

Температурная зависимость смачивания в островковых плёнках висмута, индия и меди

С В Дукаров

*Харьковский государственный университет,
Украина, 310077 Харьков, пл. Свободы 4.*

Изложены результаты экспериментальных исследований температурной зависимости краевого угла смачивания в системах Bi/C , In/Al , Cu/C в широком интервале температур, включающем область переохлажденного расплава. Для легкоплавких металлов зависимость $\theta(T)$ является немонотонной (имеет максимум) и характеризуется значительным улучшением смачивания с уменьшением температуры. При температурах, превышающих значение, соответствующее максимуму θ , а также в системе Cu/C , краевые углы слабо зависят от температуры.

Викладені результати експериментальних досліджень температурної залежності крайового кута змочування у системах Bi/C , In/Al , Cu/C у широкому інтервалі температур, який включає область переохолодженого розплаву. Для легкоплавких металів залежність $\theta(T)$ немонотонна (має максимум) і характеризується значним покращенням змочування із зменшенням температури. При температурах, які перевищують значення, що відповідають максимуму θ , а також у системі Cu/C , крайові кути слабо залежать від температури.

УДК 539.216.2:532.68

Введение

Контактное взаимодействие твердой и жидкой фаз, особенно в случае когда одна из фаз является высокодисперсной, часто имеет нетривиальный, а иногда и непредсказуемый характер. Это связано как со сложностью процессов, происходящих на межфазных границах, так и с трудностями учета влияния третьего компонента среды, в которой происходит взаимодействие. Знание характеристик такого взаимодействия необходимо не только для понимания физических явления, но и для разработки и оптимизации технологических процессов с участием твердой и жидкой фаз.

Ранее было установлено, что смачивание в переохлажденных островковых конденсатах олова и индия на аморфной углеродной подложке характеризуется немонотонной температурной зависимостью [1-2]. При этом для жидких капель, конденсированных ниже их температуры плавления, т.е. по механизму пар \rightarrow переохлажденная жидкость [3,4], наблюдается значительное улучшение смачивания. Для пленок

системы Sn/C , полученных в вакууме лучше 10^{-6} Па, при переохлаждениях $\Delta T > 150$ К обнаруживается качественное изменение характера взаимодействия на межфазной границе - изменение знака адгезионного натяжения, что соответствует переходу от несмачивания ($\theta \approx 130^\circ$ при $T > 500$ К) к смачиванию ($\theta \approx 80^\circ$ при $T \approx 320$ К) [2]. В работах [1-2] также было показано, что наблюдаемые изменения краевых углов могут быть объяснены изменением межфазной энергии границы островок-подложка $\sigma_{ил}$. Учитывая, что полученные зависимости весьма чувствительны к давлению остаточных газов при препарировании пленок [2], изменение $\sigma_{ил}$, вероятно, обусловлено адсорбцией примесей на подложке и межфазной границе.

В настоящей работе исследована температурная зависимость смачивания в системах In/Al , Bi/C и Cu/C . Эти контактные пары были выбраны с целью проверки ранее полученных данных (Bi/C легкоплавкий металл на углеродной подложке как в [1-2]) и изучения влияния на наблюдаемый эффект материала

подложки (In/Al - ранее исследованный металл [1] на металлической подложке) и температуры (Cu/C - металл с более высокой температурой плавления на углероде).

Методика эксперимента

Изучение температурной зависимости смачивания проводилось с помощью разработанного ранее метода [1-2], который позволяет в одном эксперименте определять зависимость $\theta(T)$ в широком температурном интервале: от температуры максимального переохлаждения на выбранной подложке T_g до критической температуры конденсации T_k . Суть метода в том, что пленка исследуемого металла путем конденсации в вакууме наносится на подложку с градиентом температуры. При этом на подложке в интервале температур $T_g < T < T_k$ в соответствии с диаграммой конденсации [3,4] происходит осаждение металла в жидкую фазу (равновесную или переохлажденную), и на подложке образуются островки (микрокапли), являющиеся подобными сферическими сегментами. При охлаждении капля радиус ее основания остается постоянным вследствие гистерезиса смачивания [5], который даже на абсолютно гладкой и однородной поверхности возникает благодаря деформации подложки в зоне тройного контакта [6]. Это подтверждается исследованиями, выполненными непосредственно в электронном микроскопе: при нагреве капля до температуры испарения и при их охлаждении до комнатной температуры не наблюдается срыва периметра смачивания. Поскольку радиус основания капли остается неизменным и капля сохраняет сферическую форму изменение наблюдаемого значения краевого угла при охлаждении возможно только вследствие изменения ее объема. Оценка возможного изменения θ из-за температурного сжатия металла и скачка объема при кристаллизации [7] дает значение $\leq 2^\circ$, что меньше погрешности измерений $\pm 3^\circ$. Поэтому величины θ , измеренные на закристаллизовавшихся каплях, правомерно относить к температурам их образования в процессе конденсации.

Образцы препарировались в вакуумной установке с безмасляной системой откачки при давлении остаточных газов 10^{-5} Па. В качестве подложек использовались пленки углерода или алюминия, которые непосредственно перед конденсацией металла осаждались на воздушные сколы монокристаллов KCl или углеродные пленки на электронно-микроскопических сеточках. Пластины KCl или сеточки были укреплены в держателе, один конец которого нагревался до температуры 500 - 1300 К, а другой принудительно охлаждался до 200 - 300 К. Таким образом на подложке с длиной рабочей зоны

около 200 мм перед конденсацией металла устанавливался температурный градиент 1 - 5 К/мм. После завершения эксперимента подложка охлаждалась до комнатной температуры, и полученные образцы исследовались на просвет в электронном микроскопе. Краевые углы смачивания измерялись методом свертки [7] на электронно-микроскопических снимках профилей закристаллизовавшихся островков; среднее значение θ для фиксированной температуры находилось усреднением с учетом погрешностей значений краевых углов для 10 - 20 микрочастиц.

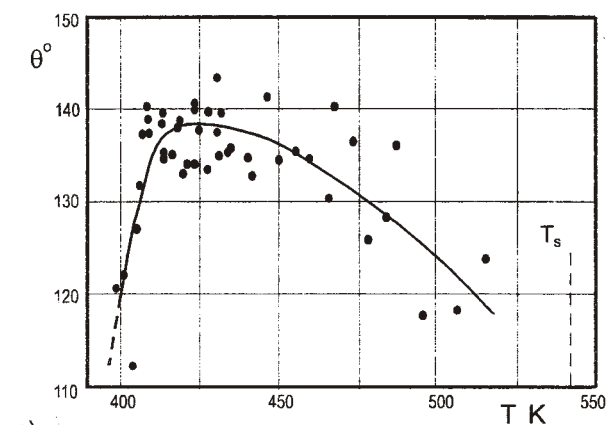
Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные по смачиванию в переохлажденных островковых пленках висмута, индия и меди приведены на рис. 1

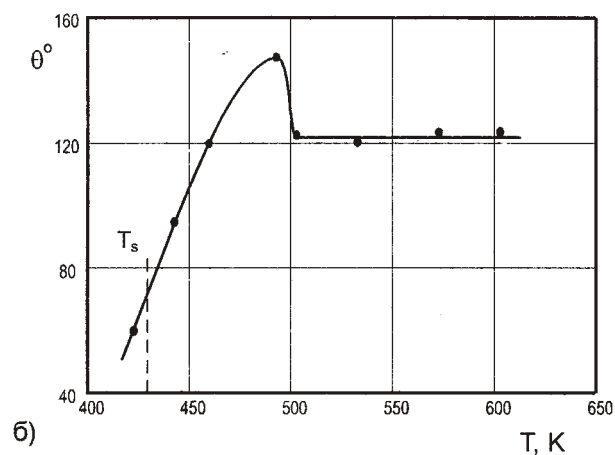
В системе Bi/C температурная зависимость смачивания, как и в ранее исследованных системах In/C и Sn/C [1], является немонотонной и характеризуется значительным понижением краевого угла при приближении к температуре максимального переохлаждения (рис. 1а). Однако, максимальное значение θ для висмута достигается при $T = 430$ К, то есть в переохлажденном состоянии, в отличие от олова и индия, для которых максимум зависимости $\theta(T)$ находится выше температуры плавления. Этот факт, а также то, что в данных экспериментах для висмута получены меньшие относительные переохлаждения ($\Delta T/T_s \approx 0.27$), чем для олова ($\Delta T/T_s \approx 0.38$), приводят к тому, что интервал уменьшения краевого угла смачивания с понижением температуры оказывается совсем узким: $400 < T < 420$ К. В этом интервале происходит уменьшение θ на 25° , что отвечает уменьшению адгезионного натяжения на 50% или от 280 до 140 мДж/м² (для поверхностной энергии висмута принято значение $\sigma_l = 385$ мДж/м², полученное экстраполяцией табличных данных [8] до температуры 400 К). При этом, если принять величину поверхностной энергии углеродной пленки $\sigma_u = 120$ мДж/м² [9] неизменной, уменьшение межфазной энергии капля - подложка $\Delta\sigma_{ul}$ составит приблизительно 140 мДж/м² или 35% от значения, отвечающего максимуму $\theta(T)$, что согласуется с соответствующими данными для олова и индия [1]. С повышением температуры от $T = 430$ К до 520 К наблюдается плавное улучшение смачивания (приблизительно на 15°), которое, как и в системах In/C и Sn/C, вероятно, связано с изменением поверхностной энергии углеродной пленки вследствие уменьшения количества адсорбированных газовых примесей на ее поверхности.

Система In/Al также характеризуется немонотонной зависимостью краевого угла от температуры (рис. 1б), которая подобна зависимости $\theta(T)$ в системе Sn/C [1], однако почти полностью находится выше

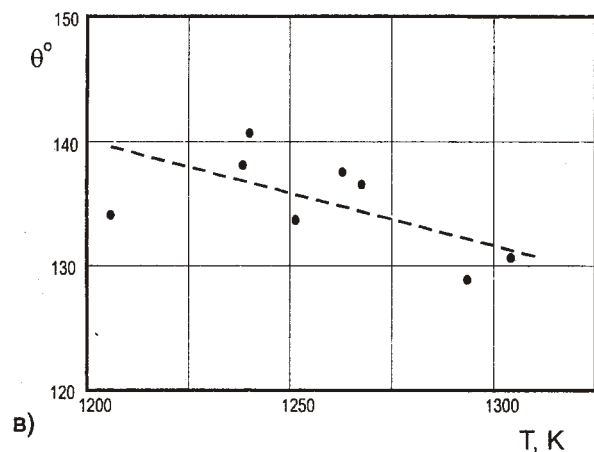
температуры плавления индия. Для In/Al получены небольшие относительные переохлаждения



а)



б)



в)

Рис. 1 Температурные зависимости смачивания для переохлажденных островковых конденсатов металлов на различных подложках. Системы Bi/C (а), In/Al (б), Cu/C (в).

($\Delta T/T_s \approx 0,05$), что, вообще характерно для конденсатов металлов на металлических подложках [3,4]. Начиная с температуры $T = 420$ К ($\theta = 60^\circ$), краевой угол увеличивается с ростом температуры и при $T = 490$ К принимает максимальное значение $\theta = 143^\circ$. Далее следует быстрое уменьшение θ , и при $T > 500$ К краевой угол имеет постоянное значение $\theta = 120^\circ$. При температуре плавления индия смачивает алюминиевую подложку, а переход от смачивания к несмачиванию, в отличие от системы Sn/C [2], наблюдается не вблизи температуры максимального переохлаждения, а при $T > T_s$.

Для системы Cu/C (рис.1в) температурная зависимость смачивания не имеет каких-либо особенностей: в интервале температур $1200 < T < 1300$ К наблюдается уменьшение краевого угла с ростом температуры ($d(\cos\theta)/dT \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). Это, с одной стороны, подобно поведению $\theta(T)$ для системы Bi/C при тех же величинах относительных переохлаждений, а с другой - линейная зависимость $\theta(T)$ является типичной для контактных систем с невзаимодействующими компонентами [10,11].

Анализ изложенных результатов совместно с, полученными ранее [1-2] данными, дает основания предположить, что собственно переохлажденное состояние металла не является основной причиной резкого улучшения смачивания с уменьшением температуры для легкоплавких металлов. Это подтверждает то, что явление инверсии температурной зависимости смачивания наблюдается как выше, так и ниже T_s , а для системы Cu/C отсутствует вообще. Однако, этот вывод нельзя считать окончательным, поскольку для меди зависимость $\theta(T)$ исследована при небольших относительных переохлаждениях ($\Delta T/T_s \approx 0,12$) и, возможно, поэтому в данной системе на обнаружена инверсия смачивания. Таким образом, хотя полученные в работе данные указывают на общность инверсии смачивания, они пока не раскрывают ее механизм.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю признательность проф. Н.Т. Гладких за постоянное внимание к работе и плодотворное обсуждение результатов.

1. В.И. Ларин, С.В. Дукаров и др., *Вестник Харьк. ун-та* **289**, 41 (1986).
2. Н.Т. Гладких и др., *Адгезия расплавов и пайка материалов* **21**, 16 (1988).
3. N.T. Glagkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, *Z. für Metallkunde* **87** № 3, 233 (1996).
4. С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др., *ЖЭТФ* **88**, 1706 (1985).
5. E. Wolfram, R. Faust, *Ann. Univ. Sci. Budapest. Sec. Chim.* **16**, 151 (1980).

6. В.А. Морохин и др., *Поверхность* **11**, 151 (1983).
7. Гладких Н.Т и др. *Поверхность* **11**, 124 (1985).
8. С.Н. Задумкин, Х.И. Ибрагимов, Д.Т. Озниева, *Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия* **1**, 82 (1979).
9. С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др., *Поверхность* **12**, 111 (1985).
10. S.K. Rhee, *Material Sci. and Eng.* **16**, 45 (1974).
11. Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. A Wiley-Interscience publication. John Wiley and Sons. New-York, London, Sydney, Toronto (1976).

Temperature dependences of wetting in bismuth, indium and copper island films

S.V. Dukarov

Temperature dependences of wetting contact angle $\theta(T)$ for Bi/C, In/Al, Cu/C systems are measured in the broad temperature range including the region of a supercooled melt. The dependences for bismuth and indium possess a maximum with substantial improvement in wetting at lower temperatures. They are weak at higher temperatures and also for Cu/C system in the temperature range studied.