

УДК 669.046:542.943.4

Окисление жидких сплавов индий-олово и индий-серебро

Л.Т. Денисова, В.М. Денисов*

С.Д. Кирик, Т.В. Осипович

Сибирский федеральный университет,
660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 3.12.2010, received in revised form 10.12.2010, accepted 17.12.2010

В статье рассмотрена кинетика окисления расплавов In-Sn и In-Ag в зависимости от состава исходных сплавов кислородом воздуха при 1273 К. Установлено, что в окалине на расплавах In-Sn даже при малом содержании в исходном сплаве индия содержится In_2O_3 , в то время как олово в окалине появляется при содержании в исходном сплаве ≥ 40 ат. %. Увеличение скорости окисления расплавов In-Ag с ростом в них содержания серебра связывают с наличием в этой системе электронного соединения Ag_3In .

Ключевые слова: индий, олово, серебро, окисление.

Введение

Основой разрывных электроконтактов служит серебро. В качестве функциональных добавок, придающих таким контактам высокий уровень служебных характеристик, часто используют оксиды металлов [1]. Композиция Ag-CdO является универсальным контактным материалом для средненагруженных контактов [2]. Единственный оксид, способный в какой-то мере составить конкуренцию CdO (в большей степени из-за экологической безопасности), – оксид олова SnO_2 [1, 2]. Для улучшения эксплуатационных свойств подобных контактов в SnO_2 вводят добавки In_2O_3 (Bi_2O_3 , WO_3 , MoO_3) [1].

Известен способ получения электроконтактного материала Ag- SnO_2 окислением расплавов Ag-Sn [3]. Представляется, что легирование SnO_2 оксидом индия можно провести подобным образом, т.е. окислением расплавов Ag-Sn-In. Сведения об окислении таких расплавов в литературе отсутствуют. Имеются лишь данные об окислении расплавов бинарной системы Ag-Sn [4, 5]. С учетом сказанного выше исследовано окисление жидких бинарных сплавов In-Sn и In-Ag.

Результаты и их обсуждение

Кинетику окисления этих расплавов изучали в атмосфере воздуха при 1273 К методом высокотемпературной гравиметрии [6, 7]. Анализ образующейся окалины проводили с исполь-

* Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

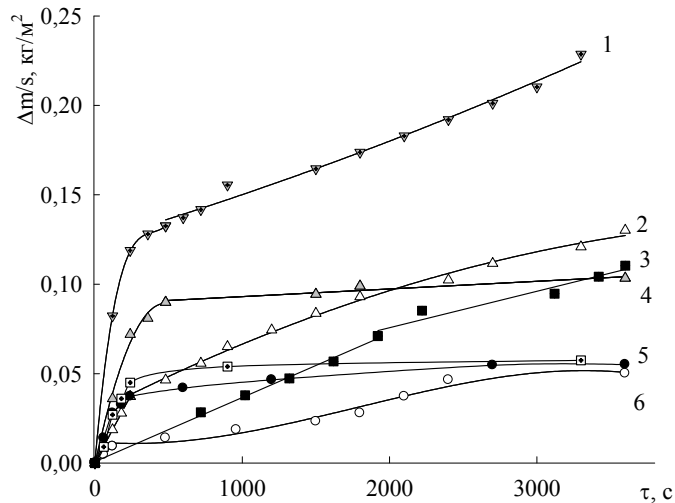


Рис. 1. Окисление расплавов системы In – Sn, ат. %: 1 – 10-90; 2 – 20-80; 3 – 100-0; 4 – 40-60; 5 – 50-50; 6 – 80-20

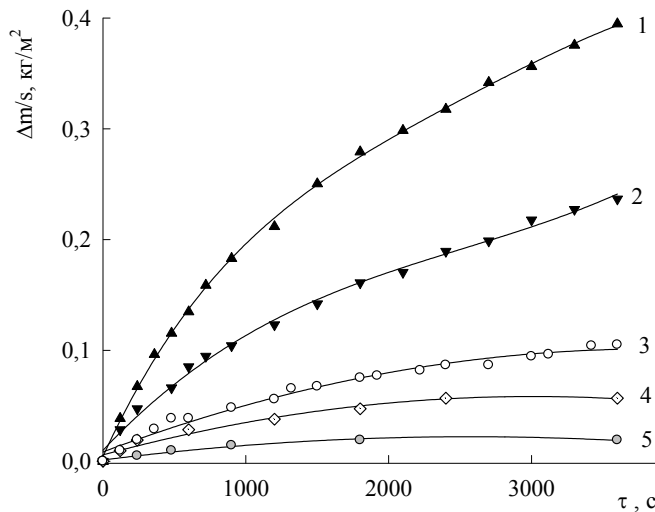


Рис. 2. Кинетика окисления расплавов системы In – Ag, ат. %: 1 – 30-70; 2 – 40-60; 3 – 20-80; 4 – 60-40; 5 – 80-20

зованием рентгенофазового анализа на приборе X'Pert Pro фирмы «Panalytical» (Нидерланды). Для приготовления сплавов использовали In – Ин-000; Sn – ОВЧ-000, Ag – 99,99.

На рис. 1 и 2 приведены данные по окислению расплавов In-Sn и In-Ag.

Нами установлено, что в интервале температур 1073...1173 К металлический индий окисляется по параболическому закону и описывается полным параболическим уравнением [8]

$$a\delta + \frac{1}{2}b\delta^2 + c = \tau, \quad (1)$$

где δ – толщина образующейся окалины; τ – время; a , b , c – некоторые постоянные. При малых значениях τ второй член уравнения (1) по сравнению с первым мал и им можно пренебречь. В этом случае соотношение (1) отражает линейную зависимость. При больших толщинах слоя

окалина, наоборот, первый член становится пренебрежимо малым, и уравнение описывает обычный параболический закон. При 1273 К закон окисления индия меняется на линейный с изломом (рис. 1, кривая 3). Низкие значения скоростей окисления жидкого индия и сплавов с его высоким содержанием позволяют полагать, что образующаяся окалина подобна по свойствам таковой на жидком алюминии.

В системе индий-кислород установлено существование оксидов In_2O_3 и In_2O [9-12]. Температура плавления первого оксида равна 2183 ± 10 К, а второго – 600 К. Заметим, что равновесная диаграмма состояния In-O содержит только In_2O_3 [13].

По нашим данным, на чистом In и сплавах In-Sn, содержащих до 30 ат. % Sn, при окислении образуется In_2O_3 . В этом случае можно полагать, что окисление при наличии In_2O_3 на жидком индии при 1273 К могло привести к реакции [9]



Реакция (2) протекает на межфазной границе твердое – жидкое (In_2O_3 -In), на которой протекает и реакция окисления. С последней, по-видимому, связано то, что нами не обнаружено соединение In_2O и отклонение от стехиометрии In_2O_3 (это соединение обладает небольшой областью гомогенности $\text{In}_2\text{O}_{2,985}$ [10], $\text{In}_2\text{O}_{2,99}$ [6]. Согласно [12], In_2O_3 содержит небольшое избыточное (сверх стехиометрии) количество индия, что приводит к различным результатам измерения некоторых физических свойств (атмосфера над образцом, особенно при повышенных температурах, оказывает влияние на конечный результат). Кроме того, указано, что In_2O_3 существует только в одной модификации.

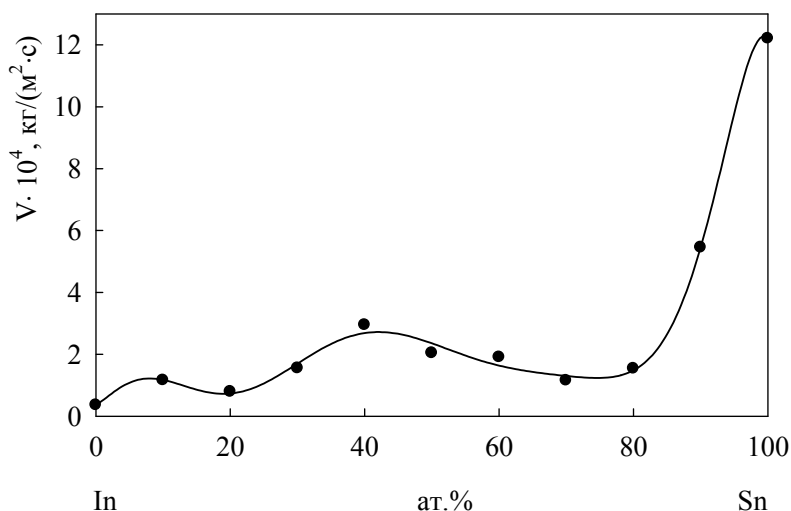
Из рис. 1 следует, что сплавы In-Sn при малых значениях τ также окисляются по параболическому закону. Затем, по мере роста толщины слоя окалина для расплавов, содержащих менее 80 ат. % олова, процесс сильно замедляется. Расплавы In+80 ат. % Sn и In+90 ат. % Sn окисляются по параболическому закону.

На рис. 3 видно, что наибольшей скоростью окисления сплавов In-Sn отмечаются те, которые содержат максимальное содержание олова. Можно предположить, что это связано с составом и свойствами образующейся окалина. Проведенный рентгенофазовый анализ этих окалин показал следующее:

Исходный сплав In-Sn, ат. %	100-0	80-20	70-30	60-40	50-50	40-60	30-70	10-90	0-100
Окалина	In_2O_3	In_2O_3	In_2O_3	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$	$\text{In}_2\text{O}_3 +$ не идент. фаза	$\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$	SnO_2

Из этих данных следует, что в окалине, даже при малом исходном содержании в сплаве индия, содержится In_2O_3 . А олово в окалине появляется при содержании в исходном сплаве ≥ 40 ат. %. Кроме того, в составе ни одной из окалин, образовавшихся на расплавах In-Sn, не обнаружено твердых растворов на основе In_2O_3 , установленных ранее в системе In_2O_3 - SnO_2 [13].

Методом электронной оже-спектроскопии авторами работы [14] установлена зависимость состава поверхностного слоя жидких растворов индий – олово при 673 К от объемной концентрации индия. Установлено, что в расплавах индий – олово отклонения состава поверхности

Рис. 3. Влияние состава расплава In – Sn на скорость окисления ($\tau \approx 250$ с)

от объемной концентрации носят знакопеременный характер. Отмечено, что на изотерму поверхностной концентрации оказывают существенное влияние адсорбции углерода и его соединений, которые всегда присутствуют на поверхности жидких металлов и сплавов. Показано, что в присутствии этих соединений в разбавленных растворах на основе In и Sn концентрация растворенных атомов на поверхности больше, чем в объеме. Не исключено, что это нужно принимать во внимание при анализе особенностей окисления расплавов In-Sn, тем более что поверхностное натяжение жидких In и Sn мало отличаются между собой [15].

Данные по окислению расплавов In-Ag показаны на рис. 2 и приведены в таблице.

Влияние состава расплавов In-Ag на их окисление показано на рис. 4. Видно, что увеличение содержания в сплаве до 70 ат. % Ag приводит к увеличению скорости их окисления.

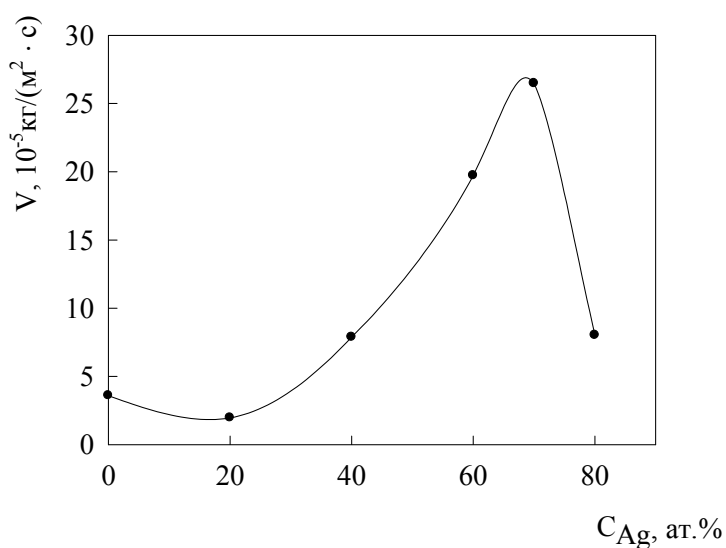
Известно [16], что в кислородсодержащей атмосфере менее благородный металл серебряного сплава (в нашем случае индий) окисляется диффундирующим кислородом. Подобное поведение жидких сплавов In-Ag может быть связано со свойствами серебра, в котором наблюдается высокая растворимость кислорода [2, 16]. С ростом концентрации Ag в сплавах In-Ag происходит снижение скорости окисления, одновременно с этим она увеличивается вследствие роста концентрации вносимого с серебром кислорода. Все это приводит к тому, что при высоких содержаниях Ag в расплавах (> 70 ат. % Ag) первое явление оказывается преобладающим – и, как итог, уменьшение скорости окисления. Можно полагать, что введение в сплав серебра создает условия для внутреннего окисления. Для возникновения внутреннего окисления необходим поток кислорода J_0 через матрицу сплава. Он возникает, если кислород в матрице связывается в устойчивые химические соединения (в данном случае возможно образование In_2O_3 [13]). Этим обусловлен термодинамический критерий внутреннего окисления [16]:

$$\left| \frac{1}{3} \Delta G_{In_2O_3}^o \right| \gg \left| \Delta G_{Ag_2O}^o \right|, \quad (3)$$

где ΔG^o – энергия Гиббса реакций окисления In и Ag.

Таблица. Параметры окисления жидких сплавов In-Ag

C_{Ag} , ат. %	Закон окисления	Время изменения закона окисления, τ , с	Коэффициенты корреляции
0	Линейный с изломом	1920	0,9964 0,9861
20	Параболический	1800	0,9884 0,9992
40	Параболический	2400	0,9868 0,9950
60	Линейно-параболический	240	0,9945 0,9981
70	Линейно-параболический	360	0,9999 0,9939
80	Линейно-параболический	480	

Рис. 4. Влияние состава расплава In-Ag на скорость окисления ($\tau = 240$ с)

Принимают [16], что диффузионный поток J_o должен быть значительно больше потока J_{Ag} . Поскольку поток пропорционален коэффициенту диффузии D и градиенту концентрации, то в этом случае получают неравенство вида

$$C_o^E D_o \gg C_{Ag}^o D_{Ag}, \quad (4)$$

где D_o и D_{Ag} – коэффициенты диффузии кислорода и серебра соответственно; C_{Ag}^o – исходная концентрация Ag в сплаве; C_o^E – максимальная растворимость кислорода в серебре при температуре T . Поскольку $D_o \gg D_{Ag}$, неравенство (4) выполнимо практически при всех температурах окисления и при C_{Ag}^o , составляющей не более нескольких атомных процентов [16]. Величина C_o^E определяется парциальным давлением кислорода и достигает максимума при $P_{O_2} \rightarrow P^*$ (P^* – упругость диссоциации Ag_2O). Отметим, что по данным [17] в жидком индии растворимость кислорода составляет $9,2 \cdot 10^{-3}$ ат. % при 973 К и $37,7 \cdot 10^{-3}$ ат. % при 1073 К. При более высоких температурах такие сведения приведены в [13]. Давление насыщенного пара чистого индия при температуре эксперимента невелико [9] и может не учитываться.

Известно, что наиболее устойчивым оксидом в системе Ag-O является Ag_2O . При записи соотношений (3) и (4) это принималось во внимание. Тем не менее, имеются данные о том, что взаимодействие серебра с кислородом, активированным высокочастотным разрядом (т.е. некоторые особенности взаимодействия в системе Ag-O), на поверхности массивного серебра дает не только окисление с образованием толстой пленки оксида, но и формирование нескольких форм и состояний кислорода, существенно отличающихся по химическим свойствам [18]. Установлено, что происходит образование двух основных типов оксидных структур: в первом случае фиксируется структура купритного типа состава Ag_2O ; во втором случае кислород, по данным авторов, находится в составе оксидных частиц стехиометрии AgO или в составе окисленных наночастиц с молекулярным характером связи в этих частицах и со стехиометрией AgO_n , где $n > 1$. Можно полагать, что данные оксиды при температуре нашего эксперимента будут неустойчивы.

Из указанных выше результатов следует, что увеличение содержания Ag в сплавах In-Ag не приводит к монотонному уменьшению скорости их окисления. Эти результаты подтверждают данные авторов [19], которые отметили, что благородные металлы слабо влияют на сопротивление меди окислению. Последнее было установлено для систем Cu-Ag, Cu-Au, Cu-Pt, Cu-Ag-Au и т.д.

Увеличение скорости окисления расплавов In-Ag с ростом в них концентрации серебра может быть, по-видимому, связано со следующим явлением. В работе [5] показано, что катастрофическое окисление расплавов наблюдается у сплавов с наличием электронных соединений. По данным [20] концентрация валентных электронов в таких соединениях равна $3/2$, $21/13$ и $7/4$ электрона на атом. Диаграмма состояния системы In-Ag характеризуется наличием β -фазы (электронное соединение Ag_3In , т.е. $3/2$) [9]. Если допустить, что поведение электронных соединений подобно описанным в [5], то тогда наличие максимума на кривой $v = f(C_{Ag})$ можно связать с наличием в этой области составов электронного соединения.

Проведенный рентгенофазовый анализ окалин, образующихся на расплавах In-Ag, содержащих 70 и 80 ат. % Ag, показал, что они состоят только из In_2O_3 .

Заключение

Изучена кинетика окисления расплавов In-Sn и In-Ag в зависимости от состава исходных сплавов кислородом воздуха. Установлено, что в окалине на расплавах In-Sn даже при малом содержании в исходном сплаве индия содержится In_2O_3 , в то время как олово в окалине появляется при содержании в исходном сплаве ≥ 40 ат. %. Увеличение скорости окисления расплавов In-Ag с ростом в них содержания серебра связывается с наличием в этой системе электронного соединения Ag_3In .

Список литературы

1. Денисова Л.Т. Применение серебра (обзор) / Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов, В.В. Иванов // Журн. Сиб. федерального ун-та. Техника и технологии. – 2009. – Т.2. – № 3. – С. 250-277.
2. Малышев В.М. Серебро / В.М. Малышев, Д.В. Румянцев. – М.: Metallurgia, 1987. – 320 с.

3. Денисов В.М. Способ получения серебряно-оловянного материала для электротехнических контактов / В.М. Денисов, Л.Т. Антонова. – Пат. Ru 2346069. – 2009.
4. Денисов В.М. Окисление жидких сплавов олова с серебром / В.М. Денисов, Л.Т. Антонова, Ю.С. Талашманова // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 6. – С. 48-50.
5. Денисова Л.Т. О катастрофическом окислении расплавов Ag-Sn / Л.Т. Денисова, В.С. Биронт, В.М. Денисов, Г.М. Зеер, Т.В. Осипович, С.Д. Кирик // Журн. Сиб. федерального ун-та. Техника и технологии. – 2009. – Т.2. – № 3. – С 288-293.
6. Белоусова Н.В. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом / Н.В. Белоусова, В.М. Денисов, С.А. Истомина, В.В. Белецкий, Э.А. Пастухов, Е.М. Петрова, Г.К. Моисеев. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 285 с.
7. Ленинских Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Ленинских, А.А. Китащев, А.А. Белоусов. – М.: Наука, 1979. – 116 с.
8. Окисление металлов. Т. 1 / Под ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия, 1968. – 499 с.
9. Яценко С.П. Индий. Свойства и применение / С.П. Яценко. – М.: Наука, 1987. – 256 с.
10. Щукарев С.А. Термическое изучение испарения окислов галлия и индия / С.А. Щукарев, Г.А. Семенов, И.А. Ратьковский // ЖНХ. – 1969. – Т. 14. – № 1. – М. 3-10.
11. Казенас Е.К. Масс-спектрометрическое изучение термодинамики испарения и диссоциации оксидов бора, алюминия, галлия, индия и таллия / Е.К. Казенас, А.А. Петров // Деп. В ВИНТИ. 1988. – № 64837-B88. – 22 с.
12. Лазарев В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов // В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
13. Isomäki I. Thermodynamic evaluation of the In-Sn-O system / I. Isomäki, M. Härmäläinen, W. Gierlotka, B. Onderka, K. Fitzner // J. Alloys and Compounds. – 2006. – V. 422. – P. 173-177.
14. Шебзухов А.А. Исследование ближнего порядка на поверхности жидких растворов индий-галлий и индий-олово / А.А. Шебзухов, О.Г. Ашховов // ДАН СССР. – 1984. – Т. 274. – № 6. – С. 1427-1430.
15. Ниженко В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 209 с.
16. Мастеров В.А. Серебро, сплавы и биметаллы на его основе / В.А. Мастеров, Ю.В. Саксонов. – М.: Металлургия, 1979. – 296 с.
17. Яценко С.П. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов / С.П. Яценко, В.Г. Хаяк. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 186 с.
18. Стадниченко А.И. Окисление поверхности массивного золота и исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии состояний кислорода в составе оксидных слоев / А.И. Стадниченко, С.В. Кошечев, А.И. Боронин // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2007. – Т. 48. – № 6. – С. 418-426.
19. Кубашевский О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1968. – 428 с.
20. Юм-Розери В. Структура металлов и сплавов / В. Юм-Розери, Г.В. Рейнер. – М.: Металлургия, 1959. – 391 с.

Oxidation of Indium-Tin and Indium-Silver Melts

**Liubov T. Denisova, Viktor M. Denisov,
Sergey D. Kirik, Tatyana V. Osipovich,**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Kinetics of air oxidation of In-Sn and In-Ag melts at 1273 K depending on the initial alloy composition was considered in this paper. It was found that the scale on the In-Sn melts contained In_2O_3 even at low content of indium in initial alloy while the tin in the scale appeared when its content in initial system was ≥ 40 at. %. Increasing oxidation rate as the silver content of In-Ag melts increased was associated with the presence of compound Ag_3In in this system.

Keywords: indium, tin, silver, oxidation.
