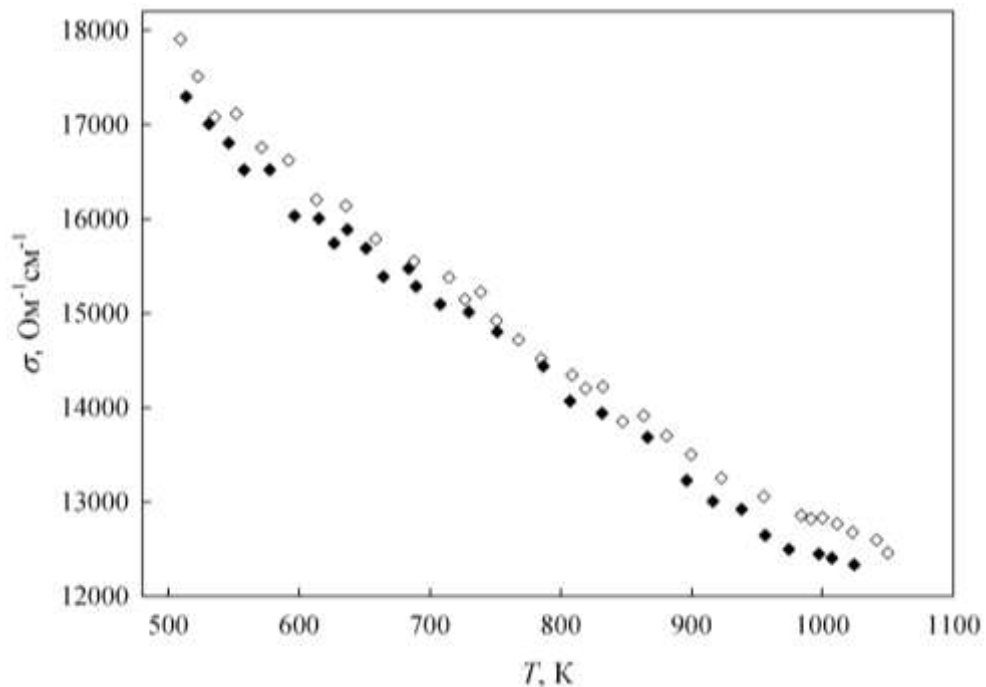


Рис. 3.8 Залежність електропровідності розплаву SAC387+3Co (мас. %) від температури: ◆ – нагрівання, ◇ – охолодження

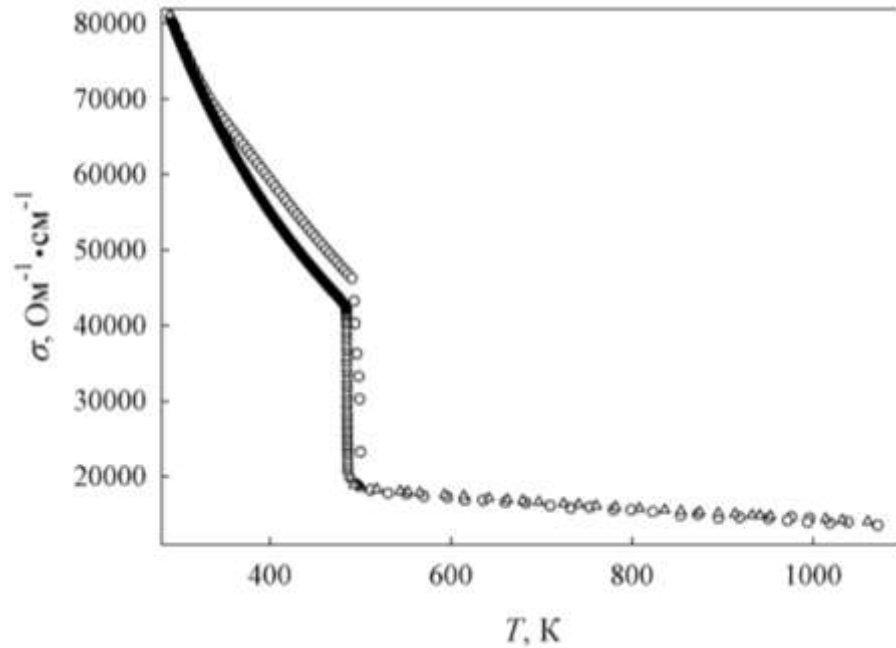


Рис. 3.9 Залежність електропровідності сплаву SAC387+0,3Co (мас %) від температури в інтервалі температур $T_R - 1100$ К: о – нагрівання, Δ – охолодження

На рис. 3.9 показано залежність електропровідності сплаву SAC387+0,3Co (мас. %) від температури в широкому інтервалі температур від T_R до 1100 К, що охоплює твердий і рідкий стани.

Поведінку електропровідності під час нагрівання від кімнатної температури до майже 630 К та подальшого охолодження показано на рис. 3.10. Припускається, що протягом першого нагрівання вимірювали електропровідність двох різних станів зразка, перший з яких відповідав композитному сплаву SAC387 з нанорозмірними включеннями Co, які за вищих температур, а саме, вище від приблизно 490 К, розчиняються в матриці на базі олова Sn–Ag–Cu.

Згідно з [96], температура плавлення нанокompозитних сплавів $(SAC305)_{100-x}(nanoCo)_x$, де $x \leq 0,8$ мас. % нано-Co, становить приблизно 490 ± 1 К, що узгоджується з нашим припущенням. Тому, починаючи від першого охолодження, фактично вимірюється електропровідність вже не три-, а чотирикомпонентних сплавів $(Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7})_{100-x}Co_x$.

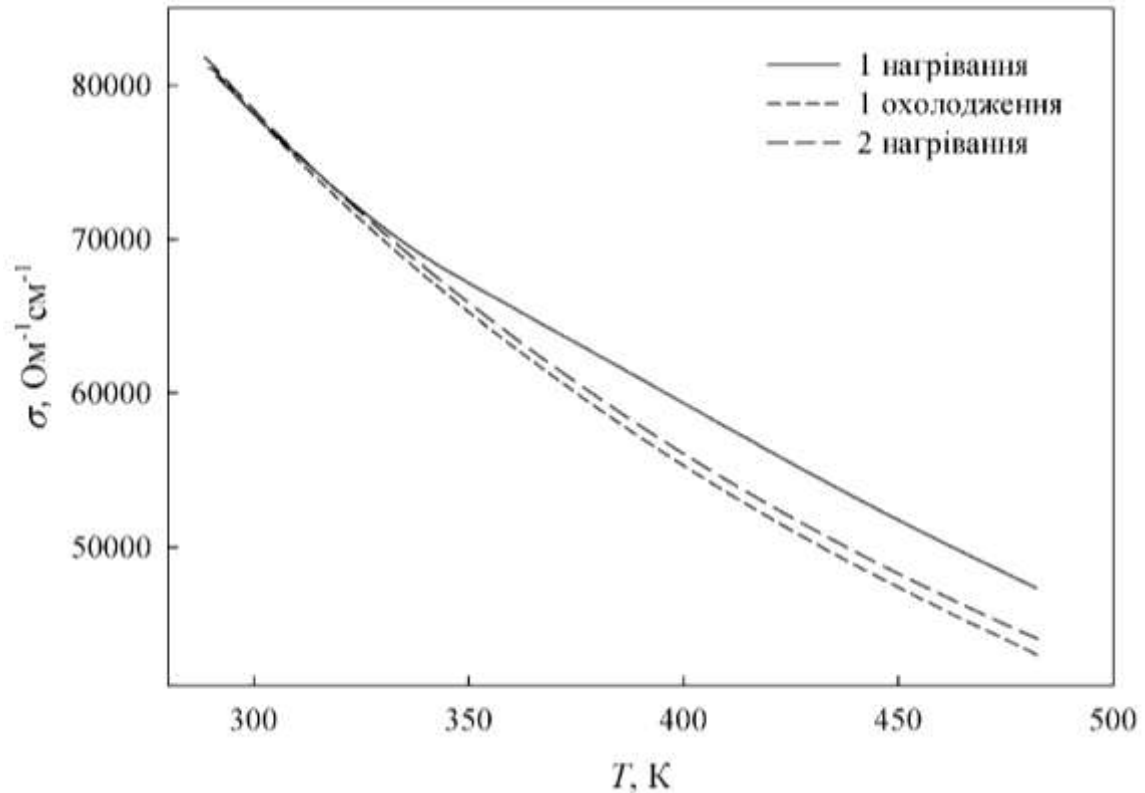


Рис. 3.10 Залежність електропровідності сплаву SAC387+0.3 Co (мас %) від температури в твердому стані в діапазоні $T_R - T_m$

Різниця значень електропровідності, отриманих під час першого охолодження та другого нагрівання, не перевищує 5 %. Як видно з рис. 3.10, де на прикладі сплаву $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ з домішками 0,3 мас. % нанорозмірного Co зображено залежність електропровідності від температури під час двох циклів нагрівання, криві $\sigma(T)$, що відповідають першому охолодженню та другому нагріванню, майже збігаються.

Як видно з рис. 3.9, швидке зниження електропровідності за досягнення температури ~ 490 K від ~ 46000 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ до ~ 18000 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ вказує на початок плавлення. Розкид точок на кривих $\sigma(T)$ у рідкому стані є помітнішим, ніж у твердому зразку. Електропровідність розплаву поступово зменшується під час нагрівання.

Результати експериментальних вимірювань температурної залежності електропровідності $\sigma(T)$ в режимі охолодження всіх досліджених сплавів $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ з об'ємними та нанорозмірними домішками кобальту, а також

отримані раніше літературні дані, узагальнено на рис. 3.11. Вимірювання проведено в широкому інтервалі температур твердого та рідкого станів від 300 К до 1100 К.

Отримані в роботі експериментальні результати узгоджуються з літературними даними електропровідності комерційного сплаву SAC387 (“Métaux blancs ouverts”), отриманими в праці [107]. Перераховане з електропровідності значення питомого електроопору сплаву $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ за кімнатної температури ($\rho(T_R) = 12,2 \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) є незначно нижчим, ніж рекомендоване значення для комерційних сплавів SAC387, що дорівнює $13 \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [97].

Таким самим способом досліджено електропровідність усіх стрічок $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ з об’ємними та нанорозмірними домішками Co.

Як видно з рис. 3.11, у твердому стані електропровідність усіх сплавів поступово зменшується під час нагрівання. Криві нагрівання та охолодження добре узгоджуються між собою, а залежність електропровідності від температури $\sigma(T)$ описується поліномом:

$$\sigma(T) = \sigma_R + a_S(T - T_R) + b_S(T - T_R)^2, \quad (3.8)$$

де σ_R – електропровідність за кімнатної температури T_R .

Значення коефіцієнтів поліномів a_S , b_S представлено в Табл. 3.3. Зразки нагрівали та охолоджували декілька разів з різними швидкостями, але зміна швидкості помітно не впливала на поведінку електропровідності.

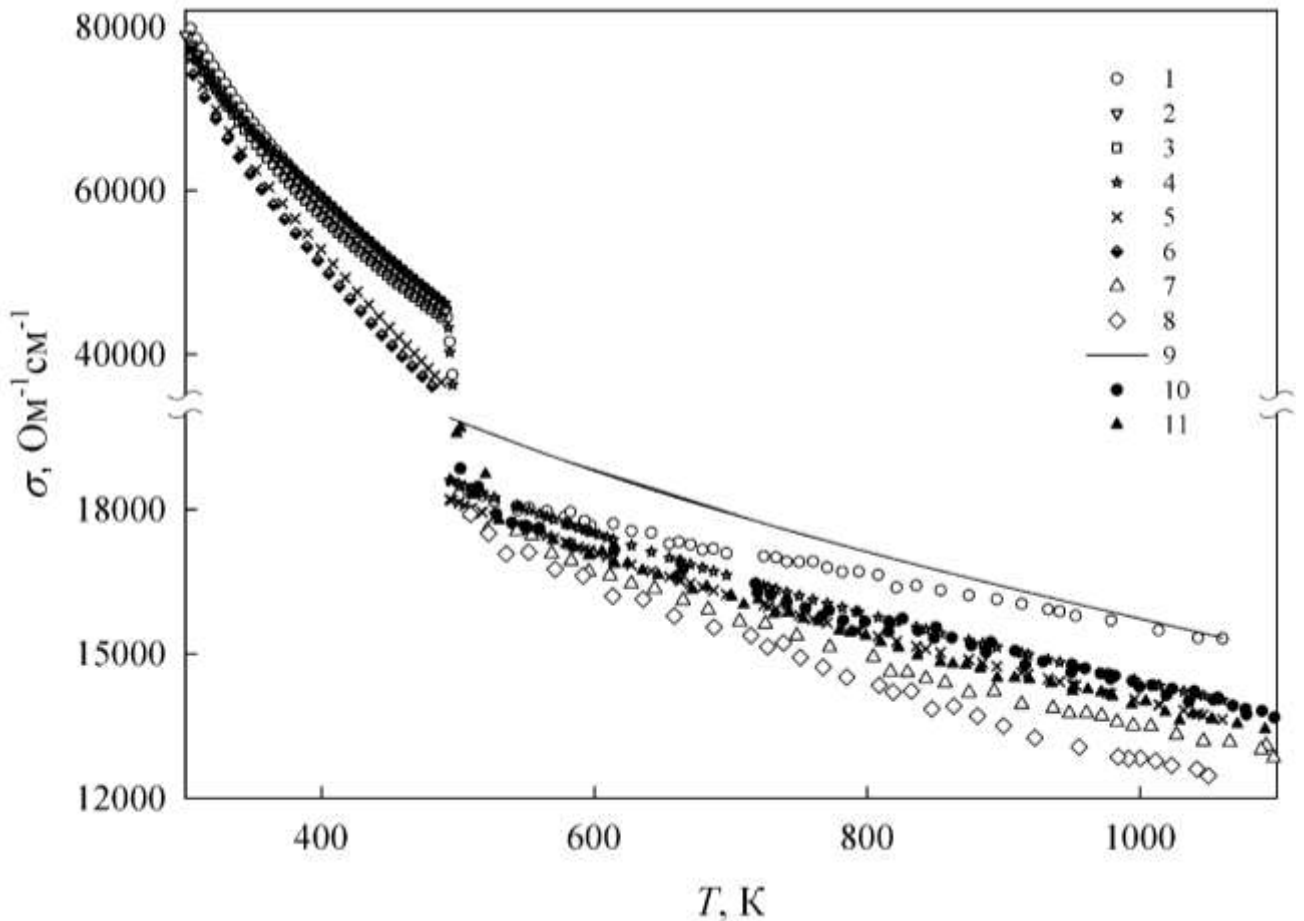


Рис. 3.11 Залежність електропровідності сплавів $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ з домішками Co від температури: 1 – SAC387; 2 – SAC387+0,1Co (нано); 3 – SAC387+0,3Co (нано); 4 – SAC387+0,5Co (нано); 5 – SAC387+1Co (нано); 6 – SAC387+2Co; 7 – SAC387+1,5Co; 8 – SAC387+3Co; 9 – SAC387 [107]; 10 – SAC387+0,5Co; 11 – SAC387+1Co

Збільшення вмісту Co приводить до зменшення електропровідності; сплав з найвищим вмістом нанорозмірного кобальту $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}+2.0\text{Co}$ виявив найнижче значення електропровідності.

За досягнення температури, близької до значення температури плавлення кожного зразка, відбувається швидке зниження електропровідності, що вказує на перехід до області плавлення-кристалізації. У діапазоні високих температур рідкого стану електропровідність продовжує поступово знижуватися під час нагрівання, а криві $\sigma(T)$ описуються поліномом

$$\sigma(T) = \sigma_L + a_L(T - T_L) + b_L(T - T_L)^2, \quad (3.9)$$

де σ_L – електропровідність за температури T_L , коли зразок стає повністю розплавлений і яка близька за значенням до температури ліквідусу відповідного хімічного складу.

Таблиця 3.3 – Коефіцієнти поліномів рівняння (3.8) в інтервалі температур від T_R до T_m

Хімічний склад, мас. %	σ_R , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	a_S , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	b_S , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$
$\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$	81500	-273,3	0,2635
SAC387+0,1Co (нано)	78300	-237,6	0,3469
SAC387+0,3Co (нано)	77700	-250,3	0,3988
SAC387+0,5Co (нано)	79800	-272,5	0,2618
SAC387+1,0Co (нано)	70300	-241,3	0,2365
SAC387+2,0Co	74900	-278,8	0,3578

Розкид даних електропровідності досліджених сплавів у рідкому стані є більш вираженим, ніж у твердому, однак не перевищує меж експериментальної похибки. Ми припускаємо, що такий розкид не пов'язаний з аномальними змінами електропровідності в рідкому стані, а є наслідком залишкових ковалентних зв'язків у Sn, які частково руйнуються після плавлення і формуються знову перед кристалізацією. Значення коефіцієнтів поліномів a_L , b_L для експериментальних даних у рідкому стані представлено в Табл. 3.4.

З рис. 3.11 бачимо, що невеликі домішки Co до 0,5 мас. % приводять до незначних змін електропровідності сплаву $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$. Збільшення вмісту нано-Co до 1,0 мас. % зумовлює зменшення електропровідності як у початковому сплаві, так і після розчинення наночастинок Co. Ця поведінка відповідає очікуваним ефектам сплаву твердого розчину згідно з правилом Лінде-Норбері [112]. Відповідно до цього правила, вплив розчиненої речовини на питомий електроопір розчинника зумовлений додатковим фактором

розсіювання гратки, який повинен бути пропорційним квадрату різниці валентностей між розчином і розчинником.

Таблиця 3.4 – Коефіцієнти поліномів рівняння (3.9) в інтервалі температур від від T_L до 1100 К

Хімічний склад, мас. %	σ_L , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	a_L , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	b_L , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$
SAC387	18400	-8,8	0,0051
SAC387+0,5Co (нано)	18500	-10,3	0,0042
SAC387+0,5Co	17800	-8,3	0,0021
SAC387+1,0Co (нано)	18100	-10,3	0,0042
SAC387+1,0Co	17800	-10,4	0,0048
SAC387+1,5Co	17100	-11,0	0,0058
SAC387+3,0Co	17000	-11,8	0,0051

Це означає, що в першому наближенні домішки Co повинні мати менше виражений вплив на електропровідність βSn , порівняно з Ag і Cu. Тому, згідно з правилом Лінде-Норбері, незначні домішки Co повинні мати відносно незначний вплив на електропровідність Sn. Слід зазначити, що Co практично не розчиняється в олові [113], тоді як атоми Co заміщають Cu у сполуці Cu_6Sn_5 і навпаки, атоми Cu заміщують Co у сполуці CoSn_3 [96]. Крім того, отримані значення електропровідності стрічок сплавів $(\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7})_{100-x}(\text{nanoCo})_x$ узгоджуються з результатами [98], де припускалося, що невеликі кількості четвертого елемента, доданого до сплаву SAC (менше 0,5 ат. %), приводять лише до незначних змін електричного опору спаїв SAC-M (де $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Bi}$).

На рис. 3.12 показано залежність електропровідності від концентрації домішок кобальту за температур 500 К, 600 К, 700 К, 800 К, 900 К, 1000 К, 1100 К. Нелінійне зниження електропровідності за умови збільшення вмісту кобальту спостерігається за всіх температур, а швидкість цього зниження

зростає з підвищенням температури. Слід зазначити, що значення електропровідності у випадку як об'ємних, так і нанорозмірних домішок Co практично не відрізняються.

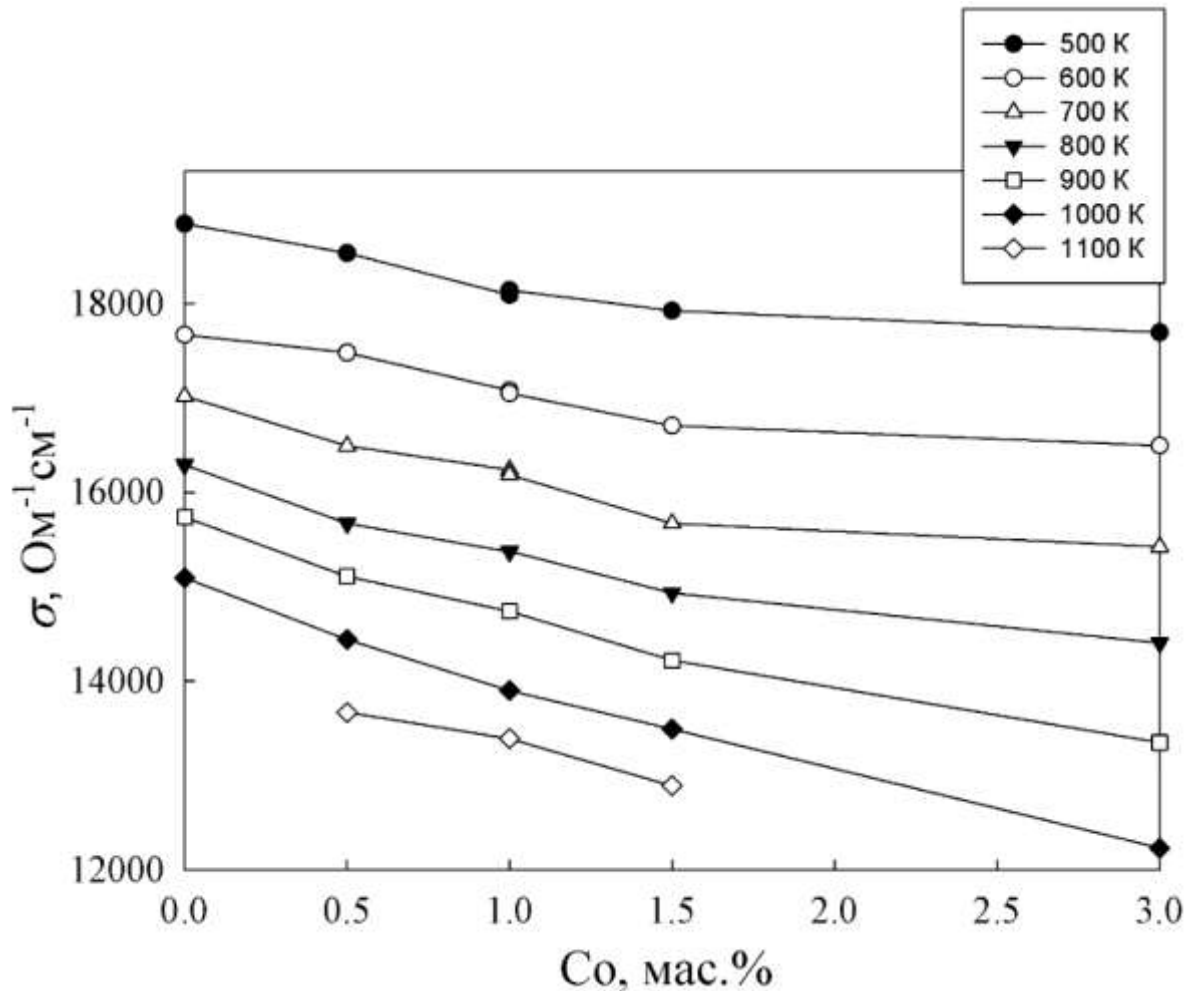


Рис. 3.12 Ізотермічні залежності електропровідності сплавів $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}$ з домішками Co від концентрації кобальту

На основі отриманих даних можна припустити, що невеликі (до 1 мас. %) нанорозмірні домішки Co, як легуючого елементу матриці SAC387, приводять до відносно невеликих змін у значеннях електропровідності (до 7 %). Подібний вплив нанорозмірних металевих та керамічних частинок на електропровідність матриць припоїв $\text{Sn}-3.5\text{Ag}$ та $\text{Sn}-3.5\text{Ag}-0.7\text{Cu}$ виявлено авторами [113]. Помітне зменшення електропровідності, яке спостерігалось з додаванням понад

1 мас. % Co, можна пояснити змінами мікроструктури, пов'язаними зі збільшенням у сплаві Co(Co,Cu)–Sn вмісту інтерметалічних сполук.

Залежність теплопровідності від температури $\lambda(T)$ виміряно в діапазоні температур від температури плавлення до 1100 К. Як видно з рис. 3.13, теплопровідність усіх розплавів нелінійно зростає під час нагрівання, а її залежність від температури $\lambda(T)$ в діапазоні температур між T_m та 1100 К добре описується поліномом (3.7).

Абсолютні значення теплопровідності, а також їхня залежність від температури в дослідженому інтервалі температур свідчать про переважаючий внесок електронної складової в процесі теплоперенесення. Як і у випадку електропровідності, різниця в поведінці розплавів як з об'ємними, так і нанорозмірними домішками кобальту є невеликою, а тому для всіх досліджених зразків можна застосувати закон Відемана-Франца-Лоренца і визначити число Лоренца. Як і у випадку сплавів без домішок, число Лоренца зберігає в дослідженому інтервалі температур постійне значення, близьке до теоретично розрахованого $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-2}$.

Як показано на рис. 3.13, експериментально визначені значення теплопровідності узгоджуються зі значеннями $\lambda(T)$, розрахованими за формулою Відемана-Франца-Лоренца з даних електропровідності (позначені лініями). Бачимо також, що значення теплопровідності розплавів SAC387 з домішками Co є нижчими, ніж теплопровідність SAC387 без домішок. З підвищенням температури спостерігається збільшення розходження між кривими теплопровідності. Коефіцієнти полінома подано в табл. 3.5.

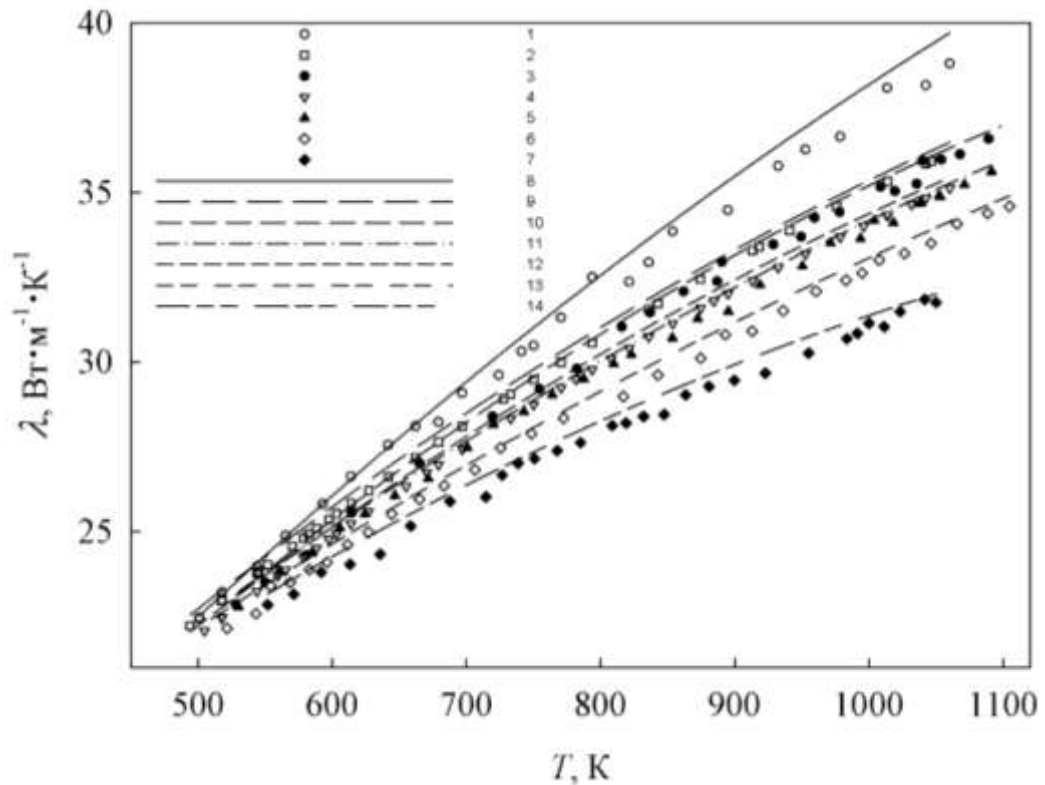


Рис. 3.13 Залежність теплопровідності сплавів SAC387 з домішками Co від температури: 1 – SAC387; 2 – SAC387+0,5Co (нано); 3 – SAC387+0,5Co; 4 – SAC387+1Co (нано); 5 – SAC387+1Co; 6 – SAC387+1,5Co; 7 – SAC387+3Co; 8 – SAC387 (ВФЛ); 9 – SAC387+0,5Co (нано) (ВФЛ); 10 – SAC387+0,5Co (ВФЛ); 11 – SAC387+1Co (нано) (ВФЛ); 12 – SAC387+1Co (ВФЛ); 13 – SAC387+1,5Co (ВФЛ); 14 – SAC387+3Co (ВФЛ)

Таблиця 3.5. Коефіцієнти поліномів рівняння (3.7)

Хімічний склад, мас. %	λ_0 , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	c , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$	d , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-3}$
SAC387	21,43	0,0335	$-9,967\cdot 10^{-6}$
SAC387+0,5Co (нано)	22,43	0,0312	$-1,1911\cdot 10^{-5}$
SAC387+0,5Co	21,95	0,0324	$-1,2996\cdot 10^{-5}$
SAC387+1,0Co (нано)	21,94	0,0302	$-1,1844\cdot 10^{-5}$
SAC387+1,0Co	22,11	0,0282	$-9,2770\cdot 10^{-6}$
SAC387+1,5Co	21,78	0,0259	$-7,9089\cdot 10^{-6}$
SAC387+3,0Co	21,57	0,0240	$-1,0199\cdot 10^{-5}$

Порівняльний аналіз теплопровідності сплавів, що містять свинець, та безсвинцевих на основі олова у рідкому стані свідчать, що сплави з Pb демонструють нижчі значення теплопровідності в усьому діапазоні температур. Відмінності складу, що містить невелику кількість срібла, дуже малі, і можна припустити, що додавання інших металів з концентрацією, меншою від 2 %, не впливає на загальні теплові властивості. Теплопровідність безсвинцевих припоїв дуже близька до теплопровідності олова. При додаванні інших металів (домішок) теплопровідність зменшується, навіть якщо сама домішка має вищу теплопровідність. Однак ці зміни невеликі і знаходяться в діапазоні точності експерименту, який становить близько 7 %. Загалом можна зробити висновок, що теплопровідність розплавлених безсвинцевих сплавів приблизно на $5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ вища, ніж у сплавах зі свинцем.

3.2.2 Сплави SAC305 з домішками нанорозмірних частинок Co

Дослідження сплавів з меншим вмістом срібла та міді – SAC305 ($\text{Sn}_{95,80}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$ ат. %, $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$ мас. %) з нанорозмірними домішками Co виявили подібну тенденцію в поведінці електропровідності. Експериментально досліджено базовий сплав SAC305 та з нанорозмірними домішками 0,3; 0,5; 1,0 та 2,0 мас. % Co. На рис. 3.14 показано залежність електропровідності сплаву SAC305+0,3Co від температури в широкому діапазоні температур твердого та рідкого станів від кімнатної T_R до 1100 K під час першого нагрівання та охолодження. Як і у випадку сплаву SAC387 з домішками Co, протягом першого нагрівання вимірювали електропровідність двох різних станів зразка, перший з яких відповідав композитному сплаву SAC305 з наночастинками Co, які під час нагрівання вище від 490 K, розчинялися в базовій матриці Sn–Ag–Cu. Таким чином, під час охолодження вимірювали електропровідність фактично чотирикомпонентних сплавів Sn–Ag–Cu–Co. Розбіжність між кривими залежностей $\sigma(T)$, отриманих у процесах першого охолодження та другого нагрівання, не перевищувала 4–5 %.

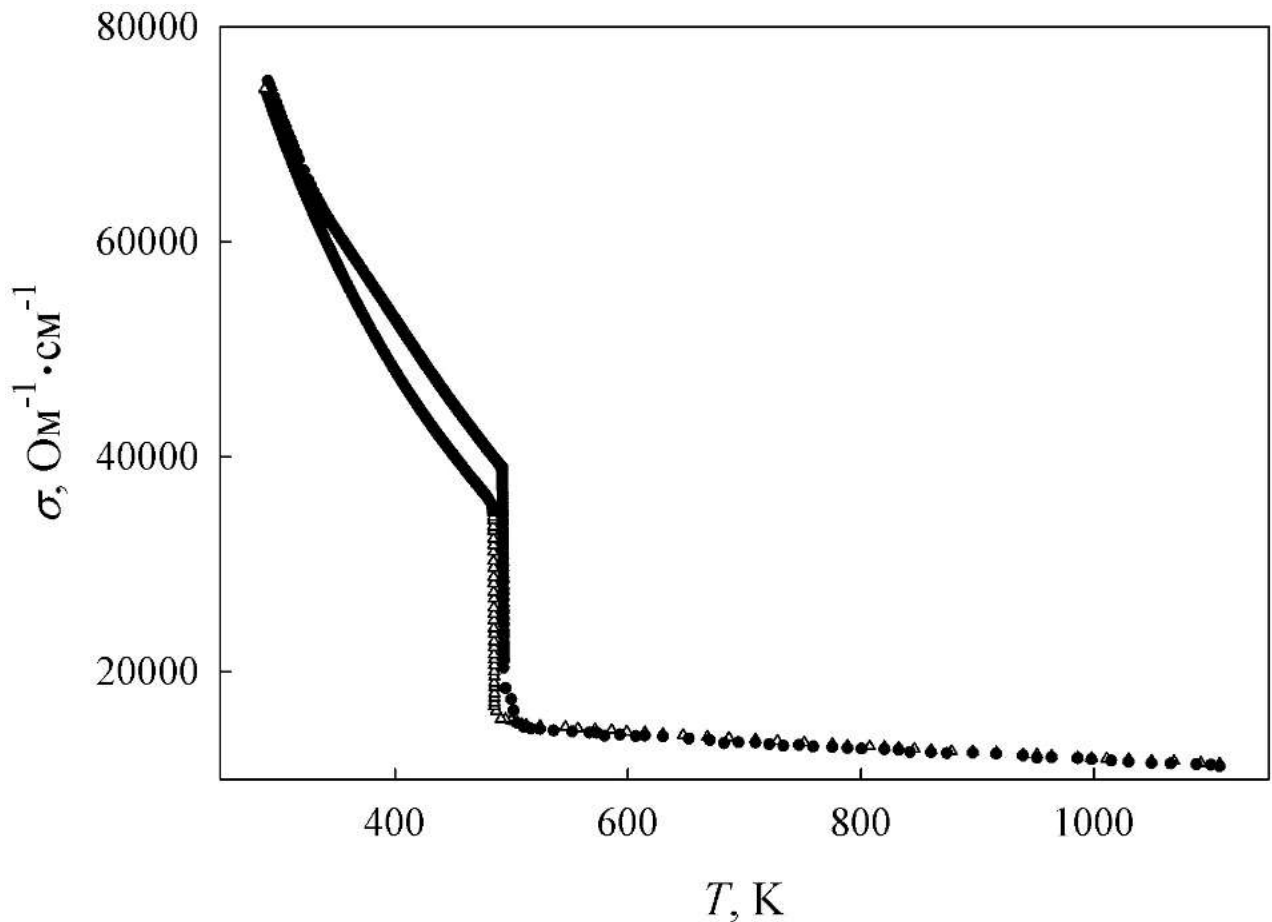


Рис. 3.14. Залежність електропровідності сплаву SAC305+0,3Co (нано) від температури в інтервалі $T_R - 1100$ К: ● – нагрівання, Δ – охолодження

За температури 491 К спостерігається різке зниження електропровідності (рис. 3.15а) від $\sim 39000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $\sim 18500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, що свідчить про початок плавлення. У температурному інтервалі від 491 К до 505 К процес плавлення триває, а розкид точок на кривих $\sigma(T)$ є помітнішим, ніж у твердому зразку. Ми припускаємо, що такий розкид не пов'язаний з аномальними змінами електропровідності в рідкому стані, а є наслідком залишкових ковалентних зв'язків у Sn, які частково руйнуються після плавлення і формуються знову перед початком кристалізації (рис. 3.15б). Електропровідність розплаву поступово зменшується під час нагрівання.

У процесі охолодження з наближенням до температури кристалізації спостерігається зміна на кривих $\sigma(T)$. Передбачається, що оскільки домішки

кобальту розчиняються в основній матриці за високих температур, то композиція зразка зміщується, і в процесі кристалізації формується гіперевтектичний сплав. Останній характеризується двома температурами, T_L та T_S , які відповідають початку і завершенню кристалізації.

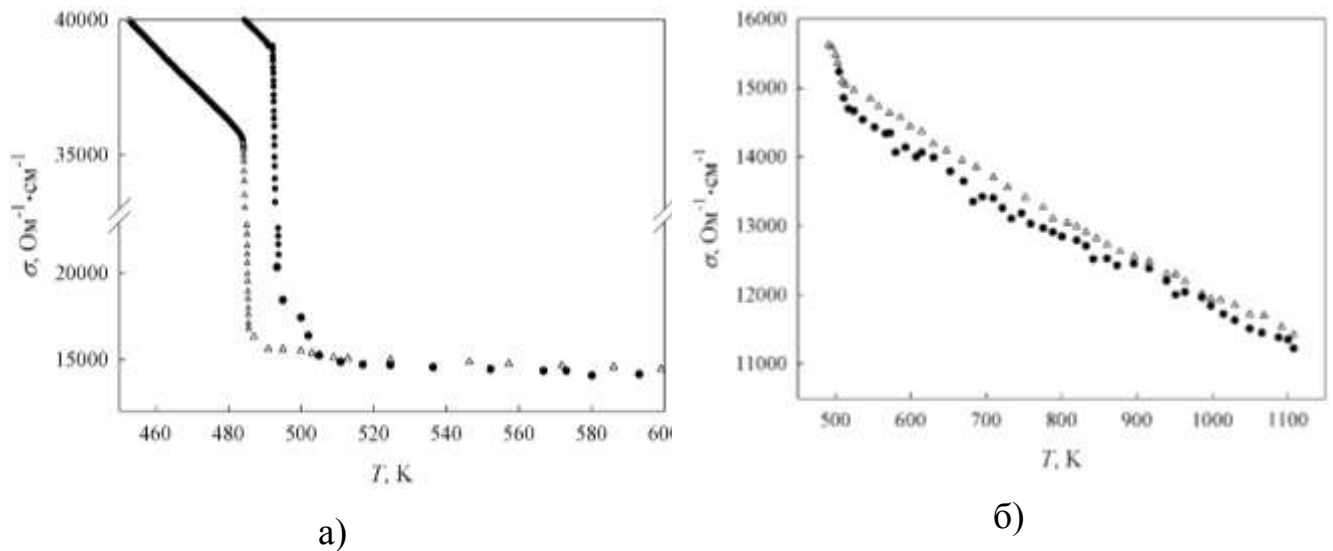


Рис. 3.15. Залежність електропровідності сплаву SAC305+0,3Co (нано) від температури в ділянці плавлення–кристалізація (а) та в температурному інтервалі рідкого стану $T_m - 1100$ К (б): ● – нагрівання, Δ – охолодження

Результати експериментальних вимірювань температурної залежності електропровідності $\sigma(T)$ в режимі охолодження всіх досліджених сплавів SAC305 з нанорозмірними домішками кобальту представлено на рис. 3.16. Залежність електропровідності від температури $\sigma(T)$ описується поліномом (3.8).

Значення коефіцієнтів поліномів a_s , b_s представлено в Табл. 3.6. Зразки нагрівали та охолоджували декілька разів з різними швидкостями, але зміна швидкості помітно не впливала на поведінку електропровідності. Збільшення вмісту Co приводить до зменшення електропровідності; сплав з найвищим вмістом нанорозмірного кобальту SAC305+2,0Co виявив найнижче значення електропровідності.

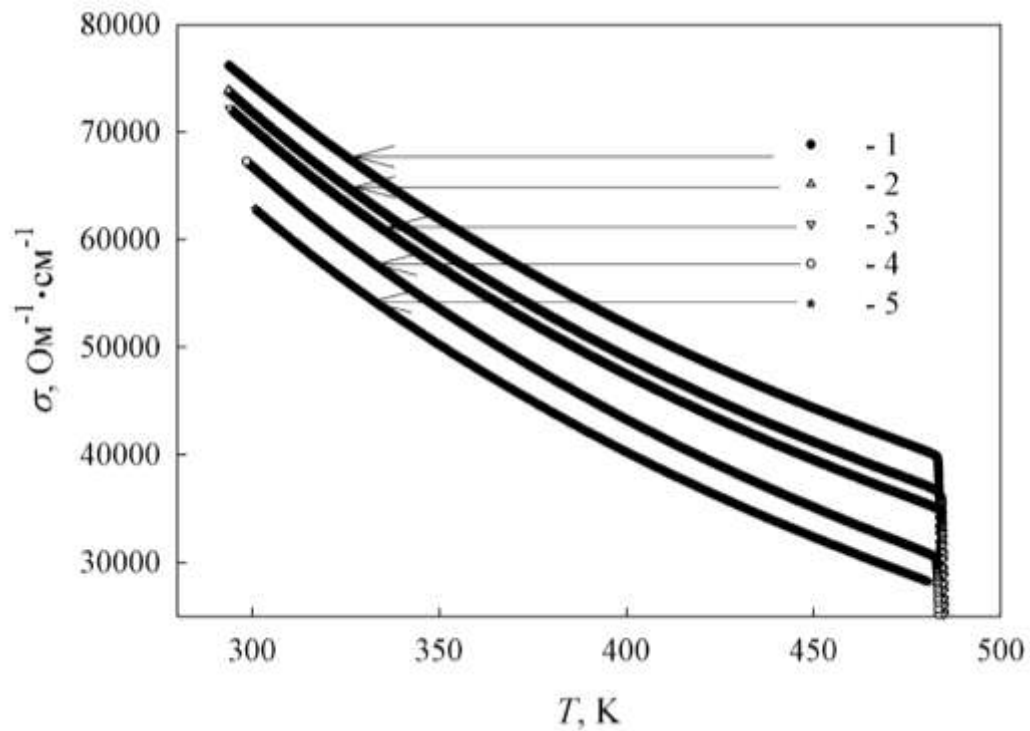


Рис. 3.16. Залежність електропровідності сплавів SAC305 з домішками Co від температури в інтервалі $T_R - T_m$: 1 – SAC305 (нано); 2 – SAC305+0,3Co (нано); 3 – SAC305+0,5Co (нано); 4 – SAC305+1,0Co (нано); 5 – SAC305+2,0Co (нано)

Таблиця 3.6 – Коефіцієнти поліномів рівняння (3.8) в інтервалі температур від кімнатної T_R до T_m

Хімічний склад, мас. %	σ_R , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	a_S , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	b_S , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$
SAC305	74100	-264,2	0,4333
SAC305+0,3Co (нано)	71500	-270,9	0,4504
SAC305+0,5Co (нано)	69900	-270,9	0,4507
SAC305+1,0Co (нано)	66500	-280,3	0,4707
SAC305+2,0Co (нано)	62700	-271,0	0,4518

У діапазоні високих температур рідкого стану (рис. 3.17) електропровідність продовжує поступово знижуватися під час нагрівання, а криві $\sigma(T)$ описуються поліномом (3.9), у якому σ_L позначає

електропровідність за температури T_L , коли зразок стає повністю розплавлений і яка близька за значенням до температури ліквідусу відповідного хімічного складу. Розкид даних електропровідності досліджених сплавів у рідкому стані є більш вираженим, ніж у твердому, однак не перевищує меж експериментальної похибки. Значення коефіцієнтів поліномів a_L , b_L для експериментальних даних у рідкому стані представлено в Табл. 3.7.

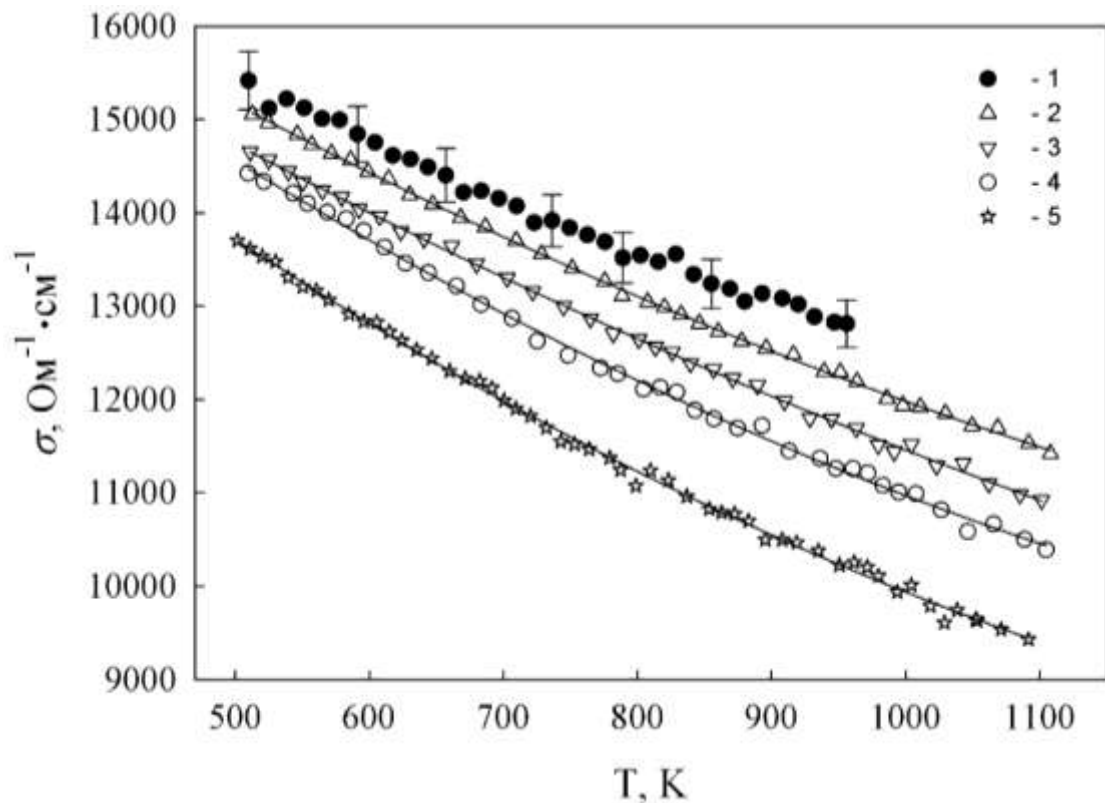


Рис. 3.17. Залежність електропровідності розплавів SAC305 з домішками Co від температури в інтервалі $T_L - 1100$ К: 1 – SAC305; 2 – SAC305+0,3Co (нано); 3 – SAC305+0,5Co (нано); 4 – SAC305+1,0Co (нано); 5 – SAC305+2,0Co (нано)

З рис. 3.17 бачимо, що нанорозмірні домішки Co (до 1,0 мас. %) приводять до змін електропровідності матричного сплаву Sn–Ag–Cu. Збільшення вмісту наночастинок Co до 2,0 мас. % помітно знижує електропровідність як у початковому сплаві, так і після їхнього розчинення в розплаві. Як і у випадку сплавів SAC387, така поведінка відповідає очікуваним ефектам, згідно з правилом Лінде-Норбері.

Таблиця 3.7 – Коефіцієнти поліномів рівняння (3.9) в інтервалі температур від від T_L до 1100 К

Хімічний склад, мас. %	σ_L , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	a_L , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	b_L , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$
SAC305	15500	-7,48	0,0036
SAC305+0,3Co	15200	-7,68	0,0025
SAC305+0,5Co	14800	-7,58	0,0020
SAC305+1,0Co	14100	-8,94	0,0034
SAC305+2,0Co	13800	-9,45	0,0036

На рис. 3.18 показано залежність електропровідності від концентрації наночастинок кобальту за температур 500 К, 600 К, 700 К, 800 К, 900 К, 1000 К, 1100 К. За всіх температур спостерігалось нелінійне зниження електропровідності за умови збільшення вмісту Co, а швидкість цього зниження зростає з підвищенням температури.

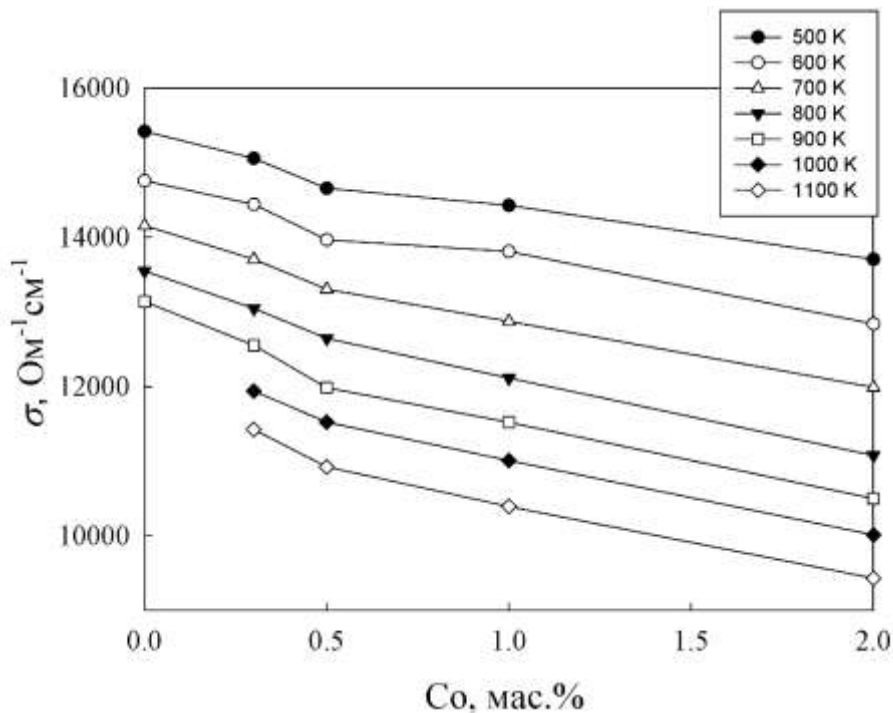


Рис. 3.18. Ізотермічні залежності електропровідності сплавів SAC305 з нанорозмірними домішками Co від концентрації кобальту

Аналіз результатів, представлених на рис 3.18, свідчить, що додавання нанорозмірних домішок Co до 1 мас. %, як легуючого елементу матриці SAC305, призводять до зниження електропровідності, що не перевищує 8 % за температури 500 К. Збільшення кількості домішок Co до 2 мас. % призводить до зниження електропровідності за цієї самої температури на 13 %.

3.3 Вплив нанорозмірних частинок Ni на структурно-чутливі властивості сплавів системи Sn–Ag–Cu

Нікель зазвичай використовується як бар'єрний шар між припоєм і мідною підкладкою із-за його відносно низької швидкості реакції порівняно з міддю. Під час паяння розплавлений припій реагує з матеріалом підкладки, утворюючи інтерметалічні сполуки, інтенсивне зростання яких може вплинути на з'єднання. Тому дуже важливими є дослідження різних властивостей сплавів з домішками Ni в рідкому і твердому стані. У зв'язку з помітним впливом наночастинок Ni на мікроструктуру і механічні властивості безсвинцевих припоїв та спаїв, їхньому дослідженню присвячено низку праць [114, 115, 116, 117, 118, 119]. Однак, наскільки нам відомо, літературних даних про дослідження структури і теплофізичних властивостей нанокомпозитних припоїв SAC з домішками нанорозмірного нікелю у рідкому стані вище від температури плавлення немає. У роботі досліджено вплив нанорозмірних домішок нікелю (до 3 мас. %) на електропровідність сплаву $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ (SAC387), як структурно-чутливу транспортну характеристику рідкого стану речовини, що має важливе значення для моделювання процесів плавлення і кристалізації.

Досліджувані сплави виготовляли з компонентів Ag, Cu, Sn (99,999 % чистоти, Alfa Aesar) методом дугової плавки в атмосфері аргону. Електропровідність визначали контактним чотириточковим методом в комірках з кераміки нітриду бору.

Кристалічну структуру наночастинок, а також фазовий склад зразків після вимірювань електропровідності аналізували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні, монохроматизованому відбиванням від монокристала пірографіту, встановленим на дифрагованому пучку. Спектри записували в режимі неперервного переміщення детектора з швидкістю 2 град./хв.

На рис. 3.19 показано дифрактограму синтезованого нанопорошку Ni , який містить піки, що відповідають (111), (200), (220) (311) та (222) площинам нікелю. Відповідно до аналізу за методом Рітвельда, наночастинки Ni мають кубічну кристалічну структуру (просторова група $Fm - 3 m$) [120].

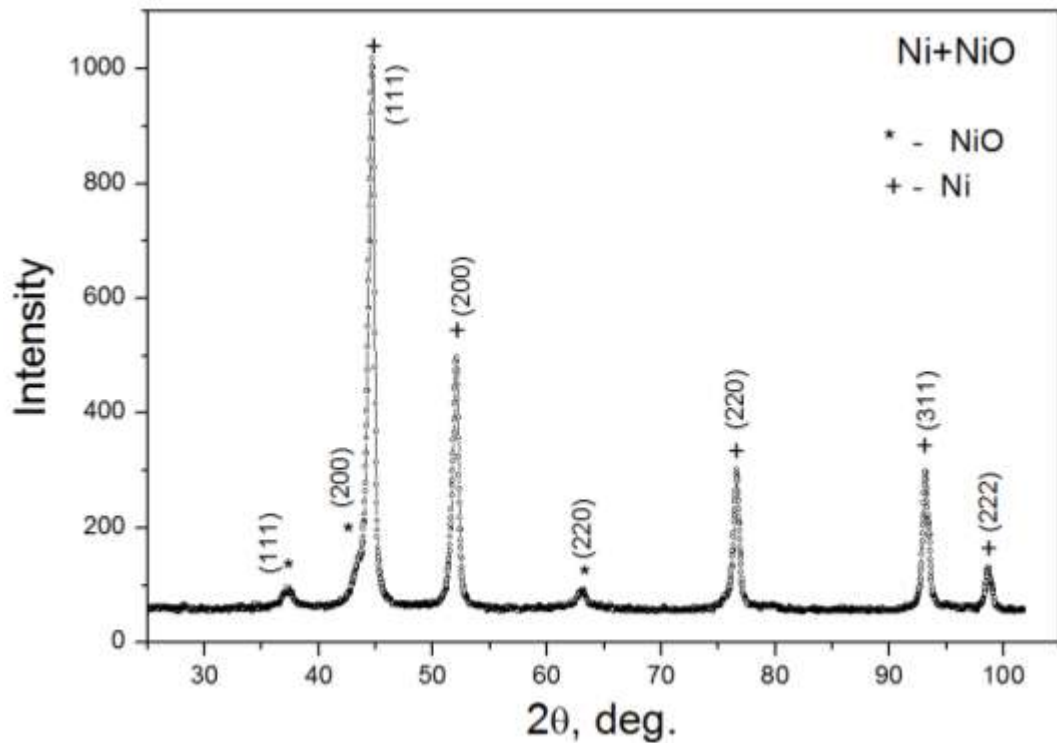


Рис. 3.19 Дифрактограма наночастинок Ni [120]

Залежність електропровідності від температури $\sigma(T)$ розплавів SAC387 з різною кількістю нанорозмірних домішок нікелю (від 1 до 3 мас. %) вимірювали під час нагрівання та охолодження в широкому інтервалі температур (400 К–1100 К). Результати представлено на рис. 3.20а–3.20в. Швидкість нагрівання та охолодження становила 10 К/хв. Як видно з рис.3.20а–

3.20в, за умови досягнення температури плавлення починається різке зниження електропровідності до значень, наближено рівних $17500 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ у розплаві SAC387+1 мас. % Ni, $16700 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ у розплаві SAC387+2 мас. % Ni та $14700 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ у розплаві SAC387+3 мас. % Ni. У рідкому стані нагрівання супроводжується поступовим зниженням електропровідності. Однак за температур, вищих від приблизно 600 К це зниження сповільнюється, і за подальшого нагрівання спостерігається навіть незначне зростання електропровідності. Таке зростання спостерігалось у попередніх дослідженнях при додаванні нанорозмірних домішок нікелю, і було висловлено припущення, що його причиною може бути розчинення нікелю в базовій матриці [21].

Отримані нами результати у випадку матриці SAC іншого хімічного складу підтверджують це пояснення. Процес розчинення Ni у розплаві SAC387+1Ni завершується за досягнення температури приблизно 760 К, а в розплавах з вмістом нікелю 2 і 3 мас. % – за температур, відповідно, близьких до 800 К і 900 К. Як видно з рис. 3.20, охолодження гомогенних розплавів від 1100 К супроводжується поступовим нелінійним зростанням електропровідності, а залежність $\sigma(T)$ описується поліномом (3.9). Значення коефіцієнтів поліномів представлено в Табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Коефіцієнти поліномів рівняння (3.9) в інтервалі температур від від T_L до 1100 К

Хімічний склад, мас. %	σ_L , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	a_L , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	b_L , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$
SAC387	18400	-8,82	0,0051
SAC387+1Ni	17400	-7,66	0,0043
SAC387+2Ni	17200	-7,26	0,0027
SAC387+3Ni	17000	-8,98	0,0037
SAC305	15500	-7,48	0,0036

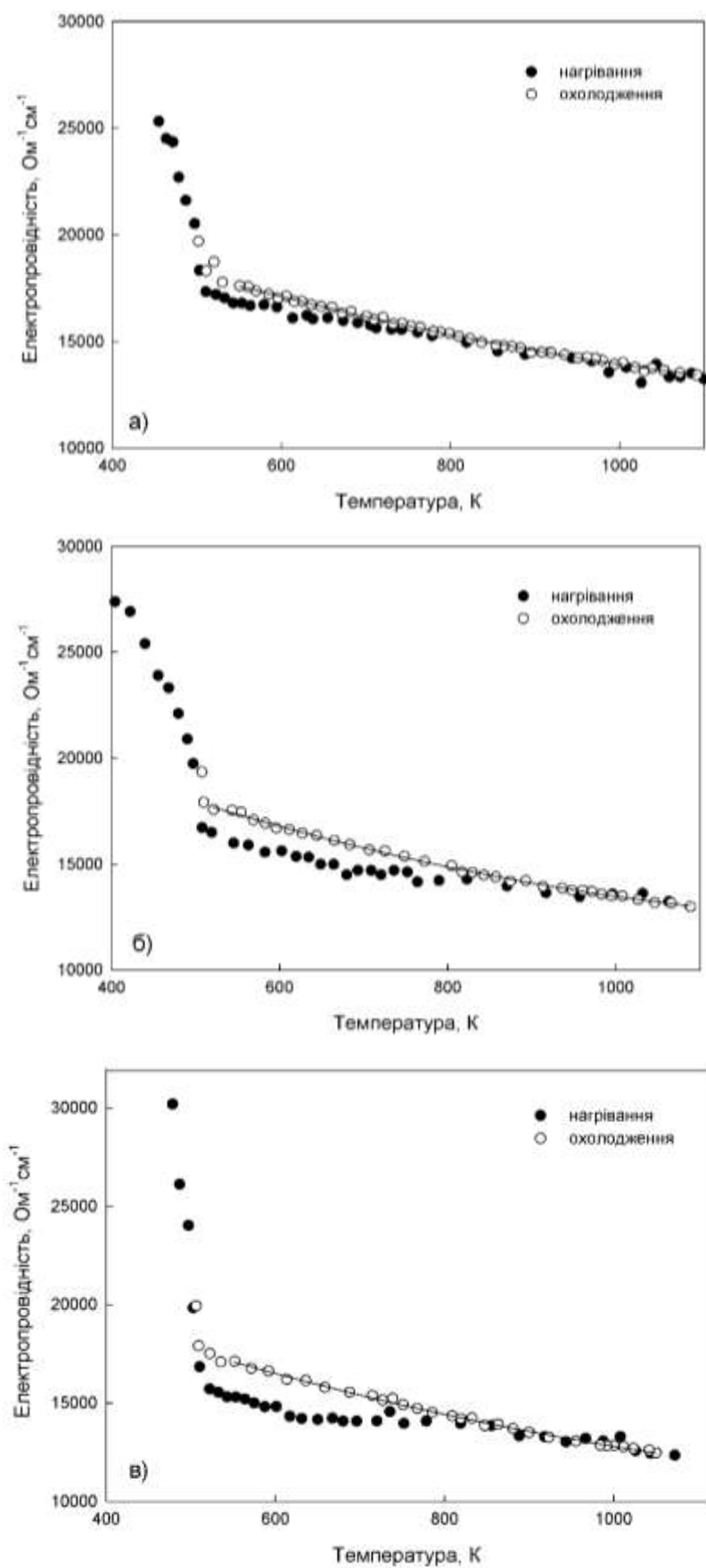


Рис. 3.20 Залежність електропровідності від температури сплавів SAC387 з нанорозмірними домішками Ni: а) 1 мас. % Ni, б) 2 мас. % Ni, в) 3 мас. % Ni [120]

На рис. 3.21 представлено узагальнені результати залежності електропровідності від температури розплавів $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ з різною кількістю нанорозмірних домішок Ni, а також розплавів SAC387 та SAC305, для порівняння. Значення $\sigma(T)$ розплаву SAC387 співпадають в межах експериментальної похибки з результатами, отриманими в роботі [76] (суцільна лінія на рис. 3.21). У той же час нахил отриманої кривої $\sigma(T)$ дещо відмінний від її вигляду з роботи [107]. Помітна різниця між абсолютними значеннями провідності, отриманими авторами цього дослідження і авторами роботи [107], які досліджували комерційний сплав SAC387 ("Métaux blancs ouverts"), зменшується під час нагрівання і зникає за вищих температур.

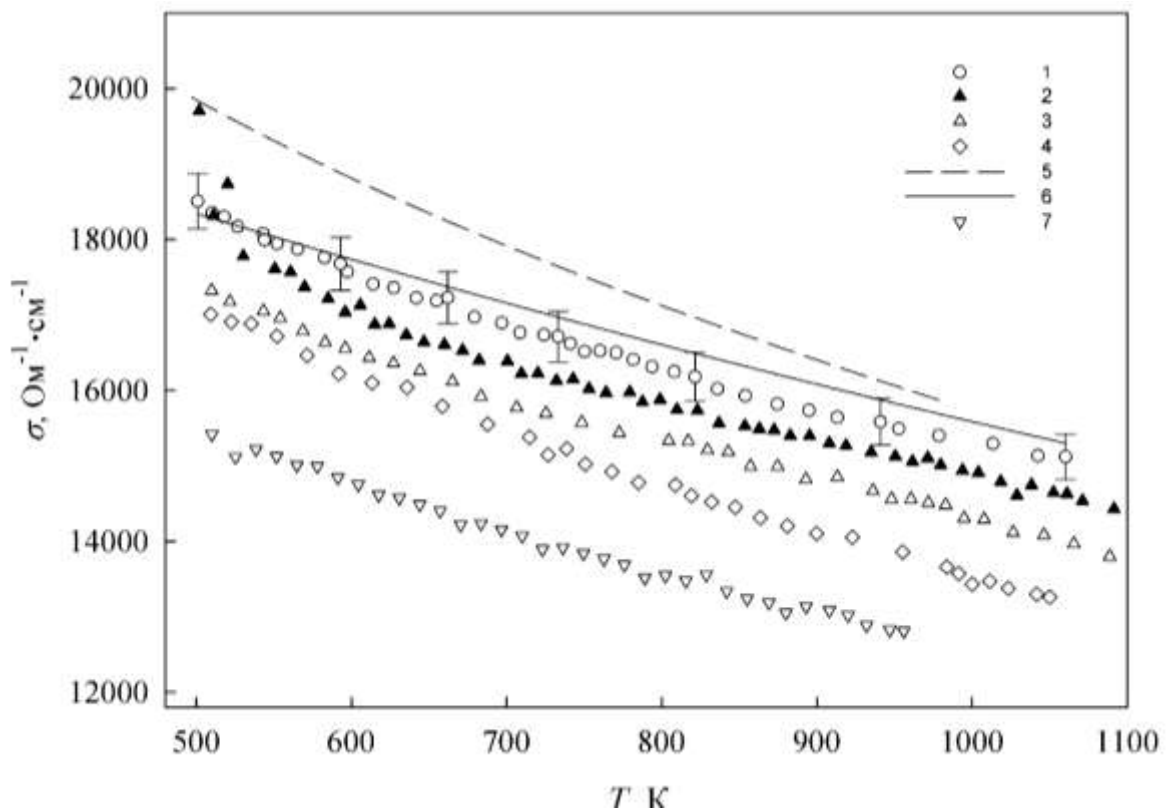


Рис. 3.21 Залежність електропровідності сплавів $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ з нанорозмірними домішками Ni від температури [120]: 1 – SAC387; 2 – SAC387+1Ni; 3 – SAC387+2Ni; 4 – SAC387+3Ni; 5 – SAC387 [107]; 6 – SAC387 [76]; 7 – SAC305

Як видно з рис. 3.21, нанорозмірні домішки Ni впливають на електропровідність, абсолютні значення якої зменшуються при збільшенні вмісту нікелю, і найнижчу провідність виявив розплав SAC387+3Ni. Аналіз поведінки електропровідності базується на припущенні, що додавання домішки знижує електропровідність, і таке зниження може бути описане виразом [121, 122, 123]:

$$\Delta\sigma_i^{-1} = N_i \frac{mv_F}{e^2} \Sigma_i \quad (3.10)$$

де Σ_i – переріз розсіювання електронів провідності на частинках домішки; N_i – атомна частка цих домішок; m – маса електрона; v_F – швидкість електронів на рівні Фермі. Для різних систем було виявлено, що в найпростішому випадку, коли розсіювання домішок не залежить від інших механізмів розсіювання, $\Delta\sigma_i$ не залежить від температури.

Однак рівняння (3.10) описує зниження електропровідності лише приблизно. Краще наближення можна отримати, використовуючи метод парціальних хвиль та правило сум Фріделя [124]. З урахуванням потенціалу апроксимації на перерізі розсіювання, можна записати:

$$\Delta\sigma_i^{-1} = N_i [a + b (\Delta Z)^2], \quad (3.11)$$

де a і b залежать від базового металу і його місця в ряду Періодичної таблиці. Змінна ΔZ є різницею між валентностями домішки та розплаву. Це співвідношення, відоме як правило Лінде, виконується у випадку багатьох бінарних сплавів у рідкому стані. Припускається, що воно справджується і у випадку систем з більшою кількістю компонентів.

Можна припустити, що процес розсіювання в сплавах $(\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7})_{100-x}\text{Ni}_x$ є подібним. Було також виявлено деякі аномалії поведінки провідності в діапазоні температур, близькому до кристалізації. Як видно з рисунків, охолодження зразків супроводжується поступовим нелінійним зростанням електропровідності, але за наближення до температури

кристалізації хід кривих $\sigma(T)$ змінюється. Припускається, що оскільки за високих температур домішки нікелю розчиняються в матриці потрійної евтектики, склад розплаву стає зміщеним відносно евтектичного, і в процесі кристалізації утворюється не евтектичний сплав з постійною температурою кристалізації, а гіперевтектичний. Такому сплаву притаманні два значення температури, T_L та T_S , які відповідають початку і завершення процесу кристалізації. Зазначимо, що абсолютні значення електропровідності досліджених розплавів на основі $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ є вищими, ніж електропровідність потрійного розплаву $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$, що можна пояснити вищим вмістом срібла і міді (рис. 3.21).

На рис. 3.22 показано залежність електропровідності від концентрації нанорозмірних домішок нікелю за температур 500 К, 600 К, 700 К, 800 К, 900 К і 1000 К. Збільшення вмісту Ni за всіх температур зумовлює нелінійне зниження електропровідності, швидкість якого зростає з підвищенням температури.

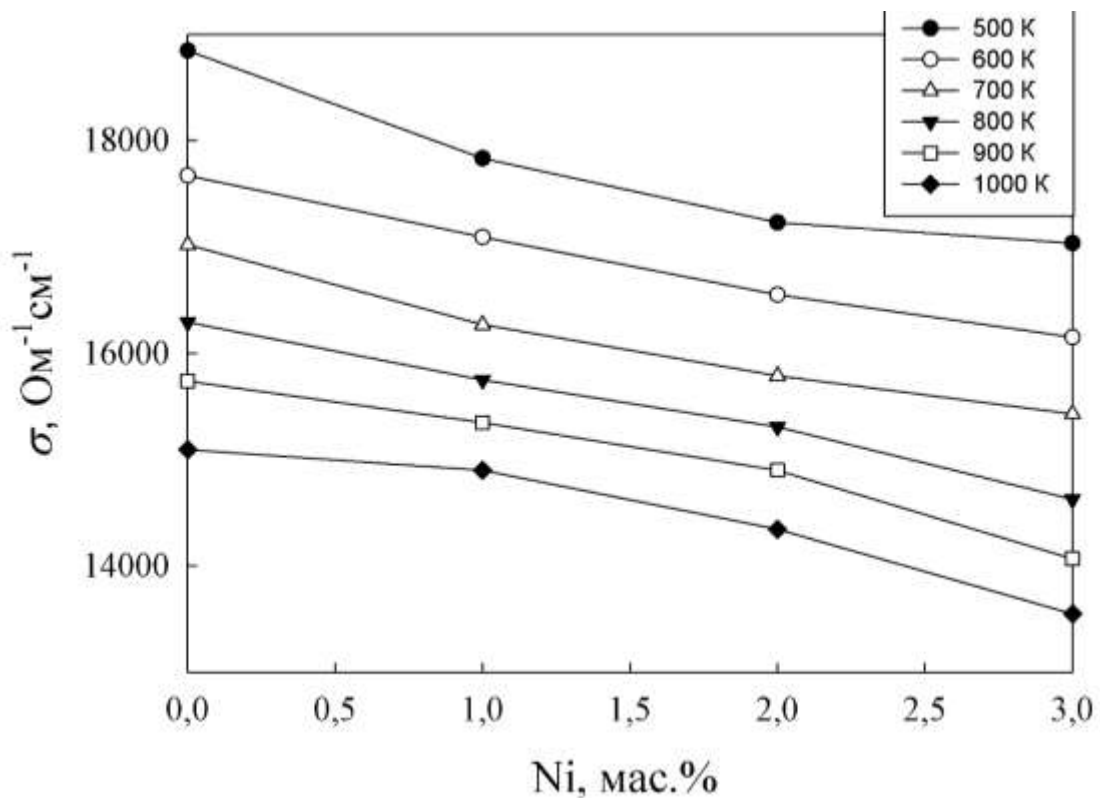


Рис. 3.22 Ізотермічні залежності електропровідності сплавів SAC387 з нанорозмірними домішками Ni від концентрації нікелю

Результати, представлені на рис 3.22, показують, що додавання нанорозмірних домішок Ni до 1 мас. %, як легуючого елементу матриці SAC387, призводять за температури 500 К до зниження електропровідності на 5 %. Збільшення кількості домішок Ni до 2 мас. % призводить до зниження електропровідності за цієї самої температури на 9 %, а зростання кількості домішок Ni до 3 мас. % – на 11 %.

3.4 Мікроструктура сполук Sn–Ag–Cu / Cu з домішками наночастинок Co та Ni

Припій Sn–3,0Ag–0,5Cu (SAC305) у вигляді пасти (компанія Kester (США) та виготовлені в лабораторії наночастинок Ni або Co змішували разом у ступці. Номінальний відсоток порошку нанорозміру (віднесений до маси припою в пасті) механічно змішували протягом 30 хв з пастою для утворення нанокомпозитної суміші з однорідним розподілом наночастинок у пасті.

Для дослідження мікроструктури сплаву, що утворювався в результаті взаємодії припою з підкладкою, використано два мідні диски товщиною 3 мм з діаметрами 10 мм і 13 мм, які шліфували і полірували порошками Al_2O_3 1 мкм і 0,3 мкм, очищали етанолом і занурювали в 10 об. % розчину сірчаної кислоти (10 об. % H_2SO_4 + 90 об. % C_2H_5OH) протягом 2 хв для видалення з поверхні оксидного шару (рис. 3.23).

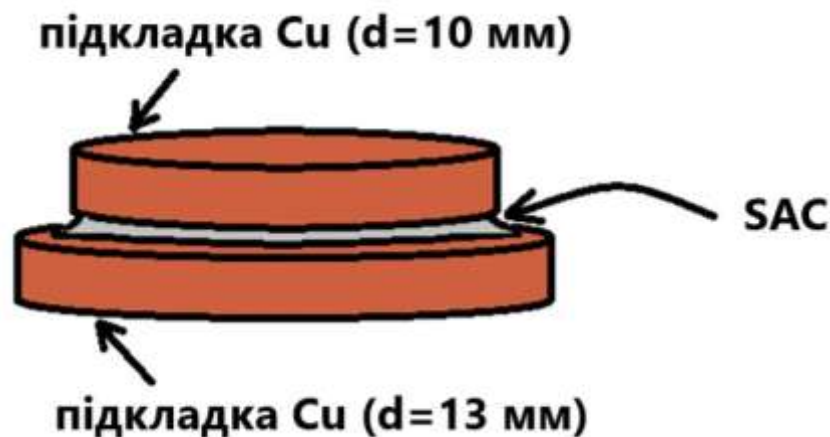


Рис. 3.23 Схематичне зображення з'єднання припою з мідними пластинами

Після цього між пластинами Cu наносили нанокompозитну пасту і поміщали в електричну піч опору, з'єднання готували в повітряній атмосфері, нагріваючи за температури 523 К протягом 300 с (рис. 3.24).

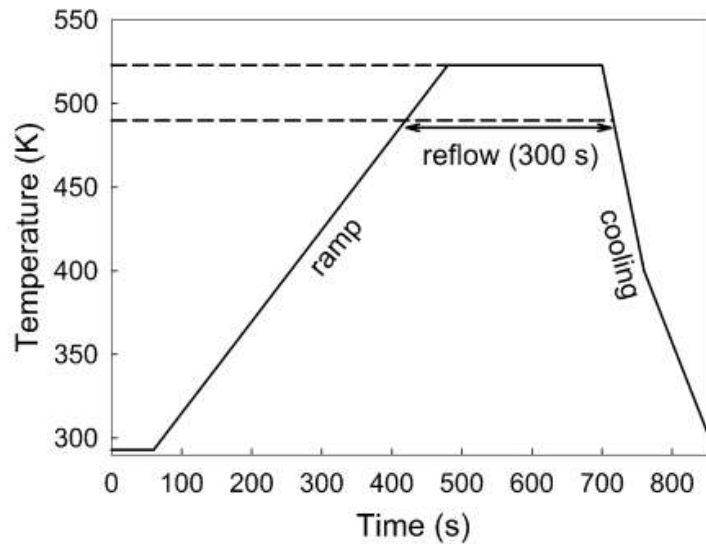


Рис. 3.24 Профіль температури оплавлення з'єднання припою та мідної підкладки

Як показано на рис. 3.25, у процесі взаємодії сплаву Sn–Ag–Cu з мідною підкладкою початково утворюється гребенеподібний інтерметалічний шар Cu_6Sn_5 . З часом, між інтерметалічним шаром Cu_6Sn_5 та мідною підкладкою починає формуватися інший, збагачений Cu, відносно плоский інтерметалічний шар Cu_3Sn . Товщина обидвох інтерметалічних шарів Cu_6Sn_5 та Cu_3Sn з часом збільшується внаслідок процесів дифузії.

У випадку додавання НЧ Ni міжфазовий ІМС складається з більш товстих шарів Cu_6Sn_5 та більш тонких Cu_3Sn . Крім того, додані наночастинки Ni впливають на морфологію Cu_6Sn_5 ІМС шару, утворюючи $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ (рис. 3.26). У той же час у шарі Cu_3Sn Ni виявлено не було. Атоми Cu також були замінені на Ni в ІМС Cu_6Sn_5 в об'ємних спаях. У сплаві SAC305/Cu утворюється міжфазовий шар гребінчастого типу, що складається з Cu_6Sn_5 та Cu_3Sn , при цьому їхня товщина залежить від робочих параметрів, а також від можливого використання флюсу. З іншого боку спостерігається мікроскопічно площинний

міжфазовий шар для спаїв SAC305/Ni [125, 126]. Аналіз спаїв SAC305–Ni/Cu і SAC305–(Ni–Sn)/Cu після термічного відпалу протягом 10 діб, здійсненого авторами [127] виявив, що міжфазовий шар ІМС є більш плоским, тоді як величина виступів зменшується в усіх досліджених зразків. В об'ємному припої не було виявлено фаз Ni, Ni₃Sn або Ni₃Sn₂. Тому припускають, що НЧ Ni були повністю розчинені під час процесу оплавлення. Це узгоджується з результатами, опублікованими в статтях, присвячених оплавленим спаям SAC, зміцненим НЧ Ni або Ni–Sn. Збільшення термічної обробки до 20 діб також призводило до зростання ІМС (Cu,Ni)₆Sn₅ та Ag₃Sn поблизу межі поділу [127].

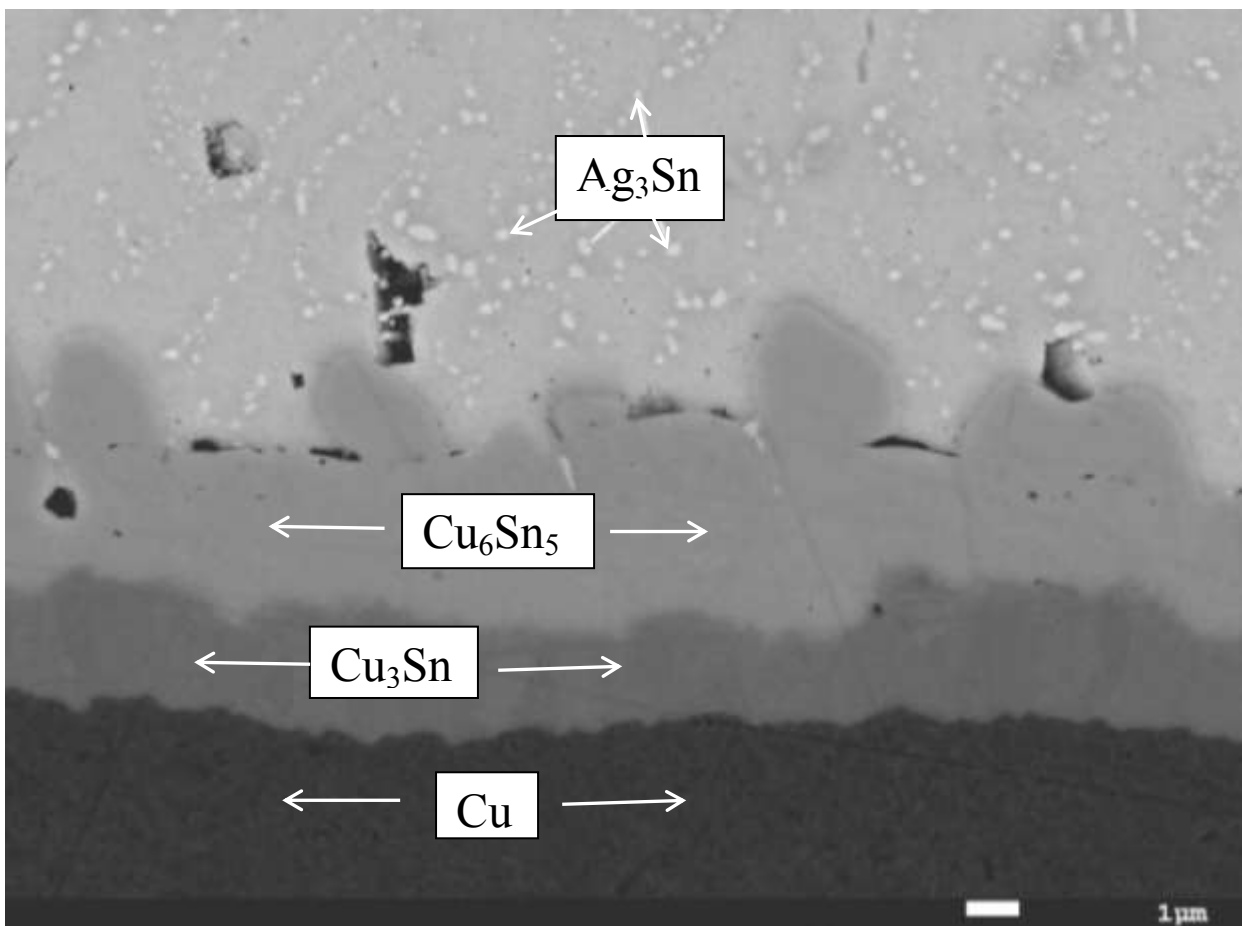


Рис. 3.25 SEM зображення мікроструктури спаю SAC387/Cu

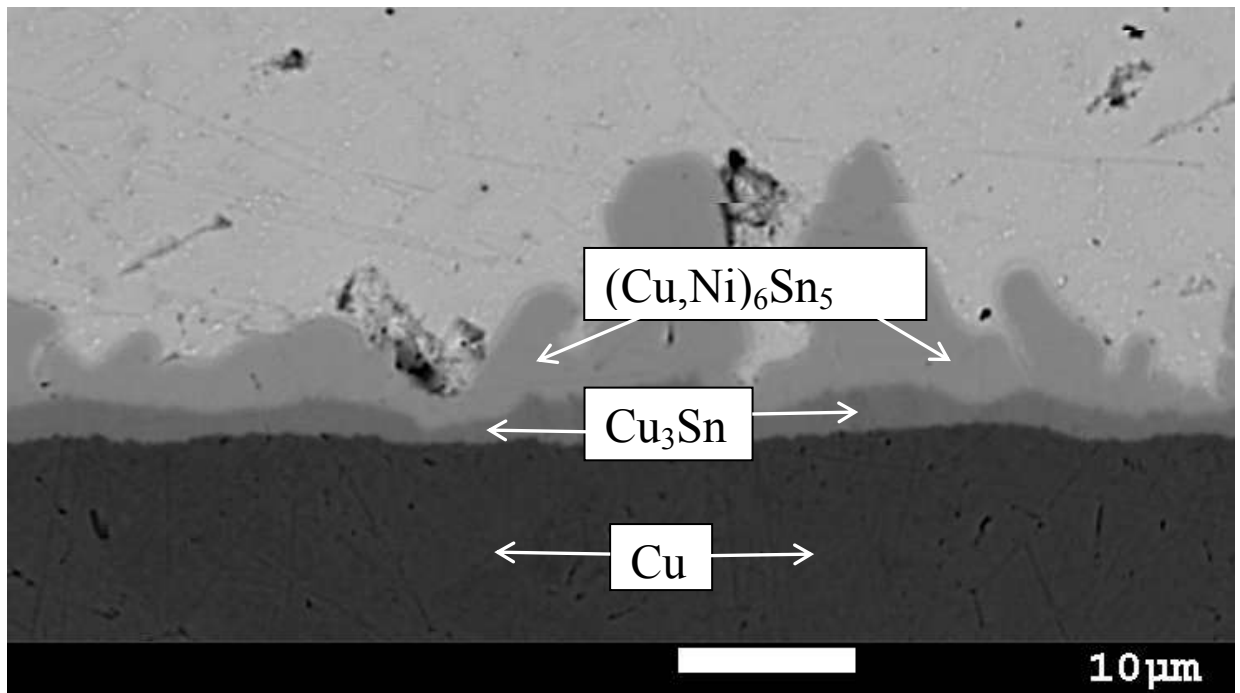


Рис. 3.26 SEM зображення мікроструктури спаю SAC387+Ni/Cu

Мікроструктурний фазовий склад закристалізованих сплавів аналізували також після вимірювань електропровідності з використанням SEM–EDX та X–променевої дифракції. Результати фазового аналізу представлено на рис. 3.27.

Аналіз зразків SAC387+Ni не виявив залишкового нікелю, однак було встановлено, що атоми Ni частково заміщують атоми Cu в сполуці Cu_6Sn_5 . Про подібне заміщення повідомлялося в праці [116], автори якої досліджували вплив нанорозмірних домішок Ni на морфологію та ріст інтерметалічних сполук у шарі спаю SAC387/Cu. Крім того, аналіз SEM показав, що атоми Cu замінюються атомами Ni в інтерметалічній сполуці Ni_3Sn_4 . На відміну від дрібнодисперсних мікроділянок фази $(\text{Ni,Cu})_6\text{Sn}_5$, кристали $(\text{NiCu})_3\text{Sn}_4$ наявні у вигляді відносно великих голок.

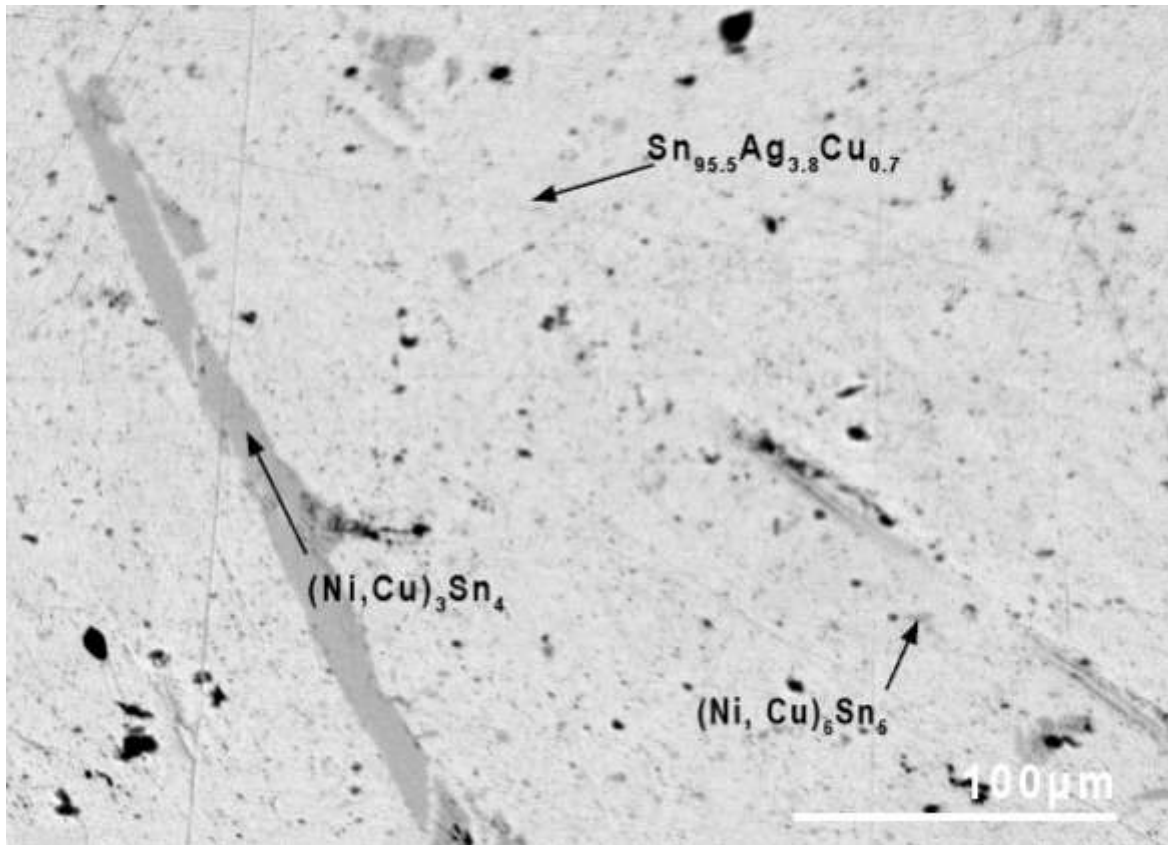


Рис. 3.27 Мікроструктура сплавів $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}$ з нанорозмірними домішками Ni [120]

У закристалізованих сплавах з домішками кобальту, залишкового Co також не виявлено. Подібно до сплавів з домішками нікелю, атоми Co частково заміщують атоми Cu в сполучі Cu_6Sn_5 . Подібне заміщення спостерігали раніше, вивчаючи морфологію і мікроструктуру інтерметалічних сполук, що утворюються на межі поділу між сплавом $\text{Sn}_{96.4}\text{Ag}_{3.5}\text{Co}_{0.1}$ і підкладкою міді [127]. Було встановлено, що склад інтерметаліда Cu_6Sn_5 в шарі $(\text{Sn}_{96.4}\text{Ag}_{3.5}\text{Co}_{0.1})/\text{Cu}$ включає $(\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10})_6\text{Sn}_5$ і $(\text{Cu}_{99}\text{Co}_1)_6\text{Sn}_5$. Крім того, Cu заміщує атоми Co також в сполучі CoSn_3 , що узгоджується з літературними даними [96]. Крім того, в досліджених сплавах з більш ніж 1 мас. % Co було знайдено фази CoSn_2 і CoSn .

Таким чином встановлено, що незначні домішки кобальту в сплаві SAC387 поступово зменшують електропровідність, що може бути викликане змінами в міжатомних взаємодіях, які призводять до утворення нових фаз в процесі кристалізації. Такі припущення підтверджуються аналізом мікроструктури

зразків, виконаних після вимірювання електропровідності. Показано, що атоми Co замінюють атоми міді в сполучі Cu_6Sn_5 , коли невеликі домішки Co (до 1 мас. %) додають до сплаву SAC387. Подальше збільшення вмісту Co приводить до формування сполук Co–Sn. Формування при додаванні Co нових фаз Co–Sn в сплаві SAC387 повинно зміцнювати мікроструктуру в твердому стані і покращувати механічні властивості SAC387, так само, як це відбувається в сплавах на основі олова Sn–Cu і Sn–Ag–Cu з домішками Ni.

Аналізуючи динаміку процесів, що відбуваються в розплавах у результаті додавання нанорозмірних домішок, можемо стверджувати, що на першому етапі нанорозмірні частинки кобальту і нікелю швидко окислюються, в результаті чого утворюється окисна плівка. Такі наночастинки є стійкішими до подальшого окислення, що сприяє їхньому рівномірному розподілу в Sn–Ag–Cu матриці в процесі перемішування. На цьому етапі поведінка металевих наночастинок подібна до поведінки керамічних домішок.

З часом окисна плівка поступово зникає в результаті хімічної реакції з оловом, наслідком якої є утворення сполуки Sn_2O . Наступним етапом взаємодії наночастинок Co чи Ni з базовим сплавом є їхнє часткове заміщення міді в сполучі Cu_6Sn_5 , результатом якого є утворення сполук, відповідно, $(\text{Co,Cu})_6\text{Sn}_5$ або $(\text{Ni,Cu})_6\text{Sn}_5$.

Висновки до розділу 3

1. Вивчено вплив об'ємних та нанорозмірних (до 3 мас. %) домішок Co на електропровідність сплавів $\text{Sn}_{95,80}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$ та $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$. Показано, що за температури ~ 500 K додавання до 1 мас. % нанорозмірних домішок Co до базового сплаву призводять до зниження електропровідності, що не перевищує 7 % у випадку сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ та 8 % у випадку сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$. Суттєве зменшення електропровідності при додаванні понад 1 % мас. Co зумовлене збільшенням у сплаві Co(Co,Cu)–Sn вмісту інтерметалічних сполук.

2. Показано, що за температури ~ 500 К додавання до 1 мас. % нанорозмірних домішок Ni до базового сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ знижує електропровідність до 5%. Помітне зменшення електропровідності з додаванням понад 1 мас. % Ni пояснено змінами мікроструктури, пов'язаними зі збільшенням у сплаві кількості інтерметалічних сполук.
3. Дослідження мікроструктури показало, що у процесі взаємодії сплаву Sn–Ag–Cu з Cu початково утворюється гребенеподібний інтерметалічний шар Cu_6Sn_5 . З часом, між шаром Cu_6Sn_5 та мідною підкладкою починає формуватися інший, збагачений Cu, відносно плоский інтерметалічний шар Cu_3Sn . Товщина обидвох інтерметалічних шарів Cu_6Sn_5 та Cu_3Sn з часом збільшується внаслідок процесів дифузії.
4. Вперше експериментально досліджено теплопровідність розплавів $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ з нанорозмірними домішками Co. Показано, що теплопровідність розплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ є нижчою, ніж теплопровідність Sn і знижується зі збільшенням вмісту наночастинок. Різниця між значеннями теплопровідності сплавів $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ та традиційно використовуваного, як припою, сплаву $\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$ не перевищує похибки експерименту.

Розділ 4. ВПЛИВ ДОМІШОК ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРНО-ЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ SAC305

Додавання нанорозмірних домішок до сплавів Sn–Ag–Cu є одним із найпоширеніших способів зниження температури плавлення з одночасним покращенням механічних властивостей. Згідно з недавніми дослідженнями, такими домішками для композитного зміцнення матеріалів є вуглецеві нанотрубки (CNT), що мають низку виняткових механічних та фізичних властивостей у поєднанні з низькою густиною [130, 131, 132, 133].

Вуглецеві нанотрубки, які залежно від кількості графенових шарів бувають одношарові, двошарові та багат шарові – ниткуваті циліндричні або сплюснуті циліндричні структури, які мають протяжну внутрішню порожнину. Діаметр цих трубок лежить у межах 0,4 – 500 нм, а довжина сягає від 1 мкм до декількох десятків мікрометрів (рис. 4.1) [134]. Одношарові – ідеальні бездефектні вуглецеві нанотрубки утворюються при згортанні смуг плоских атомних сіток графіту в безшовні циліндри. Їхній зовнішній діаметр становить 0,7 – 1,2 нм. Вони можуть бути у вигляді рулону, мають мало дефектів, а після відпалювання в інертній атмосфері за високих температур можуть не містити їх взагалі. Діаметр багат шарових CNT визначається числом коаксіальних циліндрів, що їх утворюють, яке, зазвичай, складає кілька одиниць або десятків, а іноді досягає 200. Відстань між окремими шарами дорівнює 0,34 – 0,35 нм. Практичне використання нанотрубок різноманітне, їх можна, наприклад, використовувати як сенсори деформації або вібрації, оскільки від деформацій у нанотрубках залежить їхній електричний опір [135]. Завдяки хімічній активності CNT використовують у виробництві електричних батарей [136], знаходять вони своє застосування і у вакуумній електроніці. Капілярні властивості CNT дозволяють утримувати всередині них гази та рідини [137].

Завдяки високій міцності такі нанотрубки використовують для зміцнення композиційних матеріалів. Однак забезпечення надійного зчеплення між

нанотрубками і полімерною чи металевою матрицею пов'язане з експериментальними труднощами [138].

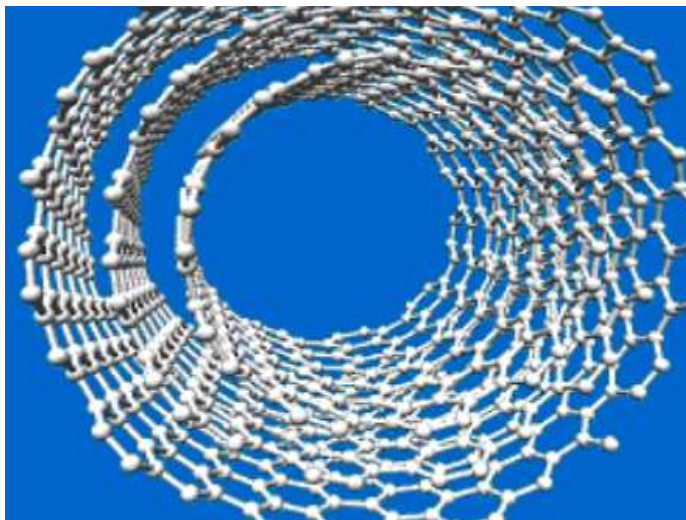


Рис. 4.1 Схематичне зображення багат шарових карбонових нанотрубок [130]

4.1 Вплив домішок карбонових нанотрубок на питомий електроопір сплаву SAC305

Досліджено вплив карбонових нанотрубок з відомими параметрами на питомий електроопір потрійного сплаву $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ (SAC305). Для досліджень використано вуглецеві нанотрубки, синтезовані відповідно до ТУ У 24.1–03291669–009:2009 «Нанотрубки вуглецеві», з насипною густиною 24 – 35 г/дм³ і масовим вмістом CNT 80 – 94 % [139]. Питома поверхня очищених від каталізатора нанотрубок (зольність менше 1 %) визначалась за низькотемпературною десорбцією аргону і сягала 200 – 400 м²/г. Багат шарові вуглецеві нанотрубки з діаметром приблизно 15 – 20 нм були отримані методом каталітичного хімічного осадження парів (CCVD) за допомогою етилену на змішаних каталізаторах оксидів металів зі співвідношенням металів $\text{Al}_2\text{Fe} / \text{NiMo}_{0,21}$ (рис. 4.2). Каталізатори були отримані шляхом одночасного осадження або випаровування аерозольних водорозчинних солей заліза, нікелю, алюмінію та молібдену [140, 141].

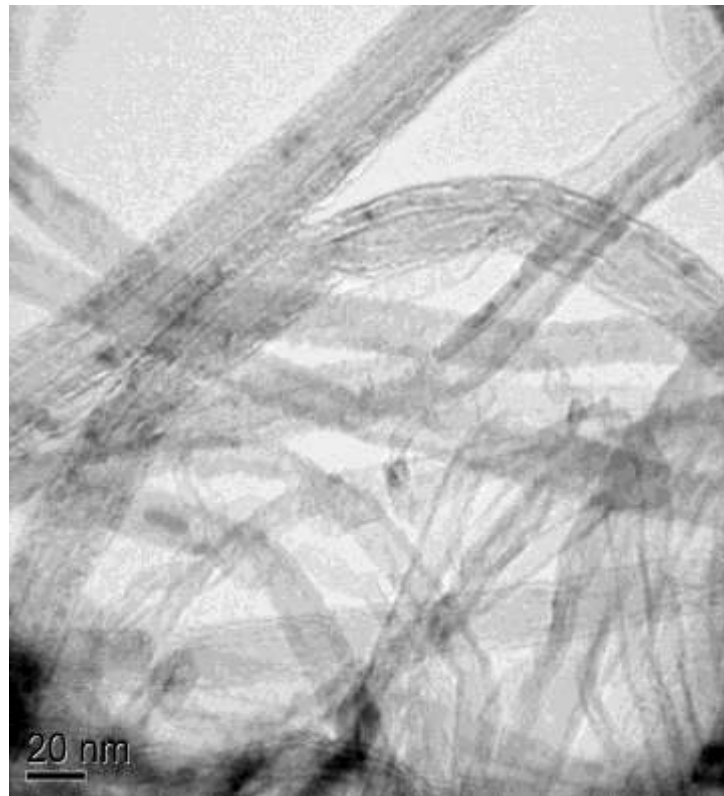


Рис. 4.2 Вуглецеві нанотрубки (ТЕМ)

Полікристалічні стрічки сплаву $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ шириною 10 мм і товщиною ~ 20 мкм були виготовлені за допомогою техніки швидкого охолодження за температури ~ 50 К вище від температури плавлення олова (~ 505 К) протягом декількох секунд зі швидкістю охолодження $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$.

Слід зазначити, що з практичної точки зору, використовуючи швидкозагартовані припої в аморфному або мікрокристалічному стані, можна досягнути помітного зниження дефектів паяння. Перевагами швидкозагартованих припоїв є те, що під час гартування металевих розплавів зі швидкостями $10^4 - 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ фіксується стан перенасиченого твердого розчину з величинами розчинності компонентів в основі сплаву, близькими або рівними до розчинності в розплаві. У більшості випадків це перенасичення є набагато більшим від рівноважної розчинності елементів в основі сплаву. Внаслідок швидкого охолодження однорідного розплаву в затверділому сплаві формується гомогенний і рівномірний розподіл легуючих компонентів. Це надає швидкозагартованим сплавам унікальних фізико-хімічних особливостей.

Висока хімічна однорідність припою зумовлює його рівномірне плавлення за об'ємом, добре змочування поверхні і високу капілярну та дифузійну активності компонентів, що забезпечує ефективний розподіл компонентів у зоні паяння, дозволяє вилучати флюси (екологічна чистота), знижує ймовірність непропаяних ділянок і мінімізує утворення крихких фаз, що в підсумку забезпечує оптимальну міцність і високу корозійну стійкість спаїв.

Однак для виготовлення композитних сплавів $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ з домішками нанотрубок метод швидкого охолодження виявився непридатним, оскільки, внаслідок малої змочуваності графіту, нанотрубки не змішувалися з розплавом, а витіснялися з нього і спливали до поверхні. Тому було застосовано інший метод, який базувався на пресуванні композитного матеріалу. Декілька металевих стрічок накладали одна на одну (залежно від необхідної товщини їхня кількість становила від 4 до 7), а між ними наносили суспензію карбонових нанотрубок у хлороформі. Після випаровування хлороформу, отриманий таким способом "сендвіч" поміщали під прес (зусилля при пресуванні 800 кН). У результаті отримували композитні матеріали з рідномірно диспергованими наночастинками. Фрагмент зображення такої кількшарової стрічки, отриманого за допомогою бінокулярного мікроскопа (Zeiss Axiotech 100), показано на рис. 4.3.



Рис. 4.3 Фрагмент зображення затверділої металеві стрічки

$(\text{SAC305})_{99.97}(\text{CNT})_{0.03}$

Вимірювання питомого електричного опору проводили за допомогою чотириточкового методу з постійною швидкістю нагрівання–охолодження $5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$, використовуючи платинові електроди та низькочастотний міст LR 400. Під час цих вимірювань зразки нагрівали від кімнатної температури до приблизно 630 K, використовуючи електричну піч опору. Точкові контакти з платинового дроту товщиною 0,2 мм забезпечували надійні і відтворювані результати навіть після повторних нагрівань. Таким чином, на абсолютні значення питомого електричного опору впливали лише геометричні фактори, зумовлені розмірами і рівномірністю форми зразка та точністю їхнього визначення. Перевірка калібрування, точності та стабільності вимірювання виконували на еталонному опорі 0,01 Ом, підтверджуючи параметри вимірювання. Відносна похибка вимірювань питомого електроопору не перевищувала 0,2 %. Найбільший внесок у похибку вимірювань дають, в основному, геометричні фактори, пов'язані з відстанями між вимірювальними зондами (електродами), особливо між потенціальними електродами, і неоднаковим поперечним перерізом стрічки. Оскільки товщина стрічки є неоднорідною, то її поперечний переріз визначали наступним чином: густину твердого зразка вимірювали за кімнатної температури за допомогою методу Архімеда, використовуючи електронний зважувальний комплекс GX–600+GX–13. За відомими довжиною, шириною та масою зразка стрічки, визначили об'єм, а потім – поперечний переріз. Завдяки тому, що довжина виготовлених стрічок могла досягати 2–3 м, електричний опір можна було виміряти між потенціальними електродами на різних відстанях з інтервалом 50 см між ними, для того щоб усереднити значення опору за умови можливих змін товщини, яку визначали в декількох точках між цими електродами.

Загальна похибка питомого електроопору не перевищувала 0,1 %; з врахуванням змін площі перетину зразка величину питомого електроопору визначено з точністю 1 %. Ця цифра відповідає розкиду вимірюваних даних на кривих $\rho(T)$. Температурні залежності питомого електроопору визначали як відносні величини – за співвідношенням $R(T)$ і $R(300 \text{ K})$ під час нагрівання і

охолодження; розкид даних на кривій $R(T)/R(300\text{ K})$ був порядку декількох ppm. Температуру в діапазоні від 300 К до 600 К вимірювали термопарою хромель–алюмель у безпосередньому контакті з центром зразка, довжина якого становила 10 см; відстань між електродами становила 3 см.

Залежність питомого електричного опору від температури $\rho(T)$ сплаву $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ з домішками CNT (від 0,005 до 0,03 мас. %) вимірювали між кімнатною температурою і температурою плавлення. Сплави нагрівали та охолоджували декілька разів з різною швидкістю, але зміна швидкості помітно не впливала на поведінку питомого електричного опору. Питомий електроопір усіх сплавів поступово зростав під час нагрівання (рис. 4.4). Спостерігалось добре узгодження кривих нагрівання та охолодження, які майже збігалися, зберігаючи ідентичний нахил аж до досягнення ділянки, де починаються плавлення або кристалізація. Однак процеси плавлення–кристалізації супроводжуються гістерезисом кривих $\rho(T)$ (рис. 4.5).

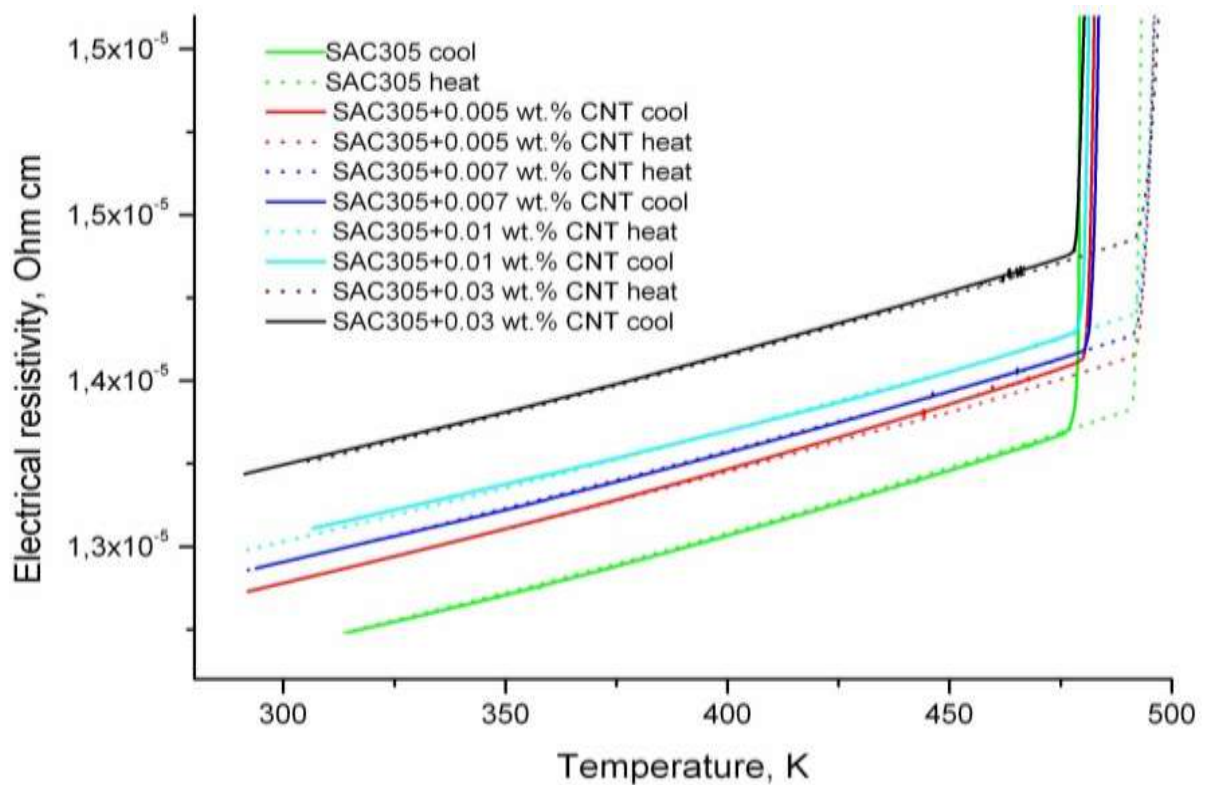


Рис. 4.4 Залежність питомого електроопору стрічок SAC305 + CNT від температури [142]

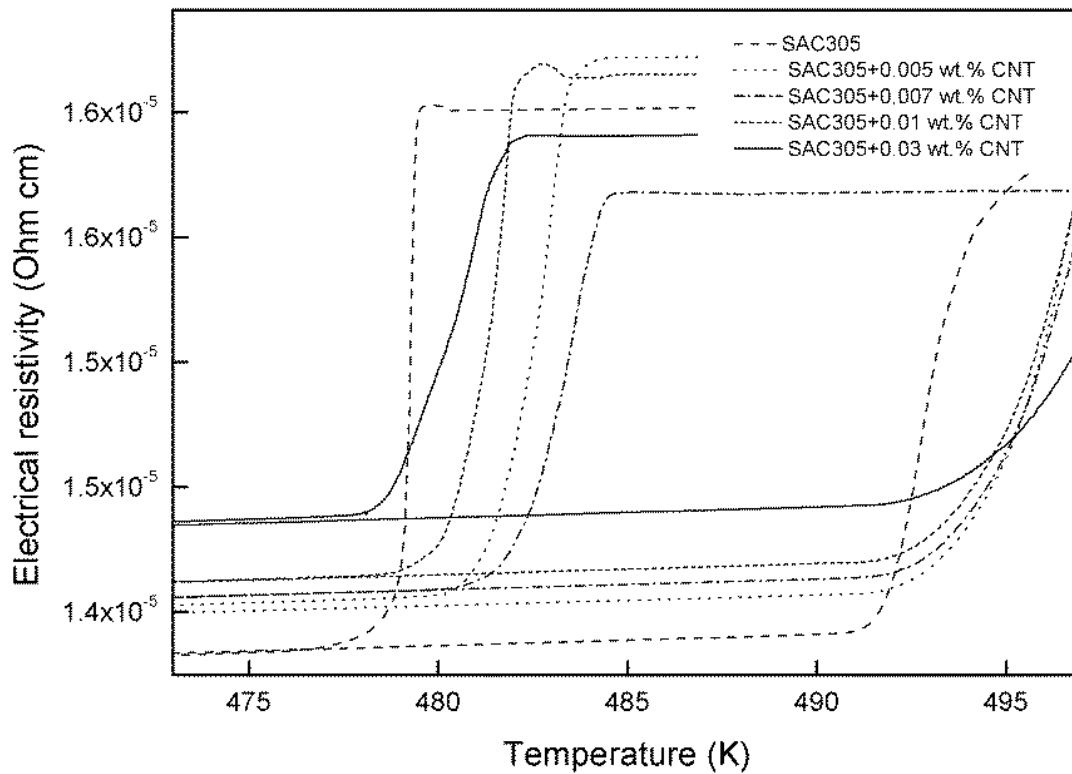


Рис. 4.5 Діапазон температур плавлення–кристалізації сплавів SAC305 + CNT [142]

Температури плавлення T_m і кристалізації T_S усіх сплавів не залежали від термоциклювання і були незмінними в декількох послідовних експериментальних циклах нагрівання-охолодження. Згідно з нещодавно опублікованими даними вимірювань електропровідності розплаву $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ температура плавлення становить приблизно 490 К [77]. Дослідження показало, що діапазон температур плавлення–кристалізації $\Delta T = T_m - T_S$ становить майже 10 К (рис. 4.6). Температури плавлення і кристалізації, визначені за перегинами кривих $\rho(T)$ на рис. 4.5, наведені в таблиці 4.1.

Грунтовні експериментальні та термодинамічні дослідження потрібних сплавів системи Sn–Ag–Cu, зокрема термодинамічний розрахунок частини фазової діаграми, збагаченої Sn, були проведені авторами праці [143]. Порівняння отриманих нами експериментальних значень T_m з розрахованою поверхнею ліквідусу з [143] свідчить про те, що невеликі домішки CNT не мають суттєвого впливу на температуру плавлення сплаву Sn–Ag–Cu.

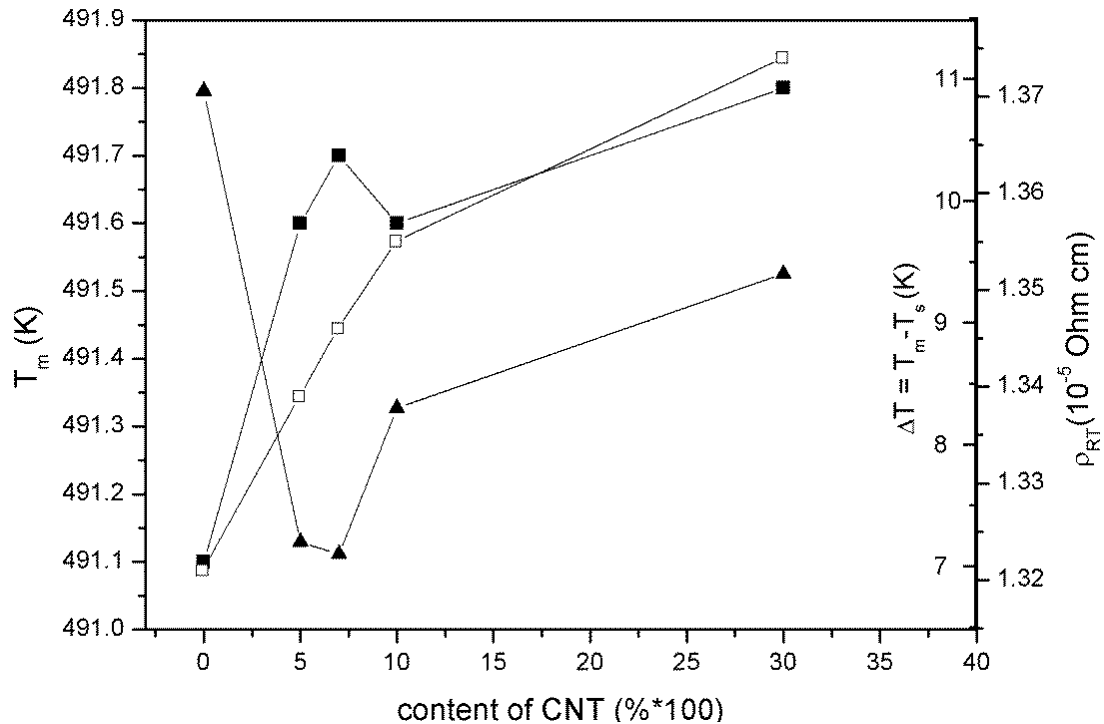


Рис. 4.6 Залежність температури плавлення T_m (■), інтервалу температури плавлення–кристалізації $\Delta T = T_m - T_s$ (▲), питомого електроопору за кімнатної температури ρ_{RT} (□) від вмісту CNT у сплавах SAC305 + CNT [142]

Таблиця 4.1 Температури плавлення і кристалізації сплавів SAC305 + CNTs

Хімічний склад, мас. %	T_m , К	T_s , К
SAC305	491,1	480,2
SAC305+0,005 CNT	491,6	484,4
SAC305+0,007 CNT	491,7	484,6
SAC305+0,01 CNT	491,6	483,3
SAC305+0,03 CNT	491,8	482,4

Гістерезис між кривими $\rho(T)$ нагрівання та охолодження відображає ступінь термодинамічної рівноваги між співіснуючою рідкою та твердою фазами з однаковими хімічними потенціалами. Реальної рівноваги в процесі кристалізації розплаву можна досягнути за умови, коли швидкість охолодження наближається до нуля. Але у разі нерівноважної кристалізації утворений твердий розчин є неоднорідним за складом. Плавлення металевих сплавів часто

розглядають як процес, зворотній до кристалізації. І тут слід наголосити на принциповій різниці між плавленням одно- та багатоконпонентних систем. Плавлення однокомпонентної речовини пов'язане з порушенням стабільності кристалічної ґратки, тоді як плавлення сплаву полягає у розчиненні тугоплавких фракцій в утворюваній рідині. Плавлення та кристалізація можуть розглядатися як зворотні процеси лише тоді, коли вони відбуваються в рівновазі. Неврівноважена кристалізація неминуче призводить до відхилення від рівноваги, що, своєю чергою, призводить до збільшення температури плавлення [144]. Таким чином, поява тугоплавких фракцій, а також гравітаційна ліквіація призводять до перегріву сплаву вище від ліквідусу (Рис. 4.7).

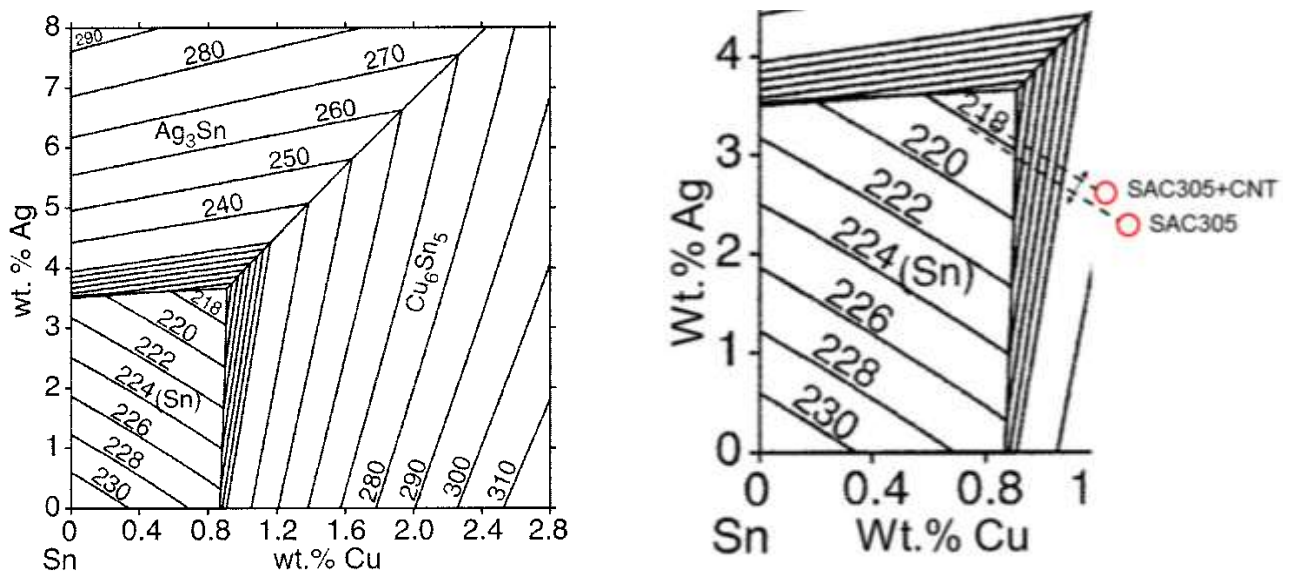


Рис. 4.7 Збагачена Sn ділянка фазової діаграми [143] та діапазон температур плавлення сплавів SAC305 + CNT [142]

Для опису фазових трансформацій у сплавах будують лінії метастабільності, які можуть проходити в інтервалі температур, які є нижчими від температур ліквідусу [145]. Ці лінії позначають рівновагу, що в деякому інтервалі концентрацій встановлюється між розплавом та центром утворення зародків, і є продовженням лінії ліквідусу нижче від евтектичної точки. Способи евтектичних перетворень залежать від складу розчину, що є на

початку процесу. Якщо перші осаджені частинки твердої фази стають центрами зародкоутворення для іншої фази, то евтектичне перетворення відбувається у точці температури евтектики. В іншому випадку ці частинки з пониженням температури продовжують випадати, а склад рідкої фази змінюється вздовж лінії, яка є продовження лінії ліквідусу, і евтектичне перетворення спостерігається нижче від евтектичної точки. Беручи до уваги ці різні впливи початково осаджених частинок на рідку фазу, розуміємо, що евтектичне перетворення може відбуватися за температур, нижчих від температури евтектики, тобто, можливим є ширший інтервал переохолодження, який залежить від швидкості кристалізації. Збільшення швидкості кристалізації призводить до розширення області переохолодження, як це було показано на прикладі евтектичних сплавів Au–Ge та Au–Si [146].

Ця модель була застосована до сплавів Bi–Pb евтектичного та біляевтектичного складів [144]. Очевидно, що вона може також описати ділянку плавлення–кристалізація потрійних біляевтектичних сплавів $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$, що відображено в температурній залежності питомого електроопору.

Як видно з рис. 4.8, залежність питомого електроопору всіх досліджених сплавів від температури є нелінійною, її можна апроксимувати поліномом:

$$\rho = A + B_1T + B_2T^2 + B_3T^3 \quad (4.1)$$

де A , B_1 , B_2 та B_3 – відповідні коефіцієнти, представлені в таблиці 4.2. Результати показали, що питомий електричний опір як самого сплаву $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$, так і сплаву з домішками карбонових нанотрубок є нижчим, ніж сплаву $\text{Sn}_{63}\text{Pb}_{37}$ [147].

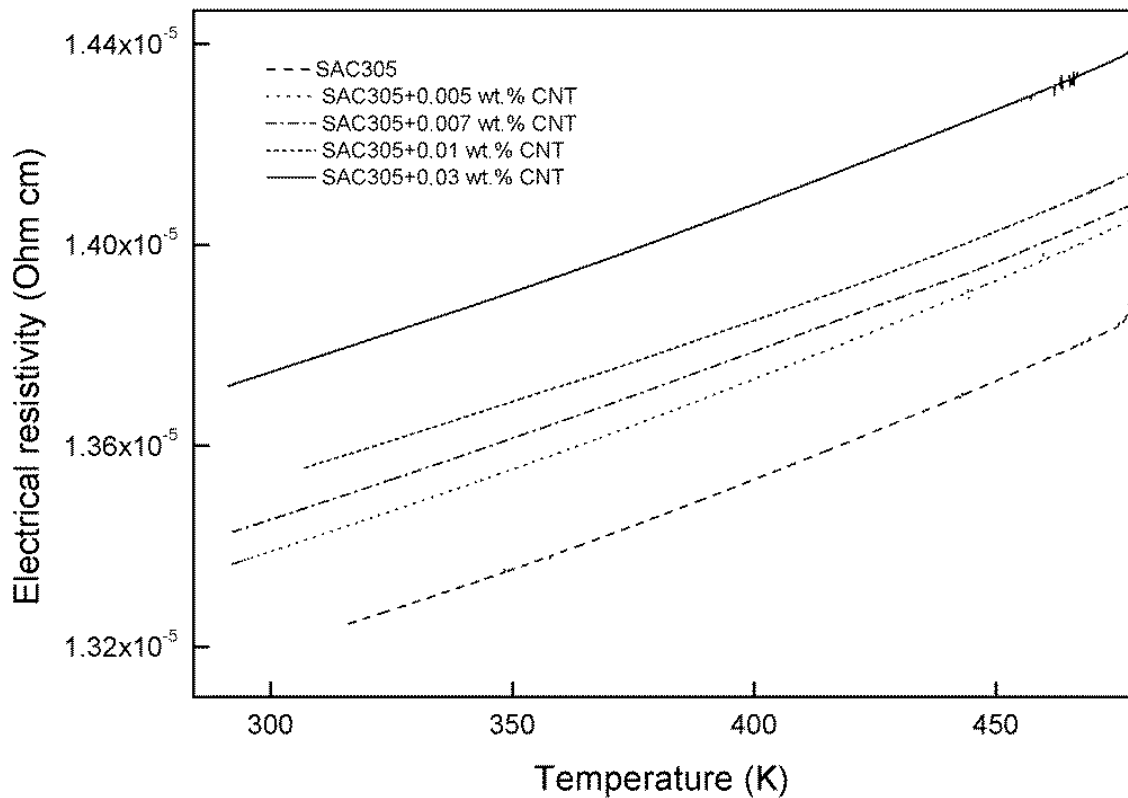


Рис. 4.8 Залежність питомого електроопору від температури сплавів SAC305 + CNT [142]

Таблиця 4.2 Параметри апроксимації рівняння (4.1) для сплавів SAC305+CNT

Хімічний склад, мас. %	ρ (10^{-5} Ом·см)	A	B_1	B_2	B_3
SAC305	1,321	$1,29 \times 10^{-5}$	$-1,99 \times 10^{-9}$	$1,072 \times 10^{-11}$	$-5,86 \times 10^{-15}$
SAC305+0,005 CNT	1,339	$1,25 \times 10^{-5}$	$2,77 \times 10^{-9}$	$-1,13 \times 10^{-12}$	$3,92 \times 10^{-15}$
SAC305+0,007 CNT	1,346	$1,28 \times 10^{-5}$	$1,27 \times 10^{-9}$	$3,00 \times 10^{-12}$	$-2,23 \times 10^{-16}$
SAC305+0,01 CNT	1,355	$1,19 \times 10^{-5}$	$8,99 \times 10^{-9}$	$-1,78 \times 10^{-11}$	$1,80 \times 10^{-14}$
SAC305+0,03 CNT	1,374	$1,30 \times 10^{-5}$	$1,69 \times 10^{-9}$	$1,90 \times 10^{-12}$	$8,51 \times 10^{-16}$
Sn ₆₃ Pb ₃₇ [147]	1,45				

Як бачимо, вміст CNT має вплив на питомий електроопір. Найменший питомий електроопір спостерігався у сплаві Sn_{96.5}Ag₃Cu_{0.5} зі значенням $1,321 \times 10^{-5}$ Ом·см за кімнатної температури, і є співмірним зі значенням $1,234 \times 10^{-5}$ Ом·см, отриманим авторами [148]. І навпаки, сплав Sn_{96.5}Ag₃Cu_{0.5} з

домішкою 0,03 мас. % CNT виявив найвищий опір зі значенням $1,374 \times 10^{-5}$ Ом·см. Така різниця між найнижчим і найвищим значеннями питомого електроопору зберігалася протягом усього температурного діапазону вимірювань. Таким чином, констатовано збільшення питомого опору в сплавах з вищою концентрацією домішок CNT.

Отримані значення питомого електроопору за кімнатної температури є вищими, ніж значення, отримані авторами [149]. Відмінності в результатах дослідження властивостей таких наноструктурних матеріалів в основному пов'язані з тим, що автори не використовували однакові зразки CNT. Як вже зазначалося, існує декілька видів карбонових нанотрубок, таких як одношарові, двошарові, а також багатшарові. Зауважимо, що певні розбіжності можуть бути зумовлені також тим, що порожнисті вуглецеві нановолокна, які не мають безперервної концентричної структури, вважають нерідко або одношаровими, або багатшаровими.

Слід також врахувати, що різними методами синтезу виготовляються CNT з різною довжиною, кристалічністю та дефектами, а також зразки з різними рівнями чистоти (вміст вуглецевого елемента порівняно з іншими елементами та вміст CNT порівняно з іншими вуглецевими утвореннями). Часто не береться до уваги той факт, що одношарові та двошарові нанотрубки однакової довжини мають різну масу. Важливо і те, що, залежно від кількості стінок, внутрішнього або зовнішнього діаметра маса та густина нанотрубок змінюються в дуже широкому діапазоні.

Згідно з [149], об'ємна частка, форма, розмір, а також тип домішок та матриці мають вплив на електричний опір композиційного матеріалу. Оскільки кристалічні дефекти є центрами розсіювання електронів провідності в металах, збільшення їхньої кількості підвищує питомий опір (знижує електропровідність). Концентрація цих дефектів залежить від температури, хімічного складу і ступеня холодного деформування зразка металу.

Іншими словами, експериментально встановлено, що загальний питомий електроопір металу – це сума внесків теплових коливань, домішок і пластичної деформації; тобто механізми розсіювання діють незалежно один від одного.

Це можна представити в математичній формі як

$$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_i + \rho_d, \quad (4.2)$$

де ρ_t , ρ_i , ρ_d – відповідно, тепловий, домішковий та деформаційний вклади питомого електроопору (правило Матісена). Ці три компоненти є результатом порушення нормального руху електронів, що, в першу чергу, пов'язано з розсіюванням кристалічної ґратки і домішковим розсіюванням. Неідеальність ґратки зменшує середню довжину вільного пробігу електрона. Як наслідок, це призводить до зменшення рухливості електронів і, отже, до збільшення значення питомого електроопору. У випадку композитних припоїв можна очікувати, що загальний питомий опір зростатиме внаслідок більшого внеску ρ_i та ρ_d , порівняно з матричними зразками.

Крім того, розмір області деформації також впливає на електричний опір матеріалу. Зростання загальної об'ємної частки центрів розсіювання електронів, V_T , призводить до збільшення значення питомого електроопору. V_T можна представити як:

$$V_T = V_{pl} + V_i + V_p, \quad (4.3)$$

де V_{pl} , V_i та V_p – об'ємні фракції зони пластичної деформації, домішок та пористості, відповідно. Зона пластичної деформації характеризується високою густиною дислокацій.

Результати дослідження показали, що в усіх композитних припоях не було суттєвої зміни значення питомого електричного опору. Це можна пояснити низькою об'ємною часткою пористості (V_p), виявленою в композитних припоях. Оскільки пористість виступає як непровідні порожнини для потоку

електронів, вклад V_p у V_T обмежений (див. р-ня 4.3), тим самим обмежуючи його вплив на величину питомого електричного опору.

По-друге, мінімальна зміна питомого електроопору Sn–Ag–Cu за наявності CNT також може бути пов'язана з низькою кількістю домішок (V_T). Внесок V_T , отже, незначний, і це безпосередньо впливає на об'ємну частку зони пластичної деформації (V_{pl}).

Для домішок волоконного типу об'ємна частка V_{pl} виражається як:

$$V_{pl} = (\alpha^2 - 1) V_T \quad (4.4)$$

де α – відношення розміру зони гетерогенної нуклеації до розміру зони домішок. Значення α залежить від типу матриці, а також від розміру, форми та типу домішок, але не від їхньої об'ємної частки.

Як видно з рівняння (4.4), при додаванні невеликої кількості CNT, зростання V_{pl} буде незначним, а отже сумарна об'ємна частка центрів розсіяння електронів (V_T) теж буде невеликою (р-ня 4.3), що матиме мінімальний вплив на питомий електроопір композитного припою.

У роботі проаналізовано загальну об'ємну частку центрів розсіяння електронів, що складається з об'ємних фракцій зони пластичної деформації, домішок та пористості. Для визначення об'ємної фракції пористості застосовано вільний для доступу програмний комплекс для аналізу і обробки зображень ImageJ. Для цього на мікрофотознімках відполірованих зразків визначали загальну площу порожнин (рис. 4.9) використовуючи плагін AutoThreshold. За допомогою плагіна Analyze Particles було відкоректовано результати сегментації об'єкт-фон, а саме, видалено "артефактні" об'єкти. З огляду на нерівномірний характер розподілу порожнин в об'ємі зразка, аналіз проводили на декількох зрізах, а результати усереднювали.



Рис. 4.9 SEM зображення пористої мікроструктури сплаву SAC305 з вуглецевими нанотрубками

Таблиця 4.3

Хімічний склад, мас. %	Об'єм пористості, %
SAC305	0,17
SAC305+0,005 CNT	0,05
SAC305+0,007 CNT	0,05
SAC305+0,01 CNT	0,08
SAC305+0,03 CNT	0,1

Отримані результати виявили, що незначна зміна значення питомого електричного опору може бути пов'язана з низькою об'ємною часткою пористості в композитних припоях та низькою кількістю домішок CNT.

Але, як видно на рис. 4.8, навіть дуже незначні зміни кількості домішок карбонових нанотрубок можуть привести до збільшення питомого електроопору, підтверджуючи його залежність від параметрів CNT. Цей факт треба враховувати при виборі типу та кількості домішок карбонових нанотрубок для створення нових композитних матеріалів з необхідними електрофізичними характеристиками.

4.2 Вплив напилених золотом карбонових нанотрубок на взаємодію сплаву SAC305 з Cu

Незмочуваність карбонових нанотрубок, як і більшості оксидів, карбідів, керамік на основі вуглецю в металевій матриці призводить до їхнього виходу на поверхню під час процесу переплавлення, і тому це є однією з основних проблем, які треба вирішувати під час виготовлення композитних матеріалів. Таке витіснення керамік з об'єму розплаву внаслідок недостатнього змочування, зумовлене суттєвими відмінностями між основними фізичними властивостями, такими як поверхнева енергія і густина.

Одним із шляхів вирішення проблеми стала запропонована нещодавно методика, що полягає в модифікації поверхні керамік металеву фазою таких елементів, як Ni, Ag, Cu або Au, для покращення їхнього зчеплення з матрицею основного сплаву [21, 150].

У проведених недавно дослідженнях поверхні різних керамічних частинок покривали наночастинками Ni за допомогою методів електроосадження. Таке нікелеве покриття утворювало своєрідний "міст", який, реагуючи з матрицею сплаву Sn–Ag–Cu, формував міцний інтерметалічний шар під час процесу паяння [21]. З огляду на це, виникла ідея дослідити властивості таких "мостових" переходів, утворених з використанням нанорозмірних частинок інших металів, зокрема, золота. Для досліджень було виготовлено і досліджено нанокompозитні матеріали на основі $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0,5}$ з напиленими золотом CNT.

4.2.1 Виготовлення CNTs з Au покриттям та спаїв Cu/SAC305/Cu

Базовий потрійний сплав $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0,5}$ використали у двох формах: порошок 20–38 мкм (компанія HERAEUS) та паста з флюсом NP505–HR (компанія Kester). До основного сплаву SAC305 додавали нанорозмірні багат шарові вуглецеві нанотрубки, отримані методом каталітичного хімічного

осадження парів (CCVD) за допомогою етилену на змішаних каталізаторах оксидів металів. Насипна густина отриманих нанотрубок становила 20–40 г/дм³, що на 2 порядки менше, ніж густина самої стінки нанотрубки (близько 2,2 г/см³). Об'єм таких легких CNTs є великим, тому кількість наночастинок, що додавали до базового сплаву, не перевищував 0,01 мас. %.

З'єднання Cu/SAC305/Cu готувалися в електричній печі опору за температури 573 К протягом 300 с. Для напилення використано діодний розпилювач Bio–Rad E5400. Напруга постійного струму була прикладена між катодом (мішенню) та зразком CNT (анод за потенціалом землі) за зниженого тиску аргону в 0,1 мбар. Газ іонізується, утворюючи плазму, що складається з позитивно заряджених іонів аргону та негативно заряджених електронів. Іони аргону прискорюються до мішені Au. Вибиті атоми наносяться на протилежну поверхню, покрити нанотрубками. TEM зображення карбонових нанотрубок, напиленими Au, показано на рис. 4.10 [151].

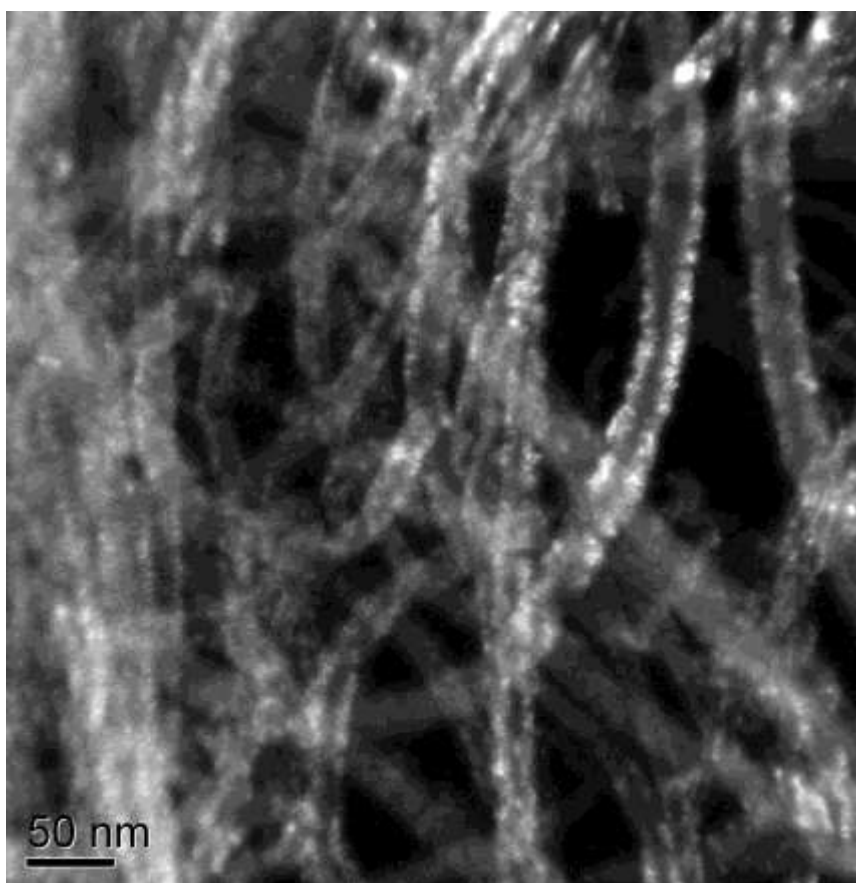


Рис 4.10 Вуглецеві нанотрубки, покриті Au (TEM) [151]

4.2.2 Мікроструктурний аналіз сполук Cu / припій/ Cu

Морфологію карбонових нанотрубок без покриття та з покриттям Au проаналізовано методом просвічуваної електронної мікроскопії (ТЕМ), використовуючи звичайний JEOL 2000FX при 200 кВ. Зображення отримано в світлому і темному полях.

Для металографічних досліджень використано скануючий електронний мікроскоп JEOL JSM-7600. Енергія збудження електронного пучка становила 15–20 кВ; для візуалізації поверхонь зразків використано зворотно-розсіяні електрони (BSE).

Хімічний аналіз фаз зразків проводили з використанням енергетичної дисперсійної рентгенівської методики (Oxford Instruments 50 mm² X-Max silicon drift EDX) з чотирма характерними спектральними лініями Co, Cu (K-лінія) і Ag, Sn (L-лінія). Стандартне відхилення хімічного складу, отриманого з даних EDX, становило приблизно $\pm 1\%$.

Середню товщину ІМС на межі припій/Cu розраховували, використовуючи вільне програмне забезпечення Digimizer, яке розділяло ділянку шару ІМС за його довжиною.

На рис. 4.11 і 4.12 представлено еволюцію мікроструктури інтерфейсу SAC305/Cu з додаванням напилених і ненапилених Au карбонових нанотрубок. Як видно (рис. 4.10 а), у випадку з'єднання SAC305-CNT/Cu з вмістом 0,001 мас. % CNT, на інтерфейсі «припій-підкладка» утворюється переривистий інтерметалічний шар типу гребінця з гострими зубцями, що поширюються в глибину металевої матриці. З подальшим додаванням більшої кількості CNT (до 0,003 мас. %) до припою SAC305 зубці стають округлішими, і між ними утворюються глибокі канали (рис. 4.11 б). Така сама тенденція спостерігалася у випадку з'єднання, що містить 0,005 мас. % CNT (рис. 4.11 с). У паяних швах SAC305/Cu, утворених з додаванням напилених золотом CNT, також виникав інтерметалічний шар типу гребінця (рис. 4.12). Слід зазначити,

що в обох випадках переривчасті ІМС типу гребінця в паяних швах припою трансформувалися за умови збільшенні кількості нанорозмірних домішок до більш неперервних інтерметалічних сполук гребінчастої форми.

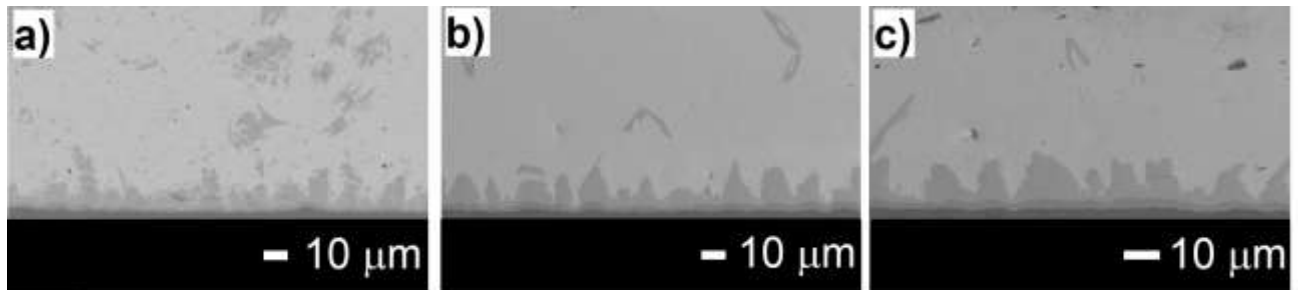


Рис 4.11 SEM зображення паяних з'єднань SAC305 з різними концентраціями ненапиленних CNT: 0,001 мас. % (a), 0,003 мас. % (b), 0,005 мас. % (c) [151]

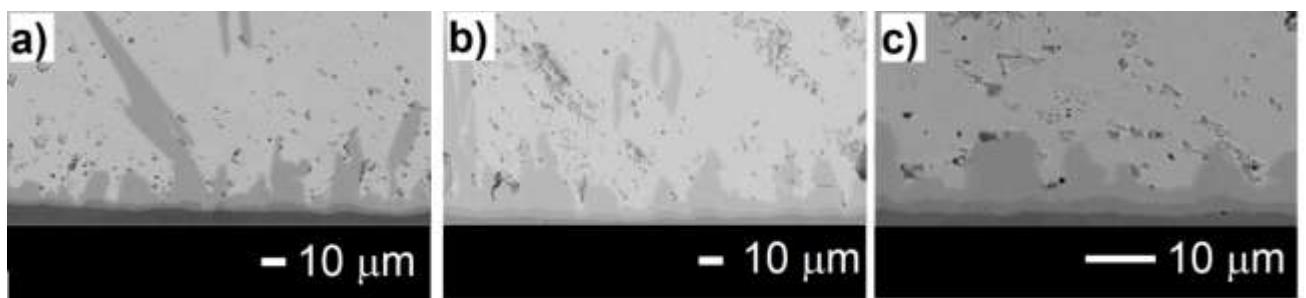


Рис 4.12 SEM зображення спаїв SAC305 з різними концентраціями CNT, напиленних Au: 0,001 мас. % (a), 0,003 мас. % (b), 0,005 мас. % (c) [151]

Як видно рис. 4.11 і 4.12, утворений міжповерхневий шар складається з двох шарів, тонший з яких, що прилягає до мідної підкладки, є темнішим і має плоску форму. Проведений аналіз лінійного сканування досліджених паяних з'єднань показав, що цей міжповерхневий шар складається зі сполук гребінчастого типу Cu_6Sn_5 і площинного типу Cu_3Sn .

На рис. 4.13 показано середню товщину міжповерхневих шарів Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn між припоєм і підкладкою Cu у паяних з'єднаннях з домішками CNT. У спаях (SAC305 + CNT)/Cu виявлено на межі мідної підкладки тонкий шар Cu_3Sn розміром близько 2,0 мкм. У той же час, середня товщина шару Cu_6Sn_5 зменшувалася зі збільшенням кількості CNT від приблизно 9,0 мкм у паяному

шві з 0,001мас. % CNT до приблизно 6,3 мкм у шві з 0,005 мас. % CNT (рис. 4.13).

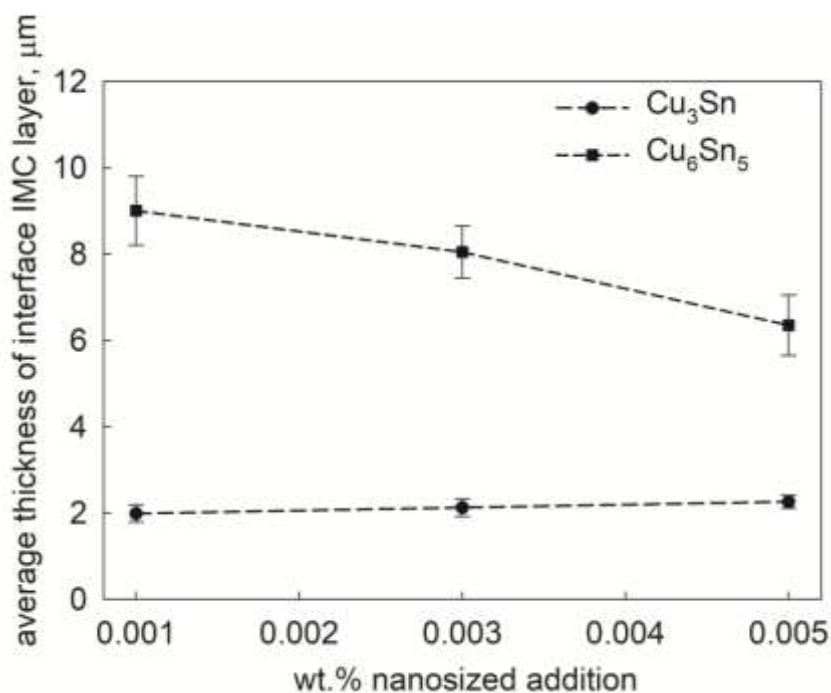


Рис. 4.13. Середня товщина шарів Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn у міжповерхневому шарі (SAC305 + CNTs) / Cu [151]

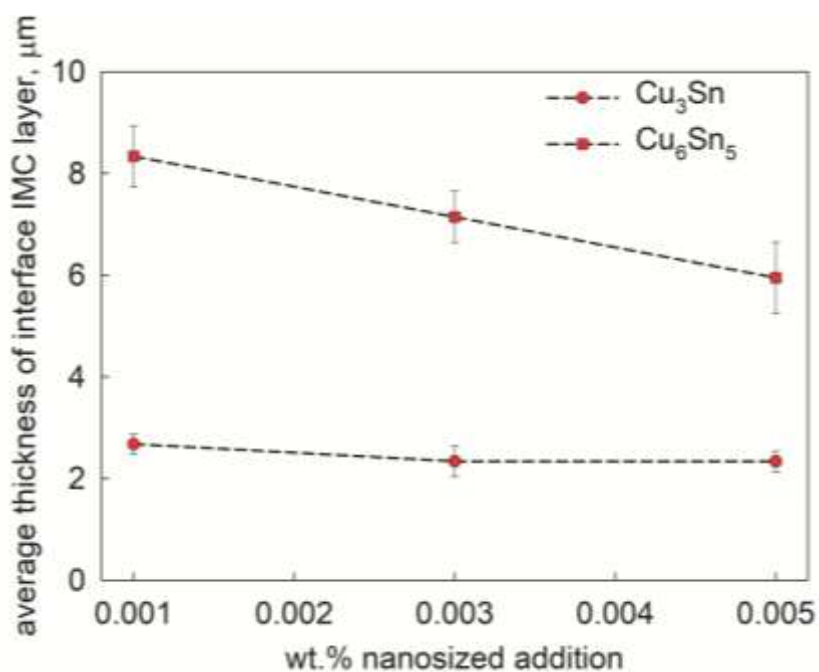


Рис. 4.14 Середня товщина шарів Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn у міжповерхневому шарі (SAC305 + Au-покриті CNT) / Cu [151]

Додавання покритих Au CNT до SAC305 приводить до аналогічних змін середньої товщини міжповерхневих шарів Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn (рис. 4.14). Зміна середньої товщини міжфазового інтерметалічного шару Cu_6Sn_5 для з'єднань SAC305/Cu з невеликими домішками CNT+Au є більш вираженою, ніж у випадку з ненапиленних CNT. Так, абсолютні значення середньої товщини поверхневих шарів Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn є на 10 % меншими порівняно з такими шарами (SAC305 + CNs)/Cu.

Слід зазначити, що отримані результати задовільно узгоджуються з референтними даними, пов'язаними з дослідженнями морфології нанокompозитних SAC спаїв з вуглецевими нанотрубками [152], а також з графеновими нанопластинками (GNS), що мали нанесене нікелеве покриття, так і без такого покриття [21]. Повідомлялося, що незначні домішки GNS з нікелевим покриттям зменшували товщину і покращували морфологію інтерметалічного міжповерхневого шару між базовим сплавом і підкладкою в порівнянні з GNS без покриття. Такий ефект пов'язаний очевидно із взаємодією атомів металу, нанесеного на керамічні нанорозмірні домішки, з атомами припою та підкладки. Формування міжфазового шару контролюється, в основному, дифузійним механізмом [21]. Отже, зменшення шару міжфазового Cu_6Sn_5 на інтерфейсі «припій–підкладка» можна пояснити дифузією атомів Au, що дифундують з покриття CNT у цей міжповерхневий шар.

Про подібні тенденції також повідомлялося в деяких попередніх дослідженнях, присвячених нанокompозитним припоям SAC, посиленним різними металевими та керамічними наночастинками [153, 23, 154, 155]. Відповідні пояснення базувалися на припущенні про адсорбцію поверхнево активних речовин. Було зроблено висновок про те, що домішки керамічних нанорозмірних частинок збільшують кількість поверхнево–активної речовини в ділянці спаю і максимально збільшують кількість адсорбованих частинок на поверхні інтерметалевої сполуки [23].

Такі модифікації мікроструктури нанокompозитних з'єднань припою повинні привести до зміни зсувної міцності, мікротвердості та інших механічних властивостей, дослідження яких тривають.

Висновки до розділу 4

1. Для виготовлення композитних сплавів Sn–Ag–Cu з рівномірно диспергованими домішками карбонових нанотрубок застосовано метод, що поєднує техніку швидкого охолодження для утворення металевих стрічок базового сплаву, формування структури з декількох шарів стрічок, між якими поміщено суспензію карбонових нанотрубок у хлороформі, і пресування з зусиллям 800 кН.
2. За результатами вперше проведених експериментальних досліджень впливу домішок багат шарових карбонових нанотрубок на питомий електроопір розплавів $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ показано, що незначна (до 4 %) зміна значення питомого електричного опору пов'язана з низькою (до 0,1 %) об'ємною часткою пористості в композитних сплавах та низькою (до 0,03 мас. %) кількістю домішок карбонових нанотрубок.
3. Вирішено проблему витіснення карбонових нанотрубок з розплаву Sn–Ag–Cu внаслідок їхньої незмочуваності методом “мостових” переходів, утворених з використанням нанорозмірних частинок золота за допомогою електроосадження. Таке золоте покриття утворює “мости”, які, реагуючи з матрицею сплаву Sn–Ag–Cu, забезпечують рідномірний розподіл нанотрубок у сплаві і сповільнюють зростання інтерметалічних шарів зі сполук гребінчастого типу Cu_6Sn_5 і площинного типу Cu_3Sn .
4. Результати дослідження впливу домішок карбонових нанотрубок і нанотрубок з покриттям Au на мікроструктуру сполук Cu/SAC305/Cu виявили, що домішки до 0,005 мас. % карбонових нанотрубок як без золотого покриття та з Au–покриттям, пригнічують ріст інтерметалічного шару Cu_6Sn_5 за рахунок адсорбції наночастинок на поверхні зерна під час кристалізації.

Зміна середньої товщини міжфазового інтерметалічного шару Cu_6Sn_5 для з'єднань SAC305/Cu з домішками CNT+Au є більш вираженою, ніж у випадку ненаповнених карбонових нанотрубок. Так, абсолютні значення середньої товщини поверхневих шарів Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn є на 10% меншими порівняно з такими шарами (SAC305 + CNT)/Cu.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі експериментально досліджено вплив металевих нанорозмірних частинок Co, Ni і карбонових нанотрубок та електропровідність та теплопровідність, а також атомну структуру, мікроструктуру та механічні властивості сплавів потрійної системи Sn–Ag–Cu евтектичного та біляевтектичного складів.

1. Встановлено, що нанорозмірні домішки Co у кількості до 1 мас. % знижують електропровідність базових сплавів: $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ до 7 %, $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ – до 8 %, а нанорозмірні домішки Ni у кількості до 1 мас. % знижують електропровідність сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ до 5 %. Додавання до базового сплаву нанорозмірних домішок Co або Ni у кількості понад 1 мас. % призводять до суттєвого зниження електропровідності за температури 500 K, що зумовлено зростанням у нанокompatитних сплавах вмісту інтерметалічних сполук.
2. Дослідження мікроструктури нанокompatитних сплавів показало, що в процесі взаємодії сплаву Sn–Ag–Cu з Cu початково утворюється гребенеподібний інтерметалічний шар Cu_6Sn_5 . З часом, між шаром Cu_6Sn_5 та мідною підкладкою формується збагачений Cu відносно плоский інтерметалічний шар Cu_3Sn . Товщина обидвох інтерметалічних шарів Cu_6Sn_5 та Cu_3Sn з часом збільшується внаслідок процесів дифузії.
3. Вперше експериментально досліджено теплопровідність розплавів $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ з нанорозмірними домішками Co. Показано, що теплопровідність розплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ є нижчою, ніж теплопровідність Sn і знижується зі збільшенням вмісту наночастинок. Різниця між значеннями теплопровідності сплавів $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ та традиційно використовуваного, як припою, сплаву $\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$ не перевищує похибки експерименту.
4. За результатами вперше проведених експериментальних досліджень впливу домішок багат шарових карбонових нанотрубок на питомий електроопір

- розплавів $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ показано, що незначна (до 4 %) зміна значення питомого електричного опору пов'язана з низькою (до 0,1 %) об'ємною часткою пористості в композитних сплавах та низькою (до 0,03 мас. %) кількістю домішок карбонових нанотрубок.
5. Методом “мостових” переходів, утворених з використанням напилених нанорозмірних частинок золота на карбонових нанотрубках, вирішено проблему витіснення незмочуваних нанотрубок з розплаву Sn-Ag-Cu . Таке золоте покриття утворює “мости”, які, реагуючи з матрицею сплаву Sn-Ag-Cu , забезпечують рідномірний розподіл нанотрубок у сплаві і сповільнюють зростання інтерметалічних шарів зі сполук гребінчастого типу Cu_6Sn_5 і площинного типу Cu_3Sn .
 6. Для отримання стрічок композитних сплавів з рівномірно диспергованими вуглецевими нанотрубками застосовано метод, що поєднує техніку швидкого загартування, формування структури з декількох шарів стрічок з суспензією карбонових нанотрубок між ними, і пресування. Розроблено методику отримання кристалічних матеріалів у вигляді тонких стрічок товщиною 20–30 мкм методом швидкого загартування, форма яких є зручною для паяння широких ділянок з точно визначеними розмірами, що є перспективним для з'єднання композитів з металевими матрицями.
 7. Результати дослідження впливу домішок карбонових нанотрубок і нанотрубок з покриттям Au на мікроструктуру сполук Cu/SAC305/Cu виявили, що домішки до 0,005 мас. % карбонових нанотрубок як без золотого покриття та з Au-покриттям, пригнічують ріст інтерметалічного шару Cu_6Sn_5 за рахунок адсорбції наночастинок на поверхні зерна під час кристалізації. Зміна середньої товщини міжфазового інтерметалічного шару Cu_6Sn_5 у з'єднаннях SAC305/Cu з домішками CNT+Au є більш вираженою, ніж у випадку ненапиленних карбонових нанотрубок. Так, абсолютні значення середньої товщини поверхневих шарів Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn є на 10 % меншими порівняно з шарами $(\text{SAC305} + \text{CNT})/\text{Cu}$ без Au-покриття.

8. Модернізовано експериментальний вимірювальний комплекс для високотемпературних досліджень електронних властивостей металевих розплавів з врахуванням особливостей нанокмпозитних зразків. Комп'ютеризовано систему збору інформації, що уможливила швидку обробку великого масиву експериментальних даних в режимі прецизійного вимірювання температурних залежностей електропровідності металевих розплавів у широкому інтервалі температур.
9. Результати поведінки електропровідності та теплопровідності сплавів потрійної системи Sn–Ag–Cu в широкому інтервалі температур, інформація про вплив наночастинок різного типу на їхні структурно–чутливі характеристики, а також на мікроструктуру утворених нанокмпозитних сплавів є особливо актуальними як з точки зору фундаментальної науки, так і для практичних застосувань, оскільки сприятимуть отриманню нових функціональних нанокмпозитних матеріалів, у яких нанорозмірні частинки, введені в базовий об'ємний матеріал (матрицю), дозволяють керувати його властивостями в широкому діапазоні фізико–хімічних та механічних параметрів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zhang L. Development of Sn–Zn lead–free solders bearing alloying elements / L. Zhang, S.–B. Xue, L.–L. Gao, Z. Sheng, H. Ye, Z.–X. Xiao, G. Zeng, Y. Chen and S.–L. Yu // *J. Mater. Sci : Mater Electron.* – 2010. – Vol. 21. – P. 1–15.
2. Schmetterer C. Handbook of Properties of SAC Solders and Joints / Schmetterer C. , Ipser H., J. Pearce (Eds.). // *ELFNET—COST 531 Lead–Free Solders*, COST Office. Brussels. – 2008. – Vol. 2. (ISBN 978–80–86292–26–7) <http://www.univie.ac.at/cost531>.
3. WEEE and RoHS Directives, Official Journal of the European Union. – 2003. – L37. – P. 19.
4. Plevachuk Yu. Electrical conductivity and viscosity of liquid Sn–Sb–Cu alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, P. Svec, D. Janickovic, E. Illekova // *J Mater Sci: Mater Electron.* – 2011. – Vol. 22, № 6. – P. 631–638.
5. Sebo P. Interface between Sn–Sb–Cu solder and copper substrate / P. Sebo, P. Svec, D. Janickovic, E. Illekova, Yu. Plevachuk // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2011. – Vol. 528. – P. 5955–5960.
6. Zhang L. Microstructures and Properties of SnZn Lead–Free Solder Joints Bearing La for Electronic Packaging / L. Zhang, J.G. Han, C.W. He, Y.H. Guo // *IEEE Trans. Electron Devices.* – 2012. – Vol. 59. – P. 3269–3272.
7. Plevachuk Yu. Thermophysical properties of liquid Sn–Zn alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, P. Svec Sr, D. Janickovic, E. Illekova, P. Svec, A. Yakymovych // *J Mat. Sci: Mater. El.* – 2017. – Vol. 28, No.1. – P. 750–759.
8. Sefton D. E. Rate–dependent deformation of Sn–3.5Ag lead–free solder / D. E. Sefton, M. A. Rist, S. Gungor // *J Mater Sci: Mater Electron.* – 2009. – Vol. 20. – P. 1083–1089.
9. Cadirli E. Temperature–Dependence of Electrical Resistivity of Cd–Sn, Bi–Sn, and Al–Si Eutectic and Al–3wt.%Si Hypoeutectic Alloys / E. Cadirli, H. Kaya, A. Gumus, I. Yilmazer // *Journal of Materials Engineering and Performance.* – 2006. – Vol. 15, N 4. – P. 490–493.

10. Monaghan B.J. Thermal Properties of a Copper–Tin Alloy / B.J. Monaghan, J.G.J. Neale, L. Chapman // *International Journal of Thermophysics*. – 1999. – Vol. 20, No. 4. – P. 1051–1060.
11. Mahmudi R. Effect of cooling rate on the room–temperature impression creep of lead–free Sn–9Zn and Sn–8Zn–3Bi solders / R. Mahmudi, A.R. Geranmayeh, H. Noori, N. Jahangiri, H. Khanbareh // *Materials Science&Engineering A*. – 2008. – Vol. 487. – P. 120–125.
12. El–Daly A.A. Thermal and mechanical properties of Sn–Zn–Bi lead–free solder alloys / A.A. El–Daly, Y. Swilem, M.H. Makled, M.G. El–Shaarawy, A.M. Abdraboh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 484. – P. 134–142.
13. Abtew M. Lead–free solders in microelectronics / M. Abtew, G. Selvaduray // *Materials Science and Engineering*. – 2000. – Vol. 27. – P. 19–141.
14. Moser Z. Pb–Free Solders: Part 1. Wettability Testing of Sn–Ag–Cu Alloys with Bi Additions / Z. Moser, W. Gaçsior, K. Bukat, J. Pstrus', R. Kisiel, J. Sitek, K. Ishida, I. Ohnuma // *JPEDAV*. – 2006. – Vol. 27. – P. 133–139.
15. El–Daly A.A. Elastic properties and thermal behavior of Sn–Zn based lead–free solder alloys / A.A. El–Daly, A.E. Hammad // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 505. – P. 793–800.
16. Азаренков Н.А. Нанотехнологии и наноматериалы / Н.А. Азаренков, А.А. Веревкин, Г.П. Ковтун, С.В. Литовченко, Харьков. – 2009. – 69 с.
17. Contescu C. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / C. Contescu, K. Putyera. // New York.: Nova Science Publishers. – 2008. – 4521 p.
18. Bhushan B. Springer Handbook of Nanotechnology / B. Bhushan // Berlin.: Springer. – 2007. – 1916 p.
19. Zhao X.C. Effect of γ -Fe₂O₃ nanoparticles size on the properties of Sn–1.0Ag–0.5Cu nano–composite solders and joints / X.C. Zhao, Y.N. Wen, Y. Li, Y. Liu, and Y. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 662. – P. 272.

20. Sobhy M. Effect of ageing time on the tensile behavior of Sn–3.5 wt% Ag–0.5 wt% Cu (SAC355) solder alloy with and without adding ZnO nanoparticles / M. Sobhy, A.M. El–Refai, M.M. Mousa, and G. Saad // *Journal of Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – Vol. 646. – P. 82.
21. Chen G. Microstructures and properties of new Sn–Ag–Cu lead–free solder reinforced with Ni–coated graphene nanosheets / G. Chen, F. Wu, C. Liu, V.V. Silberschmidt, Y.C. Chan // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 656. – P. 500–509.
22. Zhang L. Microstructures and properties of Sn58Bi, Sn35Bi0.3Ag, Sn35Bi1.0Ag solder and solder joints / L. Zhang, J.G. Han, Y.H. Guo, and L. Sun // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2015. – Vol. 26. – P. 3615.
23. Yakymovych A. Morphology and Shear Strength of Lead–Free Solder Joints with Sn3.0Ag0.5Cu Solder Paste Reinforced with Ceramic Nanoparticles / A. Yakymovych, Y. Plevachuk, P.S. Svec, P. Svec, D. Janicvokic, P. Sebo, N. Beronska, A. Roshanghias, and H. Ipsier // *J. Electron. Mater.* – 2016. – Vol. 45(12). – P. 6143–6149.
24. Sun L. Properties and microstructures of Sn–Ag–Cu–X lead–free solder joints in electronic packaging / L. Sun, L. Zhang // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2015. – ID 639028.
25. Zhang L. Structure and properties of lead–free solders bearing micro and nano particles / L. Zhang and K.N. Tu // *Materials Science and Engineering R Reports*. – 2014. – Vol. 82. – P. 1.
26. Kotadia H.R. On the development of low melting temperature Pb–free solders / H.R. Kotadia, P.D. Howes, and S.H. Mannan // *Microelectronics Reliability*. – 2014. – Vol. 54. – P. 1253.
27. Tan A.T. Influence of nanoparticle addition on the formation and growth of intermetallic compounds (IMCs) in Cu/Sn–Ag–Cu/Cu solder joint during different thermal conditions / A.T. Tan, A.W. Tan, and F. Yusof // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2015. – Vol. 16 (033505).

28. Tsao L.C. Effects of nano-Al₂O₃ particles on microstructure and mechanical properties of Sn_{3.5}Ag_{0.5}Cu composite solder ball grid array joints on Sn/Cu pads / L.C. Tsao, R.W. Wu, T.H. Cheng, K.H. Fan, and R.S. Chen // *Mater. Des.* – 2013. – Vol. 50. – P. 774.
29. Tang Y. Effects of TiO₂ nanoparticles addition on microstructure, microhardness and tensile properties of Sn–3.0Ag–0.5Cu–xTiO₂ composite solder / Y. Tang, G.Y. Li, and Y.C. Pan // *Mater. Des.* – 2014. – Vol. 55. – P. 574.
30. Wang Y. Effects of nano-SiO₂ particles addition on the microstructure, wettability, joint shear force and the interfacial IMC growth of Sn_{3.0}Ag_{0.5}Cu solder / Y. Wang, X.C. Zhao, X.C. Xie, Y. Gu, and Y. Liu // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* . – 2015. – Vol. 26. – P. 9387.
31. Leong J.C. Effect of nano-TiO₂ addition on the microstructure and bonding strengths of Sn_{3.5}Ag_{0.5}Cu composite solder BGA packages with immersion Sn surface finish / J.C. Leong, L.C. Tsao, C.J. Fang, and C.P. Chu // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* . – 2011. – Vol. 22. – P. 1443.
32. Gain A. K. Effect of additions of ZrO₂ nano-particles on the microstructure and shear strength of Sn–Ag–Cu solder on Au/Ni metallized Cu pads / A.K. Gain, Y.C. Chan, and W.K.C. Yung // *Microelectron. Reliab.* – 2011. – Vol. 51. – P. 2306.
33. Chellvarajoo S. Effects of Fe₂NiO₄ nanoparticles addition into lead free Sn–3.0Ag–0.5Cu solder pastes on microstructure and mechanical properties after reflow soldering process / S. Chellvarajoo, M.Z. Abdullah, and Z. Samsudin // *Mater. Des.* – 2015. – Vol. 67. – P. 197.
34. Tay S.L. Influence of Ni nanoparticle on the morphology and growth of interfacial intermetallic compounds between Sn–3.8 Ag–0.7 Cu lead-free solder and copper substrate / S.L. Tay, A.S.M.A. Haseeb, M.R. Johan, P.R. Munroe, and M.Z. Quadir // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 33. – P. 8.
35. A.S.M.A. Haseeb. Effects of Co nanoparticle addition to Sn–3.8Ag–0.7Cu solder on interfacial structure after reflow and ageing / A.S.M.A. Haseeb and T.S. Leng // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19. – P. 707.

36. Arafat M.M. Interfacial reaction and dissolution behavior of Cu substrate in molten Sn–3.8Ag–0.7Cu–nano Mo composite solder / M.M. Arafat, A.S.M.A. Haseeb // Electronics Packaging Technology Conference. – 2009.
37. Tama F. Influence of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles on the microstructure and hardness of tin–silver–copper (Sn–Ag–Cu) solders on silver (Ag) surface–finished copper (Cu) substrates / F. Tama, Y.C. Chan, K. Daniel // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2014. – Vol. 25 (12) . – P. 5375–5387.
38. Sabri M.F.M. Effects of aging on Sn–1Ag–0.5Cu solder alloys containing 0.1 wt.% and 0.5 wt.% Al. / M.F.M. Sabri, D.A. Shnawah, I.A. Badruddin, et al. // J. Alloys Compd. – 2014. – Vol. 582 . – P. 437–446.
39. Li Y. Effect of silver (Ag) nanoparticle size on the microstructure and mechanical properties of Sn58Bi–Ag composite solders / Y. Li, Y.C. Chan // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 645 . – P. 566–576.
40. Yao W. Effect of Cu addition on wettability and mechanical properties of Sn–58Bi lead–free solder / W. Yao, Y.F. Xue // International Conference on Materials Engineering & Environmental Science. – 2016.
41. Shen J. Effects of minor Cu and Zn additions on the thermal, microstructure and tensile properties of Sn–Bi–based solder alloys / J. Shen, Y.Y. Pu, H.G. Yin, et al. // J. Alloys Compd. – 2014. – Vol. 614. – P. 63–70.
42. Tang Y. Effects of Mn nanoparticles on tensile properties of low–Ag Sn–0.3Ag–0.7Cu–xMn solder alloys and joints / Y. Tang, S.M. Luo, W.F. Huang, et al. // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 719. – P. 365–375.
43. Xiang K.K. Effects of Mn nanoparticles on wettability and intermetallic compounds in between Sn–3.8Ag–0.7Cu and Cu substrate during multiple reflow / K.K. Xiang, A.S.M.A. Haseeb, M.M.G.Y. Arafat // 4th Asia Symposium on Quality Electronic Design, ASQED. – 2012. – P. 2012, IEEE.
44. Haseeb A.S.M.A. Stability of molybdenum nanoparticles in Sn–3.8Ag–0.7Cu solder during multiple reflow and their influence on interfacial intermetallic compounds / A.S.M.A. Haseeb, M.M. Arafat, M.R. Johan // Mater. Charact. – 2012. – Vol. 64. – P. 27–35.

45. Zhou S. Effects of Ti addition on the microstructure, mechanical properties and electrical resistivity of eutectic Sn58Bi alloy / S. Zhou, C.H. Yang, S.K. Lin, et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2019. – Vol. 744. – P. 560–569.
46. Li Y. Improving the mechanical performance of Sn57.6Bi0.4Ag solder joints on Au/Ni/Cu pads during aging and electromigration through the addition of tungsten (W) nanoparticle reinforcement / Y. Li, K.M. Luo, A.B.Y. Lim, et al. // *Mater. Sci. & Eng. A.* – 2016. – Vol. 669. – P. 291–303.
47. Chan Y.H. Effects of reflow on the interfacial characteristics between Zn nanoparticles containing Sn–3.8Ag–0.7Cu solder and copper substrate / Y.H. Chan, M.M. Arafat, A.S.M.A. Haseeb // *Solder. Surf. Mount Technol.* – 2013. – Vol. 25 (2). – P. 91–98.
48. Sujan G.K. Effects of metallic nanoparticle doped flux on the interfacial intermetallic compounds between lead-free solder ball and copper substrate / G.K. Sujan, A.S.M.A. Haseeb, A.B.M. Afifi // *J. Mater. Charact.* – 2014. – Vol. 97. – P. 199–209.
49. Gain A.K. Effect of Ag nanoparticles on microstructure, damping property and hardness of low melting point eutectic tin–bismuth solder / A.K. Gain, L.C. Zhang // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2017. – Vol. 28 (20). – P. 15718–15730.
50. Zhang L. Structure and properties of lead-free solders bearing micro and nano particles / L. Zhang, K.N. Tu // *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* – 2014. – Vol. 82. – P. 1–32.
51. Hou Z.Z. Comparative study on the hourglass-like joint of electroplated Sn–base solder reinforced by adding Ag₃Sn nanoparticles and Ag micro-alloying elements / Z.Z. Hou, X.C. Zhao, Y. Liu, et al. // *J. Materialia.* – 2020. – Vol. 9 (100558).
52. Chen G. Performance of Sn–3.0Ag–0.5Cu composite solder with TiC reinforcement: physical properties, solderability and microstructural evolution under isothermal ageing / G. Chen, H. Peng, V.V. Silberschmidt, et al. // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 685. – P. 680–689.

53. Yakymovych A. Nanocomposite SAC solders: the effect of adding CoPd nanoparticles on the morphology and the shear strength of the Sn–3.0Ag–0.5Cu/Cu solder joints / A.Yakymovych, A. Slabon, Pr Švec Sr., Yu. Plevachuk, L. Orovcik, O. Bajana // *Appl. Nanosci.* – 2020. – Vol. 10. – P. 4603–4607.
54. Dyos G. T. *Electrical Resistivity Handbook*/ G. T. Dyos, Farrell T. Peter Peregrinus Ltd. // London. – 1992.
55. Iida T. *Handbook of Physico–chemical Properties at High Temperatures* / T. Iida, Y. Shiraishi // Edited by Y Kawai and Y Shirashi The Iron and Steel Institute of Japan. Tokyo. – 1988.
56. Mott N.F. *Electronic Processes in Noncrystalline Materials* / N.F. Mott, E.A. Davis // New York : Oxford University Press. – 1979.
57. Mott N.F. *Electrons in disordered structures* / N.F. Mott // *Advances in Physics.* –1967. – Vol. 16, Issue 61. – P. 49–144.
58. Gubanov A.I. *Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors* // Consultants Bureau. // New York. – 1965. – 252 p.
59. J Ziman J.M. *The Physics of Metals* // *Electrons.* Cambridge University Press, Cambridge. – 1969. – Vol. 1. – 464 p.
60. Faber T.E. *A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals III. The Resistivity of Binary Alloys* / T.E. Faber, J.M. Ziman // *Philosophical Magazine.* – 1965. – Vol.11(109). – P. 153–173.
61. Schoutens J.E. *Electricity conductivity in continuous-fiber composites.* In: Everett RK, Arsenault RJ, editors. *Metal matrix composites: Mechanisms and properties* // Boston, MA: Academic Press Inc. – 1991.
62. Rayleigh L. *On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium* // *Philosophical Magazine.* – 1982. – Vol. 34. – P. 481.
63. Schoutens J.E. *Model of transverse electrical conductivity of metal matrix composites above liquid nitrogen temperatures* / J.E. Schoutens, F.S. Roig // *J Mater Sci.* – 1987. – Vol. 22. – P. 181.
64. Maxwell J.C. In: *A treatise on electricity and magnetism* // NY: Dover Publications. – 1954. – Vol.1. – P. 435–491.

65. Vogelsang M. An in situ HVEM study of dislocation generation at Al/SiC interfaces in metal matrix composites / M. Vogelsang, R.J. Arsenault, R.M. Fisher // *Metall Trans A.* – 1986. – Vol. 17A. – P. 379.
66. Arsenault R.J. Microstructure of fiber and particulate SiC in 6061 Al composites / R.J. Arsenault, R.M. Fisher // *Scripta Metall.* – 1983. – Vol. 17. – P. 67.
67. Arsenault R.J. Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion / R.J. Arsenault, N. Shi // *Mater Sci Eng.* – 1986. – Vol. 81. – P. 175.
68. Kim C.T. Plastic relaxation of thermoelastic stress in aluminum/ceramic composites / C.T. Kim, J.K. Lee, M.R. Plichta // *Metall Trans A.* – 1990. – Vol. 21A. – P. 673.
69. Flom Y. Deformation in Al–SiC composites due to thermal stresses / Y. Flom, R.J. Arsenault // *Mater Sci Eng.* – 1985. – Vol. 71. – P. 151.
70. Zhao Z. Effect of microstructure on the mechanical properties of an Al alloy 6061–SiC particle composite / Z. Zhao, S. Zhijian, X. Yingkun // *Mater Sci Eng A.* – 1991. – Vol. 132 A. – P. 83.
71. Chang S.-Y. Electrical resistivity of metal matrix composites / S.-Y. Chang, C.-F. Chen, S.-J. Lin, T.Z. Kattamis // *Acta Materialia.* – 2003. – Vol. 51. P. 6191–6302.
72. Halpin J.C. Effect of environmental factors on composite materials; Air Force Technical Report AFML–TR 67–423 / J.C. Halpin, S.W. Tsai // Dayton, OH: Wright Aeronautical Laboratories. – 1967.
73. Cutler M. *Liquid Semiconductors* / M. Cutler. // New York: Academic Press. – 1977.
74. Булавін Л.А. Термодинаміка розплавів / Л.А. Булавін, О.О. Ключніков, Ю.О. Плевачук, В.М. Склярчук, В.М. Сисоєв // Чорнобиль: Ін-т проблем безпеки АЕС. –2014. – 420 с.
75. Кучерук І.М. Обробка результатів фізичних вимірювань / І.М. Кучерук, В.П. Дущенко, В.М. Андріанов. // К.: Вища школа. – 1981. – 216 с.

76. Склярчук В. Вплив нанорозмірних частинок на електрофізичні властивості сплавів системи Ag–Cu–Sn / В. Склярчук, Ю. Плевачук, А. Якимович, О. Ткач // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Т.53. – С. 64 – 71.
77. Yakymovych A. Microstructure and electro–physical properties of Sn–3.0Ag–0.5Cu nanocomposite solder reinforced with Ni nanoparticles in the melting–solidification temperature range / A. Yakymovych, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, T. Galya, and H. Ipser // J. Phase Equilib. Diffus. – 2017. – Vol. 38. – P.217–222.
78. Plevachuk Y. Electrophysical measurements for strongly aggressive liquid semiconductors / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk // Meas. Sci. Technol. –2001. – Vol. 12. – P.23–26.
79. Перехід метал–неметал в іонно–електронних рідинах / Л.А. Булавін, Б.І. Соколовський, Ю.О. Плевачук, В.М. Склярчук. – К.: АСМІ, 2008. – 312 с.
80. Grew K.E. Thermal diffusion in gases / K.E. Grew and T.L. Ibbs // Cambridge: Cambridge University Press. – 1952. – 143 p.
81. Sarge S.M. Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications / S.M. Sarge, G.W. Hohne, W. Hemminger // Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. –2014. – 290 p.
82. Склярчук В.М. Методика досліджень термоелектричних властивостей напівпровідникових розплавів / В.М. Склярчук, Ю.О. Плевачук // Український метрологічний журнал. – 2001. – Т.2. – С. 26–29.
83. Marinescu I.D. 11– Abrasives and Abrasive Tools in Tribology of Abrasive Machining Processes / I.D. Marinescu, W.B. Rowe, B. Dimitrov, I. Inasaki. – 2004. – P. 369–455.
84. Verhoeven J.D. Thermodiffusion processes in liquid and gases / J.D. Verhoeven // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1968. – Vol.342. – P. 1937–1956.

85. Plevachuk Yu. Thermophysical properties of some liquid binary Mg-based alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Pottlacher, A. Yakymovych, O. Tkach // J.Min. Metall. Sect. B–Metall – 2017. – Vol. 53(3). – P. 279–284.
86. Булавін Л.А. Критичні явища розшарування у монотектичних та евтектичних металевих розплавах / Л.А. Булавін, Ю.О. Плевачук, В.М. Склярчук, А.І. Момот // Полтава: АСМІ . – 2010. – 336 с.
87. Deanko M. Peculiarities of electrical resistivity during transformations in amorphous and nanocrystalline alloys / M. Deanko, M. Paluga, D. M. Keraptsoglou, D. Muller, P. Mrafko, D. Janickovic, E. Hristoforou, I. Skorvanek, P. Svec // J. Alloy Compd. – 2007. –Vol. 434. P. 248–251.
88. Sklyarchuk V. A modified steady state apparatus for thermal conductivity measurements of liquid metals and semiconductors / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk // Meas. Sci. Technol. – 2005. – V. 16, N 2. – P. 467 – 471.
89. Склярчук В. Фізичні властивості евтектичного розплаву Ga–In–Cu / В. Склярчук, Ю. Плевачук, І. Штаблавий, Б. Соколюк, О. Ткач // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2016. – Т.51. – С. 37–43.
90. Sklyarchuk V. Structural–Phase State of Nanocrystalline Al–based High–Entropy Alloys with Transition Elements / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, S. Mudry, M. Dufanets, Y. Kulyk. // 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering Lviv, Ukraine UKRAINE SECTION July 2 – 6, 2019 UKRCON–2019. – P. 538–541.
91. Noor E.E.M. Influence of nanoparticles reinforced on solder alloy / E.E.M. Noor, A. Singh, T.C. Yap, and A. Review // Solder. Surf. Mt. Technol. – 2013. – Vol. 25. –P. 229–241.
92. Sharma A. Influence of La₂O₃ nanoparticle additions on microstructure, wetting, and tensile characteristics of Sn–Ag–Cu alloy / A. Sharma, B.G. Baek, and J.P. Jung // Mater. Des. – 2015.– Vol. 87. –P. 370–379.
93. Kim K.S. Effects of cooling speed on microstructure and tensile properties of Sn–Ag–Cu alloys / K.S. Kim, S.H. Huh, K. Suganuma // Materials Science and Engineering. – 2002. – A333. – P. 106–114.

94. Lopez E. P. Solderability Testing of Sn–Ag–XCu Pb–Free Solders on Copper and Au–Ni–Plated Kovar Substrates / E. P. Lopez, P. T. Vianco, J. A. Rejent // *Journal of electronic materials*. – 2005. – Vol. 34. – P. 299–310.
95. Gu Y. Effects of Cobalt Nanoparticles Addition on Shear Strength, Wettability and Interfacial Intermetallic Growth of Sn–3.0Ag–0.5Cu Solder during Thermal Cycling / Y. Gu, Y. Liu, X.C. Zhao, S.L. Wen, H. Li, Y. Wang // *Mater. Sci. Forum*. – 2015. – Vol. 815. – P. 97.
96. Yakymovych A. Effect of nano Co reinforcements on the structure of the Sn–3.0 Ag–0.5 Cu solder in liquid and after reflow solid states / A. Yakymovych, S. Mudry, I. Shtablavyi, H. Ipser // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 181. – P. 470.
97. Schmetterer C. ELFNET COST Action 531: Handbook of Properties of SAC Solders and Joints / C. Schmetterer, H. Ipser, J. Pearce // *Vydavatelstvi KNIHAR: Brno, Czech Republic*. – 2008.
98. Cook B.A. Effect of heat treatment on the electrical resistivity of near–eutectic Sn–Ag–Cu Pb–Free solder alloys / B.A. Cook, I.E. Anderson, J.L. Harringa, R.L. Terpstra // *J. Electron. Mater.* – 2002. – Vol. 31. – P. 1190.
99. Shen J. Research Advances in Nano–Composite Solders / J. Shen and Y.C. Chan // *Microelectron. Reliab.* – 2009. – Vol. 49(3). – P. 223–234.
100. Tan A.T. Influence of Nanoparticle Addition on the Formation and Growth of Intermetallic Compounds (IMCs) in Cu/Sn–Ag–Cu/Cu Solder Joint During Different Thermal Conditions / A.T. Tan, A.W. Tan, and F. Yusof // *Sci. Technol. Adv. Mat.* – 2015. – Vol. 16(3). – p 033505.
101. Bukat K. Silver Nanoparticles Effect on the Wettability of SnAg–Cu Solder Pastes and Solder Joints Microstructure on Copper, Solder / K. Bukat, M. Koscielski, J. Sitek, M. Jakubowska, and A. Mlozniak // *Surf. Mt. Tech.* – 2011. – Vol. 23(3). – P. 150–160.
102. Yakymovych A. Effect of Nano Co Reinforcements on the Structure of the Sn–3.0Ag–0.5Cu Solder in Liquid and After Reflow Solid States / A. Yakymovych,

- S. Mudry, I. Shtablavyi, and H. // *Mater. Chem.Phys.* – 2016. – Vol. 181. – P. 470–475.
103. Tay S.L. Addition of Cobalt Nanoparticles into Sn–3.8Ag–0.7Cu Lead–Free Solder by Paste Mixing, *Solder* / S.L. Tay, A.S.M.A. Haseeb, and M.R. Johan // *Surf. Mt. Tech.* – 2011. – Vol. 23(1). – P. 10–14.
104. Yakymovych A. Enthalpy Effect of Adding Cobalt to Liquid Sn–3.8Ag–0.7Cu Lead–Free Solder Alloy: Difference Between Bulk and Nanosized Cobalt / A. Yakymovych, G. Kaptay, A. Roshanghias, H. Flandorfer, and H. Ipser // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120. – P.1881–1890.
105. Bestandji M. Mise au point d'une cellule en céramique (AL₂O₃ et BN) pour l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages de métaux normaux réactifs : cas des alliages Cu–Ge, Mg–Sn, Bi–Mg et Bi–Ge // Ph. D. Thesis, Université de Metz, Institut de physique–electronique et de chimie, France. – 2000.
106. Plevachuk Yu. Electrical conductivity, thermoelectric power and viscosity of liquid Sn–based alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, W. Hoyer, I. Kaban // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 41. – P. 4632–4635.
107. S. Mhiaoui. Physical Properties of Lead Free Solders in Liquid and Solid State, Department of Physics // TU Chemnitz, Chemnitz. –2007. –P. 165.
108. Mudry S. Structure and electroconductivity of tin–enriched Sn_{0.987}Cu_{0.013}, Sn_{0.987}Ag_{0.013} and Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013} liquid eutectic alloys / S. Mudry, V. Sklyarchuk, I. Shtablavyi, A. Korolyshyn // *Journal of Molecular Liquids.* – 2006. – Vol. 127. – P. 121–123.
109. J.M. Ziman. *Electrons and Phonons* // Clarendon, Oxford. – 1960.
110. Mills K. C. Thermal conductivities of molten metals: Part 1 Pure metals / K. C. Mills, B. J. Monaghan, and B. J. Keene // *Int. Mater. Rev.* – 1996. – Vol. 41, № 6. – P. 209–242.
111. Bilek J. Thermal conductivity of molten lead free solders / J. Bilek, J. Atkinson, W. Wakeham // *International Journal of Thermophysics.* – 2006. – Vol. 27, No.1. – P. 92–102.

112. P.L. Rossiter. *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys* // Cambridge University Press, New York. – 1987.
113. Plevachuk Yu. Liquid Co–Sn alloys at high temperatures: structure and physical properties / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, I. Shtablavyi, S. Mudry, J. Brillo, H. Kobatake, A. Yakymovych, S. Fürtauer, B. Skolyszewska–Kühberger, K. Richter, H. Flandorfer, H. Ipser // *Physics and Chemistry of Liquids*. –2016. – Vol. 54, № 4. –P. 440–453.
114. Wang C–h. Effects of Ni addition on the interfacial reactions between Sn–Cu solders and Ni substrate / C–h. Wang, H–t. Shen // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18. – P. 616–622.
115. Gain A.K. The Influence of a Small Amount of Al and Ni Nano–Particles on the Microstructure, Kinetics and Hardness of Sn–Ag–Cu solder on OSP–Cu Pads / A.K. Gain and Y.C. Chan // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 29. – P. 48–55.
116. Zhang X.C. Nickel Nanoparticles Mediated Growth of the Intermetallic Compound Between Sn–1.0Ag–Xni Solders Alloy and Cu Substrate / X.C. Zhang, J.W. Cheng, B. Zheng, X.C. Zhao, Y. Liu, and P. Chen // *Mater. Sci. Forum*. –2015. – Vol. 815. – P.8807–8813.
117. Bashir M.N. Reduction of Electromigration Damage in SAC305 Solder Joints by Adding Ni Nanoparticles Through Flux Doping / M.N. Bashir, A.S.M.A. Haseeb, A.M.S. Rahman, M.A. Fazal, and C.R. Kao // *J. Mater. Sci*. – 2015. – Vol. 50(20). – P. 6748–6756.
118. Tay S.L. Influence of Ni Nanoparticle on the Morphology and Growth of Interfacial Intermetallic Compounds Between Sn–3.8Ag–0.7Cu Lead–Free Solder and Copper Substrate / S.L. Tay, A.S.M.A. Haseeb, M.R. Johan, P.R. Munroe, and M.Z. Quadir // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 33. – P. 8–15.
119. Niranjani V.L. The Influence of Addition of Nanosized Molybdenum and Nickel Particles on Creep Behavior of Sn–Ag Lead Free Solder Alloy / V.L. Niranjani, B.S.S.C. Rao, R. Sarkar, and S.V. Kamat // *J. Alloy Compd*. – 2012. – Vol. 542. – P. 136–141.

120. Ткач О. Вплив наночастинок Ni на електропровідність сплаву $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ / О. Ткач, Ю. Плевачук, В. Склярчук, Ю. Кулик, Р. Серкіз, В. Дідух. // Журнал фізичних досліджень. – 2020. – Т.24, № 3. – Р. 3602 (6с.).
121. Dobosz A. Liquid metals in high temperature cooling systems: The effect of Bi additions for the physicochemical properties of eutectic Ga–Sn–Zn/ A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, O. Tkach, T. Gancarz // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2019. – Vol. 64(2). – P. 404–411.
122. Dobosz A. The thermophysical properties of eutectic Ga–Sn–Zn alloy with In additions / A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, O. Tkach, T. Gancarz // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol.271. – P.942–948.
123. Dobosz A. Liquid metals in cooling systems: Experimental design of thermophysical properties of eutectic Ga–Sn–Zn alloy with Pb additions / A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, O. Tkach, T. Gancarz // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 281. – P. 542–548.
124. Friedel, J. Metallic alloys // Nuovo Cim 7. –1958. – P. 287–311.
125. Giuranno D. Effects of Sb addition on the properties of Sn–Ag–Cu/(Cu, Ni) solder systems / D. Giuranno, S. Delsante, G. Borzone, R. Novakovic // J Alloys Comps. – 2016. – Vol. 689. – P. 918–930.
126. Novakovic R. Interfacial reactions in the Sb–Sn/(Cu, Ni) systems: wetting experiments / R. Novakovic, T. Lanata, S. Delsante, G. Borzone // Mater Chem Phys. – 2012. – Vol. 137. – P. 458–465.
127. Yakymovych A. Nanocomposite SAC Solders: the Effect of Heat Treatment on the Morphology of Sn–3.0Ag–0.5Cu/Cu Solder Joints Reinforced with Ni and Ni–Sn Nanoparticles / A. Yakymovych, Yu. Plevachuk, L. Orovcik, P. Švec Sr. // Appl. Nanosci. –2022. – Vol. 12. – P. 977–982.
128. Gao F. Effects of Co and Ni addition on reactive diffusion between Sn–3.5Ag solder and Cu during soldering and annealing / F. Gao, T. Takemoto, and H. Nishikawa // Mater. Sci. Eng A–Struct. –2006. – Vol. 420. – P. 39–46.
129. Roshanghias A. Ceria Reinforced Nanocomposite Solder Foils Fabricated by Accumulative Roll Bonding Process / A. Roshanghias, A.H. Kokabi, Y.

- Miyashita, Y. Mutoh, M. Rezayat, and H.R. Madaah–Hosseini // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2012. – Vol. 23(9). – P. 1698–1704.
130. Ganesh E.N. Single Walled and Multi Walled Carbon Nanotube Structure, Synthesis and Applications International / E.N. Ganesh *Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering.* – 2013. –Vol. 2. – P. 311–320.
131. Dele–Afolabi T.T. Physical and Mechanical Properties Enhancement of Lead Free Solders Reinforced with Carbon Nanotubes / T.T. Dele–Afolabi, M.A. Azmah Hanim, M. Norkhairunnisa, and H.M. Yusoff // *A Critical Review: J. Appl. Sci. Agric.* – 2014. –Vol. 8(8). – P. 2600–2608.
132. Valentini L. Morphological Characterization of Single–Walled Carbon Nanotubes PP Composites / L. Valentini, J. Biagiotti, J.M. Kenny, and S. Santucci // *Compos. Sci. Technol.* – 2003. –Vol. 63. – P. 1149–1153.
133. Balazsi C. Processing of Carbon Nanotube Reinforced Silicon Nitride Composites by Spark Plasma Sintering / C. Balazsi, Z. Shen, Z. Konya, Z. Kasztovszky, F. Weber, Z. Vertesy, L.P. Biro, I. Kiricsi, and P. Arato // *Compos. Sci. Technol.* – 2005. –Vol. 65(5) . – P. 727–733.
134. Choi E.K. Fabrication of Multiwalled Carbon Nanotubes–Reinforced Sn Nanocomposites for Lead–Free Solder by an Electrodeposition Process / E.K. Choi, K.Y. Lee, and T.S. Oh // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – Vol. 69(5–6). – P. 1403–1406.
135. Brenner D.W. Virtual design and analysis of nanometer– scale sensor and device components / D.W. Brenner, J.D. Schall, J.P. Mewkill et al. // *Journal of the British Interplanetary Society.* – 1998. – Vol. 51. – P. 137–144.
136. Gao B. Electrochemical intercalation of singlewalled carbon nanotubes with lithium / B. Gao, A. Kelinhammes, X. P. Tang et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – Vol.307 (3–4). – P. 153–157.
137. Pederson M.R. Nanocapillarity in fullerene tubules / M.R. Pederson and J.Q. Broughton // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 69 (18). – P. 2689–2692.

138. Ajayan P. M. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness / P. M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris and A. Rubio // *Adv. Mater.* – 2000. – Vol.12(10). – P. 750–753.
139. Семенцов Ю.І. Композити поліпропілен – вуглецеві нанотрубки: структурні особливості, фізико-хімічні властивості / Ю.І. Семенцов, Г.П. Приходько, М.Т. Картель, С.М. Махно, Ю.Є. Грабовський, О.М. Алексєєв, Т.М. Пінчук-Ругаль // *Поверхность.* – 2012. – Вып. 4(19). – С. 203–212.
140. Семенцов Ю.І. Деагломерація вуглецевих нанотрубок у водних розчинах мелаїноформальдегідного, нафталіноформальдегідного, лігносульфонатного пластифікаторів // Ю.І. Семенцов, Є.О. Ковальська, М.Т. Картель, О.Ю. Чуніхін // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* –2016. –Т.7, № 2. – С. 202–213.
141. Семенцов Ю.І. Властивості композитів поліетилен-вуглецеві нанотрубки / Ю.І. Семенцов, С.М. Махно, С.В. Журавський, М.Т. Картель // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2017. – Т.8, № 2. – С. 107–119.
142. Plevachuk Yu. Study of non-equilibrium solidification region in $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ alloys with carbon nanotube admixtures by electrical resistivity measurements / Yu. Plevachuk, O. Tkach, P. Svec Sr., P. Svec // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2019. – Vol. 40, №1. – P. 86–92.
143. Moon K.-W. Experimental and Thermodynamic Assessment of Sn-Ag-Cu Solder Alloys / K.-W. Moon, W.J. Boettinger, U. R. Kattner, F.S. Biancaniello, and C.A. Handwerker // *Journal of electronic materials.* – 2000. – Vol. 29. – P. 1122–1136.
144. Sklyarchuk V. Melting-solidification process in Pb-Bi melts / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, G. Gerbeth, S. Eckert // *Journal of Physics: Conference Series* 79 (2007) 012019.
145. S.S. Kutateladze and V.E. Nakoryakov, Ed., *Phase Transitions in Pure Metals and Binary Alloys*, Academy of Sciences of the USSR Siberian Branch, Institute of Thermophysics, Novosibirsk, 1980. – P. 87–116.

146. Shpyrko O.G. Crystalline Surface Phases of the Liquid Au–Si Eutectic Alloy / O.G. Shpyrko, R. Streitl, V.S.K. Balagurusamy, Y.A. Grigoriev, M. Deutsch, B.M. Ocko, M. Meron, B. Lin, and P.S. Pershan // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – P. 245–436.
147. J.S. Hwang. *Modern Solder Technology for Competitive Electronics Manufacturing* // McGraw–Hill, New York. – 1996.
148. Amin N.A.A.M. Effect of Ag Content and the Minor Alloying Element Fe on the Electrical Resistivity of Sn–Ag–Cu Solder Alloy / N.A.A.M. Amin, D.A. Shnawah, S.M. Said, M.F.M. Sabri, and H. Arof // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol. 599. – P. 114–120.
149. Nai S.M.L. Effect of Carbon Nanotubes on the Shear Strength and Electrical Resistivity of a Lead–Free Solder / S.M.L. Nai, J. Wei, and M. Gupta // *J. Electron. Mater.* – 2008. – Vol. 37(4). – P. 515–522.
150. Yang Z. Effects of Ni–coated Carbon Nanotubes addition on the electromigration of Sn–Ag–Cu solder joints / Z. Yang, W. Zhou, and P. Wu // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol. 58. – P. 202–205.
151. Plevachuk Yu. Nanocomposite SAC solders: the effect of adding un–coated and Au–coated carbon nanotubes on morphology of Cu/Sn–3.0Ag–0.5Cu/Cu solder joints / Yu. Plevachuk, A. Yakymovych, O. Tkach, P. Švec Sr., P. Švec, L. Orovcik // *Proceedings 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON)*. 2–6 July 2019: IEEE, 2019. – P. 722–725.
152. Xu S. Interfacial intermetallic growth and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced Sn_{3.5}Ag_{0.5}Cu solder joint under current stressing / S. Xu, Y.C. Chan, K. Zhang, and K.C. Yung // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol. 595. – P. 92–102.
153. Chellvarajoo S. Microstructure and mechanical properties of Pb–free Sn–3.0Ag–0.5Cu solder pastes added with NiO nanoparticles after reflow soldering process / S.Chellvarajoo and M.Z. Abdullah // *Mater. Des.* – 2016. – Vol. 90. – P. 499–507.

154. Yakymovych A. Nanocomposite SAC Solders: Morphology, Electrical and Mechanical Properties of Sn–3.8Ag–0.7Cu Solders by Adding Co Nanoparticles / A. Yakymovych, Y. Plevachuk, P.S. Svec, D. Janicvokic, P. Sebo, N. Beronska, M. Nosko, L. Orovcik, A. Roshanghias, H. Ipser // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2017. – Vol. 28(15) . – P. 10965–10973.
155. Xu L. Effects of graphene nanosheets on interfacial reaction of Sn–Ag–Cu solder joints / L. Xu, L. Wang, H. Jing, X. Liu, J. Wei, and Y. Han // *J. Alloys Compd.* – November 2015. – Vol. 650. – P. 475–481.

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ***Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science***

1. Plevachuk Yu. Study of non–equilibrium solidification region in $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ alloys with carbon nanotube admixtures by electrical resistivity measurements / Yu. Plevachuk, **O. Tkach**, P. Švec Sr., P. Švec // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2019. – Vol. 40, №1. – P. 86–92. **(Q1)** (особистий внесок: авторка провела експериментальні вимірювання, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті).
2. Dobosz A. Liquid metals in cooling systems: Experimental design of thermophysical properties of eutectic Ga–Sn–Zn alloy with Pb additions / A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, **O. Tkach**, T. Gancarz // *Journal of Molecular Liquids.* – 2019. – Vol. 281. – P. 542–548. **(Q1)**. (особистий внесок: авторка здійснила експериментальні вимірювання електропровідності, теплопровідності, термоЕРС, обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, формулювання основних висновків, взяла участь у написанні статті).
3. Dobosz A. The thermophysical properties of eutectic Ga–Sn–Zn alloy with In additions / A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, O. Tkach, T. Gancarz // *Journal of Molecular Liquids.* – 2018. – Vol. 271. – P. 942–948. **(Q1)**. (особистий внесок: авторка провела експериментальні вимірювання електропровідності та теплопровідності, взяла участь в обробці, аналізі та інтерпретації результатів, формулюванні висновків, а також у написанні статті).
4. Plevachuk Yu. Nanocomposite SAC solders: the effect of adding un–coated and Au–coated carbon nanotubes on morphology of $\text{Cu}/\text{Sn–3.0Ag–0.5Cu}/\text{Cu}$ solder joints / Yu. Plevachuk, A. Yakymovych, **O. Tkach**, P. Švec Sr., P. Švec, L. Orovcik // *Proceedings 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON).* 2–6 July 2019: IEEE, 2019. – P. 722–725.

- (Scopus). (особистий внесок: авторка провела експериментальні вимірювання, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті).
5. Plevachuk Yu. Thermophysical properties of some liquid binary Mg–based alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Pottlacher, A. Yakymovych, **О. Ткач** // J. Min. Metall. Sect. B–Metall – 2017. – Vol. 53(3). – P. 279–284. **(Q2)**. (особистий внесок: авторка досліджувала електропровідність, теплопровідність та термоЕРС, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті).
 6. **Ткач О.** Вплив наночастинок Ni на електропровідність сплаву $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ / О. Ткач, Ю. Плевачук, В. Склярчук, Ю. Кулик, Р. Серкіз, В. Дідух // Журнал фізичних досліджень. – 2020. – Т. 24, № 3. – P. 3602 (6с.). **(Q4)**. (особистий внесок: авторка взяла участь у синтезі наночастинок та підготовці зразків, в експериментальних дослідженнях електропровідності, структури та мікроструктури, в обробці, аналізі та інтерпретації результатів, у написанні статті).

Статті у фахових виданнях України

7. Склярчук В. Фізичні властивості евтектичного розплаву Ga–In–Cu/ В. Склярчук, Ю. Плевачук, І. Штаблавий, Б. Соколюк, **О. Ткач** // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2016. – Т. 51. – С. 37–43. (особистий внесок: авторка синтезувала зразки, провела експериментальні вимірювання електропровідності, обробка, аналіз та інтерпретація результатів, написала статтю).
8. Плевачук Ю. Вплив нанорозмірних частинок на електрофізичні властивості сплавів системи Ag–Cu–Sn / Ю. Плевачук, В. Склярчук, А. Якимович, **О. Ткач** // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Т. 53. – С. 64–71. (особистий внесок: авторка підготувала зразків, провела

експериментальні вимірювання електропровідності, обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті).

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Ткач О.** Вплив наночастинок Co на електричні та механічні властивості системи Sn–Ag–Cu / О. Ткач, Ю. Плевачук // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA–2017.16–18.05.2017.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – A12 (усна доповідь).
2. **Ткач О.** Вплив домішок вуглецевих нанотрубок на електрофізичні властивості сплавів на основі Sn / О. Ткач // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA–2018.15–17.05.2018.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – A20 (усна доповідь).
3. **Ткач О.** Вплив напилених Au вуглецевих нанотрубок на взаємодію сплаву $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ з Cu / О. Ткач // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA–2019.14–16.05.2019.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – A19 (усна доповідь).
4. Plevachuk Yu. Nanocomposite SAC solders: the effect of adding un-coated and Au-coated carbon nanotubes on morphology of Cu/Sn–3.0Ag–0.5Cu/Cu solder joints / Yu. Plevachuk, A. Yakymovych, **О. Tkach**, P. Švec Sr., P. Švec, L. Orovcik // Proceedings 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON). 2–6 July 2019: IEEE, 2019. – P. 25 (стендова доповідь).
5. **Tkach O.** Influence of nano Ni additions on structure-sensitive properties of Sn–Ag–Cu liquid alloys / O. Tkach, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk // XIV International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. 22–26.09.2019.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – P79 (стендова доповідь).
6. **Tkach O.** Influence of Ni nanoparticles on structure-sensitive properties of Sn–Ag–Cu alloys / **О. Tkach**, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, R. Serkiz, Yu. Kulyk //

XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (eISPCS'20), 17–19.06.2020.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – P. 48 (стендова доповідь).

7. **Tkach O.** Electrical resistivity of $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}$ alloys, modified by nickel admixtures / O. Tkach, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, Y. Kulyk, R. Serkiz // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO–2020), 26–29.08.2020.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – P. 229 (стендова доповідь).

Статті, що додатково відображають наукові результати дисертації

1. Dobosz A. Liquid metals in high temperature cooling systems: The effect of Bi additions for the physicochemical properties of eutectic Ga–Sn–Zn/ A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, **O. Tkach**, T. Gancarz // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2019. – Vol. 64(2). – P. 404–411. **(Q1)**. (особистий внесок: авторка здійснила експериментальні вимірювання електропровідності, теплопровідності, термоЕРС, обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, формулювання основних висновків, взяла участь у написанні статті).