

УДК 518.8:53

ПРИМЕНЕНИЕ НАТУРНОГО И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ МАЛЫХ КАПЕЛЬ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

Кашежев А. З.¹, Лесев В. Н.², Созаев В. А.³

THE USE OF EXPERIMENT AND SIMULATION TO THE STUDY OF SMALL DROPS
OF BINARY METALLIC MELTS BASED ON TIN

Kashezhev A. Z., Lesev V. N., Sozaev V. A.

The influence of small barium and silver additions on surface tension and density of tin as well as angles of copper wetting by diluted tin-silver alloys has been studied. The 3D models of drops have been simulated which allows analysis of possible errors when treating experimental data.

Keywords: drop, binary melts, experiment, superficial tension, mathematical modeling

В последнее время исследования по изучению влияния малых высокоактивных и адгезионно-активных добавок на поверхностные свойства металлов ведутся особенно интенсивно [1–4]. Такой интерес обусловлен как теоретическими, так и практическими потребностями современных технологических процессов, связанных с разработкой новых припоев, систем металлизации керамик и полупроводников, жидкометаллических теплоносителей для энергетических установок и т. д. При этом в процессе исследований поверхностных свойств достаточно часто используют стеклянные приборы, которые не позволяют проводить эксперименты в области высоких температур, а при обмере капель используются устаревшие методики, что вносит дополнительные ошибки в оценку поверхностного натяжения (ПН) и краевых углов смачивания. Поэтому при изучении ПН жидкометаллических расплавов важен переход к новым методам проведения натуральных и вычислительных экспериментов, их обработке и визуализации.

Изучение влияния щелочных металлов в качестве добавок на ПН, краевой угол и другие важнейшие параметры системы затруд-

нено также тем, что в процессе проведения экспериментов возможно их испарение или выгорание. Подобные эффекты наиболее ярко проявляются в тех случаях, когда измерения проводятся на границе металл – вакуум, а не в среде инертных газов.

В настоящей работе проводились исследования систем Sn–Ba и Sn–Ag с использованием двух методик: натурального и вычислительного экспериментов с последующим сравнительным анализом полученных результатов.

1. Методика проведения натуральных экспериментов

Сплавы для исследований ПН и политерм угла смачивания меди системой олово – серебро готовились из олова марки ОВЧ-000 чистоты 99,9995 мас. % и серебра чистоты 99,999 мас. %. Сплавление чистых навесок производилось в кварцевых пробирках в вакууме $\sim 0,01$ Па.

Подготовка сплавов систем олово – барий производилась из чистых навесок олова (чистотой 99,9999 мас. %) и бария (чистотой 99,9 мас. %) в Харьковском физико-

¹Кашежев Аслан Зарифович, канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедры геофизики и экологии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова; e-mail: lion_kashezhev@rambler.ru

²Лесев Вадим Николаевич, канд. физ.-мат. наук, заведующий кафедрой дифференциальных уравнений Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова; e-mail: lvn_kbsu@mail.ru

³Созаев Виктор Адыгеевич, д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой физики Северо-Кавказского горно-металлургического института; e-mail: sozaevv@kbsu.ru

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимационных зависимостей для плотности и ПН систем Sn – Ba

Расплав	Плотность, ρ		Поверхностное натяжение, σ	
	A , кг/м ³	B , кг/(м ³ ·К)	A^* , мН/м	B^* , мН/(м·К)
Sn	7308,67	0,641	572,7	0,084
Sn – 0,061 ат. % Ba	7299,35	0,626	529,7	0,105
Sn – 0,097 ат. % Ba	7297,38	0,620	452,4	0,070
Sn – 0,116 ат. % Ba	7279,38	0,614	454,1	0,080

техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина по методике Б.Н. Александрова [5]. До опытов сплавы хранились в силиконовом масле.

Подложки для проведения опытов по изучению политерм углов смачивания размером 15×15 мм предварительно полировались до 12 класса чистоты и промывались в спирте и дистиллированной воде.

Измерения краевого угла смачивания θ , а также плотности ρ и поверхностного натяжения σ , проводились методом лежащей капли в широком интервале температур в вакууме $\sim 0,01$ Па. Перед фотографированием с помощью цифровой фотокамеры с разрешением 10 мегапикселей капля выдерживалась при заданной температуре 7 мин. После чего изображение капли обрабатывалось в графическом редакторе CORELDRAW X3 на персональном компьютере с использованием оригинального программного комплекса [6].

2. Анализ данных полученных экспериментально

Результаты измерений плотности и ПН для системы олово-барий представлены в табл. 1.

Здесь величины A , B и A^* , B^* являются коэффициентами линейных аппроксимаций для расчета плотности:

$$\rho = A - BT$$

и ПН:

$$\sigma = A^* - B^*T$$

в системе олово – барий.

Вместе с тем, линейный характер температурной зависимости не постоянен. Малые добавки бария резко снижают ПН сплавов, что объясняется поверхностной активностью бария по отношению к олову ($\sigma_{Sn} = 580$ мН/м, $\sigma_{Ba} = 224$ мН/м) и на политермах ПН наблюдается излом (рис. 1).

Полученные данные по плотности чистого олова можно описать соотношением

$$\rho = 7308,67 - 6,409 \times 10^{-4}T,$$

которое удовлетворительно согласуется с результатами работы [7] для двухкапиллярного пикнометрического метода в температурном интервале 505÷775 К:

$$\rho = 7375,00 - 6,765 \times 10^{-4}T.$$

Значения поверхностного натяжения чистого олова удовлетворительно согласуются с аппроксимацией результатов публикации [8]:

$$\sigma = 569,53 - 0,0548T,$$

а также с данными работы Дж. Парка с соавторами [9], в которой для политермы ПН чистого олова приводится выражение

$$\sigma = 580,00 - 0,0650T.$$

ПН расплавов Sn-Ba снижается с увеличением температуры, а температурные коэффициенты ПН и плотности близки к $d\sigma/dT$ и $d\rho/dT$ для чистого олова (рис. 1).

На рис. 2 приводятся изотермы ПН системы олово – барий в зависимости от концентраций добавки.

Из рис. 2 видно, что увеличение бария в разбавленном биметаллическом расплаве приводят к резкому снижению ПН (~ 100 мН/м). Это объясняется тем, что в данной системе барий является поверхностно-активной добавкой.

Политермы углов смачивания меди расплавами Sn–Ag в интервале от точки плавления до 880 К показаны на рис. 3. Для сравнения также приводится зависимость $\theta(T, K)$ для чистого олова.

Из рис. 3 видно, что политерма углов смачивания меди чистым оловом (зависимость 6) может быть аппроксимирована прямой $\theta = a - bT$, где $a = 241$ град, $b = 0,261$ град/К.

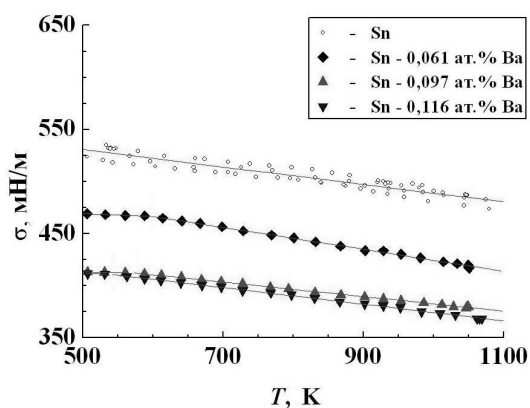


Рис. 1. Политермы ПН системы олово – барий

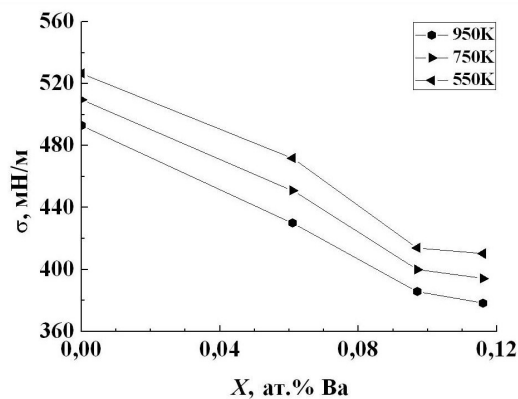


Рис. 2. Изотермы ПН в системе олово – барий

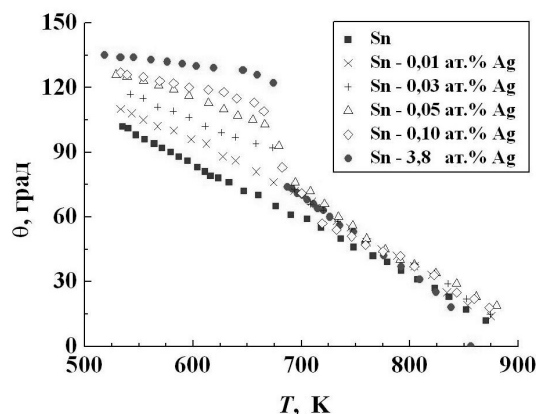


Рис. 3. Политермы углов смачивания меди эвтектическим и околоэвтектическими составами, а также чистым оловом

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что смачивание оловом меди наступает после 575 К. При добавлении серебра к олову температура начала смачивания возрастает. Этот факт можно объяснить тем, что поверхностная сегрегация серебра больше, чем у олова, и добавление серебра приводит к росту поверхностного натяжения сплава. При температуре 678 К в случае смачивании меди расплавом эвтектического состава Sn-3,8 ат. % Ag наблюдается порог смачивания: угол смачивания θ падает со 122 до 74 градусов.

Интересно также отметить, что аналогичные пороги наблюдаются и при смачивании меди индием [10]. Следовательно, можно полагать, что наличие порогов связано с оксидами на медной подложке, которые при температурах 675÷685 К в вакууме начинают разрушаться.

При повышении температуры угол смачивания меди расплавом Sn-3,8 ат. % Ag сни-

жается и при $T = 853$ К наблюдается полное смачивание меди.

При смачивании меди расплавами Sn–Ag околоэвтектических составов также наблюдаются пороги смачивания в интервале температур 675÷685 К. Однако с уменьшением концентрации серебра пороги смачивания проявляются в меньшей степени.

Помимо политем углов смачивания для сплавов Sn – {0,01; 0,03; 0,05; 0,10 и 3,8} ат.% Ag также изучались политем плотности и ПН в области концентраций между эвтектической точкой и чистым оловом (табл. 2).

Здесь следует отметить, что в отличие от политем плотности, линейный характер политем ПН начинает проявляться лишь с определенной температуры, усредненное значение которой для исследуемой группы сплавов составило 720 К.

Кроме того, анализ изотермы ПН системы олово – серебро показал, что добавка 0,01 ат.% Ag приводит к некоторому росту

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимационных зависимостей для плотности и ПН систем Sn – Ag

Расплав	Плотность, ρ		Поверхностное натяжение, σ	
	A, кг/м ³	B, кг/(м ³ ·К)	A*, мН/м	B*, мН/(м·К)
Sn – 0,01 ат. % Ag	7301,50	0,616	577,4	0,083
Sn – 0,03 ат. % Ag	7315,13	0,627	575,1	0,080
Sn – 0,05 ат. % Ag	7342,01	0,642	574,9	0,081
Sn – 0,10 ат. % Ag	7355,93	0,651	571,6	0,076
Sn – 3,80 ат. % Ag	7363,40	0,682	583,9	0,088

ПН, а дальнейшее увеличение концентрации примеси слабо влияет на ПН.

ских параметров системы, то есть задача, обратная задаче первого этапа.

3. Методика и результаты вычислительных экспериментов

Вычислительные эксперименты для рассматриваемых систем проводились на основе математической модели представленной в работе [11]. Для оценки влияния ошибки измерения геометрических параметров (высота капли в апексе h , экваториальный радиус R , радиус основания r капли и др.) на значения ПН и трехфазного угла контакта разбавленных биметаллических расплавов, вычислительный эксперимент проводился в два этапа.

На первом этапе определяли «идеальный» профиль капли с использованием экспериментальных данных. При этом разница по абсолютной величине между экспериментальными и рассчитанными значениями краевых углов смачивания и объемов не превышала величин 10^{-3} и 10^{-9} соответственно.

На основании экспериментально полученных данных, с учетом табл. 1 и 2, были построены 3D профили соответствующих капель, некоторые из которых изображены на рис. 4 и 5.

На втором этапе вычислительного эксперимента оценивали влияние ошибки измерения характерных геометрических размеров капли на значения физических параметров системы. В процессе проведения вычислительного эксперимента на этом этапе возможные случайные ошибки измерения геометрических размеров капли моделировали генерацией различных ее профилей при условии сохранения постоянства значений объема V и краевого угла смачивания θ .

Для оценки влияния ошибки измерения, например, высоты капли в апексе h , варьировали ее значение на величину $\pm \Delta h$. Затем, решалась задача определения физиче-

Заключение

Расчеты показывают, что как и в случае политерм ПН и плотности расплавов, геометрические характеристики профиля поверхности свободной капли олова нелинейно зависят от температуры и в значительной степени определяются массой капли и содержанием в ней активных добавок.

Полученные результаты могут быть использованы для анализа кинетики адсорбции, изучения изотерм расклинивающего давления, проведения многофакторного анализа влияния температурных полей на статику и динамику капиллярного смачивания, оценки и контроля качества проводимых исследований, что представляет значительный практический и теоретический интерес. Кроме того, применение современных методов математического моделирования существенно увеличивает наглядность и информативность данных получаемых экспериментально, а также позволяет оценить их достоверность.

Литература

1. Алмагиров Б. Б., Куршев О. И., Мозговой А. Г. Поверхностное натяжение жидкой свинец-висмутовой эвтектики при технически важных температурах // Перспективные материалы. 2003. № 6. С. 50–54.
2. Алмагиров Б. Б., Лесев В. Н., Афаунова Л. Х., Архестов Р. Х., Дышекова Ф. Ф., Кегадиева З. А. Компьютерная реализация расчетов адсорбции компонентов в металлических расплавах в пакете “Mathcad” // Доклады АМАН. 2009. Т. 11, № 1. С. 125–127.
3. Дадашев Р. Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
4. Канчукоев В. З., Кашежев А. З., Мамбетов А. Х., Созаев В. А. Влияние электрического поля на анизотропию поверхностной энер-

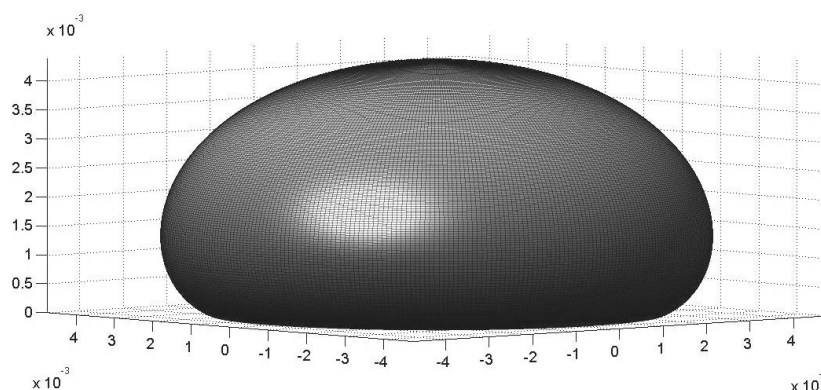


Рис. 4. Трехмерный профиль капли расплава Sn + 0,1%Ba при температуре $T = 730^{\circ}\text{K}$

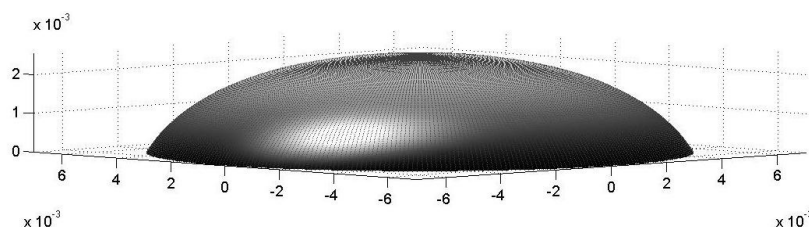


Рис. 5. Трехмерный профиль капли расплава Sn + 0,03%Ag при температуре $T = 730^{\circ}\text{K}$

- гии сплавов щелочных металлов // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 20. С. 89–91.
5. Александров Б. Н., Далакова Б. Н., Москалец М. В. Растворимость щелочных и щелочно-земельных металлов в переходных металлах // Металлы. 1987. № 3. С. 198–206.
 6. Директор Л. Б., Майков И. Л., Кашежев А. З. Автоматизированный программный комплекс для обработки цифрового изображения в статических методах определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости // Физические свойства металлов и сплавов: Труды V Российской научно-технической конференции. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2009. С. 49.
 7. Алчагиров Б. Б., Чочаева А. М., Мозговой А. Г. Поверхностное натяжение жидких околоэвтектических сплавов системы свинец-висмут // ТВТ. 2003. Т. 41. № 6. С. 852–259.
 8. Ибрагимов Х. И., Покровский Н. Л., Пугачев П. П., Семенченко В. К. Исследования поверхностного натяжения систем олово-висмут и олово-свинец. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Каб.-Балк. кн. изд. 1965. С. 269–276.
 9. Park J. Y., Ha J. S., Kang C. S., Shin K. S., Kim M. I., Jung J. P. Study on the soldering in partial melting state (1) analysis of surface tension and wettability // Journal of electronic materials. 2000. Vol. 29. № 10. P. 1145–1152.
 10. Станкус С. В., Хайруллин Р. А., Мозговой А. Г. Плотность и коэффициент объемного термического расширения галлия, индия и их эвтектического сплава в конденсированном состоянии в диапазоне температур 273,15... 1500 К. Таблицы стандартных справочных данных. ГСССД № 244. М.: Стандартинформ. 2009. 34 с.
 11. Лесев В. Н. Моделирование кинетики профиля поверхности малой капли расплава Pb–Li в различных температурных режимах // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2008. № 3. С. 70–73.

Ключевые слова: капля, бинарные расплавы, эксперимент, поверхностное натяжение, математическое моделирование

Статья поступила 16 января 2011 г.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, г. Нальчик
Северо-Кавказский горно-металлургический институт, г. Владикавказ

© Кашежев А. З., Лесев В. Н., Созаев В. А., 2011