

С. Мудрий, І. Борух

Зміна кута змочування рідких металів на поверхні аморфного сплаву

*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет, кафедра фізики металів,
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, Львів, Україна, e-mail: boruch@ukr.net*

Методом 'лежачої' краплі проведено вимірювання часової залежності кута змочування на границі розділу розплавлених Ga, In, Sn і Bi з поверхнею аморфного і кристалічного сплаву $Co_{70}Fe_3Mn_{3,5}Mo_{1,5}Si_{11}B_{11}$. Встановлено, що з цих рідких металів найшвидше зменшується кут змочування для розплавленого олова і найповільніше для рідкого Bi. Існує кореляція між характером діаграм стану Co-In (Bi, Ga, Sn) і швидкостями зміни кута змочування.

Ключові слова: поверхневі явища, розплав, аморфний сплав, кут змочування.

Стаття поступила до редакції 22.05.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Розтікання рідких металів по поверхні твердих тіл тісно пов'язане з важливими фундаментальними проблемами і має велике прикладне значення у зв'язку з широким колом процесів, у яких розплави перебувають в контакті з твердими тілами. Якщо особливості розтікання металевих розплавів по поверхні твердих тіл вивчені досить ґрунтовно то на сьогодні практично не проведено досліджень по вивченню розтікання розплавів по поверхні аморфних металічних сплавів. Цікаво простежити як відсутність границь кристалічних зерен, атоми яких часто активніше взаємодіють з атомами розплаву, відобразиться на процесах розтікання рідких металів по поверхні аморфних фаз. Такі процеси є реальними при паянні, нанесенні металевих покриттів, формуванні композитів шляхом рідко-твердофазних реакцій тощо, а тому їх вивчення допомагає ефективніше ці процеси здійснювати.[1, 2]

Параметром, який прямо характеризує ступінь взаємодії розплаву з поверхнею твердого тіла є кут змочування θ . Цей кут залежить від різних чинників, але найважливішими з них є температура і час. Останній параметр суттєво впливає на кут змочування у випадку, коли розплав взаємодіє з поверхнею твердого тіла і дифузійні процеси призводять до формування нових рідких чи твердих фаз на міжфазній границі.

Нами проводилося вивчення кінетики розтікання легкоплавких металів In, Ga, Bi, Sn по поверхні аморфного і кристалічного сплаву $Co_{70}Fe_3Mn_{3,5}Mo_{1,5}Si_{11}B_{11}$. Цей сплав є цікавий з точки зору магнітних властивостей, а також здатністю

утворювати нанокристали шляхом термічного відпалу.[3] Можливі також і інші функціональні застосування цього аморфного сплаву, що не виключає його паяння з допомогою легкоплавких припоїв.

I. Методика експерименту

Аморфні сплави готувалися з допомогою методу надшвидкого охолодження розплаву (10^6 K/c) шляхом їх виливання на мідний диск, що обертався з високою швидкістю. Товщина отриманих аморфних стрічок становила 30 мкм. Для синтезу аморфних сплавів використовувались елементи високої чистоти так само як і In, Ga, Sn та Bi, які наносилися на поверхню аморфних та кристалічних стрічок. Кристалічні стрічки були такого самого складу, що і аморфні і отримувалися шляхом витримки останніх при температурі, яка на 5 K перевищувала температуру кристалізації.

Вимірювання кута змочування проводилося методом 'лежачої' краплі[4] з допомогою установки, основним вузлом якої була вакуумна камера, в якій поміщали аморфну та кристалічну стрічки з нанесеними на їхню поверхню розплавами.

Для підвищення точності вимірювання кута змочування використовували цифровий фотоапарат Canon Power Shot SX 130 IS за допомогою якого одержували чорно-білі фотографії рідкої краплі. Файл фотографії роздруковували на лазерному принтері і на роздрукованій фотографії проводили дотичну лінію до контура краплі. Кут між дотичною лінією і між лінією стрічки вимірювали за

допомогою вимірального мікроскопа [5].

II. Результати експерименту та їх обговорення

Часова залежність кута змочування для рідких Sn, Ga, In, та Bi (рис. 1) вказує на його швидке зменшення при температурі приблизно однакової для всіх розплавів, нанесених на аморфну підкладку. Зменшення кута змочування також спостерігалось при вивченні взаємодії безсвинцевих припоїв на поверхні міді [6]. Для Sn, Ga, та In ця температура дорівнює 595°K, а для розплавленого вісмуту вона є на 50°K вищою. Таким чином не існує прямої залежності між температурою плавлення металу і температурою інтенсивної взаємодії цього розплаву з аморфною фазою. Температурні залежності кута змочування описуються експоненціальною (In, Ga) або лінійною залежністю (Sn, Bi).

З експериментальних результатів оцінювалась середня швидкість розтікання, яка прямо визначається швидкістю дифузійних процесів на межі аморфний сплав–рідкий метал. Виявилось, що у випадку розплавленого олова середня швидкість розтікання є найвищою серед даної групи елементів і дорівнює 1,2 град/хв тоді як для In, Ga, Bi вона відповідно дорівнює 1,0; 0,9; і 0,7 град/хв.

Якщо порівняти отримані значення з характером

діаграм фазової рівноваги Co-In, Co-Ga, Co-Sn, Co-Bi, а також з термодинамічними даними [7, 8] то можна стверджувати, що існує між ними деяка кореляція. Зокрема, аналізувалися діаграми стану систем досліджуваних елементів з Co оскільки вміст цього металу у аморфному сплаві є домінуючим.

Для систем Co-In, і Co-Bi не є характерним утворення хімічних сполук з відкритим максимумом на лінії ліквідус, що є свідченням сильної взаємодії між атомами різного сорту, а навпаки вони виявляють область незмішування у рідкому стані, тобто існує тенденція до обособлення атомів одного сорту. Особливо малу тенденцію до взаємодії атомів різного сорту виявляє система Co-Bi. Тут існує широка область незмішування у рідкому стані і практично відсутня розчинність Bi у Co. Це узгоджується з мінімальним значенням середньої швидкості розтікання (0,7 град/хв).

Дещо більше значення швидкості розтікання характерне рідкому In, що можна пояснити існуванням хімічних сполук $CoIn_2$ і $CoIn_3$, які утворюються згідно перитектичних реакцій. Але, ці сполуки не виявляють стабільності при вищих температурах і розпадаються на чистий кобальт і рідину. Крім того, на діаграмі стану системи *Co – In* також існує ділянка незмішування двох рідких фаз, що і є свідченням гальмування дифузійних процесів, тобто корелює з тим, що оцінена нами швидкість взаємодії не є досить великою (1,0 град/хв).

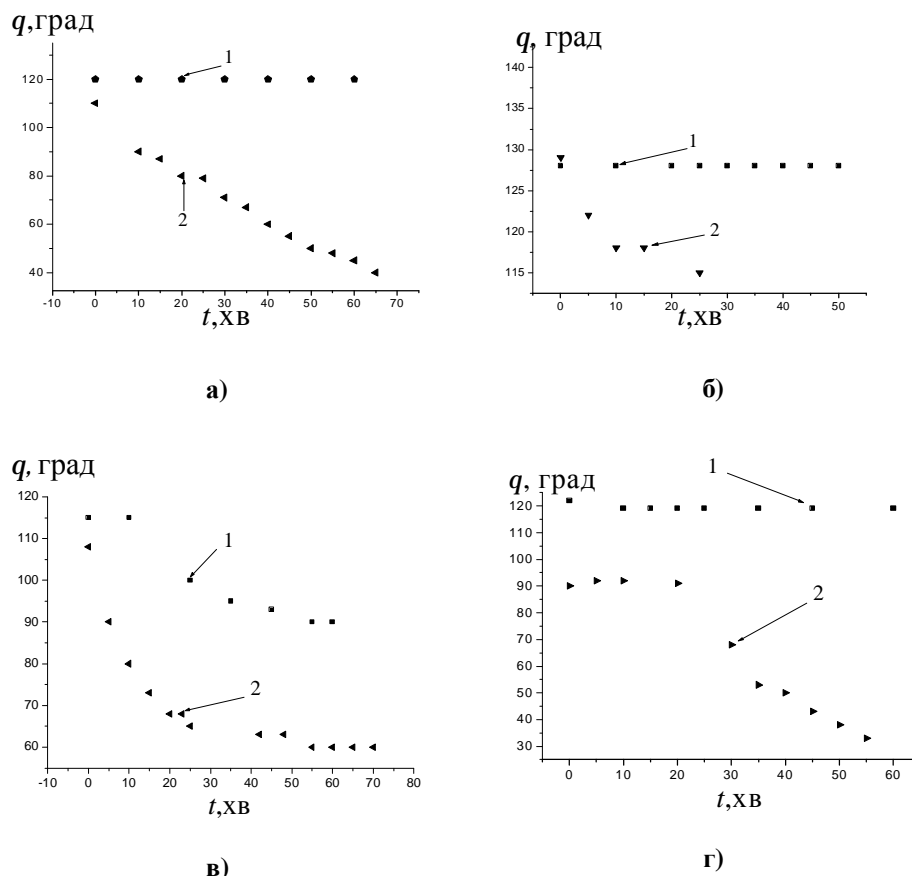


Рис. 1. Залежності кута змочування для розплавів від часу взаємодії з поверхнею кристалічного (1) та аморфного (2) сплаву $Co_{70}Fe_3Mo_{1,5}Mn_{3,5}Si_{11}B_{11}$: а) In, б) Bi, в) Ga, г) Sn.

Для системи Co-Ga характерне існування двох сполук CoGa і CoGa₃, які також утворюються згідно перитектичних реакцій. Однак несприятливим фактором для розтікання галію є мала його розчинність у кобальті, а також те, що додавання кобальта дуже різко підвищує лінію ліквіду. Можливо, що при вищих температурах процес розтікання проходив би набагато швидше. Таким чином, при температурі 595 К спостерігається невелике значення середньої швидкості розтікання (0,9 град/хв).

Як вже відзначалося серед досліджуваної групи розплавів найвища швидкість розтікання характерна чистому олову. Це узгоджується з тим, що діаграма стану не виявляє незмішування у рідкій фазі, а спостерігається утворення хімічних сполук, серед яких сполука Co₃Sn₂ існує аж до температури плавлення, а дві інші розпадаються згідно перитектичних реакцій. Таким чином існують сприятливі фактори до протікання дифузійних процесів на межі розділу рідина–аморфний сплав, а значить і до високого значення швидкості розтікання.

Після того як аморфний сплав шляхом нагрівання був переведений у кристалічний стан, проводилося дослідження процесів розтікання і на кристалічному сплаві цього самого складу. Виявилось, що при тих самих температурах на кристалічному сплаві розтікалися лише Ga та Sn, і важливо, що для них швидкості розтікання виявилися набагато меншими ніж для аморфних підкладок, а саме для Ga вона дорівнює 0,29 град/хв, а для Sn - 0,03 град/хв, тобто є на порядок меншою. Розплави Bi та In при даних температурах взагалі не розтікаються по поверхні кристалічного сплаву.

Таким чином експериментальні дані засвідчують, що у випадку поверхні з аморфною структурою

існують сприятливіші умови для взаємодії рідкої і твердої фази ніж тоді коли поверхня характеризується кристалічною будовою. Можна вважати, що наявність границь зерен де існує значна кількість дефектів різного типу мала б сприяти взаємодії розплаву з поверхнею твердого тіла. Але виявилось, що цього не спостерігається. Аналіз отриманих даних дозволив стверджувати, що відсутність дальнього порядку у аморфному сплаві є сприятливішим фактором до протікання дифузійних процесів на межі розплав-тверде тіло ніж наявність границь зерен з розвинутою дефектною структурою.

Зрозуміло, що для точнішого аналізу отриманих результатів необхідно було б врахувати також і взаємодію інших складових елементів підкладки. Але, оскільки вміст кобальту є домінуючим, а інші елементи крім того характеризуються у переважній більшості вищими температурами плавлення ніж Co то такий підхід можна вважати до деякої міри обґрунтованим.

Висновки

Розтікання розплавлених Bi, In, Ga і Sn по поверхні аморфного сплаву Co₇₀Fe₃Mo_{1,5}Mn_{3,5}Si₁₁B₁₁ проходить значно швидше ніж на поверхні кристалічного сплаву того самого складу. Більша інтенсивність протікання дифузійних процесів на межі тверде тіло-розплав у випадку аморфної структури можна пояснити схожістю структур рідкої і аморфної фаз, тобто відсутністю дальнього порядку у розміщенні атомів. Існує кореляція між характером діаграм стану Co-Sn (In, Ga, Bi) і швидкістю зменшення кута змочування при розтіканні.

- [1] О.П. Уманський, М.С. Стороженко, А.Д. Панасик, В.П. Коновал. Дослідження контактної взаємодії TiB₂-SiC зі сплавами Ni-Cr // *Адгезія расплавов и пайка материалов*, (41), сс. 36-43 (2008).
- [2] И.И. Габ, И.И. Марончук, В.В. Раков, Е.В. Андропова. Смачивание расплавом Ge кристаллов Si и расплавом GaSb кристаллов GaAs // *Вестник ХГТУ*, 2(20), сс. 6-9 (2004).
- [3] E. Jakubzyk, L. Krajczyk, Z. Stepien. Change of magnetic properties of Co₇₈Si₉B₁₃ metallic glass in the crystallization process // *Journal of Physics: Conference series*, 289 (2011).
- [4] Ю.М. Іващенко *Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів за методом лежачої краплі*. Ю.М. Іващенко, В.Н. Єременко, Наукова думка, Київ. 231 с. (1972).
- [5] М.Ф. Григоренко, В.В. Полуянська, Є.П. Чернігонець. Дослідження кінетики змочування та розтікання адгезійно-активних розплавів Cu-Sn-Ti по поверхнях надтвердих матеріалів. // *Адгезія расплавов и пайка материалов*, (41), сс. 20-25 (2007).
- [6] В.П. Красовский, Л.Р. Вишняков, Н.А. Красовская, Е.Г. Иванов. Бессвинцовые припои для металлизации и пайки медных материалов // *Адгезія расплавов и пайка материалов*, (41), сс. 53-61 (2008).
- [7] R. Hultgren, *Selected Values of the Thermodynamic Data of Binary Alloys*, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser and K.K. Kelley American Society for Metals, Ohio, 1435 p. (1973).
- [8] Н.П. Лякишев *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Справочник в трех томах, 1 том 991 с, 2 том, 1023 с. Машиностроение, Москва. (1996).

S. Mudry, I. Boruh

Contact Angle Change at Spreading of Liquid Metals on the Surface of Amorphous Alloys

Physics of Metals Department, Ivan Franko Lviv National University, Kyrylo and Mefodiy Str., 8, UA 79005, Lviv, Ukraine, e-mail: boruch@ukr.net

Dependence of contact angle on time been studied by means of large drop at the interface of liquid Ga, In, Sn, and Bi and surface of $\text{Co}_{70}\text{Fe}_3\text{Mn}_{3,5}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$ amorphous and crystalline alloy. It is shown that contact angle most rapidly decreases for liquid tin and is damped for liquid Bi. There is a correlation between Co-In(Bi, Ga, Sn) phase diagrams and rate of contact angle decreasing.