

В. П. Красовський, Н. О. Красовська*

КОНТАКТНА ВЗАЄМОДІЯ, СТРУКТУРА ТА АРХІТЕКТУРА МІЖФАЗНОЇ МЕЖІ В СИСТЕМАХ ФТОРИД КАЛЬЦІЮ— МЕТАЛЕВИЙ РОЗПЛАВ

Вивчено процеси взаємодії в системах CaF_2 —розплави (Cu —20% (ат.) Sn)—35% (ат.) Ti) та Sn —20,7% (ат.) V , проведено дослідження структури контактної межі методами оптичної мікроскопії. Чисті метали, що мають малу спорідненість до фтору, не змочують поверхню фториду кальцію та не взаємодіють з ним. Сплави з хімічно активними металами (Ti , V та інші) активно взаємодіють з фтором, утворюючи нові фази, наприклад TiF_3 , VF_3 , однак такі сплави не змочують CaF_2 при високих температурах. Це аномальне явище має місце через те, що TiF_3 та VF_3 є газоподібними сполуками, які випаровуються з міжфазної межі. Особливу увагу звернено на вивчення геометрії (рельєфу) поверхні міжфазної межі після контакту металічного розплаву з підкладкою. Дано пояснення механізму утворення так званого “виступу” на підкладці фториду кальцію при високих температурах 1270—1370 К.

Ключові слова: фторид кальцію, контактна взаємодія, геометрія поверхні підкладки після змочування, спорідненість до фтору, змочування.

Вступ

Раніше нами проведено дослідження змочування, адгезійних властивостей металевих розплавів та контактної взаємодії в системах фторидні сполуки (фториди лужних, лужно-земельних та рідкісноземельних металів)—металеві розплави [1—9]. Встановлено, що розплави, які містять хімічно активні домішки (титан, цирконій, гафній, ванадій, ніобій та інші), не змочують фториди лужно-земельних металів при високих температурах вище 1270—1320 К. Це суперечить загально прийнятим положенням про змочування іонних сполук, наприклад оксидів, сплавами, що містять титан [10—12]. Таке аномальне явище пояснюється тим, що при взаємодії фторидів з розплавами, які містять титан, має місце утворення летючих продуктів взаємодії TiF_3 . Газовий прошарок на контактній межі відокремлює розплав від підкладки — це призводить до незмочування. Факт утворення газоподібних фторидів титану підтверджено мас-спектрометричними дослідженнями парової фази в системі олово—титановий розплав—фторид кальцію [5]. Для систем, що вивчаються, також встановлено явище деззмочування — погіршення змочування з підвищенням температури вище 1370 К, коли при температурах нижче 1170—1220 К відбувається розтікання металевого розплаву до кутів, які в деяких випадках склали 20—30°, а при подальшому підвищенні температури кути змочування зростають [1—5].

В працях N. Frage та N. Froumin [13—17] також вивчено змочування та контактну взаємодію в системі фторид кальцію—металевий розплав.

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

Автори підтвердили незмочування фториду розплавами, що містять титан, при високих температурах, однак пояснюють це явище адсорбційними властивостями системи [18—20].

При вивченні змочування фторидних сполук розплавами металів встановлено, що на міжфазній межі розплав—фторид відбуваються складні процеси. Для оцінки процесів взаємодії в наведених системах проведено дослідження структури контактної межі методами оптичної мікроскопії. Особливу увагу звернено на геометрію (рельєф) поверхні міжфазної межі після контакту металічного розплаву з підкладкою.

Мета роботи — дослідити контактну межу в системі фторид кальцію—металеві розплави (чисті метали та сплави, що містять хімічно активні домішки титан та ванадій).

Матеріали та методи дослідження

В дослідженнях використовували підкладки з монокристалів фториду кальцію кристалографічної площини 001, що одержані розсіченням кристалу. Фторид кальцію має кристалографічну структуру типу флюориту (гранецентрована кубічна кристалічна ґратка) [21]. Монокристали фториду отримано на Ленінградському НПО “Монокристал”. Шорсткість поверхні була менше 0,05 мкм. Перед дослідженнями підкладки з фториду промивали ацетоном і спиртом.

В якості рідкої фази обрано метали: олово марки ОВЧ-000, електролітичні ванадій та мідь марки ВЗ (чистотою 99,995%), а також йодидний титан. Мідь попередньо плавилі в графітових тиглях у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па при температурі 1373 К. Сплави з активними компонентами також попередньо плавилі в фторидних тиглях при температурі 1523 К. Контроль маси сплавів при дослідженні змочування виконували зважуванням до та після досліду. Забруднення сплавів кальцієм при плавленні в контакті із фторидом кальцію при температурі 1523 К та витримці впродовж однієї години було менше 0,01%.

Змочування підкладок з фториду металевими розплавами вивчали методом лежачої краплі. В дослідах використано метали, що мають високу спорідненість, в першу чергу, до кисню. Щоб запобігти впливу кисня на результати, досліди проведено в високому вакуумі біля $(1—2) \cdot 10^{-3}$ Па, а в деяких випадках (сплавів, що містять титан) додатково використовували титановий гетер.

Геометрію поверхні підкладок після взаємодії металічних розплавів з монокристалами фториду при різних температурах досліджено оптичним методом за допомогою оптичного вимірювача довжини марки ІЗВ-2, вимірювального мікроскопа МПБ-3, а також багатооборотного індикатора типу 1 ПМ (ціна поділкі 0,001 мм) та профілометра типу “Калібр”. Для оцінки процесів взаємодії в системах структуру контактної межі вивчали методами оптичної та електронної мікроскопії. Дослідження структури міжфазної межі сплав—фторид проведено по шліфах, що виготовлені зі зразків після змочування (розріз виконувався перпендикулярно контактній межі).

Результати дослідження та їх обговорення
Змочування фторидів лужно-земельних металів розплавами
чистих металів

Розплави металів, що мають низьку спорідненість до фтору, не змочують фторидні сполуки. Змочування в таких системах залежить від фізичних сил взаємодії і тому не слід очікувати будь-яких проявів взаємодії на поверхні фторидів. На рис. 1 наведено фото із змочування фториду кальцію розплавами міді при температурі 1373 К та олова при 1173 К, а на рис. 2 — мікроструктури контактної межі зразків після змочування. На контактній межі не видно утворення прошарку будь-яких нових сполук. Мас-спектрометричні дослідження парової фази в системі Sn—CaF₂ [5] також підтверджують відсутність взаємодії на контактній межі.

При змочуванні фториду кальцію чистими металами відокремлено алюміній, який показав краще змочування та менш додатну величину

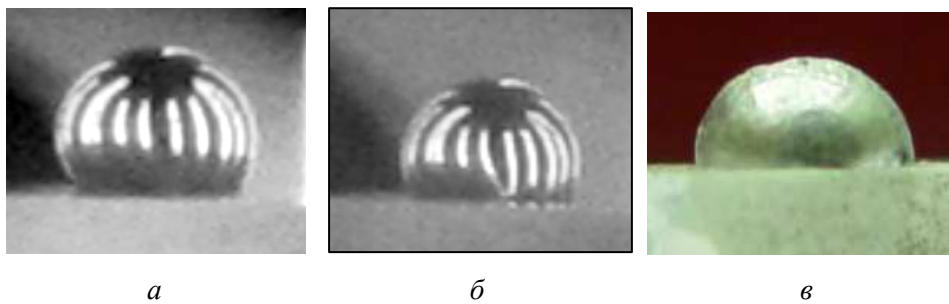


Рис. 1. Реальні краплі змочування фториду кальцію розплавами міді (*a*) при 1373 К та олова (*б*) при 1173 К, після охолодження (*в*)

Fig. 1. Real drops after wetting calcium fluoride by copper (*a*) at 1373 K and tin (*б*) at 1173 K, and also after cooling (*в*)

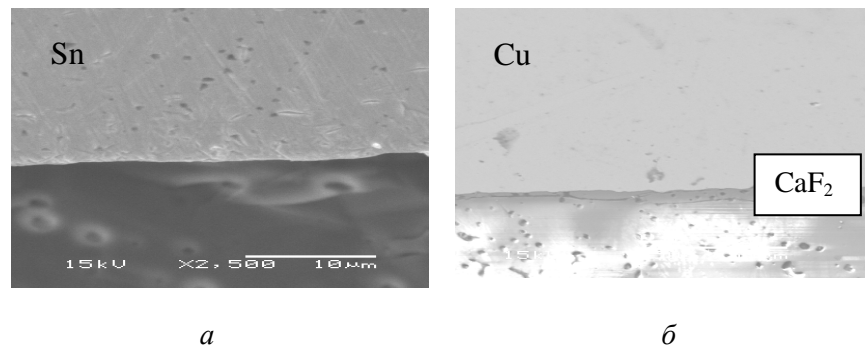


Рис. 2. Мікроструктури контактної межі зразків після змочування в системах розплав олова (*a*) та міді (*б*)—фторид кальцію

Fig. 2. Microstructure of contact boundary of samples after wetting tin (*a*) and copper (*б*) melts—calcium fluoride systems

енергії Гіббса міжфазної реакції [1, 2]. Крім того, в системі Al—CaF₂ мало місце дезмочування — погіршення змочування з підвищенням температури вище 1370 К. Таким чином, на контактній межі в системі рідкий алюміній—фторид слід було очікувати утворення проміжних сполук — фторидів алюмінію. Автори робіт [15, 16] спостерігали в цій системі поглиблення, що утворюються на міжфазній межі метал—кераміка CaF₂. Ці результати вказують на хімічну взаємодію між підкладкою та рідким алюмінієм.

Наведені результати свідчать про те, що в системах з чистим металічним розплавом, який має малу спорідненість до фтору, на контактній межі метал—фторид не відбувається хімічних взаємодій. Виключення складає лише алюміній, що може утворювати із фтором сполуки, наприклад AlF₃. Появою таких сполук можна пояснити явище дезмочування, що спостерігається в цій системі. При низьких температурах формування на контактній межі твердих фторидів алюмінію сприяє розтіканню розплаву алюмінію до кутів 102° при 1373 К, а з підвищенням температури фториди алюмінію випаровуються з міжфазної межі — виявляється дезмочування, змочування погіршується ($\theta = 136^\circ$).

Змочування фторидів лужно-земельних металів розплавами металів з домішками активних компонентів (титану, ванадію)

При вивченні змочування фторидів лужно-земельних металів розплавами, що містять активні компоненти (титан, ванадій та інші), спорідненість яких до фтору є вищою, ніж у металів, в котрих вони розчиняються, спостерігається покращення змочування при низьких температурах та з підвищенням концентрації титану (ванадію). Зі збільшенням температури змочування погіршується — відбувається дезмочування. Ця поведінка металічних розплавів, мабуть, зумовлена тими процесами взаємодії, що відбуваються на міжфазній межі.

На оптичному мікроскопі проведено дослідження контактної межі в системі металічний розплав—фторид. На рис. 3 та 4 наведено мікроструктури контактної межі, що отримані зі зразків після змочування монокристалу CaF₂ розплавами Cu—28% (ат.) Ti та (Cu—20% (ат.) Sn)—35% (ат.) Ti при температурах 1170, 1270 та 1470 К. Видно зміну профілю контактної межі при температурах 1170—1270 К — з'являються поглиблення (рис. 3, а та 4, а), що утворюються під час хімічної взаємодії розплаву з фторидом та випаровування продуктів взаємодії. При температурі 1470 К контактна межа (поверхня підкладки) є рівною без поглиблень (рис. 3, в та 4, б).

Особливості системи (велика різниця в КТЛР фторидної сполуки та сплаву, що охолоджений) дозволяють провести безпосереднє дослідження поверхонь підкладки та сплаву після змочування та контактної взаємодії. Зображення поверхні охолодженої краплі ((Cu—20% (ат.) Sn)—35% (ат.) Ti), що була в контакті з підкладкою з фториду, наведено на рис. 5. На межі фторид—металічний розплав, що містить титан, помітні газові бульбашки. Це є підтвердженням того, що в системі відбувається хімічна взаємодія титану з фтором підкладки, наслідком якої є утворення газоподібних продуктів.

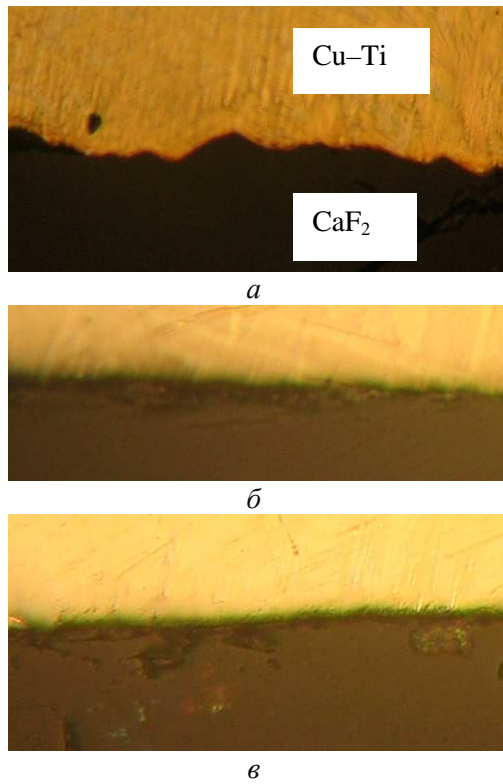


Рис. 3. Мікроструктури (x100) контактної межі в системі розплав (Cu—Ti)—CaF₂ при температурах 1170 (а), 1270 (б) і 1470 К (в)

Fig. 3. Contact boundary microstructure (x100) of (Cu—Ti)—CaF₂ system at temperatures 1170 (a), 1270 (б) and 1470 K (в)

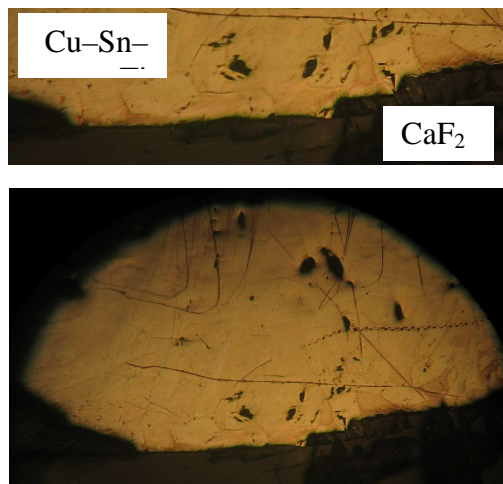
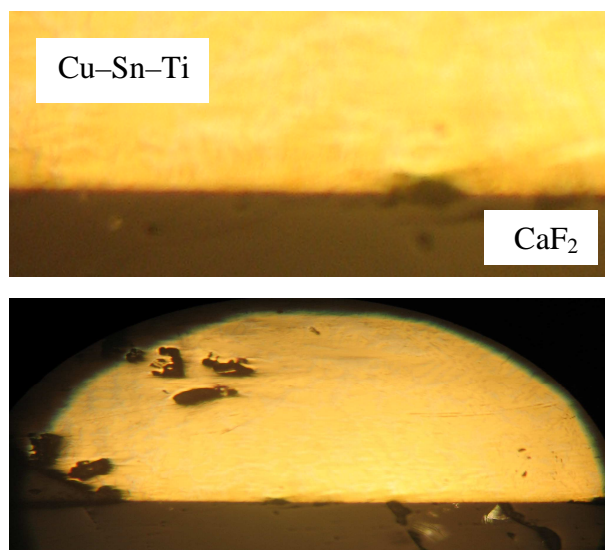


Рис. 4, а.



б

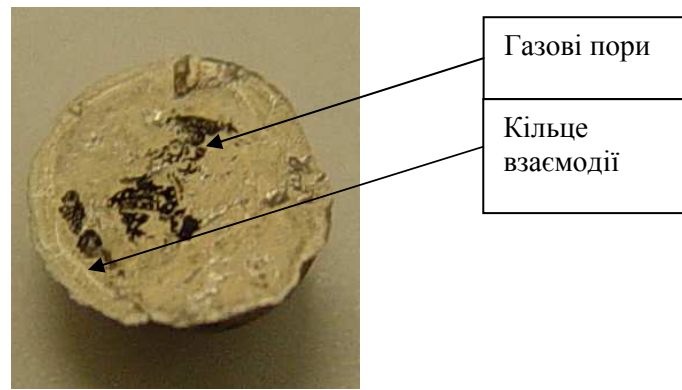
Рис. 4. Мікроструктури (x100) контактної межі в системі розплав ((Cu—20% (ат.) Sn)—35% (ат.) Ti)—CaF₂ при 1270 (а) та 1470 К (б)

Fig. 4. Contact boundary microstructure (x100) of ((Cu—20% (at.) Sn)—35% (at.) Ti)—CaF₂ system at 1270 (a) and 1470 K (b)

На рис. 5, а видно формування газоподібних фторидів в центральній частині зони контакту розплаву та підкладки (великі бульбашки газу), а по периметру краплі — кільце перемінної ширини (мабуть, тверді фториди титану), які забезпечують змочування в системі при низьких температурах (1170 К). При температурі 1270 К кількість газових пор (бульбашок) є меншою (рис. 5, б), має місце дезмочування. Крайовий кут збільшується, це є наслідком того, що газ залишає контактну поверхню підкладки. На міжфазній поверхні після змочування при температурі 1470 К (рис. 5, в) практично немає газових бульбашок. В системі має місце незмочування.

Дослідження геометрії поверхні фториду після взаємодії металічних розплавів Sn—V і Cu—Sn—Ti з монокристалом фториду кальцію при різних температурах виконано оптичним методом за допомогою оптичного вимірювача довжини марки ІЗВ-2, вимірювального мікроскопа МПБ-3 та багатооборотного індикатора типу 1 ІГМ (ціна поділки 0,001 мм). Профіль контактної межі вивчали з використанням профілометра типу “Калібр”.

При змочуванні CaF₂ розплавом (Cu—20% (ат.) Sn)—35% (ат.) Ti при температурі 1170 К [1] відбувається розтікання розплаву по поверхні твердого фториду ($\theta = 20^\circ$), мабуть, завдяки твердим сполукам (фторидам титану), що утворюються на контактній межі розплав—фторид.



a



б



в

Рис. 5. Фотографії зони контакту крапель мідь—олово—титан, що охолоджено, при 1170 (*a*), 1270 (*б*) та 1470 К (*в*)

Fig. 5. Photo of contact zone of copper—tin—titanium drops which are cooled at 1170 (*a*), 1270 (*б*) and 1470 K (*в*)

З підвищенням температури до 1270 К проміжні сполуки починають випаровуватися з міжфазної межі (це підтверджується мас-спектрометричними дослідженнями) і на фторидній підкладці з'являються зони взаємодії (зона 2). Із збільшенням температури до 1370 і 1470 К утворюється “виступ”. В цій системі взаємодія є інтенсивною при різних температурах, тому кола взаємодії є достатньо виразними (рис. 6). На фотографії видно три зони взаємодії:

“виступ” при температурі 1470 К: висота 0,156 мм, діаметр 3,84 мм;

зона 1 при 1370 К: висота 0,116—0,126 мм, ширина 4,2 мм (розпливчатого вигляду);

зона 2 при температурі 1270 К: висота 0,098—0,086 мм, ширина ~7,0 мм (розпливчатого вигляду).

Нульовою точкою обрано поверхню чистої підкладки.

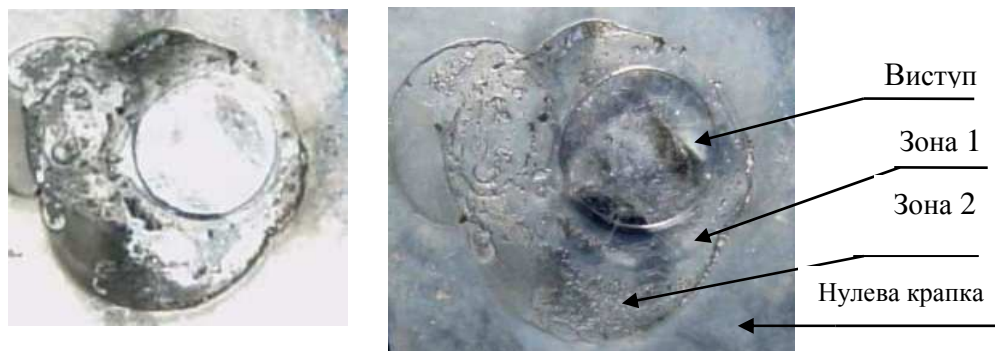


Рис. 6. Загальний вигляд поверхні CaF_2 після взаємодії зі сплавом (Cu—20% (ат.) Sn)—35% (ат.) Ti при різних температурах

Fig. 6. General view photo of CaF_2 surface after interaction with an (Cu—20% (at.) Sn)—35% (at.) Ti alloy at different temperatures

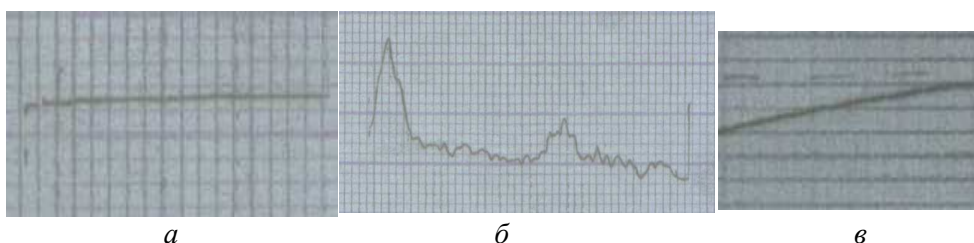


Рис. 7. Шорсткість поверхні підкладки з фториду кальцію після контакту з розплавом Cu—Sn—Ti при температурі 1270 К (ціна поділки 0,2 мкм): *a* — ”виступ“; *б* — зона 2; *в* — чиста підкладка

Fig. 7. Surface roughness of a calcium fluoride substrate after contact with Cu—Sn—Ti alloy at temperature 1270 K (the price of division 0,2 microns): *a* — ”ledge“; *б* — zone 2; *в* — pure substrate

Для зони взаємодії 2 характерно розтікання розплаву по поверхні CaF_2 до кутів 20° ($T = 1170 \text{ K}$) і поступове відтікання при температурі 1270 К до кутів 98° . При температурах 1370 і 1470 К має місце незмочування — $\theta = 106^\circ$.

Зроблено профілограми всіх зон та ”виступу” взаємодії. Максимальна шорсткість поверхні спостерігається в зоні 2 (рис. 7). Це вказує на інтенсивне утворення продуктів взаємодії (TiF_3) на контактній межі периметра краплі при розтіканні та відтіканні розплаву і подальшому їх випаровуванню з підвищенням температури.

Механізм утворення ”виступу” є наступним (рис. 8). При температурі 1170 К крапля розплаву розтікається по поверхні фториду до кутів менше 90° (рис. 8, *a*). З підвищенням температури до 1270—1370 К відбувається випаровування фторидів титану, кут збільшується (через відтікання краплі розплаву) і частина поверхні, що змочена розплавом, звільнюється і

продукти взаємодії випаровуються ще більше. Навколо краплі починає з'являтися лунка, а крапля залишається на “виступі”.

На рис. 9, 10 наведено геометрію контактної межі після змочування фториду кальцію розплавом Sn—20,7% (ат.) V при температурі 1370 К. В системі (Sn—20,7% (ат.) V)—CaF₂ в процесі змочування при температурі 1170 К спостерігається розтікання розплаву по поверхні підкладки до $\theta = 45^\circ$, а далі має місце дезмочування — кут зростає до 88, 98 і 102° при температурах 1220, 1270 і 1370 К [4] відповідно. Явище

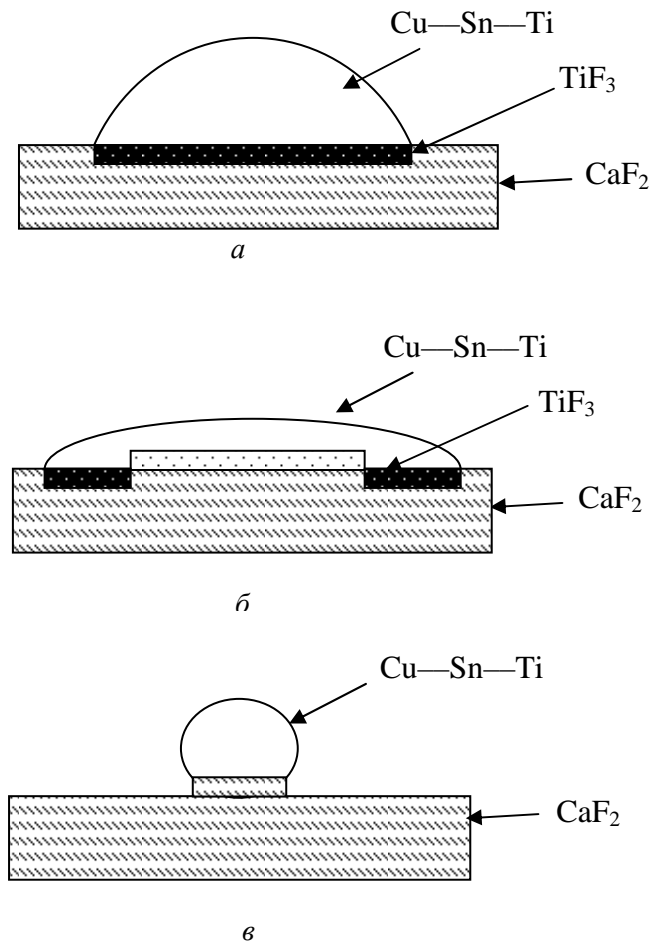


Рис. 8. Схема утворення “виступу” в системі (Cu—Sn—Ti)—CaF₂: *a* — $T = 1170$ К, $\theta < 90^\circ$; *б* — $T = 1270\text{—}1370$ К, $\theta > 90^\circ$ (випаровування TiF₃, відтікання розплаву); *в* — $T > 1370$ К (формування “виступу”)

Fig. 8. The circuit of formation of “ledge” in (Cu—Sn—Ti)—CaF₂ system: *a* — $T = 1170$ K, $\theta < 90^\circ$; *б* — $T = 1270\text{—}1370$ K, $\theta > 90^\circ$ (evaporation TiF₃, collecting of melt); *в* — $T > 1370$ K (formation of “ledge”)

дезмочування пояснюється утворенням на контактній межі газоподібних продуктів взаємодії. При цьому геометрія контактної межі також змінюється з підвищенням температури, це залежить від інтенсивності міжфазної реакції в таких системах. Якщо до 1170 К (рис. 10, в) на контактній межі практично не видно ніяких змін, то з підвищенням температури під краплею починає утворюватися “виступ”, розмір якого змінюється від 0,00 мм при 1120 К до 0,12 та 0,33 мм при 1270 і 1370 К відповідно (рис. 10, а, б). “Виступ” формується в результаті випаровування продуктів взаємодії ванадію та фтору, фторидів ванадію, наприклад VF_3 , з периметра змочування контактної межі. Випаровування відбувається рівномірно зі всієї поверхні, що звільнюється під час відтікання розплаву з підкладки фториду. На рис. 9, а та 10, а, б добре видно, що товщина контактної зони зменшується рівномірно під невеликим кутом до величини 0,52 мм. Однак слідів нових сполук — продуктів взаємодії на поверхні фториду знайти не вдалося.

Зміна товщини “виступу”, що утворюється, при змочуванні твердого фториду розплавами олово—ванадій, наведена на рис. 11. В системі CaF_2 —(Sn—20,7% (ат.) V) з підвищенням температури відбувається утворення “виступу” таким же чином, як і в системі CaF_2 —(Cu—20% (ат.) Sn)—35% (ат.) Ti.

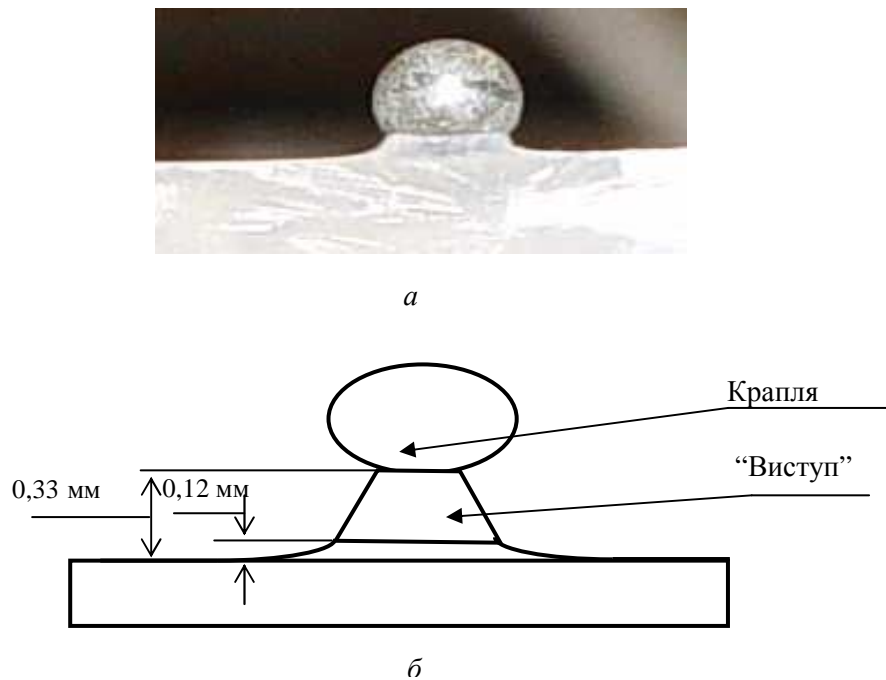


Рис. 9. Загальний вигляд (а) краплі розплаву Sn—V на поверхні CaF_2 після змочування при температурі 1370 К та схема (б) поверхні підкладки

Fig. 9. General view (a) of Sn—V alloy drop on CaF_2 surface after wetting at temperature 1370 K and the circuit (b) substrate surface

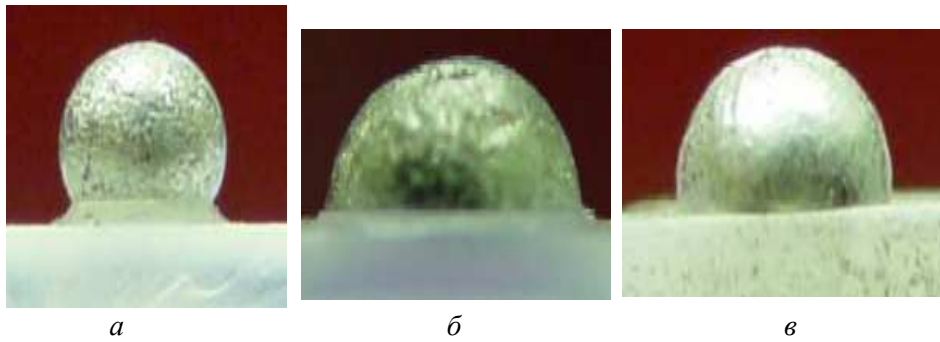


Рис. 10. Зміна висоти “виступу” в залежності від температури дослідів при взаємодії розплаву Sn—V з CaF₂: *a* — 0,33 мм при 1370 К; *б* — 0,12 мм при 1270 К; *в* — 0,00 мм при 1220 К

Fig. 10. Change of the height of “ledge” depending on experiment temperature at interaction of Sn—V alloy with CaF₂: *a* — at 1370 K is equal 0,33 mm; *б* — at 1270 K is equal 0,12; *в* — at 1220 K is equal 0,00 mm

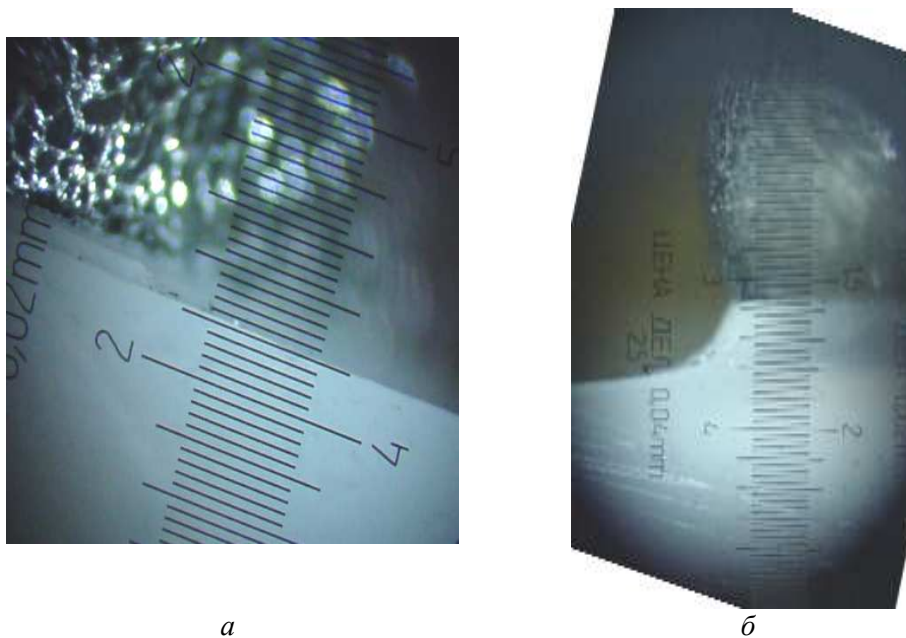


Рис. 11. Вимір висоти “виступу” при температурі 1370 К на вимірювальному мікроскопі МПБ-3: *a* — x50, ціна поділки 0,02 мм; *б* — x25, ціна поділки 0,04 мм

Fig. 11. Measurement of height of the “ledge” at temperature 1370 K on the measuring microscope МПБ-3: *a* — x50, the division price 0,02 mm; *б* — x25, the division price 0,04 mm

Висновки

Вивчення контактної взаємодії в системах CaF_2 —металевий розплав показало, що метали з низькою спорідненістю до фтору погано змочують фторидні підкладки та не взаємодіють з ними. В той же час сплави з хімічно активними металами (титан, ванадій), які мають високу спорідненість до фтору, активно взаємодіють з фторидом кальцію, однак не змочують його поверхню при високих температурах 1220—1470 К. Це аномальне явище пояснюється утворенням газоподібних фторидів титану або ванадію. Дослідження архітектури контактної межі в системах CaF_2 —(Sn—20,7% (ат.) V) та CaF_2 —((Cu—20% (ат.) Sn)—35% (ат.) Ti) опосередковано підтвердило можливість утворення газоподібних продуктів реакції взаємодії титану та ванадію з фтором підкладки.

РЕЗЮМЕ. Изучены процессы взаимодействия в системах CaF_2 —расплавы (Cu—20% (ат.) Sn)—35% (ат.) Ti и Sn—20,7% (ат.) V, проведены исследования структуры контактной границы методами оптической и электронной микроскопии. Чистые металлы, которые имеют низкое сродство к фтору, не смачивают поверхность фторида кальция и не взаимодействуют с ним. Сплавы с химически активными металлами (Ti, V и прочие) активно взаимодействуют с фтором, образуя на поверхности новые фазы, например TiF_3 , VF_3 , однако не смачивают CaF_2 при высоких температурах. Это аномальное явление имеет место, потому что TiF_3 , VF_3 являются газообразными соединениями, которые испаряются с межфазной границы. Особое внимание уделено изучению геометрии (рельефа) поверхности межфазной границы после контакта металлического расплава с подложкой. Даны объяснения механизма образования так называемого “выступа” на подложке CaF_2 при температурах 1270—1370 К.

Ключевые слова: фторид кальция, контактное взаимодействие, геометрия поверхности подложки после смачивания, сродство к фтору, смачивание.

1. *Найдич Ю. В.* Взаимодействие металлических расплавов с тугоплавкими фторидами и разработка новых огнеупоров для выплавки активных металлов / Ю. В. Найдич, В. П. Красовский // Актуальные проблемы современного материаловедения. — К. : ИД Академперіодика, 2008. — С. 431—452.
2. *Krasovsky V.* Contact interaction and wetting of strontium fluoride by metal melts // J. Adhesion Sci. and Technology. — 2012. — **26**, No. 3. — P. 1221—1231.
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. *Krasovskii V. P.* Wettability of calcium fluoride by V-, Nb-, and Cr-containing liquid alloys / V. P. Krasovskii, Y. V. Naidich // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Publisher: Springer New York. — 2002. — **41**, No. 1/2. — P. 72—75.

5. *Красовский В. П.* Контактное взаимодействие титаносодержащих расплавов с дифторидами щелочно-земельных металлов / В. П. Красовский, Б. В. Феночка, Ю. Н. Чувашов // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1992. — Вып. 28. — С. 26—30.
6. *Naidich Y. V.* The nonwettability behaviour of solid substrates in contact with chemical active reach Ti-, Zr-, Hf-liquid alloys / Y. V. Naidich, V. P. Krasovsky // J. Mater. Sci. Lett. — 1998. — No. 17. — P. 683—685.
7. *Красовський В. П.* Змочування і контактна межа в системах фторид рідкісноземельного металу—металевої розплав / [В. П. Красовський, Ю. В. Найдіч, Н. О. Красовська, В. Ф. Зінченко] // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2010. — Вып. 43. — С. 36—47.
8. *Красовський В. П.* Дослідження змочування фторидів лужних металів (LiF, NaF) розплавами металів / В. П. Красовський, Ю. В. Найдіч, Н. О. Красовська // Там же. — 2012. — Вып. 45. — С. 3—11.
9. *Найдич Ю. В.* Смачиваемость галоидных соединений расплавленными металлами. Физико-химический и практический аспекты // Порошковая металлургия. — 2000. — № 7/8. — С. 38—47.
10. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — Киев : Наук. думка, 1972. — 196 с.
11. *Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении* / [Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, И. А. Лавриненко и др.]. — Киев : Наук. думка, 1991. — 280 с.
12. *Eustathopoulos N.* Wettability at high temperatures / N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, B. Drevet. — Amsterdam : PERGAMON, 1999. — 420 p.
13. *Barzilai S.* The effect of Ti on the wetting CaF₂ substrate by In—Ti and Ga—Ti alloys. Ab-initio consideration / [S. Barzilai, N. Argaman, N. Froumin et al.] // J. Appl. Phys. — 2008. — **93 A**. — P. 379—385.
14. *Barzilai S.* The effect of Me—Ti inter-atomic interactions on wetting in CaF₂/(Me—Ti) systems: Ab initio considerations / [S. Barzilai, N. Argaman, N. Froumin et al.] // Surf. Sci. — 2009. — **603**. — P. 2096—2101.
15. *Barzilai S.* Wetting of calcium fluoride by liquid metals / [S. Barzilai, N. Froumin, E. Glickman et al.] // J. Mater. Sci. — 2012. — **47**. — P. 8404—8418.
16. *Barzilai S.* Interface reaction and wetting in the CaF₂/Me systems / [S. Barzilai, , M. Lomberg et al.] // J. Alloys Compd. — 2008. — **452**. — P. 154—160.
17. *Froumin N.* Wetting induced by near-surface Ti-enrichment in the CaF₂/In—Ti and CaF₂/Cu—Ti systems / [N. Froumin, S. Barzilai, M. Aizenshtein et al.] // J. Mater. Sci. Eng. — 2008. — **495 A**. — P. 181—186.
18. *Barzilai S.* 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, M. Lomberg, M. Aizenshtein et al.] // Mater. Sci. — 2010. — **45**. — P. 2085—2089.

19. *Barzilai S.* First-principles modeling of metal layer adsorption on CaF₂ (111) / [S. Barzilai, N. Argaman, N. Froumin et al.] // Surf. Sci. — 2008. — **602**, No. 8. — P. 1517—1524.
20. *Glickman E.* Adsorption effect in non-reaction wetting: In—Ti on CaF₂ / [E. Glickman, D. Fuks, N. Frage et al.] // Appl. Phys. A. — 2012. — **106**, No. 1. — P. 181—189.
21. *Бокій Г. Б.* Кристаллохимия. — М. : Наука, 1971. — 400 с.

Надійшла 25.08.16

Krasovskyy V. P., Krasovskaya N. A.

Contact interaction, structure and geometry (relief) of interphase boundary in calcium fluoride—metal melt

Processes of interaction in CaF₂—(Cu—20% (at.) Sn)—35% (at.) Ti and Sn—20,7% (at.) V alloys systems have been studied. The structure of contact boundary by methods of optical and electronic microscopy is investigated. Pure metals, which have low affinity to fluorine, the calcium fluoride surface, do not wet and with it do not interact. Alloys with chemically active metals (Ti, V and other) actively interact with fluorine, forming the new phases on a surface, for example, TiF₃, VF₃, however such alloys CaF₂ at high temperatures do not wet. This abnormal phenomenon takes place as TiF₃, VF₃ are gaseous compounds, which evaporate from interphase boundary. The special attention to studying of geometry (relief) of a surface of interphase boundary after wetting substrate by liquid metal is given. Explanations of the mechanism of formation, so-called “ledge” on substrate CaF₂ at temperatures 1270—1370 K are given.

Keywords: *calcium fluoride, contact interaction, geometry of a substrate surface after wetting, affinity to fluorine, wetting.*