

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СМАЧИВАНИЯ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ КОНДЕНСАТАХ ОЛОВА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

С.В. Дукаров, Н.Т. Гладких, С.А. Бородин*

*Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина
*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, (Харьков)
(Украина)*

Поступила в редакцию 5.02.2003

Приводятся результаты экспериментальных исследований температурной зависимости краевого угла смачивания островковыми конденсатами олова аморфных углеродных пленок в широком интервале температур (300–650 К), включающем область переохлажденного состояния металла. Установлено, что с увеличением переохлаждения жидкого металла наблюдается значительное уменьшение краевого угла, связанное с уменьшением межфазной энергии границы капля – подложка. Полученная зависимость оказывается весьма чувствительной к давлению и составу остаточной атмосферы при препарировании пленок, что указывает на значительное влияние адсорбированных газовых примесей. Для переохлажденных микрокапель олова, конденсированных в вакууме 10^{-6} Па, при $T < 350$ К обнаружен переход от несмачивания к смачиванию.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие перспективных технологий получения материалов, в особенности композитных, настоятельно требует расширения знаний о свойствах диспергированных металлов и сплавов в метастабильных состояниях. В то же время, если свойства самих фаз, их устойчивость и микроструктура в нанодисперсных объектах интенсивно исследуются [1–4], то межфазное взаимодействие на границах остается недостаточно изученным. Следует отметить, что контактное взаимодействие твердой и жидкой фаз, особенно в случае, когда одна из них 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.

Ранее было установлено [5], что смачивание в переохлажденных островковых конденсатах олова и индия на аморфной углеродной подложке характеризуется немонотонной температурной зависимостью с максимумом вблизи температуры плавления металла. При этом для жидких капель, сконденсированных ниже их температуры плавления T_g по механизму пар – переохлажденная жидкость [2, 3], краевые углы смачивания с ростом переохлаждения значительно уменьшаются (на $20\text{--}25^\circ$ по сравнению с θ_{\max}) и составляют $\theta = 123^\circ$ для олова и $\theta = 120^\circ$ для индия при максимально достигнутых переохлаждениях $\Delta T(\text{Sn/C}) = 160$ К и $\Delta T(\text{In/C}) = 100$ К. Подобные зависимости получены и для систем Вi/C и In/Al [6], тогда как в системе Cu/C в интервале от температуры плавления до переохлаждений $\Delta T/T_g \approx 0,12$ не обнаружено каких-либо особенностей [6]. В работах [5–6] также было показано, что наблюдаемые изменения краевых углов в области глубоких переохлаждений металлов могут быть объяснены изменением межфазной энергии границы островок – подложка $\sigma_{\text{ш}}$, одна из причин которого, вероятно, связана с явлениями адсорбции и десорбции газовых примесей на подложке и межфазной границе. Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о систематических исследованиях влияния адсорбированных газовых примесей на контактное взаимодействие твердой и жидкой фаз. Вместе с тем хорошо известно, что величина поверхностной энергии существенно за-

висит от состава атмосферы, в которой проводятся измерения [7, 8].

Учитывая выше сказанное, представляется целесообразным проведение исследований влияния давления и состава остаточной атмосферы на температурную зависимость смачивания подложек переохлажденным расплавом в островковых вакуумных конденсатах. Для исследований была выбрана система “олово - углерод”, температурная зависимость смачивания для которой наиболее полно изучена при конденсации пленок в вакууме $10^{-3}\text{--}10^{-4}$ Па [5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Препарирование образцов для исследования температурной зависимости смачивания проводилось методом вакуумной конденсации, который позволяет сравнительно легко получать объекты (островковые и сплошные пленки) с необходимой и контролируемой степенью дисперсности при изменении остаточной атмосферы в широких пределах. При этом использовалась специально разработанная методика [5], позволяющая 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 . Методика заключается в том, что пленка исследуемого металла наносится путем конденсации в вакууме на подложку с градиентом температур. При этом в интервале температур $T_g < T < T_k$, в соответствии с диаграммой конденсации [2, 3], на подложке происходит конденсация в равновесную или переохлажденную жидкую фазу с образованием островков (микрокапель), являющихся подобными сферическими сегментами. В дальнейшем, вследствие гистерезиса смачивания [9], который даже на абсолютно гладкой и однородной поверхности возникает благодаря деформации подложки в зоне тройного контакта [10, 11], при изменении температуры радиус основания капель оказывается постоянным. Это подтверждается исследованиями, выполненными непосредственно в электронном микроскопе: при нагреве капель вплоть до температур, при которых начинается их испарение, и при их охлаждении до комнатной тем-

пературы 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 дает значение $\leq 2^\circ$ при охлаждении от 700 К до комнатной температуры [12], что меньше погрешности измерений: $\pm 3^\circ$. Поэтому величины θ , измеренные на закристаллизовавшихся каплях, правомерно относить к температурам их образования в процессе конденсации.

Эксперименты выполнялись в прогреваемой вакуумной установке с металлическими уплотнениями при давлении остаточных газов 10^{-5} – 10^{-7} Па. Для контроля остаточной атмосферы использовался радиочастотный масс-спектрометр, а ее состав изменялся путем напуска требуемого газа в установку, откачанную до давления 10^{-7} Па, или путем изменения режима работы основного откачивающего насоса (гетеро-ионный насос типа “орбитрон”). В качестве подложек использовались аморфные углеродные пленки толщиной 20–30 нм, нанесенные на сколы монокристаллов NaCl непосредственно перед конденсацией олова. После завершения конденсации олова подложки охлаждались естественным путем до комнатной температуры, и далее проводились измерения краевых углов на электронно-микроскопических снимках профилей частиц на свернувшихся (рис. 1) или наклонных (рис. 2) участках углеродной пленки (методы свертки и наклонного наблюдения [12, 13]). Значение θ для фиксированной температуры находилось усреднением с учетом погрешностей значений краевых углов для 10–20 микро-частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования зависимости смачивания от давления остаточных газов были выполнены для пленок, конденсированных в вакууме 10^{-5} – 10^{-6} Па, то есть в условиях, когда существенно уменьшается влияние адсорбированных примесей на поверхностную энергию углеродных пленок, капель металла и границы их раздела. Результаты измерений $\theta(T)$ для капель олова, полученных в различном вакууме, приведены на рис. 3 (кривые: 1– 10^{-3} – 10^{-4} Па [5]; 2 – 10^{-5} Па; 3 – 10^{-6} Па). Электронно-микроскопические снимки капель олова, конденсированных при давлении 10^{-6} Па, которые иллюстрируют указанную температурную зависимость смачивания, представлены на рис. 1, 2. Сравнение экспериментальных данных по смачиванию в пленках олова, препарированных в вакууме 10^{-3} и 10^{-6} Па, показывает, что их отличие заключается, во-первых, в отсутствии максимума на зависимости $\theta(T)$ (давление 10^{-6} Па) и, во-вторых, указанная зависимость при улучшении вакуума смещается в область меньших значений углов смачивания в температурном интервале переохлажденного состояния капель олова 500 – 350 К (для давления 10^{-6} Па это смещение составляет 20 – 30°).

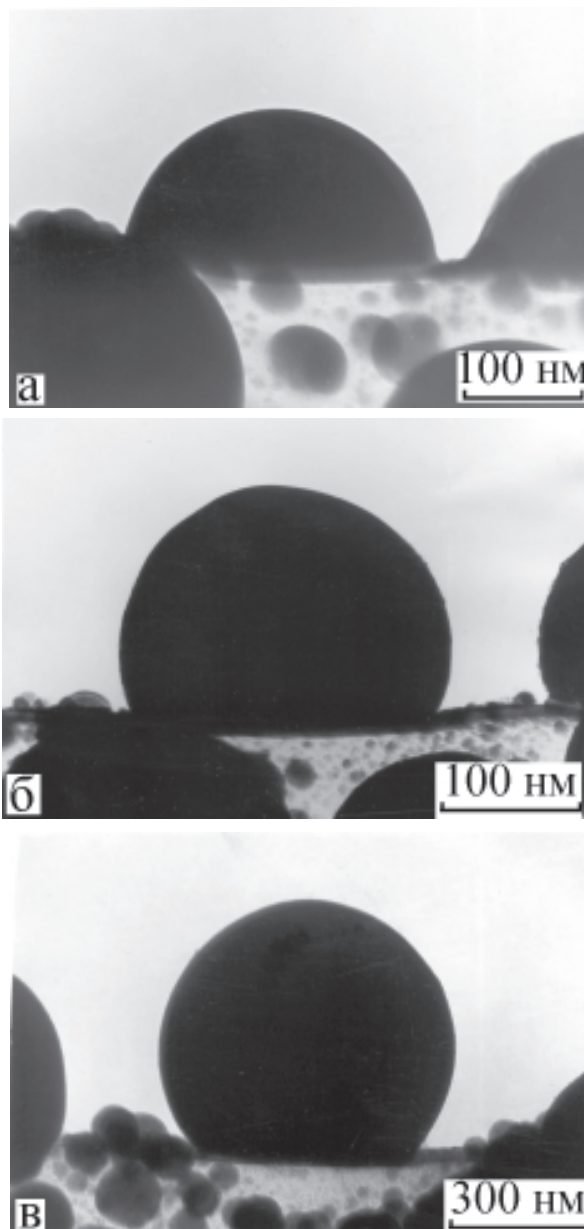


Рис. 1. Микроснимки частиц олова, конденсированных на углеродных подложках при 350 К (а), 410 К (б) и 500 К (в).

При температурах подложки $T > 500$ К для пленок, препарированных в вакууме 10^{-6} Па, зависимость $\theta(T)$ выходит на постоянное значение и углы смачивания оказываются приблизительно равными углом θ для пленок, полученных при $p = 10^{-3}$ Па, но при температурах выше 650 К. Это указывает на то, что максимум на 10^{-3} – 10^{-4} Па [5, 6] обусловлен влиянием адсорбированных газовых примесей из остаточной атмосферы, которые соответствующим образом изменяют поверхностные энергии контактирующих фаз. При конденсации же в вакууме 10^{-3} Па при температурах выше 650 К происходит десорбция газовых примесей с поверхности подложки, а для пленок, полученных в вакууме 10^{-6} Па, эти примеси отсутствуют и при более низких температурах, и в результате углы смачивания в обоих случаях совпадают. При этом краевой угол линейно убывает с повышением температуры, что является типичным для систем с не взаимодействующими компонентами [14, 15]. Характерно, что зависимость $\theta(T)$

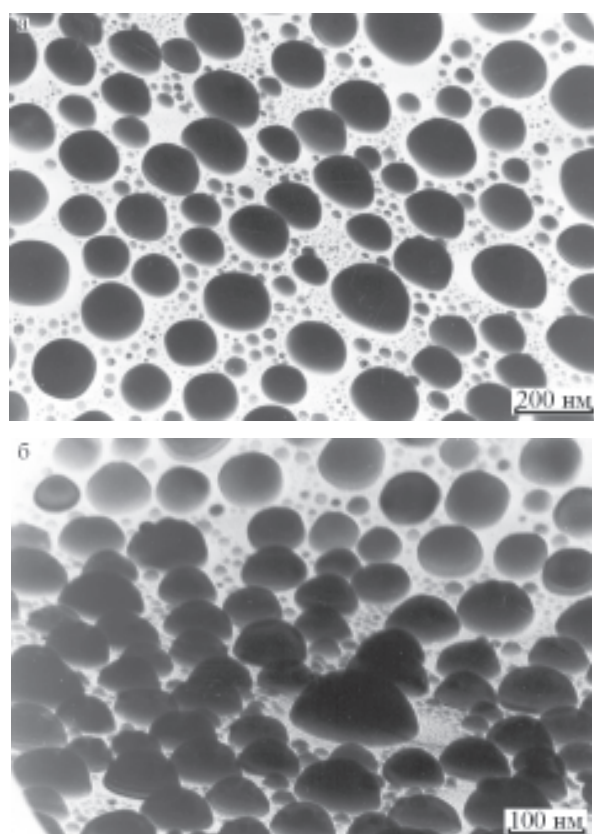


Рис. 2. Микроснимки наклонных участков углеродной пленки с частицами олова, образовавшимися в результате конденсации при $T = 330$ К (а) и 315 К (б).

для пленок, конденсированных в вакууме 10^{-5} Па, занимает промежуточное положение между данными для образцов, полученных при $p = 10^{-3}$ и 10^{-6} Па.

Необходимо отметить, что для переохлажденного состояния олова снижение температуры во всех случаях приводит к значительному уменьшению краевых углов. При давлении остаточных газов 10^{-6} Па улучшение смачивания оказывается очень значительным и составляет $\Delta\theta \sim 50$. Изменение смачивания с температурой хорошо иллюстрируется электронно-микроскопическими снимками профилей частиц (рис. 1) и наклонных участков пленки вблизи температуры максимального переохлаждения (рис. 2). При этом, как можно видеть из графика (рис. 3, кривая 3) и микроснимков (рис. 1, 2), в области глубоких переохлаждений (при $T < 350$ К) наблюдается переход от несмачивания ($\theta > 90^\circ$, межфазная энергия границы капля-подложка σ_{ul} превышает поверхностную энергию подложки σ_u : $\sigma_{ul} > \sigma_u$) к смачиванию ($\theta < 90^\circ$, $\sigma_{ul} < \sigma_u$). Наличие такого перехода, а по существу изменения знака адгезионного натяжения $\sigma_u - \sigma_{ul}$, подтверждает вывод о значительном уменьшении с температурой межфазной энергии границы переохлажденная капля-подложка. Среди причин, вызывающих такое значительное уменьшение межфазной энергии, можно указать на адсорбцию газовых примесей, возрастающую с уменьшением температуры; инверсию поверхностной энергии металла в переохлажденном состоянии [16] и на уменьшение различия между твердой и жидкой фазами при возрастании переохлаждения. Однако, учитывая смещение

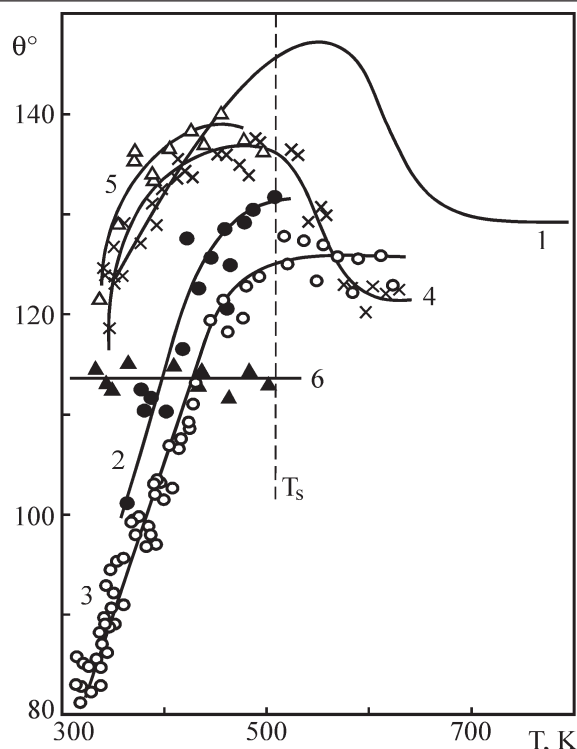


Рис. 3. Температурные зависимости угла смачивания для частиц олова, конденсированных на углеродной подложке при различном давлении и составе остаточных газов: 1 - 10^{-4} Па; 2 - 10^{-5} Па; 3 - 10^{-6} Па; 4 - 10^{-7} Па (охлаждение насоса жидким азотом); 5 - 10^{-3} - 10^{-4} Па (напуск метана); 6 - 10^{-3} - 10^{-4} Па (напуск кислорода).

в область меньших углов всей зависимости $\theta(T)$ при улучшении вакуума, вероятно, следует считать определяющим фактором возрастающую при понижении температуры адсорбцию примесей из остаточных газов, что приводит к уменьшению поверхностной энергии металла и межфазной энергии на границе с углеродной подложкой, а следовательно, и к наблюдаемому экспериментально улучшению смачивания.

Как можно видеть из приведенных выше результатов, температурная зависимость смачивания оказывается очень чувствительной к давлению остаточных газов в процессе препарирования островковых пленок. Изменяя состав остаточной атмосферы, можно попытаться выяснить, какие ее компоненты ответственны за изменение краевых углов. Описанные выше зависимости (рис. 3: кривые 1, 2, 3) получены в условиях, когда состав атмосферы при конденсации пленок определяется парциальными скоростями откачки различных газов гетеро-ионным титановым насосом типа "Орбитрон" с охлаждаемой водой рабочей поверхностью. В соответствии с результатами масс-спектрометрических исследований, основными компонентами такой остаточной атмосферы являются газы метановой группы, азот, кислород, оксид углерода, аргон и вода (для установки без предварительного прогрева). Указанный состав можно существенно изменить, если рабочую поверхность гетеро-ионного насоса охлаждать жидким азотом. Это приводит к изменению скорости откачки различных газов и, соответственно, состава остаточной атмосферы. На рис. 3 (кривая 4) приведены экспериментальные данные по температурной зависимости смачивания в системе Sn/C для пленок,

полученных в вакууме 10^{-7} Па при охлаждении рабочей поверхности насоса жидким азотом. Неожиданно эта зависимость оказывается подобной зависимости $\theta(T)$, полученной в вакууме 10^{-3} Па при охлаждении насоса водой (кривая 1), то есть имеет максимум вблизи температуры плавления олова. Основным отличием спектров остаточных газов для кривых 1–3 и 4 является то, что при охлаждении жидким азотом основными компонентами атмосферы являются газы метановой группы, которые образуются из двуокиси углерода и воды в процессе работы гетеро-ионного насоса. Такое изменение состава остаточной атмосферы и приводит к наблюдаемым изменениям в температурной зависимости смачивания, то есть к переходу от монотонной зависимости типа 3 к зависимости с максимумом типа 1 при значительном увеличении краевых углов. Это предположение также подтверждается измерениями температурной зависимости смачивания для пленок, препарированных при давлении 10^{-4} Па в обогащенной метаном атмосфере, которая создавалась путем напуска метана в вакуумную камеру, предварительно откачанную до давления 10^{-7} Па. Полученные при этом результаты (кривая 5 на рис. 3) хорошо согласуются с данными соответствующими охлаждению рабочей поверхности насоса жидким азотом при давлении 10^{-7} Па. Одним из наиболее активных газов, присутствующих в остаточной атмосфере при конденсации пленок исследуемой системы, является кислород. Поэтому представлялось важным установить, как кислород влияет на температурную зависимость смачивания. Для этого была исследована зависимость $\theta(T)$ при препарировании пленок в атмосфере кислорода при давлении 10^{-3} Па. Полученные результаты приведены на рис. 3 (кривая 6). Видно, что в атмосфере кислорода в исследованном интервале температур $340 < T < 500$ К краевой угол смачивания оказывается приблизительно постоянным, то есть эффект улучшения смачивания с увеличением переохлаждения не наблюдается вообще. Это, вероятно, обусловлено тем, что в соответствии с электронографическими данными при конденсации олова в атмосфере кислорода на начальных стадиях образуется оксид олова SnO и полученное значение $\theta \sim 114^\circ$ отвечает смачиванию оловом собственного оксида. Естественно, что при этом не успевают проявляться явления адсорбции и десорбции других газовых примесей, и краевой угол практически не зависит от температуры. Сравнение данных, соответствующих препарированию образцов в обогащенной кислородом атмосфере, с другими имеющимися результатами по температурной зависимости смачивания (кривые 1 – 5 на рис. 3) указывает на то, что при конденсации в равновесной атмосфере кислород не оказывает никакого влияния на ход зависимости $\theta(T)$. Это связано с тем, что кислород, как химически активный газ, эффективно откачивается насосами, работающими на принципе гетерогенного поглощения (например, гетеро-ионный насос типа “Орбитрон”, который использовался в этой работе), и вследствие этого его концентрация в остаточной атмосфере недостаточна для образования заметных количеств оксидов, а следовательно, и

для изменения температурной зависимости смачивания.

Анализ изложенных выше результатов совместно с данными, полученными ранее [5, 6], позволяет предположить, что собственно переохлажденное состояние металла не является основной причиной резкого улучшения смачивания с понижением температуры для легкоплавких металлов. На это указывает также то, что инверсия температурной зависимости смачивания наблюдается как вблизи температуры плавления (Sn/C, In/C), так и выше (In/Al), и ниже (Bi/C) ее, а для системы Cu/C [6] отсутствует вообще. Однако этот вывод нельзя считать окончательным, поскольку для системы Cu/C зависимость $\theta(T)$ исследована при небольших относительных переохлаждениях ($\Delta T/T_s \approx 0,12$) и, возможно, поэтому не обнаружена инверсия смачивания. Таким образом, полученные в настоящей работе данные указывают на общность явления инверсии смачивания, однако еще не позволяют дать однозначный ответ на вопрос о ее механизме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для пленок олова, конденсированных в вакууме 10^{-6} Па на аморфные углеродные подложки, обнаружен переход от несмачивания к смачиванию вблизи температуры максимального переохлаждения металла.

2. В области переохлажденного состояния установлено значительное улучшение смачивания оловом аморфных углеродных подложек как при понижении температуры, так и при уменьшении давления остаточных газов в процессе конденсации.

3. Примеси из остаточной атмосферы оказывают существенное влияние на температурную зависимость смачивания, причем переход от монотонной зависимости к зависимости с максимумом обуславливается влиянием газов метановой группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Космическое материаловедение. Введение в научные основы космической технологии: Пер. с англ. / Под ред. Б. Фойербахера, Г. Хамахаера. Р.И. Наумана. М.: Мир, 1989.– 478с.
2. Glagikh N.T., Dukarov S.V., Sukhov V.N. Investigation of supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates // Z. fur Metallkunde.– 1996.– Vol.87, № 3.– P. 233–239.
3. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Сухов В.Н. Переохлаждение при кристаллизации металлов в островковых пленках // Изв. АН СССР, Металлы.– 1982.– № 5.– С.196 – 212.
4. Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П. Кинетика плавления и кристаллизации островковых пленок алюминия // Расплавы.- 1987. – Т.1, вып.5.– С.12-16.
5. Dukarov S.V. Size and temperature effects on wetting in supercooled vacuum condensates // Thin Solid Films.– 1998.– Vol. 323, № 1-2.– P.136 – 140.
6. Дукаров С.В. Температурная зависимость смачивания в островковых пленках висмута, индия и меди // Вестник ХГУ, серия “Физика”.– 1998.– Т. 417 (1).– С. 106 – 109.
7. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

8. Ниженко В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов // Адгезия расплавов и пайка материалов.– 1986.– № 16.– С. 3–19.
9. Wolfram E., Faust R. Contact angle hysteresis and surface heterogeneity // Ann. Univ. Sci. Budapest. Sec. Chim.– 1980.– Vol.16.– P. 151–173.
10. Морохин В.А., Пастухов Б.А., Хлынов В.В., Фурман Е.Л., Боксер Э.Л. Связь поверхностного натяжения твердого тела с гистерезисом смачивания // Поверхность.– 1983.– № 11.– С. 151–154.
11. Бородин А.А., Гладких Н.Т., Дукаров С.В. Размерный эффект при смачивании упругодеформируемой подложки. // Вестник ХГУ, серия “Физика”.– 1998.– № 417, вып.1.– С. 110-113.
12. Чижик С.П., Гладких Н.Т., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Дукаров С.В., Степанова С.В. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах. // Поверхность.– 1985.– № 12.– С. 111–121.
13. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Дукаров С.В. Методы определения краевых углов смачивания. // Поверхность.– 1985.– № 11.– С. 124 – 131.
14. S.K.Rhee. A method for determining surface energies of solids: Temperature-variant contact angle method // Material Sci. and Eng.– 1974.– Vol.16.– P. 45–51.
15. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах.– К.: Наукова думка, 1972. – 196 с.
16. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение.– М.: Мир, 1978.– 400 с.

**ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЗМОЧУВАННЯ
В ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ КОНДЕНСАТАХ ОЛОВА
НА ВУГЛЕЦЕВІЙ ПІДКЛАДИНЦІ**

С.В. Дукаров, М.Т. Гладких, С.А. Бородин

Наводяться результати експериментальних досліджень температурної залежності крайового кута змочування острівцевими конденсатами олова аморфних вуглецевих плівок у широкому інтервалі температур (300–650 К), що включає область переохолодженого стану металу. Встановлено, що зі збільшенням переохолодження рідкого металу спостерігається значне зменшення крайового кута, пов'язане зі зменшенням міжфазної енергії межі крапля - підкладки. Отримана залежність виявляється дуже чутливою до тиску і складу залишкової атмосфери при препаруванні плівок, що вказує на значний вплив адсорбованих газових домішок. Для переохолоджених мікрокрапель олова, конденсованих у вакуумі 10^{-6} Па, при $T < 350$ К виявлено перехід від незмочування до змочування.

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF WETTING IN
SUPERCOOLED TIN CONDENSATES
ON A CARBON SUBSTRATE**

S.V. Dukarov, N.T. Gladkikh, S.A. Borodin

The paper reports the results of experimental studies of a wetting angle temperature dependence in island tin condensates on amorphous carbon films in a broad temperature range (300–650 K), including the region of the supercooled state of tin. The increase in supercooling a liquid metal is found to improve wetting significantly due to the reduction of interphase energy of a drop-substrate boundary. The obtained dependence is very sensitive to pressure and composition of residual atmosphere during the film deposition indicating an effect of adsorbed gas impurities. For the supercooled microdrops of tin, condensed in vacuum 10^{-6} Pa, at $T < 350$ K the transition from nonwetting to wetting is observed.