

УДК 532.614+546

Interaction of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ Melts with Crucible Materials

Liubov T. Denisova*, **Dmitriy O. Krinitsyn**,
Nataliya V. Belousova and **Galina M. Zeer***
Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Received 09.10.2015, received in revised form 24.11.2015, accepted 03.12.2015

The wetting of crucible materials (Ag, Au, and BeO) by B_2O_3 - Bi_2O_3 melts with low content of second component was investigated by the method of sessile drop. The effect of temperature on the wetting of substrates by the B_2O_3 -based melts was determined. The obtained values of molar work of adhesion point to physical interaction of the phases.

Keywords: wetting, wetting angle, silver, gold, oxides of bismuth, boron and beryllium.

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-4-550-558.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

Взаимодействие расплавов V_2O_5 - Bi_2O_5 с тигельными материалами

**Л.Т. Денисова, Д.О. Криницин,
Н.В. Белоусова, Г.М. Зеер**

*Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Методом лежащей капли исследовано смачивание тигельных материалов (Ag, Au и BeO) расплавами V_2O_5 - Bi_2O_5 с низким содержанием второго компонента. Определено влияние температуры на смачивание расплавами на основе V_2O_5 твердых подложек. Полученные значения молярной работы адгезии для анализируемых систем указывают на физическое взаимодействие фаз.

Ключевые слова: смачивание, растекание, краевой угол, серебро, золото, оксиды бора, висмута и бериллия.

Введение

Бораты висмута в течение длительного времени привлекают внимание исследователей благодаря своим оптическим и физико-химическим свойствам [1–9]. Связано это с тем, что у них были обнаружены нелинейно-оптические свойства [10]. Это дает возможность использовать такие материалы в нелинейной оптике для создания твердотельных ультрафиолетовых лазеров [11].

Известно, что при получении кристаллов оксидных соединений на основе Bi_2O_5 происходит растворение в них платинового тигля [12]. Установлено, что материал тигля влияет на свойства получаемых оксидных соединений [13, 14]. В то же время особенности взаимодействия расплавов V_2O_5 - Bi_2O_5 с тигельными материалами исследованы недостаточно, хотя именно значение макроскопического краевого угла смачивания позволяет судить о применимости того или иного материала к решению ряда практических задач. Имеющиеся данные по смачиванию расплавами V_2O_5 - Bi_2O_5 серебра [15], золота [16], платины [17] и иридия [18] относятся в основном к химическим соединениям системы V_2O_5 - Bi_2O_5 . Сведения о смачивании тигельных материалов расплавами V_2O_5 - Bi_2O_5 с низким содержанием второго компонента в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование взаимодействия расплавов V_2O_5 - Bi_2O_5 с твердыми Ag, Au и BeO.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты по смачиванию твердых подложек расплавами V_2O_5 - Bi_2O_5 вели на воздухе при раздельном нагреве образца и подложки методом лежащей капли. Методика экспериментов подобна описанной в работе [16]. Для приготовления образцов использовали V_2O_5 и Bi_2O_5 – ос.ч.

Проведенные опыты по смачиванию Ag, Au и BeO жидким оксидом бора показали, что с течением времени τ контактные углы смачивания уменьшаются, а после некоторого значения τ они не изменяются. В качестве примера на рис. 1 показано смачивание Au и BeO расплавом B_2O_3 . Можно видеть, что в течение достаточно малого времени происходит сильное изменение Θ , а затем в течение длительного времени значения Θ мало изменяются. Такой характер изменения Θ с течением времени $\Theta = f(\tau)$ связывают [19] с вязкостным режимом. Аналогичным образом происходит взаимодействие жидкого B_2O_3 с серебром.

Принимая последние значения Θ за равновесные, исследовали влияние температуры на смачивание BeO, Ag и Au жидким B_2O_3 (рис. 2).

Следует отметить, что, несмотря на более высокие значения квазиравновесных углов смачивания на полках из оксида бериллия и серебра при низких температурах, при $T > 773$ K угол смачивания, образуемый жидким оксидом бора, на подложке из золота практически не меняется, в то время как на других подложках значения Θ уменьшаются.

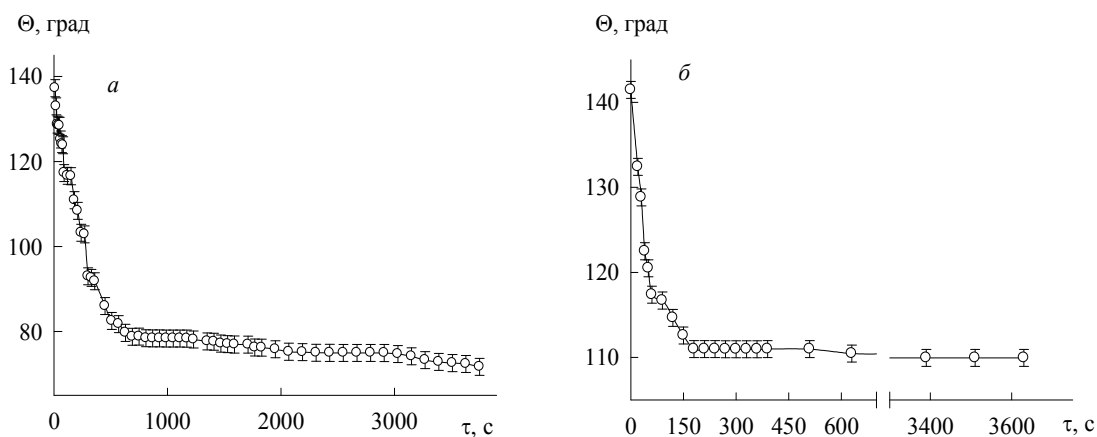


Рис. 1. Смачивание Au (а) и BeO (б) расплавом B_2O_3 при 753 K

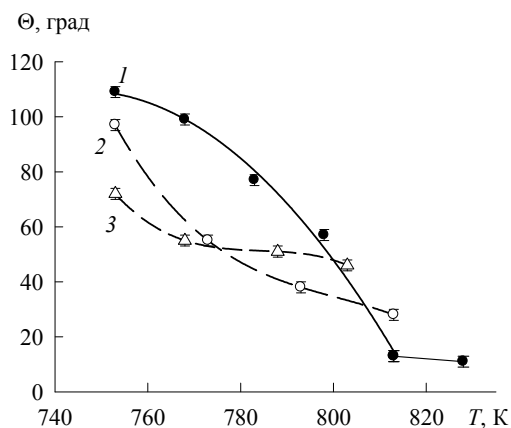


Рис. 2. Влияние температуры на смачивание расплавом B_2O_3 твердых BeO (1), Ag (2) и Au (3)

Кинетика растекания расплава $\text{B}_2\text{O}_3 + 1$ мол. % Bi_2O_3 по подложкам из Ag и Au показана на рис. 3 и 4.

Из этих данных следует, что характер растекания такого расплава по Ag и Au одинаков, т.е. наблюдается быстрое изменение начальных краевых углов смачивания при температуре перехода твердых висмутборатных оксидов в жидкое состояние, а затем наблюдается длительное растекание, после которого значения Θ не изменяются.

Это позволило исследовать влияние температуры на смачивание Ag и Au расплавами $\text{B}_2\text{O}_3 + 1$ мол. % Bi_2O_3 . Эти результаты приведены на рис. 5. Видно, что на подложке из золота значения Θ выше 950 К практически не изменяются, тогда как на Ag краевые углы смачивания этим расплавом уменьшаются во всем исследованном интервале температур.

Наличие данных $\Theta = f(T)$ и сведений о температурной зависимости поверхностного натяжения расплавов $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ [20] позволило по уравнению Юнга-Дюпре [19]

$$W_a = \sigma(1 + \cos\Theta) \quad (1)$$

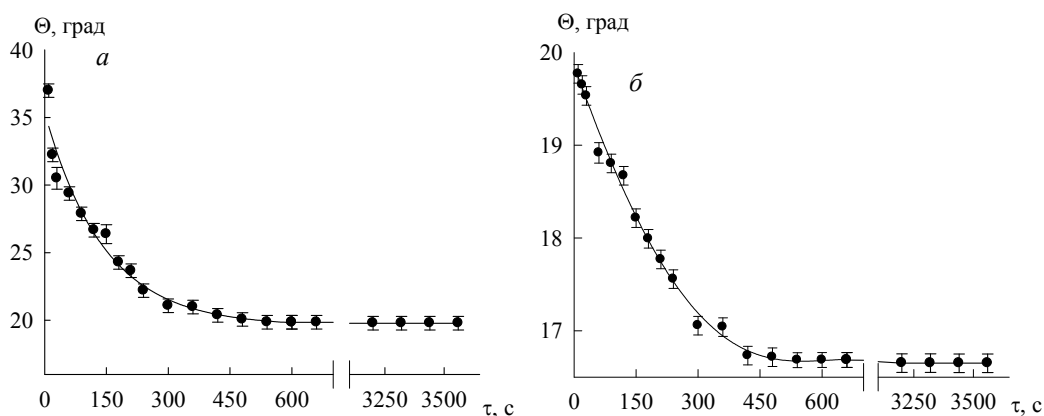


Рис. 3. Кинетика растекания расплава $\text{B}_2\text{O}_3 + 1$ мол. % Bi_2O_3 по серебру при 923 (а) и 938 (б) К

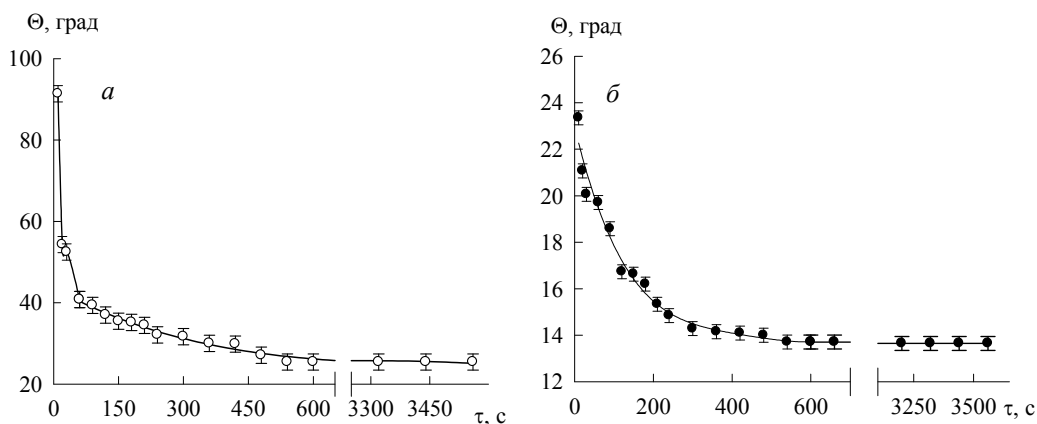


Рис. 4. Кинетика растекания расплава $\text{B}_2\text{O}_3 + 1$ мол. % Bi_2O_3 по золоту при 923 (а) и 938 (б) К

рассчитать работу адгезии W_a . Эти результаты показаны на рис. 5. Видно, что с ростом температуры значения W_a закономерно увеличиваются.

Для установления характера взаимодействия расплава $\text{B}_2\text{O}_3 + 1$ мол. % Bi_2O_3 с подложками из серебра и золота были рассчитаны значения молярной работы адгезии W_μ по следующему уравнению:

$$W_\mu = W_a \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3} N_A^{1/3}, \quad (2)$$

где M и d – молекулярный вес и плотность твердого тела соответственно; N_A – число Авогадро [21, 22]. Установлено, что W_μ в исследованном интервале температур практически не изменяется и для систем $(\text{B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3) - \text{Ag (Au)}$ равна ~ 6 кДж/моль.

Анализ застывших капель с использованием электронного микроскопа JEOL JAM 7001F и энергодисперсионного спектрометра INCA Energy PentaFETx3 показал, что после контакта расплава $\text{B}_2\text{O}_3 + 1$ мол. % Bi_2O_3 с твердым серебром в оксидной фазе присутствует до ~ 1.7 % Ag. Золото после смачивания этим расплавом в последнем не обнаружено. Последнее, а также значения W_μ позволяют считать, что в системе $(\text{B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3) - \text{Au}$ реализуется физическое взаимодействие фаз.

Растекание расплава $\text{B}_2\text{O}_3 + 1$ мол. % Bi_2O_3 по поверхности BeO показано на рис. 6. Заметим, что значение углов смачивания в момент касания с твердой подложкой из BeO больше таковых при смачивании Ag и Au этим расплавом. Влияние температуры на смачивание и работу адгезии в системе $(\text{B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3) - \text{BeO}$ отражено на рис. 7. Молярная работа в этой системе составляет ~ 3 кДж/моль.

Увеличение содержания Bi_2O_3 в оксидном расплаве изменяет характер взаимодействия расплав – твердое. Равновесные углы смачивания, как правило, не устанавливаются. Так, например, при 933 К за 700 с происходит практически полное растекание оксидных расплавов, содержащих 3 и 5 мол. % Bi_2O_3 , по BeO. Полученные данные для анализируемых систем приведены в таблице.

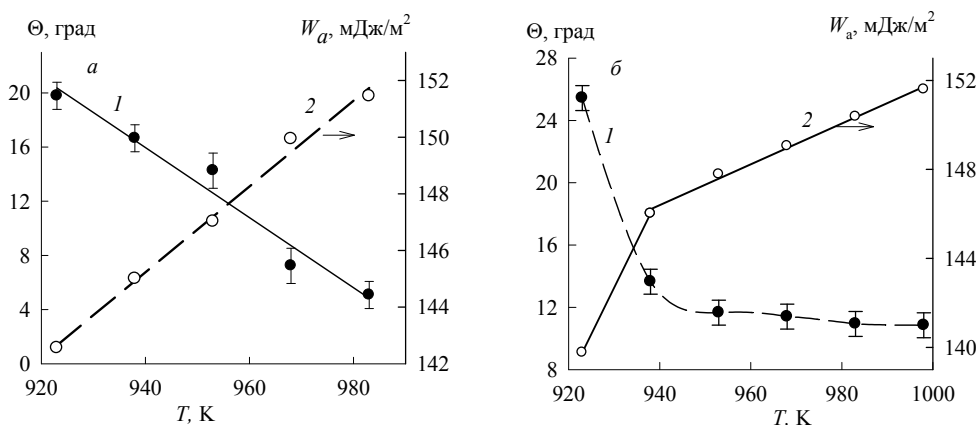


Рис. 5. Влияние температуры на смачивание (1) и работу адгезии (2) в системах $(\text{B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3) - \text{Ag}_{\text{тв}}$ (а) и $(\text{B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3)_{\text{ж}} - \text{Au}_{\text{тв}}$ (б)

Такое быстрое растекание последних расплавов по исследованным подложкам может быть связано с уменьшением вязкости расплавов $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ с ростом концентрации второго компонента [23].

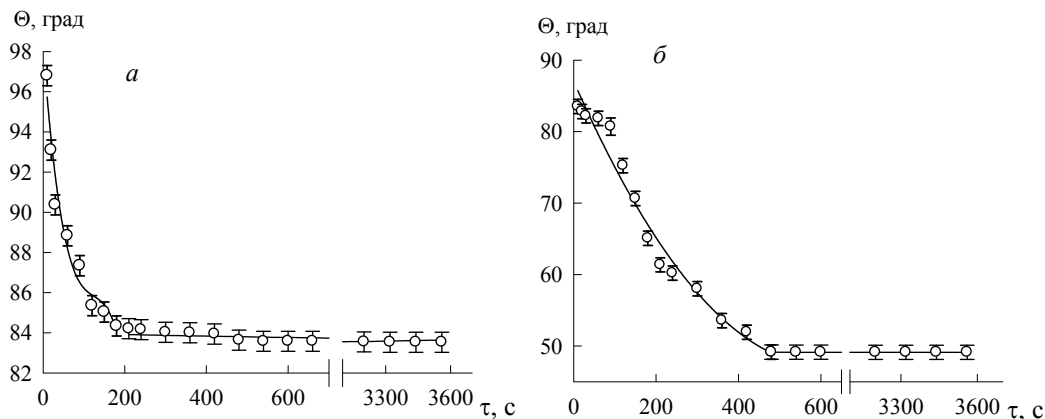


Рис. 6. Растекание расплава $\text{B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$ подложке из BeO при 923 (а) и 938 (б) К

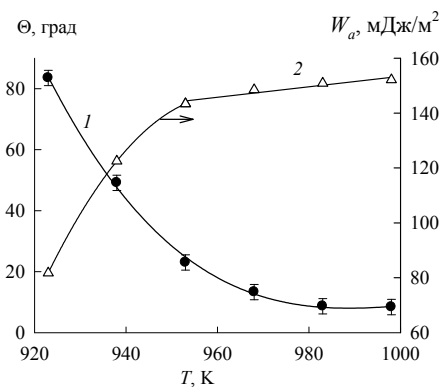


Рис. 7. Влияние температуры на смачивание и работу адгезии в системе $(\text{B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3) - \text{BeO}$

Таблица. Растекание расплавов $\text{B}_2\text{O}_3 + 3(5) \text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$ по Ag , Au и BeO

Подложка	$\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$			$\text{B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$		
	T , К	$\Theta_{\text{нач}}$, град	$\Theta_{\text{кон}}$, град	T , К	$\Theta_{\text{нач}}$, град	$\Theta_{\text{кон}}$, град
Ag	933	48	16	948	44	18
	948	12	10	963	18	16
	963	10	10	978	16	5
	978	10	10			
Au	933	77	18	948	48	8
	948	18	12	963	8	4
	963	12	9			
BeO	933	41	6	948	51	6

Список литературы

1. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Денисова Л.Т. Бораты висмута // Журнал СФУ. Химия. 2013. Т. 6. № 2. С. 132-150. [Denisov V.M., Belousova N.V., Denisova L.T. The bismuth borates // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2013. V.6. № 2. P. 132-150 (in Russ.).]
2. Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Егорышева А.В. Фазовая диаграмма метастабильных соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1362-1364. [Kargin Yu.F., Zhereb V.P., Egorysheva A.V. Metastable Phase Diagram for the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 8, p. 1362-1364. (in Russ.).]
3. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Плотниченко В.Г., Колташев В.В. Колебательные спектры кристаллов боратов висмута // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 135-144. [Egorysheva A.V. Burkov V.I., Kargin Yu.F., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V. Vibrational Spectra of bismuth Borate crystals // Crystallography Reports. 2005. V. 50. № 1. P. 127-136].
4. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. Синтез и особенности строения $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ со структурой силленита // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 7. С. 859-863. [Kargin Yu.F., Egorysheva A.V. Synthesis and structure of $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ sillenite structure // Neorgan. Materiali. 1998. V. 34. № 7. P. 859-863. (In Russ.).]
5. Егорышева А.В., Канищева А.С., Каргин Ю.Ф., Горбунова М.Е., Михайлов Ю.Н. Синтез и кристаллическая структура бората висмута $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 1961-1965. [Egorysheva A.V., Kanisheva A.S., Kargin Yu.F., Gorbunova M.E. Mihailov Yu.N. Synthesis and crystal structure of bismuth borate $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ // Russian Journal of Inorganic Chemistry. V.47. № 12. P. 1804-1808].
6. Егорышева А.В., Бурков В.И., Горелик В.С., Каргин Ю.Ф., Колташев В.В., Плотниченко В.Г. Комбинационное рассеяние света в монокристалле $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ // ФТТ. 2001. Т. 43. № 9. С. 1590-1593. [Egorysheva A.V., Burkov V.I., Gorelik V.S., Kargin Yu.F., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G. Raman scattering in monocrystal $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$. Physics of the Solid State. 2001. V. 43. № 6. P. 1655-1658].
7. Becker P. Thermal and optical properties of glasses of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38. № 1. P. 74-82.
8. Teng B., Wang J., Wang Z., Hu X., Jiang H., Liu H., Cheng X., Dong S., Liu Y., Shao Z. Crystal growth, thermal and optical performance of BiB_3O_6 // J. Cryst. Growth. 2001. V. 233. № 1-2. P. 282-286.
9. Teng B., Wang J., Wang Z., Jiang H., Hu X., Song R., Liu H., Wie J., Shao Z. Growth and investigation of a new nonlinear optical crystal: bismuth borate BiB_3O_6 // J. Cryst. Growth. 2001. V. 224. № 3-4. P. 280-283.
10. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. Linear optical properties of the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. № 1. P. 240-244.
11. Филатов С.К., Шепелев Ю.Ф., Александрова Ю.В., Бубнова Р.С. Исследование структуры оксобората висмута $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ при температурах 20, 200 и 450 °С // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 1. С. 26-33. [Filatov S.K., Shepelev Yu.F., Aleksandrova Yu.V., Bubnova R.S. Structure of bismuth oxoborate $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ at 20, 200, and 450°C // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2007. V. 52. № 1. P. 21-28].
12. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К., Бахвалов С.Г., Истомина С.А., Пастухов Э.А. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 526 с. [Denisov, V.M., Belousova, N.V., Moiseev, G.K., et al. Vismutsoderzhashchie

materialy: stroenie i fiziko-khimicheskie svoistva (Structure and Physicochemical Properties of Bismuth Containing Materials), Yekaterinburg: Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk. 2000. 526 p. (In Russ.).

13. Lezal D., Pedlikova J., Kostrka P., Bludska P., Poulain M., Zavadil J. Heavy metal oxide glasses I preparation and physical properties // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. V. 294. P. 288-295.

14. Sanz O., Haro-Poniatowski E., Conzalo J., Navarro J.M.F. Influence of the melting conditions of heavy metal glasses containing bismuth oxide on their optical absorption // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. V. 352. P. 761-768.

15. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Кучумова О.В., Истомин С.А., Чумилина Л.Г. Контактное взаимодействие расплавов системы Bi_2O_3 - B_2O_3 с серебром // *Расплавы*. 2013. № 2. С. 42-47. [Denisov V.M., Denisova L.T., Kuchumova O.V., Istomin S.A., Chumilina L.G. Contact interaction system Bi_2O_3 - B_2O_3 melts with silver // *Rasplavy*. 2013. № 2. P. 42-47. (in Russ.).]

16. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Кучумова О.В., Чумилина Л.Г. Смачивание золота расплавами системы Bi_2O_3 - B_2O_3 // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 2. С. 228-232. [Denisov V.M., Denisova L. T., Kuchumova O.V., Chumilina L.G. Wetting of gold by Bi_2O_3 - B_2O_3 melts // *Inorganic Materials*. 2014. V. 50. № 2, P. 209–213].

17. Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М., Кучумова О.В. Взаимодействие платины с расплавами боратов висмута // *Журнал СФУ. Химия*. 2014. Т. 7. № 2. С. 221-225. [Denisova L.T., Belousova N.V., Denisov V.M., Kuchumova O.V. Interaction of Platinum with the Bismuth Borate Melts // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2014. V. 7. № 2. P. 221-225. (in Russ.).]

18. Денисов В.М., Подкопаев О.И., Кучумова О.А., Денисова Л.Т., Истомин С.А., Корчемкина Н.В. Контактное взаимодействие иридия с расплавами Bi_2O_3 - B_2O_3 // *Расплавы*. 2013. № 4. С. 3-8. [Denisov V.M., Podkopaev O.I., Kuchumova O.V., Denisova L.T. et al. Contact interaction of PbO - GeO_2 melts with silver // *Rasplavy*. 2013. № 1. P. 3-8. (in Russ.).]

19. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с. [Summ, B.D. and Goryunov, Yu.V., *Fiziko_khimicheskie osnovy smachivaniya i rastekaniya* (Physicochemical Principles of Wetting and Spreading), Moscow: Khimiya, 1976. 232 p. (in Russ.).]

20. Fujino S., Hwang C., Morinaga K. Surface tension of PbO - B_2O_3 and Bi_2O_3 - B_2O_3 glass melts // *J. Mater. Sci*. 2005. V. 40. P. 2207-2212.

21. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наукова думка, 1967. 89 с. [Naidich, Yu.V. and Kolesnichenko, G.A., *Vzaimodeistvie metallicheskih rasplavov s poverkhnost'yu almaza i grafita* (Interaction of Metallic Melts with the Surface of Diamond and Graphite). Kiev: Naukova Dumka, 1967. 89 p. (in Russ.).]

22. Казакевич Э.А., Думенко Л.П., Жемчужина Е.А. Исследование физико-химического взаимодействия двойных сплавов на основе висмута на границе с твердыми растворами системы Bi-Sb-Te , медью и никелем // *Контактные свойства расплавов*. Киев: Наукова думка. 1982. С. 46-49. [Kazakevich E.A., Dumenko L.P., Zhemchuzhina E.A. Interfacial physicochemical interaction of bismuth based binary melts with Bi-Sb-Te solid solutions, copper, and nickel, in *Kontaktnye svoistva rasplavov* (Contact Properties of Melts), Kiev: Naukova Dumka, 1982, p. 46 (in Russ.).]

23. Денисов В.М., Истомин С.А., Денисова Л.Т., Рябов В.В., Чумилина Л.Г., Кучумова О.В. Вязкость расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // Расплавы. 2013. № 1. С. 43-49. [Denisov V.M., Istomin S.A., Denisova L. T., Ryabov V.V., Chumilina L.G., Kuchumova O.V. Viscosity of system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ melts // Rasplavy. 2013 . № 1. P. 43-49. (in Russ.)].