

УДК 669.162.212:546.161:669.29.295 <https://doi.org/10.15407/materials2025.10-11.084>

Кінетика дезмочування дифториду кальцію розплавами системи мідь–олово–титан

В. П. Красовський, Є. П. Черніговцев, Н. О. Красовська*

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3

*E-mail: vitalkras1955@gmail

Раніше було встановлено, що в процесі змочування фторидів лужноземельних металів сплавами, що містять хімічно агресивні метали, в першу чергу титан, відбувається дезмочування. Це явище, коли з підвищенням температури величина крайового кута змочування спочатку зменшується, як і для інших іонних сполук (оксидів), а потім різко зростає за температур вище 1000 °С, досліджувалось в системі дифторид кальцію—(Cu—11,9% (ат.) Sn)—Ti. Процес швидкого зростання кута змочування вивчали методом лежачої краплі в вакуумі за допомогою високошвидкісної кінозйомки (до 5000 кадр/с). Були зафіксовані кути змочування при температурах 900, 1100 та 1250 °С. Величина кута змінювалася від 60 до ~130 і 150° відповідно. Пояснювали це явище утворенням газоподібних фторидів титану на контактній межі підкладка фториду—розплав, що містить титан.

Ключові слова: крайовий кут змочування, дифторид кальцію, хімічно агресивні метали, кінетика дезмочування, високошвидкісна кінозйомка.

Вступ

У дослідженнях по вивченню змочування металевими розплавами твердих тіл велика увага приділяється кінетичним процесам під час розтікання рідини по поверхні твердої фази [1—5]. Ці процеси відбуваються відносно повільно з часом розтікання від хвилин до годин (щодо загальної класифікації розтікання “повільне” та “швидке” [6]). Під “повільним” розтіканням, згідно з класифікацією Ю. В. Найдіча, мається на увазі квазірівноважне розтікання, коли зміни міжфазних енергій відбуваються досить повільно і поверхня рідини встигає набутти форму, що визначається у даний момент рівноважними умовами (які можливо описати рівнянням Юнга). Дослідження “швидкої” кінетики виконувались у значно меншому обсязі та в більшості своїй для систем метал—метал [2], де “швидке” нерівноважне розтікання має місце, коли початковий кут значно відрізняється від свого рівноважного значення. У цьому випадку рідина розтікається, допоки не буде досягнутий рівноважний кут змочування.

© В. П. Красовський, Є. П. Черніговцев, Н. О. Красовська, 2025

У роботах по вивченню кінетичних залежностей змочування фторидів лужноземельних металів металевими розплавами було встановлено явище деззмочування, коли крапля розплаву розтікалася по твердій поверхні з підвищенням температури ($T = 900\text{—}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) до крайових кутів змочування близьких до $30\text{—}60^{\circ}$, а далі з ростом температури (вище $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$) величина кута різко зростала більше 90° [4, 5, 7—15]. Це було пояснено утворенням на контактній межі тверде/рідке летючих продуктів взаємодії фтору з титаном [1, 8, 9, 12—15].

Процес зростання кута змочування залежно від температури відбувався впродовж як довгого часу, так і дуже швидко — за декілька секунд.

Зростання величини кута змочування з підвищенням температури має велике значення при плавленні і високотемпературній гомогенізації у фторидних вогнетривих сплавів з великим вмістом хімічно агресивних металів титану, цирконію, ванадію, ніобію. З одного боку, незмочування такими сплавами фторидів дає можливість збільшувати час витримки і отримувати гомогенні сплави, а з іншого — наявність парової фази призводить до зростання поруватості сплаву. Таким чином, дослідження швидкісної кінетики змочування дозволить відпрацювати режими плавлення, лиття та гомогенізації таких сплавів.

Методика досліджень та матеріали

Змочування вивчали методом лежачої краплі у вакуумі $2\cdot 10^{-3}$ Па при температурах $900\text{—}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Як рідку фазу використовували сплав ($\text{Cu—}11,9\% \text{ (ат.) Sn—}30\% \text{ (ат.) Ti}$). Зразки виготовляли із металів високої чистоти (олово марки ОВЧ-000, електролітична мідь марки В3), попередньо переплавлених у вакуумі. У дослідях використовували йодидний титан. Краплі сплаву мідь—олово плавили в графітових тиглях в вакуумі при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Краплю досліджуваних сплавів мідь—олово—титан плавили та формували *in situ* на підкладках з монокристалів дифториду кальцію. Об'єм крапель дорівнював у середньому $0,01\text{ см}^3$. Досліджувані підкладки шліфували та полірували. Середня шорсткість поверхонь підкладок після полірування складала $0,01\text{—}0,02\text{ мкм}$. Експерименти здійснювали із застосуванням методу профільної високошвидкісної кінозйомки (до 5000 кадр/с).

Методика експерименту полягала в наступному: розплав мідь—олово—титан на підкладці дифториду кальцію нагрівався до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, відбувалося розтікання розплаву по поверхні підкладки і крайові кути змочування ставали меншими за 90° . Після цього включалася кінокамера, а температура різко підвищувалась до $1100\text{—}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ і починалось фіксування процесу деззмочування. Потім із застосуванням цифрової фотокамери та комп'ютера вимірювалися величини динамічних контактних кутів θ_t . Тривалість процесу визначалась за маркерами, що наносились на плівку світлодіодом.

Результати та їх обговорення

Застосовуючи швидкісну кінозйомку, вдалося зафіксувати початковий етап плавлення сплаву мідь—олово—титан при температурі $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ до моменту формування крайового кута змочування (рис. 1) та розтікання

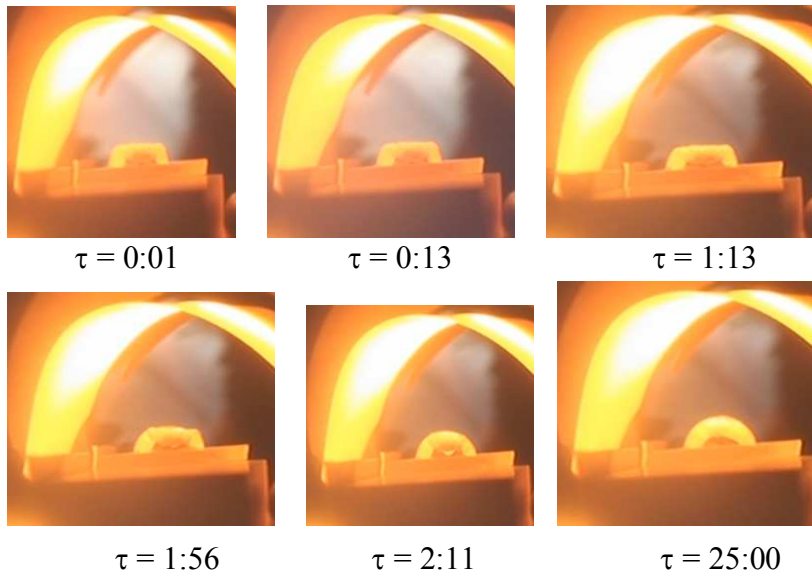


Рис. 1. Процес плавлення та розтікання сплаву (Cu—11,9% (ат.) Sn)—30% (ат.) Ті при 900 °С до досягнення крайового кута змочування 60°.



$T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}, \tau = 0:00, \theta = 60^{\circ}$ $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}, \tau = 0:05, \theta = 130^{\circ}$ $T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}, \tau = 0:10, \theta = 150^{\circ}$
а *б* *в*

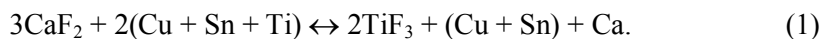
Рис. 2. Дезмочування при змочуванні сплавом (Cu—11,9% (ат.) Sn)—30% (ат.) Ті при 1100 та 1250 °С підкладок CaF_2 .

краплі по поверхні монокристалу дифториду кальцію. На формування симетричної краплі було необхідно 2:11 хв та ще 25 хв відбувалася витримка системи для досягнення крайового кута змочування 60°.

Коли система досягла рівноважного стану, було проведено різке підвищення температури до 1100 °С, а згодом до 1250 °С (рис. 2). Кут змочування збільшився до 130 та 150 °С відповідно, мало місце дезмочування. На фото (рис. 2, б, в) чітко видно зміну профілю підкладки фториду при температурах 1100 і 1250 °С, особливо при 1250 °С — під час взаємодії фториду та сплаву відбувається утворення фторидів титану та випаровування їх з міжфазної границі [13—15]. Слід зазначити, що процес змочування дифторидів лужноземельних металів має циклічний характер [8, 14]: при температурі 900 °С відбувається змочування, далі при температурах 950—1000 °С — дезмочування і за температури вище 1100 °С — незмочування.

Пояснення явища змочування—дезмочування—змочування може бути наступним. Під час змочування фторида металевим розплавом, який

містить титан, на контактній границі системи $\text{CaF}_2\text{—Cu—Sn—Ti}$ протікає хімічна реакція



Швидкість V такого оборотного процесу можна записати як

$$V = V_{\text{пр}} + V_{\text{зв}}, \quad (2)$$

де $V_{\text{пр}}$, $V_{\text{зв}}$ — швидкості прямої і зворотної реакцій відповідно.

Швидкість прямої реакції $V_{\text{пр}}$, у свою чергу, згідно з законом діючих мас і основного постулату теорії кінетики хімічних процесів про незалежність швидкостей окремих реакцій, що протікають у системі одночасно, має вигляд

$$V_{\text{пр}} = -\frac{dC_{\text{Ti}}}{dt} = K_1 C_{\text{Ti}}^2 C_{\text{F}}^6, \quad (3)$$

де K_1 — константа швидкості прямої реакції; C_{Ti} , C_{F} — концентрації титану і фтору, що вступають у реакцію (1).

Швидкість зворотної реакції $V_{\text{зв}}$ — розкладання TiF_3 , дорівнює

$$V_{\text{зв}} = -\frac{dC_{\text{TiF}_3}}{dt} = K_2 C_{\text{TiF}_3}^2. \quad (4)$$

Швидкість хімічної реакції (усього процесу) дорівнює

$$V = -\frac{dC_{\text{Ti}}}{dt} = K_1 C_{\text{Ti}}^2 C_{\text{F}}^6 - K_2 C_{\text{TiF}_3}^2 \quad (5)$$

За умови рівноваги процесу ($V = 0$) маємо

$$V = K_1 C_{\text{Ti}}^2 C_{\text{F}}^6 - K_2 C_{\text{TiF}_3}^2 = 0 \quad (6)$$

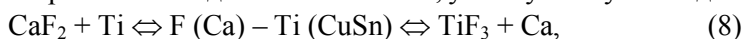
і константа рівноважного процесу K дорівнює

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_{\text{TiF}_3}^2}{C_{\text{Ti}}^2 C_{\text{F}}^6} \quad (7)$$

Розглянемо процес протікання прямої реакції (1) і застосуємо до визначення швидкості реакції метод теорії перехідного стану (чи активованого комплексу) [16—18].

Будь-яка хімічна реакція, що протікає в часі, складається в беззупинній зміні відстаней між ядрами атомів. При цьому конфігурація ядер, що відповідає початковому стану, через деяку проміжну конфігурацію — активований комплекс (перехідний стан) — перетворюється в кінцеву конфігурацію. Вихідні речовини знаходяться в рівновазі з активованими комплексами, тобто швидкість утворення цих комплексів набагато більше швидкості їхнього розпаду, і що розподіл молекул реагуючих речовин по енергіях внаслідок зіткнень відповідає рівноважному розподілу Максвелла—Больцмана. Цей розподіл розраховується за допомогою методів статистичної термодинаміки.

Представимо пряму хімічну реакцію (1), що протікає між дифторидом кальцію і металевим розплавом мідь—олово—титан, у наступному вигляді:



де F (Ca) – Ti (CuSn) — активований комплекс (перехідний стан).

Активований комплекс знаходиться в рівноважному стані з вихідними речовинами і тому швидкість реакції визначається швидкістю переходу активованого комплексу через потенційний бар'єр. Тоді швидкість U переходу активованого комплексу через потенційний бар'єр чи досягнення величини енергії активації по статистиці Максвелла—Больцмана [16—18] дорівнює

$$U = \left(\frac{2kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

де k — постійна Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-16}$ ерг/К); μ — приведена маса активованого комплексу.

Середній час “життя” τ перехідного стану на вершині потенційного бар'єру дорівнює [17]

$$\tau = \frac{\delta}{\sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}}}, \quad (10)$$

де δ — малий відрізок шляху реакції, що включає в себе вершину потенційного бар'єру.

Тоді можливо знайти концентрацію активованих комплексів C_a в одиниці об'єму, що відповідає інтервалу δ [18]:

$$C_a = C^* \frac{(2\pi\mu kT)^{\frac{1}{2}}}{2h} \delta, \quad (11)$$

де C^* — кількість активованих комплексів на одиниці довжини; h — постійна Планка ($6,582 \cdot 10^{-16}$ еВ·с).

У той же час, розглядаючи частину реакції (8) до моменту утворення активованого комплексу і використовуючи основний постулат хімічної кінетики, швидкість реакції можна записати як

$$V_1^* = -\frac{dC_{Ti}}{dt} = K_1^* C_{Ti}^2 C_F^6 \quad (12)$$

і відповідно до першого припущення можливості застосування статистики Максвелла—Больцмана, що константа швидкості реакції при відсутності хімічної рівноваги мало відрізняється від константи рівноважного процесу, у тому числі за умови утворення проміжного активованого комплексу. Тоді концентрацію активованих комплексів можна знайти через константу рівноважної реакції утворення перехідного стану:

$$K_1^* = \frac{C_a}{C_{Ti} C_F}. \quad (13)$$

Енергія активації ΔG^* реакції утворення активованого комплексу зв'язана з константою рівноваги цієї реакції рівнянням

$$\Delta G^* = -RT \ln K_1^*. \quad (14)$$

Вона є енергією, що виділяється в ході утворення адгезійних зв'язків на контактній границі металевий розплав— фторид і може бути прирівняна до роботи адгезії:

$$W_A = N \cdot \Delta G^* , \quad (15)$$

де N — кількість адгезійних зв'язків на одиницю поверхні, що виникли в системі, яку можливо умовно прирівняти до вмісту активованих комплексів, котрі знаходяться на вершині потенціального бар'єру з енергією активації E_a .

Нагромадження активованих комплексів на потенціальній вершині і їхній розпад (перехід в область кінцевих продуктів) забезпечують зменшення крайового кута змочування і ріст роботи адгезії в системі.

На кінетику процесу розтікання металевого розплаву по поверхні фториду впливає не тільки час “життя” активованих комплексів і їхня концентрація, а також швидкість переходу (розпад перехідного стану) у кінцеві продукти реакції (TiF_3) і вплив металів-розчинників.

У момент часу t існування адгезійних зв'язків на контактній межі буде пропорційне кількості розірваних зв'язків, іншими словами, руйнуванню активованих комплексів, енергія, яких не перевищила енергію активації.

$$-\frac{dW_A}{dt} = -\Delta G^* \frac{dN}{dt} = BN , \quad (16)$$

де B — коефіцієнт пропорційності.

Інтегруючи рівняння

$$\int_0^t \frac{dN}{N} = - \int_0^t \frac{B}{\Delta G^*} dt , \quad (17)$$

маємо

$$\ln N = -\frac{B}{\Delta G^*} t + \text{const} . \quad (18)$$

За умови $t = 0, N = N_0$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\frac{B}{\Delta G^*} t . \quad (19)$$

Логарифмуючи (19), отримуємо

$$N = N_0 e^{-\frac{B}{\Delta G^*} t} . \quad (20)$$

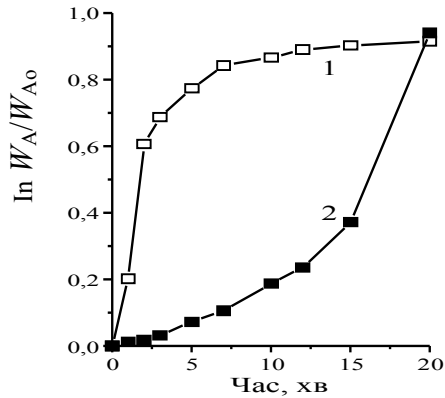


Рис. 3. Залежність співвідношення W_A/W_{A0} від часу: 1 — розплав (Cu—11,9% (ат.) Sn)—30% (ат.) Ti при $T = 900$ °C; 2 — розплав (Cu—11,9% (ат.) Sn)—35% (ат.) Ti при $T = 900$ °C.

Приймаючи енергію взаємодії між фтором і титаном постійною величиною, можна вважати, що $W_A \equiv N$ (тотожні) і рівняння (19) можна переписати як

$$\ln \frac{W_A}{W_{A_0}} = -Ct, \quad (21)$$

де C — умовна константа.

Побудуємо графік залежності $\ln W_A/W_{A_0}$ від часу (рис. 3). Роботу адгезії розраховано по даних крайового кута змочування та поверхневому натягу, що вимірювались [14, 19].

Висновки

Проведені дослідження по кінетиці дезмочування підтвердили висновки, зроблені раніше, що процес дезмочування (зростання кута змочування) відбувається за високих температур вищих за 1000 °С. При 1100 і 1250 °С на це потрібні декілька секунд.

Збудована залежність по рівнянню (21) доводить, що процес дезмочування має більш складну залежність, ніж ту, яку описують реакції першого порядку. Це, мабуть, зумовлено також і гістерезисом кута змочування, особливо при відтіканні.

Список літератури

1. Landry K., Kalogeropoulou K., Eustathopoulos N., Naidich Y.V., Krasovskyy V.P. Characteristic contact angles in the aluminium/vitreous carbon system. *Scripta Mater.* 1996. Vol. 34, No. 6. P. 841—846. doi: 10.1016/1359-6462(95)00581-1
2. Protsenko P., Garandet J.P., Voytovych R., Eustathopoulos N. Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu. *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58, No. 20. P. 6565—6574.
3. Israel R., Voytovych R., Protsenko P., Drevet B., Camel D., Eustathopoulos N. Capillary interactions between molten silicon and porous graphite. *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45, No. 8. P. 2210—2217.
4. Krasovskii V.P., Naidich Y.V. Wettability of calcium fluoride by V-, Nb-, and Cr-containing liquid alloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2002. Vol. 41, No. 1/2. P. 72—75. doi: 10.1023/A:1016016732586
5. Krasovskyy V. Contact interaction and wetting of strontium fluoride by metal melts. *J. Adhesion Sci. Technology*. 2012. Vol. 26, No. 3. P. 1221—1231.
6. Найдич Ю.В. О межфазных поверхностных энергиях и краевых углах смачивания твердых тел жидкостью в равновесных и неравновесных системах. *Журн. физ. химии*. 1968. № 8. С. 1946—1951.
7. Barzilai S., Lomberg M., Froumin N., Frage N. Wetting/dewetting phenomena in the CaF_2/Ga and CaF_2/Ge systems. *Adv. Sci. Technology*. 2006. Vol. 45. P. 1532—1536.
8. Найдич Ю.В., Чувашов Ю.Н., Красовский В.П. Смачиваемость фторидов магния, бария и кальция металлическими расплавами. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1990. Вып. 24. С. 33—36.
9. Красовский В.П., Найдич Ю.В. Смачиваемость фторида кальция V-, Nb-, Cr-содержащими расплавами. *Порошковая металлургия*. 2002. № 1/2. С. 81—85.
10. Barzilai S., Froumin N., Glickman E., Fuks D., Frage N. Wetting of calcium fluoride by liquid metals. *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47, Iss. 24. P. 8404—8418.
11. Barzilai S., Aizenshtein M., Lomberg M., Froumin N., Frage N. Interface reaction and wetting in the CaF_2/Me systems. *J. Alloys and Comp.* 2008. Vol. 452. P. 154—160.

12. Krasovskyy V.P. Interaction of single-crystalline metal fluorides with titanium-containing melts. *Powder Metallurgy and Metal. Ceramics*. 2019. Vol. 58, No. 5/6. P. 334—340. doi: 10.1007/s11106-019-00083-y
13. Naidich Y.V., Krasovsky V.P. The nonwettability behaviour of solid substrates in contact with chemical active rich Ti-, Zr-, Hf-liquid alloys. *J. Mat. Sci. Lett.* 1998. Vol. 17. P. 683—685.
14. Красовский В.П. Особенности смачиваемости фторидов щелочноземельных металлов припойными расплавами Cu—Sn—Ti и In—Ti. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2011. Вып. 44. С. 30—37.
15. Красовський В.П., Красовська Н.О. Контактна взаємодія, структура та архітектура міжфазної межі в системах фторид кальцію—металевий розплав. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2016. Вып. 49. С. 45—58.
16. Герасимов Я.И. Курс физической химии. Т. II. Москва: Химия, 1973. 624 с.
17. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. Москва: Металлургия, 1976. 543 с.
18. Товбин М.В. Физическая химия. Киев: Вища школа, 1975. 488 с.
19. Красовский В.П., Красовская Н.А. Поверхностное натяжение и плотность некоторых титансодержащих припойных расплавов. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2006. Вып. 39. С. 14—21.

References

1. Landry, K., Kalogeropoulou, K., Eustathopoulos, N., Naidich, Y. V. & Krasovskyy, V. P. (1996). Characteristic contact angles in the aluminium/vitreous carbon system. *Scripta Materialia*, Vol. 34, No. 6, pp. 841—846. doi: 10.1016/1359-6462(95)00581-1
2. Protsenko, P., Garandet, J. P., Voytovych, R. & Eustathopoulos, N. (2010). Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu. *Acta Materialia*, Vol. 58, No. 20, pp. 6565—6574.
3. Israel, R., Voytovych, R., Protsenko, P., Drevet, B., Camel D. & Eustathopoulos, N. (2010). Capillary interactions between molten silicon and porous graphite. *J. Mater. Sci.*, Vol. 45, No. 8, pp. 2210—2217.
4. Krasovskii, V. P. & Naidich, Y. V. (2002). Wettability of calcium fluoride by V-, Nb-, and Cr-containing liquid alloys. *Powder Metall. Met. Ceram.*, Vol. 41, No. 1/2, pp. 72—75. doi: 10.1023/A:1016016732586
5. Krasovskyy, V. (2012). Contact interaction and wetting of strontium fluoride by metal melts. *J. Adhesion Sci. Technology*, Vol. 26, No. 3, pp. 1221—1231.
6. Naidich, Y. V. (1968). On interfacial surface energies and contact angles of wetting of solids by liquid in equilibrium and nonequilibrium systems. *Zhurn. fiz. himiy*, No. 8, pp. 1946—1951 [in Russian].
7. Barzilai, S., Lomberg, M., Froumin, N. & Frage, N. (2006). Wetting/dewetting phenomena in the CaF₂/Ga and CaF₂/Ge systems. *Adv. Sci. Technology*, Vol. 45, pp. 1532—1536.
8. Naidich, Y. V., Chuvashov, Yu. N. & Krasovskii, V. P. (1990). Wettability of magnesium, barium and calcium fluorides by metallic melts. *Adgeziya rasplavov i paika materialov*, Vyp. 24, pp. 33—36 [in Russian].
9. Krasovskii, V. P. & Naidich, Y. V. (2002). Wettability of calcium fluoride by V-, Nb-, and Cr-containing liquid alloys. *Poroshkova metalurgiya*, No. 1/2, pp. 81—85 [in Russian].
10. Barzilai, S., Froumin, N., Glickman, E., Fuks, D. & Frage, N. (2012). Wetting of calcium fluoride by liquid metals. *J. Mater. Sci.*, Vol. 47, Iss. 24, pp. 8404—8418.
11. Barzilai, S., Aizenshtein, M., Lomberg, M., Froumin, N. & Frage, N. (2008). Interface reaction and wetting in the CaF₂/Me systems. *J. Alloys Comp.*, Vol. 452, pp. 154—160.

12. Krasovskyy, V. P. (2019). Interaction of single-crystalline metal fluorides with titanium-containing melts. Powder Metall. Met. Ceram., Vol. 58, No. 5/6, pp. 334—340. doi: 10.1007/s11106-019-00083-y
13. Naidich, Y. V. & Krasovsky, V. P. (1998). The nonwettability behaviour of solid substrates in contact with chemical active rich Ti-, Zr-, Hf-liquid alloys. J. Mat. Sci. Lett., Vol. 17, pp. 683—685.
14. Krasovskyy, V. P. (2011). Peculiarities of wettability of alkaline earth metal fluorides with Cu—Sn—Ti and In—Ti solder melts. Adgeziya rasplavov i paika materialov, Vyp. 44, pp. 30—37 [in Russian].
15. Krasovskyy, V. P. & Krasovskaya N. O. (2016). Contact interaction, structure and architecture of interphase boundaries in calcium fluoride–melt metal systems. Adgeziya rasplavov i paika materialov, Vyp. 49, pp. 45—58 [in Ukrainian].
16. Gerasimov, Ya. I. (1973). Physical chemistry course, Vol. II. Moskva: Himiya, 624 s. [in Russian].
17. Zhuchovitskii, A. A. & Schwarzman, L. A. (1976). Physical chemistry. Moskva: Metallurgiya, 543 s. [in Russian].
18. Tovbin, M. V. (1975). Physical chemistry. Kiev: Vyscha shkola, 488 s. [in Russian].
19. Krasovskyy, V. P. & Krasovskaya, N. O. (2006). Surface tension and density of some titanium-containing solder melts. Adgeziya rasplavov i paika materialov, Vyp. 39, pp. 14—21 [in Russian].

Dewetting kinetics of calcium difluoride with copper–tin–titanium melts

V. P. Krasovskyy, E. P. Chernigovtsev, N. O. Krasovskaya*

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS
of Ukraine, Kyiv

*E-mail: vitalkras1955@gmail.com

It was previously established that when alkaline earth metal fluorides are wetted with alloys containing chemically aggressive metals, primarily titanium, zirconium, niobium, dewetting occurs. This phenomenon, when with increasing temperature the value of the contact angle first decreases, as for other ionic compounds (oxides), and then increases sharply at temperatures above 1000 °C, was studied in the calcium difluoride — (Cu—11,9% (at.) Sn)—Ti system. The process of rapid growth of the contact angle was studied by the sessile drop method in vacuum using high-speed film recording (up to 5000 frames/s). Contact angles were recorded at temperatures of 900, 1100 and 1250 °C. The angle value varied from 60 to about 130 and 150°, respectively. The explanation for this phenomenon is related to the formation of at the contact interface fluoride substrate / titanium-containing melt of gaseous titanium fluorides. At a temperature of 900 °C, at the contact interface of calcium fluoride/melt containing titanium, a chemical interaction of titanium with fluorine of the ionic compound occurs with the formation of a new fluoride phase. The new phase is a solid compound that provides wetting in the system under study. Further, with increasing temperature, the new solid fluoride phase passes into a gaseous state, evaporates from the contact interface. This leads to an increase in the value of the contact angle — non-wetting, the process of dewetting occurs.

Keywords: contact angle, calcium difluoride, chemically aggressive metals, dewetting kinetics, high-speed film recording.