

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ КАВИТАЦИОННОЙ ПОЛОСТИ В РАСПЛАВАХ ПРИПОЕВ С ДОБАВКОЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Ковальчук А. В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Ланин В. Л. – д-р т. н., профессор

Переход на бессвинцовые припои и применение технологии «чистой» пайки по экологическим соображениям приводят к проблеме выбора активирующего воздействия при формировании контактных соединений в жидкой фазе. Поскольку остатки флюса после пайки сохраняют некоторый уровень коррозионной активности, их необходимо удалить, чтобы гарантировать адекватную надежность службы изделий [1]. Бесфлюсовая пайка в электронике приобретает актуальность по целому ряду причин:

- увеличение температуры пайки для бессвинцовых припоев затрудняет удаление остатков содержащих смолу флюсов [2];
- традиционные методы очистки хлорированными фторуглеродами и углеводородными растворителями ввиду их экологической опасности запрещены или строго ограничены;
- применение водосмываемых флюсов требует водных процессов очистки, в результате поток сточных вод потенциально загрязняет ресурсы питьевой воды.

Альтернативной техникой пайки, заменяющей химическую активность флюса для удаления оксидов, является энергия в форме ультразвуковых (УЗ) волн [1]. УЗ-энергия вызывает в жидком припое кавитацию, которая удаляет оксидный слой на поверхности основного металла (рисунок 1). УЗ-активация успешно заменяет функцию удаления оксида флюсом, но не может защитить очищенную поверхность до пайки, а также изменить поверхностное натяжение расплавленного припоя, чтобы увеличить его растекание и капиллярное проникновение.

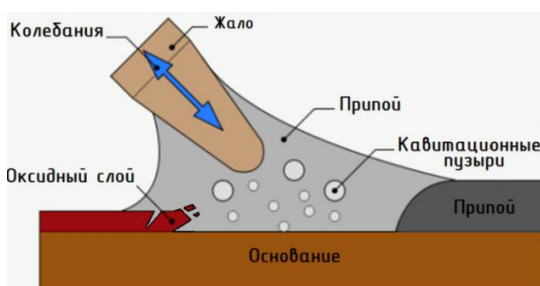


Рисунок 1 – Схема УЗ пайки

Появление акустической кавитации тесно связано с наличием в жидкостях и расплавах зародышей кавитации – микроскопических газовых пузырьков. Реальные жидкости и расплавы содержат нерастворимые примеси, которые могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Зародышами или ядрами кавитации могут служить нерастворенные пузырьки газа, находящиеся во извещенном состоянии. Кроме того, зародыши кавитации могут образовываться на твердой несмачиваемой жидкостью частице, имеющей трещину, заполненную нерастворимым газом (рисунок 2).

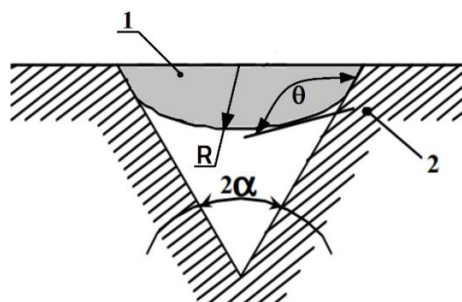


Рисунок 2 – Модель кавитационного зародыша, образовавшегося на несмачиваемой трещине

Поскольку поверхность трещины 2 несмачиваемая, то заходящая в трещину жидкость 1 будет образовывать относительно газа выпуклый мениск с радиусом R . Условие равновесия на границе раздела определяется выражением

$$P_2 = P_0 + 2\sigma/R_0$$

где P_2 – парциальное давление газа в пузырьке;

P_1 – давление насыщенного пара;

P_0 – давление в жидкости;

σ – поверхностное натяжение на границе жидкость – поверхность частицы.

Если угол смачивания $\theta \geq \pi/2 + \alpha$, то при этом условии поверхностное натяжение препятствует продвижению жидкости в глубь трещины. При увеличении давления парогазовой смеси внутри пузырька кривизна поверхности раздела между жидкостью и газом меняет знак и газовый пузырек выступает из трещины в виде сферического сегмента, при этом $\theta < \pi/2 + \alpha$. В определенный момент времени часть его может оторваться под действием гидродинамических сил и находиться в жидкости во взвешенном состоянии.

Дисперсные твердые примеси могут инициировать образование кавитационных зародышей лишь при условии, если они также находятся в жидкости во взвешенном состоянии. Г. Флинном доказано, что для воды при нормальных условиях броуновское движение частиц во взвешенном состоянии будет преобладающим при их радиусе менее $5 \cdot 10^{-7}$ м [3].

Процесс образования зародышей кавитации на сферических твердых частицах, находящихся во взвешенном состоянии в расплавах металлов, которые не содержат растворенного газа, рассмотрен в работе [4]. При этом предполагалось, что значения краевого угла смачивания для случая роста зародыша на дисперсных твердых частицах из неметаллических материалов радиусом $10^{-6} - 10^{-7}$ м составляют $100 - 174^\circ$. Как показал анализ работа образования зародыша критического размера существенно зависит от размеров впадины. При значениях краевого угла смачивания $\theta > 120^\circ$ на сферической частице с конической впадиной, угол раствора которой больше 40° , а глубина больше половины радиуса частицы, работа зародышеобразования существенно ниже, чем для случая зародышеобразования на плоской поверхности. Для сферической частицы с впадиной сфероподобного типа эта работа при тех же значениях варьируемых углов всегда ниже, чем для частицы с конической впадиной.

Таким образом, твердая частица с дефектом в виде конической или сфероподобной впадины в указанных условиях может рассматриваться как центр образования зародышей кавитации. Такие частицы, с одной стороны, сохраняют потенциальные кавитационные зародыши в условиях положительных статических давлений (порядка 10^7 Па) [1], с другой – могут существенно снизить величины работы и растягивающего давления, необходимые для образования зародыша критического размера в расплавах металлов. Поэтому на практике введение в состав припоя цинка, кристаллы которого не растворяются полностью, а также порошка абразива или ферротитана существенно увеличивают количество зародышей кавитации в припое.

Исследования акустической кавитации позволяют получать наиболее адекватные результаты по воспроизводимости условий эксперимента, а также дают возможность проведения измерений физических параметров в кавитационной области. Общим для акустических способов создания кавитации является то, что кавитация возбуждается и развивается в одной выделенной области жидкости, называемой кавитационной областью. Таким образом, воздействие на элемент объема газожидкостной среды осуществляется многократно, что приводит к постепенным изменениям ее свойств (газонасыщенность, размеры пузырьков, температура), причем эти изменения практически неконтролируемы. Изменение свойств среды, в свою очередь, приводит к изменению характера кавитационного воздействия. Поэтому исследование физической природы кавитационных явлений и изучение динамики пузырьков в кавитационной области является достаточно сложным и неудобным [5].

Высокая плотность энергии в кавитационном пузырьке объясняется, в первую очередь, очень малым объемом вещества в момент достижения пузырьком минимального радиуса. По данным разных авторов, радиус пузырька при ультразвуковой (УЗ) кавитации в конце сжатия R_{\min} , как правило, находится в пределах 10^{-10} м при равновесном (начальном) радиусе $R_0 = (1-10) \cdot 10^{-6}$ м. Таким образом, изменение объема пузырька (и плотности газа) составляет не менее 1000, что и вызывает экстремальную концентрацию первоначально запасенной пузырьком энергии.

Энергия запасается при расширении пузырька от равновесного радиуса R до максимального радиуса R_{\max} под воздействием растягивающих сил, возникающих в жидкости в фазе разрежения акустической волны. Величину запасенной энергии можно оценить как $W = \Delta V \cdot P_0$, где ΔV –

изменение объёма пузырька при уменьшении его радиуса с R_{\max} до R_{\min} , P_0 – давление в окружающей жидкости, которое при акустической кавитации можно принять равным статическому давлению. Если принять условие, $R_{\max} \gg R_{\min}$, что обычно имеет место при кавитации, то для энергии получим

$$W = \frac{3}{4} \pi R_{\max}^3 \cdot P_0 \quad (1)$$

Оценки по (1) для характерных при УЗ кавитации максимальных размерах пузырька $R_{\max} = 100$ мкм, и $P_0 = 0.1$ МПа дают $W = 4 \cdot 10^{-7}$ Дж. При сжатии такого пузырька до $R_{\min} = 0.1$ мкм плотность энергии составит 10 Дж/м, что при адиабатическом нагреве идеального газа соответствует температуре более 45 000К.

Явление кумуляции энергии кавитационным пузырьком на качественном уровне легко объяснимо. Эффект заключается в том, что первоначально запасенная энергия преобразуется вначале в кинетическую энергию жидкости, сферически-симметричное движение которой по направлению к центру пузырька обуславливает бесконечное (для вакуумного пузырька) увеличение скорости сжатия, что выражается в появлении сингулярностей в решениях гидродинамических уравнений. Разумеется, физически бесконечные скорости сжатия не реализуются, чему препятствуют множество факторов, важнейшими из которых являются нарушение сферичности движения, тепломассообмен между газом и жидкостью, эндотермические химические реакции в содержимом пузырька, излучение фотонов и т.д.

Тем не менее, термодинамические параметры среды в момент коллапса пузырька достигают чрезвычайно высоких значений. По-видимому, следует считать экспериментально доказанным, что температура в пузырьке может достигать, по меньшей мере, 20 тысяч градусов [6].

Несмотря на то, что экспериментальное получение высокоэнергетичных кавитационных эффектов не представляет больших трудностей, а имеющийся экспериментальный материал весьма обширен, до настоящего времени не создано полностью адекватной физической модели процессов, сопровождающих пульсации кавитационного пузырька. Трудности интерпретации во многом связаны с чрезвычайно широким диапазоном изменений объема пузырька, плотности и температуры газа, а также малыми характерными интервалами времени (доли наносекунд).

Можно предположить, что в этих условиях практически невозможно описать весь комплекс происходящих процессов в рамках какой-либо одной модели. Так, например, уравнения гидродинамики становятся малопригодными для описания конечной стадии сжатия пузырька, поскольку минимальный размер пузырька близок к размерам кластеров молекул жидкости, и условие сплошности среды становятся неприменимо.

Уравнение состояния газа при плотности, превышающей плотность жидкости, и при температуре в десятки тысяч градусов также не может быть описано с точностью, достаточной для количественных оценок термодинамических параметров газа в конце сжатия. Положение еще более осложняется, если принять во внимание процессы тепломассообмена между газом и жидкостью, а также сжимаемость жидкости, которая приводит к потерям энергии пузырьком с ударными волнами.

Впервые математическое описание процесса сжатия кавитационного пузырька получил Рэлей. Он исследовал динамику пустого (вакуумного) пузырька, причем его модель учитывала только инерциальные силы и пренебрегала вязкостью, поверхностным натяжением жидкости и давлением парогазовой смеси внутри пузырька и имела вид

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = -\frac{P_0}{\rho} \quad (2)$$

при начальных условиях

$$R(t) = R_0, \quad \dot{R}(t) = \dot{R}_0$$

где $R(t)$ – текущий радиус пузырька, а точки обозначают производные по времени t ,
 P_0 – статическое давление в жидкости,
 ρ – плотность жидкости.

Интегрируя уравнение один раз, получим закон нарастания скорости при схлопывании пузырька

$$\dot{R}^2(t) = \frac{2P_0}{3\rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) \quad (3)$$

Интегрирование уравнения (3) дает время t схлопывания пузырька

$$\tau = 0.915R_0 \sqrt{\frac{\rho}{P_0}} \quad (4)$$

Учет давления газа в пузырьке и изменяющегося давления в жидкости, а также вязкости и поверхностного натяжения, позволяет получить более универсальное уравнение динамики кавитационного пузырька, называемое уравнением Рэля-Плессета:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} \left(P_g - P_0 - P(t) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu\dot{R}}{R} \right) = 0 \quad (5)$$

где P_g - давление газовой смеси в пузырьке,
 $P(t)$ - внешнее переменное давление,
 μ - коэффициент вязкости жидкости,
 σ - коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Силы действующие на кавитационный пузырек, при акустическом воздействии на расплав припоя схематично изображены на рисунке 3.

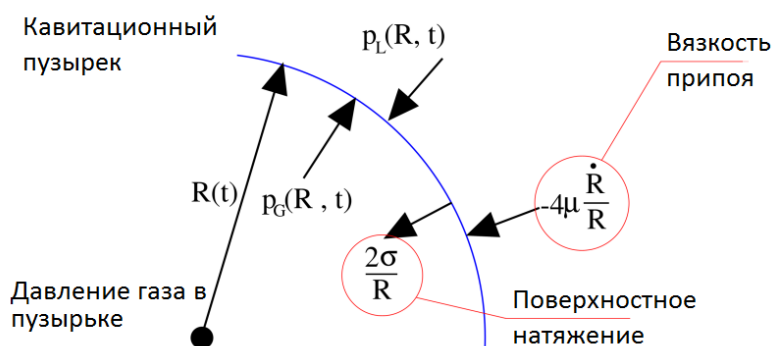


Рисунок 3 – Схематичное изображение сил действующих на кавитационный пузырек при акустическом воздействии на расплав припоя

Уравнение (5) не решается в квадратурах, однако его численное решение не представляет больших сложностей. Для этого необходимо задать вид функций P_g и $P(t)$ и начальные условия.

Процесс сжатия обычно считается адиабатическим с показателем адиабаты γ , и это находит хорошее совпадение с результатами экспериментов. В этом случае P_g вычисляется по соотношению

$$P_g = P_S + \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} \quad (6)$$

Внешнее переменное давление $P(t)$ может быть произвольной функцией. Например, с функцией вида $P(t) = P_m \sin(\omega t)$ уравнение (5) описывает акустическую кавитацию с частотой колебаний давления и амплитудой звукового давления P_m . В более общем виде внешнее давление можно представить в виде: $P(t) = P_m j(t)$, где $j(t)$ - безразмерная функция времени.

При непериодических нагрузках, например, при ударе, фронт и спад ударного импульса описываются экспоненциальными функциями вида: $\varphi(t) = 1 - e^{-t/\tau_f}$ и $\varphi(t) = e^{-(t_0-t)/\tau_c}$ соответственно, где характерные времена τ_f и τ_c определяют скорость нарастания фронта и спада импульса давления.

Полученное уравнение было реализовано в виде имитационной модели с использованием программы Matlab и программного пакета Bubblesim для расплава оловянно-цинкового припоя вязкостью 0,85 Па·с, поверхностным натяжением на границе припой–воздух 0,5 Н·м, с начальными размером кавитационной полости 5 мкм, давлением ультразвука от $0,5 \cdot 10^6$ до $1,5 \cdot 10^6$ Па и частотой УЗ-колебаний 22,44 и 66 кГц (при атмосферном давлении 101,3 кПа и скорости звука в расплаве 2480 м/с).

При УЗ-давлении до 0,5 МПа кавитационные полости пульсируют, а с увеличением давления до 1,5 МПа растет резонансный размер полостей и происходит их захлопывание (при УЗ-частоте 22 кГц) (рисунок 4, б). С ростом частоты с 22 до 66 кГц (при УЗ-давлении 1,5 МПа) размеры кавитационных полостей уменьшаются в среднем в два раза, что приводит к уменьшению интенсивности кавитации (рисунок 4, а).

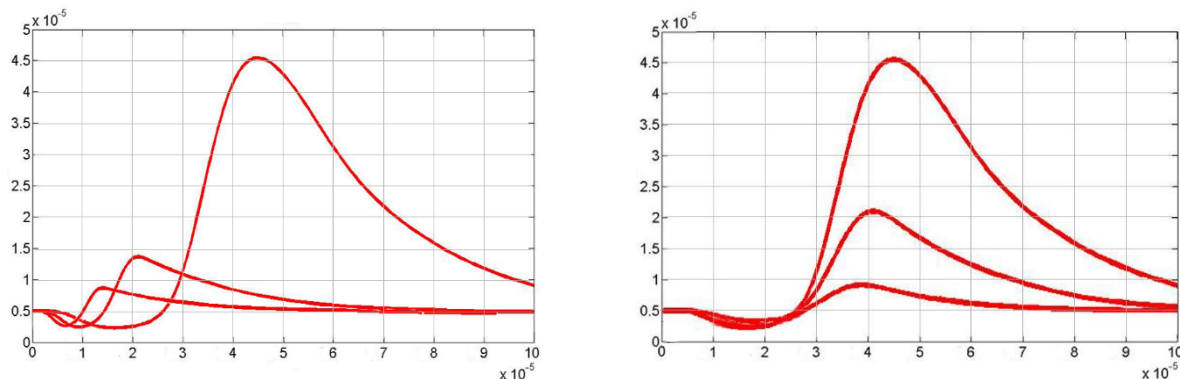


Рисунок 4 – Динамика развития кавитационных полостей в расплавах: а) при УЗ-частоте (1-22 кГц, 2-44 кГц, 3-66 кГц); б) при УЗ-давлении (1-1,5 МПа, 2-1 МПа, 3-0,5 МПа)

Для повышения эффективности кавитационных процессов в расплав вводятся наночастицы углерода, которые провоцируют формирование дополнительных зародышей кавитации. по размерам не превышают резонансные размеры $(1-10) \cdot 10^{-6}$ м (рисунок 5) [7]. Увеличение размеров пузырьков ведет к их преждевременному захлопыванию, а очень малые размеры затрудняют их кавитационный рост в УЗ-поле. Таким образом, при одинаковом соотношении количества зародышей кавитации с различными начальными радиусами увеличение частоты ультразвуковых колебаний приводит к снижению числа захлопывающихся кавитационных полостей и, как следствие, к общему снижению локального кавитационного давления в припое.

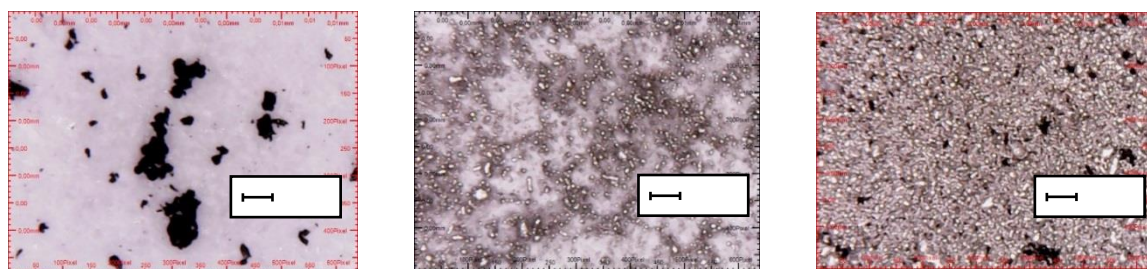


Рисунок 5 – Микроструктура частиц: а – УНТ; б – олово; в – УНТ + олово

Таким образом, в результате выполненных работ была построена и реализована математическая модель процесса схлопывания кавитационных полостей для определения выделяющейся в этом процессе энергии, позволяющих удалить оксиды, изменить поверхностное натяжение расплавленного припоя, чтобы увеличить его растекание и капиллярное проникновение, что позволит разработать комплекс рекомендаций по повышению эффективности ультразвуковой пайки материалов.

Список использованных источников:

1. Ланин, В.Л. Ультразвуковая пайка и лужение в электронике / В.Л. Ланин // Технологии в электронной промышленности. –2009. – № 7. – С. 24–29.
2. Lead-Free Soldering in Electronics / Ed. by K. Sugauma. N. Y.: Marcel Dekker, 2004.
3. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях. – В кн.: Методы и приборы ультразвуковых исследований. Под ред. У. Мэзона. – М.: Мир, 1967, т. 1, ч. Б. – С. 7–186.
4. Асташкин Ю. С. Кавитационная прочность и пороги акустической кавитации в расплавах металлов // Повышение эффективности технологических процессов в поле акустических колебаний. М: Металлургия, 1981. С. 26 – 33.
5. Гаспарян Г.Д. Моделирование процесса ультразвуковой окорки лесоматериалов/ Г.Д. Гаспарян // Современные проблемы науки и образования. –2013. – № 5. – С. 85-91.
6. Toegel R., Lohse D. Phase diagrams for sonoluminescing bubbles: A comparison between experiment and theory // J. Chem. Phys. –2003. – V. 118. – 14. – P. 1863–1875.
7. Ланин В. Л., Ковальчук А.В. Модификация припоев на основе легкоплавких сплавов углеродными нанотрубками для формирования контактных соединений в электронных модулях / В. Л. Ланин, А.В. Ковальчук // Материалы и структуры современной электроники : материалы VIII Междунар. науч. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаяев (отв. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2018. – С. 266-271.