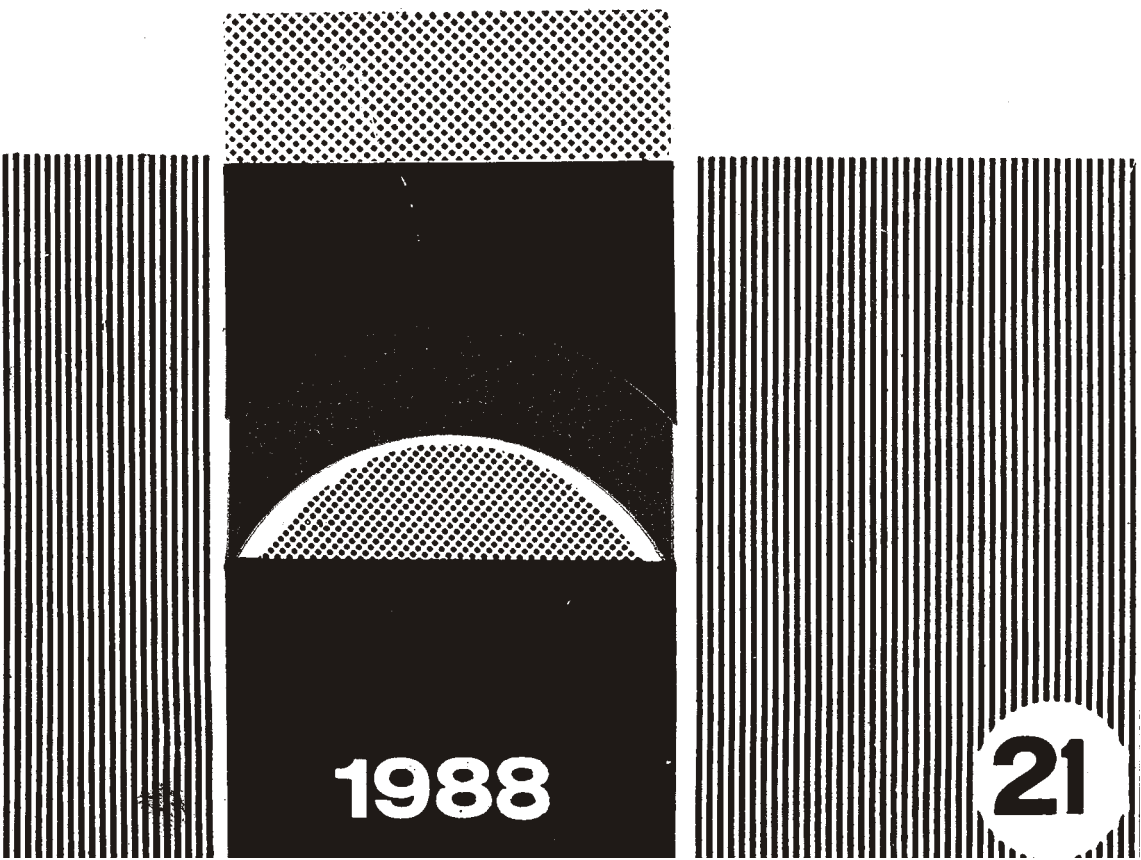


АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ИМ. И. Н. ФРАНЦЕВИЧА

ISSN 0136—1732

АДГЕЗИЯ РАСПЛАВОВ И ПАЙКА МАТЕРИАЛОВ



1988

21

Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. И. Ларин,
Л. К. Григорьева, С. В. Дукаров, И. В. Северченко,
Е. В. Васильченко

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СМАЧИВАНИЯ В ОСТРОВКОВЫХ КОНДЕНСАТАХ

В настоящей работе экспериментально изучена температурная зависимость смачивания для химически инертной контактной пары «олово — аморфная углеродная пленка» в условиях, когда отсутствует влияние посторонних факторов, т. е., когда значение Θ определяется уравнением Юнга, а вид зависимости $\Theta(T)$ — температурными зависимостями соответствующих поверхностных энергий — $\sigma_{\text{ж}}(T)$, $\sigma_{\text{тж}}(T)$, $\sigma_{\text{т}}(T)$.

Известно, что выше температуры плавления (T_s) поверхностная энергия $\sigma_{\text{ж}}$ линейно уменьшается с повышением температуры. Однако современные представления о температурной зависимости поверхностной энергии жидкостей неоднозначны. Так, в работе [1] высказывается предположение, что при значительных величинах переохлаждений ΔT можно ожидать инверсию температурной зависимости $\sigma_{\text{ж}}(T)$ (т. е. переход к $d\sigma_{\text{ж}}/dT > 0$), обусловленную различным изменением с температурой поверхностной и объемной энтропии. Экспериментально температурная зависимость поверхностной энергии переохлажденных металлов изучена лишь в области небольших переохлаждений [2]. При этом установлено, что зависимость $\sigma_{\text{ж}}(T)$ линейна ($d\sigma_{\text{ж}}/dT < 0$) и сохраняется при переходе в область переохлажденного состояния. В то же время в работе [2] указывается на незначительное отклонение от линейности $\sigma_{\text{ж}}(T)$ ниже температуры плавления олова и висмута, для которых получены наибольшие переохлаждения: 42 и 59 К соответственно. Это, однако, оставляет открытым вопрос о существовании инверсии температурной зависимости поверхностной энергии переохлажденной жидкости, так как авторам [2] не удалось достичь больших величин переохлаждений.

В настоящее время предельные переохлаждения удается получать только в микрообъемах, и поэтому сведения о характере зависимости $\sigma_{\text{ж}}(T)$ при $T < T_s$ можно получить, изучая смачивание твердых подложек островковыми вакуумными конденсатами.

Выбор контактной пары Sn—C обусловлен тем, что олово и углерод инактивны в широком интервале температур, и в данной системе при конденсации в вакууме достижимы большие переохлаждения $\Delta T \approx 170$ К [3].

Для изучения температурной зависимости смачивания использовались образцы, полученные конденсацией олова в вакууме 10^{-5} и 10^{-6} Па на круговую подложку, вдоль которой устанавливается градиент температур. В качестве подложки применялась пластина из нержавеющей стали с укрепленными на ней монокристаллами NaCl, на которые непосредственно перед испарением исследуемого металла наносилась пленка углерода толщиной 20—30 нм. Полученные образцы охлаждались в вакууме до комнатной температуры и затем измерялись краевые углы смачивания на закристаллизовавшихся каплях, сконденсированных при различных температурах подложки. Как было установлено [4], уменьшение температуры и скачок объема при кристаллизации капли не приводят к заметным изменениям Θ , и поэтому величины углов смачивания, измеренные на закристаллизовавшихся каплях, правомерно относить к температурам их образования в процессе конденсации. Краевые углы измерялись методом свертки [5] на электронно-микроскопических фотографиях профилей частиц (рис. 1) и усреднялись для 10—20 микрокапель, конденсированных при фиксированной температуре. Поскольку конденсация осуществляется на подложку с градиентом температуры, то зависимость $\Theta(T)$ может быть

измерена в одном эксперименте, т. е. в идентичных условиях получения капель в широком интервале температур и со сколь угодно малым температурным шагом.

Температурные зависимости краевых углов смачивания для островковых пленок олова, конденсированных в вакууме 10^{-5} и 10^{-6} Па,

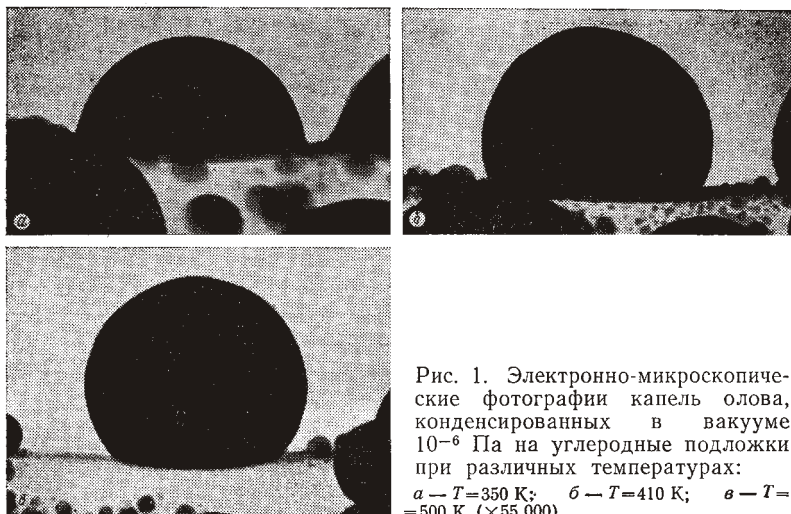


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии капель олова, конденсированных в вакууме 10^{-6} Па на углеродные подложки при различных температурах: а — $T=350$ К; б — $T=410$ К; в — $T=500$ К ($\times 55\,000$)

представлены на рис. 2 (кривые 2 и 3 соответственно). Кривая 1 на рис. 2 — аналогичная зависимость, полученная в вакууме 10^{-3} Па [4].

Таким образом, давление остаточных газов в процессе конденсации пленок оказывает существенное влияние на смачивание при температуре подложки менее 650 К, причем с уменьшением давления вся зависимость $\Theta(T)$ смещается в область меньших углов. Понижение температуры в области переохлажденного состояния во всех случаях приводит к уменьшению краевых углов. Для образцов, препарированных в вакууме 10^{-6} Па, уменьшение Θ оказывается весьма значительным, $\Delta\Theta \approx 50^\circ$. Влияние температуры подложки на смачивание хорошо иллюстрируется электронно-микроскопическими фотографиями профилей микрочастиц (см. рис. 1). Важно отметить, что при $T \approx 350$ К краевой угол равен 90° , а при более низких температурах $\Theta < 90^\circ$, т. е. в этих условиях наблюдается переход от несмачивания к смачиванию. Зависимость $\Theta(T)$ для конденсатов, полученных при давлении остаточных газов 10^{-3} Па, имеет максимум вблизи T_s . При дальнейшем увеличении температуры подложки значение Θ линейно уменьшается, что является типичным для невзаимодействующих контактных систем. В [4] указывается, что подобный вид имеет и температурная зависимость смачивания в системе In—С при давлении остаточных газов 10^{-3} Па, причем уменьшение краевых углов выше T_s происходит в том же интервале температур, что и в системе Sn/C, а именно: $550 < T < 650$ К. Отсутствие такой особенности на кривых 2 и 3 (см. рис. 2) и расположение зависимости $\Theta(T)$ для пленок,

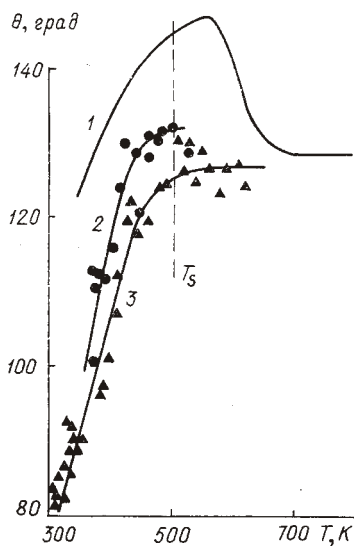


Рис. 2. Температурная зависимость краевого угла смачивания углеродных подложек островковыми пленками олова, конденсированными при различных давлениях остаточных газов: 1 — 10^{-3} Па [4]; 2 — 10^{-5} Па; 3 — 10^{-6} Па

конденсированных в вакууме 10^{-5} Па, между зависимостями, соответствующими давлению остаточных газов 10^{-3} и 10^{-5} Па, подтверждает сделанное ранее предположение [4] о влиянии адсорбированных на углеродной подложке газовых примесей, т. е. для островковых пленок, препарированных в вакууме 10^{-3} Па при $T < 650$ К, следует рассматривать систему жидкое олово — слой адсорбированных газов — углеродная пленка. С повышением температуры подложки происходит увеличение σ_t углеродной пленки вследствие десорбции газов с ее поверхности, что улучшает смачивание. Подобная картина наблюдается для зависимости краевого угла от толщины нанесенного на подложку промежуточного слоя [6].

Полученных результатов недостаточно для объяснения зависимости $\Theta(T)$ инверсией величины $\sigma_{ж}$ при переходе в область переохлажденного состояния. Однако наблюдаемые экспериментально зависимости $\Theta(T)$ при $T < T_s$ для пленок, препарированных в различном вакууме, могут быть удовлетворительно объяснены тем, что межфазная энергия $\sigma_{тж}$ существенно уменьшается с понижением температуры и при максимальных величинах переохлаждений становится равной и даже меньше поверхностной энергии собственно углеродной пленки.

1. Крокстон К. Физика жидкого состояния. — М.: Мир, 1978. — 400 с.
2. Задумкин С. Н., Ибрагимов Х. И., Озиев Л. Т. Исследование поверхностного натяжения и плотности переохлажденных олова, индия, висмута, свинца и галлия // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1979. — № 1. — С. 82—85.
3. Переохлаждение при кристаллизации островковых пленок / Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. И. Ларин, Л. К. Григорьева, В. Н. Сухов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1982. — № 5. — С. 96—103.
4. Смачивание в переохлажденных островковых конденсатах / В. И. Ларин, С. В. Дукаров, И. В. Северченко, С. В. Цапко // Вестн. Харьк. ун-та. — 1986. — № 289. — С. 41—45.
5. Методы определения смачивания в высокодисперсных системах / Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. И. Ларин и др. // Поверхность. — 1985. — № 11. — С. 124—131.
6. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах / С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, В. И. Ларин и др. // Там же. — № 12. — С. 111—121.

Харьк. гос. ун-т им. А. М. Горького

Получено
25.09.86

УДК 548.4:541.123:539.21

А. М. Бобырь, Е. Ф. Рыжкова, В. И. Рыжков

НЕМОНОТОННОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Температурные зависимости равновесной поверхностной концентрации атомов компонентов неупорядоченных бинарных сплавов обычно носят монотонный характер [1]. В неупорядоченных тройных сплавах температурные изменения равновесного поверхностного состава обычно являются также монотонными [2]. Однако в некоторых тройных неупорядоченных кристаллических системах зависимости концентрации атомов компонентов на поверхности сплава от температуры могут быть немонотонными. Появление экстремальных точек (минимумов, максимумов) на указанных кривых зависимостей обусловлено различием термической активации подвижностей атомов компонентов.

В настоящей работе в приближении самосогласованного поля с учетом межатоминого взаимодействия в первой координационной сфере показана возможность немонотонных температурных изменений равновесного поверхностного состава в неупорядоченных трехкомпонентных сплавах замещения. Конкретные вычисления проведены для грани (110) ОЦК-решетки.