

УДК 680.18:669.71

Е. В. Сухова, Ю. В. Сыроватко

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ПРОПИТКЕ МАКРОГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В работе изучены, с использованием количественного металлографического, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального и статистического методов, фазовый и структурный составы зон контактного взаимодействия, образующихся в композиционных материалах на границах раздела между наполнителем W–C и матрицей Fe–C–W–P–Mo. Закономерности структурообразования границ раздела растворно-диффузионного типа объяснены с учетом формализма регулярных растворов, согласно которому ион Mo, создающий вокруг себя неравномерно заряженное ионное облако, рассматривается как локальное возмущение. Подготовлены рекомендации относительно путей управления интенсивностью процессов контактного взаимодействия между наполнителем и расплавленной связкой при пропитке композиционных материалов.

Ключевые слова: композиционный материал, пропитка, структура, статистический анализ, формализм регулярного раствора, ион.

Введение. Постановка задачи

Как известно, макрогетерогенные композиционные материалы (МКМ) на железной основе перспективны для широкого применения в качестве защитных покрытий на деталях металлургического и горнорудного оборудования [1], причём их высокая эксплуатационная стойкость достигается за счёт армирования изготовленными из карбидов вольфрама частицами наполнителя, а сопротивление хрупкому разрушению обеспечивается эвтектической матрицей на основе сплава Fe–C благодаря задействованию особого механизма рассеяния энергии. В частности, применение в составе МКМ эвтектических сплавов на основе железа позволяет выйти на более высокий уровень эксплуатационных свойств, и особенно при повышенных рабочих температурах.

Вместе с тем, недостатком этих сплавов является их активное взаимодействие, в условиях наличия температуры пропитки, с армирующими частицами карбидов вольфрама, в результате которого в структурах границ раздела между железной матрицей и наполнителем появляются такие снижающие эксплуатационные свойства материала нежелательные хрупкие фазы, как карбид Fe_3W_3C и распавшийся аустенит, присутствующие в зонах контактного взаимодействия со стороны матрицы. И, кроме того, вблизи границ раздела изменяются структуры сплавов-наполнителей: количество кристаллов WC практически не изменяется, а W_2C – вследствие преимущественного растворения именно этой фазы в ходе пропитки – уменьшается.

Также с целью уменьшения скорости растворения наполнителя в свое время в работе [2] было предложено использовать полученные методом термометрбежного распыления вращающегося стержня гранулы наполнителя сферической формы, когда позитивный результат достигается благодаря уменьшению площади контакта сферических частиц с расплавленными связ-

© Сухова Елена Викторовна, доктор технических наук, профессор кафедры экспериментальной физики и физики металлов (КЭФФМ) Днепропетровского национального университета им. О. Гончара; 49010, г. Днепр, просп. Гагарина, 72; тел. моб. (098) 540-00-73; e-mail: sukhovaya@ukr.net; Сыроватко Юлия Владимировна, аспирант КЭФФМ; тел. моб. (068) 905-27-90; e-mail: ula_syrovatko@mail.ru

ками. И, кроме того, нами установлено, что дополнительно интенсивность процессов контактного взаимодействия при пропитке можно уменьшить за счет снижения температуры плавления связки Fe–C путем введения в ее состав бора и фосфора [3], а также что положительного результата можно ожидать при легировании связки препятствующими диффузии углерода и вольфрама из частиц наполнителя в процессе их растворения компонентами.

Исходя же из того, что перспективным легирующим элементом, в связи с этим, является Mo [4], в настоящей нашей работе изучено влияние легирования именно молибденом связки Fe–C–B–P на интенсивность процессов контактного взаимодействия на границах раздела при пропитке макроготерогенных композиционных материалов, армированных карбидами вольфрама, с целью управления их структурой и свойствами.

Материалы и методики экспериментов

Композиционные материалы получали методом печной пропитки при температуре 1180 °C на протяжении 30 минут. В качестве связки использовали эвтектический (и в т.ч., в количестве до 0,5 масс.%, легированный молибденом) сплав Fe–3%С–1,8%B–1%P, а в качестве наполнителя – имеющие микрокристаллическую структуру гранулы эвтектического сплава W–3,7%С, изготовленные методом термоцентробежного распыления вращающегося стержня [2]. Структуру этих материалов изучали методами количественного металлографического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, а для измерения ширины и относительного содержания фаз в структурах зон контактного взаимодействия между наполнителями и матрицами использовали, наряду с металлографическим, и оригинальный статистический метод, суть которого состояла в том, что, используя специальную компьютерную программу, сканировали цифровые микрофотографии структур композиционных материалов, трансформировали их в двумерные матрицы (при этом цифровые значения изображений соответствовали интенсивностям отраженного под микроскопом света), строили интегральные распределения плотности вероятности попадания значений интенсивностей в заданные интервалы и по расположению фаз в структурах материалов определяли распределение интенсивностей отраженного от поверхности шлифа света материалов.

Далее использовали метод выделения гауссиан из интегрального распределения [5], когда каждая из них соответствовала определенной фазе в структуре исследуемых нами материалов (так, с целью определения относительного содержания фаз измеряли площадь той или иной соответствующей гауссианы по отношению к их суммарной площади), а для измерения ширины зон контактного взаимодействия строили – используя программу сингулярного анализа числовых рядов «Гусеница» с выделением трендовых кривых – графики зависимостей интенсивности отраженного света от координаты среза в декартовых координатах [6], где наиболее осциллирующие части этих кривых соответствовали многофазным структурам зон контактного взаимодействия в каждом конкретном композиционном материале.

Результаты исследований

Нами было установлено, что после пропитки в структурах материалов наблюдаются равномерно распределенные в затвердевших связках гранулы феррических наполнителей (табл. 1):

Таблица 1

Результаты количественного металлографического анализа образцов композиционных материалов

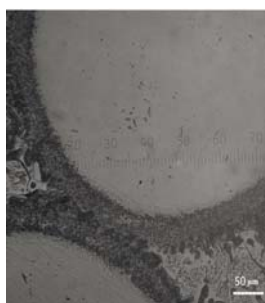
Связка	Объемное содержание наполнителя, об. %	Средний размер наполнителя, мкм	Среднее расстояние между гранулами наполнителя, мкм
Fe-B-C-P	57,3 ± 9,0	550,7 ± 16,2	364,8 ± 18,1
Fe-B-C-P-Mo	63,8 ± 7,7	496,5 ± 16,5	325,6 ± 386,4

Кроме того, определено, что на границах раздела между наполнителями и матрицами образуются зоны контактного взаимодействия [4, 8], причем если со стороны наполнителя, кроме эвтектики WC-W₂C, вблизи упомянутых границ присутствуют слои монокарбида WC и фазы Fe₃W₃C, а содержание тут железа – и особенно в фазах WC – повышено, уменьшаясь только по мере удаления вглубь частиц наполнителей, то со стороны матрицы в эвтектической структуре Fe-Fe₃(C, W) присутствуют включения фазы Fe₃W₃C и, по сравнению с исходной структурой, эти эвтектики легированы вольфрамом и углеродом, вызывающими увеличение их микротвердости в зонах контактных взаимодействий в среднем на 1,5±0,4 ГПа (табл. 2; рис. 1):

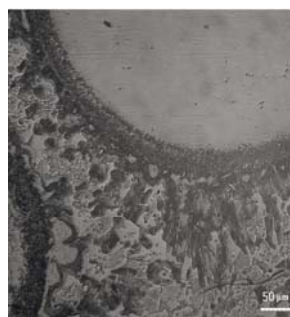
Таблица 2

Общая микротвердость структурных составляющих композиционных материалов (в ГПа)

Связка	Матрица			Наполнитель		
	возле границы	на расстоянии от границы	относительное изменение, %	возле границы	на расстоянии от границы	относительное изменение, %
Fe-B-C-P	5,5±2,9	5,6±1,0	2,6	22,3±4,8	25,2±3,6	13,1
Fe-B-C-P-Mo	4,9±2,3	5,2±0,6	6,5	20,0±1,5	20,9±3,3	4,0



а



б

связки: а – Fe-C-B-P; б – Fe-C-B-P-Mo

Рис. 1. Микроструктуры композиционных материалов; x400

Наши же измерения ширины зон контактного взаимодействия показывают, что в композиционных материалах с легированными молибденом связками Fe-C-B-P она уменьшается в среднем на 15–20 % (о чем свидетельствует и изменение относительного содержания фаз в этих зонах), а также что, согласно данным количественного металлографического анализа, относительное со-

держание эвтектики $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ и кристаллов W_2C в зонах контактного взаимодействия МКМ со связкой Fe-C-B-P-Mo , по сравнению с МКМ со связкой Fe-C-B-P , увеличивается, тогда как кристаллов $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ и WC – уменьшается, причем отсутствуют выделения распавшейся аустенитной фазы. Вместе с тем, более точно ширину и относительное содержание этих фаз определили благодаря использованию статистического метода (табл. 3):

Таблица 3

Результаты определения ширины и относительного содержания фаз в зонах контактного взаимодействия (ЗКВ) МКМ

Связка	Содержание структурной составляющей, об.%				Ширина ЗКВ, мкм	
	$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	эвтектика $\text{Fe}+\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$	WC	W_2C	количественная металлография	статистический метод
Fe-C-B-P	$38,0\pm 0,3$	$10,1\pm 0,2$	$42,8\pm 0,3$	$9,1\pm 0,4$	$82,22\pm 3,8$ 7	$96,08\pm 1,93$
Fe-C-B-P-Mo	$23,6\pm 0,4$	$23,0\pm 0,1$	$34,6\pm 0,2$	$18,8\pm 0,3$	$78,12\pm 3,8$ 9	$79,26\pm 1,17$

И также было установлено, что с увеличением диаметров гранул наполнителей (при пропитке и связками Fe-C-B-P , и Fe-C-B-P-Mo) ширина зон контактного взаимодействия уменьшается, причем минимальная скорость растворения при размерах гранул 650–750 мкм (рис. 2):

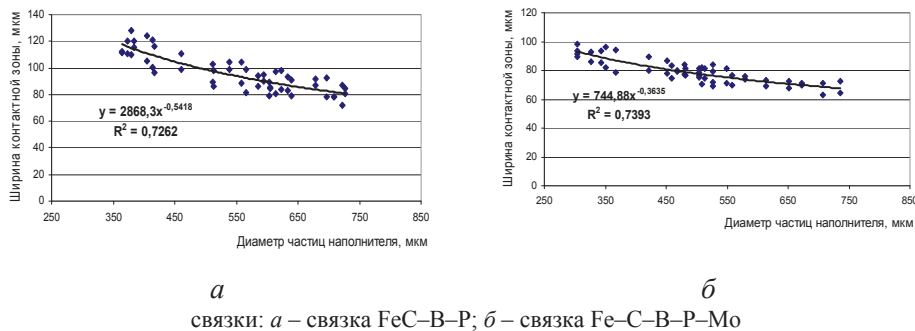


Рис. 2. Зависимость ширины зон контактного взаимодействия от диаметров сферических частиц наполнителей

Результаты исследований и их обсуждение

Выявленные нами особенности формирования зон контактного взаимодействия объяснили благодаря использованию формализма электрохимического взаимодействия регулярных растворов, с этой целью рассчитав (с учетом электрохимического взаимодействия этих разбавленных растворов) значения изменения констант поверхностного натяжения – исходя из того, что речь идет о системе, в которой расплавленная связка является однородной матрицей экранированных валентными электронами ионов железа. При отсутствии внешнего электрического поля эта система электронейтральна, создающие же вокруг себя неравномерно заряженные ионные облака растворенные ионы C , B , P и Mo можно рассматривать как локальные возмущения [9, 10].

При этом, чтобы обеспечить вышеупомянутое использование формализма электрохимического взаимодействия растворов, придерживались условий, что:

1) регулярный раствор должен быть электронейтральным, т.е. должно выполняться равенство $\sum_a n_{a0} Z_a = 0$, где: n_{a0} – число ионов в зоне контактного взаимодействия в единице объема связки; Z_a – отражающее заряд a -го иона положительное число.

2) средняя энергия кулоновского взаимодействия двух ионов должна быть намного меньше средней кинетической энергии иона, т.е. должно выполняться условие $\frac{e^2 Z_a^2}{r} \ll kT$, где: e – заряд электрона; $r = n^{-\frac{1}{3}}$ – среднее расстояние между ионами; k – константа Больцмана, T – температура.

Кроме того, концентрация ионов вблизи поверхности раздела отличается от концентрации C_a в глубине расплавленной связки, поскольку на этой поверхности есть несбалансированные заряды, а само ее появление вызывает энергетическое влияние на распределенные в расплаве ионы (т.е. появление аналогичного Больцмановскому распределения):

$$\exp\left[-\frac{\omega_a(x)}{kT}\right] \approx 1 - \frac{\omega_a(x)}{kT}, \quad (1)$$

где: $\omega_i(x)$ – дополнительная энергия, которую имеет ион в связи с наличием свободной поверхности, от которой он находится на расстоянии x ($\omega_i(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$).

В свою очередь, содержание n_s растворенного в объеме расплава вблизи поверхности гранул наполнителя компонента можно представить как:

$$n_s = -\frac{S^+ C_a}{\nu T} \int_0^\infty \omega(x) dx, \quad (2)$$

где: S^+ – площадь поверхности, ν – молекулярный объем растворителя.

Проинтегрировав выражение (2), для вычисления значения поверхностного натяжения α применили соотношение:

$$S^+ d\alpha = -T \sum_a \frac{n_{a0}}{C_a} dC_a. \quad (3)$$

И далее с учетом выражения (2) и соотношения (3) определили, что:

$$d\alpha = \frac{1}{\nu} \sum_a dC_a \int_0^\infty \omega_a dx. \quad (4)$$

При этом следует отметить, что в данном случае $d\alpha$ имеет положительное значение, так как влияние поверхности наполнителя на заряженные ионы в расплавленной связке вызывает их аналогичное Больцмановскому распределение – что, в свою очередь, является причиной увеличения поверхностного натяжения, а следовательно, и уменьшения ширины зоны контактного взаимодействия.

С учетом же значения энергии $\omega_i(x)$ и проинтегрировав показатель $d\alpha$ по границе ионного облака $1/\chi$, получили, что для поверхностного натяжения:

$$\alpha = \frac{Le^2}{\nu N_{Fe}} \sum_a n_a Z_a^2 \ln \frac{1}{\chi a_0}, \quad (5)$$

где: $1/\chi$ – радиус Дебая; L – обобщенный коэффициент; N_{Fe} – количество атомов расплавленной связки в ближайшем вокруг частицы наполнителя пространстве; $vN_{\text{Fe}} = V$ – объем этого пространства; a_0 – радиус иона.

А соотношение коэффициентов поверхностного натяжения α_2/α_1 в связке Fe–C–B–P как в присутствии Mo, так и без него будет определяться выражением:

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{\left[\sum_{a=1}^4 n_a Z_a^2 \ln \left(\frac{1}{\chi a_0} \right) \right]}{\left[\sum_{a=1}^3 n_a Z_a^2 \ln \left(\frac{1}{\chi a_0} \right) \right]}. \quad (6)$$

В целом проведенные нами оценочные вычисления показали, что значения $1/\chi$ при легировании связки Fe–C–B–P молибденом существенно не изменяются, составляя $3,36 \cdot 10^{-9}$ м при отсутствии Mo и $3,16 \cdot 10^{-9}$ м в его присутствии, а основной вклад в упомянутые в выражении (6) соотношения коэффициентов поверхностного натяжения вносят суммы произведений молярных содержаний на квадраты валентности (при этом как в присутствии, так и при отсутствии молибдена соотношение соответствующих величин поверхностного натяжения равно 1,15).

Количество же адсорбированных ионов и ширина зон контактного взаимодействия являются тем большими, чем меньше коэффициент поверхностного натяжения, а поэтому, согласно выражению (6) и проведенным нами оценочным исследованиям, электрохимическое взаимодействие в присутствии Mo увеличивает это натяжение, вследствие чего ширина таких зон уменьшается на 15–20 %.

Выводы

В данной нашей работе предложен статистический метод исследования структур композиционных материалов, с помощью которого нами были получены распределения интенсивности отраженного под микроскопом света, позволяющие с большей точностью оценивать ширину и относительное содержание фаз в зонах контактного взаимодействия между наполнителями и матрицами таких материалов.

Показано также, что процессами контактного взаимодействия на границах раздела композиционных материалов можно управлять путем легирования связки Fe–C–B–P молибденом, а также благодаря использованию в составах гранул наполнителей с размерами 650–750 мкм, за счет которого достигается уменьшение ширины зон такого взаимодействия в среднем на 15–20 % и при этом в структурах материалов отсутствуют нежелательные выделения аустенитных фаз и снижается содержание хрупких кристаллов $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$.

Кроме того, полученные нами результаты объяснены, исходя из формализма регулярного раствора, а именно с учетом представления о том, что молибден создает вокруг себя дополнительные локальные возмущения неравномерно-заряженных ионных облаков.

У роботі вивчено, з використанням кількісного металографічного, рентгеноструктурного, мікрорентгеноспектрального та статистичного методів, фазовий і структурний склади зон контактної взаємодії, що утворюються в композиційних матеріалах на межах поділу між наповнювачем W–C і матрицею Fe–C–B–P–Mo. Закономірності структуроутворення границь поділу розчино-дифузійного типу

пояснено з урахуванням формалізму регулярних розчинів, згідно з яким іон Мо, що утворює навколо себе нерівномірно заряджену іонну хмару, розглядають як локальне збурення. Підготовлено рекомендації щодо шляхів управління інтенсивністю процесів контактної взаємодії між наповнювачем і розплавленою зв'язкою під час просочення композиційних матеріалів.

Ключові слова: композиційний матеріал, просочення, структура, статистичний аналіз, формалізм регулярного розчину, іон.

The phase and structural composition of the interfacial zones between the W–C filler and the Fe–C–B–P–Mo matrix of the composite materials was investigated by quantitative metallographic, X-ray, energy dispersive X-ray, and statistical methods. The peculiarities of a structure formation of the interfaces of dissolution-and-diffusion type were explained based on the regular solution formality taking into account that ion Mo creating non-uniformly charged ion cloud around itself are considered as a local disturbance. The ways to control the intension of the interfacial reactions between the filler and the molten binder under infiltration of composite materials have been recommended.

Keywords: composite, infiltration, structure, statistical analysis, regular solution formality, ion.

1. Спиридонова И. М. Стабильность композиционных материалов / И. М. Спиридонова, А. Д. Панасюк, Е. В. Суховая, А. П. Уманский. – Днепропетровск: Свидлер, 2011. – 244 с.
2. Юзвенко Ю. А. Сферический реликт. Способ получения и свойства / Ю. А. Юзвенко, Е. И. Фруммин, М. А. Пащенко // Порошковая металлургия. – 1975. – № 7. – С. 1–5.
3. Sukhova O. V. Microstructure and Properties of Fe–B–C/W–C Interfaces in Metal Matrix Composites / O. V. Sukhova // Вісник Дніпропетровського університету. – Фізика. Радіоелектроніка. – 2002. – Вип. 9. – С. 15–18.
4. Суховая Е. В. Влияние фосфора и молибдена на структуру и свойства сплавов Fe–C–B / Е. В. Суховая, Ю. В. Сыроватко, Н. В. Карпенко // Там же. – 2010. – Вип. 17. – С. 69–73.
5. Суховая Е. В. Закономерности структурообразования межфазных границ раздела в композиционных материалах / Е. В. Суховая, Ю. В. Сыроватко // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2011. – № 8. – С. 177–184.
6. Суховая Е. В. Процессы взаимодействия в композиционных материалах с микрокристаллическим наполнителем / Е. В. Суховая, В. А. Сыроватко, Ю. В. Сыроватко // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 269–273.
7. Суховая Е. В. Влияние P и Mo на формирование границ раздела в композиционных материалах со связкой Fe–B–C / Е. В. Суховая, Ю. В. Сыроватко // Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна. – 2010. – Вип. 34. – С. 219–225.
8. Сыроватко Ю. В. Статистичний аналіз напружень у структурі просочених композиційних матеріалів / Ю. В. Сыроватко, О. В. Сухова // Вісник Дніпропетровського університету. – Ракетно-космічна техніка. – 2012. – Вип. 16. – С. 258–263.
9. Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. – 583 с.
10. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.