

УДК 532.614+546.873

Контактное взаимодействие расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ с золотом и серебром

Л.Т. Денисова, О.В. Кучумова,
В.М. Денисов*, Г.М. Зеер, И.В. Гриценко
Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 5.04.2011, received in revised form 12.04.2011, accepted 19.04.2011

Исследовано контактное взаимодействие расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ с золотом и серебром методом лежащей капли. Установлено, что эти расплавы достаточно быстро растекаются по серебру, тогда как на золоте образуются равновесные углы смачивания. Во всех случаях контакт расплав-твердое сопровождается растворением Au и Ag в оксидных расплавах.

Ключевые слова: смачивание, краевой угол, расплав, золото, серебро, оксиды висмута и германия.

Введение

В течение длительного времени не ослабевает интерес к материалам системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, что связано с наличием у них важных с практической точки зрения свойств [1-4]. Последние в значительной мере определяются как условиями их синтеза и выращивания монокристаллов, так и чистотой [5-8]. Известно, что материал тигля оказывает влияние на свойства материалов [8]. Установлено, что цвет оксидных стекол тяжелых металлов зависит от тигельных материалов, используемых для их плавления: Pt – красный; Au – бесцветный или желтоватый; SiO_2 – желтый, в некоторых случаях – переливчатый. Тигельный материал влияет также на рассеивающие потери таких стекол. У образцов, полученных в тиглях из Au, они наименьшие, в то время как рассеивающие потери больше для стекол, полученных в платиновых тиглях. Последнее связывают с платиновыми включениями, которые образуются во время синтеза стекол. Наиболее сильное рассеивание наблюдается в стеклах, приготовленных в тиглях из Al_2O_3 и SiO_2 . Указанные явления происходят из-за реакции между тиглем и жидкими оксидами. Поэтому исследование контактного взаимодействия расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ с Au и Ag представляет как практический, так и научный интерес.

Эксперимент

Опыты по смачиванию Au и Ag расплавами $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ вели на воздухе при раздельном нагреве образца и подложки. Фотоснимки капель, полученные фотоаппаратом Canon EOS 400

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

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Таблица 1. Цвет образцов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ до и после контактного взаимодействия с золотом

Содержание GeO_2 , мол. %	Цвет исходных образцов	Цвет образцов после контактного взаимодействия
0	Желтый	Серо-зеленый
5	Желтый	Зеленый
10	Желтый	Зеленый
15	Прозрачно-оранжевый	Серо-зеленый
20	Светло-желтый	Светло-зеленый
25	Бежевый	Светло-зеленый
30	Бежевый	Серо-зеленый
32	Бежевый	Серо-зеленый
35	Бежевый	Зеленоватый
37	Бежевый	Зеленоватый

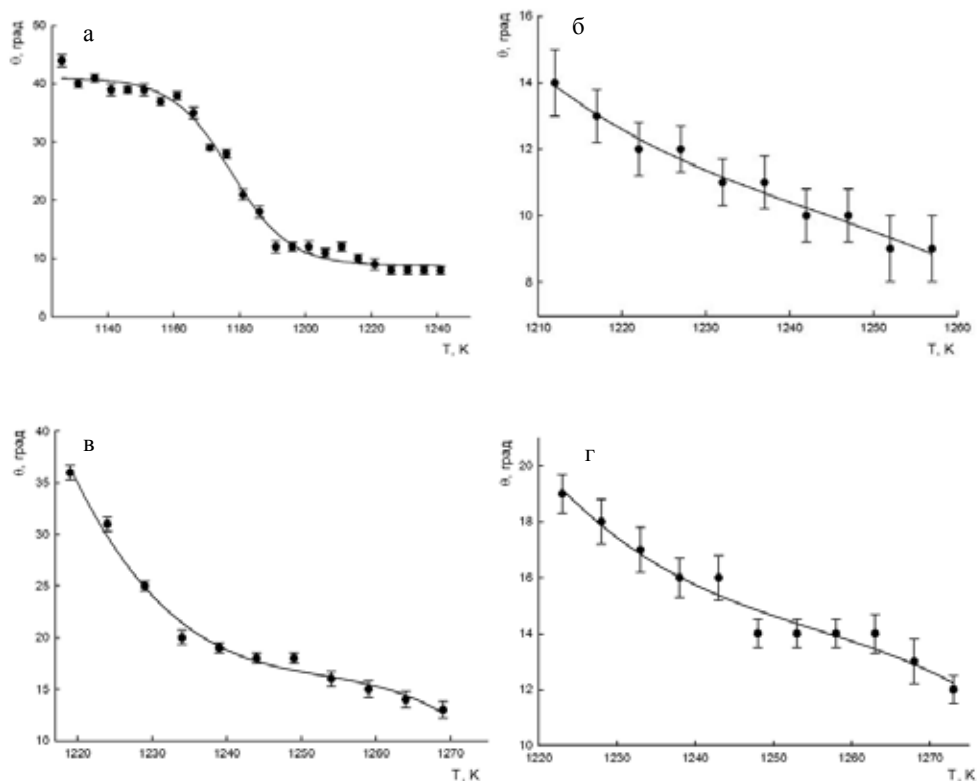


Рис. 1. Зависимость краевых углов смачивания от температуры в системе $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2) - \text{Au}$: а – Bi_2O_3 ; б – $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ GeO}_2$; в – $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$; г – $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 37\% \text{ GeO}_2$

Digital, обрабатывали на компьютере в графическом редакторе. Для приготовления образцов использовали Bi_2O_3 и GeO_2 – ОСЧ, Au – 99,99 и Ag – 99,99. Анализ застывших капель проводили с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 7001F и энергодисперсионного спектрометра INCA Energy PentaFETx3.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты по контактному взаимодействию твердого золота с расплавами Bi_2O_3 - GeO_2 , содержащих 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 32, 35 и 37 мол. % GeO_2 , проводили в зависимости от времени контакта фаз и температуры. Установлено, что вне зависимости от состава расплавов краевой угол смачивания принимает стационарное значение сразу после контакта фаз и в течение 60 мин не меняет своего значения. Это позволило изучить влияние температуры на смачивание Au расплавами Bi_2O_3 - GeO_2 . В качестве примера на рис. 1 приведены некоторые результаты по взаимодействию золото – расплав. Для других исследованных составов расплавов получены подобные зависимости $\Theta = f(T)$. Из рис. 1 следует, что они имеют нелинейный характер. Согласно [9] это свидетельствует о химическом взаимодействии расплав – подложка. Причины улучшения химического смачивания при нагревании связывают с тем, что при повышении температуры активируются процессы взаимодействия расплава с твердым телом (химические реакции, растворение и т.д.). Действительно, все образцы после контактного взаимодействия с Au изменили свой цвет (табл. 1). Это может служить подтверждением протекания химических реакций в системе расплав – подложка.

На рис. 2-4 показаны характеристические спектры фрагментов застывших капель после контакта с золотом. Видно, что во всех случаях в каплях присутствует золото (для всех осталь-

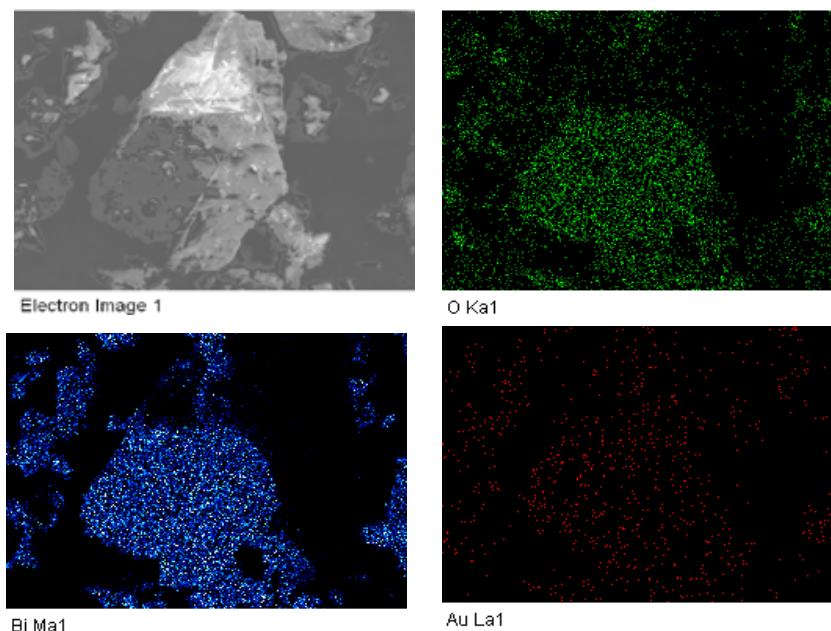


Рис. 2. Фрагмент пленки Bi_2O_3 после контактного взаимодействия с золотом и характеристические спектры висмута, кислорода, золота (увеличение $\times 3000$)

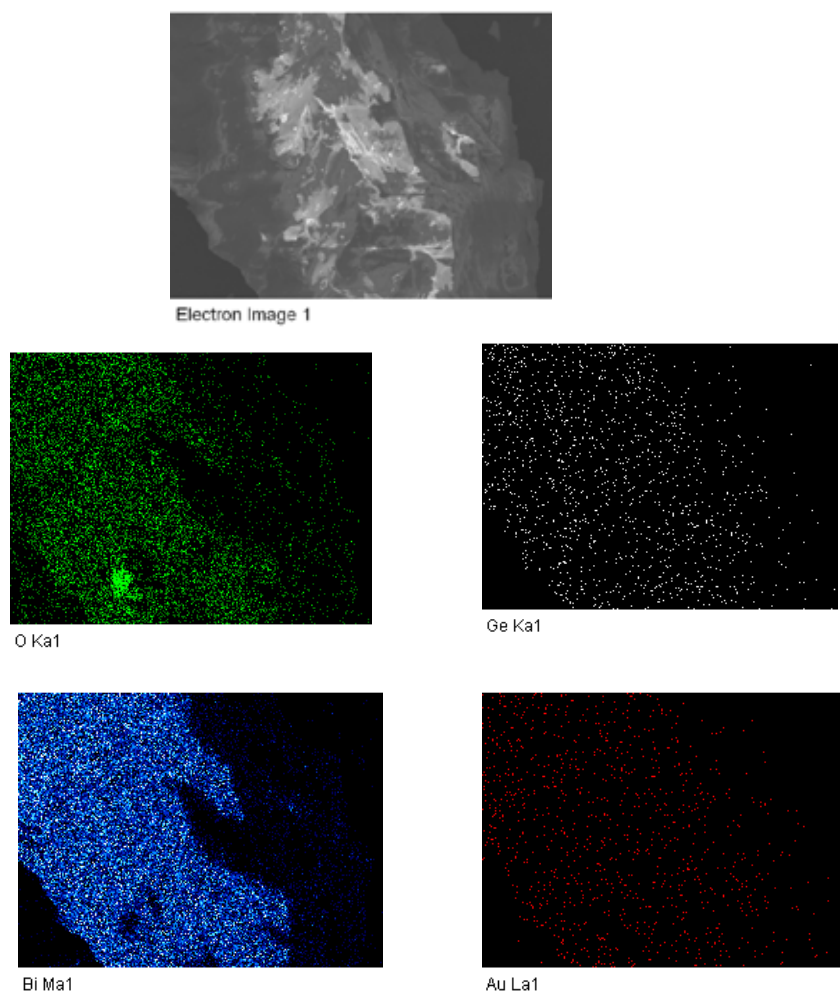


Рис. 3. Фрагмент застывшей капли сплава 65 мол. % Bi_2O_3 – 35 мол. % GeO_2 после контактного взаимодействия с золотом и характеристические спектры висмута, кислорода, германия и золота (увеличение $\times 3000$)

ных исследованных составов расплавов получены аналогичные результаты). Можно отметить, что золото в каплях имеет почти однородное распределение.

Подобное поведение золота с расплавами Bi_2O_3 - GeO_2 представляется несколько неожиданным. Чистый оксид висмута при своей температуре плавления образует краевой угол смачивания 45° (рис. 1 а). Затем, по мере роста температуры, значения Θ уменьшаются. Особенно сильное уменьшение Θ происходит при $T > 1160$ К. По данным [10], специфической особенностью границы раздела металла с оксидным расплавом является достаточно быстро устанавливающееся равновесное распределение кислорода между контактирующими фазами. В то же время золото почти не окисляется, а растворимость кислорода в нем близка к нулю [10]. В работе [11] отмечена трудность получения кислородных форм на массивном золоте вследствие высокого энергетического барьера адсорбции O_2 . Исследование этих же авторов термической стабильности оксидных пленок золота показало, что все формы устойчивы вплоть до температуры 470 К. При этой температуре наблюдается

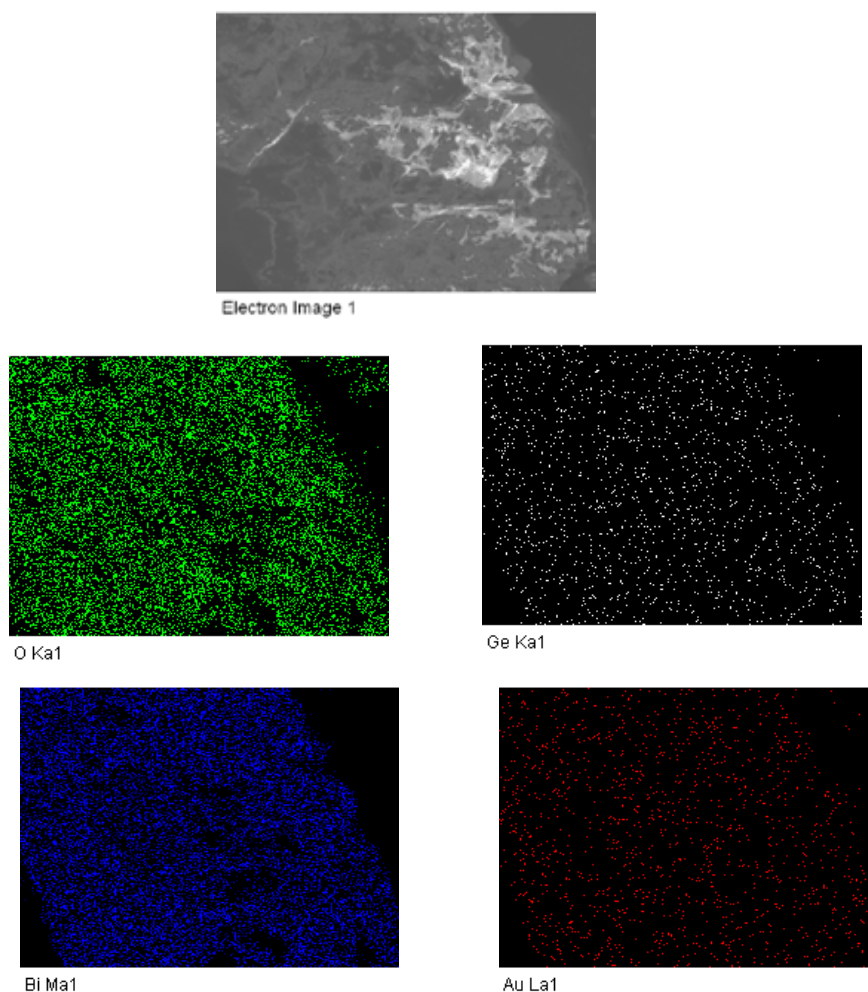


Рис. 4. Фрагмент застывшей капли сплава 95 мол. % Bi_2O_3 –5 мол. % GeO_2 после контактного взаимодействия с золотом и характеристические спектры висмута, кислорода, германия и золота (увеличение $\times 3000$)

незначительное уменьшение количества кислорода на поверхности золота. Тем не менее, уже при 480 К происходит интенсивное разрушение оксида золота и десорбция кислорода с восстановлением металлического состояния поверхности. Заметим, что количество растворенного золота в исследованных расплавах Bi_2O_3 - GeO_2 зависит от состава оксидных расплавов:

C_{GeO_2} , мол. %	0	5	30	32	35
C_{Au} , ат. %	0,23	0,21	0,14	0,10	0,08

Все эти данные позволяют предположить, что растворение Au в оксидных расплавах Bi_2O_3 - GeO_2 либо происходит по типу растворения платины в этих же расплавах [5, 6], либо идет физическое растворение.

Исследование контактного взаимодействия Ag с расплавами Bi_2O_3 - GeO_2 проводили при содержании 0, 5, 10, 20, 25, 30, 32, 35 и 37 мол. % GeO_2 . На этой подложке, в отличие от Au, расплавы

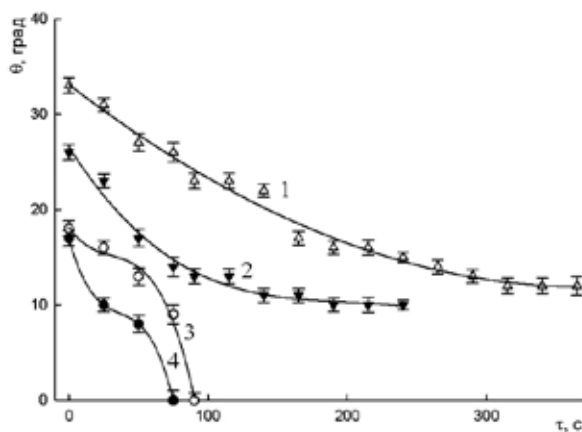


Рис. 5. Кинетика растекания расплавов системы Bi_2O_3 – GeO_2 по серебру 1 – 37 % мол. % GeO_2 ; 2 – 32 мол. % GeO_2 ; 3 – $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$; 4 – 20 мол. % GeO_2

с содержанием 0, 5 и 10 мол. % GeO_2 после контакта сразу растекаются, и краевой угол не устанавливается. Пленка из Bi_2O_3 после растекания по Ag имеет серо-зеленоватый оттенок. Согласно результатам рентгенофазового анализа она имеет структуру силленита. Проведенный анализ показал, что в ней содержится $(4,8 \pm 0,2)$ мас. % Ag. Сильную адгезию в системе Ag – Bi_2O_3 можно было ожидать, так как в системе Ag–Bi–O могут образовываться соединения Ag_5BiO_4 , Ag_3BiO_3 , $\text{Ag}_{18}\text{BiO}_{12}$, $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$ [12]. Кроме того, в системе Ag – Bi_2O_3 на воздухе (как и в условиях экспериментов) при температуре 984 К образуется эвтектика, смещенная в сторону Bi_2O_3 .

Застывшие пленки, содержавшие 5 и 10 мол. % GeO_2 , также изменили свой цвет с желтого на красно-коричневый. Подобный цвет приобретает и капля с содержанием 20 мол. % GeO_2 , которая растекается по подложке из серебра в течение 30 с.

При смачивании Ag расплавом Bi_2O_3 + 25 мол. % GeO_2 время растекания увеличивается до 70 с. Незначительно увеличиваются и значения контактных углов смачивания. Как и в случае расплава с содержанием 20 мол. % GeO_2 , цвет застывшей капли меняется с бело-желтого на красно-коричневый.

Дальнейшее увеличение содержания в оксидных расплавах GeO_2 приводит к увеличению как значений Θ , так и времени растекания (рис. 5). Последнее может быть связано с ростом вязкости расплавов Bi_2O_3 - GeO_2 при увеличении концентрации GeO_2 [2].

Фрагменты капель Bi_2O_3 - GeO_2 после контактного взаимодействия с Ag и характеристические спектры показаны на рис. 6-7. Из этих данных следует, что в отличие от золота серебро в оксидах Bi_2O_3 - GeO_2 имеет неоднородное распределение.

Заключение

Изучено взаимодействие оксидных расплавов Bi_2O_3 - GeO_2 с твердым золотом и серебром. Установлено, что происходит растворение твердых металлов в оксидных расплавах. Серебро не рекомендуется применять в качестве тигельного материала для расплавов Bi_2O_3 - GeO_2 . Золото можно использовать для этих целей, но при достаточно высоком содержании оксида германия.

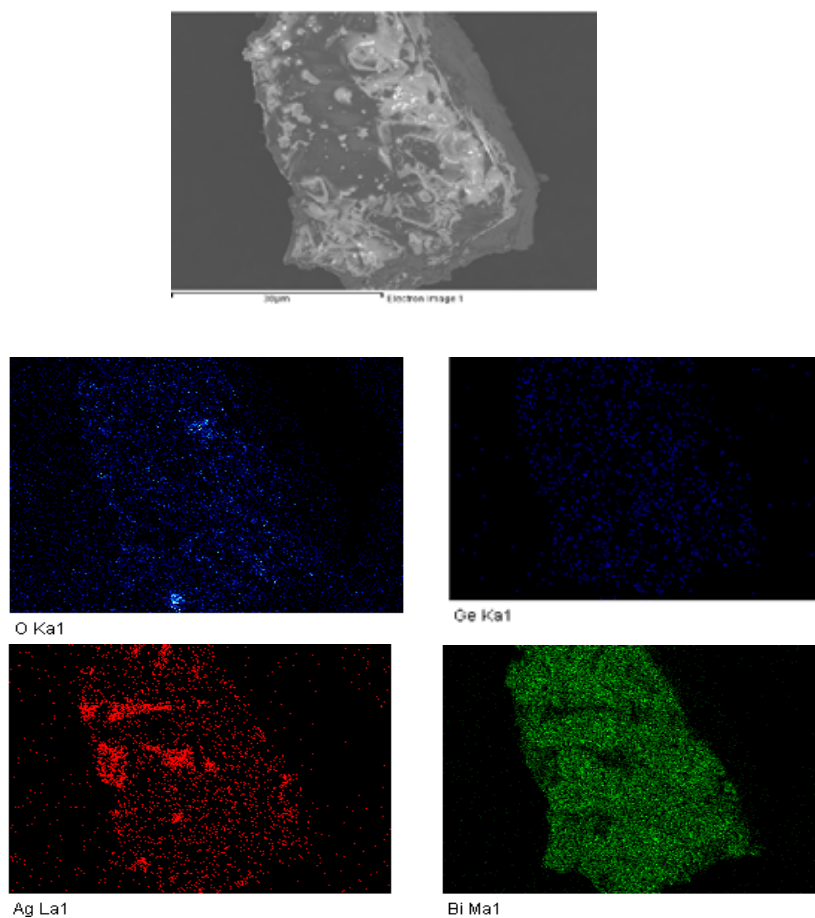


Рис. 6. Фрагмент пленки состава 25 мол. % GeO_2 – 75 мол. % Bi_2O_3 после контактного взаимодействия с серебром и характеристические спектры висмута, кислорода, германия, серебра

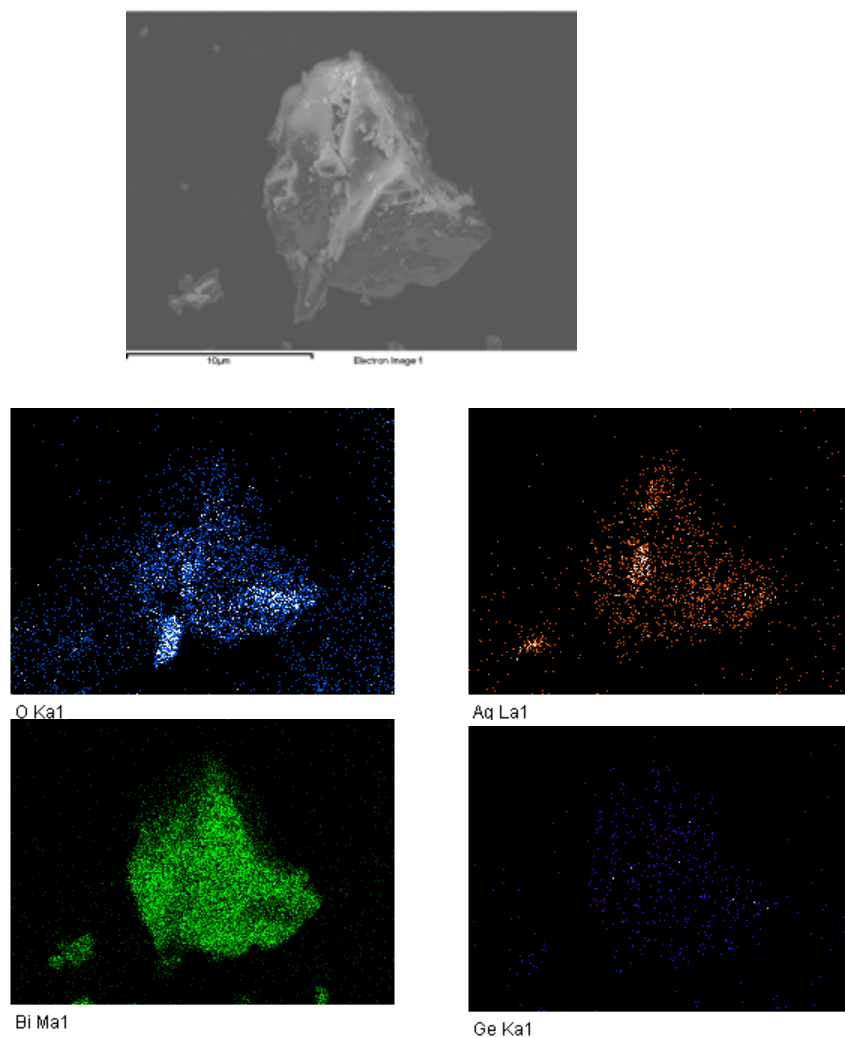


Рис. 7. Фрагмент пленки состава 5 мол. % GeO_2 – 95 мол. % Bi_2O_3 после контактного взаимодействия с серебром и характеристические спектры висмута, кислорода, германия, серебра

Список литературы

1. Жереб, В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах / В.П. Жереб. – М.: МАСК Пресс, 2003. – 163 с.
2. Денисов, В.М. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Г.К. Моисеев, С.Г. Бахвалов, С.А. Истомин, Э.А. Пастухов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 527 с.
3. Денисов, В.М. Германий и его свойства / В.М. Денисов, С.А. Истомин, Э.А. Пастухов, Л.И. Серебрякова, Т.О. Кvasова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 600 с.
4. Денисов, В.М. Строение и свойства расплавленных оксидов / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, С.А. Истомин, С.Г. Бахвалов, Э.А. Пастухов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 499 с.
5. Воскресенская, Е.Н. Взаимодействие платины с расплавленными висмутсодержащими оксидами / Е.Н. Воскресенская // Автореферат дисс. ... к.х.н. – М.: ИОНХ, 1983. – 24 с.

6. Тананаев, И.В. Растворимость Pt в расплавах системы Bi_2O_3 - ЭхОу , где Э – Si, Ti, Ge, Zn, Cd / И.В. Тананаев, В.М. Скориков, В.А. Кутвицкий и др. / Изв. АН СССР. Неоран. Материалы. – 1981. – Т. 17. № 4. – С. 663 – 668.
7. Денисов, В.М. Исследование контактного взаимодействия расплавов на основе оксида висмута с твердыми металлами и оксидами / В.М. Денисов, В.П. Ченцов, С.И. Шалаумов и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27. № 4. – С. 763 – 765.
8. Lezal, D. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties / D. Lezal, J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain, J. Zavadil // J. Non-Cryst. Solids.- 2001. – V. 294. – P. 288 – 295.
9. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов.- М.: Химия, 1976.- 232 с.
10. Дерябин, А.А. Особенности электрокапиллярных кривых в оксидных расплавах / А.А. Дерябин, О.А. Есин, С.И. Попель // ЖФХ. – 1965. Т. 39. – № 4. С. 966–972.
11. Стадниченко, А.И. Окисление поверхности массивного золота и исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии состояний кислорода в составе оксидных слоев / А.И. Стадниченко, С.В. Кощев, А.И. Боронин // Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2007. – Т. 48. – № 6. – С. 418 – 426.
12. Assal, J. Experimental phase diagram study and thermodynamic optimization of the Ag – Bi – O system / J. Assal, B. Hallstedt, L.T. Gauckler // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – V. 82. – № 3. – P. 711 – 715.

Contact Interaction of Bi_2O_3 - GeO_2 Melts with Gold and Silver

Liubov T. Denisova,
Oksana V. Kuchumova, Viktor M. Denisov,
Galina M. Zeer and Inessa V. Gricenko
Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk 660041 Russia

Contact interaction of Bi_2O_3 - GeO_2 melts with gold and silver was investigated by the sessile drop method. It was found that these melts spread over the silver surface rather rapidly whereas equilibrium wetting angles formed on gold. In all cases the melt-solid contact was followed by the dissolution of gold and silver in the oxide melts.

Keywords: wetting, contact angle, melt, gold, silver, bismuth oxide, germanium oxide.
