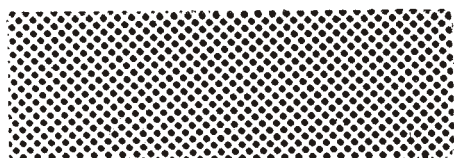


АДГЕЗИЯ РАСПЛАВОВ И ПАЙКА МАТЕРИАЛОВ

ISSN 0136—1732



1985

15

Влияние различных добавок на значения поверхностного натяжения оксидного расплава, образующегося при сварке электродами ЦМ-9, показано на рис. 1. Наиболее интенсивно увеличивают поверхностное натяжение оксидного расплава на основе диоксида титана добавки оксидов редкоземельных металлов, а добавки CaF_2 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ уменьшают его. Добавки оксидов титана практически не изменяют поверхностного натяжения расплава.

Приведены экспериментальные значения изменения краевого угла смачивания от температуры и состава для оксидного расплава (рис. 2), образующегося при сварке электродами МР-3:

$t, ^\circ\text{C}$	1220	1240	1260	1300	1400
$\Theta, \text{град}$	50	45	40	33	27

Таким образом, поверхностное натяжение оксидного расплава промышленных марок электродов имеет практически одинаковое значение и составляет $360\text{--}390 \text{ мДж/м}^2$ при 1400°C . Краевой угол смачивания оксидного расплава электродов МР-3 при увеличении температуры от 1220 до 1400°C уменьшается на 54% .

1. Попель С. И., Никитин Ю. П., Иванова С. М. Графики для расчета поверхностного натяжения по размерам капли. Свердловск: Урал. политехн. ин-т, 1961.— 12 с.
2. Попель С. И. Теория металлургических процессов.— М., 1971.— 132 с.— Итоги науки и техники / ВИНТИ.
3. Кретов А. И., Мойсов Л. П., Бурылев Б. П. Термодинамическая активность компонентов сварочных шлаков.— Автомат. сварка, 1982, № 1, с. 72—73.

Краснодар. фил.
ВНИИМонтажспецстро

Получено 11.07.83

УДК 548.2+532.64

Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров,
С. В. Степанова, Л. И. Мильто

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ОСТРОВКОВЫМИ ПЛЕНКАМИ РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖЕК

Для определения краевого угла смачивания Θ жидкостями твердых поверхностей [1] в случае малых капель наиболее удобен метод покоящейся капли, основанный на измерении геометрических параметров капли. Для малых капель ($R < 100 \text{ мкм}$), когда влиянием силы тяжести можно пренебречь, форма капли представляет собой сферический сегмент. В этом случае для нахождения Θ достаточно измерить любые две из трех величин: радиус кривизны поверхности капли R , диаметр ее основания d и высоту h (рис. 1, а). Краевой угол определяется соотношением

$$\Theta = 2\text{arctg} \frac{2h}{d} = \arccos \left(1 - \frac{h}{R} \right) = \begin{cases} \arcsin \frac{d}{2R} & \text{при } \Theta < \frac{\pi}{2}, \\ 180^\circ - \arcsin \frac{d}{2R} & \text{при } \Theta > \frac{\pi}{2}. \end{cases} \quad (1)$$

Для островковых пленок используются различные методы, позволяющие измерить три или две из указанных величин. Так, метод скола [2] позволяет определить Θ с помощью оптического микроскопа через h , d и R при $\Theta > \pi/2$ или h и d при $\Theta < \pi/2$. При этом измеряются капли, находящиеся на краю образца.

Те же параметры можно измерить, исследуя профили капель на электронно-микроскопических снимках по методу свертки [3]. Метод фотометрирования [4], применяющийся при $\Theta > \pi/2$ в случае прозрачных для электронов частиц, позволяет найти значения R и d . В этих методах необходимо использовать в качестве подложек прозрачные для электронов пленки, что

не всегда возможно, кроме того, толщина пленки может влиять на угол смачивания.

В настоящей работе предлагаются два новых метода измерения углов смачивания.

Метод наклонного наблюдения позволяет применять в качестве подложки любую гладкую поверхность. Данный метод отличается от изложенных выше расположением подложки с частицами таким образом, что нормаль к ней составляет угол α с оптической осью микроскопа. При этом капли имеют вид, представленный на рис. 1, б. Для определения Θ необходимо

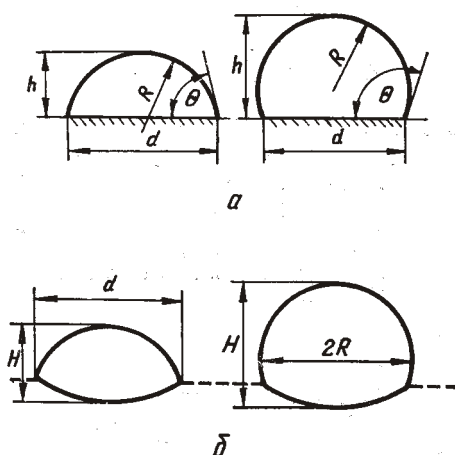


Рис. 1. Схематическое изображение частиц на твердой подложке:
а — сечение капле на подложке; б — капля на наклонном образце.

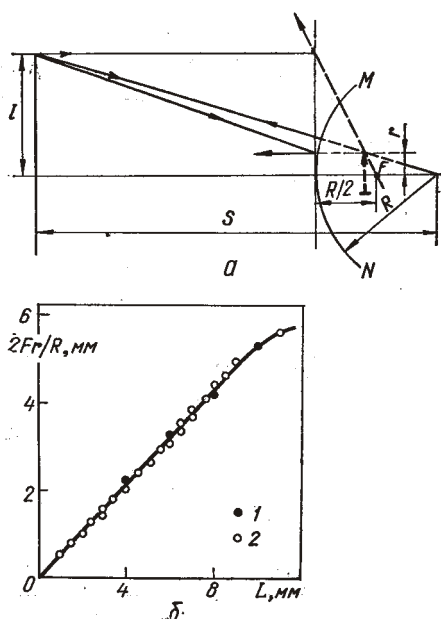


Рис. 2. К определению угла смачивания методом зеркального отражения:

а — ход лучей при определении радиуса кривизны сферической поверхности; б — определение постоянной А для объективов с различными фокусными расстояниями (1 — $F=8,4$ мм; 2 — $F=4,3$ мм).

измерить «кажущуюся» высоту частицы H и ее радиус кривизны R (или α в случае $\Theta < \frac{\pi}{2}$). Угол смачивания связан с R и α (или d , H и α) соотношением

$$H = R(1 + \sin(\Theta - \alpha)) = \frac{d}{2} \frac{1 + \sin(\Theta - \alpha)}{\sin \Theta}. \quad (2)$$

Зависимость Θ от d , H и α имеет громоздкий вид, поэтому для вычисления Θ в случае $\Theta < \frac{\pi}{2}$ удобно использовать номограмму, на которой в координатах $H/d - \Theta$ нанесено семейство кривых, соответствующих различным значениям α . Методом можно определить Θ для частиц размером более 1 мкм. При выборе угла наклона следует учитывать увеличение погрешности с уменьшением величины α , а также то, что $\alpha > |\Theta - 90^\circ|$.

Метод зеркального отражения применим для частиц с $\Theta < \pi/2$ и не требует исследования профиля капли. Угол смачивания вычисляется через диаметр основания и радиус кривизны частицы. Величина d измеряется непосредственно при наблюдении частиц на подложке в оптическом микроскопе, а R находится по измерению изображения удаленного предмета, даваемого зеркальной сферической поверхностью капли [5]. Из геометрической оптики следует, что радиус кривизны зеркала R , расстояние до удаленного предмета S , размер предмета $2l$ и его изображения $2r$ (рис. 2, а) связаны соотношением

$$R = 2Sr/l \text{ при } S \gg R. \quad (3)$$

Методом зеркального отражения можно определить угол смачивания при $\Theta < \pi/2$ на прозрачных подложках [5] в проходящем и отраженном свете, а также на непрозрачных в отраженном свете. Метод был реализован на металлографическом микроскопе МИМ-8, что позволило определять Θ на непрозрачных подложках. В качестве удаленного предмета использовалась апертурная диафрагма осветительной системы микроскопа. В этом случае выполняется соотношение

$$R = 2rF/AL; \quad (4)$$

где F — фокусное расстояние объектива, L — диаметр апертурной диафрагмы, A — постоянная.

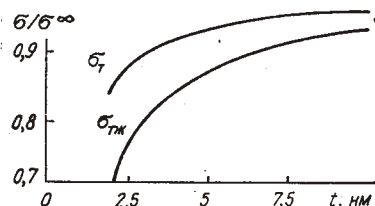
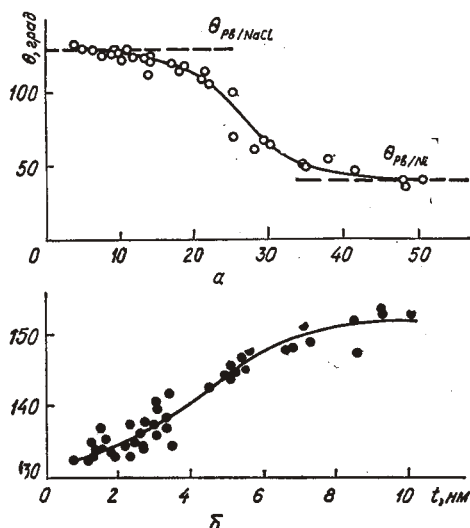


Рис. 4. Зависимость поверхностной энергии углеродной пленки σ_T и межфазной энергии границы олово — углерод σ_{TK} от толщины пленки углерода в системе Sn—C—KCl.

Рис. 3. Зависимость угла смачивания, от толщины промежуточного слоя в системах Pb—Ni—NaCl (а) и Sn—C—KCl (б).

Из уравнений (1) и (4) следует, что

$$\Theta = \arcsin \left(\frac{d}{2r} \frac{AL}{2F} \right). \quad (5)$$

Так как L и F известны, то, зная A и измеряя d и r , можно определить Θ . Для нахождения постоянной A были измерены величины R и r для частиц с $\Theta > \pi/2$ (в этом случае $2R = d$) при различных значениях диафрагмы L и с различными объективами (рис. 2, б). Коэффициент наклона прямой дает значение постоянной прибора $A = 0,53$.

Указанным методом определялся угол Θ для частиц размером 1 — 100 мкм в интервале $40^\circ < \Theta < 70^\circ$. Нижний предел Θ обусловлен несферичностью капель при хорошем смачивании, верхний — увеличением погрешности при приближении угла Θ к 90° .

Изложенные методы были использованы для определения углов смачивания малыми каплями свинца тонких пленок никеля на подложке из монокристалла NaCl (грань (001)) и малыми каплями олова пленок углерода переменной толщины, нанесенных на сколы KCl. Образцы для исследований preparировались конденсацией в вакууме: 10^{-7} — 10^{-8} мм рт. ст. для системы Pb—Ni—NaCl и 10^{-5} — 10^{-6} для Sn—C—KCl. Методика приготовления образцов была следующей. На сколы монокристаллов наносилась клинообразная пленка никеля или углерода, а затем конденсировался исследуемый металл. Температура подложки во время эксперимента 380°C для Pb—Ni и 250°C для Sn—C, что обеспечивало конденсацию Ni и C в твердую, а Pb и Sn в жидкую фазу. Углы смачивания измерялись на закристаллизовавшихся частицах в оптическом микроскопе МИМ-8 с помощью методов скола, наклонного наблюдения и зеркального отражения. Значения Θ , полученные с использованием различных методик, в пределах погрешности $\pm 3^\circ$ хорошо совпадают.

Результаты измерений углов смачивания в зависимости от толщины промежуточной пленки t представлены на рис. 3. Видно, что угол Θ изменяется с толщиной подслоя в пределах крайних значений: $\Theta_{\text{Pb/NaCl}} - \Theta_{\text{Pb/Ni}}$ в системе Pb—Ni—NaCl и $\Theta_{\text{Sn/KCl}} - \Theta_{\text{Sn/C}}$ в системе Sn—C—KCl. При этом в системе Pb—Ni—NaCl смачиваемость изменяется в интервале толщин пленки никеля 10—40 нм, а в системе Sn—C—KCl — в интервале 2,5—7 нм. Полученные зависимости могут быть обусловлены изменением поверхностной энергии пленки промежуточного слоя [6], несплошностью этой пленки [7, 8], растворением материала пленки в жидком металле. Так, в системе Pb/Ni существует незначительная растворимость. И если пленка никеля первоначально была сплошной, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями, то в процессе растворения, происходившего неравномерно (вдоль границ зерен и т. д.), появилась гетерогенность подложки, обусловившая изменение угла Θ .

В системе Sn/C растворение при данной температуре отсутствует. Из электронно-микроскопических наблюдений видно, что пленки углерода вплоть до толщин порядка 2 нм сплошные. Отсюда следует, что с уменьшением угла смачивания изменяется поверхностная энергия пленки углерода при уменьшении ее толщины. Таким образом, рис. 3, б отражает в соответствии с формулой Юнга

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{ж}}}, \quad (6)$$

где $\sigma_{\text{ж}}$ — поверхностная энергия жидкого олова, изменение разности поверхностной энергии углеродной пленки $\sigma_{\text{т}}$ и межфазной энергии границы олово — углерод $\sigma_{\text{тж}}$. По полученным результатам определяется поверхностная энергия углеродной пленки как функции ее толщины. Согласно работе [4], межфазная энергия границы твердое тело — жидкость изменяется с величиной размера пленки примерно в два раза сильнее, чем энергия границы конденсированная фаза — пар. Если принять [4, 6]

$$\sigma_{\text{т}} = \sigma_{\text{т}}^{\infty} (1 - a/t), \quad \sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{тж}}^{\infty} (1 - 2a/t), \quad (7)$$

где $\sigma_{\text{т}}^{\infty}$ и $\sigma_{\text{тж}}^{\infty}$ — поверхностная и межфазная энергии, соответствующие толстой пленке углерода; a — постоянная, то уравнение Юнга (6) можно преобразовать следующим образом:

$$\cos \Theta = \cos \Theta^{\infty} - \frac{a (\sigma_{\text{т}}^{\infty} - 2\sigma_{\text{тж}}^{\infty})}{\sigma_{\text{ж}}} \frac{1}{t}, \quad (8)$$

где Θ^{∞} — угол смачивания оловом массивного углерода.

Полученные данные в координатах $\cos \Theta - 1/t$ дают прямую с угловым коэффициентом $k = \frac{a (\sigma_{\text{т}}^{\infty} - 2\sigma_{\text{тж}}^{\infty})}{\sigma_{\text{ж}}}$, из которого можно найти значение постоянной a , соответствующей толщине граничного слоя пленка—вакуум. Отклонение от линейности в области малых толщин, вероятно, связано с несплошностью углеродной пленки. Используя литературные значения [4] для поверхностных энергий $\sigma_{\text{ж}} = 530$ мДж/м², $\sigma_{\text{тж}}^{\infty} = 574$ мДж/м², $\sigma_{\text{т}}^{\infty} = 110$ мДж/м² [4], можно определить параметр $a = 0,29$ нм и рассчитать поверхностную энергию углеродной пленки, находящейся на поверхности KCl, и межфазную энергию границы олово—углерод как функцию толщины. Функции $\frac{\sigma_{\text{т}}}{\sigma_{\text{т}}^{\infty}}(t)$ и $\frac{\sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{тж}}^{\infty}}(t)$ приведены на рис. 4. Видно, что для углеродной пленки на KCl поверхностная и межфазная энергии существенно уменьшаются при толщине пленки менее 5 нм.

Таким образом, предложены два новых метода измерения краевых углов смачивания: метод наклонного наблюдения и метод зеркального отражения. На основании измерения углов смачивания оловом пленки углерода на KCl установлено, что поверхностная энергия углеродной пленки на KCl уменьшается с уменьшением ее толщины.

1. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах.— Киев : Наук. думка, 1972.— 196 с.
2. Определение смачиваемости подложек островковыми конденсатами / Л. С. Палатник, Н. Т. Гладких, М. Н. Набока, Н. К. Мишнева.— Завод. лаб., 1973, 39, № 9, с. 1098—1100.
3. Шалдерван А. И., Находкин Н. Г. Исследование профиля тонких конденсированных пленок некоторых веществ.— Физика твердого тела, 1970, 12, № 7, с. 2188—2190.
4. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В. Размерный эффект при смачивании.— Физика и химия обраб. материалов, 1979, № 2, с. 96—103.
5. Анкилов А. Н., Бородулин А. И. Измерение размеров капель жидких туманов методом сферического зеркала.— Коллоид. журн., 1978, 40, № 2, с. 195—200.
6. Задумкин С. Н., Хоконов Х. Б. Поверхностная энергия тонких металлических пленок.— Физика металлов и металловедение, 1962, 13, № 5, с. 658—662.
7. Смачиваемость в системе металлических расплав — тонкая металлическая пленка — неметаллическая подложка / Ю. В. Найдич, Б. Д. Костюк, Г. А. Колесниченко, С. С. Шайкевич.— В кн.: Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. Киев : Наук. думка, 1975, с. 15—27.
8. Костюк Б. Д., Колесниченко Г. А., Шайкевич С. С. Смачивание расплавом олова пленок углерода и окиси алюминия, нанесенных на металлические поверхности.— Адгезия расплавов и пайка материалов, 1980, вып. 6, с. 37—39.

Харьк. гос. ун-т им. А. М. Горького

Получено 16.09.82
После доработки —
22.04.83

УДК 541.532.614

Ю. А. Минаев, С. Б. Фадеев

СВЯЗЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ С МАКРОСТРУКТУРОЙ ОТЛИВОК

Поверхностное модифицирование материала оболочковой формы является одним из распространенных приемов, используемых для регулирования макроструктуры сплавов. При анализе причин влияния модификатора на макроструктуру сплава в настоящей работе исходили из влияния энергетических характеристик поверхностей раздела на работу образования зародышей [1]. С уменьшением влияния поверхностной энергии увеличивается вероятность образования зародышей и, как следствие, изменяется макроструктура.

С целью получения информации об изменении энергетических характеристик поверхности при нанесении модификаторов изучены равновесные термодинамические свойства: поверхностное натяжение σ , равновесный краевой угол смачивания Θ , работа адгезии W_a и кинетика растекания сплава ЖС-6У по материалам литейной формы. Последнее позволяет получить рекомендации для установления таких оптимальных параметров процесса, как скорость заполнения литейной формы и время выдержки залитой формы под вакуумом.

Поверхностные свойства и кинетику растекания сплавов системы Ni—Ti и сплава ЖС-6У по материалам литейной формы изучали методом свободно сидящей капли при опосредованном индукционном нагреве [2]. Опытам предшествовали часовой отжиг образцов при 1100—1200 °С и дегазация системы в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Измерения проводили в среде гелия в. ч. с дополнительной очисткой в конечной стадии молекулярными ситами и активированным углем при температуре жидкого азота. При изучении кинетики растекания сплава в качестве равновесного краевого угла смачивания Θ принимали стабилизированное во времени значение видимого краевого угла Θ_v , определяемое по кинетическим кривым для Θ_v и диаметра d растекающейся капли (рис. 1).

В процессе дальнейшей выдержки образуется пленка вокруг капли типа матового пятна [3].

При рассмотрении кинетики растекания (рис. 1) опирались на то, что движущая сила процесса определяется неравенством поверхностных натя-