

УДК: 532.64: 546.311

## ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И АДГЕЗИОННО-АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СВИНЦА, ОЛОВА И ИНДИЯ

А.З. Кашежев<sup>1)</sup>, А.Г. Мозговой<sup>2)</sup>, М.Х. Понежев<sup>1)</sup>, В.А. Созаев<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ),  
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

<sup>2)</sup>Учреждение Российской академии наук Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13

<sup>3)</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТИ),  
362021, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44

sozaevv@kbsu.ru

В работе приводится обзор по влиянию малых добавок щелочных, щелочноземельных и адгезионно-активных элементов на политермы и изотермы бинарных сплавов на основе свинца, олова и индия

### Введение

Данные по поверхностному натяжению (ПН) и плотности сплавов, содержащих щелочные и щелочноземельные добавки, представляют значительный практический интерес, поскольку подобные добавки из-за высокой активности могут существенно изменять многие физико-химические свойства металла-растворителя. В отличие от расплавов щелочных металлов, концентрационные зависимости ПН сплавов с участием щелочных и щелочноземельных металлов изучены преимущественно в ограниченных концентрационных интервалах, а число изученных подобных систем невелико [1].

Особый интерес вызывают исследования поверхностных свойств сплавов  $Pb - Li, Pb - Na, Pb - K$ . Свинцово-литиевые расплавы доэвтектического и эвтектического состава перспективны в качестве теплоносителей в ядерных установках. Расплавы  $Pb - Na$  и  $Pb - K$  с определенными концентрациями натрия и калия перспективны в качестве жаростойких теплоносителей ядерных установок. Исследования поверхностных свойств сплавов с малыми добавками щелочных металлов важны также для разработки новых высокоактивных припоев и систем металлизации.

При разработке катодных материалов, в которых используются покрытия из щелочных и щелочноземельных металлов и их сплавов, возникает проблема стабильности самих покрытий. Поэтому на практике используют либо композиционные (гетерофазные) катодные материалы, либо в более тугоплавкой металлической матрице растворяют щелочные или щелочноземельные добавки, которые непрерывно, вследствие

поверхностной сегрегации, обогащают поверхность матрицы. К таким системам относят и литий-содержащие сплавы, например,  $Cu - Li$ ,  $Pb - Li$ , которые предлагается использовать в качестве катодов Спиндта и в других изделиях вакуумной микро- и наноэлектроники. Определенный интерес в качестве подобных катодов для некоторого класса электронных приборов могут представлять сплавы  $Sn - Ba$ .

Необходимо отметить, что в ранних экспериментах использовались недостаточно очищенные металлы (в частности, литий), в процессе исследований недостаточно учитывались процессы образования оксидов и изменения состава (за счет испарения щелочных металлов), недостаточное внимание уделялось использованию современных информационных технологий при определении поверхностных свойств расплавов. Температурный интервал измерений был ограниченным, поскольку в опытах применялись приборы, в основном, из молибденового стекла.

Наибольшие затруднения при осуществлении подобных экспериментов обусловлены тем, что в процессе изотермической выдержки возможно проявление эффекта «выгорания» добавки щелочного или щелочноземельного металла, тем более ощутимого тогда, когда измерение ПН проводится на границе металл – вакуум, а не в среде инертного газа.

Данные по ПН систем  $Pb - Li, Pb - Rb, Pb - Cs, Pb - Na, Pb - K$  в литературе встречаются крайне редко [1].

Поверхностные свойства (ПН, углы смачивания, кинетика растекания) бессвинцовых расплавов на основе олова и индия изучены пока так же недостаточно. Особое внимание в литературе уделено припоям на основе эвтектики олова (или расплавов околоэвтектического состава), например, системе  $Sn - Ag$ , а также системам  $Sn - Bi (Sn - Bi - Cu)$ ,  $Sn - Zn, Sn - Sb$  [2-9].

С теоретической точки зрения изучение ПН олова с малыми добавками примесей важно для изучения эффекта температурной буферности ПН [10], который не всегда обнаруживается экспериментально, процессов самоорганизации на поверхности расплавов, влияния эффекта поверхностной сегрегации на ход политерм и изотерм ПН.

Теоретические исследования ПН на основе олова с использованием большого термодинамического потенциала проводили в работе [11], авторы которой рассчитали изотермы систем  $Sn - Zi$  при  $T = 600K$ ,  $Sn - Zn$  при  $T = 723K$ ,  $Sn - Ag$  при  $T = 1250K$  и  $Sn - In$  при  $T = 700K$ . В [11] показано, что существенное влияние на ход изотерм ПН оказывает поверхностная сегрегация второго компонента. Необходимо отметить, что

в области малых концентраций от 0 до 10 ат.% расчеты не проводились. Именно в области малых концентраций примеси наблюдаются наиболее существенные эффекты смачивания. Так, например, в работе Н. Эстатопулоса и сотр. [12] при изучении смачивания сапфира расплавами системы  $Sn - Al$  обнаружено, что при концентрации 1,15 ат.% алюминия в олове наблюдается резкое снижение угла смачивания от  $160^\circ$  до  $\sim 60^\circ$  при  $T \sim 1200K$ .

В работах Н.В. Губенко и сотр. [13, 14] на изотермах ПН были обнаружены «осцилляции», объясняемые протеканием процессов упорядочения на поверхности расплава. При этом самоорганизация структуры поверхностного слоя повторяется с ростом концентрации. Аналогичные «осцилляции» в системе  $Pb - Sn$  были обнаружены в работе [15], в то время как в [16] они не наблюдались.

До недавнего времени строение поверхностного слоя не могло быть детально изучено из-за отсутствия адекватных экспериментальных методов. Только благодаря усовершенствованному методу малоуглового рассеяния было установлено, что поверхностный слой жидкостей при температурах на несколько градусов выше точки плавления представляет собой двумерную квазикристаллическую структуру. Толщина поверхностного слоя оценивается в 1-2 молекулярных (атомных) диаметра. Эти данные так же указывают на возможность самоорганизации поверхностного слоя жидкостей при определенных температурах и концентрациях.

Б.Д. Сумм и М.И. Иванова показали [17], что поверхностный слой (ПС) чистой жидкости имеет агрегатное состояние, отличное от состояния в объеме, т.е. процесс образования ПС можно рассматривать как фазовый переход жидкость – двумерное твердое тело. В рамках этой модели поверхностное натяжение  $\sigma_m$  вблизи температуры плавления  $T_m$  пропорционально теплоте плавления  $Q_m$ , откуда следует, что

$$\sigma_m = Q_m \rho_s \delta = Q_{sl} , \quad (1)$$

где  $\rho_s$  – плотность твердой фазы,  $Q_{sl}$  – теплота плавления ПС в расчете на единицу площади. В первом приближении толщина ПС  $\delta = a$  (где  $a$  – параметр кристаллической решетки данного вещества). Соотношение (1) подтверждено экспериментально.

Таким образом, вопрос о влиянии малых примесей на ПН металлов остается актуальным и необходимо больше экспериментальных данных по ПН разбавленных расплавов, полученных с использованием более чистых металлов и с привлечением более точных методов измерений.

## Методика измерений

Измерения ПН разбавленных сплавов на основе свинца, олова и индия проводились на оригинальной установке (с водоохлаждаемым корпусом) [18] методом лежащей капли с погрешностью менее 1% в широком интервале температур в атмосфере гелия (или в вакууме  $\sim 0,01$  Па).

Перед фотографированием с помощью цифровой камеры капля выдерживалась при постоянной температуре в течение 10 мин.

Обработка цифрового изображения капли проводилась двумя путями. Первый, традиционный, заключается в обмере профиля капли по методикам Д.В. Хантадзе [19] и Дорсея [20], в то время как второй реализуется с применением численных методов.

Типичный вид капли исследуемого вещества и ее параметры на снимке представлены на рис. 1.

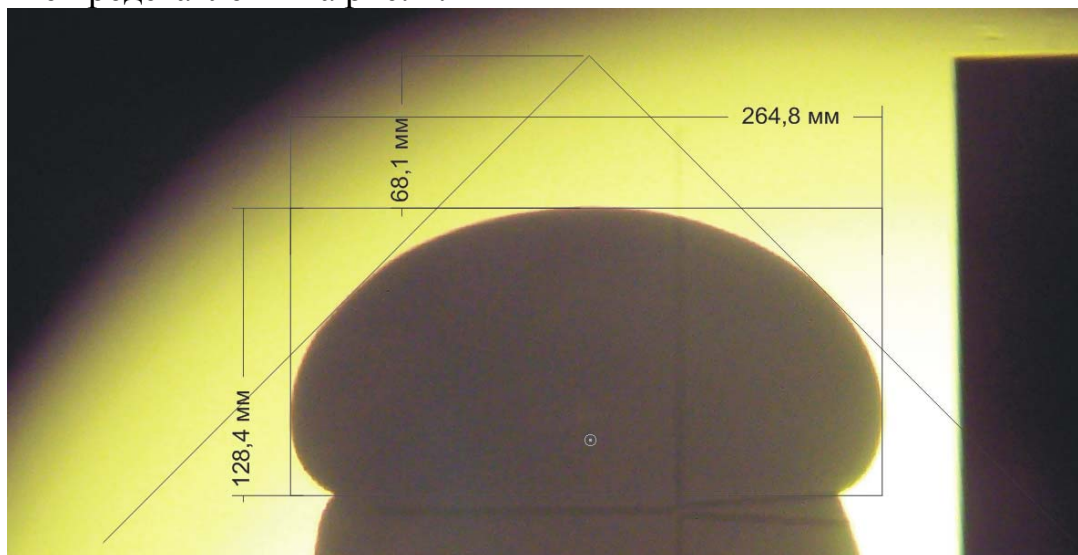


Рис. 1. Типичная фотография в методе большой капли. (Указанные на снимке параметры соответствуют изображению, а не самой капле)

Обмер капли проводился с использованием быстродействующего программного комплекса, позволяющего обрабатывать цифровое изображение капли и проводить оптимизационную процедуру для определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости методами лежащей капли (на подложке), «большой» капли (в чашке), отрыва капли (висящей капли) [21]. В основе методики лежит идеология численного интегрирования уравнения Юнга-Лапласа, записанного в виде

$$-\frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} + \frac{1}{y(1+y'^2)^{1/2}} = \frac{H-x}{a^2} + \frac{2}{R_0}, \quad (2)$$

где  $a^2 = \sigma/(\Delta\rho g)$  – капиллярная постоянная,  $\sigma$  – коэффициент

поверхностного натяжения,  $H$  – высота капли,  $[x, y(x)]$  – координаты границы меридионального сечения капли,  $R_0$  – радиус кривизны в верхней точке капли,  $\Delta\rho$  – разность плотностей жидкости и окружающего газа.

Автоматизированный комплекс, в котором последовательно реализуются три блока, разработан в виде приложения для операционных систем Windows с использованием среды программирования DELPHI.

Блок обработки изображений осуществляет считывание графических файлов, содержащих изображения меридионального сечения капли и выделение профиля капли. Граница капли определяется в два этапа: 1) цифровая обработка изображения с использованием высокочастотного фильтра; 2) определение контура капли методом пространственного дифференцирования. Результатом второго этапа является зависимость диаметра горизонтального сечения от высоты капли.

В вычислительном блоке рассчитываются теплофизические свойства жидкости с использованием линейных моделей. Возможно применение более сложных нелинейных моделей, но в этом случае время счета существенно увеличивается.

Блок вывода результатов формирует файл отчета обработки экспериментальных данных.

Сплавы систем  $Sn - Ba$ ,  $Sn - Sr$  и  $Pb - Ca$  готовились в стеклянных ампулах в атмосфере гелия в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины (г. Харьков). Слитки твердых растворов (ТР) и образцы из них до проведения опытов хранились в вакуумном масле марки ВМ-1.

При измерениях ПН использовались графитовые чашечки, в которые капля сплава подавалась через стеклянную воронку с вытянутым капилляром. Внутренний объем чашечек калибровался по ртути. Нами предварительно проводились измерения температурных зависимостей краевых углов смачивания подложек исследуемыми веществами. Оказалось, что углы смачивания уменьшаются с ростом температуры, но во всех случаях  $\Theta > \pi/2$ , что указывает на отсутствие заметного взаимодействия между расплавом и графитом.

### **Система $Pb - Li$**

ТР системы свинец – литий получали сплавлением исходных чистых навесок свинца марки С0000 и лития чистотой 99,8 мас.% в стеклянных ампулах в атмосфере гелия. Концентрации ТР выбирались ниже предела растворимости и контролировались по остаточному сопротивлению.

Необходимые для оценки ПН значения плотности оценивали по

профилю капли методом [19] с использованием таблиц Башфорта–Адамса, а обмер капли проводился по методу [20].

На рис. 2 приведены политермы ПН расплавов  $Pb - Li$ , полученные в интервале от точки плавления до  $\sim 1100K$ , из которого видно, что с увеличением температуры ПН понижается линейно [22].

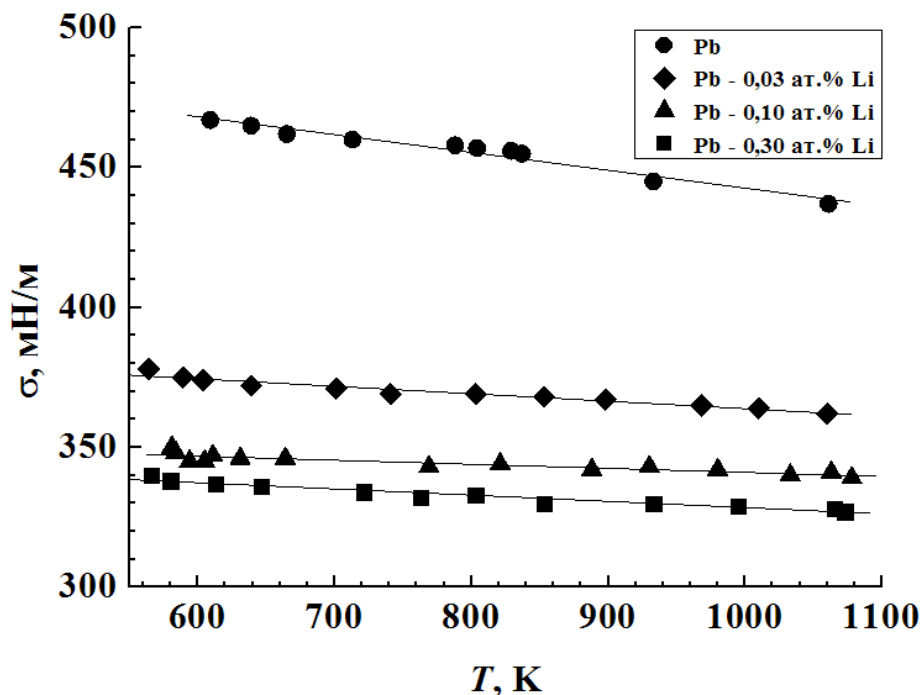


Рис. 2. Политермы ПН системы  $Pb - Li$

На рис. 3 представлена изотерма ПН расплавов  $Pb - Li$  при  $T = 973K$ .

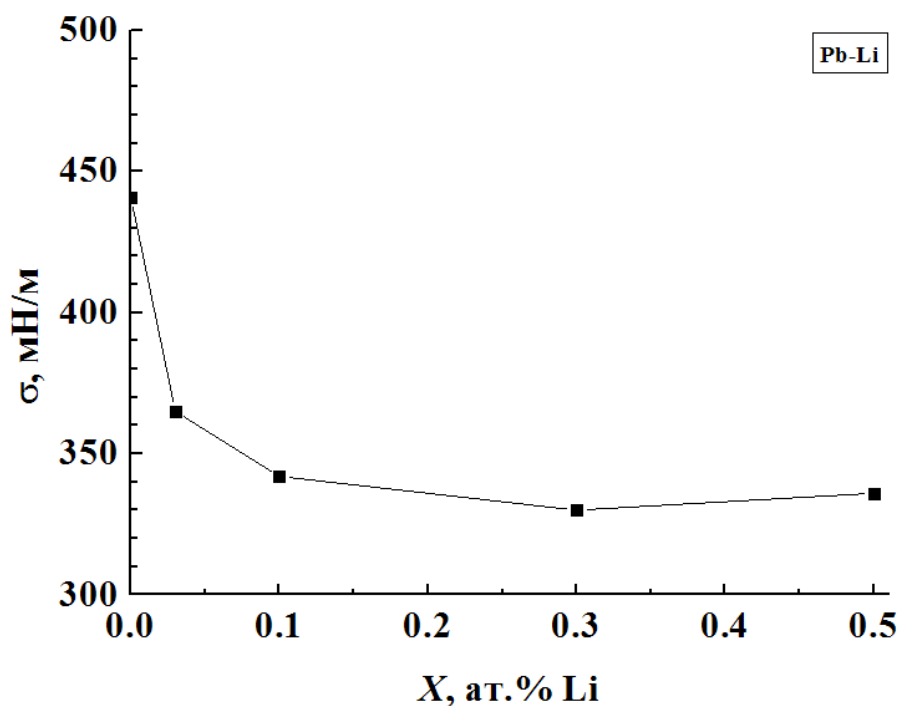


Рис. 3. Изотерма ПН расплавов  $Pb - Li$

Результаты измерений ПН жидкого свинца настоящей работы сравнивались с рекомендуемыми данными [23]. Литературные данные существенно отличаются друг от друга, так как они были получены с помощью различных методов измерений и на разных подложках, в одних случаях измерения проводились в вакууме, в других – в атмосфере инертных газов. Кроме того, в опытах использовался свинец разной чистоты.

Например, в работе [24] для свинца марки С00 при температуре плавления 600,5 К для ПН получены значения  $\sigma = 488,8 \text{ мН/м}$  и  $d\sigma/dT = -0,08 \text{ мН/(м}^\circ\text{К)}$ . К сожалению, в [24] не указана степень вакуумирования опытной установки. Рекомендуемые значения  $\sigma$  и  $d\sigma/dT$  для Pb (99,999 мас.%) при  $T_{пл}$  приводятся в работе [25]:  $\sigma = 470 \text{ мН/м}$ ,  $d\sigma/dT = -0,085 \text{ мН/(м}^\circ\text{К)}$ . Условия проведения эксперимента, наиболее близкие к нашим, были реализованы в работе [26], где с использованием графитовых подложек в атмосфере гелия в интервале температур от 823 до 1273 К при  $d\sigma/dT = -0,11 \text{ мН/(м}^\circ\text{К)}$  было получено значение ПН в точке плавления  $\sigma = 462 \text{ мН/м}$ , что на 2% отличается от наших данных ( $\sigma = 472 \text{ мН/м}$ ). Плотность в работе [26] не измерялась, а была заимствована из работы [27], что могло повлиять на значения  $\sigma$ .

Значение  $d\sigma/dT = -0,085 \text{ мН/(м}^\circ\text{К)}$ , полученное нами, совпадает с рекомендуемым в [25].

Отметим, что теоретические оценки  $\sigma$  и  $d\sigma/dT$  для свинца при температуре плавления по С.Н. Задумкину и П.П. Пугачевичу дают  $\sigma = 462 \text{ мН/м}$  и  $d\sigma/dT = -0,1 \text{ мН/(м}^\circ\text{К)}$  соответственно [28], а по С.И. Попелю  $\sigma = 454 \text{ мН/м}$  [25]. Интересно сравнить наши данные по свинцу с данными Х.И. Ибрагимова и др. [29], где использовался свинец особой чистоты (99,9999 мас.%): при 623 К ими было получено значение ПН  $\sigma = 437,9 \text{ мН/м}$ , что близко к нашим данным.

К сожалению, результаты измерений ПН расплавов с концентрациями лития от 0 до 0,05 ат.% сравнить затруднительно, так как подобные данные в литературе отсутствуют. Но обращает на себя внимание тот факт, что малые добавки лития существенно понижают ПН свинца (рис. 2). Так, например, добавка 0,3 ат.% Li снижает  $\sigma$  более, чем на 100 мН/м. Во всем температурном интервале исследования зависимости  $\sigma(T)$  линейны и  $d\sigma/dT < 0$ , что указывает на отсутствие химических соединений на поверхности расплава данного состава. Однако при переходе от состава к составу степень упорядоченности в поверхностном слое может меняться. Этим, по-видимому, объясняется разный наклон политерм.

## Система Sn - Ba

В последнее десятилетие интерес к исследованию ПН олова и сплавов на его основе вновь возрос [30-34], поскольку подобные расплавы могут быть использованы при создании легкоплавких припоев для бесфлюсовой пайки алюминия и его сплавов [34, 35].

В настоящем разделе представлены результаты исследований политерм ПН и плотности расплавов олово-барий. Образцы готовились сплавлением олова чистотой 99,9995 мас. % и бария чистотой 99,9 мас. %.

Для обработки изображений капель, получаемых в экспериментах, использовалась автоматизированная система, позволяющая оперативно получать данные по ПН [36, 37].

Результаты измерений ПН для системы Sn - Ba показаны на рис. 4, 5. Малые добавки бария резко снижают ПН сплавов, что объясняется поверхностной активностью бария по отношению к олову ( $\sigma_{Sn} = 580 \text{ мН/м}$ ,  $\sigma_{Ba} = 224 \text{ мН/м}$ ) и на политермах ПН наблюдается излом (рис. 4). Уравнения политерм плотности изученных систем приведены в таблице.

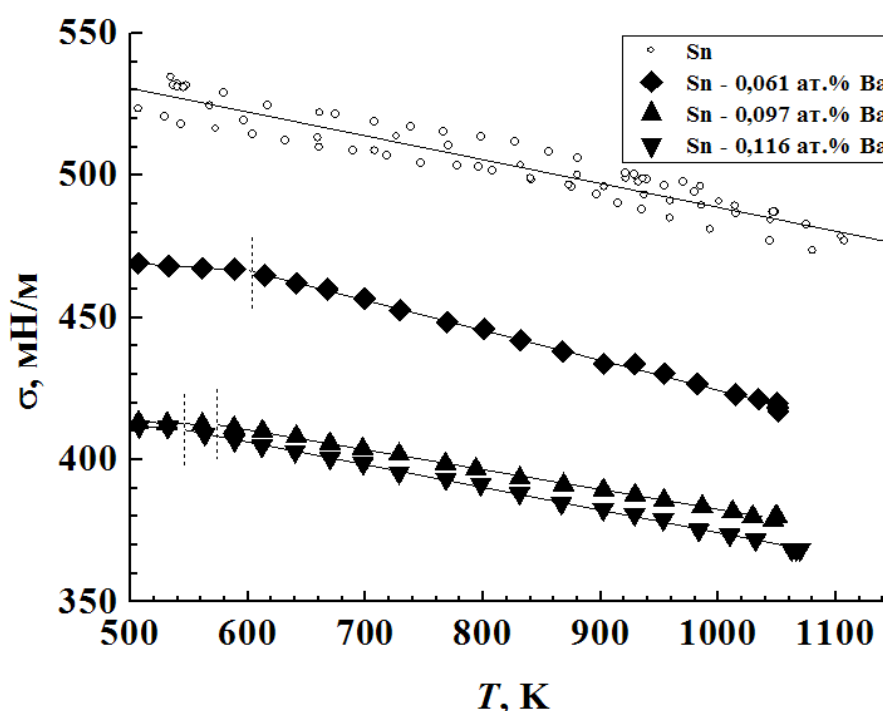
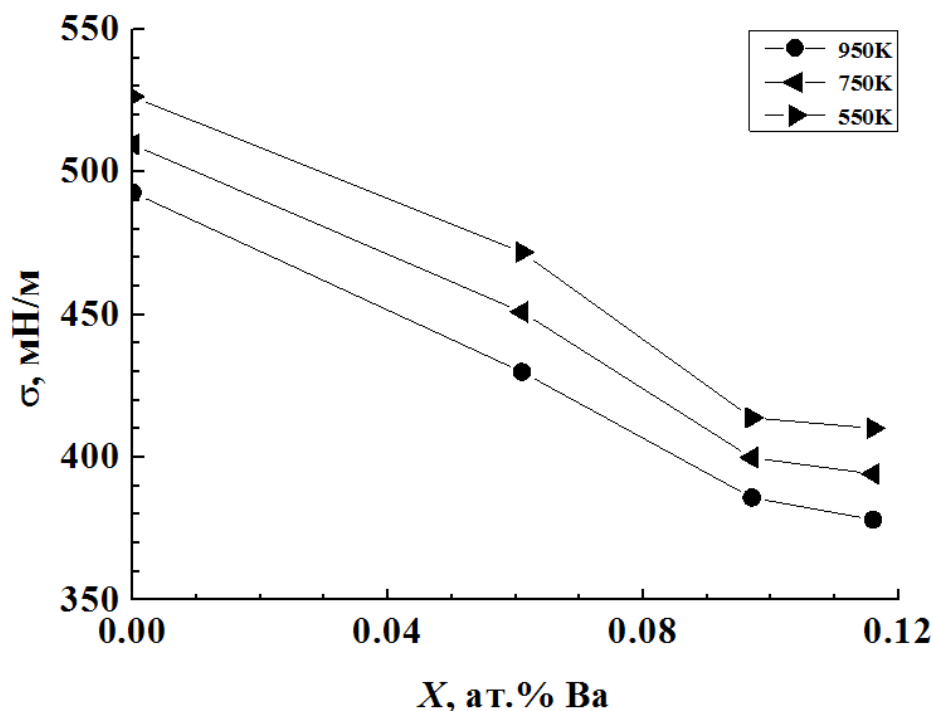


Рис. 4. Политермы ПН системы Sn - Ba .



Рис. 5. Изотермы ПН расплавов  $Sn - Ba$ .

Значения ПН чистого олова удовлетворительно согласуются с аппроксимацией результатов Х.И. Ибрагимова и др. [29]:

$$\sigma = 569,53 - 0,0548T \text{ (мН/м)}, \quad (3)$$

а также с данными работы Парка с сотр. [38], в которой приводится

$$\sigma = 580,00 - 0,0650T \text{ (мН/м)}. \quad (4)$$

Таблица 1. Коэффициенты  $A$ ,  $B$  линейных аппроксимаций плотности  $\rho = A - B \cdot T$  в расплавах на основе свинца, олова и индия

Расплав	$A$ , кг/м <sup>3</sup>	$B$ , кг/(м <sup>3</sup> × К)	Расплав	$A$ , кг/м <sup>3</sup>	$B$ , кг/(м <sup>3</sup> × К)
$Sn$	7309	0,641	$Pb$	10468	0,59
$Sn - 0,061$ ат. % $Ba$	7299	0,626	$Pb - 0,03$ ат.% $Li$	9539	0,31
$Sn - 0,097$ ат. % $Ba$	7297	0,620	$Pb - 0,10$ ат.% $Li$	9524	0,32
$Sn - 0,116$ ат. % $Ba$	7279	0,614	$Pb - 0,30$ ат.% $Li$	9045	0,52
$Sn - 0,01$ ат. % $Ag$	7302	0,616	$Pb - 0,50$ ат.% $Li$	8969	0,61
$Sn - 0,03$ ат. % $Ag$	7315	0,627	$Pb - 0,019$ мас.% $Ca$	11768	0,18
$Sn - 0,05$ ат. % $Ag$	7342	0,642			
$Sn - 0,10$ ат. % $Ag$	7356	0,651	$In$	7240	0,537
$Sn - 3,80$ ат. % $Ag$	7363	0,682	$In - 0,1$ ат. % $Ti$	7205	0,601
$Sn - 0,591$ ат. % $Sr$	7277	0,582	$In - 0,3$ ат. % $Ti$	7195	0,589
$Sn - 1,928$ ат. % $Sr$	7319	0,635	$In - 0,5$ ат. % $Ti$	7173	0,574

ПН расплавов  $Sn - Ba$  снижается с увеличением температуры, при этом температурные коэффициенты ПН близки к  $d\sigma/dT$  для чистого олова. Данные по политермам ПН расплавов олово-барий в литературе, насколько нам известно, отсутствуют. Некоторый излом на зависимостях  $\sigma(T)$ , видимо, объясняется изменением концентрации бария в ПС расплава.

Из рис. 5 видно, что малые добавки бария к олову приводят к резкому снижению ПН ( $\sim 100$  мН/м). Отмеченный факт объясняется тем, что в данной системе барий является поверхностно-активной добавкой.

### Системы $Sn - Sr$ и $Sn - Ag$

Сплавы системы  $Sn - Sr$  готовились в стеклянных ампулах в атмосфере гелия из исходных металлов чистотой: олово – 99,9995 мас. % (марка ОВЧ-000), стронций – 99,5 мас. %. Сплавы системы  $Sn - Ag$  готовились сплавлением исходных навесок в кварцевых ампулах в вакууме  $\sim 0,01$  Па из такого же олова и серебра чистоты 99,999 мас. %.

Для обработки изображений капель использовалась система [36, 37].

На рис. 6 представлены политермы ПН олово-серебряной эвтектики, а на рис. 7 – данные по сплавам системы олово – серебро. На рис. 8 приведены политермы ПН сплавов олово – стронций.

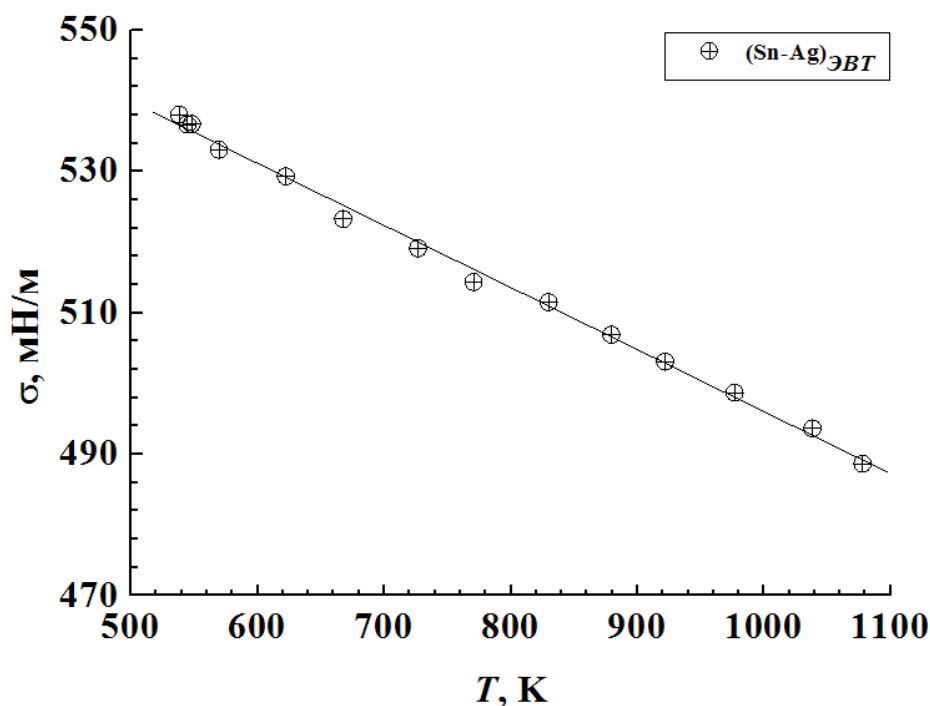
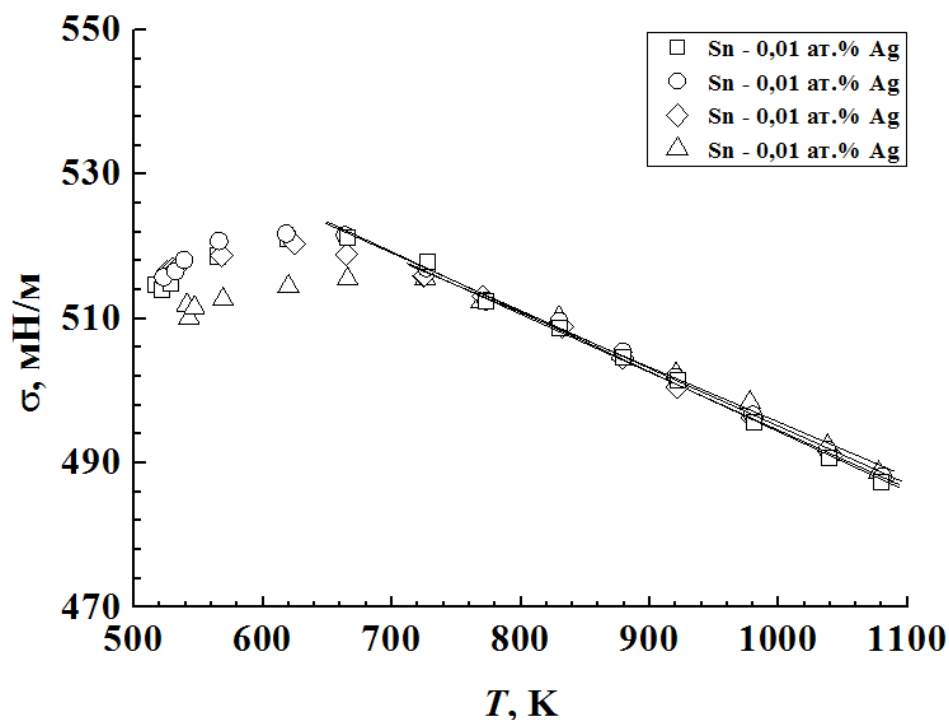
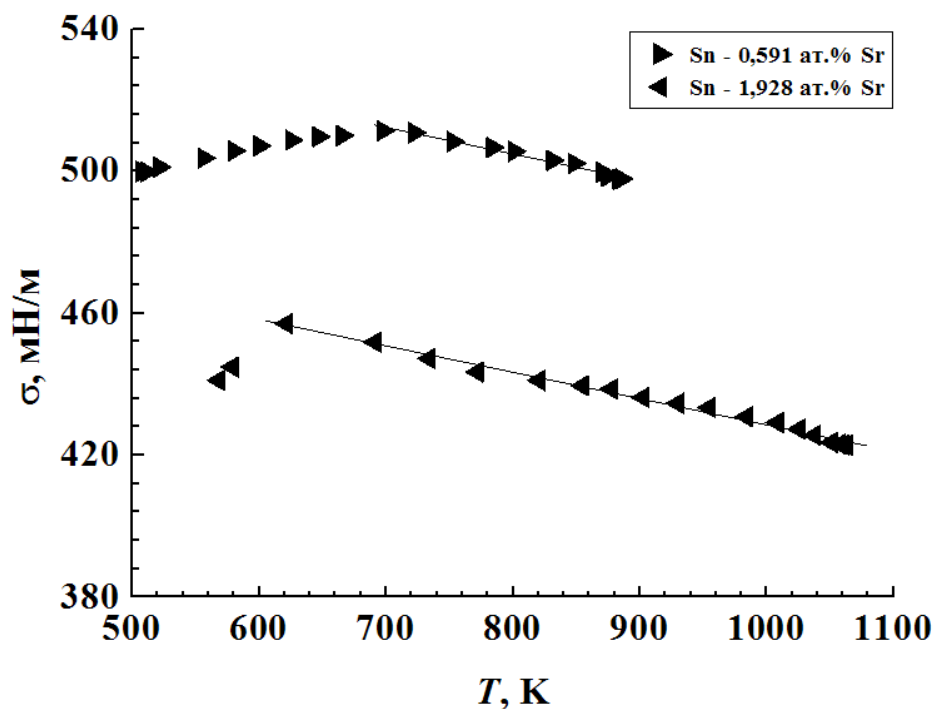


Рис. 6. Политерма ПН сплава  $Sn - 3,8$  ат.%  $Ag$

Рис. 7. Политермы ПН системы  $Sn - Ag$ Рис. 8. Политермы ПН системы  $Sn - Sr$ 

На политермах ПН в системах  $Sn - \{0,01, 0,03, 0,05, 0,10\}$  ат.% Ag и  $Sn - \{0,591; 1,928\}$  ат.% Sr имеются изгибы (рис. 7, 8). ПН в области справа от максимумов хорошо аппроксимируются линейным приближением.

Появление максимума на политермах ПН в системах  $Sn - Ag$  и  $Sn - Sr$  можно объяснить на основе уравнения С.И. Попеля и В.В. Павлова

для температурного коэффициента ПН (ТКПН) [10], описывающего эффект «температурной буферности».

В сплавах  $Sn - Sr$  дополнительной причиной нелинейности политерм ПН могло стать частичное испарение стронция (хотя исследования проводились в атмосфере гелия). На это указывают отклонения плотности от линейной зависимости в области высоких температур.

### Система $Pb - Ca$

На рис. 9 приводится политерма ПН сплава  $Pb + 0,019 \text{ мас.}\% Ca$ .

Значения плотности в системе свинец-кальций хорошо описываются линейной зависимостью (см. таблицу), в то время как на политерме ПН обнаружен максимум при температуре  $T \sim 1115K$  (рис. 9), справа от которого ПН линейно убывает.

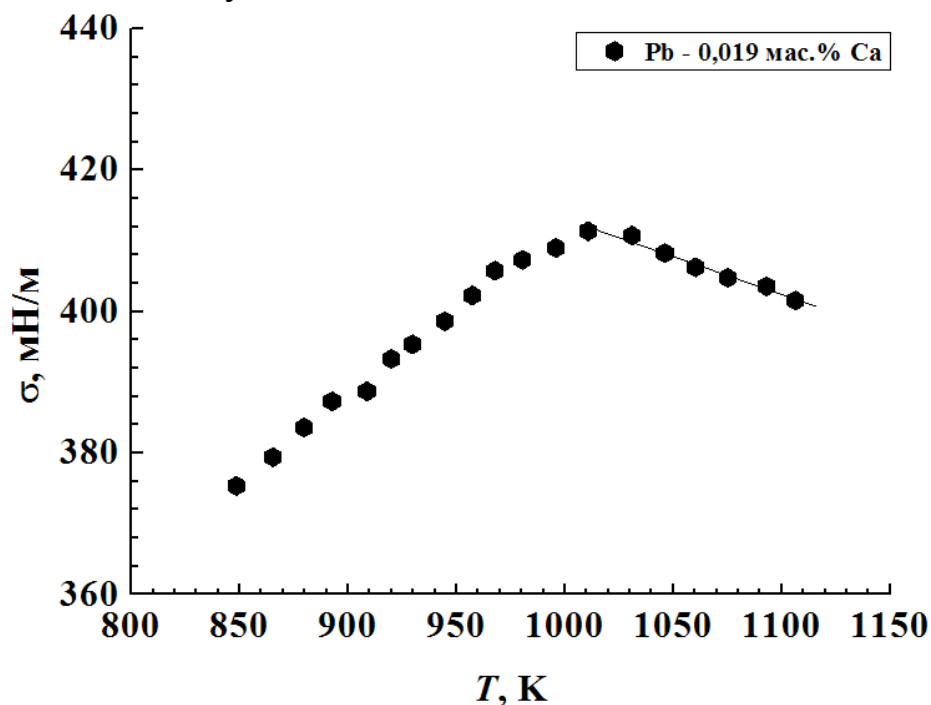


Рис. 9. Политерма ПН расплава  $Pb + 0,019 \text{ мас.}\% Ca$

В системе  $Pb - Ca$  дополнительной причиной нелинейности политермы ПН могло стать частичное испарение кальция (хотя исследования проводились в атмосфере гелия). Следует отметить, что в системе  $Pb - Ca$  коэффициенты линейного уравнения, аппроксимирующего экспериментальные данные справа от обнаруженного максимума, близки к значениям, как полученным нами для аналогичных зависимостей чистого свинца [22], так и рекомендуемым [25].

Появление максимума на политерме ПН в системе свинец-кальций можно так же объяснить также на основе уравнения [10].

## Система $In - Ti$

Температурная зависимость ПН расплавленного чистого индия изучена достаточно хорошо [39-41], в то время как имеющиеся в литературе опытные данные по ПН жидких индиевых сплавов весьма ограничены и противоречивы. Так, измерения ПН жидких сплавов индия с медью и серебром были проведены в [41], где показано, что политермы ПН линейны во всей области исследованных температур и концентраций. ПН расплавленных индий-оловянных сплавов исследовалось в [40, 42], причем в [42] изотермы ПН представляют собой прямые, а в [41] они нелинейны при температурах 525 и 1213 К.

Большой практический интерес представляют исследования малых добавок адгезионно-активного титана на ПН индия. Опытные данные по ПН жидких сплавов системы  $In - Ti$  в литературе отсутствуют. Лишь в [43, 44] был обнаружен порог смачивания расплавленными индий-титановыми сплавами с концентрацией  $Ti$  не более 0,5 ат.% фторида кальция в температурном диапазоне 1173-1423 К. В работе [44] с целью выявления механизма этого явления был расширен круг исследованных металлов ( $Ga$ ,  $Ge$ ,  $In$ ,  $Sn$  и  $Au$ ), в которые вводились малые добавки титана.

В настоящем разделе приводятся результаты исследований политерм плотности и ПН чистого индия и трех индий-титановых сплавов в жидкой фазе в диапазоне от температуры плавления до  $\sim 1150K$ . На рис. 10 представлены политермы, а на рис. 11 – изотермы ПН расплавов  $In - Ti$ .

Доверительная погрешность результатов проведенных экспериментов, объединяющая систематическую и случайную составляющие, рассчитывалась по методике [45] и составила 1% для плотности и 2% для ПН металлических расплавов. Из рис. 10 видно, что ПН вначале увеличивается, а затем уменьшается с повышением температуры. Величина этого эффекта превышает погрешность измерений ПН металлических расплавов.

Необходимо отметить, что ПН жидких сплавов системы  $In - Ti$  увеличивается с ростом концентрации титана.

Регрессионно-статистический анализ результатов такой обработки с использованием критерия Фишера [46] показал, что во всех случаях оптимальным является линейное аппроксимирующее уравнение. Среднее квадратическое отклонение опытных данных по плотности и ПН исследованных расплавов от рассчитанных по аппроксимирующему уравнению не превышало 0,4%.

Так как литературные данные по плотности и ПН индий-титановых сплавов в жидкой фазе отсутствуют, то надежность и точность

выполненных измерений проверялись по соответствующим результатам для чистого индия.

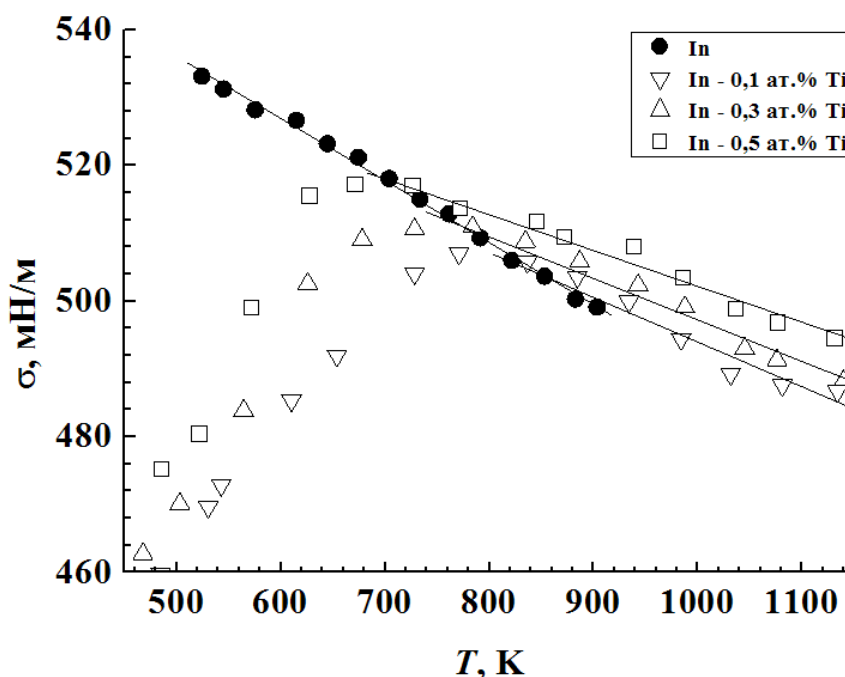


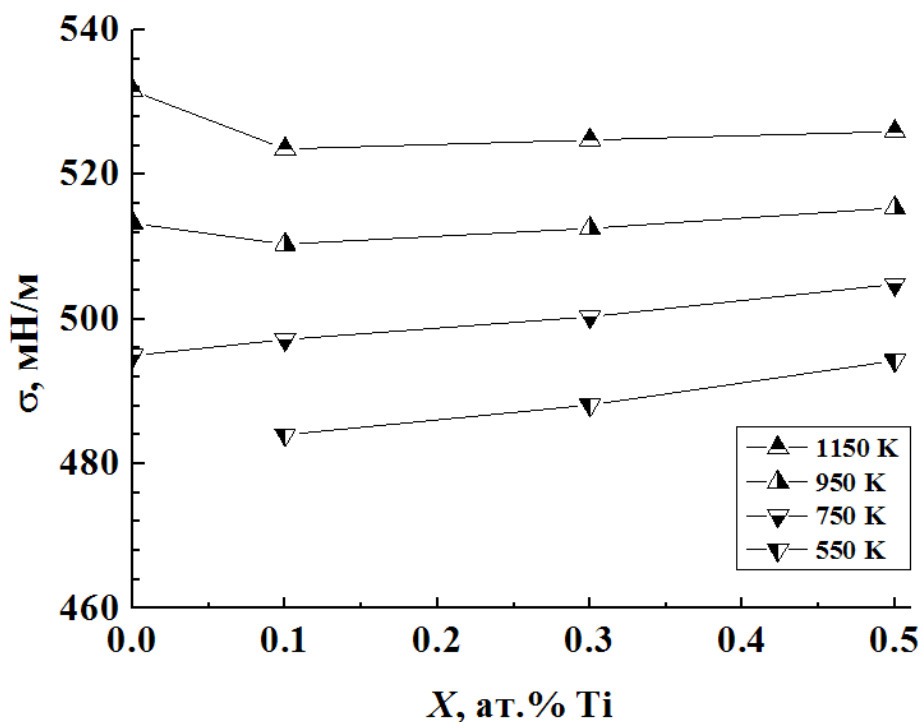
Рис. 10. Политермы ПН системы  $In-Ti$

Оказалось, что расхождение между ними и рекомендуемыми справочными данными по плотности [47] и ПН [48] расплавленного индия лежит в пределах оцененной ранее доверительной погрешности проведенных экспериментов.

Появление максимума на политермах ПН жидких сплавов системы  $In-Ti$  можно объяснить на основе уравнения [10].

Температурная зависимость ПН изученных [49] индий-титановых сплавов определяется двумя конкурирующими процессами. С одной стороны, рост температуры приводит к снижению их ПН, с другой – с повышением температуры увеличивается поверхностная концентрация титана – компонента сплавов с более высоким значением ПН в жидкой фазе, чем индий ( $\sigma_{Ti} = 1558 \text{ мН/м}$ ,  $\sigma_{In} = 556 \text{ мН/м}$  [25]), что, в конечном счете, приводит к увеличению ПН этих металлических расплавов.

На рис. 11 приводятся изотермы ПН системы индий – титан, из которого видно, что при температурах 950 К и 1150 К добавки титана приводят к увеличению ПН индия, т.е. в указанном диапазоне температур титан ведет себя как инактивная добавка.

Рис. 11. Изотермы ПН расплавов *In-Ti*

При более низких температурах (550 К и 750 К) добавка 0,1 ат.% титана приводит к снижению ПН. Дальнейшее увеличение концентрации титана в индии приводит к росту ПН. Подобное поведение требует дальнейшего исследования.

Интересно отметить, что наибольшие пороги смачивания индий-титановыми расплавами, представленные в работе [50], наблюдаются как раз при сравнительно низких температурах. Это, видимо, связано с тем, что на поверхности расплава происходят некоторые процессы упорядочения структуры, подобные описанным Н.В. Губенко [13, 14].

### Система *In - Na*

Результаты изучения ПН в системе *In - Na* представлены на рис. 12 и 13. Из рис. 12 видно, что политермы ПН индия и расплавов *In*-{0,02; 0,1; 0,3 и 0,5} ат.% *Na* линейно понижаются с увеличением температуры [51]. Малые добавки натрия снижают ПН индия, т.е. натрий является поверхностно-активной добавкой (рис. 12, 13).

Из рис. 13, где показана зависимость ПН расплавов *In - Na* от концентрации при температуре  $T = 1073\text{K}$ , видно так же, что с увеличением концентрации натрия на зависимости  $\sigma(X)$  наблюдается минимум при  $X = 0,02$  ат.% *Na*, что, возможно, связано с изменением межатомного взаимодействия по мере увеличения концентрации натрия.

Эта особенность проявляется и на углах смачивания расплавами *In – Na* реакторной стали 12X18Н9Т [52].

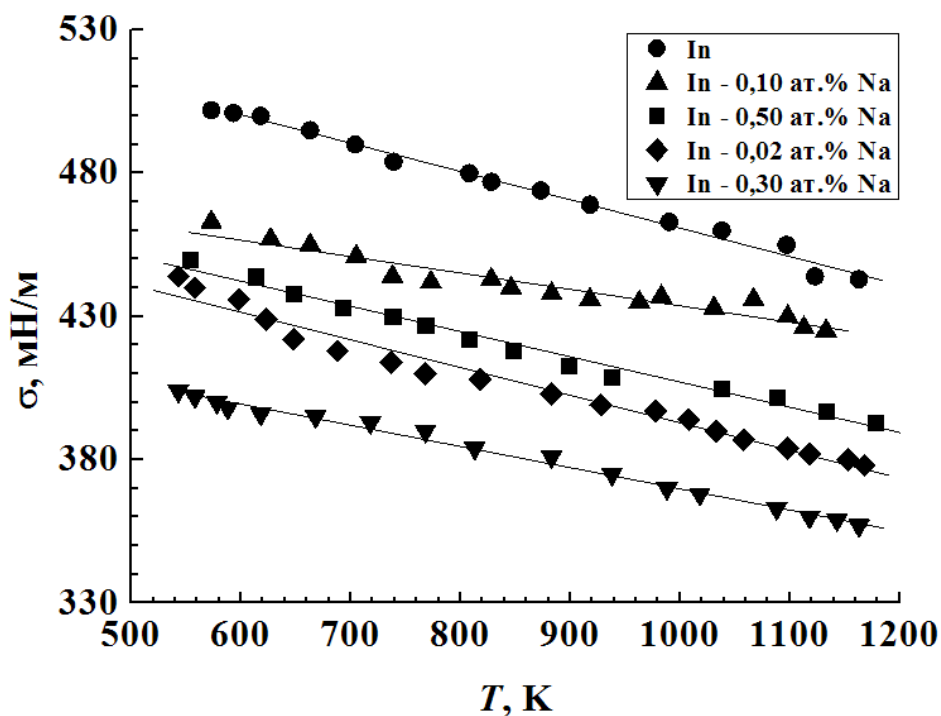


Рис. 12. Политермы ПН системы *In – Na*

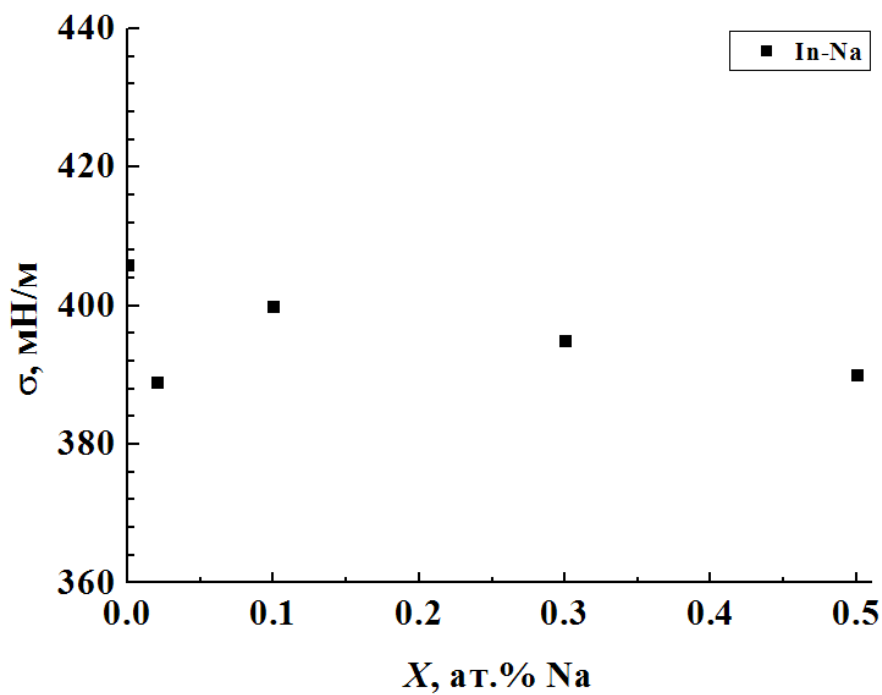


Рис. 13. Изотерма ПН расплавов *In – Na*



## Заключение

С использованием графитовых подложек получены политермы поверхностного натяжения  $\sigma$  и плотности свинца  $\rho$  разбавленных расплавов:  $Pb-Li$ ,  $Pb-Ca$ ,  $Sn-Ba$ ,  $Sn-Sr$ ,  $Sn-Ag$ ,  $In-Ti$ ,  $In-Na$  в широком интервале температур. Установлено, что политермы ПН и плотности в системах  $Pb-Li$ ,  $Sn-Ba$ ,  $In-Na$  удовлетворительно описываются линейными уравнениями с отрицательными температурными коэффициентами  $d\sigma/dT$  и  $d\rho/dT$ . В системах  $Sn-Sr$ ,  $Sn-Ag$ ,  $Pb-Ca$ ,  $In-Ti$  обнаружены нелинейные политермы ПН, объясняемые, главным образом, эффектом «температурной буферности» ПН.

На изотермах ПН изученных систем существенных особенностей не обнаружено, за исключением системы  $In-Na$ . Показано, что в области малых концентраций при  $X=0,02$  ат.%  $Na$  на зависимости  $\sigma(X)$  расплавов индий-натрий наблюдается минимум.

## Библиографический список

1. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием / Б.Б. Алчагиров // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М. ИВТАН, 1991. – № 3-4. – С. 1-178.
2. Hareesh, M. Ramirez and Sungho Jin Lead-Free Universal Solders for Optical and Electronic Devices / M. Hareesh, G. Ainissa // Journal of Electronic Materials, Special Issue Paper. – 2002. – V. 31. – №11. – P. 1160-1165.
3. Lee, K.Y. Interfacial Microstructure Evolution in Pb-Free Solder Systems / K.Y. Lee, M. Li // Journal of Electronic Materials. – 2003. – V.32. – № 8. – P. 906-912.
4. Liu, X.J. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Sn-Au-Ni System / X.J. Liu, M. Kinaka, Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // Journal of Electronic Materials. – 2005. – V.34. – № 5. – P. 670-679.
5. Lauerma, I. Oberflächenspannungsmessungen VIII. Die Oberflächenspannungen von schmelzflussigen Silber, Zinn und Silber-Zinn-Legierungen / I. Lauerma, G. Metzger, F. Sauerwald // Z. Phys. Chem. (DDR). – 1961. – B. 216. – № 1-4. – S. 42-49.
6. Ohnuma, I. Pb-free solders: Part II / I. Ohnuma, K. Ishida, Z. Mozer, W. Gasior, K. Bukat, J. Pasturz, R. Kiesel, J. Sitek // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2006. – V. 27. – № 3. – P. 245-254.
7. Mozer, Z. Surface tension of liquid Ag-Sn alloys: experiment versus modelling / Z. Mozer, W. Gasior, J. Pstrus // J. Phase Equilib. – 2001. – V. 22. – № 3. – P. 254-258.
8. Mozer, Z. Database on Pb-free soldering materials, surface tension and density, experiment vs modeling / Z. Mozer, W. Gasior, A. Debski // Data Sci. J. – 2005. – V. 4. – P. 195-208.
9. Liu, X.J. Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria and surface tension of Ag-Sn-In system / X.J. Liu, Y. Inohana, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Z. Mozer, W. Gasior, J. Pstrus // Journal of Electronic Materials. – 2002. – V. 3. – P. 1139-1151.
10. Попель, С.И. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов /

- С.И. Попель, В.В. Павлов // В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: КБГУ, 1965. – С. 46-60.
11. Prasad, L.C. Surface tension and viscosity of Sn-based binary liquid alloys / L.C. Prasad, R.K. Jha // Phys. Stat. Sol. A. – 2005. – № 14. – P. 2709-2719.
  12. Lee, J.G. Wettability of sapphire by Sn-Al alloys / J.G. Lee, D. Chatain, L. Coudurier, N. Eustathopoulos // Journal of materials science letters. – 1988. – V. 7. – P. 961-963.
  13. Губенко, А.Я. Влияние структурных превращений в расплаве на его поверхностное натяжение / А.Я. Губенко, А.Н. Шотаев, В.А. Ерманченков // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1982. – № 9. – С. 47-52.
  14. Губенко, А.Я. Влияние примесей на объемные и поверхностные свойства жидких сплавов / А.Я. Губенко // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – № 3. – С.25-29.
  15. Алчагиров, Б.Б. Влияние малых примесей свинца на поверхностное натяжение олова / Б.Б. Алчагиров, А.М. Чочаева, Т.М. Таова // Вестник КБГУ. Сер. Физическая. – Нальчик: КБГУ. – 2001. – Вып. 6. – С. 20-21.
  16. Ибрагимов, Х.И. Исследования поверхностного натяжения систем олово-висмут и олово-свинец / Х.И. Ибрагимов, Н.Л. Покровский, П.П. Пугачевич, В.К. Семенченко // в кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 269-276.
  17. Сумм, Б.Д., Иванова, М.И. Объекты и методы коллоидной химии и нанохимии // Успехи химии. – 2000. – Т. 59. – № 11. – С. 995-1008.
  18. Понежев, М.Х. Поверхностные свойства некоторых жидкометаллических систем на основе меди, алюминия: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / М. Х. Понежев. – Нальчик: КБГУ, 1998. – 15 с.
  19. Хантадзе, Д.В. Некоторые приложения теории капиллярности при физико-химическом исследовании расплавов. / Д.В. Хантадзе, Э.Г. Оникашвили, Ф.Н. Тавадзе. – Тбилиси: Мецниереба, 1971. – 115 с.
  20. Dorsey, N.E. A new equation for the determination of surface tension from the form of a sessile drop or bubble. / N.E. Dorsey // J. Wash. Acad. Sci. – 1928. – V. 18. – № 19. – P. 505–509.
  21. Директор, Л.Б. Вычислительный комплекс для определения теплофизических свойств жидкостей / Л.Б. Директор, А.З. Кашежев, И.Л. Майков, А.Г. Мозговой, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Тезисы докладов Межведомственного семинара «Технология щелочных жидкометаллических теплоносителей» (Теплофизика-2009), 28-30 октября 2009. – Обнинск, 2009. – С. 46-47.
  22. Канчукоев, В.З. Политермы поверхностного натяжения и плотности расплавов системы свинец-литий / В.З. Канчукоев, М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47. – № 92. – С. 311-314.
  23. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
  24. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение расплавленных галлия, индия, свинца и висмута при температурах до 800 К / Б.Б. Алчагиров, А.Г. Мозговой, М.А. Покрасин и др. // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» 14-16 сентября 2004. – Т. 2. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – С. 77-80.
  25. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах. / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 432 с.
  26. Joud, J.-C. Determination de la tension superficielle des alliages Ag–Pb et Cu–Pb par la methode de la goutte posee / J.-C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard, P. Desre // J. Chim. Phys. et de Phys.-Chim. Biol. – 1973. – Т.70. – № 9. – P. 1290-1294.

27. *Sauerwald, F.* The densities of molten alloys with Segregation Tendencies / F. Sauerwald // *Advances Phys.* – 1967. – V. 16. – № 63. – P. 545-550.
28. *Задумкин, С.Н.* Температурная зависимость поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин, П.П. Пугачевич // *ДАН СССР.* – 1962. – Т. 146. – № 6. – С. 1363–1366.
29. *Ибрагимов, Х.И.,* Исследование поверхностного натяжения систем: олово-висмут и олово-свинец / Х.И. Ибрагимов, Н.Л. Покровский, П.П. Пугачевич, В.К. Семенченко // в сб.: *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.* – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 269-276.
30. *Ниженко, В.И.* Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения расплавов системы Al–Sn / В.И. Ниженко, Д.И. Смирнов // *Расплавы.* – 1996. – № 1. – С. 3-8.
31. *Ахкубеков, А.А.* Исследование паяных соединений керамических плат с алюминиевыми основаниями / А.А. Ахкубеков, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // *Труды Международной научно – практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» (Пьезотехника–99) 15-21 августа 1999.* – Ростов-на-Дону, 1999. – Т. 1. – С. 20-25.
32. *Moser, Z.* Database on Pb–free soldering materials, surface tension and density, experiment vs modeling / Z. Moser, W. Gasior, A. Debski // *Data Sci. J.* – 2005. – V. 4. – P. 195-208.
33. *Liu, X.J.* Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria and surface tension of Ag–Sn–In system / X.J. Liu, L. Inohana, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus // *Journal of electronic materials.* – 2002. – V. 31. – P. 1139-1151.
34. *Патент СССР. – №1274907. В23К35126.* Припой для лужения и пайки алюминия и его сплавов. / Созаев В.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А.К. // *БИ.* – 1992. – № 41.
35. Способ пайки алюминия и его сплавов: а.с. 1792023 СССР: Кл. В 23Л1/00 / А.А. Ахкубеков, С.Д. Мельников, В.А. Созаев и др. (СССР).
36. *Директор, Л.Б.* Автоматизированный программный комплекс для обработки цифрового изображения в статических методах определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости / Л.Б. Директор, И.Л. Майков, А.З. Кашежев // *Труды V Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (ФСМиС) 16-18 ноября 2009.* – Екатеринбург, 2009. – С. 72-77.
37. *Директор, Л.Б.* Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей / Л.Б. Директор, В.М. Зайченко, И.Л. Майков // *ТВТ.* – 2010. – Т. 48. – № 2. – С. 193-197.
38. *Jae, Y.P.* Study on the soldering in partial melting state (1) analysis of surface tension and wettability / Y.P. Jae, J.S. Ha, C.S. Kang, K.S. Shin, M.I. Kim, J.P. Jung // *Journal of Electronic Materials.* – 2000. – V. 29. – № 10. – P. 1145-1152.
39. *Куршев, О.И.* Плотность, поверхностное натяжение и работа выхода электрона легкоплавких металлов и сплавов: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14/ Куршев Оли Ибрагимович. – Нальчик: КБГУ, 2005. – 164 с.
40. *Алчагиров, Б.Б.* Поверхностное натяжение жидкого индия вблизи температуры плавления / Б.Б. Алчагиров, А.Г. Мозговой, О.И. Куршев // *ЖФХ.* – 2004. – Т. 78. – № 12. – С. 2298-2299.
41. *Lee, J.* Temperature dependence of surface tension of liquid Sn–Ag, In–Ag and In–Cu alloys / J. Lee, W. Shimoda, T. Tanaka // *Meas. Sci. Technol.* – 2005. – V. 16. – P. 438-442.
42. *Anusionwu, B.C.* Thermodynamic and surface properties of Sb-Sn and In-Sn liquid alloys / B.C. Anusionwu // *Pramana Journal of Physics.* – 2006. – V. 67. – № 2. – P. 319-330.

43. *Froumin, N.* Wetting induced by near-surface Ti-enrichment in the  $\text{CaF}_2/\text{In-Ti}$  and  $\text{CaF}_2/\text{In-Ti}$  systems / N. Froumin, S. Barzilai, M. Aizenshtein // *Materials Science and Engineering*. – 2008. – V. 495. – № 1. – P. 181-186.
44. *Lomberg, M.* The effect of thermodynamic properties of Me-Ti melts (Me = In, Ga, Ge, Au and Sn) on the wetting nature of the  $\text{CaF}_2/\text{Me-Ti}$  systems / M. Lomberg, M. Aizenshtein, M. Dariel, N. Frage // *Abstracts of the 6 International conference “High Temperature Capillarity”*, Greece, Athens: University of Patras, 2009. – P. 141.
45. *ГОСТ 8.207-76.* Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 10 с.
46. *Худсон, Д.* Статистика для физиков / Д. Худсон. пер. с англ. 2-ое доп. изд. – М.: Мир, 1970. – 294 с.
47. *Станкус, С.В.* Плотность и коэффициент объемного термического расширения галлия, индия и их эвтектического сплава в конденсированном состоянии в диапазоне температур 273,15...1500 К / С.В. Станкус, Р.А. Хайруллин, А.Г. Мозговой // *Таблицы стандартных справочных данных, ГСССД № 244-2009*. – М.: Стандартинформ, 2009. – 34 с.
48. *Keene, B.J.* Review of data for the surface tension of pure metals / B.J. Keene // *Intern. Mater. Rev.* – 1993. – V. 39. – № 3. – P. 157-192.
49. *Директор, Л.Б.* Влияние малых добавок титана на плотность и поверхностное натяжение жидкого индия / Л.Б. Директор, А.З. Кашежев, И.А. Майков, А.Г. Мозговой, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – № 2. – С.75-78.
50. *Найдич, Ю.В.* Смачиваемость фторидов магния, бария и кальция металлическими расплавами / Ю.В. Найдич, В.П. Красовский, Ю.Н. Чувашов // *Адгезия расплавов и пайка материалов*, Киев: Наукова Думка, 1990. – Вып. 24. – С. 33-40.
51. *Далакова, Н.В.*, Поверхностные свойства сплавов индий-натрий в твердом и жидком состояниях / Н.В. Далакова, О.Л. Еналдиева, Т.А. Орквасов, М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // *Материалы 9-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (ОМА-9) 5-9 сентября 2006*. – Ростов-на-Дону (п. Лоо), 2006. – Т. 2. – С. 139-144.
52. *Понежев, М.Х.* Политермы углов смачивания расплавами In-Na стали 12X18H9T / М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // *Теплофизика высоких температур*. – 2008. – Т. 46. – № 2. – С. 310-312.