

## Вивчення змочування та кінетики просочення оксидних волокон розплавами свинцю та його сплавів

В. П. Красовський\*, Н. О. Красовська

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

\*E-mail: [vitalkras@ipms.kiev.ua](mailto:vitalkras@ipms.kiev.ua)

*Вивчено змочування джгутів оксидних волокон, на які нанесено покриття з порошків нікелю та титану, розплавами свинцю, вісмуту і сплавом Вуда у вакуумі  $2 \cdot 10^{-3}$  Па в інтервалі температур 400–600 °С. Методом самочинного вільного просочення досліджено кінетику просочення оксидних волокон металевими розплавами в інтервалі 600–700 °С з використанням металевих порошкових покриттів з Ti та Ni. Були отримані композиційні матеріали.*

**Ключові слова:** самочинне вільне просочення, композиційні матеріали, свинцевий розплав, оксидні волокна, змочування, металеві покриття.

### Вступ

Розвиток атомної енергетики, розширення наукових досліджень в галузі ядерної фізики, розвиток радіохімії, розробка та впровадження нових радіохімічних та радіоспектроскопічних засобів дослідження структури вимагають створення спеціальних матеріалів. Ядерній енергетиці потрібні матеріали, які витримують високі температури та є корозійно-стійкими в різноманітних агресивних середовищах в умовах дії іонізуючого випромінювання [1].

Як захисну речовину від радіаційного випромінювання традиційно використовують свинець. Потрібно зазначити високу вартість і дефіцитність цього металу. Крім того, він відноситься до промислових отрут, тому його застосування для захисту від радіаційного випромінювання в окремих випадках обмежене [2]. Використання свинцю ускладнено ще й в зв'язку з його відносно малою хімічною стійкістю до агресивних середовищ та низькою механічною міцністю.

Наприклад, в медицині для ізоляції приміщень, установок, захисту персоналу необхідне суттєве зниження ваги захисних покриттів, підвищення радіаційної стійкості та поглинаючої здібності. В хімічній промисловості для роботи з радіаційними елементами необхідна не тільки радіаційна стійкість, але і стійкість до лугів і кислот. Такі вимоги висуваються і до поховань радіаційних відходів, як рідких, так і твердих [3].

З літературних даних відомо про наукові дослідження в галузі створення сортів скла та скляних волокон, стійких до радіаційного випромінювання [4]. Скляне волокно є одним з відомих міцних матеріалів, воно знайшло широке застосування для армування композитів. Волокно може мати досить велику густину до  $4800 \text{ кг/м}^3$ , забезпечує радіаційний захист, високу хімічну стійкість, його склад можна легко змінювати.

Для одержання скловолокна в промисловості, як правило, використовують калій—алюмоборосилікатні чи натрій—калій—алюмо-

боросилікатне скло. Склані волокна загального призначення виробляють із скла малолужного складу, наприклад типу Е. Відомо також скло, що містить велику кількість оксиду свинцю. Гранічна міцність на розтяг цих волокон в залежності від хімічного складу становить 2000—3000 МПа.

Відомо, що радіаційну стійкість скляних волокон підвищує не тільки оксид свинцю, але і оксиди бору, кадмію, барію, рідкісноземельних елементів, таких як оксид церію. Скло, яке містить оксид церію, відзначається високими міцністю, густиною, температурою розм'ягшення і високою хімічною стійкістю до агресивних середовищ [4].

Одним з перспективних шляхів вирішення проблеми створення нових композиційних матеріалів може бути використання відходів електровакуумного скла в виробництві безперервного скловолокна як армувального матеріалу з підвищеними міцністю, хімічною та радіаційною стійкістю. Так, склобій електровакуумного скла утворюється на стадії формування, механічної обробки та збірки кінескопів кольорового зображення, більша частина якого зараз не знаходить використання в господарстві та підлягає утилізації. В склад вказаного скла входять такі оксиди, як PbO, BaO, CeO, які можуть підвищувати хімічну і радіаційну стійкість волокон [4].

Вторинне використання склобою буде сприяти вирішенню цілого ряду важливих господарських задач: економії сировинних матеріалів, розширенню асортименту матеріалів технічного призначення, здешевленню кінцевого продукту, покращенню екологічного стану регіону.

В зв'язку з цим особливу актуальність представляють дослідження і розробка технологій виготовлення матеріалів на основі відходів виробництва промислового скла, особливо з вмістом свинцю, рідкісноземельних елементів та інших компонентів.

Використання свинцю для одержання композиційних матеріалів становить інтерес з точки зору виготовлення матеріалів для захисту від радіаційного випромінювання. Свинець, який застосовується традиційно для послаблення випромінювання, має велику густину ( $1140 \text{ кг/м}^3$ ) та низьку механічну міцність на розтяг (12—13 МПа). Армування свинцю волокнистими матеріалами підвищить його жорсткість та зменшить питому вагу композита.

Отже, зміцнення легкоплавких металевих сплавів армувальною неметалевою фазою становить науковий та практичний інтерес. Виготовлення композитів матеріалів з оксидних волокнистих матеріалів в металевих матрицях зі свинцю та його сплавів, а також з'єднання їх за допомогою паяння між собою та металевими каркасами має важливе значення. Оксидні, скляні волокна, отримані з відходів електровакуумного скла, можуть бути використані для одержання композиційних матеріалів, що застосовуватимуться для захисту від іонізуючого випромінювання.

Метою досліджень є вивчення кінетики просочення скловолокон з кінескопного скла розплавами свинцю та сплавом Вуда для розробки композиційних матеріалів для радіаційного захисту.

### **Методика дослідження та матеріали**

Вивчення змочування виконували методом лежачої краплі з використанням способу капілярної очистки розплаву під час дослідів. Це дозволяє

**Т а б л и ц я 1. Хімічний склад волокон [5]**

Оксид	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	MgO	Na <sub>2</sub> O
Кількість, % (мас.)	55,2	4,8	3,2	4,5	1,8	6,2
Оксид	K <sub>2</sub> O	PbO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>
Кількість, % (мас.)	7,2	15,7	0,4	0,5	0,1	0,2

проводити окремий нагрів розплаву та підкладки, капілярну та термовакуумну очистку розплаву, а також термовакуумну очистку поверхні плівок. Крім того, це є модельною схемою процесу просочення неметалевих каркасів матричними розплавами для виготовлення композиційних матеріалів методом самочинного вільного просочення без прикладання тиску у вакуумі. Дослідження проводили в вакуумі  $2 \cdot 10^{-3}$  Па в інтервалі температур 400—600 °С.

Як рідку фазу використовували чисті метали: свинець марки ОВЧ, вісмут, сплав Вуда (12,5% (мас.) Sn—25% (мас.) Pb—50% (мас.) Ві—12,5% (мас.) Cd), які попередньо переплавляли в вакуумі в графітових тиглях. Як тверду фазу досліджували підкладки з оксидних волокон (діаметр 10—12 мкм), виготовлені з відходів кінескопного скла, до складу якого входять оксиди свинцю, барію, рідкісноземельних металів (табл. 1).

Для покриттів використовували порошки нікелю та титану. Для дослідження змочування джгутів оксидних волокон розплавами свинцю на їх поверхню наносили шар титанового або нікелевого порошку. Джгути волокон вкладалися на поверхні підкладки з кварцу так, щоб їх загальна ширина була 15 мм, а довжина 40 мм. Шар порошоків на поверхні матеріалів наносили як в роботі [6] щіткою. Шар являв собою суспензії порошоків в суміші нітроцелюлози з ізоаміловим ефіром ацетатної кислоти. Розмір частинок порошоків був менше 40 мкм. Товщина шару складала  $100 \pm 20$  мкм.

Самочинне вільне просочення без прикладання тиску проводили в вакуумі  $2 \cdot 10^{-3}$  Па по методиці, описаній в роботі [7], що полягає в безперервному фіксуванні руху стовбуру розплаву в вертикально розташованому капілярно-пористому зразку під час контакту зразка з металевою рідиною. Зразки для досліджень являли собою графітовий брусок з відкритим каналом розміром  $5 \times 5$  мм та висотою 60 мм, в якому розміщувався пучок волокон, утворюючи пористий каркас. Відкритий бік каналу закривали пластинкою з полірованого кварцового скла, через яку спостерігали фронт просочення. Відкритим торцем зразок занурювали в розплав. Схеми дослідів наведені на рис. 1. На поверхні оксидних волокон наносили рідку пасту з порошоків титану і нікелю так, щоб паста просочувала армуючий матеріал на всю товщину. В результаті нанесення суспензії відбувалося просочення та утворення суміші порошоків та волокон. Просочення проводили за температур 600—700 °С впродовж 30 хв. Виготовляли пластини розмірами 100 x 60 x 5 мм з об'ємним вмістом армуючої фази 40—50% (об.).

### **Результати дослідження та їх обговорення**

Вивчали змочування оксидних волокон розплавами свинцю, вісмуту та сплаву Вуда за температур 400—600 °С у вакуумі. Джгути волокон

складали на поверхні підкладки з кварцу. На оксидні скловолокна наносили шари порошоків нікелю та титану по вже вказаній методиці. Заміри кутів

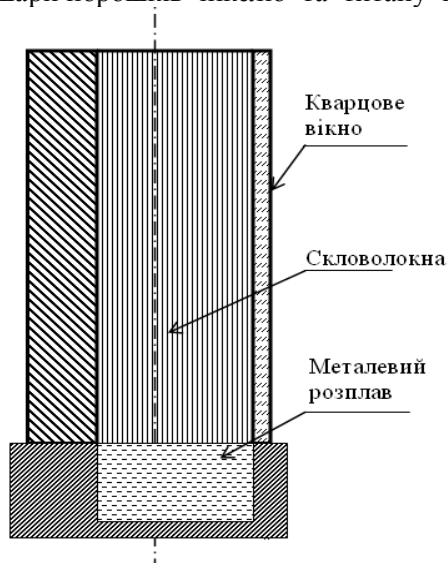


Рис. 1. Схема дослідження по просоченню скловолокон.

робили перпендикулярно джгутам волокон. Має місце незмочування, крайові кути змочування близькі або більше 90 градусів і лише в випадку системи розплав свинцю—покриття з титану за температури 600 °С величина кута досягла 15°. Високі значення кутів для розплавів вісмуту та сплаву Вуда зумовлені неможливістю нагріву їх вище температур 400—500 °С — випаровування вісмуту та кадмію у вакуумі. Результати наведені в табл. 2.

Отримані результати дозволяють використовувати пасту титану для виготовлення композиційних матеріалів з матрицями з свинцю, армованими оксидними волокнами методом самочинного вільного просочення без накладання тиску. В результаті нанесення суспензії з металевої пасту, що використовується як покриття, відбувалося просочення та утворення суміші порошоків та волокон. В процесі просочення матричним металом заповнення міжволоконних проміжків проходить тільки завдяки капілярним силам. Необхідною умовою у цьому випадку є змочування рідкою фазою поверхні матеріалу, що просочується. Структуру композита представлено на рис. 2.

Вивчення кінетики просочення джгутів оксидних волокон розплавами свинцю та сплаву Вуда проводили за температур 600—700 °С. Результати дослідження процесу просочення наведені в табл. 3.

Використовували волокна без покриття, з покриттям з порошоків Ni та з покриттям з порошоків Ti.

**Т а б л и ц я 2. Змочування оксидних скловолокон з покриттями з нікелю та титану розплавами свинцю, вісмуту та сплаву Вуда за температур 400—600 °С**

Розплав	Покриття	Крайовий кут змочування, град		
		400 °С	500 °С	600 °С
Свинець	Нікелеве	140	120	85
	Титанове	100	98	15
Вісмут	Нікелеве	120	—	—
	Титанове	104	—	—
Сплав Вуда	Нікелеве	113	110	—
	Титанове	100	98	—

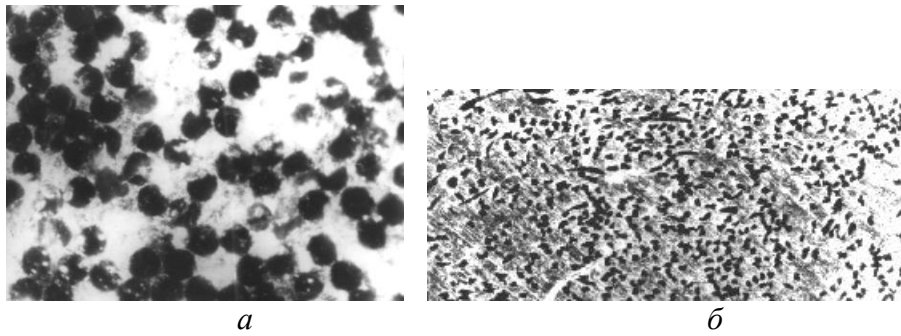


Рис. 2. Мікроструктура дослідних зразків композиційних матеріалів свинець—оксидне волокно (поперечний зріз): *a* — збільшення  $\times 470$ ; *б* — збільшення  $\times 150$ .

Одним з шляхів покращення змочування є нанесення на волокна покриттів, які мають високу адгезію до волокон та взаємодіють з матрицею. В системах свинець—титан або свинець—нікель відбувається взаємодія з утворенням інтерметалідів [8]. Як слідує з табл. 3, формування

**Т а б л и ц я 3. Просочення розплавами свинцю та сплавом Вуда джгутів оксидних скловолокон**

Розплав	Покриття	Температура просочення, °С	Швидкість просочення, мм/с
Свинець	Без покриття	700	Просочення немає
	Порошок нікелю	600	0,9
	Порошок титану	600	1,8
Сплав Вуда	Без покриття	700	Просочення немає
	Порошок нікелю	600	0,5
	Порошок титану	600	1,1

на поверхні волокна покриттів приводить до зниження температури протікання процесу просочення. Таке зниження температури особливо помітне для титанового покриття. Металевий розплав добре просочує металеві порошки. Швидкість просочення досить велика.

Було виготовлено композити. Зразки композиційних матеріалів наведені на рис. 3. Як армувальний матеріал були вибрані оксидні скловолокна, отримані з відходів скла кінескопів. Як матричний метал вибрано свинець. Незважаючи на те, що свинець є шкідливим матеріалом, однак його використання як матричної фази для захисту композитів від дії іонізуючого випромінювання незамінне.

Виготовлені зразки композиційних матеріалів свинець—оксидне скловолокно досліджували на захисні властивості від радіаційного випромінювання, які проводили в Інституті ядерної фізики НАН України.

Коефіцієнт послаблення випромінювання для зразків з об'ємними фазами ~50% (об.) склав 1,8—2,0, що на 25—40% вище ніж у армувального матеріалу. Як армувальний матеріал були вибрані оксидні скловолокна, виготовлені з скла відходів кінескопів, які мають коефіцієнт послаблення 1,51 [5].

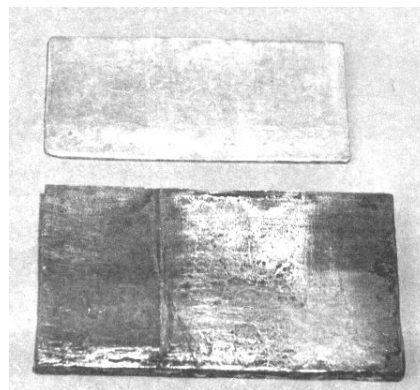


Рис. 3. Зразок композиційного матеріалу свинець—оксидне волокно.

### Висновки і перспективи

Вивчено змочування оксидних волокон з покриттям з титану та нікелю розплавами свинцю, вісмуту та сплаву Вуда за температур 400—600 °С. Має місце незмочування, крайові кути змочування близькі або більше 90° і лише у випадку системи розплав свинцю—покриття з титану за температури 600 °С величина кута складає 15°.

Отримані результати дозволяють використовувати пасти титану для виготовлення композиційних матеріалів зі свинцевої матриці, армованої оксидними волокнами. Незважаючи на те, що свинець є шкідливим матеріалом, однак його використання як матричної фази для композитів від дії іонізуючого випромінювання незамінне.

### Цитована література

1. Китайгородский И.И. *Справочник по производству стекла*. Москва: Госиздат, 1963. 1008 с.
2. Лоскутов Ф.М. *Металлургия свинца и цинка*. Москва: Госиздат, 1956. 250 с.
3. *Нормы радиационной защиты Украины*. К.: Издание официальное, 1998. 135 с.
4. Асланова М.С. *Непрерывное стеклянное волокно*. Москва: Стройиздат, 1979. 254 с.
5. *Композити на металевій матриці з вуглецевими, карбідними, оксидними та базальтовими наповнювачами, розробка технологічних процесів їх виготовлення методами рідкофазного спікання, просочення, вакуумно-компресійного просочення, плазмового наплення та просочення під дією тиску та електричного струму та вивчення властивостей композитів*. Заключний звіт теми 1.6.2.11-97. 105 с.
6. Кондрацкий В.А., Ястребов В.Н., Шклярская И.Н., Журавлев В.С. Смачиваемость низкоплавкими металлами окисных материалов с активно-металлическими покрытиями. *Адгезия расплавов*. К.: Наук. думка, 1974. С. 77–80.
7. Найдич Ю.В., Волк Г.П., Островская Л.Ю., Григоренко Н.Ф. Исследование методом киносъёмки кинетики пропитки металлическими расплавами пористых сред из алмаза и графита. *Порошковая металлургия*. 1988. № 6. С. 79–82.
8. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: (Справ.)*. В 3 т. Москва: Машиностроение, 1996–2000.

### References

1. Kytaihorodskii, Y. Y. (1963). *Glass Making Handbook*. Moscow: Hosizdat, 1008 p. (in Russian).
2. Loskutov, F. M. (1956). *Lead and zinc metallurgy*. Moscow.: Hosizdat, 250 p. (in Russian).

3. Norms of radiation protection of Ukraine. K.: Izdanie ofitsialnoe, 1998. 135 p. (in Russian).
4. Aslanova, M. S. (1979). Continuous glass fiber. Moscow.: Stroizdat, 254 p. (in Russian).
5. Composites based on metal matrices with carbon, carbide, oxide and basalt naphtha, development of technological processes and preparation by methods of solid-phase sintering, leakage, vacuum-compression leakage, plasma composites. Zakliuchnyi zvit temy 1.6.2.11-97. 105 p. (in Ukrainian).
6. Kondratskii, V. A., Yastrebov, V. N., Shkliarskaia, Y. N., Zhuravlev, V. S. (1974). Low-melting metal wettability of oxide materials with active metal coatings. V kn.: Adheziya rasplavov. K.: Nauk. dumka, pp. 77—80. (in Russian).
7. Naidych, Yu. V., Volk, H. P., Ostrovskaya, L. Iu., Hryhorenko, N. F. (1988). Investigation by filming of the kinetics of impregnation of porous media from diamond and graphite with metal melts. Poroshkovaya metallurhiya, No. 6, pp. 79—82. (in Russian).
8. *Diagrams of the phase of binary metal systems*. Directory: Vol. 3. Moscow: Mashynostroenie, 1996—2000. (in Russian).

### **Study of wetting and impregnation kinetics of oxide fibers with lead melts and its alloys**

V. P. Krasovskyy\*, N. A. Krasovskaya

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

E-mail: [vitalkras@ipms.kiev.ua](mailto:vitalkras@ipms.kiev.ua)

*The effect of metal coverings on wetting of oxide fibers by lead, bismuth, tin-lead-bismuth-cadmium alloy in vacuum  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa in the temperature range 400–600 °C was studied by the sessile drop method using the capillary purification method of melt. Oxide fibers plaits that have been placed on a silicon oxide substrate as wetting substrates used. Titanium and nickel powders were used as metal coatings. There is no wetting. The contact angles are close to or greater than 90 degrees and only in the case of the lead-titanium melt system at 600 °C the value of the angle is 15°, respectively. The use of a dropper allows separate heating of the melt and the substrate, capillary and thermo vacuum cleaning of the melt, as well as thermo vacuum cleaning of the coatings surface. This is a model scheme of the impregnation process of non-metallic frames with matrix melts in the manufacture of composite materials by spontaneous free impregnation. The metal titanium, nickel powder coatings for the method of spontaneous free impregnation was used. The study of the kinetics of impregnation of plaits of oxide fibers with melts of lead and tin-lead-bismuth-cadmium alloy was performed at 600—700 °C. The metal melt impregnates metal powders well. The rate of impregnation is quite high 1,1—1,8 mm/s. The obtained results allow the use of titanium pastes for the manufacture of composites from oxide materials with lead matrices. Composites were made. Oxide fiberglass made of CRT waste was selected as the reinforcing material. Lead was chosen as the matrix metal. Despite the fact that lead is a harmful material, but its use as a matrix phase for composites from the action of ionizing radiation is indispensable.*

**Keywords:** *spontaneous free impregnation, composites, lead melts, oxide fibers, wetting, metal coverings.*