

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

СМАЧИВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАСПЛАВАМИ ХЛОРИДА СЕРЕБРА

Методом лежащей капли в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па и на воздухе при температуре 550 °С изучено смачивание жидким AgCl веществ с различным типом химической связи (ионных — Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 , ковалентных — графит и алмаз и металлических — Ag, Cu, Pt, Ni, Al). В случае ионных соединений наблюдается смачивание жидким хлоридом серебра — углы смачивания θ составляют 5–46°, ковалентные вещества не смачиваются хлоридом — углы превышают 90°, при смачивании металлов углы смачивания близки к 0°, исключением является лишь медь при смачивании на воздухе ($\theta = 31^\circ$) и алюминий ($\theta = 10^\circ$).

Ключевые слова: смачивание, жидкий хлорид серебра, ионные соединения, графит и алмаз, металлы.

Введение

Хлорид серебра (AgCl) — белое или бесцветное термодинамически стабильное вещество ($\Delta H_{298}^0 = -127$ кДж/моль, $\Delta G_{298}^0 = -110$ кДж/моль [1]), имеющее температуру плавления 455 °С и кипения 1550 °С [2], плавящееся и кипящее без разложения. Поверхностное натяжение при 500 и 600 °С составляет 176 и 171 мДж/м² соответственно, а давление насыщенного пара при 780 °С — 10 Па [2]. В расплавленном состоянии AgCl жёлто-коричневого цвета, застывая, расплав образует полупрозрачную массу, называемую "роговое серебро" [3]. Хлорид серебра имеет следующий элементный состав (% (ат.)): Ag (75,26), Cl (24,74). Атом серебра в молекуле находится в состоянии sp^3d^2 -гибридизации. Энергия разрыва связи в соединении $E_{\text{св}} = 313$ кДж/моль, длина связи Ag—Cl — 0,228 нм [4]. Кристаллы AgCl принадлежат кубической сингонии, структура типа NaCl, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметры элементарной ячейки $a = 0,5549$ нм, $Z = 4$. Центральный атом образует с соседями октаэдр, координационное число — 6 [5].

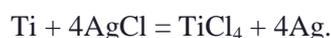
Хлорид серебра находит широкое применение в промышленности благодаря повышенной чувствительности к свету, как светочувствительный компонент фотографических эмульсий различных фотографических материалов. Соединение используется для производства хлорсеребряноцинковых батарей как компонент электродов химических источников тока на основе систем Ag—AgCl—Cl⁻, а также в качестве покрытия электрода чистого серебра для снятия биоэлектрических потенциалов человеческого тела: ЭКГ, ЭЭГ, ЭМГ [6]. Хлорид серебра входит в состав веществ, из которых изготавливают

* В. П. Красовский — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института 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.

электропроводящие линзы для спектрометров. Кристаллические материалы с добавками этого соединения используются для производства неорганических кристаллических сцинтилляторов, чувствительных к пучкам рентгеновского и электронного излучения, которые применяются для визуализации излучений в системах радиационного мониторинга и томографии, включающих фотоприемные устройства, чувствительные в красном диапазоне спектра [7].

Ионно-ковалентные кристаллы галогенидов серебра в силу своих уникальных свойств заняли особое место в разработках широкого спектра элементов оптических систем — для создания на их основе ячеек памяти с оптическим способом считывания информации [8], в качестве элементов пассивных лазерных сред [9]. Легированный ионами редкоземельных элементов AgCl является перспективным для создания нового поколения активных лазерных сред [10, 11], в том числе легированный DyCl₃ [12].

Широкое распространение для пайки на воздухе различных материалов находят флюсы на основе галогенидов металлов. Так, для реактивно-флюсовой пайки изделий из титана используются флюсы, в состав которых входит хлорид серебра. Химическая реакция имеет следующий вид:



Четыреххлористый титан, образующийся по этой реакции при температуре пайки, является газообразным веществом и улетучивается с контактной границы. Восстановленное серебро покрывает поверхность паяемого титана и это способствует пайке обычным способом [13].

Одним из наиболее важных свойств флюса является его смачивающая способность поверхности и адгезия жидкого флюса к паяемому материалу.

Представляет интерес исследовать смачивание жидким хлоридом серебра поверхности материалов различной физико-химической природы — металлов и неметаллов (ионные и ковалентные соединения).

Материалы и методы исследования

Исследования смачивания проводили методом лежащей капли в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па и на воздухе при температуре 550 °С и времени выдержки 5 мин. Углы смачивания измеряли по холодной капле после смачивания на воздухе. Нагрев осуществляли в вакуумной установке [14] и муфельной печи типа СНОЛ 1.6.5.1/19-ИЗ. В качестве жидкой фазы использовали порошок хлорида серебра высокой чистоты, который получали по методике, описанной в работе [15]. Высококачественный исходный AgCl синтезировали комплексным методом, включающим:

- очистку исходного азотнокислого серебра на органических сорбентах;
- зонную плавку азотнокислого серебра;
- получение галогенидов серебра осаждением из раствора AgNO₃ соответствующим галоидводородом;
- термообработку галогенидов серебра в атмосфере галоидагентов.

Для смачивания и технологических процессов использованы следующие подложки: Al₂O₃-керамика и монокристаллы, SiO₂ (кварцевое

стекло КВ с содержанием 99,95% SiO₂), монокристаллический CaF₂, графит МПГ-6 и алмаз, а также твердые металлы Ag, Pt (чистота 99,999%), алюминий марки А-995, электролитический никель и медь марки ВЗ (чистотой 99,995%). Керамику полировали алмазным порошком зернистостью меньше 0,1 мкм, металлические подложки и графит — наждачной бумагой различной зернистости. Средняя шероховатость поверхности R_a была меньше 0,02 мкм для Al₂O₃, SiO₂, CaF₂. Перед исследованиями оксиды, фторид, алмаз и металлы очищали с помощью ацетона и спирта. Неметаллы отжигали в вакууме при температуре 1000 °С.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты исследования смачивания хлоридом серебра различных металлических и неметаллических материалов на воздухе и в вакууме при температуре 550 °С и времени выдержки 5 мин представлены в таблице.

Смачиваемые материалы по типу химической связи можно разделить на три группы: ионно-ковалентные соединения с преобладающим типом ионной химической связи (оксиды Al₂O₃ и SiO₂, а также фторид CaF₂), ковалентные вещества (графит и алмаз), а также металлы (Ag, Pt, Al, Cu, Ni) с металлическим типом химической связи. В случае ионных соединений наблюдается смачивание жидким хлоридом серебра — углы смачивания θ составляют 5—46°, ковалентные вещества не смачиваются хлоридом — углы превышают 90°, при смачивании металлов углы смачивания близки к 0°, исключением является лишь медь при смачивании на воздухе ($\theta = 31^\circ$) и алюминий ($\theta = 10^\circ$). Это можно, по-видимому, объяснить окислением поверхности подложек.

Результаты смачивания различных материалов жидким AgCl при температуре 550 °С и времени выдержки 5 мин

Wetting results of various materials by liquid of AgCl at temperature 550 °С and time of 5 min

Материал	Воздух	Вакуум
	Угол смачивания, град	
Al ₂ O ₃ лейкосапфир	18	~6
Al ₂ O ₃ алунд	8	~5
SiO ₂	46	~32
CaF ₂	—	~36
Графит МПГ-6	—	~134
Алмаз	—	~140
Ag	~0	~0
Pt	~0	~0
Al	~10	~0
Cu	31	~0
Ni	~0	~0

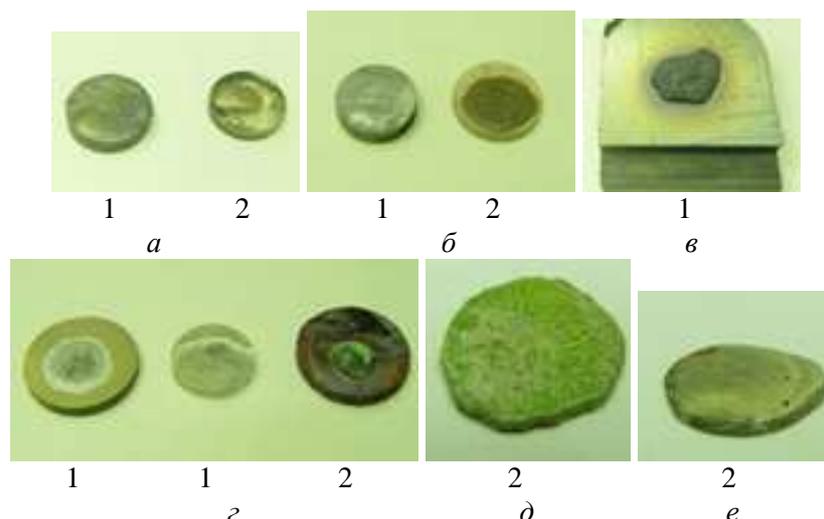


Фото подложек из кварца (*a*), алунда (*б*), графита МППГ-6 (*в*), меди (*г*), никеля (*д*), серебра (*е*) после смачивания жидким AgCl в вакууме (1) и на воздухе (2) при 550 °C и выдержке 5 мин

The photo of substrates from quartz (*a*), alund (*б*), graphite МППГ-6 (*в*), copper (*г*), nickel (*д*), silver (*е*) after wetting by liquid AgCl in vacuum (1) and on air (2) at 550 °C and time of 5 min

На рисунке показаны фото подложек, которые смачивали жидким AgCl. При смачивании оксидных веществ на воздухе хлорид серебра приобретает желто-коричневый цвет, в вакууме окрас остается ближе к исходному. Смачивание в этом случае обеспечивается образованием сложных кислородхлоридных комплексов серебра.

Особый интерес вызывает процесс смачивания металлов в зависимости от взаимодействия серебра с соответствующим металлом. Диаграммы состояния: Cu—Ag имеет эвтектический характер, Pt—Ag — образуются твердые растворы, Ni—Ag — две несмешивающиеся жидкости и возможна плохая растворимость [16]. В системе подложка Cu—жидкий AgCl в вакууме происходит полное смачивание, по-видимому, с образованием эвтектического сплава, в случае подложки никеля на его поверхности на воздухе образуются кристаллы оксида никеля, системы с подложками серебра и платины аналогичны системе Cu—AgCl.

Выводы

Впервые исследовано смачивание оксидов алюминия и кремния, фторида кальция, графита, алмаза и металлов Ag, Cu, Ni, Pt, Al расплавом AgCl на воздухе и в вакууме при температуре 550 °C. Хлорид серебра не смачивает ковалентные соединения ($\theta > 90^\circ$), металлы смачиваются с углом, близким к 0° , исключением является лишь медь при смачивании на воздухе ($\theta = 31^\circ$) и алюминий ($\theta = 10^\circ$), угол смачивания ионных соединений колеблется в пределах $5\text{--}46^\circ$.

РЕЗЮМЕ. Методом лежачої краплі у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па і на повітрі за температури 550 °С вивчено змочування рідким AgCl речовин з різним типом хімічного зв'язку (іонних — Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 , ковалентних — графіт і алмаз і металевих — Ag, Cu, Pt, Ni, Al). У випадку іонних з'єднань спостерігається змочування рідким хлоридом срібла — кути змочування θ складають 5—46°, ковалентні речовини не змочуються хлоридом — кути перевищують 90°, в процесі змочування металів θ близькі до 0°, виключенням є мідь при змочуванні на повітрі ($\theta = 31^\circ$) і алюміній ($\theta = 10^\circ$).

Ключові слова: змочування, рідкий хлорид срібла, іонні з'єднання, графіт і алмаз, метали.

1. *Лидин Р. А.* Константы неорганических веществ: (Справ.) Ч. IV. Глава 1. Энтальпия образования, энтропия и энергия Гиббса образования веществ / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. — М. : Дрофа, 2006. — 685 с.
2. *Рабинович В. А.* Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — М. : Химия, 1978. — 392 с.
3. *Карапетьянц М. Х.* Общая и неорганическая химия: Учебное пособие для вузов / С. И. Дракин, М. Х. Карапетьянц. — М. : Химия, 1981. — 591 с.
4. *Лидин Р. А.* Константы неорганических веществ: (Справ.) Ч. III. Глава 5. Энергия и длина связи для двухатомных частиц / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. — М. : Дрофа, 2006. — 685 с.
5. *Серебра галогениды:* (Химическая энциклопедия) / Глав. ред. И. Л. Кнунянц. — М. : Сов. энциклопедия, 1995. — Т. 4. — С. 635—636.
6. *Кромвелл Л.* Медицинская электронная аппаратура для здравоохранения. — М. : Радио и связь, 1981. — 343 с.
7. *Шульгин Б. В.* Новые детекторные материалы и устройства / Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, Д. Б. Шульгин. — М. : Физматлит, 2017. — 358 с.
8. *Востриков Ю. В.* Влияние примеси йода на релаксацию фотовозбужденного хлорида серебра / Ю. В. Востриков, В. Г. Клюев // Физика и техника полупроводников. — 2008. — **42**, № 3. — С. 277—281.
9. *Личкова Н. В.* Одномодовый микроструктурированный световод для среднего ИК диапазона с большой площадью поля моды / [Н. В. Личкова, В. Н. Загороднев, Л. Н. Бутвина и др.] // Квант. электроника. — 2009. — **39**, № 3. — С. 283—287.
10. *Nagli L.* Middle-infrared luminescence of praseodymium ions in silver halide crystals and fibers / L. Nagli, O. Gayer, A. Katzir // Opt. Lett. — 2005. — **30**, No. 14. — P. 1831—1833.
11. *Shafir I.* Raman spectroscopy of rare earth doped silver halide crystals / I. Shafir, L. Nagli, A. Katzir // Appl. Phys. Lett. — 2009. — **94**, No. 23. — P. 1907—1910.

12. Новиков Г. Ф. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства хлорида серебра, легированного диспрозием / [Г. Ф. Новиков, Е. В. Рабенко, К. В. Бочаров и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2011. — 45, № 2. — С. 166—172.
13. Энциклопедия по машиностроению XXL: [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.mash-xxl.info>
14. Чувашов Ю. Н. Методика измерения и комбинированная вакуумная аппаратура для определения капиллярных свойств металлических расплавов способом веса пластинки и формы мениска / Ю. Н. Чувашов, В. С. Журавлев, Ю. В. Найдич // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1978. — Вып. 3. — С. 48—54.
15. Личкова Н. В. О получении моногалогенидов серебра и меди особой чистоты / Н. В. Личкова, В. Н. Загороднев // Высокочистые вещества. — 1991. — № 3. — С. 19—38.
16. Хансен М. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2 / М. Хансен, К. Андерко. — М. : Metallurgizdat, 1962. — 1488 с.

Поступила 11.10.17

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

Wetting of various materials by melts of silver chloride

The sessile drop method in vacuum $2 \cdot 10^{-3}$ Pa and on air at temperature 550 °C investigates wetting substances with various type of chemical connection (ionic — Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 , covalent — graphite and diamond and metal — Ag, Cu, Pt, Ni, Al) liquid AgCl. In case of wetting the ionic compounds by liquid silver chloride the wetting angles θ are equal 5—46°, covalent substances are non-wetting by AgCl — angles exceed substances 90°, at wetting of metals the wetting angles are close to 0°, exception is only copper at wetting on air ($\theta = 31^\circ$) and aluminium ($\theta = 10^\circ$).

Keywords: *wetting, liquid silver chloride, ionic compounds, graphite and diamond, metals.*