

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ИМ. И.Н. ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукописи

Экземпляр № 23

ВОЙТОВИЧ Раиса Петровна

УДК 532.6:539.216:621.7:669.6

СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ В СИСТЕМАХ ГЕТЕРОГЕННОЕ
ТВЕРДОЕ ТЕЛО - МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ РАСПЛАВ

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Киев - 1992

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени
Институте проблем материаловедения имени И.Н.Францевича
АН Украины

Научные руководители: академик АН Украины,
доктор технических наук,
профессор НАЙДИЧ Ю.В.

старший научный сотрудник,
кандидат технических наук
КОЛЕСНИЧЕНКО Г.А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математич. наук,
профессор БЫХОВСКИЙ А.И.


доктор химических наук,
профессор СУММ Б.Д.

Ведущая организация: Киевский университет им. Т.Г.Шевченко

Защита состоится "15" декабря 1992 г.
в "10" часов на заседании специализированного совета
Д 016.23.03 при ордена Трудового Красного Знамени
Институте проблем материаловедения имени И.Н.Францевича
АН Украины 252680 ГСП, ул. Кржижановского, 3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.
Автореферат разослан "13" иссября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
доктор химических наук


УВАРОВА И.В.

АНБ ім. Б. Стефаніва
АН УРСР

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00816840 (R)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Процессы смачивания и растекания жидкостей по твердым поверхностям осуществляются во многих современных технологиях, в частности, при пайке, сварке, нанесении покрытий, пропитке. Для однородных поверхностей эти явления достаточно хорошо изучены. Однако во многих технологиях все шире используются разнообразные композитные материалы, многофазные сплавы, пористые тела, то есть материалы с участками с различным поверхностным натяжением. Вместе с тем реальные твердые тела часто имеют загрязнения, вкрапления иной фазы, адсорбированные на поверхности вещества, что вносит существенный вклад в протекание капиллярных процессов.

В соответствии с существующими теориями смачивание гетерогенных поверхностей характеризуется гистерезисом краевого угла, величина которого зависит от соотношения площадей составляющих компонентов, а также от расположения разнородных участков на поверхности. Однако результаты немногочисленных экспериментальных исследований не всегда согласуются с теоретическими разработками. До настоящего времени не выяснены механизмы смачивания и растекания жидкостей по гетерогенным поверхностям и далека от разрешения проблема влияния расположения участков на протекание капиллярных процессов. Отсутствие экспериментальных исследований с участием металлических расплавов, а также все более широкое применение в новых технологиях гетерофазных материалов, проблема пайки которых является весьма важной, обуславливает актуальность высокотемпературных экспериментальных исследований капиллярных процессов в системах гетерогенное твердое тело - металлический расплав.

Работа выполнялась в соответствии с планом работ (1986-1990 г.г.) по проблеме "Порошковая металлургия" (тема 1.14 "Физико-химические исследования поверхностных и капиллярных явлений в расплавах и процессах порошковой металлургии" постановление № 417 от 2.12.85 г.).

Цель работы - систематическое исследование капиллярных процессов смачивания и растекания в системах гетерогенное твердое тело - металлический расплав, предусматривавшее изучение влияния соотношения компонентов на поверхности, взаимного рас-

положения разнородных участков, их размера, различия в смачиваемости компонентов, шероховатости поверхности, степени взаимодействия на контактной границе твердое тело - жидкость на протекание данных процессов, а также изучение поведения расплава в капиллярном зазоре, одна из стенок которого гетерогенна. Научная новизна работ. Впервые проведены систематические исследования смачивания в условиях натекания и оттеkania металлического расплава по гетерогенным поверхностям с упорядоченным и хаотическим расположением участков: (ситалл - Mo)_{ТВ} - (Sn, Sn - Ti, Cu - Sn)_Ж; (ситалл - Ni)_{ТВ} - Sn_Ж; (алмаз - Cu)_{ТВ} - Pb_Ж; (Al₂O₃ - 1/2 O₃ - Si₃N₄)_{ТВ} - (Cu - Ga - Ge)_Ж. Получены зависимости краевых углов смачивания от соотношения компонентов на поверхности, размера участков, различия в смачиваемости компонентов, шероховатости поверхности, химического взаимодействия и растворимости на контактной границе твердое тело - жидкость на гистерезис краевых углов на гетерогенных поверхностях.

Впервые изучена форма периметра смачивания (ПС) и поверхности расплава у линии трехфазного контакта для капель, полученных в результате натекания и оттеkania по гетерогенным поверхностям. Выборочно измерены локальные краевые углы на ПС. Установлена связь между краевыми углами натекания и оттеkania и локальными краевыми углами.

Проведен анализ энергии системы на примере модели двумерно растекающейся по твердой гетерогенной поверхности цилиндрической капли. Показано, что причиной гистерезиса краевых углов является существование метастабильных состояний в области между краевыми углами смачивания однородных поверхностей. Рассчитаны величины энергетического барьера для растекания по полосчатым поверхностям.

Впервые исследована кинетика растекания металлического расплава (Sn) по модельным гетерогенным поверхностям с различными формой и расположением участков. Установлена зависимость скорости и характера распространения расплава от размещения участков по отношению к направлению движения фронта жидкости. Предложен механизм растекания расплава, согласно которому в процессе течения жидкости локальные краевые углы на разнородных участках близки к краевым углам смачивания компонентов поверхности.

Изучено влияние структуры поверхности на затекание расплава в зазор, одна из стенок которого гетерогенна. Получены соотношения величины капиллярного зазора d , размера лучше смачиваемых дорожек a и краевых углов смачивания компонентов системы $\theta_1, \theta_2, \theta_3$, при которых возможно затекание припоя в зазор сплошным фронтом либо "ручейками". Исследовано качество паяного шва с участием гетерогенной поверхности в зависимости от способа образования спая.

Практическая ценность работы. На основании исследований по смачиванию, кинетике растекания металлических расплавов по гетерогенным поверхностям, а также изучения поведения расплава в капиллярном зазоре, одна из стенок которого гетерогенна даны рекомендации по выбору технологии пайки в зависимости от размера и расположения разнородных участков, а также от краевых углов смачивания ее компонентов. Полученные в работе закономерности могут быть также использованы для рекомендаций по сварке, нанесению покрытий и созданию новых материалов путем пропитки.

Основные положения, представляемые к защите.

1. Результаты экспериментального исследования смачивания и растекания в системах гетерогенное твердое тело - металлический расплав. Установленные закономерности влияния формы, размера и расположения участков, различия в смачиваемости компонентов на протекание данных процессов.
2. Закономерности влияния шероховатости поверхности и процессов на межфазной границе твердое тело - жидкость на величину гистерезиса краевого угла на однородных поверхностях.
3. Особенности формы поверхности жидкости у периметра смачивания и ее связь с краевыми углами натекания и оттекания.
4. Механизм распространения металлических расплавов по гетерогенным поверхностям.
5. Закономерности влияния формы, размера и расположения разнородных участков на затекание жидкости в капиллярный зазор, одна из стенок которого гетерогенна.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на конференциях молодых ученых ИПМ АН Украины "Полиметаллургия и керамическая технология" (Киев; 1986 г.), (Львов; 1989 г.), Всесоюзных конференциях по поверхностным

свойствам расплавов и твердых тел на различных границах раздела (Киржач; 1986 г.), (Грозный; 1988 г.), (Киев; 1991 г.).

Публикации и личный вклад автора. По материалам диссертации опубликовано 9 работ. Экспериментальный материал диссертационной работы получен автором лично. Исследования по кинетике растекания расплавов проведены совместно с В.В. Забугой. Исследования по смачиванию выполнены совместно с Б.Д. Костюком.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка использованной литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 164 страницы машинописного текста, в том числе 40 рисунков, 6 таблиц. Список литературы содержит 137 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель исследования, приведены выносимые на защиту положения и научные результаты.

В первой главе кратко изложены основные понятия капиллярности и смачиваемости твердых тел металлическими расплавами, проанализированы основные закономерности растекания расплавов по поверхностям твердых тел. Сделан обзор исследований по влиянию шероховатости и гетерогенности твердой поверхности на протекание капиллярных процессов. Отмечены ряд теоретических исследований, в которых показана связь между структурой поверхности и гистерезисом краевого угла, в частности, это работа Хорстхемке, предложившего уравнения для краевых углов натекания и оттекания ($\theta_{\text{нат}}$ и $\theta_{\text{от}}$):

$$\cos \theta_{\text{нат}} = z_{\text{max}} \cos \theta_1 + (1 - z_{\text{max}}) \cos \theta_2;$$

$$\cos \theta_{\text{от}} = z_{\text{min}} \cos \theta_1 + (1 - z_{\text{min}}) \cos \theta_2,$$

где z_{max} и z_{min} - максимальные и минимальные доли прямолинейного периметра смачивания, приходящиеся на участки хуже смачиваемого компонента, θ_1 и θ_2 - краевые углы смачивания компонентов 1 и 2. Показано, что существующие модели смачивания гетерогенных поверхностей не всегда согласуются с немногочисленными опытными данными, полученными лишь для низкоэнергетических систем. Установлено отсутствие разработанных механизмов смачивания и растекания жидкостей по гетерогенным поверхностям, а также экспериментальных исследований по поведению жидкости в

капиллярном зазоре, одна из стенок которого гетерогенна.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования, описаны применявшиеся методики, аппаратура и условия проведения экспериментов. Для изучения гистерезиса смачивания однородных поверхностей использовались материалы различной физико-химической природы - кварц, ситалл (оксидный материал, состоящий из смеси SiO_2 , Al_2O_3 , MgO), графит, Fe, Mo. Шероховатые поверхности получали с помощью шлифовки на чугунном диске с применением абразива определенной зернистости. Определение высоты и характера неровностей проводили на профилографе типа "Калибр". Модельные гетерогенные поверхности ситалл - Mo готовились по методике, применяемой для изготовления транзисторов и микросхем и состоящей из трех этапов - изготовления фотошаблонов заданной структуры, напыления металлической пленки и фотолитографии. Таким образом были приготовлены поверхности, структура которых представлена на рис. 1. Варьируя расстояние между участками и относительную ширину полос, получали различную степень заполнения подложки металлом. Гетерогенные поверхности с

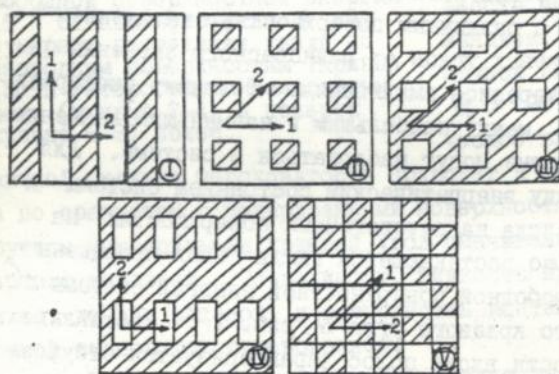


Рис. 1. Структура модельных гетерогенных поверхностей ситалл - Mo; заштрихованные участки - Mo. Стрелками обозначены изучаемые направления.

с хаотическим расположением участков (алмаз - медь, ситалл - никель, $(Al_2O_3 - Y_2O_3) - Si_3N_4$) готовились путем прессования порошков. В качестве металлических расплавов использовались Pb, Sn, Ag, Zn, Cu, Sn-Ti (1мас.% Ti), Cu-Sn (20мас.% Sn), Cu - ба - Ge (77:18:5 мас.% соответственно).

Смачивание в условиях натекания и оттеkania расплава изучалось методом "лежащей" капли. Установившийся при совместном нагреве капли и подложки краевой угол принимали равным углу натекания $\theta_{нат}$, а краевой угол, полученный в результате нажатия на каплю горизонтальной графитовой пластинкой с последу-

дукшим ее поднятием идентифицировали с краевым углом оттекания $\theta_{от}$.

Все эксперименты с металлическими расплавами проводились в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

Кинетика растекания расплавов по твердым поверхностям изучалась по двум методикам - перетекания капли на подводимую сверху пластинку с использованием профильной скоростной киносъемки и растекания расплава при совместном нагреве капли и подложки с использованием вертикальной киносъемки. В качестве объектов исследования закономерностей растекания расплавов по гетерогенным поверхностям была выбрана система (ситалл - $Mo_{ГР}$ - $Sn_{Ж}$), которая характеризуется значительным различием в смачиваемости компонентов, а также отсутствием химического взаимодействия и растворимости на контактной границе твердое тело - жидкость.

В третьей главе приведены экспериментальные и теоретические результаты исследований смачивания в системах гетерогенное твердое тело - металлический расплав.

Наличие участков с различным поверхностным натяжением вызывает отклонение краевых углов от равновесного значения и является причиной гистерезиса смачивания. Величину гистерезиса составляет разница между наибольшим и наименьшим значениями краевых углов, которые могут наблюдаться в системе. Для установления связи между энергетическим состоянием системы и гистерезисом краевого угла на гетерогенных поверхностях на примере модели двумерно растекающейся капли были проведены расчеты зависимости свободной поверхностной энергии системы ΔG от величины мгновенного краевого угла θ рис. 2. Растекание по полосчатой поверхности вдоль полос характеризуется отсутствием потенциальных барьеров (кривые 2-4), а растекание поперек полос (кривые 6-8) - их наличием. Положения крайних локальных минимумов соответствуют краевым углам натекания и оттеkania. Величина энергетического барьера между метастабильными состояниями при прочих равных условиях возрастает с увеличением ширины полос. Проведенные расчеты показали, что причиной гистерезиса смачивания является существование метастабильных состояний капель жидкости, возникающих при натекании на границе с хуже смачиваемыми участками, а при ее оттеkanии - на границе с лучше смачиваемыми.

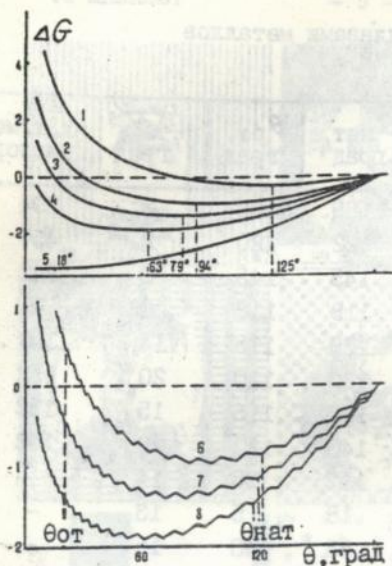


Рис. 2. Зависимость изменения свободной поверхностной энергии ΔG от краевого угла θ при двумерном растекании капли по однородным поверхностям (кривые 1, 5) и гетерогенным полосчатым вдоль (кривые 2-4) и поперек (кривые 6-8) полос.

Таким образом, шероховатость приводит к возрастанию гистерезиса по сравнению с полированными поверхностями. С увеличением крутизны микрорельефа краевого угла смачивания возрастает, и гистерезис исчезает. По-видимому, жидкость при растекании не проникает до дна канавок, и поверхность контакта расплава с подложкой становится гетерогенной.

В главе приведены также результаты смачивания металлическими расплавами Sn , Pb , $Sn-Ti$, $Al-Sn$, $Cu-Ga-Ge$ в условиях натекания и оттекаания модельных гетерогенных поверхностей ситалл - Mo с упорядоченной структурой и реальных поверхностей с хаотическим расположением разнородных участков; алмаз - медь, ситалл - никель, $(Al_2O_3 - Y_2O_3) - Si_3N_4$. Все капли, сформировавшиеся в результате натекания на модельные поверхности, характеризуются отсутствием оси первого порядка (рис. 3 (а-г)), и краевые углы различаются по направлениям. Замеры проводили в двух на-

Чтобы выяснить вклад всех факторов в гистерезис краевого угла смачивания изучалось смачивание в условиях натекания и оттекаания однородных гладких и шероховатых поверхностей в системах с различной степенью взаимодействия на контактной границе. Величина гистерезиса краевых углов на однородных полированных поверхностях возрастает с увеличением сродства атомов жидкой фазы к твердой либо взаимной растворимости фаз (таблица 1). Для шероховатых поверхностей на величину гистерезиса влияет также форма и высота микровыступов и микроканавок. В случае пологих выступов для систем, у которых $\theta_0 > 90^\circ$ и отсутствует химическое взаимодействие на кон-

Крайние углы смачивания расплавами металлов
полированных поверхностей

Система твердое тело- металлический расплав	T, °C	θ нат, град	θ от, град	$\Delta \theta$, град	$\frac{\Delta G_T}{\text{кДж/моль}}$ кислор.
Кварц - Pb	700	109	106	3	294
Кварц - Ag	1020	122	120	2	457
Кварц - Cu	1150	145	145	0	342
Графит МШГ-6 - Ag	1020	118	118	0	-
Кварц - Sn	900	129	115	14	152
Ситалл - Sn	900	130	110	20	152
Кварц - Sn _{нас.Мо}	900	130	115	15	152
Кварц - In	900	140	112	28	132
Графит МШГ-6 - Pb	700	112	98	14	-
Mo - Sn	900	18	5	13	-
Fe - Pb	700	55	40	15	≠

$\Delta G_T = \Delta G_T' - \Delta G_T''$, где $\Delta G_T'$ и $\Delta G_T''$ - изменение свободной энергии реакций окисления жидкого металла и металла, образующего твердый окисел соответственно.

правлениях, указанных на рис. 1 стрелками. Величина гистерезиса зависит от структуры поверхности (формы, размера и взаимного расположения разнородных участков), а также различия в смачиваемости ее компонентов. Для поверхностей, имеющих структуру II и III с различным расстоянием между участками с увеличением доли лучше смачиваемого компонента смачиваемость в основном улучшается, однако ход кривых имеет различный характер (рис. 4). Сравнение экспериментальных крайних углов натекания с рассчитанными согласно уравнения Хорстхемке показало различную степень соответствия полученных результатов. Так, в случае натекания для полосчатых поверхностей наблюдается практически полное совпадение экспериментальных и теоретических результатов для всех изученных расплавов (табл.2,3), а для поверхности, имеющей шахматную структуру, расхождение колеблется от 20° для расплава Sn-In до 50° для расплава Sn, то есть оно возрастает с увеличением различия в смачиваемости компонентов. Следует отметить, что в случае капли распространение расплава по изуча-

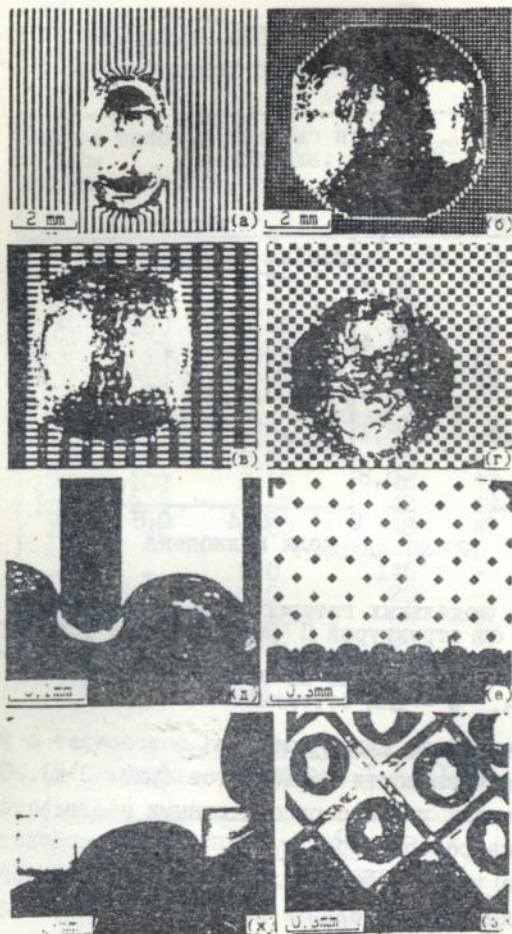


Рис.3. Фотографии капель (а-г) и фрагментов периметра смачивания, полученных при натекании (а-ж) и оттекании (з) расплавов Sn (а-в, д-з) и Sn-Ti (г) на гетерогенные поверхности.

■ - Mo, □ - ситалл (а-г);
 ■ - ситалл, □ - Mo (д-з).

емым упорядоченным поверхностям в различных направлениях не может быть независимым, и сравнение экспериментальных результатов с рассчитанными согласно модели, рассматривающей прямолинейный фронт жидкости, правомочно не для всех направлений, а лишь для выбранных.

Изучение формы поверхности жидкости вблизи периметра смачивания показало, что следует различать локальные краевые углы (микроуглы), измеренные непосредственно на линии трехфазного контакта, и кажущиеся углы (макроуглы), измеренные на линии пересечения продолжения недеформированной капли с плоскостью твердой поверхности. Для полосчатой поверхности экспериментально полученная форма жидкости находится в хорошем соответствии с теоретически рассчитанной Боровкой и Нейманом, которые исходили из локального

выполнения уравнения Юнга на полосах и требования минимальной поверхности жидкости (т.е. капиллярное давление во всех точках поверхности постоянно). Переход локальных краевых углов от θ_1 до θ_2 осуществляется на проходящем вдоль границ полос

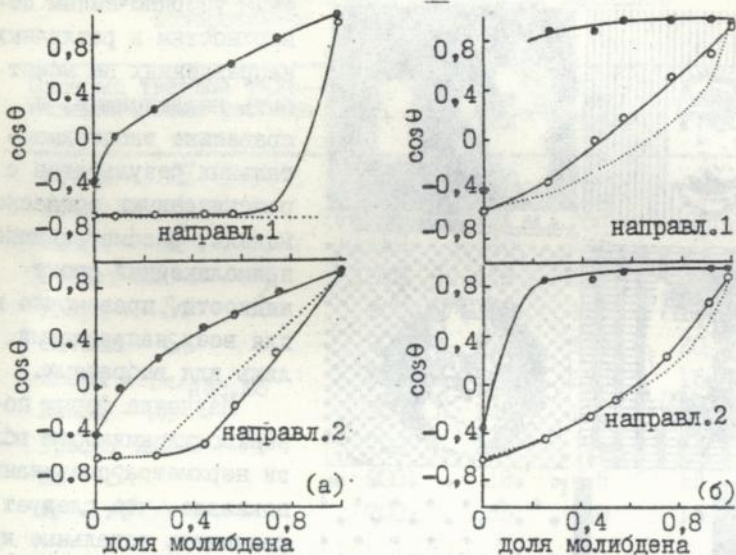


Рис. 4. Смачиваемость модельных гетерогенных поверхностей ситалл - Мо со структурой II (а) и III (б) в условиях натекания и оттекания расплава Sn. Пунктирные линии - данные, рассчитанные по уравнению (1); o - для натекания, • - для оттекания.

отрезке периметра смачивания, длина которого возрастает с увеличением различия в смачиваемости компонентов (рис. 3 д). Совпадение измеренных краевых углов с рассчитанными наблюдается в случае, если долям макропериметра ξ и $(1 - \xi)$ соответствуют локальные краевые углы, равные углам смачивания компонентов поверхности, как например в случае полосчатой поверхности. В противном случае, если периметр смачивания проходит преимущественно по границам участков с переменными краевыми углами (рис. 3 е), наблюдается расхождение экспериментальных и теоретических результатов. Приравняв силы, действующие на участке макропериметра ΔL и соответствующей ему линии трехфазного контакта $\Delta \ell$ в направлении y (рис. 5), получили уравнение, связывающее локальные краевые углы $\theta_{\text{л}}$ с макроуглом θ в положении стабильного или метастабильного равновесия. В процессе растекания жидкости по поверхности произвольной структуры локальные углы постоянно меняются, поэтому состояний равновесия

Таблица 2.

Результаты исследований смачивания ситалла, молибдена и полосчатых поверхностей при $T = 900^{\circ}\text{C}$.

Ширина полос, мкм ситалл : Мо		Доля Мо на поверхн.	$\theta_{\text{нат}}$, град направл. 1		$\theta_{\text{нат}}$, град направл. 2		$\theta_{\text{от}}$, град эксп.
			эксп.	теор.	эксп.	теор.	
Расплав Sn							
-	-	1,0	18	-	-	-	5
-	-	0,0	125	-	-	-	115
100	100	0,50	80	79	120	125	72
200	100	0,33	95	94	123	125	91
100	200	0,67	62	63	118	125	57
20	20	0,50	81	79	118	125	73
Расплав Sn-Ti							
-	-	1,0	18	-	-	-	-
-	-	0,0	65	-	-	-	-
100	100	0,50	48	47	65	65	-
100	200	0,67	42	40	63	65	-
20	20	0,50	48	47	66	65	-
Расплав Cu-Sn							
-	-	0,0	145	-	-	-	145
-	-	1,0	20	-	-	-	5
100	100	0,50	85	87	140	145	87
100	200	0,67	68	67	135	145	70

Таблица 3.

Результаты смачивания гетерогенных поверхностей ситалл - молибден, $T = 900^{\circ}\text{C}$.

Поверх- ность	Расплав	$\theta_{\text{нат}}$, град направл. 1		$\theta_{\text{нат}}$, град направл. 2		$\theta_{\text{от}}$, град эксп.
		эксп.	теор.	эксп.	теор.	
IV	Sn	80	79	66	79	32
IV	Sn-Ti	48	47	45	47	-
IV	Cu-Sn	88	86	78	86	-
V	Sn	120	125	118	79	68
V	Sn-Ti	63	65	61	47	-
V	Cu-Sn	140	145	130	86	-

при натекании соответствуют максимальные локальные краевые углы на периметре смачивания, а при оттекании - минимальные:

$$\cos \theta_{\text{нат}} = \min \left(\int_0^{\Delta L} \cos \theta_{\Lambda} dL / \Delta L \right);$$

$$\cos \theta_{\text{от}} = \max \left(\int_0^{\Delta L} \cos \theta_{\Lambda} dL / \Delta L \right).$$

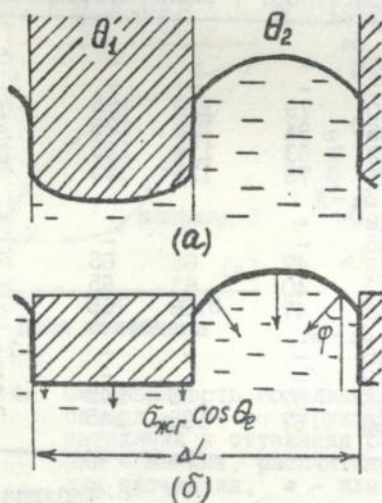


Рис. 5. Схематическое изображение линий трехфазного контакта, полученных в результате натекания на полосчатую поверхность (а) и поверхность Ш (б).

сверху пластинку характеризуются малой длительностью процесса (20-30 мс) и высокими начальными скоростями (36-120 см/с), зависящими от направления движения расплава по отношению к элементам неоднородной поверхности (рис. 7). На последующих этапах скорость постепенно убывает. Распространение олова по гетерогенным поверхностям за исключением растекания вдоль полос по полосчатой поверхности характеризуется скачкообразным движением линии трехфазного контакта. Замеры расстояния между остановками, а также наблюдение процесса распространения расплава с помощью вертикальной киносъемки показали, что остановки происходят на границе с хуже смачиваемыми участками, причем

Установленные закономерности, полученные на модельных поверхностях подтвердились при смачивании металлическими расплавами реальных композитов (рис. 6). Дополнительное влияние на смачиваемость оказала шероховатость поверхности в случае композита алмаз - медь (рис. 6 в).

В четвертой главе изложены результаты исследования кинетики растекания металлического расплава (Sn) по модельным гетерогенным поверхностям ситалл - Mo с различной структурой и по сплошной пленке Mo , нанесенной на ситалл. Все системы, изученные по методике перетекания капли на подводимую

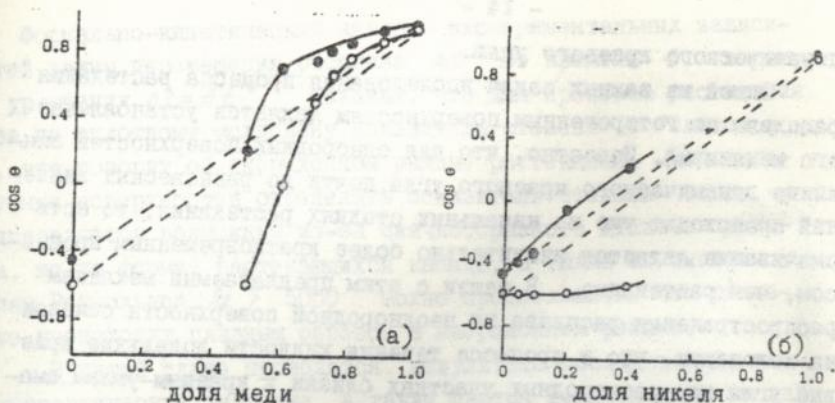


Рис.6. Смачиваемость двухфазных композитов металлическими расплавами:

а $(Cu - \text{алмаз})_{ТВ} - Pb_{ж}$; $T=700^{\circ}C$

б $(Ni - \text{ситалл})_{ТВ} - Sn_{ж}$; $T=900^{\circ}C$

в $(Al_2O_3 - Y_2O_3 - Si_3N_4)_{ТВ} - (Cu - Ga - Ge)_{ж}$; $T=1150^{\circ}C$.

○ - для натекания,
● - для оттекания.

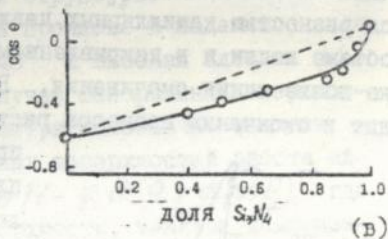


Рис.7. Кинетические кривые растекания олова:

1,2 - по полосчатой поверхности вдоль и поперек полос соответственно;
3 - по гетерогенной поверхности III в направлении 1;
4 - по однородной поверхности молибдена.

расстояния между остановками соответствуют периоду поверхности. Во время остановок движение жидкости в капле неравновесной формы продолжается, при этом происходит увеличение наблюдаемого

динамического краевого угла.

Одной из важных задач исследования процесса растекания расплава по гетерогенным поверхностям является установление его механизма. Известно, что для однородных поверхностей снижение динамического краевого угла почти до равновесных значений происходит уже на начальных стадиях растекания, то есть смачивание является значительно более кратковременным процессом, чем растекание. В связи с этим предлагаемый механизм распространения расплава по неоднородной поверхности основан на положении, что в процессе течения жидкости локальные краевые углы на разнородных участках близки к краевым углам смачивания компонентов поверхности. Процесс растекания вызывается разностью капиллярных давлений в основном недеформированном объеме капли и в искривленном благодаря локальным углам мениске возле линии смачивания. Выравнивание этих давлений приводит к окончанию процесса растекания.

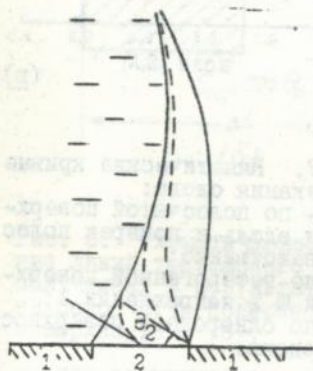


Рис. 8. Схема растекания расплава поперек полос.

На рис. 8 схематически представлено распространение расплава поперек полос согласно предложенному механизму. Достигнув границы с хуже смачиваемой полосой периметр смачивания остановится, но движение жидкости в капле, сопровождающееся увеличением локального краевого угла будет продолжаться. Достигнув значения θ_1 расплав начнет распространяться по следующей полосе. В случае поверхности произвольной структуры остановки линии трехфазного контакта, аналогичные растеканию поперек полос, происходят на границах хуже смачиваемых участков. При значительном различии в смачиваемости

компонентов поверхности и соответственно при большой амплитуде искривления периметра смачивания течение жидкости при растекании возможно путем захлопывания хуже смачиваемых участков, а при оттекании происходит разрыв основной массы капли с жидкостью на лучше смачиваемых участках, где в результате остаются капельки расплава (рис. 3 з).

Формально-кинетический анализ экспериментальных зависимостей длины перемещения расплава Δz от времени t в рамках уравнения $\Delta z = At^n$ показал, что для процесса растекания олова по сплошному молибдену показатель степени n близок к 0,5, что говорит об инерционном режиме растекания. Для гетерогенных поверхностей определить показатель степени n не представляется возможным из-за скачкообразного движения расплава, но по форме растекающихся капель, а также по высоким числам Рейнольдса $Re > 5000$ можно предположить, что растекание происходит главным образом в инерционном режиме.

В пятой главе приводятся результаты исследований, имеющих практическое значение, а также даются рекомендации по пайке гетерогенных материалов различной структуры.

Как известно, для обеспечения прочного и надежного спая необходимо хорошее смачивание $\theta < 40^\circ$ и высокая адгезия W_A припоя к паяемым поверхностям. В случае однородных поверхностей для равновесных систем эти параметры однозначно связаны:

$W_A = \sigma_{\text{пл}} (1 + \cos \theta)$. Для гетерогенных поверхностей работа адгезии выразится уравнением $W_A = \sigma_{\text{пл}} (1 + \varphi_1 \cos \theta_1 + \varphi_2 \cos \theta_2)$, где φ_1 и φ_2 - соответственно доли поверхности, занятые компонентами 1 и 2. А краевые углы смачивания, как показано выше, в значительной степени зависят от структуры поверхности. Однако помимо низкого значения краевого угла для достижения высокой прочности контакта весьма важным является качество паяного шва, так как в случае гетерогенных поверхностей имеется достаточно высокая вероятность образования сквозных непропаев либо каверн в припое.

Анализ изменения свободной поверхностной энергии системы ΔG при затекании припоя в зазор, одна из стенок которого имеет полосчатую поверхность, показал, что в зависимости от соотношения ширины разнородных полос (a_1, a_2), величины капиллярного зазора (d) и краевых углов смачивания компонентов гетерогенной (θ_1, θ_2) и однородной (θ_3) поверхностей возможны следующие варианты протекания процесса - отсутствие затекания, затекание жидкости в зазор сплошным фронтом и "ручейками" вдоль лучше смачиваемых полос. Полученные условия затекания жидкости в зазор сплошным фронтом выражаются неравенствами (3,4), а "ручейками" вдоль лучше смачиваемых полос -

неравенствами (5,6):

$$d/a_1 < (\cos \theta_1 + \cos \theta_3)/2 ; \quad (3)$$

$$d/a_2 < (\cos \theta_2 + \cos \theta_3)/2 ; \quad (4)$$

$$\frac{a_1}{a_1+a_2} \cos \theta_1 + \frac{a_2}{a_1+a_2} \cos \theta_2 + \cos \theta_3 > 0 \quad (5)$$

$$d/a_2 > -(\cos \theta_2 + \cos \theta_3)/2 . \quad (6)$$

Сравнение прогнозируемого согласно расчетам характера протекания процесса с экспериментальными результатами по затеканию припоя (Sn) в зазор, образованный пластинами с гетерогенной поверхностью ситалл - Мо и однородной поверхностью молибдена, показало хорошее соответствие теории и эксперимента - в зависимости от размера участков* при фиксированной величине зазора ($d = 0,3$ мм) наблюдалось либо затекание припоя в зазор единым фронтом либо вдоль лучше смачиваемых дорожек (табл. 4).

Таблица 4.

Результаты пайки модельных поверхностей ситалл - Мо с однородной поверхностью молибдена.

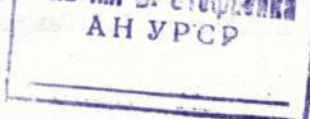
Поверхность, размеры участков	Характеристика контакта гетерогенное твердое тело - припой	
	Затекание припоя в зазор	Пайка припоем, помещенным в зазор
III, $a_1 = 0,06$ мм $b = 0,03$; $0,12$ мм	Сплошной контакт	В припое над участками ситалла образуются каверны
III, $a_1 = 2$ мм $b = 1$ мм	Над участками ситалла сквозные непропаи	В припое над участками ситалла единичные каверны, размер их основания намного меньше размера участков
II, $a_1 = 0,06$ мм $b = 0,03$ мм	Затекание в зазор не происходит	В припое над ситаллом единичные каверны
II, $a_1 = 2,0$ мм $b = 1,0$ мм У, $a_1 = 0,5$ мм	Затекание в зазор не происходит	В припое над ситаллом во многих местах (~50%) сквозные непропаи

a_1 - линейный размер квадратных участков,
 b - расстояние между участками.

В первом случае обеспечивается сплошной контакт припоя с паяемой гетерогенной поверхностью, во втором - над несмачиваемыми участками наблюдаются сквозные непропаи, в основании точно воспроизводящие размер и форму участков. При соединении паяемых поверхностей через заранее помещенную в зазор ленту припоя в месте контакта припоя с несмачиваемыми участками образуются каверны. По-видимому, расплавляясь, припой "прихватывается" во многих местах одновременно, и растекание происходит из множества отдельных источников, при этом пузырьки газа как бы замыкаются над несмачиваемыми участками. Проведенные исследования показали, что способ образования спая существенно влияет на качество паяного шва. Это позволило дать рекомендации по выбору способа пайки на примере гетерогенных поверхностей конкретной структуры.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены систематические исследования смачивания и растекания в системах гетерогенное двухфазное твердое тело - металлический расплав при высоких температурах. Изучено влияние на смачиваемость в условиях натекания и оттекания соотношения площадей компонентов, структуры поверхности, размера участков, различия в смачиваемости компонентов, а также шероховатости поверхности и процессов на межфазной границе твердое тело - жидкость.
2. Обнаружен гистерезис краевого угла смачивания на гетерогенных поверхностях. Проанализированы его причины. На примере модели двумерно растекающейся цилиндрической капли показано, что гистерезис обусловлен существованием метастабильных состояний капли. Величина его зависит от структуры поверхности и возрастает с увеличением различия в смачиваемости компонентов. Дополнительный вклад оказывает гистерезис на однородных поверхностях, являющихся компонентами гетерогенной; величина его возрастает с увеличением степени химического взаимодействия на контактной границе и взаимной растворимости фаз.
3. Впервые экспериментально изучена форма поверхности жидкости у периметра смачивания на гетерогенной поверхности. Обнаружено, что на каждом из разнородных участков выполняется урав-



нение Юнга, переход локальных краевых углов от θ_1 до θ_2 осуществляется на фрагменте периметра смачивания, проходящем вдоль границ участков. Предложены уравнения, связывающие краевые углы натекания и оттекания с локальными краевыми углами на линии трехфазного контакта. Показано, что размер участков в исследованном интервале (6-600 мкм) не влияет на форму жидкости у периметра смачивания и значения краевых углов.

4. Изучена кинетика растекания металлического расплава по гетерогенным поверхностям с различной структурой. Обнаружены остановки движения периметра смачивания на границах участков. Предложен механизм распространения жидкости, согласно которому в процессе течения расплава локальные краевые углы на разнородных участках близки к краевым углам смачивания компонентов поверхности.

5. Проанализировано влияние структуры поверхности и размера участков на затекание расплава в капиллярный зазор, одна из стенок которого гетерогенна. Получены соотношения величины капиллярного зазора, ширины полос и краевых углов смачивания компонентов в случае полосчатой поверхности, при которых возможно затекание припоя в зазор сплошным фронтом либо "ручейками". Обнаружено, что качество паяного шва с участием гетерогенных поверхностей существенно зависит от способа образования спая. Даны практические рекомендации по выбору технологии пайки для композитов различной структуры, позволяющие обеспечить надежный контакт паяемых поверхностей.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Смачивание металлическими расплавами неоднородных твердых тел оксид - металл / Ю.В.Найдич, Р.П.Войтович, Г.А.Колесниченко, Б.Д.Костюк // Адгезия расплавов и пайка материалов.- 1987.- Вып.18.- С.24-27.
2. Контактные углы смачивания в условиях натекания и оттекания для систем твердое тело - металлический расплав/ Ю.В.Найдич, Р.П.Войтович, Г.А.Колесниченко, Б.Д.Костюк // Адгезия расплавов и пайка материалов.- 1987.- Вып.19.- С.23-27.
3. Смачивание металлическими расплавами неоднородных поверхностей твердых тел/ Ю.В.Найдич, Г.А.Колесниченко, Р.П.Войтович, Б.Д.Костюк, Г.И.Гаврилюк// Капиллярные и адгезионные свой-

- свойства расплавов.- Киев: Наук.думка, 1987.- С.18-25.
4. Смачивание неоднородных твердых поверхностей металлическими расплавами для систем с упорядоченным расположением разнородных участков/ Ю.В.Найдич, Р.П.Войтович, Г.А.Колесниченко, Б.Д.Костюк// Поверхность. Физика, химия, механика.- 1988.- №2.- С.126-132.
 5. Войтович Р.П., Забуга В.В., Кинетика растекания расплава олова по несплошным модельным покрытиям, нанесенным на ситалл// Порошковая металлургия.- 1991.- №6.- С.62-67.
 6. Кинетика растекания жидкого олова по модельным бинарным неоднородным поверхностям/ Ю.В.Найдич, Р.П.Войтович, В.В.Забуга, Г.А.Колесниченко// Поверхность. Физика, химия, механика.- №1.- С.38-42.
 7. Смачивание двухкомпонентных модельных поверхностей ситалл-молибден расплавом олово-титан/ Ю.В.Найдич, Р.П.Войтович, Г.А.Колесниченко, Б.Д.Костюк// Адгезия расплавов и пайка материалов.- 1991.- Вып.25.- С.13-17.
 8. Найдич Ю.В., Войтович Р.П., Колесниченко Г.А. Смачиваемость двухфазных композитов металлическими расплавами// Порошковая металлургия.- 1992.- №6.- С.35-39.
 9. Найдич Ю.В., Войтович Р.П., Забуга В.В. Гистерезис краевого угла смачивания полосчатых поверхностей// Поверхность. Физика, химия, механика.- 1992.- №7.- С.47-54.

Забуга

Подп. в печ. 20.08.92. Формат 60x84/16. Бум. офс.
Печ. офс. Усл. печ. л. 13. Усл.кр.-отт. 13.
Уч.-изд.л. 10. Тираж 102 экз. Заказ 1109.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича АН УССР.
252680 Киев 680, ГСП, ул.Кржижановского,3.

Участок оперативной полиграфии
Института проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича АН УССР.
252680 Киев 680, ГСП, ул.Кржижановского,3.

468418

AB 26.084

AB 26.084