
Раздел I

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СМАЧИВАНИЕ, АДГЕЗИЯ

УДК 532.6:539.61:669.29

В. П. Красовский, Н. А. Красовская, Ю. В. Найдич*

СМАЧИВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ РАСПЛАВАМИ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ КОСМИЧЕСКИЙ ВАКУУМ И АТМОСФЕРУ ЛУНЫ

Изучено смачивание ионных соединений (оксидов и фторидов) и графита расплавами Al, In—Ti и Cu—Ti в интервале температур 700—1200 °С в вакууме $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ Па методом лежащей капли с использованием дополнительных методов исследований. Краевые углы смачивания алюминием подложек при разной степени вакуума оказались близкими по величине. Введение 0,5% (ат.) Ti в расплав индия приводит к уменьшению угла смачивания для MgF₂, SrF₂, CaF₂, SiO₂, Al₂O₃ и графита до 8, 10, 10, 20, 25 и 42 град соответственно. На основании результатов по смачиванию можно утверждать, что вакуум ниже $1 \cdot 10^{-3}$ Па достаточен для проведения исследований капиллярных характеристик металлических расплавов, а дополнительные методы изучения — капиллярная очистка расплава, а также нанесение на исследуемые твердые поверхности металлических покрытий, которые способствуют протеканию экзотермической реакции, позволяют имитировать космический вакуум. Влияние величины вакуума обнаружено при смачивании оксидов расплавом Cu—Ti при 1200 °С. В вакууме $1 \cdot 10^{-2}$ Па наблюдался порог смачивания при увеличении концентрации Ti до 8—10% (ат.) — угол изменялся меньше, чем в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Ключевые слова: космический вакуум, смачивание, капиллярная очистка, оксиды и фториды, алюминий.

Введение

Космический вакуум по своим характеристикам близок к тому предельному вакууму (или даже намного превышает последний), который получают в земных лабораториях в специальных установках. На высоте

* В. П. Красовский — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев; Н. А. Красовская — научный сотрудник, там же; Ю. В. Найдич — академик НАН Украины, доктор технических наук, профессор, зав. отделом, там же.

20 000 км над уровнем моря давление составляет $\sim 10^{-12}$ Па, а концентрация нейтральных частиц — $\sim 10^8$ м⁻³ [1]. Можно перечислить сотни научных экспериментов, проведение которых возможно лишь в условиях сильно разреженной среды. Только в вакууме удастся получать сверхчистые металлы, осуществлять тончайшие технологические процессы, в том числе прецизионную пайку. Без него не смогли бы работать кинескопы телевизоров и многие другие электронные приборы. Космический вакуум предъявляет как к пилотируемым, так и к беспилотным космическим аппаратам, к их сборке (отдельных дополнительных узлов) и ремонту на орбите немало специфических требований, которые можно учесть еще в процессе наземной подготовки к полету. Отсюда вытекает необходимость создавать на Земле лабораторные установки, в которых моделируется космический вакуум. В таких установках можно проводить научные исследования, в том числе изучать капиллярные характеристики металлических расплавов, контактирующих с неметаллическими материалами, для разработки технологических процессов пайки тугоплавких керамических материалов, из которых изготовлены некоторые узлы и элементы космических аппаратов, определять воздействие космического вакуума на межфазные энергетические характеристики (поверхностное натяжение) жидкостей, моделировать воздействие космического вакуума на материалы, узлы и элементы космических аппаратов. В ряде случаев такие воздействия ухудшают эксплуатационные характеристики этих объектов и могут привести даже к поломкам, оказывая в целом неблагоприятное влияние на функционирование космического аппарата и его частей. В других случаях космический вакуум благоприятно воздействует и может быть использован в полезных целях (процессы космической технологии и бортовые эксперименты в условиях космического пространства). Таким образом, единственно приемлемым пока способом наземной подготовки к полетам являются тщательные исследования и испытания в установках, моделирующих воздействия космического вакуума. Все это породило новую отрасль науки — космическое материаловедение.

Однако конструирование, технологическая разработка и создание установок, в которых можно получать вакуум, приближающийся к космическому, требуют больших материальных затрат, не всегда эффективных. Для получения высокого (космического) вакуума необходимо длительное время; кроме того, при высоких температурах эксперимента возникают сложности с удержанием величины разреженности на протяжении всего процесса. Это усложняет и значительно удорожает проведение научных исследований в таком вакууме. Одной из возможностей замены или имитации космического вакуума является проведение экспериментов, например, по смачиваемости в условиях высокого вакуума (10^{-3} — 10^{-5} Па), который достигается значительно проще и быстрее с применением специальных способов очистки жидких и твердых исследуемых поверхностей от оксидных пленок и адсорбируемых газов.

Цель настоящей работы — исследовать возможности получения чистых условий, имитирующих космический вакуум и атмосферу Луны, при проведении смачивания неметаллических материалов припойными

расплавами при пайке конструкций космических аппаратов и их ремонте непосредственно в космической среде и на поверхности Луны.

Материалы и методика эксперимента по изучению смачивания

Исследовано смачивание оксидов, фторидов и углеграфитовых материалов расплавами In, In—Ti, Cu—Ti и Al. В качестве твердой фазы выбраны подложки оксидов алюминия (лейкосапфир с содержанием 99,97% (мас.) Al_2O_3) и кремния (кварцевое стекло KB с содержанием 99,95% (мас.) SiO_2), углеграфитовых материалов, графита МПГ-6 (класс чистоты ОСЧ-6-4 плотностью 1720 кг/м^3) и стеклоуглерода СУ-2000 (плотностью $1500—1520 \text{ кг/м}^3$), а также монокристаллов фторидов кальция, бария и магния с кристаллографической плоскостью 001, которая получалась рассечением кристалла, монокристаллов произвольной ориентации (LiF), и плавленные фториды (SrF_2). Подложки предварительно полировали, обезжиривали спиртом и ацетоном, а затем отжигали в вакууме при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Шероховатость поверхности лейкосапфира, кварца, стеклоуглерода составляла $0,01 \text{ мкм}$, фторидов — $0,05 \text{ мкм}$. В исследованиях в качестве смачивающей жидкости использовали алюминий марки А-995 чистотой 99,995%, электролитическую медь чистотой 99,999%, а также индий чистотой 99,999% и йодидный титан. Расплав алюминия предварительно переплавляли при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в специально изготовленных фторидных тиглях, которые при таких высоких температурах не смачиваются алюминием [2], а индий и медь — в графитовых тиглях в вакууме при температурах 900 и $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

В экспериментах по изучению смачивания использовали метод лежащей капли, при этом применяли различные его варианты (совместный нагрев металла и подложки, отдельный нагрев с капиллярной очисткой расплава, отдельный нагрев металла и подложки с Ni-покрытием и капиллярной очисткой расплава). Для очистки расплава использовали графитовую капельницу [3] с отверстием диаметром $\sim 0,5 \text{ мм}$. С помощью толкателя также из графита металлический расплав выдавливался на исследуемую поверхность. Капиллярная очистка позволяет осуществлять отдельный нагрев расплава и подложки, проводить капиллярную и термовакуумную очистку металла в процессе эксперимента и выполнять термовакуумную очистку подложки. На поверхность твердой фазы наносили покрытие из никеля толщиной 150 нм методом электронно-лучевого испарения металлов в вакууме. Толщину покрытия измеряли на профилографе по методике, описанной в работе [4]. В исследованиях также применяли дополнительный метод дозирования состава сплава в процессе опыта. Титан к индию добавляли во время эксперимента и выдерживали расплав при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ до полного растворения титана.

Эксперименты осуществляли в вакууме $1 \cdot 10^{-2}—5 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ с использованием титанового геттера (для вакуума $5 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$) в интервале температур $700—1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Капиллярную очистку расплава во время эксперимента проводили с целью дополнительной имитации чистого вакуума в космосе и на поверхности Луны. Углы смачивания измеряли по фотопластинкам на универсальном измерительном микроскопе

УИМ-21 с воспроизводимостью $\pm 1^\circ$ в интервале углов $160\text{—}20^\circ$ и с воспроизводимостью $\pm 2^\circ$ — в интервале углов $20\text{—}0^\circ$.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследования смачивания алюминием проводили различными вариантами метода лежащей капли (совместный нагрев металла и подложки, отдельный нагрев с капиллярной очисткой расплава, отдельный нагрев металла и подложки с Ni-покрытием и капиллярной очисткой расплава) в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па в широком интервале температур $700\text{—}1200$ °С. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Величины углов смачивания при совместном нагреве алюминия и подложки исследуемого материала при низких температурах (700 °С) превышали 90° . Это можно объяснить наличием прочной оксидной пленки, находящейся на поверхности расплава алюминия. Применение капиллярной очистки [3, 5, 6] способствовало улучшению смачивания по сравнению с результатами, полученными при совместном нагреве алюминия и исследуемого материала. Однако и в этом случае при низких температурах величины углов были около 90° . Наименьшие углы наблюдаются при использовании капиллярной очистки расплава и при нанесении никелевого покрытия на поверхности смачиваемых образцов. В последнем случае происходит смачивание подобного подобным одновременно с очисткой поверхностей алюминиевого расплава и никелевого покрытия. Главная причина наилучшего смачивания — это экзотермическая реакция, которая сильно увеличивает скорость растекания расплава благодаря эффекту резкого повышения температуры

Т а б л и ц а 1. Смачивание алюминием неметаллических материалов различными вариантами метода лежащей капли при разных температурах (°С)

T a b l e 1. Wetting by aluminum of non-metal materials by different variant of sessile drop method at various temperatures (°C)

Материал	Краевой угол смачивания, град					
	Совместный нагрев Al и подложки		Отдельный нагрев Al и подложки с капиллярной очисткой расплава		Отдельный нагрев Al и подложки с Ni-покрытием ($\delta = 150$ нм), капиллярная очистка расплава	
	700	900	700	900	700	850
Al ₂ O ₃		84 [8]	90 [3]	80 [3]	21 ± 1	15 ± 1
		85* [6]		78** [6]		
	92 [9]	84*** [9]				
SiO ₂	–	–	80 [3]	68 [3]	41 ± 2	26 ± 1
МПГ-6	–	157*** [10]	96 [3]	94 [3]	50 ± 3	27 ± 2
СУ-2000	–	75** [6]		65** [6]	43 ± 2	28 ± 1
			100 [3]	98 [3]		

Примечание: * $T = 830$ °С; ** $T = 880$ °С; *** $T = 800$ °С.

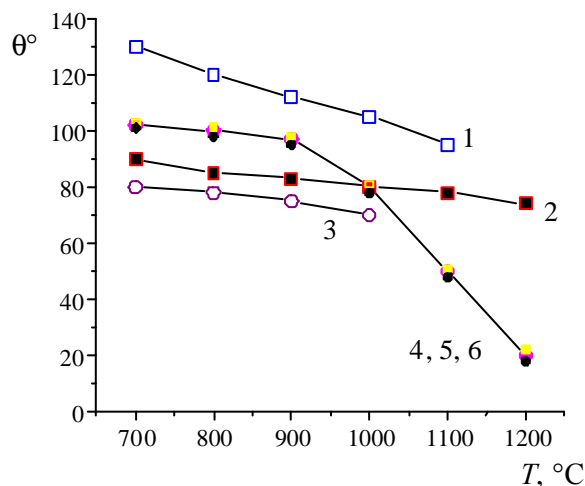


Рис. 1. Смачивание алюминием CaF_2 (1), Al_2O_3 (2), SiO_2 (3), СУ-2000, МПГ-6, пирографита (4, 5, 6)

Fig. 1. Wetting of CaF_2 (1), Al_2O_3 (2), SiO_2 (3), vitreous carbon (СУ-2000), graphite (МПГ-6), pirographite (4, 5, 6) by aluminum

при образовании термодинамически прочных интерметаллидов в системе Al-Ni , что в итоге обеспечивает высокую степень смачивания. Интерметаллиды, образующиеся в этой системе, имеют большие величины энтальпии образования $-\Delta_f H_{298}^\circ$ (для Ni_3Al , NiAl , NiAl_3 — 153,4; 142,5; 159,2 кДж/моль соответственно [7]) в сравнении с интерметаллидами, например, в системе Al-Cu (для Cu_2Al , CuAl , CuAl_2 $-\Delta_f H_{298}^\circ$ — 67,0; 39,8; 39,8 кДж/моль соответственно [7]).

Смачивание в указанных системах также улучшается с увеличением температуры (рис. 1), особенно при температурах выше 1000 °C. Последнее обусловлено разрушением и испарением оксидной пленки с поверхности алюминиевого расплава.

Представляло интерес оценить влияние величины вакуума на смачивание неметаллических материалов расплавом алюминия. В табл. 2 приведены значения углов смачивания при температурах 700, 900 и 1100 °C при разной разреженности среды. Краевые углы смачивания при разной степени вакуума ($1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ Па) оказались близкими по величине (в пределах ошибки эксперимента). Это указывает на незначительное влияние вакуума (при высокой, но не космической его величине) на равновесный угол смачивания. По-видимому, величина угла в большей степени зависит от исходного состояния поверхностей жидкости и подложки (шероховатость поверхности подложки, наличие оксидной пленки на поверхности расплава, возможность очистки расплава и подложки, температура эксперимента). Влияние степени вакуума обнаружено лишь в

Т а б л и ц а 2. Смачивание Al_2O_3 , SiO_2 , МПГ-6 расплавом алюминия в зависимости от величины вакуума

Table 2. Wetting of Al_2O_3 , SiO_2 , graphite (МПГ-6) by liquid aluminum depending on size of vacuum

Подложка	Температура, °С	Величина вакуума, Па		
		$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
		Краевой угол смачивания, град		
Al_2O_3	700	93 ± 3	90 ± 1	88 ± 1
	900	84 ± 2	83 ± 1	83 ± 1
	1100	71 ± 1	71 ± 1	70 ± 1
SiO_2	700	88 ± 2	84 ± 2	82 ± 1
	900	76 ± 2	75 ± 1	74 ± 1
	1100	60 ± 1	60 ± 1	59 ± 2
МПГ-6	700	105 ± 3	101 ± 1	100 ± 2
	900	99 ± 1	95 ± 1	93 ± 2
	1100	44 ± 1	43 ± 2	43 ± 1

системе графит—алюминий при 700 и 900 °С. Вакуум $1 \cdot 10^{-2}$ Па влиял на кинетику растекания (рис. 2) и, следовательно, на возможности появления оксидной пленки на поверхности алюминия, что привело к более высоким значениям угла смачивания.

Более сильное воздействие на угол смачивания имела величина вакуума в случае смачивания оксидов алюминия и кремния расплавами медь—титан при температуре 1200 °С (рис. 3). В вакууме $1 \cdot 10^{-2}$ Па в обеих системах при увеличении концентрации Ti до 8—10% (ат.) наблюдается порог смачивания — величина краевого угла смачивания изменяется незначительно по сравнению с углом в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Это, по-видимому, обусловлено окислением титана и необходимостью его большего количества для контактного взаимодействия титансодержащего расплава с подложками, улучшения смачивания и высокой адгезии в системах. Следует отметить, что в случае термодинамически более прочного Al_2O_3 ($-\Delta_f H_{298} = -1676$ кДж/моль [11]) порог смачивания достигается при концентрации 10% (ат.) Ti, а для SiO_2 ($-\Delta_f H_{298} = -910,9$ кДж/моль [11]) — при 8% (ат.) Ti.

Проведено изучение смачивания ионных неметаллических материалов и графита расплавами In—Ti в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 700 °С и малых концентрациях титана (до 0,8% (ат.)). Результаты представлены на рис. 4, 5. Введение 0,5% (ат.) титана в расплав индия приводит к уменьшению угла смачивания для MgF_2 , SrF_2 , CaF_2 , SiO_2 , Al_2O_3 и графита до 8, 10, 10, 20, 25, 42 град соответственно. В случае LiF высокие значения угла смачивания ($\theta = 138$ град) обусловлены испарением подложки при такой температуре.

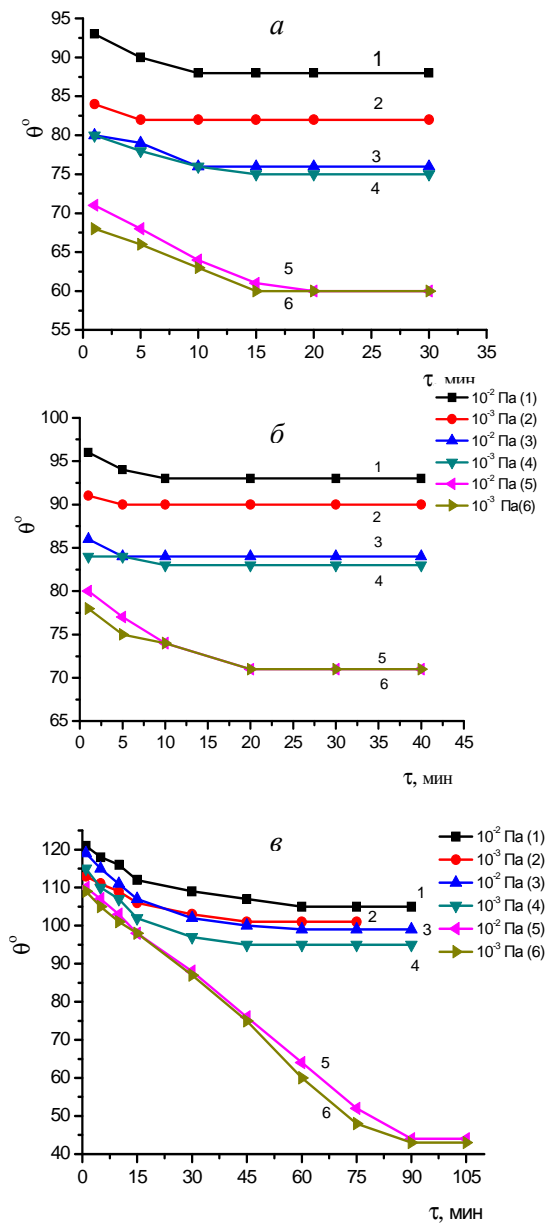


Рис. 2. Кинетические зависимости краевого угла смачивания в системах SiO₂—Al (а), Al₂O₃—Al (б) и МПГ-6—Al (в) в вакууме 10⁻² (1, 3, 5) и 10⁻³ Па (2, 4, 6) при температурах 700 (1, 2), 900 (3, 4), 1100 °С (5, 6)

Fig. 2. Kinetic dependences of contact angle in systems: SiO₂—Al (a), Al₂O₃—Al (б), graphite МПГ-6—Al (в) in vacuum 10⁻² (1, 3, 5) and 10⁻³ Pa (2, 4, 6) at temperatures 700 (1, 2), 900 (3, 4), 1100 °C (5, 6)

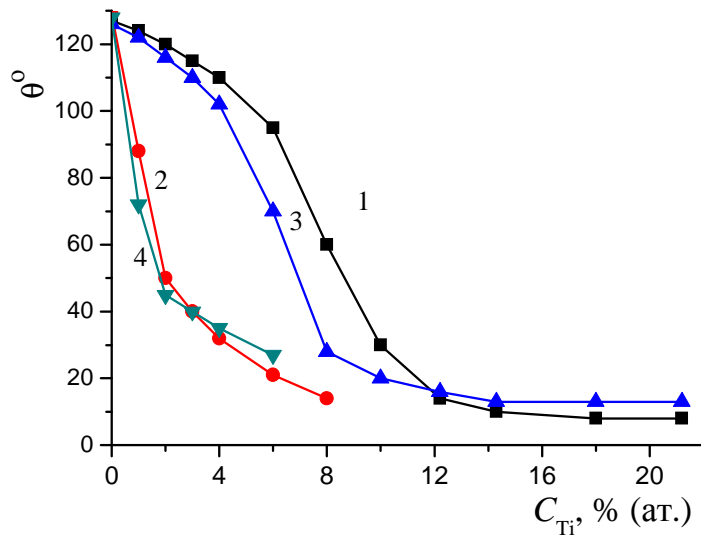


Рис. 3. Концентрационные зависимости краевого угла смачивания Al_2O_3 (1, 2) и SiO_2 (3, 4) расплавом Cu—Ti в вакууме $1 \cdot 10^{-2}$ Па при $T = 1200$ °С (1, 3) и в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па при $T = 1150$ °С (2, 4) [12]

Fig. 3. Concentration dependence of a contact angle at wetting of Al_2O_3 (1, 2) and SiO_2 (3, 4) by Cu—Ti alloys in vacuum $1 \cdot 10^{-2}$ Pa and $T = 1200$ °C (1, 3) and also in vacuum $1 \cdot 10^{-3}$ Pa and $T = 1150$ °C (2, 4) [12]

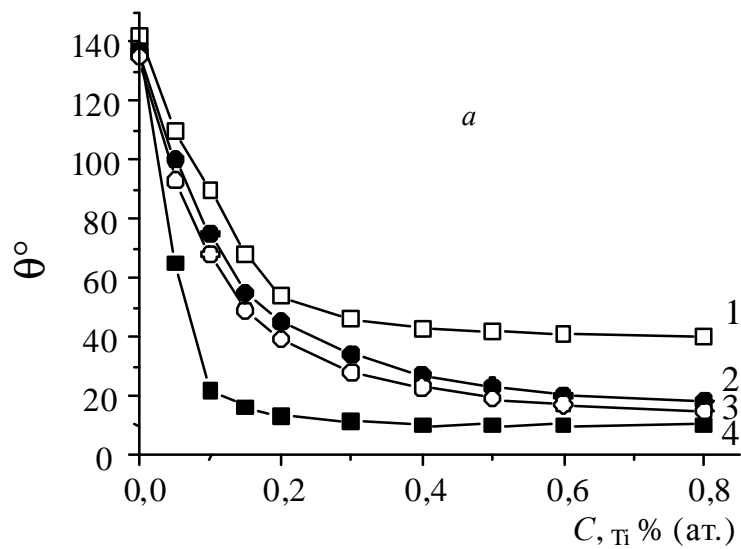


Рис. 4, а.

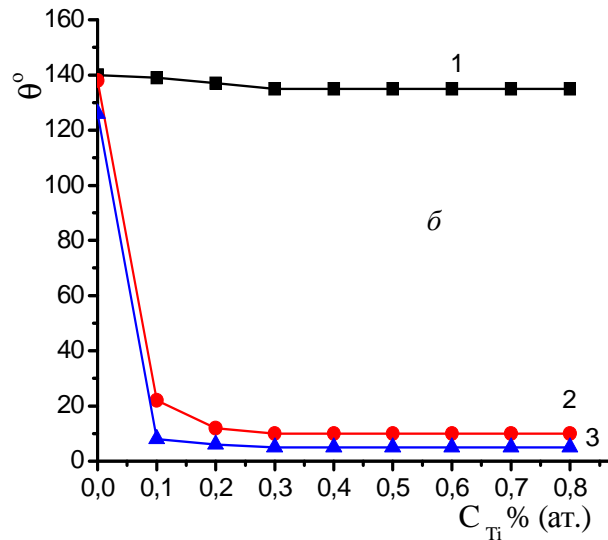


Рис. 4. Смачивание расплавом In—Ti графита (1), Al_2O_3 (2), SiO_2 (3), CaF_2 (4) (а) и LiF (1), SrF_2 (2), MgF_2 (3) (б) при температуре 700 °С

Fig. 4. Wetting of graphite (1), Al_2O_3 (2), SiO_2 (3), CaF_2 (4) (a) and LiF (1), SrF_2 (2), MgF_2 (3) (b) by In—Ti melts at temperature 700 °С

Выводы

Исходя из приведенных результатов по смачиванию, можно утверждать, что вакуум ниже 10^{-2} Па достаточен для проведения исследований капиллярных характеристик металлических расплавов, а дополнительные методы исследований — капиллярная очистка расплава, а также нанесение на исследуемые твердые поверхности металлических покрытий, которые способствуют протеканию экзотермической реакции, позволяют имитировать космический вакуум. При смачивании оксидов титансодержащими расплавами для достижения низких значений углов смачивания необходимо большее количество титана (>8—10% (ат.)).

Полученные результаты могут быть использованы при пайке конструкций космических аппаратов и их ремонте непосредственно в космической среде и на поверхности Луны.

Работа выполнена по Целевой комплексной программе НАН Украины по космическим исследованиям за 2012—2016 гг.

РЕЗЮМЕ. Вивчено змочування іонних сполук (оксидів і фторидів) та графіту розплавами Al, In—Ti і Cu—Ti в вакуумі $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ Па в інтервалі температур 700—1200 °С методом лежачої краплі з використанням додаткових методів досліджень. Крайові кути змочування алюмінієм підкладок при різному ступені вакууму виявилися близькими по величині. Уведення 0,5% (ат.) Ti у розплав індію приводить до

зменшення кута змочування для MgF_2 , SrF_2 , CaF_2 , SiO_2 , Al_2O_3 і графіту до 8, 10, 10, 20, 25, 42 град відповідно. На підставі результатів по змочуванню можна стверджувати, що вакуум нижче $1 \cdot 10^{-3}$ Па достатній для проведення досліджень капілярних характеристик металевих розплавів, а додаткові методи вивчення — капілярне очищення розплаву, а також нанесення на досліджувані тверді поверхні металевих покриттів, що сприяють протіканню екзотермічної реакції, дозволяють імітувати космічний вакуум. Вплив величини вакууму встановлено при 1200°C при змочуванні оксидів розплавом Cu—Ti . В вакуумі $1 \cdot 10^{-2}$ Па спостерігався поріг змочування при зростанні вмісту титану до 8—10% (ат.) — кут змінювався не так швидко, як у вакуумі $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Ключові слова: космічний вакуум, змочування, капілярне очищення, оксиди і фториди, алюміній.

1. Нусинов М. Д. Космический вакуум и надежность космической техники.— М. : Знание, 1986. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике. Сер. “Космонавтика, астрономия”; № 6).
2. Krasovsky V. Contact interaction and wetting of strontium fluoride by metal melts // J. Adhe. Sci. and Technology. — 2012. — **26**, No. 3. — P. 1221—1231.
3. Найдич Ю. В. Смачиваемость некоторых неметаллических материалов алюминием / [Ю. В. Найдич, Ю. Н. Чувашов, Н. Ф. Ищук, В. П. Красовский] // Порошковая металлургия. — 1983. — № 6. — С. 67—69.
4. Найдич Ю. В. Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела / [Ю. В. Найдич, Б. Д. Костюк, Г. А. Колесниченко и др.]. — К. : Наук. думка, 1975. — С. 15—27.
5. Landry K. Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys / K. Landry, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos // J. Mater. Sci. Engineering. — 1998. — **A254**, No. 1—2. — P. 99—111.
6. Landry K. Characteristic contact angles in the aluminium/vitreous carbon system / [K. Landry, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos et al.] // Scripta Mater. — 1996. — **34**, No. 6. — P. 841—846.
7. Кубашевский О. Термохимия в металлургии / О. Кубашевский, Э. Эванс; пер. с англ. — М. : ИЛ, 1954. — 421 с.
8. Shen P. Influence of substrate crystallographic orientation on the wettability and adhesion of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystals by liquid Al and Cu / [P. Shen, H. Fujii, T. Matsumoto, K. Nogi] // J. Mater. Sci. — 2005. — **40**, No. 9/10. — P. 2329—2333.
9. Klinter A. J. Wetting of pure aluminum and selected alloys on polycrystalline alumina and sapphire / A. J. Klinter, G. Mendoza-Suarez, R. A. L. Drew // Mater. Sci. Engineering. — 2008. — **A495**. — P. 147—152.
10. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — К. : Наук. думка, 1972. — 196 с.
11. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Л. : Химия, 1978. — 392 с.

12. *Найдич Ю. В.* Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении / [Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, И. А. Лавриненко и др.]. — К. : Наук. думка, 1991. — 280 с.

Поступила 09.10.14

Krasovsky V. P., Krasovskaya N. A., Naidich Yu. V.

Wetting of nonmetallic materials by metal melts in the conditions simulating conditions of space vacuum and an atmosphere of the Moon

Wetting of ionic compounds (oxides and fluorides) and graphite by Al, In—Ti and Cu—Ti in an interval of temperatures 700—1200 °C in vacuum $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ Pa by a sessile drop method with use of additional investigation methods was studied. The contact angles at wetting of substrates by aluminum at a different degree of vacuum are approximately equal. Contact angles decrease at introduction in In already 5% (at.) Ti for MgF_2 , SrF_2 , CaF_2 , SiO_2 , Al_2O_3 and graphite accordingly up to 8, 10, 10, 20, 25, 42 degree. On the basis of results on wetting, it is possible to assert that the vacuum is lower 10^{-3} Pa is sufficient for researches of capillary characteristics of metal melts. The additional methods of researches (capillary purification of alloy), and also drawing of metal coverings on researched solid surfaces which interact with liquid metal with exothermic effect, allow to simulate conditions of space vacuum. Influence of vacuum was revealed at wetting of oxides by Cu—Ti alloys at 1200 °C. In vacuum $1 \cdot 10^{-2}$ Pa the threshold of wetting was observed—the angle practically did not change at increase in concentration up to 8—10% (at.) titanium.

Keywords: *space vacuum, wetting, capillary purification, oxides and fluorides, aluminum.*