
Раздел I

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СМАЧИВАНИЕ, АДГЕЗИЯ

УДК 532.6:539.61:546.161:669.29

В. П. Красовський, Н. О. Красовська*

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМОЧУВАННЯ ФТОРИДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ (LiF, NaF) РОЗПЛАВАМИ МЕТАЛІВ

Вивчено змочування монокристалів фторидів лужних металів LiF, NaF розплавами чистих металів Ga, In, Sn, Pb, Al в інтервалі температур 473—973 К у вакуумі методом лежачої краплі. Встановлено, що дані кристали не змочуються вказаними чистими металами. Розраховано за експериментально отриманими крайовими кутами роботи адгезії, які складають десятки—сотні міліджоулів на метр в квадраті, що є характерним для систем з фізичним типом взаємодії. Це підтверджується і теоретичною оцінкою робіт адгезії для вивчених контактних пар.

***Ключові слова:** монокристали фторидів лужних металів, змочування, робота адгезії, контактна взаємодія.*

Вступ

Фториди металів є класом іонних безкисневих сполук, вивчення змочування та контактної взаємодії котрих з металічними розплавами представляють як наукову (це типові іонні сполуки), так і практичну зацікавленість. Монокристали MgF_2 , CaF_2 , LiF використовуються в оптичних приладах завдяки їх прозорості в широкому діапазоні від ультрафіолетового до інфрачервоного спектрів світла. Порошки фторидів NaF, CaF_2 застосовуються як флюси для сварки та паяння. Нами запропоновано використовувати тугоплавкі фторидні матеріали (MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) в якості вогнетриву для ізотермічного плавлення,

* В. П. Красовський — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України; Н. О. Красовська — науковий співробітник, цієї ж установи.

тривалої високотемпературної гомогенізації та лиття агресивних розплавів з великим вмістом Ti, Zr, Hf, Nb, V [1].

Відповідно до загальноприйнятих положень змочування металічними розплавами (рідинами з великим поверхневим натягом) твердих тіл, таких як тугоплавкі оксиди, карбіди, нітриди, визначається хімічними міжфазними силами зв'язку, а для іонних сполук — конкурентною взаємодією металу розплаву і катіона твердого тіла з аніоном твердого тіла [2]. Інтенсивність цієї взаємодії для фторидів визначається різницею енергій Гіббса утворення $\Delta_f G$ фторидів металу рідкої фази і фториду, що змочується. Вивчаючи змочування іонних сполук, необхідно мати на увазі, що в більшості випадків їх поверхні утворені головним чином аніонами твердого тіла, тому що радіус аніона більше радіуса катіона металу та поляризуємість аніона більша, ніж у катіона [2].

Раніше нами вивчено змочування та контактна взаємодія монокристалів фторидів лужно-земельних металів CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 та SrF_2 з чистими металічними розплавами та сплавами, що містять Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr [3—7], та фторидів рідкісноземельних металів LaF_3 , CeF_3 , ScF_3 з чистими металами [8]. Встановлено, що змочування залежить від хімічної спорідненості металу до фтору, а при дослідженні капілярних властивостей сплавів з активними компонентами має місце незмочування фторидних підкладок при високих температурах, яке пояснюється формуванням газоподібних продуктів взаємодії хімічно активного металу, наприклад титану, з фтором підкладки. В роботах [9—11] вивчено змочування кераміки з фториду кальцію рідкими металами. Автори отримали незмочування в досліджуваних системах в широкому діапазоні температур. В літературі є невелика кількість праць [12, 13], в яких досліджується змочування фториду літію розплавами олова, але систематичні дослідження відсутні. Для розуміння процесів, що відбуваються між фторидними речовинами (безкисневими іонними сполуками) та металічними розплавами при змочуванні, і для повного вивчення всього нового класу фторидних речовин необхідно провести систематичне дослідження змочування фторидів лужних металів. Фториди лужних металів мають найбільшу долю іонної складової в хімічному зв'язку сполуки (для LiF та NaF вона складає 80 та 82% відповідно [14]). Крім того, у цих речовин є невисокі температури плавлення та кипіння (табл. 1). Все це повинно позначитися на змочуванні таких сполук металічними розплавами, особливо при температурах, близьких до їх температур плавлення.

Т а б л и ц я 1. Деякі властивості фторидів лужних металів [15, 16]

T a b l e 1. Some properties of alkaline metal fluorides [15, 16]

| Сполука | $T_{\text{пл}}$, К | $T_{\text{кип}}$, К | $-\Delta_f G^\circ_{298}$ ($-\Delta_f H^\circ_{298}$), кДж/моль | Радіус, нм | |
|---------|------------------------|-------------------------|--|-----------------------|---------------------|
| | | | | катіона Me^+ | аніона F^- |
| LiF | 1143 | 1954 | 584,1 (612,1) | 0,068 | 0,133 |
| NaF | 1265 | 1973 | 543,3 (573,6) | 0,098 | 0,133 |

Мета роботи — вивчити змочування фторидів лужних металів — LiF, NaF металічними розплавами та порівняти отримані результати з даними по змочуванню фторидів лужно-земельних металів.

Методика та об'єкти дослідження

В досліді використано монокристалічні LiF та NaF (кубічна кристалічна гратка) довільної орієнтації, отримані методом полірування, та метали: Ga марки ОВЧ-000, In марки 000, Sn марки ОВЧ-000, Pb марки ОВЧ, Al марки А-995. Експерименти проведено в вакуумі $1 \cdot 10^{-3}$ Па при температурах 473—973 К. Для отримання статистично достовірних результатів у випадку кожної системи здійснено багаторазові досліді. Застосовано метод лежачої краплі та спосіб капілярного очищення розплаву під час досліді. Цей спосіб дозволяє проводити роздільне нагрівання краплі і підкладки, виконувати термовакuumне очищення підкладки, а проходження розплаву краплі через графітовий капіляр з отвором діаметром $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ м (рис. 1) дозволяло виконувати капілярне і термовакuumне очищення розплаву безпосередньо під час досліді від оксидної плівки на поверхні розплаву [17, 18].

Методика дослідження полягала в наступному. Систему (підкладка і графітова крапельниця з металічним сплавом) нагрівали зі швидкістю 25 град/хв до температури 973 К, витримували при цій температурі впродовж 10 хв і охолоджували до температури експерименту (витримка при температурі експерименту складала 10 хв—1 год і була достатньою, щоб температура системи була постійною). Потім розплав викрапували через капіляр на підкладку, вимірювали крайовий кут змочування в необхідному

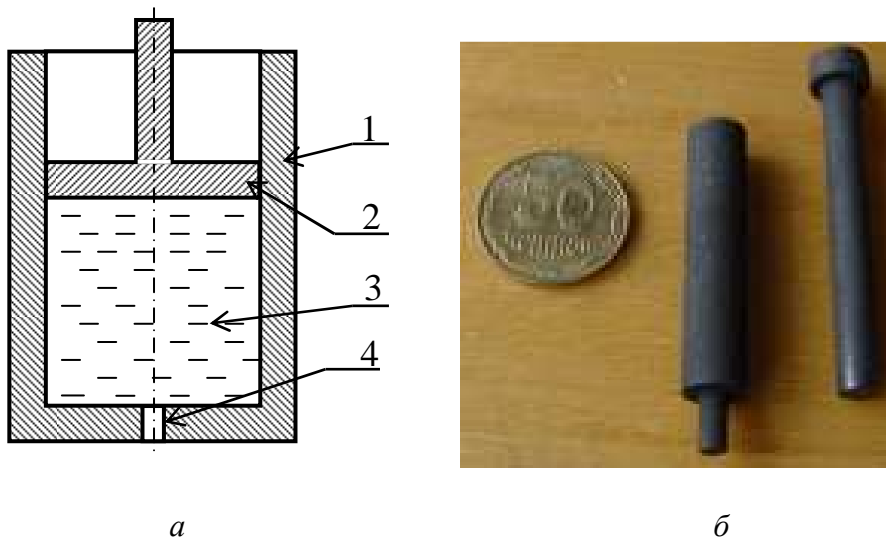


Рис. 1. Схема (а) та загальний вигляд (б) графітової крапельниці для очищення металічних розплавів: 1 — товкач; 2 — крапельниця; 3 — металічний розплав; 4 — капілярний отвір

Fig. 1. The drawing (a) and a general view (b) of a graphite dropper for clearing of metal melt: 1 — piston; 2 — dropper; 3 — metal melt; 4 — a capillary aperture

часовому інтервалі. Після цього систему нагрівали до наступної температури і викрапували нову порцію розплаву таким чином, щоб периметр краплі змінювався. Після досліджень систему охолоджували природно. Швидкість охолодження в інтервалі температур 973—473 К складала 15 град/хв.

Результати досліджень та їх обговорення

Чисті метали, які мають низьку спорідненість до фтору, не змочують фториди лужних металів, змочування покращується з підвищенням температури, але значення крайових кутів змочування залишаються більше за 90 град (рис. 2). Тотожні залежності спостерігаються і для фторидів лужно-земельних металів. Фторид літію змочується металами гірше, ніж фториди лужно-земельних металів, а NaF трохи краще. Це можна пояснити більшою ентальпією утворення фториду літію в

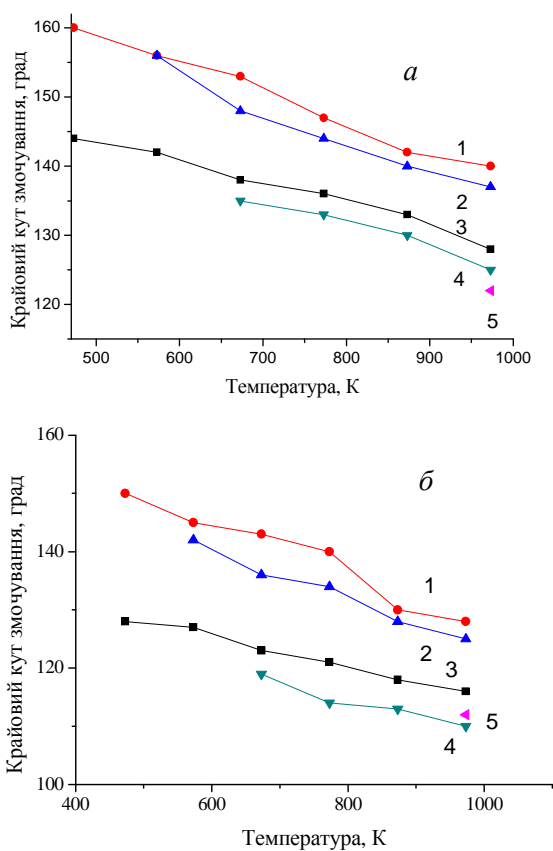


Рис. 2. Змочування фторидів лужних металів LiF (а) та NaF (б) розплавами чистих металів: In (1), Sn (2), Ga (3), Pb (4) та Al (5)

Fig. 2. Wetting of alkaline metal fluoride LiF (a) and NaF (b) by pure metals: In (1), Sn (2), Ga (3), Pb (4) and Al (5)

порівнянні з фторидами лужно-земельних металів (в перерахунку на 1 г-моль фтору).

Температурні залежності величин робіт адгезії, що розраховані за формулою

$$W_A = \sigma_{жг} (1 + \cos \theta), \quad (1)$$

де $\sigma_{жг}$ — поверхневий натяг на межі розплав—газ [19, 20], наведено в табл. 2, 3.

Роботи адгезії, що розраховані за експериментально отриманими крайовими кутами, складають десятки—сотні міліджоулів на метр в квадраті. Це є характерним для систем з фізичним типом взаємодії і підтверджується теоретичною оцінкою робіт адгезії для вивчених контактних пар, зробленою у рамках наближення [2].

Розрахунки проведені за формулою

$$W_{теор} = nE, \quad (2)$$

де n — кількість атомів на 1 см² поверхні кристалу; E — енергія дисперсної взаємодії пари атомів, що належать першим контактним атомним площинам з боку кожної фази:

$$E = \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (3)$$

Т а б л и ц я 2. Експериментальні величини роботи адгезії у системах монокристали фторидів лужних металів—металічний розплав за різних температур (К)

Table 2. Experimental data of adhesion work for monocrystal alkaline fluorides—metal melt systems for different temperatures (K)

| Фторид | Метал | Робота адгезії $W_{експ}$, мДж/м ² | | | | | |
|--------|-------|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 473 | 573 | 673 | 773 | 873 | 973 |
| LiF | Ga | 134 | 141 | 179 | 194 | 218 | 260 |
| | In | 34 | 48 | 59 | 86 | 111 | 121 |
| | Sn | – | 48 | 89 | 103 | 123 | 137 |
| | Pb | – | – | 132 | 139 | 151 | 175 |
| | Al | – | – | – | – | – | 429 |
| NaF | Ga | 271 | 280 | 318 | 336 | 363 | 380 |
| | In | 75 | 100 | 109 | 125 | 188 | 198 |
| | Sn | – | 134 | 164 | 173 | 204 | 220 |
| | Pb | – | – | 225 | 252 | 258 | 270 |
| | Al | – | – | – | – | – | 570 |

де α_1, α_2 — поляризуємості [21]; I_1, I_2 — перші іонізаційні потенціали взаємодіючих атомів [15]; R^6 — відстань між ними. Поляризуємості металічних атомів розраховані із співвідношення

$$\alpha \cong \frac{e^2 h^2}{4\pi^2 m I^2}, \quad (4)$$

де I — іонізаційний потенціал металу; e — заряд електрона; m — його маса; h — постійна Планка; для неметалічних аніонів взяті значення α , отримані рефрактометричними методами [21].

Експериментально та теоретично оцінені значення робіт адгезії (при $T = 973$ К) наведено у табл. 3 і, як випливає з неї, теоретичні величини в 2—4 рази менші за експериментальні. Причини такого розходження поки не встановлено.

Вивчено змочування фториду літію розплавами In—Ti (рис. 3.) при температурі 973 К. Значення кута практично не змінюється, однак, на відміну від фторидів магнію та стронцію, крайові кути дорівнюють 140 град. Це пояснюється тим, що при змочуванні відбуваються протилежні процеси: випаровування фториду підкладки при температурі

Т а б л и ц я 3. Експериментальні та теоретично розраховані величини роботи адгезії у системах кристал—металічний розплав при $T = 973$ К

Table 3. Experimental and theoretical data of adhesion work for monocrystal—metal melt systems at $T = 973$ K

| Кристал | Метал | $W_{\text{експ}},$ мДж/м ² | $E \cdot 10^{20},$ Дж/ат | $W_{\text{теор}},$ мДж/м ² | $E_{\text{теор}} \cdot 10^{20},$ F—Me, Дж/ат |
|---------|-------|--|-----------------------------|--|--|
| NaF | Ga | 380 | 4,56 | | |
| | In | 198 | 5,35 | 74 | 2 |
| | Sn | 220 | 3,08 | 71 | 1 |
| | Pb | 270 | 4,86 | | |
| | Al | 570 | 5,7 | 150 | 1,5 |
| LiF | Ga | 260 | 3,12 | | |
| | In | 121 | 3,26 | 74 | 2 |
| | Sn | 137 | 1,92 | 71 | 1 |
| | Pb | 175 | 3,15 | | |
| | Al | 429 | 4,29 | 150 | 1,5 |

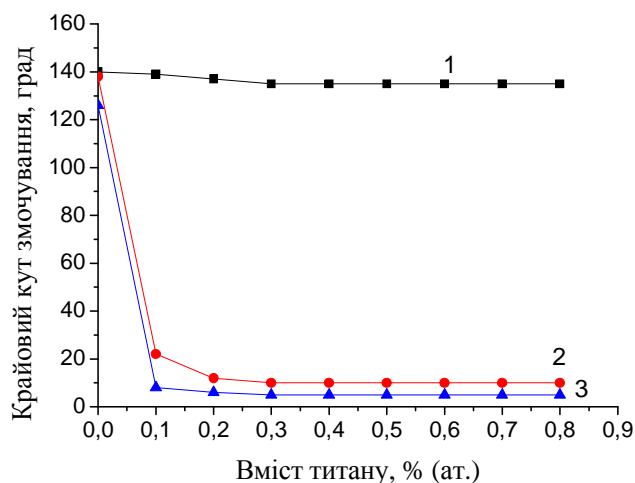


Рис. 3. Змочування фторидних сполук LiF (1), SrF₂ (2), MgF₂ (3) розплавами індій—титан

Fig. 3. Wetting of LiF (1), SrF₂ (2), MgF₂ (3) by indium—titanium melts

досліді та утворення фторидів титану. В даному випадку перший процес переважає. Для фторидів лужних металів, що мають температури плавлення та кипіння менші, ніж фториди лужно-земельних металів, процес випаровування підкладки фториду грає вирішальну роль при змочуванні. Він забезпечує незмочування в таких системах.

Висновки

Чисті метали галій, індій, олово, свинець, алюміній не змочують монокристали фторидів лужних металів (LiF, NaF) в інтервалі температур 473—973 К. Величини роботи адгезії, що розраховані за експериментально отриманими крайовими кутами, складають десятки—сотні мілліджоулів на метр в квадраті. Це є характерним для систем з фізичним типом взаємодії і підтверджується теоретичною оцінкою робіт адгезії для вивчених контактних пар.

РЕЗЮМЕ. Изучено смачивание монокристаллов фторидов щелочных металлов LiF, NaF расплавами чистых металлов Ga, In, Sn, Pb, Al в интервале температур 473—973 К в вакууме методом лежащей капли. Определено, что данные кристаллы не смачиваются исследуемыми чистыми металлами. Рассчитанные на основе экспериментально полученных краевых углов смачивания величины работы адгезии составляют десятки—сотни миллджоулей на метр в квадрате, что характерно для систем с физическим типом взаимодействия. Это подтверждается и теоретической оценкой работы адгезии для исследованных контактных пар.

Ключевые слова: монокристали фторидов щелочных металлов, смачивание, работа адгезии, контактное взаимодействие.

1. Пат. 28396 України. Реакційностійкий вогнетривкий матеріал контейнерів для плавки титан-, цирконій- та/або гафній містких сплавів / Ю. В. Найдіч, В. П. Красовський, О. Ю. Котлов. — Опубл. 29.12. 99. Бюл. № 8.
2. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
3. Найдич Ю. В. Смачиваемость фторидов магния, бария и кальция металлическими расплавами / Ю. В. Найдич, В. П. Красовский, Ю. Н. Чувашов // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1990. — Вып. 24. — С. 33—36.
4. Krasovsky V. Contact interaction and wetting of strontium fluoride by metal melts // J. Adhesion Science and Technology. — 2012. — **26**, No. 3. — P. 1221—1231.
5. Naidich Y. V. The nonwettability behaviour of solid substrates in contact with chemical active rich Ti-, Zr-, Hf-liquid alloys / Y. V. Naidich, V. P. Krasovsky // J. Mater. Sci. Lett. — 1998. — **17**. — P. 683—685.
6. Naidich Y. The wetting and contact interaction of Ti, Zr and Hf containing alloys with alkaline-earth metal fluorides / Y. Naidich, V. Krasovsky // Internat. conf. HTC-97. — Cracow: Proceeding Foundary Research Institute, 1998. — P. 87—93.
7. Красовский В. П. Контактное взаимодействие титансодержащих расплавов с дифторидами щелочно-земельных металлов / В. П. Красовский, Ю. Н. Чувашов, Б. В. Феночка // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1992. — Вып. 28. — С. 26—30.
8. Красовський В. П. та ін. Змочування і контактна межа в системах фторид рідкісноземельного металу—металевий розплав / В. П. Красовський та ін. // Там же. — С. 36—47.
9. Barzilai S. et al. Interface reaction and wetting in the CaF₂/Me systems / S. Barzilai et al. // J. Alloys Compd. — 2008. — **452**. — P. 154—160.
10. Barzilai S. et al. The effect of thermodynamic properties of Me—Ti (Me = In, Sn, Ga, Au, and Ge) melts on the wetting of the CaF₂ substrate / S. Barzilai et al. // Mater. Sci. — 2010. — **45**. — P. 2085—2089.
11. Barzilai S. et al. The effect of Ti on the wetting CaF₂ substrate by In—Ti and Ga—Ti alloys. Ab-initio consideration / S. Barzilai et al. // Appl. Phys. — 2008. — **93 A**. — P. 379—385.
12. Найдич Ю. В. Смачиваемость галлоидных соединений расплавленными металлами. Физико-химический и практический аспекты // Порошковая металлургия. — 2000. — № 7/8. — С. 38—47.
13. Григоренко М. Ф. Змочування лужногаллоїдних кристалів низькотемпературними металічними розплавами / М. Ф. Григоренко, В. В. Полуянська // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1997. — Вып. 33. — С. 16—21.
14. Яковлев В. М. Определение степени ионности и энергии гетерополярной химической связи / В. М. Яковлев, В. А. Терентьев // Вестник СамГУ. Естественно-научная серия. — 2001. — **22**, № 4. — С. 152—177.
15. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Л.: Химия, 1978. — 392 с.

16. *Основные свойства неорганических фторидов: (Справ.)* / Под ред. Н. П. Галкина. — М.: Атомиздат, 1976. — 400 с.
17. *Найдич Ю. В. и др.* Влияние капиллярной очистки припойного расплава свинца на температурную зависимость смачиваемости стекломатериалов с титансодержащими порошковыми покрытиями / Ю. В. Найдич и др. // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 1984. — Вып. 12. — С. 90—91.
18. *Landry K. et al.* Characteristic contact angles in the aluminium/vitreous carbon system / K. Landry et al. // *Scripta Mater.* — 1996. — **34**, No. 6. — P. 841—846.
19. *Ниженко В. И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В. И. Ниженко, Л. И. Флока. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.
20. *Физическая химия неорганических материалов.* В 3-х т. Т. 2: Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов / Под общ. ред. В. Н. Еременко. — К.: Наук. думка, 1988. — 192 с.
21. *Lide D. R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. 78th ed. — CRC Press. — Boca Raton, FL, 1998. — 1038 p.

Надійшла 15.09.12

Krasovskyy V. P., Krasovskaya N. A.

Investigation of wetting of alkline metal fluorides (LiF, NaF) metal melts

Wetting of monocrystals alkaline metals fluorides LiF, NaF by melts of pure metals Ga, In, Sn, Pb, Al in an interval of temperatures 473—973 K in vacuum is investigated by a sessile drop method. It is determined, that the given crystals are not wetted with researched pure metals. Values of adhesion work on a basis, experimentally received contact angles are designed. They make tens-hundreds in mJ/m^2 that is typical of systems with physical type of interaction. It proves to be true also a theoretical assessment of adhesion works for the investigated contact pairs.

Keywords: *monocrystal of alkaline metal fluorides, wetting, adhesion work, contact interaction.*