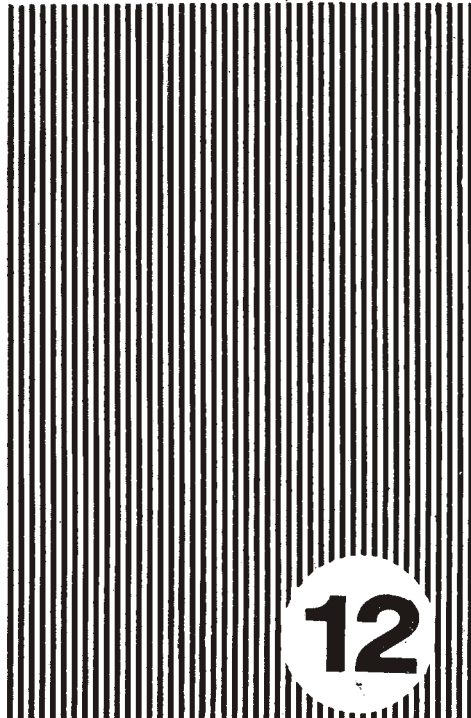
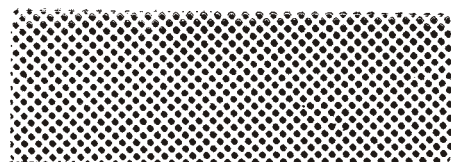


# АДГЕЗИЯ РАСПЛАВОВ

ISSN 0136—1732

# И ПАЙКА МАТЕРИАЛОВ



6. Хила Г. П. Расчет изотерм свободной поверхностной энергии идеальных жидких металлических растворов.— Адгезия расплавов и пайка материалов, 1980, вып. 5, с. 11—18.
7. Еременко В. Н., Василиу М. И. Классификация жидких металлических систем по типам изотерм поверхностного натяжения.— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 2, с. 118—121.
8. Garg S. P., Bhatt Y. I., Sundaram C. V. Thermodynamic study of liquid Cu—Mg alloys by vapor pressure measurements.— Metallurg. Trans., 1973, 4, N 1, p. 283—289.
9. Попель С. И., Павлов В. В. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов.— В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых

- фазах. Нальчик: Кабард.-Балк. кн. изд-во, 1965, с. 46—60.
10. Хила Г. П. Проверка некоторых уравнений изотерм поверхностного натяжения реальных растворов на двойных металлических системах.— В кн.: Поверхностные свойства расплавов. Киев: Наук. думка, 1982, с. 57—66.
11. Hoar T. P., Melford D. A. The surface tension of binary mixtures lead+ tin and lead+ indium alloys.— Trans. Faraday Soc., 1953, 53, N 3, p. 315—329.

Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, Киев

Получено 30.09.82

УДК 548.2÷532.64

С. В. Степанова, Н. Т. Гладких, В. И. Лазарев,  
С. В. Дукаров, В. В. Пидлобко

### СМАЧИВАНИЕ ОСТРОВКОВЫМИ КОНДЕНСАТАМИ ОЛОВА АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК

Известно [2, 3], что с уменьшением радиуса малых металлических частиц, начиная примерно с 20 нм, из-за рыхлости поверхностного слоя, обогащенного вакансиями [1], уменьшается угол смачивания, обусловленный уменьшением поверхностной и межфазной энергий (размерный эффект). Уменьшение поверхностной энергии для малых частиц сказывается на всех их физических характеристиках. Аналогичный размерный эффект следует ожидать и при уменьшении толщины сплошных тонких пленок, когда вклад поверхностных свойств становится большим. Исследование смачивания в высокодисперсных системах тонкая пленка — малая частица важно в результате использования их в технологических процессах, например в пайке.

В настоящей работе экспериментально исследовали смачивание каплями олова при изменении их размеров в широких пределах алюминиевых пленок переменной толщины, сконденсированных на сколы монокристалла КСl. Клинообразные пленки алюминия с максимальной толщиной 100—200 нм конденсировались в вакууме  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  мм рт. ст., полученном безмасляными средствами откачки, на подложки из монокристаллов КСl, находящиеся при 250 °С. Толщину пленок алюминия определяли по изменению частоты кварцевого резонатора.

Примерно через 1 мин после окончания осаждения алюминия на полученные таким образом алюминиевые пленки при той же температуре без нарушения вакуума конденсировались капли олова. После охлаждения до ком-

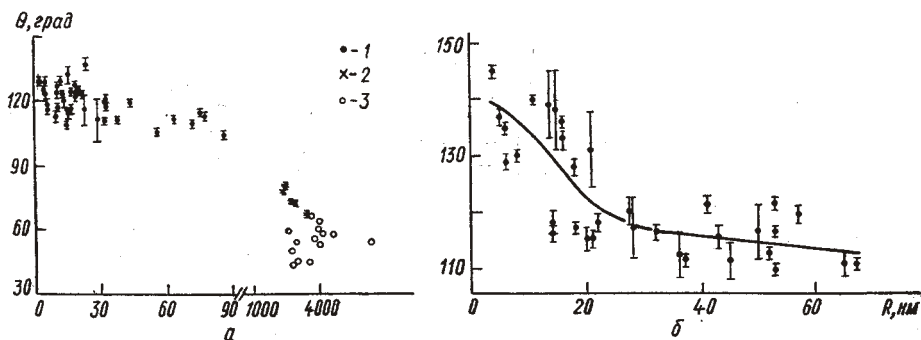


Рис. 1. Зависимость угла смачивания от радиуса капель олова при толщине пленки алюминия: 110 нм (а) и 40 нм (б):

1 — метод фотометрирования, 2 — метод свертки, 3 — метод зеркального отражения.

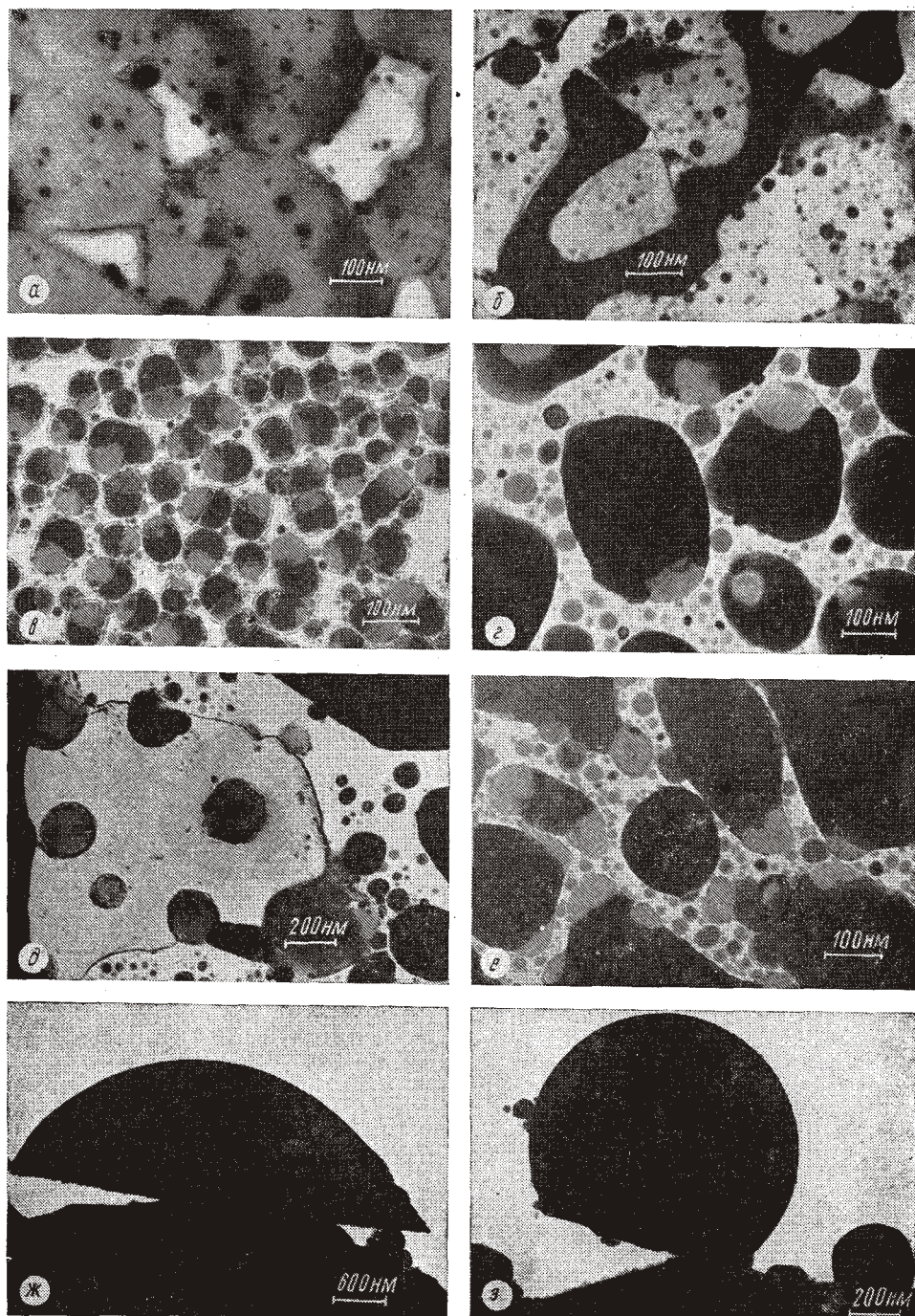


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки пленок Sn/Al:

а-д — план; е — вид пленки алюминия под каплей олова; ж-з — профиль частиц свертки.

натной температуры пленки алюминия с закристаллизовавшимися малыми частицами олова исследовали в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-200. Угол смачивания малыми частицами олова пленок алюминия определяли методом фотометрирования и по

профильным снимкам частиц методом свертки [2, 3]. Для частиц размером порядка несколько микрометров угол смачивания измерялся на световом микроскопе МИМ-8 методом скола и разработанным для углов меньше  $90^\circ$  методом зеркального отражения.

В результате проведенных измерений установлено, что в данной системе угол смачивания  $\Theta$  зависит как от толщины пленки алюминия, так и от размера частиц олова при постоянной толщине пленок алюминия.

При фиксированной толщине пленок алюминия угол смачивания  $\Theta$  растет с уменьшением размера частиц олова. На рис. 1, а представлены результаты измерений  $\Theta$  для пленки алюминия толщиной 110 нм, а на рис. 1, б — для пленки толщиной 40 нм в зависимости от радиуса капель олова. Угол смачивания растет от  $50^\circ$  для капель размером порядка несколько микрометров до  $110^\circ$  для капель радиусом в десятки нанометров на алюминиевой подложке толщиной 110 нм. При толщине пленки алюминия 40 нм капли радиусом 25–40 нм имеют примерно такой же угол смачивания  $\Theta \approx 110^\circ$ . Для частиц олова, радиус которых менее 20 нм, растет угол  $\Theta$  до  $140^\circ$  с уменьшением размера капель, в отличие от ранее установленного уменьшения угла  $\Theta$  с уменьшением размера частиц [2, 3], например для капель олова на углероде, т. е. в данном случае наблюдается аномальный размерный эффект. Это явление можно объяснить тем, что более крупные капли конденсировались ранее мелких, подслоя окиси алюминия, успевший образоваться до конденсации олова, под ними более гонкий, чем под мелкими. Увеличение толщины подслоя окиси алюминия приводит к ослаблению межфазного взаимодействия, т. е. к возрастанию угла смачивания  $\Theta$ .

Детальные электронно-микроскопические наблюдения показывают, что на начальных стадиях конденсации олово осаждается по границам зерен алюминия (рис. 2, а), смачивает его и при дальнейшей конденсации обволакивает зерна алюминия (рис. 2, б). Сферические капли олова на зернах (рис. 2, а) — это осажденные позднее порции олова, сконденсировавшиеся на уже успевшую окислиться поверхность зерен алюминия. По мере увеличения количества олова зерна алюминия приобретают в результате растворения и перехода в жидкую фазу характерную «желудеобразную» форму (рис. 2, в–е). Под крупными растекшимися каплями олова, как правило, сохраняется некоторый подслоя алюминия. На рис. 2, е показан подслоя алюминия, видимого после того, как частицу олова расплавили и уб-

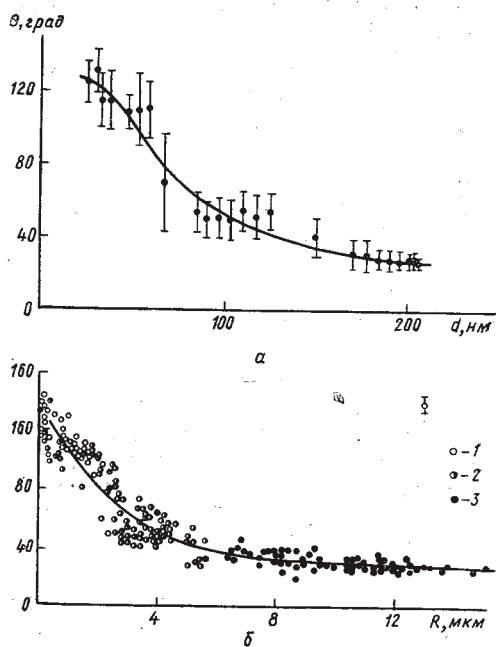


Рис. 3. Зависимость угла смачивания  $\Theta$  каплями олова пленок алюминия от их толщины  $d$  (а) и размера капель  $R$  (б) при примерно равном соотношении между количествами сконденсированных олова и алюминия с различной толщиной пленки алюминия:

1 — 30–60, 2 — 70–130, 3 — 170–210 нм.

рали с подслоя электронным пучком. Закристаллизовавшиеся капли олова, сидящие на аморфной окиси алюминия, наблюдаются электронно-микроскопическим методом свертки (рис. 2, ж, з). Аморфная пленка  $Al_2O_3$  образуется на границе кристалла KCl и пленки алюминия. Кроме того, окисляется поверхность пленки алюминия. Следовательно, дальнейшая конденсация происходит на более толстом слое окиси алюминия, поэтому самые маленькие частицы олова имеют угол смачивания примерно  $140^\circ$ , что соответствует, по нашим измерениям, углу смачивания оловом массивной окиси алюминия.

В настоящей работе изучено также влияние толщины слоя алюминия на угол смачивания. На рис. 3, а представлена зависимость угла смачивания от толщины пленки алюминия, а на рис. 3, б — от размера частиц олова для примерно одинаковых соотношений между количествами сконденсированных олова и алюминия по данным ряда экспериментов. Установлено, что на массивном ( $d \approx 200$  нм) алюминии угол смачивания  $\Theta = 30^\circ$  для частиц олова размером в несколько микрометров. При толщине алюминия 100 нм угол  $\Theta$  воз-

растает до  $50^\circ$ . Для еще более тонкого алюминия угол  $\Theta$  возрастает до  $140^\circ$ , что соответствует углу смачивания оловом окиси алюминия.

Исследовано также влияние на угол смачивания давления остаточных газов в интервале  $10^{-3}$ — $10^{-9}$  мм рт. ст. в процессе препарирования пленок алюминия и последующей конденсации на них капель олова. В вакууме, достигнутом с помощью безмасляных средств откачки, при указанных выше условиях получения образцов при толщинах пленок алюминия  $d > 80$  нм олово смачивает алюминий вплоть до давления  $10^{-4}$  мм рт. ст., при этом угол  $\Theta$  с повышением давления монотонно возрастает (измерения проводили для капель олова размером порядка в несколько микрометров). При конденсации в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст., полученном с помощью масляного диффузионного насоса, при данном режиме препарирования  $\Theta = 120 \div 140^\circ$ . Хорошее смачивание

удается получить, если конденсация олова начинается за несколько секунд до прекращения осаждения алюминия.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние размера частиц олова на смачивание пленок алюминия различной толщины при изменении условий конденсации в широких пределах.

1. *Размерный вакансионный эффект* / И. Д. Морехов, С. П. Чижик, Н. Т. Гладких и др. — Докл. АН СССР, 1979, 248, № 3, с. 603—604.
2. *Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В.* Размерный эффект при смачивании. — Физика и химия обраб. материалов, 1979, № 2, с. 96—103.
3. *Размерный эффект при смачивании островковыми пленками висмута и свинца углеродных подложек* / С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева и др. — Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1981, № 4, с. 73—79.

Харьк. гос. ун-т  
им. А. М. Горького

Получено 16.09.82

УДК 622.7.051:622.341.1

Е. Л. Муравьева, Л. И. Каплун

### ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ПРОСТЕЙШИХ ЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ, БЛИЗКИХ ПО СОСТАВУ К АГЛОМЕРАЦИОННЫМ

В процессе агломерации железорудных материалов большая часть шихты (60—100 %) проходит через стадию плавления и кристаллизации. Таким образом, агломерация является процессом жидкофазного спекания и для ее математического описания необходимо знание свойств образующегося расплава, в первую очередь поверхностных. Между тем изучено поверхностное натяжение лишь немногих металлургических систем, содержащих окислы железа, кальция, кремния, алюминия [1—5], к тому же полученные результаты часто противоречивы. Основные причины расхождений — агрессивность железистых расплавов по отношению к материалу тигля, а также неконтролируемость количества окиси железа.

В литературе практически отсутствуют данные о поверхностном натяжении реальных агломерационных расплавов. Лишь в работе [1] измерено поверхностное натяжение расплавов,

близких по составу к легкоплавким соединениям, образующимся из аглошихты. Однако методическими недостатками работы является то, что опыты проводили на подложках из графита и алунда, способных взаимодействовать с расплавом. Кроме того, авторы [1] не указывают содержания в расплаве трехвалентного железа, поверхностная активность которого по отношению к силикатам железа отмечалась ранее [2].

По имеющимся на сегодняшний день представлениям первичный агломерационный расплав формируется из легкоплавких соединений (фаялита, феррита кальция и др.), образующихся в твердой фазе из компонентов аглошихты. В дальнейшем в нем растворяются магнетит, глинозем, кремнезем и другие окислы. Состав расплава изменяется и при взаимодействии с газовой фазой.

Нами измерено поверхностное натяжение и плотность расплавов, близких по составу к фаялиту, ферриту кальция