

УДК 621.791.3

## ПОЛИТЕРМЫ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА РАСПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

© 2014 г. Н. В. Далакова<sup>1</sup>, К. М. Елекоева<sup>2</sup>, А. З. Кашежев<sup>3</sup>, А. Р. Манукянц<sup>2</sup>,  
А. Д. Прохоренко<sup>2</sup>, М. Х. Понежев<sup>3</sup>, В. А. Созаев<sup>2, 3, \*</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, Украина

<sup>2</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ),  
Владикавказ, Россия

<sup>3</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

Поступила в редакцию 18.04.2013 г.

В работе представлены результаты экспериментального исследования поверхностных свойств эвтектического сплава олово–алюминий. Исследованы температурные зависимости углов смачивания пластин из алюминия и алюминий–литиевого сплава оловом и эвтектикой олово–алюминий. Обнаружены пороги смачивания при температурах свыше 765 К.

DOI: 10.7868/S020735281404012X

### ВВЕДЕНИЕ

Для бесфлюсовой пайки алюминия и его сплавов с керамическими платами интегральных схем успешно применяются припои на основе эвтектики Sn–Al с добавками никеля [1] и перитектики Sn–Al–Zn [2], которые, в отличие от известных, не содержат драгметаллов и токсичных компонентов. Для поиска новых способов низкотемпературной пайки алюминия необходимы надежные данные по поверхностному натяжению в системах Al–легкоплавкий металл. Одной из первых работ по экспериментальному определению поверхностного натяжения (ПН) сплавов Sn–Al является работа [3], в которой показано, что с увеличением содержания Sn поверхностное натяжение Al снижается (измерения проводились в ограниченной области до ~7% олова в сплаве). В работе [4] представлена политерма ПН системы Sn–Al при  $T = 1273$  К. В экспериментальных данных имеется большой разрыв, и для довольно широкого интервала составов (особенно в области малых концентраций олова) данных нет.

В работе [5] исследовались оже-спектры сплавов Al–Sn с концентрацией олова 0.14, 0.2, 0.3, 0.58, 2.1 и 2.6 ат. % при 973 К. На поверхности отчетливо наблюдалась сильная сегрегация олова вследствие размерного эффекта и отталкивания атомов разного сорта.

В работе [6] методом большой капли изучалось ПН двойной системы Al–Sn в области малых концентраций олова при температуре до 1673 К. Оказалось, что политерма ПН сплава Al с содержанием

0.4 ат. % Sn имеет нулевой температурный коэффициент, политермы ПН сплавов с содержанием 1.2 и 2.5 ат. % Sn проходят через максимум около 1473 К, т.е. температурный коэффициент ПН этих сплавов меняет знак с положительного в области 873–1473 К на отрицательный в области 1473–1673 К. У сплавов, более богатых оловом, наблюдаются линейные политермы ПН с положительными или отрицательными значениями температурного коэффициента ПН.

В работе [7] на основе измерений скорости ультразвука в рамках теории свободного объема рассчитаны изотермы поверхностного натяжения восьми жидкометаллических систем алюминия. Расчет показал, что система Al–Sn имеет изотерму поверхностного натяжения с нулевым отклонением от аддитивности при 973 К. В работе [8] представлены экспериментальные изотермы смачиваемости нитрида алюминия расплавами Ge–Al и Sn–Al, а также плотность и поверхностное натяжение указанных сплавов во всем концентрационном интервале. Комплексное рассмотрение капиллярных характеристик расплава в исследовании производилось посредством учета данных, доступных по термодинамической активности компонентов расплава. Олово понижает ПН алюминия сильнее, чем германий. Причиной этому служит не только более низкое значение ПН чистого олова по сравнению с германием, но и большая термодинамическая активность олова в расплаве алюминия.

Таким образом, большинство исследований ПН в системе Sn–Al проводилось в богатой алюминием области, поскольку такие сплавы часто

\* e-mail: sozaevv@kbsu.ru.

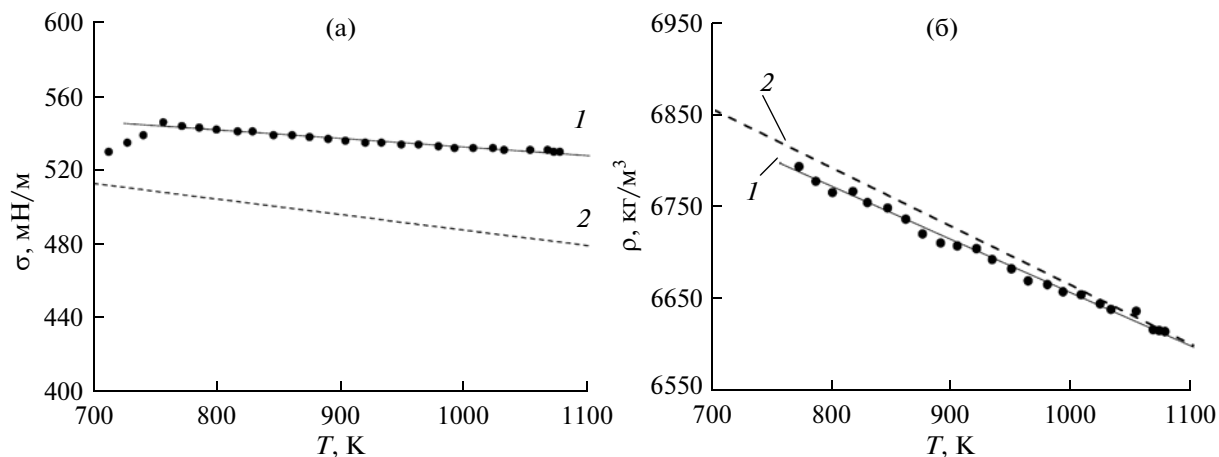


Рис. 1. Политермы поверхностного натяжения (а) и плотности (б) расплава эвтектического состава Sn – 99.5, Al – 0.5 мас. % (1) и чистого олова [11] (2).

используются в качестве баббитов для автомобильной индустрии. В связи с недостатком экспериментальных данных по поверхностному натяжению в богатой оловом области, в настоящей работе методом “лежащей капли” измерены политермы плотности  $\rho$  и поверхностного натяжения  $\sigma$  расплавленной эвтектики Sn–Al, а также изучены политермы углов смачивания  $\theta$  пластин из Al и сплава Al + 4 ат. % Li расплавами Sn и (Sn–Al)<sub>эвт</sub> в широком интервале температур.

Подобные исследования необходимы также в связи с разработкой технологий контактно-реактивной пайки алюминия с оловом [9] и выявления общих закономерностей взаимосвязи поверхностных свойств с параметрами контактного плавления [10].

#### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Эвтектический сплав Sn–Al готовился в стеклянных ампулах в атмосфере гелия из олова и алюминия чистотой 99.9995 и 99.995 мас. % соответственно. В процессе плавки расплав интенсивно перемешивался, затем закристаллизовывался. Получившийся слиток далее использовался для приготовления образцов. Измерения  $\rho$  и  $\sigma$  проводились с использованием графитовой чашечки, в которую капля исследуемого вещества подавалась через кварцевую воронку с вытянутым капилляром. Перед началом опытов в рабочую камеру высокотемпературной установки с водоохлаждаемым корпусом напускался гелий, затем производилась откачка до давления 0.01 Па. При заданной температуре капля выдерживалась 5 мин, интервал между последовательными снимками составлял 1–2 мин.

Цифровое изображение профиля капли, получаемое в эксперименте, обрабатывалось на персональном компьютере с помощью быстродействующего

программного комплекса [11], позволяющего обрабатывать и проводить оптимизационную процедуру для определения поверхностного натяжения жидкости различными методами. Процедура обмера заключается в реализации трех блоков в виде приложения для операционных систем Windows. Блок обработки изображений осуществляет считывание графических файлов, содержащих изображения экваториального сечения капли и выделение профиля капли. В вычислительном блоке рассчитываются теплофизические свойства жидкости с использованием линейных моделей. Блок вывода результатов формирует файл отчета обработки экспериментальных данных.

Применение данной методики позволяет одновременно определять  $\rho$  и  $\sigma$  с погрешностью 1% и 2% соответственно. Для исследования смачивания использовались подложки размером 15 × 15 мм, предварительно отполированные и промытые в спирте и дистиллированной воде. Измерения  $\theta$  проводились в вакууме 0.01 Па. Определение угла смачивания проводилось с помощью свободного распространяемого приложения IMAGEJ [12] посредством усреднения значений  $\theta$  по “левой” и “правой” половинам капли с погрешностью порядка 1%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

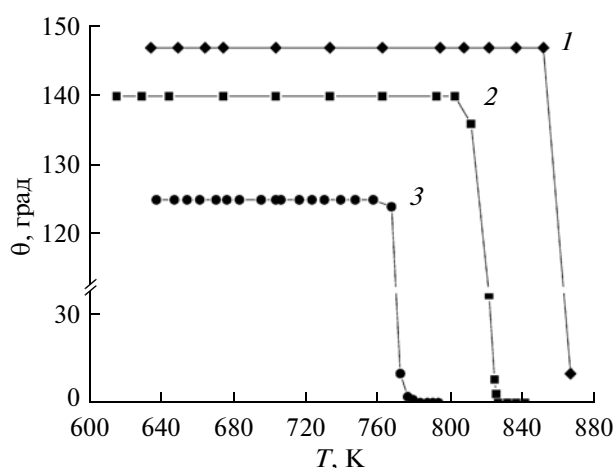
Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что плотность и поверхностное натяжение эвтектического сплава системы олово–алюминий убывают с увеличением температуры. Результаты хорошо описываются линейными уравнениями (рис. 1): для плотности  $\rho = 7240.56 - 0.58 T$  и для поверхностного натяжения  $\sigma = 579.9 - 0.046 T$ . Аппроксимирующие коэффициенты этих уравнений приведены также в таблице, где для сравнения приводятся соответствующие коэффицици-

Коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $A^*$ ,  $B^*$  линейных аппроксимаций плотности  $\rho = A - BT$  и поверхностного натяжения  $\sigma = A^* - B^*T$  в системе олово–алюминий

Вещество	$A$ , кг/м <sup>3</sup>	$B$ , кг/(м <sup>3</sup> ·К)	$A^*$ , мН/м	$B^*$ , мН/(м·К)
Олово	7308.68	0.64	572.7	0.084
Эвтектика	7240.56	0.58	579.9	0.046

енты для чистого олова [11]. Данные по чистому олову [11] хорошо согласуются с рекомендуемыми значениями. Из рис. 1 видно, что небольшая добавка алюминия к олову повышает его поверхностное натяжение на ~30 мН/м.

На рис. 2 представлены политермы углов смачивания оловом и эвтектическим расплавом Sn–Al подложек из алюминия и сплава Al + 4 ат. % Li, который широко используется в авиапромышленности. Подложка из чистого алюминия не смачивается жидким оловом ( $\theta = 147^\circ$ ) вплоть до температуры  $T = 855$  К, выше которой угол смачивания резко падает практически до нуля (кривая 1). Введение 4 ат. % Li в подложку из Al приводит к снижению угла смачивания оловом на  $7^\circ$  ( $\theta = 140^\circ$ ) вплоть до температур  $T = 810$ – $820$  К, после чего угол смачивания спадает до нуля (кривая 2). При смачивании сплава Al + 4 ат. % Li эвтектическим расплавом Sn–Al углы смачивания оказались еще меньше ( $\theta = 125^\circ$ ), но при  $T = 765$  К, как и в двух предыдущих случаях, снова наблюдается порог смачивания (кривая 3). При расплавлении капли происходит интенсивное взаимодействие с подложкой (реактивное смачивание) с образованием кратеров. При более высоких тем-



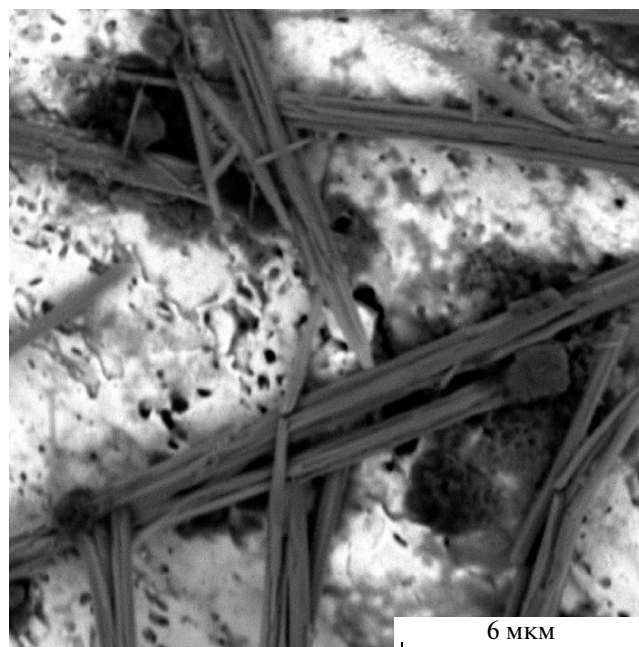
**Рис. 2.** Температурная зависимость углов смачивания оловом чистого алюминия (1) и алюминиевого сплава Al + 4 ат. % Li (2); 3 – смачивание подложки из сплава Al + 4 ат. % Li расплавом (Sn–Al)<sub>эвт.</sub>

пературах капля исследованного вещества полностью растекается по подложке,  $\theta \rightarrow 0$  (рис. 2).

При травлении закристаллизовавшегося припоя в растворе соляной кислоты были выявлены игольчатые структуры (рис. 3), из-за образования которых, видимо, сдерживалось смачивание исследуемых подложек на начальном этапе. Кроме того, смачивание пластинок из Al и сплава Al + 4 ат. % Li сдерживалось оксидными пленками на поверхности каплей и подложек. После разрушения этих пленок в вакууме и происходит резкое снижение угла смачивания. Фрагменты частично разрушенной оксидной пленки на поверхности алюминиевой пластинки в случае смачивания чистым оловом, обнаруженные на одном из участков подложки при исследовании в электронном микроскопе PHENOM, представлены на рис. 4.

Для выявления причины появления порога смачивания проводилось исследование алюминиевых подложек с застывшей каплей методом электронной микроскопии. На подложке обнаружено предварительное (до порога) смачивание вдоль канавок, образованных границами зерен. Атомы, находящиеся на этих границах, обладают избыточной энергией, поэтому при высоких температурах возможно более интенсивное растворение межзеренных границ в расплаве, вдоль которых предварительно растекается оловянный расплав.

Таким образом, перед порогом смачивания еще до разрушения оксидных пленок на подложке и на



**Рис. 3.** Электронно-микроскопические снимки пленки закристаллизовавшегося расплава Al + 4 ат. % Li после травления. Снимок сделан с помощью микроскопа PHENOM.

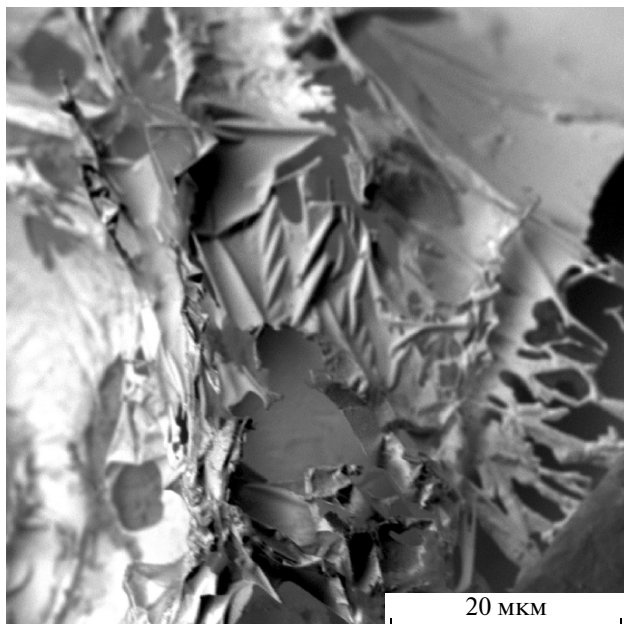


Рис. 4. Фрагмент частично разрушенной оксидной пленки при смачивании алюминия оловом после травления (начало растекания при 855 К).

капле предварительно смачиваются канавки вдоль границ зерен, что вносит дополнительный вклад в движущую силу растекания.

### ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы.

Политермы плотности и поверхностного натяжения сплава Sn–0.5 мас. % Al в интервале температур 750–1100 К линейные, с отрицательными температурными коэффициентами.

На политермах углов смачивания оловом и расплавом (Sn–Al)<sub>эвт</sub> сплава Al + 4 ат. % Li обнаружены пороги смачивания при температурах 810–820 К и 765 К соответственно. При смачивании чистым оловом чистого алюминия порог смачивания наблюдается при  $T = 855$  К.

При смачивании сплава Al + 4 ат. % Li эвтектическим расплавом системы Sn–Al наблюдается образование игольчатых структур, которые, видимо, и сдерживают смачивание подложек на начальном этапе наряду с оксидными пленками на поверхности капель расплавов.

Работа выполнялась с помощью оборудования Владикавказского ЦКП “Наносистемы и материалы для горно-металлургического комплекса” и при финансовой поддержке Минобрнауки (проект № 16.552.11.7030).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент СССР. № 1774907. Созаев В.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А.К. Припой для лужения и пайки алюминия и его сплавов. Кабардино-Балкарский гос. ун-тет. //БИ. 1992. № 41.
2. А.С. СССР, № 1792023. Кл. В 23Л1/00. 1.10.1992. Ахкубеков А.А., Мельников С.Д., Созаев В.А., Савинцев П.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А.К. Способ пайки алюминия и его сплавов. Специальное конструкторское бюро ПО “Элькор”.
3. Корольков А.М. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1956. Т. 2. С. 35.
4. Goumiri L., Joud J.C., Desre P., Hichter J.M. // Surface Science. 1979. V. 83. P. 471.
5. Goumiri L., Joud J.C. // Acta Metallurgica. 1982. V. 30. № 7. P. 1397.
6. Ниженко В.И., Смирнов Ю.И. // Расплавы. 1995. № 1. С. 3.
7. Текучев В.В., Стремоусов В.И. // Журнал физической химии. 1979. Т. LIII. Вып. 10. С. 2632.
8. Taranets N.Yu., Nizhenko V.I., Poluyanskaya V.V., Naidich Yu.V. // Acta Materialia. 2002. V. 50. № 20. P. 5147.
9. Далакова Н.В., Елекоева К.М., Орквасов Т.А., Созаев В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 12. С. 88.
10. Ахкубеков А.А., Еналдиева О.М., Жилоков Х.П., Орквасов Т.А., Созаев В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 1. С. 91.
11. Далакова Н.В., Директор Л.Б., Кашежев А.З., Майков И.Л., Мозговой А.Г., Понезhev М.Х., Созаев В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 5. С. 674.
12. Stalder A.F., Kulik G., Sage D., Barbieri L., Hoffmann P.A. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. V. 286. P. 92.

## Polytherms of Wetting Angles of Aluminium and Aluminium-Lithium Alloys by Tin-Based Melts

N. V. Dalakova, K. M. Elekoeva, A. Z. Kashezhev, A. R. Manukyants, A. D. Prokhorenko, M. Kh. Ponezhev, V. A. Sozaev

The results of experimental investigation of surface properties of eutectic tin-aluminium alloy are presented. The temperature dependencies of wetting angles of aluminium and aluminium-lithium alloy plates by tin-aluminium melts have been studied. The thresholds of wetting are found at temperatures above 765 K.