

Адгезія розплавів та паяння матеріалів

УДК 669.058.4: 544.022.524:546.26:532.64:669.872+669.6

<https://doi.org/10.15407/materials2022.04-05.099>

Модифікація поверхні базальтових волокон та вуглецевих матеріалів для покращення їх змочування легкоплавкими розплавами

В. П. Красовський*, Н. О. Красовська

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

*E-mail: vitalkras@ipms.kiev.ua

Методом лежачої краплі з використанням способу капілярної очистки розплаву під час досліду вивчено вплив металевих плівок та покриттів на змочування підкладок з гарячеполірованого базальтового матеріалу, графіту марки МПГ-б, композиційних матеріалів на основі високомодульних вуглецевих волокон, стрічок та тканин розплавами In, Sn, Pb у вакуумі $(1-2) \cdot 10^{-3}$ Па в інтервалі температур 400–700 °С. Для плівок були вибрані метали V, Nb, Cu та Ni, які напиляли на матеріали методом електронно-променевого випарювання металів у вакуумі. Для покриттів використовували порошки Ti, Ni. Характер залежності кута змочування від товщини плівки є лінійне зменшення кута з ростом товщини плівки. Проведені дослідження показали можливість застосування подвійних плівок V–Cu, V–Ni для виготовлення композиційних матеріалів з базальтових волокон.

Ключові слова: *крайовий кут змочування, металеві плівки та покриття, базальтові та вуглецеві матеріали, легкоплавкі метали.*

Вступ

Розвиток промисловості потребує розробки нових матеріалів, які здатні забезпечити роботу конструкцій за різних умов та температур. Висока міцність та жароміцність, жаро- та термостійкість, мала густина — далеко не повний перелік характеристик, які повинні мати сучасні матеріали атомної та ракетної техніки, енергетики, електроніки, хімії та багатьох інших галузей народного господарства [1–6].

Для розробки композиційних матеріалів на основі металевої матриці використовуються різні армуючі матеріали — вуглецеві, карбідні, оксидні, базальтові та скловолокна. Зміцнення легкоплавких металевих (в тому числі алюмінієвих) сплавів армуючою неметалевою фазою має науковий та практичний інтерес.

Нанесення тонкого шару металевих плівок на неметалеві матеріали та вивчення закономірностей змочування їх металевими розплавами використовується як один з методів, що поліпшують процеси виготовлення композиційних матеріалів та паяння неметалевих матеріалів з металами. Відомо, що плівки перехідних тугоплавких металів покращують змочування оксидних матеріалів і графіту [7—9] та збільшують адгезію розплаву та матеріалу підкладки. Покриття, нанесені на графіт, базальт, можуть виступати як захисний шар, який зменшує інтенсивність взаємодії металевого розплаву та твердого тіла.

Виготовлення композиційних матеріалів з вуглецевих волокнистих матеріалів та металевих матриць зі свинцю та його сплавів, а також з'єднання їх за допомогою паяння між собою та металевими каркасами має важливе значення. Оксидні, скляні волокна, виготовлені з відходів електровакуумного скла, можуть бути використані для виготовлення композиційних матеріалів, що будуть забезпечувати захист від іонізуючого випромінювання.

Метою досліджень є вивчення впливу на змочування розплавами легкоплавких металів плівок тугоплавких металів, нанесених на базальтові, вуглецеві матеріали, оксидні волокна, та розробка припоїв для паяння вуглець-вуглецевих матеріалів.

Методика дослідження та матеріали

Змочування вивчали методом лежачої краплі з використанням способу капілярної очистки розплаву під час досліду. Спосіб капілярної очистки полягає в тому, що металевий розплав з графітової крапельниці проходить через капіляр (діаметр 1 мм), який встановлено вертикально над підкладкою, і формує краплю рідини на поверхні, що досліджується. Це дозволяє проводити окремий нагрів розплаву та підкладки, капілярну та термовакuumну очистку розплаву, а також термовакuumну очистку поверхні плівок. Крім того, це є модельною схемою процесу просочення неметалевих каркасів матричними розплавами для виготовлення композиційних матеріалів методом самочинного просочення у вакуумі. Дослідження проводили в вакуумі $(1—2) \cdot 10^{-3}$ Па в інтервалі температур 400—700 °С.

Як рідку фазу використовували чисті метали: In марки “000”, Sn марки ОВЧ-000, Pb марки ОВЧ, які попередньо переплавляли в вакуумі в графітових тиглях. Для досліджень як тверду фазу застосовували підкладки з гарячеполірованого базальтового матеріалу Підгорнянського родовища, графіту марки МПГ-6, композиційних вуглецевих матеріалів на основі високомодульних вуглецевих волокон, вуглецевих стрічок та тканин, таких як М-6, КУП-2ВМ, Гравітол.

Для плівок були вибрані метали: електrolітичні ванадій, ніобій та нікель, а також мідь марки В3 (чистотою 99,995%). Металеві плівки напиляли на базальт методом електронно-променевого випарювання металів у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Товщину плівок виміряли на профілографі типу “Калібр” по методиці, описаній у роботі [10], та за допомогою оптичного методу на безконтактному інтерференційному 3D профілографі “Optical Profiler Micron alpha” [8]. Подвійні плівки V—Cu, V—Ni напиляли

послідовно перший шар та одразу другий без розгерметизації вакуумної камери. Температура підкладки під час напилення була 100—200 °С.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати досліджень змочування металевих плівок, що напилені на поверхню базальтового матеріалу, розплавами легкоплавких металів наведено в табл. 1 та на рис. 1. З ростом товщини плівки та температури експерименту змочування свинцем, оловом та індієм плівок V, Nb покращується. Характер залежності крайовий кут—товщина плівки для усіх систем, що вивчаються, однаковий: величина кута лінійно зменшується з ростом товщини плівки від крайового кута змочування металом поверхні базальту до величини крайового кута змочування розплавом компактного металу плівки (V, Nb). Товщина плівки, починаючи з якої кут змочування не змінюється (порогова товщина плівки), для всіх адгезійно-активних металів, що мають високу спорідненість до кисню, близька і для ванадію складає $200 \cdot 10^{-10}$ м, для ніобію — біля $100 \cdot 10^{-10}$ м. Для металів, що мають низьку спорідненість до кисню (Cu, Ni), вона дорівнює біля $1000 \cdot 10^{-10}$ м. Олово краще змочує плівки V, Nb, ніж індію та свинець.

Ступінь змочування розплавом металу металізованої поверхні неметалу залежить від кількості напиленого металу (товщина плівки), структури плівки (суцільна, острівкова), адгезійного притягання плівка—підкладка [8, 10].

Ванадій та ніобій мають достатньо велику спорідненість до кисню і адгезійні зв'язки з поверхнею базальту повинні бути міцними. За малих

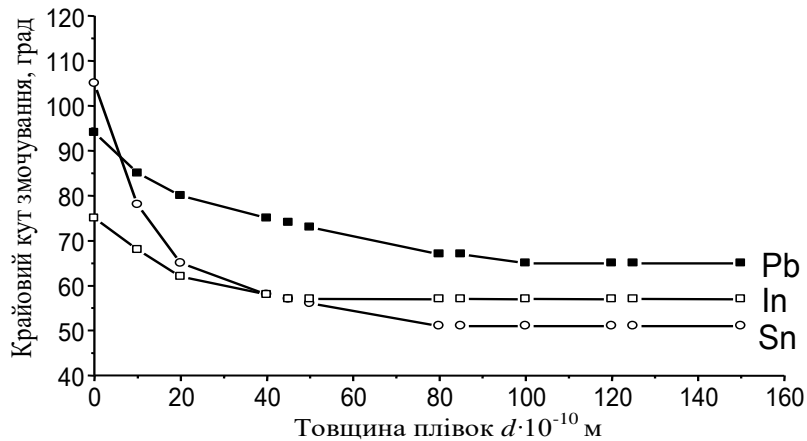


Рис. 1. Змочування базальту з напиленими шарами ніобію розплавами свинцю, індію та олова за температури 600 °С.

Т а б л и ц я 1. Залежність крайового кута змочування від товщини плівки ванадію за температури 700 °С

Метал	Товщина плівок ванадію $d \cdot 10^{-10}$ м										
	0	15	30	50	75	100	150	200	225	300	450
Крайовий кут змочування, град											
Sn	90	87	80	79	75	65	52	38	35	34	34
Pb	78	76	71	70	69	66	56	52	50	49	49

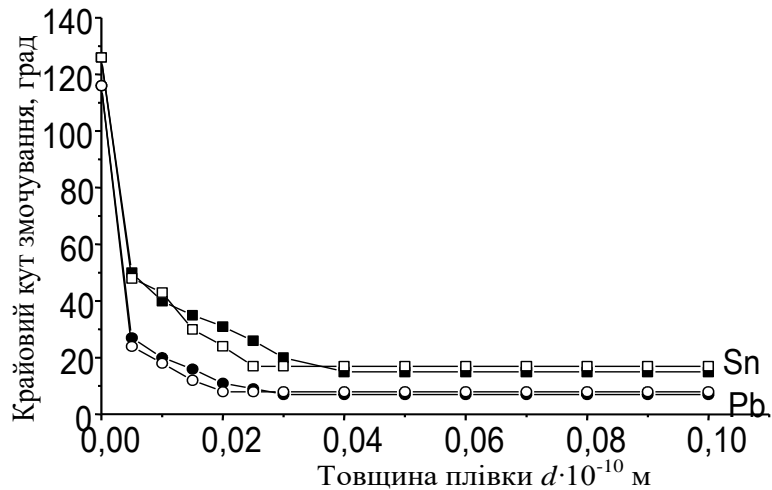


Рис. 2. Змочування базальту з напиленими шарами подвійних плівок V—Cu та V—Ni розплавами олова та свинцю за температури 600 °С.

товщин (до $100 \cdot 10^{-10}$ м) плівки V, Nb після відпалу мають острівкову структуру, як у випадку V—SiO₂ [9]. Зростання товщини металу, що напильється, приводить до збільшення кількості острівків в плівках, аж до їхньої суцільності. Це приводить до покращення змочування підкладок з плівками в порівнянні з неметалізованими підкладками.

Плівки V, Nb мають меншу спорідненість до базальту (кисню), ніж плівки Ti, тому вони повинні менше залежати від взаємодії з поверхнею базальту. Для покращення змочування можливо використання подвійних плівок, де як другий шар металу застосовують мідь та нікель, що добре змочуються оловом та свинцем. Подвійні плівки V—Cu та V—Ni сприяють змочуванню базальту (рис. 2). Проведені дослідження показали можливість використання подвійних плівок для виготовлення композиційних матеріалів з базальтових волокон та матричного металу (легкоплавкі метали).

Результати змочування композиційних вуглець-вуглецевих матеріалів з нанесеним шаром порошків титану та нікелю розплавами свинцю наведено в табл. 2. Системи розплав свинцю—композиційний вуглецевий матеріал плюс шари нікелю або титану характеризуються температурним порогом змочування, іншими словами, є така температура, з перевищенням якої настає різке покращення змочування. Такими критичними для матеріалів з шарами Ti та Ni є температури 500 та 700 °С відповідно. Розтікання свинцю за температури 550 °С (шар Ti) мало місце впродовж 120—150 хв. Подальше збільшення витримки до 180 хв не приводило до зміни величини кута. За температури 600 °С розтікання закінчувалось впродовж 20—30 хв. Розтікання свинцю за температури 750 °С (шар Ni) проходило впродовж 30—40 хв. Порівняння результатів дослідження по змочуванню композиційних вуглецевих матеріалів та графіту МПГ-6 з шаром порошків Ti або Ni розплавами свинцю показало, що змочуваність їх близька та знаходиться в межах 3—5°.

Т а б л и ц я 2. Змочування композиційних вуглецевих матеріалів з нанесеними покриттями Ni та Ti розплавами свинцю

Матеріал	Покриття	Крайовий кут змочування, град							
		350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
Гравімол	Титанове	127	127	127	127	54	10	—	—
	Нікелеве	138	138	126	125	123	122	122	122
КУП-ВМ	Титанове	—	125	125	125	40	9	—	—
	Нікелеве	—	110	—	97	94	87	85	65
М-6	Титанове	129	127	125	120	37	7	7	7
	Нікелеве	—	132	—	132	—	132	—	132
МПГ-6	Титанове	133	133	133	133	46	7	—	—

Гірше змочування (за більших температур) свинцем композиційних вуглецевих матеріалів з шаром Ni пояснюється меншою спорідненістю Ni до вуглецю в порівнянні з Ti.

Згідно з хімічною теорією змочування, малі значення кутів змочування та висока робота адгезії металевих розплавів к твердим неметалевим матеріалам можливі за умови протікання на міжфазній границі інтенсивної хімічної реакції взаємодії. Її інтенсивність визначається величиною зменшення вільної енергії реакції взаємодії ΔG рідкого металу зі змочуванним матеріалом та для даної твердої фази (базальтових матеріалів) залежить від спорідненості металу рідкої фази до кисню. Крім того, відомо, що хімічна взаємодія та змочування оксидів повинні бути тим сильніші, чим меншу міцність має зв'язок між атомами металу та кисню в оксиді твердої фази [11].

Дослідження змочування металевими розплавами бінарних розчинів залежно від складу встановили загальну кореляцію між міцністю зв'язку метал—кисень. Середня величина міцності зв'язку кисню з металом в оксидній фазі та ΔG оксидної фази змінюються залежно від концентрації фази лінійно згідно з формулою

$$\Delta G = \Delta G_1 \cdot x + \Delta G_2 \cdot (1 - x), \quad (1)$$

де x — концентрація оксиду в твердому розчині.

Крім хімічного складу базальту (спорідненість до кисню металів оксидів, що складають базальт), термодинамічної міцності матеріалів (енергії Гіббса формування сполуки), на змочування впливає стан поверхні металу, іншими словами, присутність оксидної плівки на ній. Очистка легкоплавких металів здійснюється протисканням їх через капіляр. Це зменшує крайовий кут змочування.

Одним з факторів, який покращує змочування неметалевого матеріалу розплавом, є нанесення металевих покриттів. Ступінь змочування розплавом металу матриці металевих покриттів, нанесених на неметали, визначається рядом факторів: кількістю напиленого металу (товщина плівки), структурою плівки (суцільна, острівкова), адгезійним тяжінням плівка—підкладка, змочуванням продуктів реакції взаємодії плівки з компонентами твердої фази, розчиненням плівки в розплаві металу, що змочується.

Висновки і перспективи

З ростом товщини плівок ванадію та ніобію та з підвищенням температури експерименту змочування поверхні базальтового матеріалу свинцем, оловом та індієм покращується. Характер залежності крайовий кут—товщина плівки для усіх систем, що вивчаються, однаковий: величина кута лінійно зменшується з ростом товщини плівки від крайового кута змочування металом поверхні базальту до величини крайового кута змочування розплавом компактного металу плівки (V, Nb).

Товщина плівки, починаючи з якої кут змочування не змінюється для всіх адгезійно-активних металів, що мають високу спорідненість до кисню, близька і для V складає $200 \cdot 10^{-10}$ м, для Nb — біля $100 \cdot 10^{-10}$ м.

Проведені дослідження показали можливість використання подвійних плівок V—Cu і Nb—Cu для виготовлення композиційних матеріалів з базальтових волокон та матричного металу (легкоплавкі метали).

Отримані результати дозволяють застосовувати пасти титану для одержання композиційних матеріалів з вуглецевих матеріалів з матрицями зі свинцю.

Список літератури

1. *Композиционные материалы волокнистого строения*. К.: Наук. думка, 1970. 403 с.
2. Матусевич А.С. *Композиционные материалы на металлической основе*. Минск: Наука и техника, 1978. 216 с.
3. *Углеродные волокна*. Москва: Мир, 1987. 304 с.
4. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. *Основы производства базальтовых волокон и изделий*. Москва: Теплоэнергетик, 2002. 416 с.
5. Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Функциональные наноматериалы*. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
6. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. *Физикохимия композиционных материалов*. Москва: Изд-во МГУ, 1978. 256 с.
7. Найдич Ю.В., Волк Г.П., Островская Л.Ю., Григоренко Н.Ф., Черниговцев Е.П. Исследование методом кино съемки кинетики пропитки металлическими расплавами пористых сред из алмаза и графита. *Порошковая металлургия*. 1988. № 6. С. 79—82.
8. Krasovsky V.P., Kostyuk B.D., Gab I.I., Krasovskaya N.A., Stetsyuk T.V. Effect of metallic nanocoatings deposed on silicon oxide on wetting by filler melts. I. Wetting of Ti, Nb, Cr, V, and Mo nanocoatings deposited on SiO₂ with filler melts. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2020. Vol. 59, No. 1—2. P. 29—34.
9. Krasovsky V.P., Kostyuk B.D., Gab I.I., Krasovskaya N.A., Stetsyuk T.V. Effect of metallic nanocoatings deposited on silicon oxide on wetting by filler melts. II. Effect from the annealing of nanocoatings deposited on SiO₂ their structure and interaction with the oxide. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2020. Vol. 59, No. 3—4. P. 134—140.
10. Найдич Ю.В., Костюк Б.Д., Колесниченко Г.А., Шайкевич С.С. Смачиваемость в системе металлический расплав—тонкая металлическая пленка—неметаллическая подложка. *Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела*. К.: Наук. думка, 1975. С. 15—27.
11. Naidich Y.V. Advance in the theory of ceramics/liquid metal systems wettability. Peculiarity of contact processes for transition and non-transition metals. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2013. Вып. 46. С. 3—62.

References

1. Composite Materials of Fibrous Structure (1970). K.: Nauk. dumka, 403 p. [in Russian].

2. Matusyevych, A. S. (1978). Composite Materials on Metallic Base. Mynsk: Nauka y tekhnika, 216 p. [in Russian].
3. Carbon Fibers. (1987). Moscow: Myr, 304 p. [in Russian].
4. Dzhyhyrys, D. D., Makhova M. F. (2002). Basics of Production of Basalt Fibers and Products. Moscow: Teploenerhetyk, 416 p. [in Russian].
5. Elyseev, A. A., Lukashyn, A. V. (2010). Functional Materials. Moscow: FYZMATLYT, 456 p. [in Russian].
6. Sokolovskaia, E. M., Huzei, L. S. (1978). Physical Chemistry Composite Materials. Moscow: Yzd-vo MHU, 256 p. [in Russian].
7. Naidych, Yu. V., Volk, H. P., Ostrovskaya, L. I., Hryhorenko, N. F., Chernyhovtsev, E. P. (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. Krasovskyy, V. P., Kostyuk, B. D., Gab, I. I., Krasovskaya, N. A., Stetsyuk, T. V. (2020). Effect of metallic nanocoatings deposited on silicon oxide on wetting by filler melts. I. Wetting of Ti, Nb, Cr, V, and Mo nanocoatings deposited on SiO₂ with filler melts. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 59, No. 1/2, pp. 29—34. doi: <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00135-8>
9. Krasovskyy, V. P., Kostyuk, B. D., Gab, I. I., Krasovskaya, N. A., Stetsyuk, T. V. (2020). Effect of metallic nanocoatings deposited on silicon oxide on wetting by filler melts. II. Effect from the annealing of nanocoatings deposited on SiO₂ their structure and interaction with the oxide. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 59, No. 3/4, pp. 134—140. doi: <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00146-5>
10. Naidych, Yu. V., Kostyuk, B. D., Kolesnychenko, H. A., Shaikevych, S. S. (1975). Wettability in the system metal melt—thin metal film—non-metal substrate. V kn.: Physical Chemistry of Condensed Phases, Superhard Materials and Their Interfaces, K.: Nauk. dumka, pp. 15—27 [in Russian].
11. Naidych, Yu. V. (2013). Advance in the theory of ceramics/liquid metal systems wettability. Peculiarity of contact processes for transition and non-transition metals. Adgeziya Rasplavov i Payka Materialov, Vyp. 46, pp. 3—62.

Surface modification of basalt fibers, oxide and carbon materials for improvement their wetting with low-melting melts

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

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

*E-mail: vitalkras@ipms.kiev.ua

The effect of metal coatings and coverings on wetting of substrates by In, Sn, Pb in vacuum ($1-2 \cdot 10^{-3}$ Pa) in the temperature range 400—700 °C was studied by the sessile drop method using the capillary purification method of melt. Substrates of hot-polished basalt material, MPG-6 graphite, composite materials based on high-modulus carbon fibers, tapes and fabrics used. Vanadium, niobium, copper and nickel metals were chosen for the coatings, which were sprayed on the materials by electron beam evaporation of metals in vacuum, and titanium, nickel powders for the coatings were used. The nature of the wetting angle dependence on the film thickness is a linear decrease in the angle with increasing film thickness. Studies have shown the possibility of using double films V—Cu, V—Ni for the manufacture of composite materials from basalt fibers. Wetting the vanadium and niobium coatings on surface of the basalt material at by lead, tin and indium improves with increasing film thickness and experimental temperature. The nature of the contact angle—coating thickness dependences for all studied systems is the same: the angle value decreases linearly with increasing film thickness from the angle wetting of the basalt surface to the wetting angle of the compact metal film (V, Nb). The coating thickness, when the contact angle wetting for all adhesive-active metals with high oxygen affinity does not change, is close, and for vanadium is $200 \cdot 10^{-10}$ m, for niobium about $100 \cdot 10^{-10}$ m. Studies have shown the possibility of using double V—Cu and Nb—Cu films for the manufacture of composite materials from basalt fibers and matrix metal.

Keywords: contact angle wetting, metal coatings and covering, basalt and carbon materials, low-melting metals.