

УДК 532.614+546.873

## **Взаимодействие платины с расплавами боратов висмута**

**Л.Т. Денисова\*, Н.В. Белоусова,**

**В.М. Денисов, О.В. Кучумова**

*Сибирский федеральный университет*

*Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 27.12.2013, received in revised form 18.01.2014, accepted 21.02.2014

---

*Исследовано контактное взаимодействие расплавов боратов висмута с платиной методом лежащей капли. Установлено, что расплав эвтектического состава (18,5 мол. % оксида бора) при своей температуре плавления образует на Pt стационарные значения контактных углов. Это позволило определить влияние температуры на смачивание платины данным расплавом. При контакте Pt с расплавами, содержащими 33,3; 43,5; 50,0; 62,5 и 75 мол. % оксида бора, происходит полное их растекание.*

*Ключевые слова: смачивание, растекание, краевой угол, платина, оксиды висмута и бора.*

---

### **Введение**

Для целенаправленного решения ряда научных и прикладных задач необходимы сведения о параметрах, характеризующих границы раздела фаз. Так, например, при получении кристаллов оксидных соединений на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  происходит растворение в них платинового тигля [1, 2]. Известно, что материал тигля влияет на свойства получаемых оксидных соединений [3, 4]. Тем не менее особенности контактного взаимодействия расплавов  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  с платиной к настоящему времени не изучены, хотя именно значение макроскопического краевого угла смачивания, характеризующего поверхность исследуемого объекта в целом, позволяет судить о применимости этой поверхности к решению практических задач. Поэтому целью настоящей работы является исследование контактного взаимодействия расплавов  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  с твердой платиной.

### **Результаты и их обсуждение**

Эксперименты по смачиванию Pt расплавами  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  проводили на воздухе при раздельном нагреве образца и подложки методом лежащей капли [5, 6]. Фотографировали капли

цифровой камерой Canon EOS 400 Digital с разрешением 10,1 МР с использованием специальных колец-насадок. Изображение капли, получаемое в эксперименте, обрабатывали на компьютере. Для приготовления образцов использовали  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  – ос.ч. и Pt – 99,99.

Смачивание Pt расплавами 18,5 (е<sub>1</sub>) и 43,5 (е<sub>2</sub>) мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  (эвтектические составы)  $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ,  $\text{BiVO}_3$ ,  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  проводили в зависимости от времени и в ряде случаев – от температуры. При этом принимали во внимание особенности диаграммы состояния системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  –  $\text{V}_2\text{O}_5$  [7].

На рис. 1 в качестве примера приведены данные по смачиванию Pt расплавами эвтектического состава е<sub>1</sub> при температуре плавления последнего. Такое сильное изменение  $\Theta$  в течение очень малого времени и последующее длительное растекание связывают [8] с вязкостным режимом. Поскольку значения  $\Theta$  в течение длительного времени не меняются, то их приняли за равновесные. Это позволило определить влияние температуры на смачивание Pt таким расплавом. Из рис. 2 следует, что в некотором интервале температур значения  $\Theta$  остаются постоянными, а затем происходит довольно сильное уменьшение краевых углов смачивания, т.е. зависимость  $\Theta = f(T)$  имеет нелинейный вид. Это согласно [8] может свидетельствовать о химическом взаимодействии расплав – подложка.

Исследование контактного взаимодействия расплавов  $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , е<sub>2</sub>,  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  с платиной показало, что уже при своей температуре плавления стационарные краевые углы смачивания не образуются и происходит практически полное растекание (рис. 3). Подобные результаты получены и при смачивании Pt расплавом  $\text{BiVO}_3$  (на рис. 3 не показано).

Существует мнение [9], что в таком случае растекание происходит не при постоянном усилии на периметре смачивания  $\Delta\sigma$ , как это часто принимается, а при переменном. В приближении неизменности межфазных натяжений в процессе растекания было получено

$$\Delta\sigma = \sigma(\cos\Theta_0 - \cos\Theta), \quad (1)$$

где  $\Theta_0$  – угол смачивания подложки;  $\Theta$  – контактный угол в момент времени  $\tau$ .

Полное смачивание и положительный коэффициент растекания  $K_p$

$$K_p = W_a - W_k = \sigma(\cos\Theta - 1) \quad (2)$$

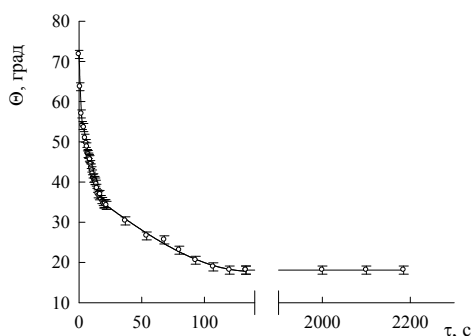


Рис. 1. Кинетика растекания расплава  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  +18,5 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  по платине

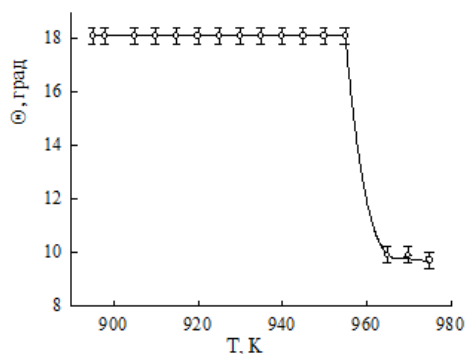


Рис. 2. Влияние температуры на смачивание платины расплавом  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  +18,5 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$

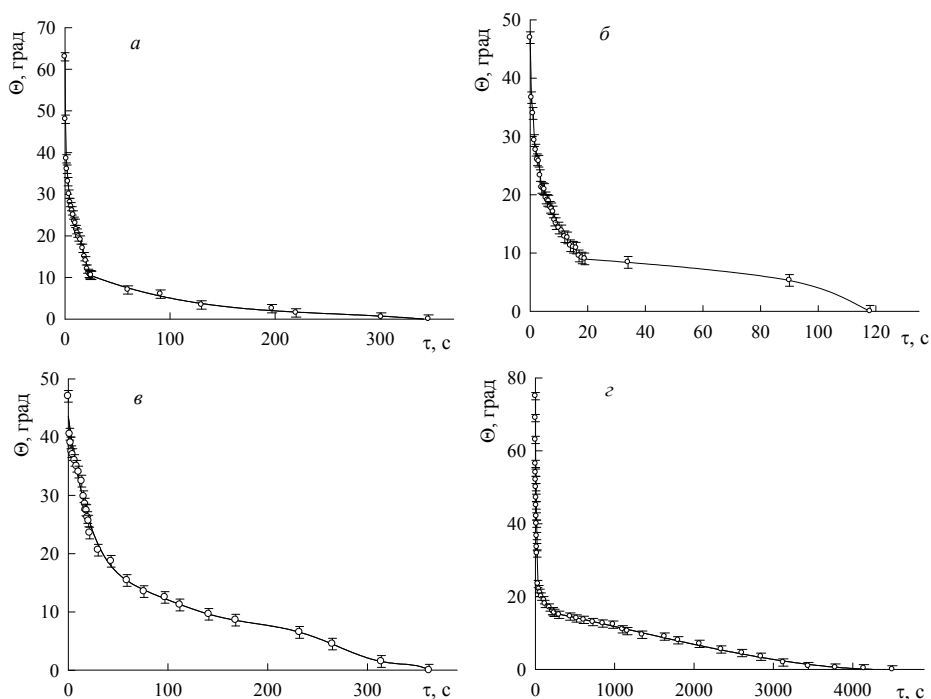


Рис. 3. Кинетика растекания по платине расплавов  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ , содержащих: *a* – 33,3 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; *б* – 43,5 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; *в* – 62,5 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; *з* – 75 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$

означает [10], что

$$\sigma_{\text{тг}} > \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{жг}}. \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3)  $W_k$  – работа когезии,  $\sigma_{\text{тг}}$ ,  $\sigma_{\text{тж}}$ ,  $\sigma_{\text{жг}}$  – поверхностные натяжения на границах раздела твердое – газ, твердое – жидкость, жидкость – газ соответственно.

Обращают на себя внимание достаточно низкие значения краевых углов смачивания. Подобное на платине отмечалось и для расплавов  $\text{PbO} - \text{GeO}_2$  [6]. Это может быть связано со следующими явлениями:

- применение отдельного нагрева образца и подложки. Это согласно [11] устраняет протекание реакций между контактирующими веществами до достижения заданной температуры. В ряде случаев это дает более низкие значения  $\Theta$ ;
- наличие кислорода в газовой среде. Это является наиболее значимым фактором, влияющим на величину измеряемого краевого угла [11];
- низкие значения поверхностного натяжения расплавов  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  [12]. Связь между значениями  $\sigma_{\text{жг}}$  и  $\Theta$  отражает уравнение Юнга [8]

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{жг}}}. \quad (4)$$

Кроме того, при низких величинах  $\sigma_{\text{жг}}$  хорошее смачивание может реализовываться и за счет физического взаимодействия расплав – подложка.

Тем не менее изменение цвета исходных образцов после их контакта с платиной может свидетельствовать о химической природе такого взаимодействия [3]:

Состав образца, мол.%	Цвет исходного образца	Цвет образца после контакта с Pt
81,5Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 18,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	желтый	серо-коричневый
66,7Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 33,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	желтый	оранжевый
56,5Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 43,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	оранжевый	желтый
50Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	оранжевый	желтый
37,5Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 62,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	оранжевый	бело-желтый
25Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	коричневый	белый

При изучении межфазного взаимодействия жидких оксидов, содержащих 43,5; 50,0; 62,5 и 75,0 мол. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с платиной отмечено появление прекурсионной пленки, которая располагалась перед условной линией трехфазного контакта. По данным [13–15], в этом случае доставка жидкости не успевает за перемещением периметра и движение массивных слоев осуществляется по растекающейся впереди капли пленке.

Рассматривая особенности контактного взаимодействия расплавов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с металлической платиной в атмосфере воздуха, нужно принимать во внимание следующее. В системе Pt – O<sub>2</sub> образуются Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PtO<sub>2</sub> и PtO [16]. Температуры плавления равны для PtO<sub>3</sub> – 723 К, PtO – 780 К. Кроме того, согласно диаграмме состояния Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – PtO<sub>2</sub> между ними образуется одно соединение со структурой пирохлора Bi<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, которое распадается в твердом состоянии при 1053 К на δ – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, металлическую платину и кислород [17]. По данным [18], при температурах выше 1100 К в расплаве Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности Pt образуются пленки, в состав которых входит соединение Bi<sub>2</sub>PtO<sub>4</sub>.

Из вышесказанного следует, что расплавы Bi<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, BiBO<sub>3</sub>, Bi<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и BiB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> и расплавы эвтектических составов (18,5 и 43,5 мол. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на воздухе имеют сильную адгезию к металлической платине. Это не позволяет рекомендовать Pt в качестве тигельного материала для использования в окислительной атмосфере.

### Список литературы

1. Тананаев И.В., Скориков В.М., Кутвицкий В.А. и др. Растворимость Pt в расплавах систем Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Э<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, где Э – Si, Ti, Ge, Zn, Cd // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17 № 4. С. 663 – 668.
2. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: строение и физико – химические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 526 с.
3. Lezal D., Pedlikova J., Kostka P. et al. Naave metal oxide glasses: preparation and physical properties // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 294. P. 288 – 295.
4. Sanz O., Haro-Poniatowski E., Gonzalo J. et al. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P. 761 – 768.
5. Денисов В.М., Жереб В.П., Денисова Д.Т. и др. Контактное взаимодействие расплавов системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> с золотом // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 2. С. 254 – 256.
6. Denisov V.M., Kuchumova O.V., Denisova L.T. et al. Interaction of leade oxide – germanium oxide melts with platinum and palladium // Журнал СФУ. Химия. 2012. Т. 5. № 1. С. 18 – 23.

7. Levin E.M., McDaniel C.L. The system  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  // J/ Am. Cer. Soc. 1962. V. 45. № 8. P. 355 – 360.
8. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
9. Попель П.С., Захарова Т.В., Павлов В.В. Растекание свинцово-оловянистых расплавов и цинка по поверхности железа // Адгезия расплавов. Киев: Наукова думка, 1974. С. 53 – 58.
10. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Лебович Э.М. и др. Межфазные и капиллярные явления в однокомпонентных системах кристалл – расплав // Адгезия расплавов. Киев: Наукова думка, 1974. С. 3 – 7.
11. Найдич Ю.В., Журавлев В.С. О методике определения степени смачивания твердых тел металлическими расплавами // Адгезия расплавов. Киев: Наукова думка, 1974. С. 32 – 41.
12. Fujino S., Hwang C., Morinaga K. Surface tension of  $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  glass melts // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 2207 – 2212.
13. De Gennes P.G. Wetting: statics and dynamics // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 827 – 863.
14. де Жен П.Ж. Смачивание: статика и динамика // УФН. 1987. Т. 151. № 4. С. 610 – 681.
15. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомина С.А. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 498 с.
16. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с.
17. Воскресенская Е.Н. Взаимодействие платины с расплавленными висмутсодержащими оксидами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ, 1983. 24 с.

## **Interaction of Platinum with the Bismuth Borate Melts**

**Liubov T. Denisova, Natalia V. Belousova,  
Viktor M. Denisov and Oksana V. Kuchumova**  
*Siberian Federal University,  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

---

*The contact interaction of liquid bismuth borates with platinum was investigated by the sessile drop method. It was established that the contact angles forming during wetting of Pt by the eutectic melt (18.5 mole % of boron oxide) at its melting temperature had stationary values. This enabled to determine the effect of temperature on the wetting of platinum by this melt. At the contact of Pt with melts containing 33.3, 43.5, 50.0, 62.5 and 75 mole % of boron oxide, their complete spreading were observed.*

*Keywords: wetting, spreading, contact angle, platinum, oxides of bismuth and boron.*

---