

**WPŁYW NANOPOWŁOKI TLENKOWEJ NA POMIAR NAPIĘCIA
POWIERZCHNIOWEGO CZYSTEJ CYNY****EFFECT OF OXIDE NANOCOATING ON SURFACE
TENSION MEASUREMENTS OF PURE TIN**

Rafał Nowak¹, Natalia Sobczak¹, Tiziana Lanata², Enrica Ricci², Bartłomiej Korpała¹

¹ Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych,
ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Polska

² Istituto per l'Energetica e le Interfasi, Via E. De Marini 6, Genova, Włochy

Streszczenie

Badania napięcia powierzchniowego ciekłej cyny w warunkach wysokiej próżni wykonano metodą dużej kropli; wykorzystano uniwersalny zestaw aparaturowy do badań właściwości ciekłych metali i stopów w wysokiej temperaturze. Zastosowano dwie procedury przygotowania powierzchni metalu, tj. 1) próbkę cyny przed umieszczeniem w komorze próżniowej oczyszczono mechanicznie i w płuczce ultradźwiękowej, 2) powierzchnię tej samej próbki po pierwszym teście dodatkowo oczyszczono jonowo, wykorzystując unikalną budowę zestawu aparaturowego umożliwiającą transfer próbki z komory preparatyki, wyposażonej w działło jonowe, do komory badawczej (wysokotemperaturowej) bez konieczności rozszczelniania aparatury próżniowej. W komorze preparatyki, w warunkach wysokiej próżni, próbkę poddawano czyszczeniu działem jonowym w celu usunięcia z jej powierzchni nanopowłoki tlenkowej. Następnie, nie otwierając kompleksu aparaturowego (brak kontaktu oczyszczonej próbki z powietrzem), za pomocą specjalnego manipulatora przenoszono próbkę najpierw do komory transferu (UHV), a następnie do komory badawczej (HV). Próbkę cyny umieszczono w tyglu szafirowym, nagrzewano do 700°C z szybkością ~12°C/min i wykonano pomiary napięcia powierzchniowego. Kolejne pomiary wykonywano podczas chłodzenia do 300°C w trybie schodkowym co 50°C. Do obliczeń napięcia powierzchniowego wykorzystano oprogramowanie ASTRA-2 opracowane w CNR-IENI (Genova, Włochy). Pracę wykonano w ramach umowy o współpracy pomiędzy Instytutem Odlewnictwa oraz CNR-IENI, a uzyskane wyniki stanowią część badań pracy doktorskiej Tiziany Lanata, która odbyła staż naukowy w Instytucie Odlewnictwa.

Słowa kluczowe: napięcie powierzchniowe, badanie właściwości ciekłych metali, cyna, metoda dużej kropli, trawienie jonowe

Abstract

Surface tension of liquid tin under high vacuum was measured by the technique of large drop, using a versatile set of apparatus for high temperature testing of the properties of liquid metals and alloys. Two procedures of the metal drop surface preparation were applied, i.e. 1) the sample of tin before being placed in a vacuum chamber was cleaned mechanically and in an ultrasonic washer, 2) after the first test round, the surface of the same sample was additionally cleaned by ionic surface treatment, using for this purpose the apparatus of a unique design, which enabled the sample to be transferred directly and without the need to release the vacuum from the preparation chamber provided with an ionic gun to the high-temperature chamber. In preparation chamber, under the conditions of high vacuum, the sample was treated with ionic gun to remove from its surface the oxide nanocoating. Next, without opening the apparatus (no contact of the treated sample with air), by means of a special manipulator, the sample was moved to a transfer chamber (UHV), first, and to a measurement chamber (HV), next. The sample of tin was placed in a sapphire crucible and heated to 700°C at a rate of ~12°C/min and, as a next step, the measurements of the surface tension were taken. The next series of the measurements was taken during the stepwise (every 50°C) cooling of the sample to 300°C. The surface tension was calculated using an ASTRA-2 program developed by CNR-IENI (Genoa, Italy). The calculations were done as a part of an agreement of cooperation between the Foundry Research Institute in Cracow and CNR-IENI in Italy. The results of the calculations were included in the doctor's thesis submitted by Ms Tiziana Lanata who was awarded a research scholarship at the Institute.

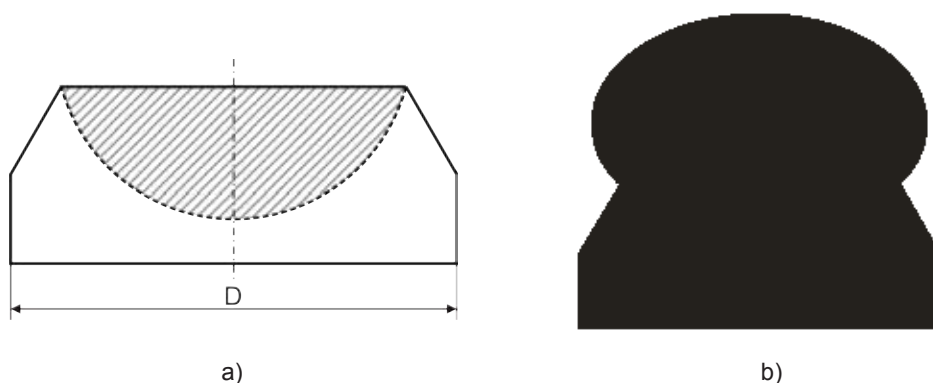
Key words: surface tension, studies of liquid metal properties, tin, large drop method, ion etching

Wstęp

Rozwój technik komputerowych, pozwalających na znaczne zmniejszenie pracochłonności, skrócenie czasu obróbki danych oraz redukcję nakładów na badania, spowodowały duże zainteresowanie zastosowaniem symulacji komputerowych w procesach odlewniczych. Równocześnie wraz ze wzrostem mocy obliczeniowej same symulacje stały się bardzo zaawansowane, a ich zgodność z praktyką odlewniczą w dużej mierze zależy od wiarygodności stosowanych danych o właściwościach materiałów, zwłaszcza poprawnie zmierzonych właściwości termofizycznych. Jedną z nich jest napięcie powierzchniowe ciekłych metali i stopów. Dlatego celowym stało się określenie wpływu różnych czynników na dokładność pomiaru tych właściwości. W przypadku badań termofizycznych właściwości metali i stopów w stanie ciekłym jednym z takich czynników jest obecność powłoki tlenkowej. Jak pokazują liczne badania eksperymentalne, pomimo bardzo małej grubości (kilka nanometrów), powłoka ta może mieć istotny wpływ na wiele właściwości i zjawisk zachodzących w wysokiej temperaturze [1]. Co więcej, powłoka tlenkowa może być obecna na powierzchni badanych materiałów nie tylko w stanie wyjściowym, ale również może ona powstawać bezpośrednio podczas badań wysokotemperaturowych w wysokiej próżni na skutek efektu wtórnego utleniania. Dlatego wyjaśnienie zarówno przyczyn i warunków powstawania powłoki tlenkowej, jak i ustalenie jej wpływu na poszczególne właściwości materiałów w połączeniu z opracowaniem sposobów usuwania warstw tlenkowych oraz sposobów zapobiegania ich powstawaniu bezpośrednio podczas badań wysokotemperaturowych ma istotne znaczenie dla praktyki.

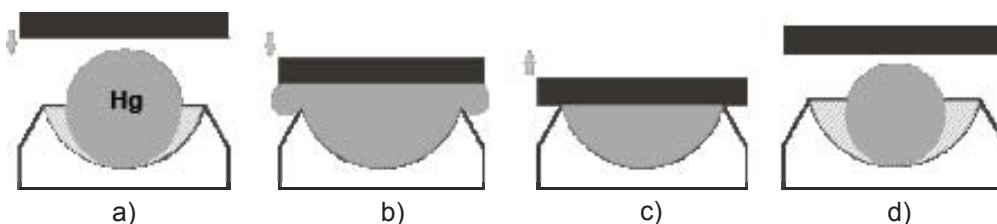
Materiały i metodyka badań

W badaniach zastosowano cynę o czystości 99,99% oraz tygiel szafirowy dostarczone przez partnera włoskiego. Przed umieszczeniem w komorze próżniowej powierzchnię wyciętej próbki cyny poddano procedurze przygotowania powierzchni stosowanej dotychczas w innych badaniach wysokotemperaturowych czystych metali i stopów, tj. najpierw powierzchnię oczyszczano mechanicznie poprzez szlifowanie wszystkich jej krawędzi, następnie płukano w acetonie w płuczce ultradźwiękowej (5 min), a na końcu - ważono próbkę na wadze WAX 110 z dokładnością 0,0001 g. Masa próbki przed umieszczeniem w komorze próżniowej wynosiła 2,25233 g. Tygiel szafirowy został wykonany przez firmę włoską z monokryształu Al_2O_3 o kierunku wzrostu (0001). Przed badaniami tygiel szafirowy również został oczyszczony w płuczce ultradźwiękowej w acetonie. Średnica tygla wynosiła $D = 1,098958$ cm, a „ukryta” objętość metalu zaznaczona na rysunku 1 jako obszar zakreskowany $0,1360619$ cm³. Pomiar objętości ukrytej wykonano poprzez napełnienie tygielka rtęcią w temperaturze pokojowej oraz usunięcie nadmiaru rtęci poprzez położenie płaskiej płytki, natomiast pozostałą objętość rtęci określano na podstawie pomiaru masy na wadze analitycznej; korzystając z masy rtęci i gęstości odczytuje się objętość (rys. 2).



Rys. 1. Schemat tygla z zaznaczoną objętością ukrytą (a) oraz obraz ciekłego metalu i tygla zarejestrowany podczas badań (b)

Fig. 1. Schematic representation of crucible: note marking of hidden crucible content volume (a) and image of liquid metal and crucible as recorded during testing (b)



Rys. 2. Schemat pomiaru objętości ukrytej

Fig. 2. Schematic representation of the measurement of hidden crucible content volume

Badania napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury wykonano w warunkach wysokiej próżni, w zakresie 300–700°C, stosując uniwersalny zestaw aparaturowy do kompleksowych badań właściwości ciekłych metali i stopów w wysokiej temperaturze (rys. 2, 3) [2]. Badania przeprowadzono według procedury „dużej kropli”, wyróżniającej się wysoką precyzją i powtarzalnością pomiarów. Według danych literaturowych, jest to jedyna znana metoda, która zapewnia uzyskanie wyników pomiarów napięcia powierzchniowego z dokładnością $\pm 1\%$ [3]. Procedura ta polega na rejestracji obrazów stopionego materiału w tyglu o pojemności około 0,5 cm³, a następnie wykonuje się pomiary parametrów kropli z jej konturu. W celu uzyskania wysokiej dokładności pomiarów stosuje się odpowiedni kształt tygla, zapewniający uzyskanie idealnie symetrycznych kropli oraz łatwo identyfikowalną linię bazową.

Do obliczeń właściwości ciekłego metalu (napięcia powierzchniowego, kąta zwilżania) wykorzystano oprogramowanie ASTRA-2 [4, 5], którego działanie opiera się o rozwiązanie numeryczne równania Younga-Laplace'a. Program ASTRA-2 został opracowany w Istituto per l'Energetica e le Interfasi (Genoa, Włochy), a Instytut Odlewnictwa, zgodnie z podpisaną umową ma uprawnienia do użytkowania programu w ramach prowadzonej współpracy polsko-włoskiej [6].



Rys. 3. Uniwersalny zestaw aparaturowy do kompleksowych badań właściwości ciekłych metali i stopów w wysokiej temperaturze opracowany w Instytucie Odlewnictwa [2]

Fig. 3. A set of versatile apparatus designed by Foundry Research Institute in Cracow, used for complex high temperature testing of the properties of liquid metals and alloys [2]

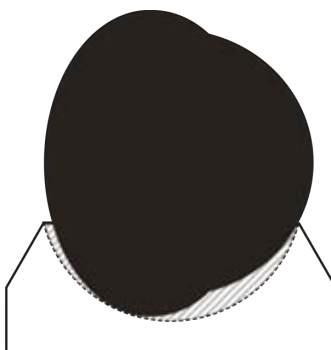
Pierwszy test wykonano stosując tradycyjną procedurę przygotowania metalu. Oczyszczoną mechanicznie i w płuczce ultradźwiękowej próbkę cyny umieszczono w tyglu szafirowym i wprowadzono najpierw do komory załadowniczej. Po osiągnięciu odpowiedniej próżni (rzędu 10^{-7} mbar), tygiel wraz z cyną przetransportowano do komory badawczej wysokotemperaturowej. Przed wprowadzaniem próbki próżnia w tej komorze wynosiła 10^{-8} mbar, natomiast po wprowadzeniu spadła do $1,53 \times 10^{-7}$ mbar. Parę materiałów nagrzewano do temperatury 700°C w czasie 1 godziny i wytrzymało około 10 minut w celu ustabilizowania się temperatury, stosując ciągły monitoring gazów resztkowych w komorze za pomocą spektrometru kwadrupolowego SRS RGA200. Po ustabilizowaniu się temperatury, rozpoczęto rejestrację obrazu kropli za pomocą kamery MC1310. Rejestrację prowadzono z szybkością 1 klatki na minutę przez 10 minut. Następnie schładzano układ o 50°C w ciągu 5 minut i ponownie wytrzymywano w celu stabilizacji temperatury od 5 minut (dla wysokich temperatur 650 , 600 , 550°C) do 10 minut (dla niskich temperatur poniżej 500°C), za każdym razem powtarzając te same parametry rejestracji obrazu kropli metalu.

Po schłodzeniu do temperatury pokojowej, tygiel szafirowy wraz z zakrzepłą cyną przetransportowano do komory załadowniczej. Po zamknięciu zaworu odcinającego, komorę załadowniczą zapowietrzono w celu wyciągnięcia zbadanej próbki cyny z tygla i obserwacji jej powierzchni (rys. 4). Następnie tę samą próbkę cyny wykorzystano do drugiego testu, podczas którego umieszczono ją na boku w tyglu szafirowym (rys. 5) i ponownie wprowadzono do komory załadowniczej. Po odpompowaniu komory do próżni pozwalającej na dalszy transfer pomiędzy komorami UHV w zestawie aparaturowym (osiągając poziom 10^{-7} mbar) parę materiałów przetransportowano do komory preparatyki, w której zamontowane jest działło jonowe. W komorze preparatyki poziom próżni utrzymywał się na poziomie 10^{-8} mbar.



Rys. 4. Fotografia kropli cyny w tyglu szafirowym po pierwszym badaniu napięcia powierzchniowego

Fig. 4. A photo of tin drop in sapphire crucible after the first round of surface tension measurements



Rys. 5. Schemat ułożenia zakrzepłej kropli cyny w tyglu szafirowym przygotowanej do czyszczenia jonowego oraz do badań napięcia powierzchniowego w drugim teście

Fig. 5. Schematic representation of solid tin drop in sapphire crucible ready for ionic treatment and for the measurement of surface tension during the second test round

Następnie, po odcięciu zaworem komory preparatyki od komory transferu wprowadzono Ar o czystości 99,999% (produkcji Air Liquid) do takiego poziomu, aby w komorze preparatyki wytworzyć próżnię 3×10^{-5} mbar, następnie włączono układ elektroniczny działu jonowego i ustawiono następujące parametry pracy: napięcie $U = 3$ kV i prąd żarzenia $I = 1500$ mA. Przy takich parametrach czyszczono próbkę przez 3 minuty, po czym najpierw wyłączono układ elektroniczny działu jonowego, a następnie zamknięto dopływ gazu.

Ze względu na stałe ustawienie działu jonowego pod kątem 45° w stosunku do powierzchni stolika nośnego, czyszczona była tylko jedna połowa próbki Sn. W celu efektywnego usunięcia powłoki tlenkowej z powierzchni próbki metalowej wyczyszczono również jej drugą połowę, wystającą nad powierzchnią tygla. W tym celu po osiągnięciu w komorze preparatyki próżni 2×10^{-7} mbar, otwarto zawór pomiędzy komorą preparatyki oraz komorą transferu i przeniesiono próbkę tymczasowo do komory badawczej. Nastę-

nie dzięki obrotowemu stolikowi, obrócono próbkę o 180° wokół osi pionowej i ponownie przetransportowano ją do komory preparatyki, gdzie powtórzono procedurę czyszczenia jonowego dla drugiej strony próbki, stosując takie same parametry dopływu gazu i pracy działa jonowego jak to miało miejsce podczas czyszczenia pierwszej połowy próbki.

W kolejnym etapie próbkę przetransportowano do komory badawczej, wykonano badania napięcia powierzchniowego według takiej samej procedury jak to opisano wyżej dla pierwszej próby. Podczas transferu oraz obrotu próbki próżnia w komorze transferu utrzymywała się na poziomie 10^{-9} mbar, natomiast w komorze badawczej 10^{-8} mbar.

Badanie zmian napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury dla oczyszczonej jonowo próbki cyny realizowano z zachowaniem takiego samego reżimu temperaturowego i czasowego jak to miało miejsce w badaniach próbki cyny oczyszczonej tylko mechanicznie. Zmianie uległa tylko szybkość rejestracji obrazu z 1 kl/min (cyna nie czyszczona jonowo) do 1 kl/s, w celu uzyskania większej ilości punktów pomiarowych. Po badaniach parę materiałów przetransportowano do komory załadowniczej i zapowietrzono komorę. Następnie próbki wyjęto z komory i sfotografowano.

Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych badań określono napięcie powierzchniowe cyny przygotowanej według dwóch sposobów, tj. oczyszczanej według tradycyjnej procedury (mechanicznie i ultradźwiękowo w acetonie) oraz z zastosowaniem zaawansowanej procedury czyszczenia jonowego. W tabeli 1 zestawiono zakresy próżni zmierzone w komorze badawczej w trakcie prowadzonych prób. Na rysunku 6 zestawiono uzyskane wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury. Z obliczeń wynika, że na skutek usunięcia z powierzchni cyny powłoki tlenkowej (której grubość stanowi około 2 nm) poprzez trawienie jonowe napięcie powierzchniowe wzrosło od 6% do 9% (w zależności od temperatury badań). Podobne zachowanie cyny opisuje w swojej publikacji profesor Enrica Ricci i jej współpracownicy [7], którzy zaobserwowali spadek napięcia powierzchniowego cyny z około 533 mN/m do 500 mN/m w wyniku wprowadzenia do komory badawczej atmosfery utleniającej.

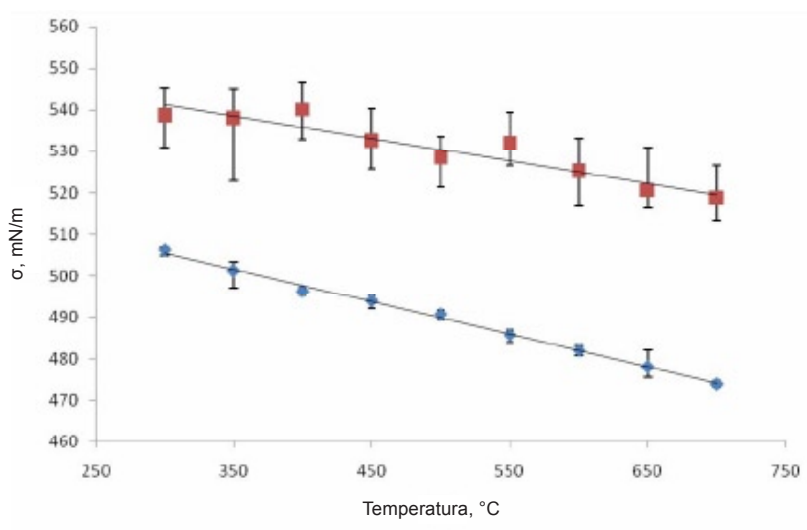
W przypadku badania cyny oczyszczonej jonowo zaobserwowano również duży rozrzut wyników obliczeń napięcia powierzchniowego, którego wyjaśnienie wymaga przeprowadzenie dodatkowych badań.

W porównaniu do napięcia powierzchniowego kąt zwilżania jest mniej czułą charakterystyką na obecność nanopowłoki tlenkowej na próbce cyny, jak pokazano na rysunku 7.

Tabela 1. Zestawienie zakresów próżni, jaka występowała podczas badań napięcia powierzchniowego cyny czyszczonej mechanicznie i w płuczce ultradźwiękowej oraz cyny czyszczonej poprzez trawienie jonowe w komorze badawczej wysokotemperaturowej

Table 1. Range of the vacuum values applied during measurement of the surface tension of tin drop treated mechanically and in ultrasonic washer vs. the tin drop ion-etched in high temperature test chamber

Temperatura, °C	Próżnia, mbar $\times 10^{-7}$	
	Czyszczenie mechaniczne	Czyszczenie jonowe
700	62,9–62,5	16,1–30,4
650	47,5–45,3	20,4–16,7
600	37,0–34,6	11,3–8,25
550	29,3–27,3	5,88–4,53
500	23,8–22,3	3,09–2,58
450	19,3–18,5	1,93–1,74
400	16,6–15,9	1,47–1,39
350	14,4–11,4	1,23–1,20
300	13,0–12,8	1,10–1,09

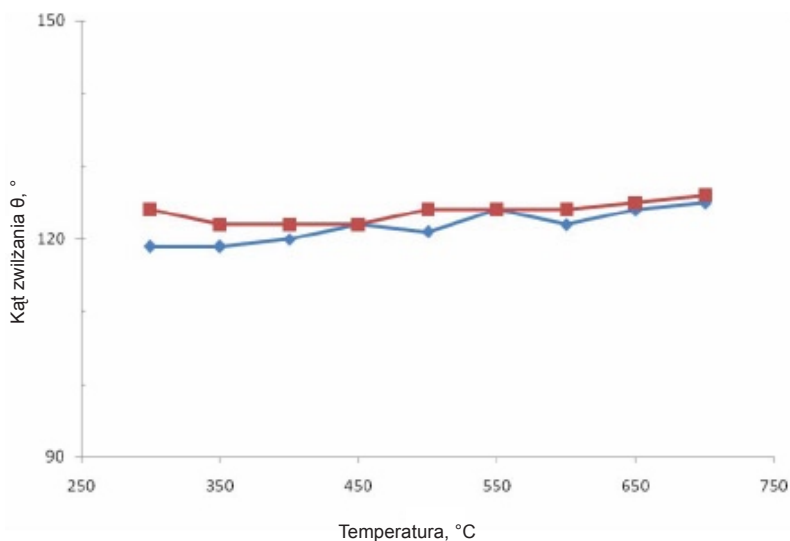


Rys. 6. Wpływ nanopowłoki tlenkowej na napięcie powierzchniowe cyny:

- ◆ – próbka cyny czyszczonej mechanicznie i w płuczce ultradźwiękowej w acetonie,
- – próbka cyny dodatkowo czyszczonej za pomocą trawienia jonowego

Fig. 6. Effect of oxide nanocoating on the surface tension of tin:

- ◆ – tin sample cleaned mechanically and with acetone in ultrasonic washer,
- – tin sample additionally ion-etched



Rys. 7. Wpływ nanopowłoki tlenkowej na kąt zwilżania w układzie ciekła cyna - tygiel szafirowy:

- ◆ – próbka cyny czyszczona mechanicznie i w płuczce ultradźwiękowej w acetonie,
- – próbka cyny dodatkowo czyszczona za pomocą trawienia jonowego

Fig. 7. Effect of oxide nanocoating on the values of contact angle in a liquid tin – sapphire crucible system:

- ◆ – tin sample cleaned mechanically and with acetone in ultrasonic washer,
- – tin sample additionally ion-etched

Podsumowanie

Opracowano procedurę trawienia jonowego powierzchni badanego metalu z wykorzystaniem posiadanego w Centrum Badań Wysokotemperaturowych uniwersalnego zestawu aparaturowego do kompleksowych badań ciekłych metali i stopów w wysokiej temperaturze (rys. 3), a jej skuteczność sprawdzono w badaniach zmiany napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury dla czystej cyny. Badania porównawcze z wykorzystaniem dwóch procedur przygotowania powierzchni cyny potwierdziły efektywność stosowania trawienia jonowego do oczyszczania próbki metalowej z pierwotnej powłoki tlenkowej. Stwierdzono, że w badanym zakresie temperaturowym 300–700°C, usuwanie pierwotnej powłoki tlenkowej z cyny w stanie stałym powoduje w stanie ciekłym o około 6–8% wzrost jej napięcia powierzchniowego.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach działalności statutowej Instytutu Odlewnictwa zlecenie 7035/00.

Literatura

1. Sobczak N. et al.: Current Opinion in Solid State and Materials Science, 9 (2005), pp. 241–253
2. Sobczak N., Nowak R., Radziwill W., Budzioch J. , Glenz A.: A495 (2008), pp. 43–49
3. Eustathopoulos N., Sobczak N., Passerone A., Nogi K., Mater J.: Sci., 40 [9/10] (2005), pp. 2271–2280.
4. Liggieri L., Passerone A. High. Temp. Techn., 7, (1989), 80
5. ASTRA Reference Book, IENI, Report, Oct. 2007
6. MEMORANDUM OF UNDERSTANDING between CNR-Istituto per l'Energetica e le Interfasi – U.T. di Genova, Italy and Center for High Temperature Studies at Foundry Research Institute, Krakow, Poland, signed on Oct. 18, 2007 in Genova, Italy
7. Ricci E., Arato E., Passerone A., Costa P., Adv. Coll. Int. Sci., 117 (2005), pp. 15–32

Recenzent: prof. dr hab. inż. Zbigniew Górny