

## ПРОЦЕССЫ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ С МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Е.В. Суховая, В.А. Сыроватко, Ю.В. Сыроватко

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара*

Поступила в редакцию 10.06.2011

В работе исследованы процессы контактного взаимодействия, которые происходят во время пропитки композиционных материалов на границах раздела между микрокристаллическим наполнителем и связкой на железной основе. Определено структурный и фазовый состав зон контактного взаимодействия. Установлено уменьшения ширины зон растворно-диффузионного раздела на границах деления композиционных материалов в случае применения в их составе микрокристаллического эвтектического сплава-наполнителя W-C. Уменьшение ширины зон с увеличением скорости охлаждения микрокристаллического наполнителя объяснимо в рамках квантово-механической модели. С целью дополнительного уменьшения ширины зон контактного взаимодействия предложено легировать втектический сплав-связки Fe-C-B-P молибденом.

**Ключевые слова:** композиционный материал, микрокристаллический наполнитель, процессы контактного взаимодействия, растворение и диффузия, квантово-механическая модель

У роботі досліджено процеси контактної взаємодії, що відбуваються під час просочення композиційних матеріалів на границях поділу між мікрокристалічним наповнювачем і зв'язкою на залізній основі. Визначено структурний і фазовий склад зон контактної взаємодії. Встановлено зменшення ширини зон розчинно-дифузійного поділу на границях поділу композиційних матеріалів у разі застосування в їх складі мікрокристалічного евтектичного сплаву-наповнювача W-C. Зменшення ширини зон зі збільшенням швидкості охолодження мікрокристалічного наповнювача пояснено в рамках квантово-механічної моделі. З метою додаткового зменшення ширини зон контактної взаємодії запропоновано легувати евтектичний сплав-зв'язку Fe-C-B-P молибденом.

**Ключові слова:** композиційний матеріал, мікрокристалічний наповнювач, процеси контактної взаємодії, розчинення і дифузія, квантово-механічна модель.

In this paper the contact interaction processes occurring at the interfaces between the crystal or microcrystal filler and the iron-based binder during composites infiltration have been investigated. The structural and phase composition of zones appearing at the composites interfaces has been determined. The decrease in dissolution-and-diffusion interface width has been found while microcrystal W-C eutectic alloy is used as a filler. This characteristics also decreases with increase in cooling rate of microcrystal filler which has been explained within the quantum-mechanic model framework. Additionally, the interface width decreases when Fe-C-B-P eutectic binder is alloyed with Mo.

**Keywords:** composites, microcrystal filler, contact interaction processes, dissolution and diffusion, quantum-mechanic model.

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы в микрокристаллическом состоянии обладают уникальными физическими и механическими характеристиками. Дополнительно свойства могут быть повышены за счет использования этих сплавов в составе макрорегетерогенных композиционных материалов. Сочетание в одном материале двух составляющих – наполнителя и связки – обеспечивает комплекс новых свойств, неприсущих им в отдельности. Помимо правильного выбора состава наполнителя и связки создание композиционных материалов требует реше-

ния проблемы термо-механической и физико-химической совместимости структурных составляющих. Поэтому в работе исследовали особенности процессов контактного взаимодействия, которые протекают на границах раздела между гранулами микрокристаллического или кристаллического наполнителя и расплавленным сплавом-связкой, при пропитке композиционных материалов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе сравнивали поведение кристаллического и микрокристаллического эвтекти-

ческого сплава-наполнителя W-C при воздействии расплавленной связки на железной основе при получении композиционных материалов. В качестве кристаллического наполнителя использовали промышленный сплав марки “релит”, охлажденный со скоростью 10 К/с. Микрокристаллический наполнитель ( $V_{\text{охл}} = 10^3 - 10^4$  К/с) аналогичного состава изготавливали методом термоцентрибежного распыления вращающегося стержня [1]. Размеры частиц наполнителя в обоих случаях составляли 30 – 50 мкм. Составы использованных сплавов-связок композиционных материалов указаны в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре полученных композиционных материалов наблюдаются частицы наполнителя, равномерно распределенные в затвердевшем сплаве-связке. Фазовый состав наполнителя после пропитки не изменяется. В его структуре присутствуют эвтектические фазы WC и  $W_2C$ . Причем, размеры эвтектических фаз в микрокристаллическом сплаве-наполнителе составляют 1 – 2 мкм, а в кристаллическом 25 – 30 мкм (рис. 1).

Таблица 1

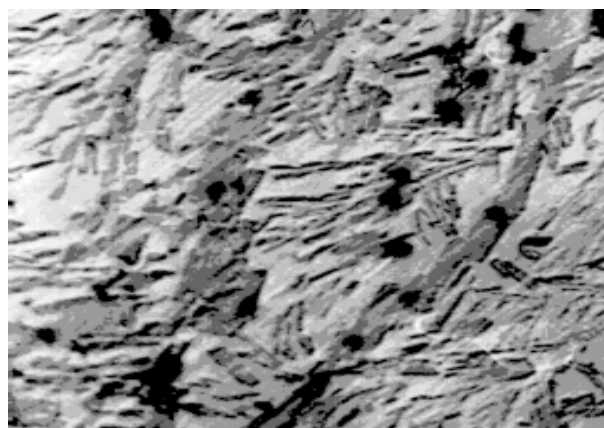
Химический состав связок исследованных композиционных материалов

№ сплава	Сплав-связка	Химический состав сплава-связки*				Скорость охлаждения наполнителя, К/с	Ширина зон контактного взаимодействия, мкм
		С	В	Р	Мо		
1к	Fe-C-B-P	3,0	1,8	1,0	0	10	$8.65 \pm 3,17$
2к	Fe-C-B-P-Mo	3,0	1,8	1,0	0,5	10	$9.35 \pm 4,10$
3к	Fe-C-B-P	3,0	1,8	1,0	0	$10^3/10^4$	$4.8 \pm 1,60/8,9 \pm 2,50$
4к	Fe-C-B-P-Mo	3,0	1,8	1,0	0,5	$10^3/10^4$	$4,4 \pm 2,30/8,30 \pm 2,65$

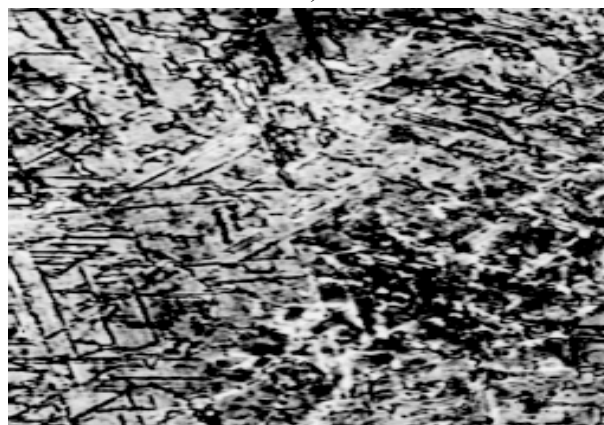
\*Fe – остаток.

Композиционные материалы получали способом печной пропитки при температуре 1180 °С в течении 30 минут. Их структуру изучали методами количественного металлографического, рентгеноструктурного и микро-рентге-носпектрального анализов. Ширину зон контактного взаимодействия определяли при помощи специальной компьютерной программы. Для этого сканировали цифровые микрофотографии композиционных материалов, полученные на микроскопе “Неофот”, с одинаковой плотностью пикселей. Это дало возможность получать цифровые матрицы одинаковой плоскостной размерности. Шаг по абсциссе был равен шагу по ординате и соответствовал 0,15 мкм.

Результаты сканирования использовали для построения поверхностей интенсивности отраженного под микроскопом света, зафиксированной в зонах контактного взаимодействия. Затем строили графики зависимости интенсивности отраженного света (в относительных единицах) от координаты среза. Шаг по ординате соответствовал 9 мкм. Полученные графики обрабатывали с помощью компьютерной программы сингулярного анализа числовых рядов “Гусеница” с выделением трендовой кривой.



а)



б)

Рис. 1. Микроструктуры эвтектического наполнителя W-C,  $\times 300$ : а) – кристаллический; б) – микрокристаллический.

На границах раздела растворно-диффузионного типа между наполнителем и связкой образуются зоны контактного взаимодействия (рис. 2). Со стороны наполнителя в эвтектической структуре WC-W<sub>2</sub>C присутствует фаза Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. Эвтектическая фаза W<sub>2</sub>C растворяется и возле границы раздела остается только слой монокарбида WC. Со стороны матрицы эвтектика Fe-Fe<sub>3</sub>(C,W) легирована вольфрамом и углеродом по сравнению с исходной. Также в ней наблюдаются включения фазы Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C и темные кристаллы округлой формы, идентифицированные как аустенит, легированный вольфрамом и претерпевший перлитный распад. Присутствие аустенитной фазы в структуре границ раздела свидетельствует о значительной интенсивности процессов контактного взаимодействия. Ее образование приводит к снижению эксплуатационных характеристик композиционных материалов [2].

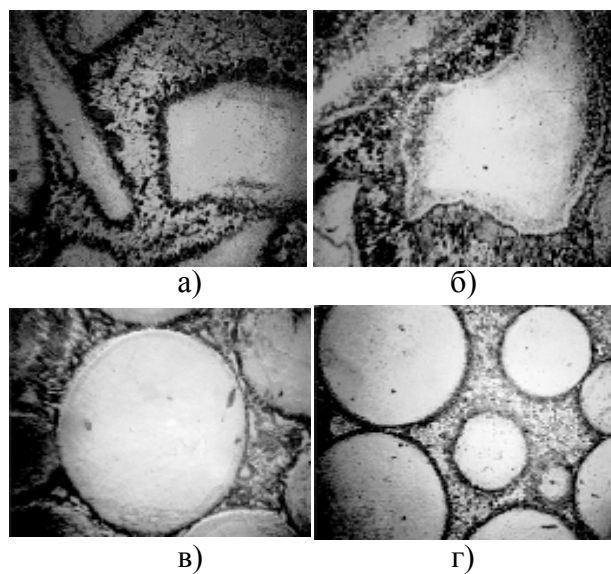


Рис. 2. Микроструктуры композиционных материалов, x100: а) – № 1к, б) – № 2к; в) – № 3к; г) – № 4к.

Построение поверхности интенсивности отраженного под микроскопом света показывает, что в случае связки Fe-C-B-P, упрочненной кристаллическим наполнителем, на границах раздела наблюдается неоднородная размытая зона контактного взаимодействия шириной до 5,5 – 12 мкм (рис. 3а, табл. 1). При увеличении скорости охлаждения наполнителя вид зоны контактного взаимодействия почти не изменяется, однако ее ширина уменьшается (рис. 3в). Аналогичный результат

наблюдается при введении молибдена в сплав-связку Fe-C-B-P, упрочненный кристаллическим наполнителем W-C (рис. 3б). Однако замена в этой связке кристаллического наполнителя на микрокристаллический приводит к образованию практически однородной с гладкими краями зоны контактного взаимодействия (рис. 3г). Легирование связки молибденом вызывает увеличение ширины зон в случае кристаллического наполнителя и уменьшение – в случае микрокристаллического (табл. 1). Из результатов анализа выделенных участков зоны контактного взаимодействия следует, что растворение микрокристаллического наполнителя в расплавленных связках происходит с меньшей скоростью. За счет этого достигается уменьшение ширины зон контактного взаимодействия в среднем на 35%.

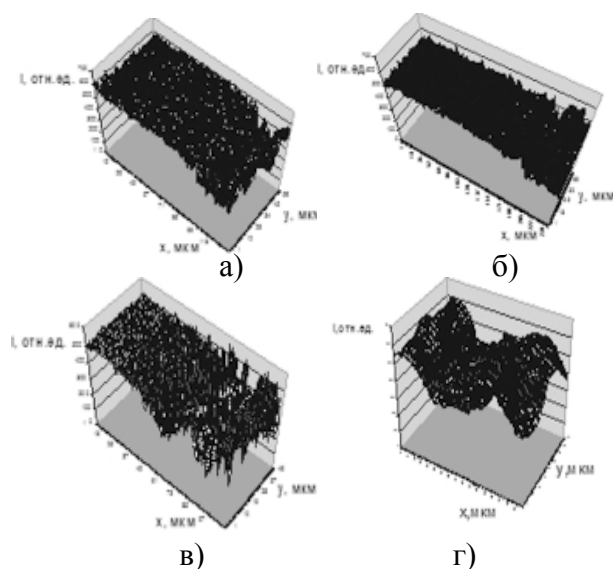


Рис. 3. Поверхности интенсивности отраженного света для образцов: а) – № 1к; б) – № 2к; в) – № 3к; г) – № 4к.

Анализ графиков зависимости интенсивности отраженного света от координаты среза показывает, что кривая тренда имеет осциллирующий характер (рис. 4), что можно объяснить многофазной структурой зон контактного взаимодействия. Из приведенных линий тренда следует уменьшение количества кристаллов аустенита на границах раздела при увеличении скорости охлаждения наполнителя (рис. 4в, г). Введение молибдена в сплав-связку, упрочненную микрокристаллическим наполнителем, также приводит к уменьшению количества фаз в зоне контактного взаимодействия (рис. 4г).

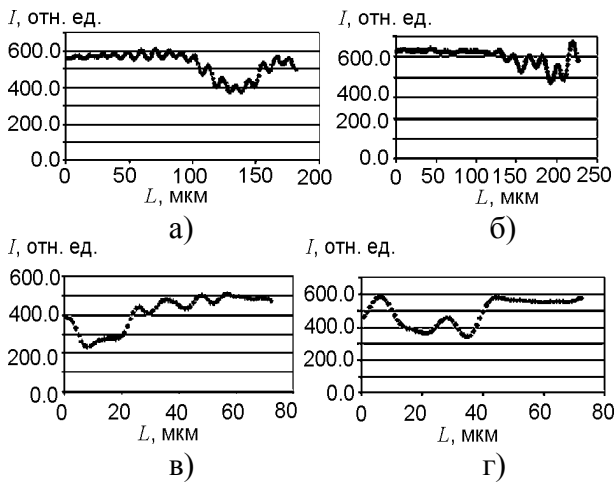


Рис. 4. Аппроксимированная линия тренда, полученная из графиков зависимости интенсивности отраженного света от координаты среза: а) – № 1к; б) – № 2к; в) – № 3к; г) – № 4к.

В случае малой ширины зоны контактного взаимодействия на рассматриваемом срезе в композиционных материалах со связкой Fe-C-B-P-Mo и микрокристаллическим наполнителем числовые ряды дают гладкий тренд без осциллирующих фрагментов (рис. 5). Аппроксимация таких рядов показывает, что значения показателя экспоненциальной зависимости снижения интенсивности отраженного света, связанного с концентрацией атомов вольфрама в связке, составляют  $0,080 - 0,157 \text{ мкм}^{-1}$  (среднее  $0,107$ ).

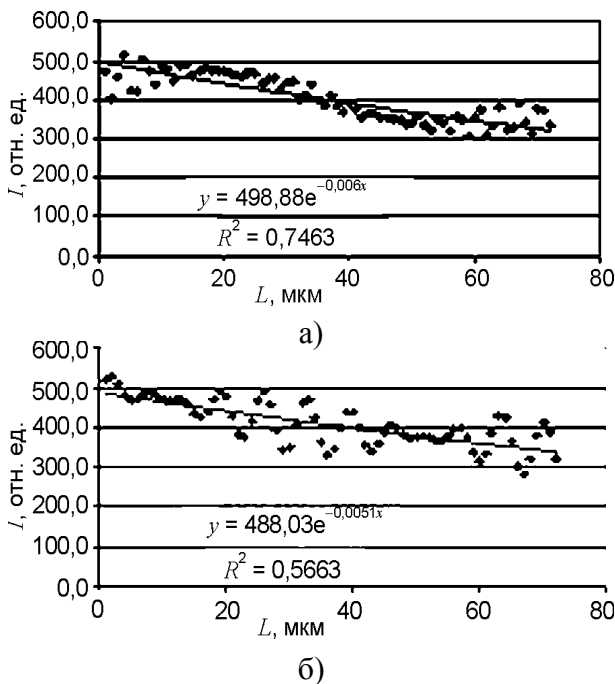


Рис. 5. Зависимости интенсивности отраженного света от координаты среза в случае линии тренда, имеющей неосциллирующий вид: а) – № 3к; б) – № 4к.

Ширина зон контактного взаимодействия и скорость растворения микрокристаллического наполнителя уменьшается в случае гранул большего радиуса, охлажденных со скоростью  $10^3 \text{ К/с}$ . Это явление можно объяснить с помощью расчетной модели, основанной на принципах квантовой механики [3]. Для этого сферические частицы наполнителя рассматривают как трехмерные потенциальные ямы. Уравнение Шредингера решают в виде волновой функции в стационарном состоянии для случаев внутри и вне ямы. Из условия непрерывности волновой функции, определенного уравнением сшивки, следует, что минимальная отрицательная энергия связи, позволяющая сохранять структуру гранул наполнителя, обратно пропорциональна квадрату их радиуса, а именно:

$$U_{0\min} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2},$$

где  $m$  – масса атома,  $a$  – радиус частицы наполнителя.

## ВЫВОДЫ

1. Изучение особенностей процессов контактного взаимодействия на границах раздела между эвтектическим сплавом-наполнителем W-C и связками Fe-C-B-P и Fe-C-B-P-Mo показывает, что их протекание приводит к появлению в композиционных материалах зон контактного взаимодействия растворно-диффузионного типа. Присутствие в их структуре аустенитной фазы снижает эксплуатационные свойства композиционных материалов.
2. Предотвратить образование нежелательной аустенитной фазы можно путем снижения интенсивности процессов контактного взаимодействия в случае использования в составе композиционных материалов микрокристаллического эвтектического наполнителя W-C. Ширина зон контактного взаимодействия также уменьшается при легировании сплава-связки Fe-C-B-P молибденом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Юзвенко Ю.А., Фруммин Е.И., Пашенко М.А. Сферический релит. Способ получения и свойства//Порошковая металлургия. – 1975. – №7. – С. 1-5.

2. Суховая Е.В., Сыроватко Ю.В. Влияние Р и Мо на формирование границ раздела в композиционных материалах со связкой Fe-B-C// Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна. – 2010. – Вип. 34. – С. 219-225
3. Портной К.И., Богданов В.И., Фукс Д.Л. Расчет взаимодействия и стабильности фаз. – М.: Металлургия, 1981. – 248 с.
2. Suhovaja E.V., Syrovatko Ju.V. Vlijanie R i Mo na formirovanie granic razdela v kompozicionnyh materialah so svjazkoj Fe-V-S//Visnik Dnipropetrovs'kogo nacional'nogo universitetu zaliznichnogo transportu im. akad. V. Lazarjana. – 2010. – Vip. 34. – S. 219-225.
3. Portnoj K.I., Bogdanov V.I., Fuks D.L. Raschet vzaimodejstvija i stabil'nosti faz. – М.: Metallurgija, 1981. – 248 s.

#### LITERATURA

1. Juzvenko Ju.A., Frumin E.I., Pashhenko M.A. Sfericheskij relit. Sposob poluchenija i svojstva //Poroshkovaja metallurgija. – 1975. – № 7. – S. 1-5.