

**КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
ПЛАТИНОЙ**

Получены новые данные о смачивании керамики ZrO_2 расплавами платины и контактным взаимодействии на межфазной границе.

Ключевые слова: смачивание, контактное взаимодействие, диоксид циркония, платина.

Введение

Изучение процессов, происходящих при контакте металлического расплава с неметаллическим твердым материалом, важно как с естественно-научной точки зрения, так и для практического применения. Данному вопросу посвящено множество работ [1—9], хотя в основном изучались процессы, протекающие при относительно низких температурах (до 1500 °С), более всего исследованы материалы на основе Al_2O_3 . Оксиды переходных металлов, в частности циркония, отличаются от классических оксидов, таких как Al_2O_3 или MgO . Например, для Al_2O_3 соотношение радиусов катиона и аниона составляет 0,43, то есть на поверхности оксида представлены в основном кислородные анионы и при смачивании этой поверхности металлом решающее значение приобретает сродство металла к кислороду. У ZrO_2 соотношение ионных радиусов составляет 0,66, то есть взаимодействие металла с цирконием более вероятно. Кроме того, диоксид циркония может содержать значительное количество вакансий по кислороду, которые присутствуют и на поверхности, это также повышает вероятность взаимодействия с цирконием. В работе [10] обнаружено новое, интересное явление: при контакте с расплавленными благородными металлами (платина, палладий) сохраняется стехиометрия диоксида циркония, хотя в условиях эксперимента (нагревание до высоких температур в вакууме) он должен был терять кислород с образованием нестехиометричных фаз. Также отмечено, что нестехиометрический диоксид циркония смачивается расплавами благородных металлов лучше стехиометрического, при этом восстанавливает свою стехиометрию. Явление объяснялось взаимодействием благородного металла с цирконием в структуре оксида: недостаток кислорода можно оценивать как избыток циркония. Этот избыточный цирконий растворяется в жидком металле, благодаря чему стехиометрия оксида восстанавливается. Это новое явление требует дополнительного исследования.

* А. В. Дуров — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины; М. В. Карпец — доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, там же; А. Ю. Коваль — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, там же.

В данной работе изучен процесс смачивания и контактного взаимодействия расплавленной платины с диоксидом циркония в условиях длительной выдержки при температуре эксперимента.

Материалы и методы исследований

В работе использованы платина высокой чистоты в виде слитков и порошка, керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного 3,5% (ат.) Y_2O_3 или 2,5% (ат.) SeO_2 , в виде пластинок толщиной 1 мм. Поверхность керамики отполирована алмазной пастой дисперсностью 0,7—0,3 мкм. Часть пластинок отожжена в вакууме при 1900 °С для получения нестехиометрического (черного) диоксида циркония. При этом вначале вакуум существенно снизился вследствие интенсивного выделения кислорода, потом восстановился, то есть степень нестехиометрии диоксида циркония была максимально возможной.

Опыты по смачиванию проводили методом лежащей капли в вакууме не ниже $5 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 1800 °С. Навеску платины располагали на поверхности керамики, сборку помещали в печь, создавали необходимый вакуум и нагревали образец до температуры эксперимента. Капли платины на поверхности керамики ZrO_2 фотографировали цифровым фотоаппаратом, краевые углы измеряли с помощью Adobe Photoshop. После экспериментов из образцов (застывших на подложках из керамики ZrO_2 каплей платины) изготовлены шлифы и исследованы на оптическом и электронном микроскопах.

Результаты и обсуждение

Вначале сравнили смачивание нестехиометрического (черного) и стехиометрического (белого) ZrO_2 , стабилизированного SeO_2 . После плавления каплей на белой подложке краевой угол смачивания платиной составил 95° (рис. 1, а), на черной — 79° (рис. 1, б). Однако после выдержки в течение 30 мин капля платины на белом ZrO_2 растеклась, что заметно по увеличению диаметра ее основания. При этом краевой угол смачивания уменьшился до 70° (рис. 1, в). Более того, капля на черном ZrO_2 также несколько растеклась, краевой угол смачивания составил 63° (рис. 1, г), что достаточно близко к его значению на белом. Однако в работе [10] заметного растекания капли по поверхности диоксида циркония не наблюдалось, несмотря на длительное время выдержки. Эксперимент повторили для ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , получили аналогичные результаты: краевой угол смачивания составил 70° для белой керамики после 30 мин выдержки. Следующим отличием данных экспериментов от результатов работы [10] является масса капли: в [10] использовались навески платины массой более 1 г, а в данных экспериментах — около 0,2 г. Потому проведены опыты по смачиванию керамики ZrO_2 каплями платины разной массы. Для большей наглядности исследовали по два образца в одном эксперименте: капля массой 0,1 с каплей массой 0,0272 г, капля массой 0,316 г с каплей массой 0,019 г, а капли массой 0,179 и 0,054 г располагались одновременно на одной подложке.

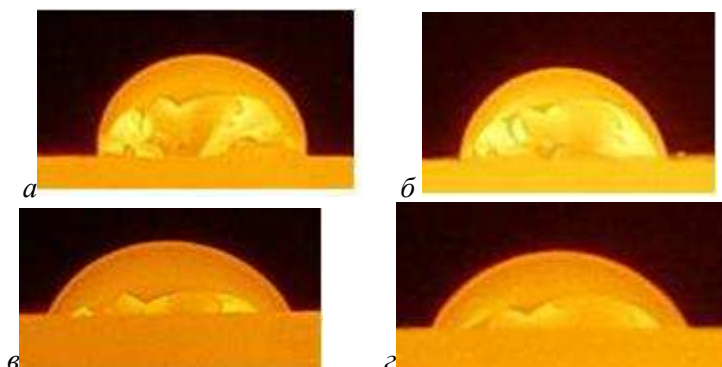


Рис. 1. Фотографии каплей платины на поверхности керамики ZrO_2 (1800 °С, вакуум): *а* — стехиометрический (белый) диоксид циркония после плавления; *б* — нестехиометрический (черный) диоксид циркония после плавления; *в* — стехиометрический (белый) диоксид циркония, выдержка 30 мин; *г* — нестехиометрический (черный) диоксид циркония, выдержка 30 мин

Fig. 1. Pictures of platinum drops on ceramic ZrO_2 surface (1800 °С, vacuum): *a* — stoichiometric (white) zirconia, after melting; *б* — non—stoichiometric (black) zirconia, after melting; *в* — stoichiometric (white) zirconia, 30 min holding; *г* — non—stoichiometric (black) zirconia, 30 min holding

Результаты представлены на рис. 2 в виде кривых растекания каплей платины по поверхности керамики. Видно, что меньшие капли растекаются интенсивнее больших. Необходимо отметить, что краевой угол смачивания уменьшался именно вследствие растекания капли по подложке, а не от ее испарения, проникновения платины в глубь керамики или иных процессов, поскольку, как хорошо видно на рис. 1, вместе с уменьшением краевого угла смачивания керамики ZrO_2 платиной существенно увеличивался также и диаметр основания платиновой капли. Таким образом, можно сделать вывод, что кинетика растекания платины по поверхности диоксида циркония действительно зависит от массы (точнее размера) каплей платины. Также необходимо уточнить, что имеется ввиду именно кинетика, а не состояние равновесия. Кроме массы каплей, варьировались также размеры, то есть и масса керамических подложек, однако существенного влияния на растекание не обнаружено.

Были изготовлены шлифы каплей платины, застывших на поверхности керамики, и исследованы на оптическом микроскопе. Результаты представлены на рис. 3. Видно, что между керамикой и металлом сформировалась область, состоящая из смеси темной и светлой фаз. Таким образом, при длительном взаимодействии диоксида циркония с платиной образуется достаточно развитый, толстый переходный слой, причем чем меньше масса капли платины, тем больше толщина слоя.

Образец с допытной массой платины 0,316 г исследован на электронном микроскопе. Результаты представлены на рис. 4. По распределению элементов видно, что в переходном слое присутствуют две фазы: богатая платиной и богатая цирконием.

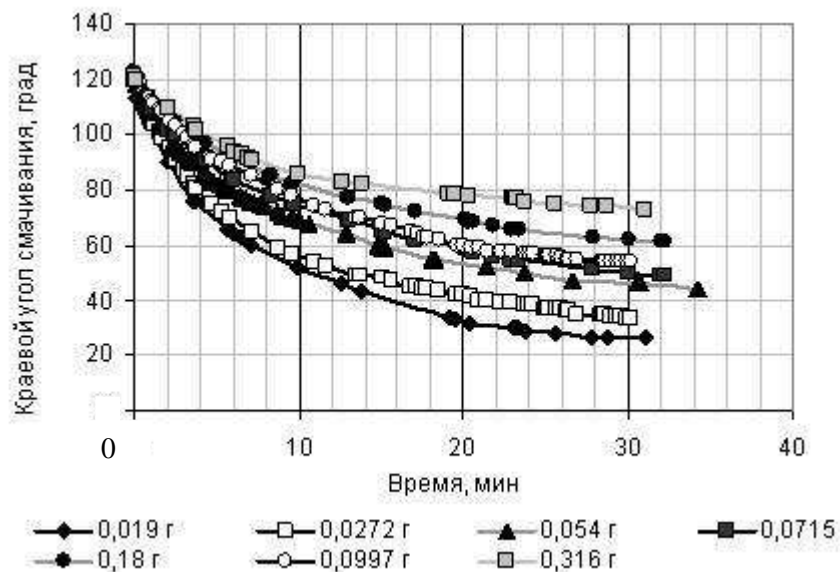


Рис. 2. Кинетика растекания платины по поверхности керамики ZrO_2 для капель разной массы при $1800\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме

Fig. 2. Kinetic of platinum spreading on ceramic ZrO_2 surface for different weight drops at $1800\text{ }^\circ\text{C}$ in vacuum

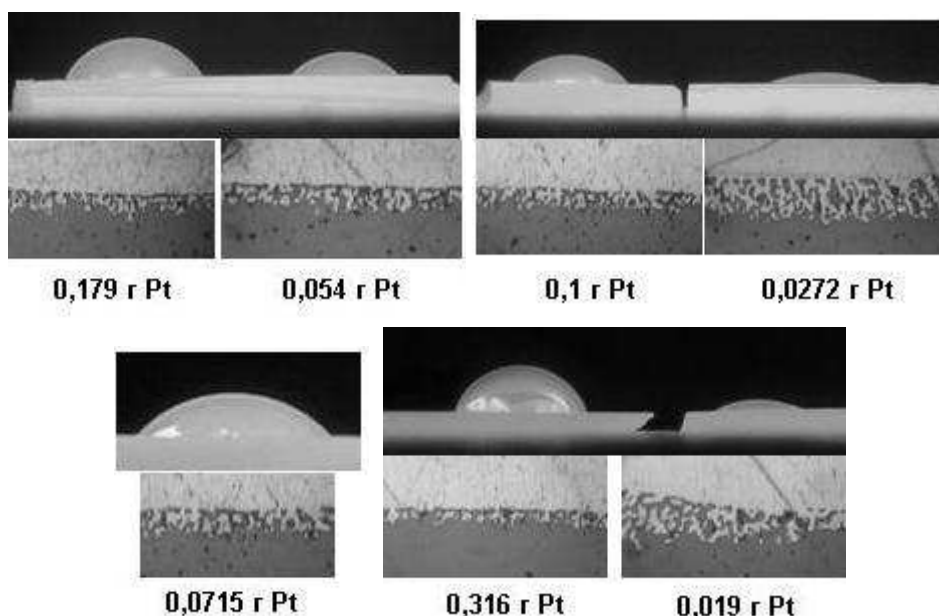


Рис. 3. Капли платины на поверхности керамики ZrO_2 после выдержки 30 мин при $1800\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме и соответствующие им микрофотографии межфазных областей оксид—металл ($\times 250$, керамика внизу)

Fig. 3. Platinum drops on ceramic ZrO_2 surface after 30 min holding at $1800\text{ }^\circ\text{C}$ in vacuum and corresponding microphotographs of oxide—metal interfaces ($\times 250$, ceramic is below)

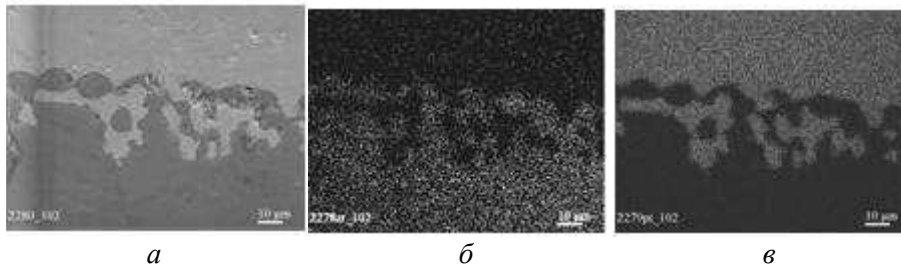


Рис. 4. Электронная микрофотография межфазной области платина—диоксид циркония (а), распределение циркония (б) и платины (в)

Fig. 4. Electron microphotography of platinum—zirconia interface (а), distribution of zirconium (б) and platinum (в)

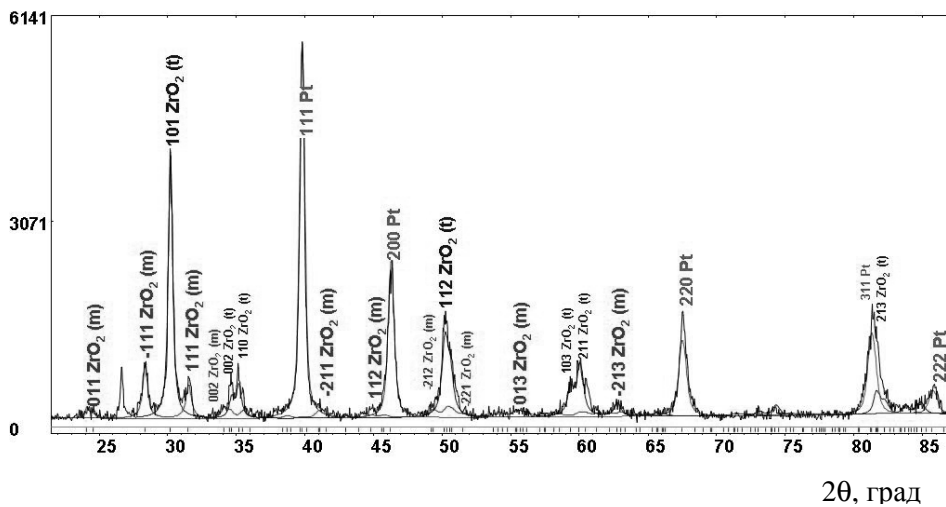


Рис. 5. Дифрактограмма спрессованной смеси порошков платины и ZrO₂ после обжига в вакууме при 1800 °С в течение 60 мин

Fig. 5. Diffractogram of pressed mix of platinum and zirconia powders after annealing at 1800 °C during 60 min

Также была приготовлена смесь порошков платины и диоксида циркония (30% (мас.) Pt), из нее спрессован образец при давлении 250 МПа и обожжен в вакууме при 1800 °С в течение 60 мин. После этого образец исследован рентгенографическим методом, результаты приведены на рис. 5. Видно, что в системе присутствуют диоксид циркония и платина, других фаз не обнаружено. Часть диоксида циркония присутствует в моноклинной форме, однако это может быть объяснено измельчением исходного материала.

Исходя из результатов экспериментов, можно предложить следующее объяснение наблюдаемым эффектам: при температурах существования расплавленной платины она взаимодействует с ZrO₂, растворяя избыточный цирконий. Тем самым, с одной стороны, восстанавливается стехиометрия ZrO₂, а с другой — расплав платины активируется и лучше смачивает поверхность оксида: поскольку состав металлического расплава

изменяется, то должны изменяться и его свойства, а поверхностные свойства особенно чувствительны к составу.

Относительно влияния размера капли можно предположить, что процесс растворения циркония в платине лимитируется диффузией циркония через межфазную границу оксид—металлический расплав. Таким образом, количество растворенного циркония зависит от площади этой межфазной поверхности. В то же время, например, при росте экваториального диаметра капли вдвое площадь контакта с подложкой увеличивается вчетверо, а объем капли — в восемь раз, поскольку площадь пропорциональна квадрату радиуса, а объем — кубу радиуса. Таким образом, хотя скорость, с которой платина растворяет цирконий, не зависит от размера капель, для меньших капель концентрация циркония в них растет быстрее, чем и объясняется более интенсивное растекание и большая толщина переходных слоев. То есть зависимость смачивания от массы капли аналогична, хотя и обратна, зависимости смачивания от концентрации активного компонента в инертном металле (в данном случае циркония). Следует отметить, что данное объяснение является только предположением, описанные эффекты требуют дополнительных исследований.

Выводы

Исследовано смачивание керамики ZrO_2 расплавами платины. Обнаружено, что при длительном времени выдержки происходит растекание платины по поверхности оксида. Также установлено, что с увеличением размера капли растекание платины замедляется, а толщина переходного слоя ZrO_2 —платина уменьшается. Эти эффекты можно объяснить растворением циркония из подложки в платине.

РЕЗЮМЕ. Досліджено змочування кераміки на основі діоксиду цирконію платиною. Виявлено та пояснено вплив розміру краплі на кінетику розтікання та товщину перехідних шарів.

Ключові слова: змочування, контактна взаємодія, діоксид цирконію, платина.

1. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
2. *Семенченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. — М.: Гостехиздат, 1957. — 491 с.
3. *Nikolas M.* Physical aspect of liquid metal—ceramic interaction // *ingenierus blad.* — 1974. — **43**, No. 5. — P. 139—143.
4. *Rhee S. K.* Wetting ceramic by liquid metals // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1971. — **54**, No. 7. — P. 332—334.
5. *Harding F. L.* Wetting of ceramic oxides by molten metals under ultrahigh vacuum / *F. L. Harding, D. R. Rossington* // *Ibid.* — 1970. — **53**, No. 2. — P. 87—90.

6. *Saiz E.* High—temperature wetting and the work of adhesion in metal / oxide systems / E. Saiz, R. M. Cannon, A. P. Tomsia // *Annu. Rev. of Mater. Res.* — 2008. — **38**. — P. 197—226.
7. *Peden C.* Metal/metal—oxide interfaces: A surface science approach to the study of adhesion /C. Peden, K. B. Kidd, N. D. Shinn // *J. of Vacuum and Science Technology.* — 1991. — **9**. — P. 1518—1524.
8. *Finnis M. W.* The theory of metal—ceramic interfaces // *J. of Phys. Condensed Matter.* — 1996. — **8**. — P. 5811—5836.
9. *Pint B. A.* Progress in understanding the reactive element effect since the whittle and stringer literature review // *Metals and Ceramics Division.* — 2010. — **18** (18). — P. 2159—2168.
10. Закономірності та особливості змочування та контактної взаємодії оксидноцирконієвих матеріалів з металевими розплавами / Ю. В. Найдіч, О. В. Дуров, Б. Д. Костюк // *Доп. НАН України.* — 2004. — № 8. — С. 106—112.

Поступила 05.10.12

Durov O. V., Karpets M. V., Koval A. Y.

Kinetic of wetting of zirconia by platinum

New data about the wetting of ceramic ZrO₂ by the platinum melts and the contact interaction on the interface were obtained.

Keywords: *wetting, contact interaction, zirconia, platinum.*