

Е. В. СУХОВАЯ, В. А. СЫРОВАТКО, Ю. В. СЫРОВАТКО (ДНУ им. О. Гончара, Днепропетровск)

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОН КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ СО СФЕРИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

У роботі досліджено структуру і властивості композиційних матеріалів із швидкоохолодженим наповнювачем W-C і зв'язками Fe-C-B-P, легованими молибденом. Залежність ширини зон контактної взаємодії від розмірів сферичних гранул пояснено за допомогою моделі, заснованої на принципах квантової механіки.

Ключові слова: композиційний матеріал, границя поділу, розчинно-дифузійний механізм, зона контактної взаємодії, квантовомеханічна модель

В работе исследованы структура и свойства композиционных материалов с быстроохлажденным наполнителем W-C и связками Fe-C-B-P, легированными молибденом. Зависимость ширины зон контактного взаимодействия от размеров сферических гранул объяснена с помощью модели, основанной на принципах квантовой механики.

Ключові слова: композиционный материал, граница раздел, растворо-диффузионный механизм, зона контактного взаимодействия, квантовомеханическая модель

The structure and properties of the composites having Fe-C-B-P binders alloyed with molybdenum and strengthened by the W-C quickly-cooled filler were investigated in this work. The model based on quantum mechanics principles explaining the dependencies of contact interaction zones width on filler diameter was suggested.

Keywords: composite, interface, dissolution and diffusion mechanism, contact interaction zone, quantum mechanic model

1. Введение

Композиционные материалы привлекают внимание широкого круга специалистов. Сочетание в одном материале веществ с различными физико-механическими свойствами позволяет получать уникальные показатели прочности, термостойкости, износостойкости, эрозионной стойкости и др. При создании композиционных материалов в первую очередь возникает вопрос о совместимости структурных составляющих и обеспечении стабильности свойств при повышенных температурах. Поэтому в работе рассмотрено межфазное взаимодействие в композиционных материалах с позиций вероятностной модели, основанной на принципах квантовой механики. Данный подход позволяет упростить расчеты, поскольку не требует учета координатной и временной зависимостей коэффициентов диффузии, сложных нелинейных связей в уравнениях диффузии (справедливых на ограниченных участках пространства), а также различных, опять-таки нелинейных начальных условий.

2. Методика и результаты эксперимента

Исследовали структуру композиционных материалов со сферическими гранулами напол-

нителя W-C, полученными методом термоцентробежного распыления вращающегося стержня ($V_{\text{охл}} = 1000 \text{ К/с}$) [1]. Состав использованных сплавов-связок указан в табл. 1. Композиционные материалы изготавливали способом печной пропитки при температуре 1180 °С в течение 30 минут. Структуру композиционных материалов изучали методами количественного металлографического, рентгеноструктурного, дифференциального термического анализом.

Таблица 1

Химический состав связок исследованных композиционных материалов

Номер сплава	Состав сплава-связки, вес. %	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$
1к	Fe - 3 % C - 1,8 % B - 1% P	1333-1383
2к	Fe - 3% C - 1,8 % B - 1 % P -0,5 % Mo	1385-1395

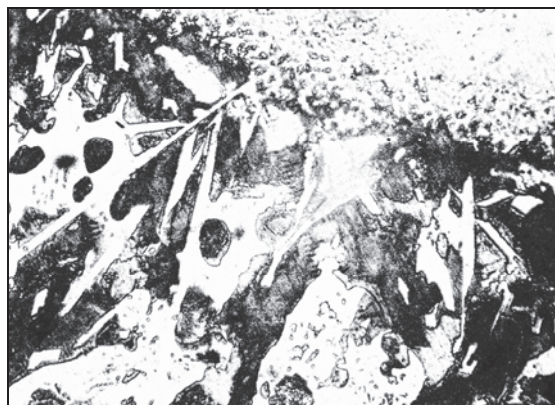
Сплавы-связки указанного состава хорошо смачивают гранулы наполнителя. Объемное содержание наполнителя в композиционных материалах колеблется в пределах 50...70 %, размер частиц наполнителя 30...70 мкм. На границах раздела между наполнителем и сплавом-связкой образуются зоны контактного

взаимодействия. В эвтектической структуре WC-W₂C наполнителя вблизи границы раздела наблюдается увеличение содержания железа, особенно в фазе WC. Также со стороны наполнителя в зоне контактного взаимодействия образуется фаза Fe₃W₃C.

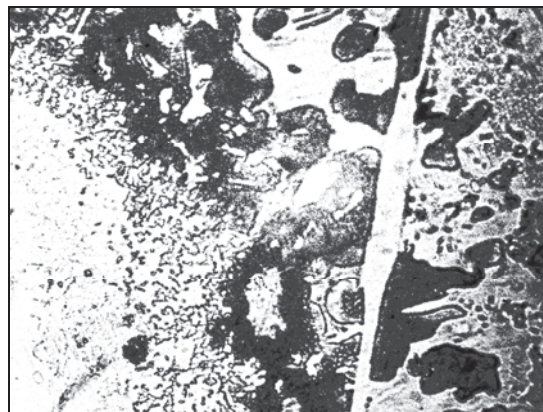
Возле границ раздела со стороны матрицы эвтектика Fe-Fe₃(C, W) легирована вольфрамом и углеродом по сравнению с исходной. Причем вольфрам растворяется преимущественно в эвтектической фазе Fe₃(C, W). Кроме того, в эвтектике Fe-(Fe,W)₃(C, W) после пропитки дополнительно наблюдаются темные кристаллы

округлой формы, идентифицированные как аустенит, легированный вольфрамом и претерпевший перлитный распад. Легирование молибденом практически не влияет на объемное содержание фаз в зоне контактного взаимодействия, но вызывает уменьшение ширины зон контактного взаимодействия в среднем на 20 % (рис. 1, табл. 2).

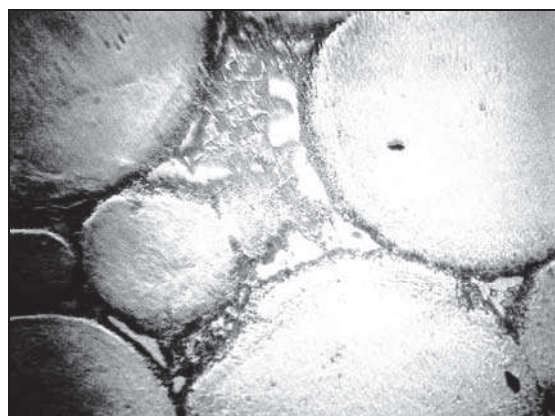
Ширина зон контактного взаимодействия уменьшается при увеличении радиуса гранул наполнителя (рис. 1, 2). Характер зависимости не изменяется при варьировании состава связки.



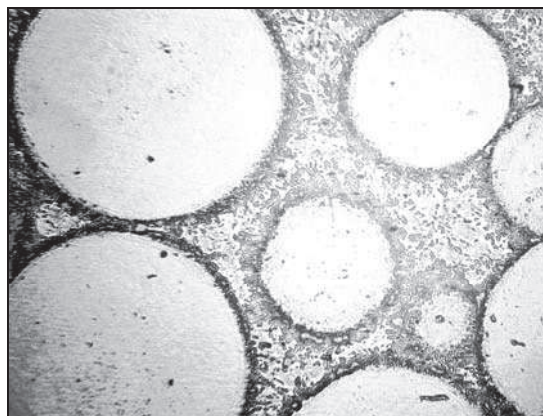
a



б



в



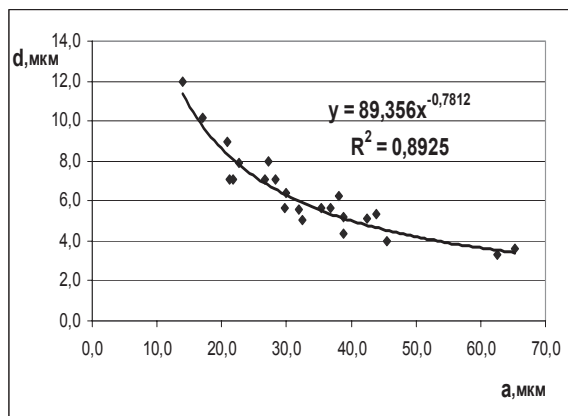
г

Рис. 1. Микроструктура композиционных материалов:
a – № 1к (× 1000); *б* – № 2к (× 1000); *в* – № 1к (× 100); *г* – № 2к (× 100)

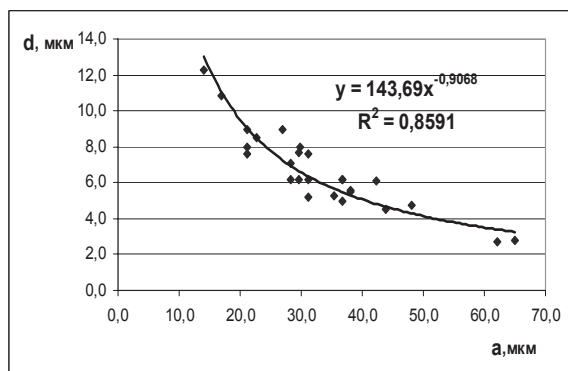
Таблица 2

Фазовый состав и ширина зон контактного взаимодействия на границах раздела композиционных материалов

№ образца	Со стороны наполнителя		Со стороны матрицы		Суммарная ширина зон контактного взаимодействия, мкм
	Фазовый состав	Ширина зон контактного взаимодействия, мкм	Фазовый состав	Ширина зон контактного взаимодействия, мкм	
1к	WC, Fe ₃ W ₃ C	17,9 ± 1,6	распавшийся аустенит, Fe ₃ W ₃ C, WC	47,0 ± 3,3	64,9 ± 4,9
2к		15,8 ± 1,1		35,6 ± 3,3	51,4 ± 4,4



a



б

Рис. 2. Зависимости ширины зон контактного взаимодействия от радиуса гранул наполнителя для композиционных материалов: а – № 1к; б – № 2к

3. Обсуждение результатов

Для объяснения полученных зависимостей ширины зон контактного взаимодействия от размера сферических гранул и моделирования процессов структурообразования композиционных материалов использована оригинальная расчетная модель. В ее основу положен вероятностный принцип квантовой механики, позволивший авторам [2] моделировать межфазное взаимодействие путем расчета псевдопотенциала электронного газа. В данной работе учтена центральная симметрия гранул наполнителя, расположенных в связке.

Для получения соответствующего решения уравнения Шредингера в виде волновой функции в стационарном состоянии и определения вероятности распределения атомов (например, вольфрама) в зоне контактного взаимодействия со стороны матрицы искомая вероятность отождествлена с самим распределением вблизи границы раздела. Предположено, что временной интервал пропитки достаточен для форми-

рования стационарного состояния границ раздела, т.е. для достижения равновесия между кинетической и потенциальной энергией взаимодействия взаимопроникающих атомов. Таким образом, в течение пропитки ширина зон контактного взаимодействия, если и растет, то очень медленно.

Радиальная часть волновой функции в полях центральной симметрии описывается уравнением:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0, \quad (1)$$

где r – расстояние от центра симметрии; $R(r)$ – радиальная составляющая волновой функции; l – собственные значения момента; m – масса атома; E – энергия атома; $U(r)$ – потенциальная энергия связи центрального поля.

Процесс растворения наполнителя в связке можно описать, решив задачу трехмерной сферической потенциальной ямы, внутри которой потенциальная энергия связи имеет значение $U_0 < 0$. Атомы совершают финитное движение (пусть даже колебательное) в потенциальной яме, ограниченной размерами сферы. Также можно предположить, что взаимодействие между диффундирующим в связку атомом и интегральным полем наполнителя носит кулоновский характер. Тогда вырождение имеется не только по магнитному квантовому числу m (как при всяком движении в центрально-симметричном поле), но и по числу l . То есть, если все состояния с различными l , но одинаковыми n (главное квантовое число), обладают одинаковой энергией, тогда можно считать в уравнении (1) $l = 0$. В результате получаем классическое уравнение для радиальной части волновой функции в потенциальной трехмерной яме. Уравнение имеет общий вид:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R(r) = 0. \quad (2)$$

Внутри ямы $U(r) > 0$ ($0 < r < a$). Тогда (2) можно записать таким образом:

$$\frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \frac{2m}{\hbar^2} [U(r) - |E|] (rR(r)) = 0. \quad (3)$$

Поскольку $E < 0$ (движение финитно), то множитель

$$\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] = \frac{2m}{\hbar^2} [U(r) - |E|]^2 = k^2 > 0. \quad (4)$$

Следовательно, решение уравнения (3) имеет вид:

$$R(r) = \frac{a \sin kr}{r}. \quad (5)$$

Вне ямы волновая функция является решением уравнения

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \frac{2mE}{\hbar^2} R(r) = 0. \quad (6)$$

Поскольку энергия E по-прежнему отрицательна (гранула не распадается и сохраняет форму), то уравнение (6) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) - \chi^2 (rR(r)) &= 0; \\ -\chi^2 &= -\frac{2m|E|}{\hbar^2} = \frac{2mE}{\hbar^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Решением уравнения (7) является

$$R(r) = \frac{ae^{-\chi r}}{r}. \quad (8)$$

Условие непрерывности волновой функции в точке $r = a$ определяет уравнение сшивки

$$\frac{(rR(r))'}{rR(r)} = -\chi, \quad (9)$$

где $R(r)$ – решение уравнения (3) (внутри ямы). Тогда справедливо выражение

$$k \operatorname{ctg}(ka) = -\chi = -\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E|} = -\sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2} - k^2}. \quad (10)$$

Уравнение (10) можно преобразовать к виду

$$k^2 (1 - \sin^2 ka) = \left(\frac{2mU_0}{\hbar^2} - k^2 \right) \sin^2 ka, \quad (11)$$

тогда получаем

$$\sin ka = \pm ka \sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2U_0}}. \quad (12)$$

При условии $\operatorname{ctg}(ka) < 0$ выражение (12) определяет неявным образом возможные уровни энергии E_n . Но с практической точки зрения более интересным является соотношение, описывающее минимальную энергию $U_{0 \min}$, удерживающую атомы наполнителя в структуре. В уравнении (12) для первого значения (ka) , при

котором выполняется условие $\operatorname{ctg}(ka) < 0$, можно записать $ka > \pi/2$. При этом

$$\sin \frac{\pi}{2} = 1 = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2U_0}}, \quad (13)$$

откуда

$$U_{0 \min} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}. \quad (14)$$

Следовательно, минимальная отрицательная энергия связи (при которой $E = 0$), позволяющая сохранять структуру гранул наполнителя, обратно пропорциональна квадрату их радиуса.

Выражение (14) описывает процесс формирования ширины зон контактного взаимодействия, что графически иллюстрируют энергетические выражения для гранул различных размеров (рис. 3).

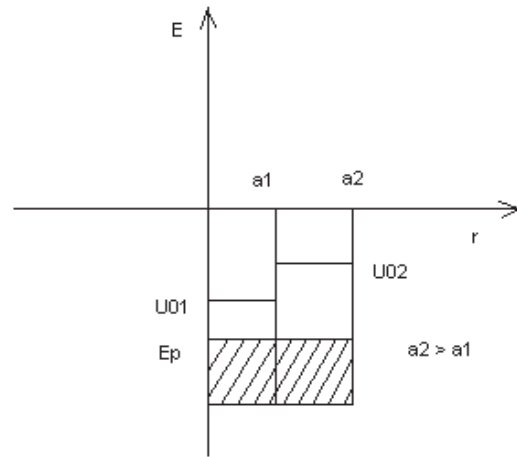


Рис. 3. Соотношение составляющих суммарной энергии E

При нагреве наполнителя во время пропитки энергетические уровни атома за счет кинетической энергии поднимаются в потенциальной яме на определенную высоту и достигают уровня E_p , энергия которого близка для гранул больших и малых размеров (хотя ее значение может различаться за счет квантовых эффектов). При достижении уровня U_0 суммарная энергия обращается в нуль, т.е. потенциальная яма не может образовывать ни одного уровня ($E_n < 0$). В этом случае гранула наполнителя распадается. Значение суммарной энергии (которая по-прежнему отрицательна в случае структурной целостности гранулы) определяется соотношением

$$|E| = |E_p| - |U_0|. \quad (15)$$

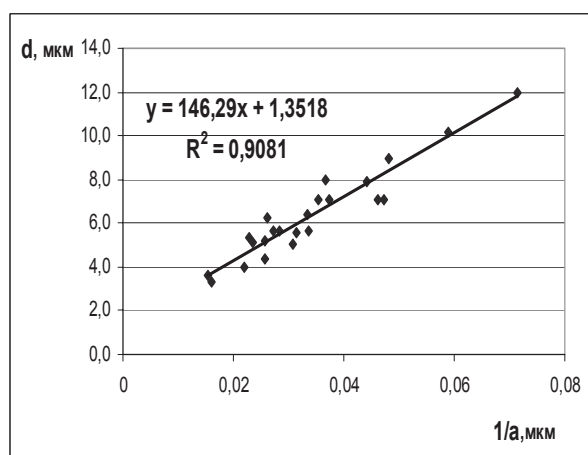
Поскольку $|U_0|$ для гранулы с большим диаметром меньше, то и значение $|E|$ для нее больше. Тогда, согласно (9), вероятность нахождения атома за пределами потенциальной ямы в точке с радиальной координатой r определяется уравнением:

$$|rR(r)|^2 = c^2 e^{-2\chi r} = \frac{c^2}{e^{2\chi r}}, \quad (16)$$

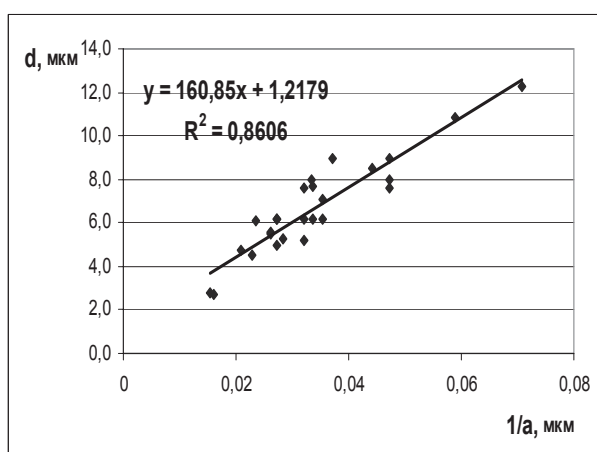
где r – расстояние от поверхности сферической гранулы наполнителя; c^2 – вероятность присутствия атомов на поверхности наполнителя. При этом

$$\chi = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} |E_p| - \frac{\pi^2}{4a^2}}, \quad (17)$$

где m – масса атома; $|E_p|$ – абсолютное значение энергии атомов на поверхности наполнителя; a – радиус сферической гранулы наполнителя.



a



б

Рис. 4. Зависимости ширины зон контактного взаимодействия от радиуса гранул наполнителя в обратных координатах для композиционных материалов: *a* – № 1к; *б* – № 2к

Предположив, что вероятность миграции атомов наполнителя к границе визуально наблюдаемой зоны контактного взаимодействия пропорциональна ширине самой зоны, можно записать:

$$|dR(d)|^2 = \alpha d = c^2 e^{-2\chi d}, \quad (18)$$

где d – ширина зоны контактного взаимодействия; α – коэффициент пропорциональности.

Экспериментально установлена обратно пропорциональная зависимость ширины зоны контактного взаимодействия от радиуса гранулы наполнителя, т.е. $d = f(1/a)$. Следовательно, наблюдается линейная зависимость $d(a)$ в координатах $1/a$, что подтверждается экспериментально (рис. 4).

Свободный член уравнения регрессии, отражающий значение d_{\min} , к которому стремится ширина зоны контактного взаимодействия при увеличении размеров гранул, в случае пропитки связкой Fe-C-B-P ~ 1,35 мкм, а связкой Fe-C-B-P-Mo ~ 1,22 (различие ~ 11 %). Коэффициент наклона графической зависимости $d(a)$ при введении в связку Fe-C-B-P молибдена ~ 160 > 146. Это совпадает с наблюдаемым экспериментально уменьшением интенсивности растворения гранул наполнителя в расплавленной связке Fe-C-B-P-Mo в 1,1 раза. Для логарифмического представления уравнения (18) пронормируем значения d к значениям d_{\min} , т.е. учтем, что для размеров зон контактного взаимодействия $\alpha = 1/d_{\min}$. Кроме того, примем во внимание то, что вероятность нахождения мигрирующих атомов на поверхности наполнителя близка к 1, т.е. $c^2 \sim 1$. Прологарифмируем (18), тогда

$$\frac{1}{2d} \left[\ln \frac{d}{d_{\min}} \right] = -\chi = -\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} |E_p| - \frac{\pi^2}{4a^2}}. \quad (19)$$

Возведя в квадрат обе части уравнения (19), запишем:

$$\left[\frac{1}{2d} \left(\ln \frac{d}{d_{\min}} \right) \right]^2 = \frac{2m |E_p|}{\hbar^2} - \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{1}{a^2}. \quad (20)$$

Представим экспериментальные данные в соответствии с левой частью уравнения (20) и построим график в координатах $1/a^2$ (рис. 5), обозначив соответственно

$$b = \left[\frac{1}{2d} \left(\ln \frac{d}{d_{\min}} \right) \right]^2.$$

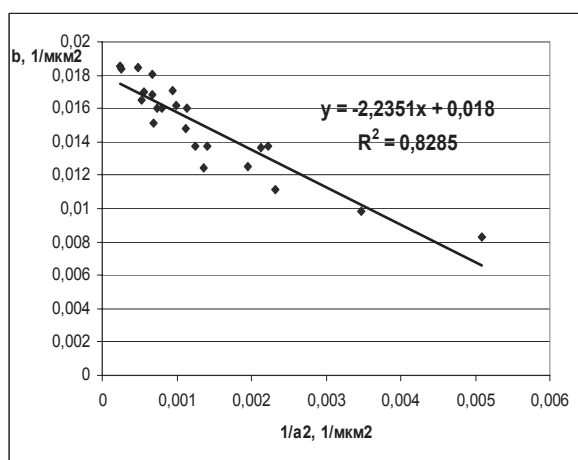
Используемый подход подтверждает тот факт, что расчетные значения коэффициента наклона линейной регрессии $\pi^2/4 = 2,46$. Они близки к значениям, полученным в эксперименте – 2,23 и 2,27. Из этого следует, что и второй коэффициент регрессии близок к истинным значениям, т.е.

$$\frac{2m|E_p|}{\hbar^2} \sim 0,0180 \text{ (мкм)}^{-2} \text{ в случае связки}$$

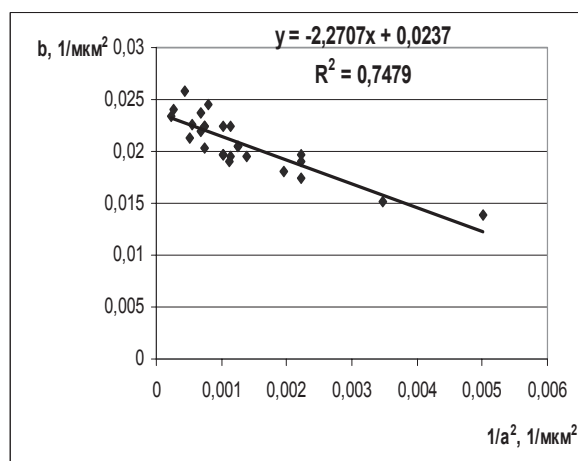
Fe-C-B-P

$$\text{и } \frac{2m|E_p|}{\hbar^2} \sim 0,0237 \text{ (мкм)}^{-2} \text{ – связки}$$

Fe-C-B-P-Mo.



а



б

Рис. 5. Логарифмическое представление экспериментальных данных с учетом уравнения (20) для композиционных материалов: а – № 1к; б – № 2к

Таким образом, при введении молибдена пороговая величина энергии связи, удерживающая атомы в яме, увеличивается.

Кроме того, состав связки композиционных материалов позволяет учесть показатель, кото-

рый определяет глубину проникновения в нее атомов наполнителя при пропитке.

4. Выводы

1. Изучены структурный и фазовый состав зон контактного взаимодействия, которые образуются в композиционных материалах при пропитке сферических гранул наполнителя W-C связками на железной основе. Определена ширина зон контактного взаимодействия на границах раздела между наполнителем и матрицей.

2. Для объяснения характера зависимости ширины зон контактного взаимодействия от диаметра гранул наполнителя предложена вероятностная модель, позволяющая прогнозировать процессы растворения наполнителя в расплавленной связке. Модель основана на принципах квантовой механики и рассматривает решения уравнения Шредингера внутри и вне потенциальной ямы. Разработанная модель позволяет определить такие величины, как энергия, характеризующая минимальный уровень образования ямы, масса диффундирующих атомов, энергия связи и энергия активации образования зон контактного взаимодействия.

3. С учетом графической интерпретации энергетических соотношений для сферических гранул различных размеров показано, что с увеличением их радиуса вероятность вылета атома из ямы затухает быстрее. Чем меньше гранула, тем больше вероятность вылета и, соответственно, шире зона, которая окружает яму.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. Юзвенко, Ю. А. Сферический релит. Способ получения и свойства [Текст] / Ю. А. Юзвенко, Е. И. Фрумин, М. А. Пащенко // Порошковая металлургия. – 1975. – № 7. – С. 1-5.
2. Портной, К. И. Расчет взаимодействия и стабильности фаз [Текст] / К. И. Портной, В. И. Богданов, Д. Л. Фукс. – М.: Металлургия, 1981. – 248 с.
3. Суховая, Е. В. Влияние фосфора и молибдена на механизм и кинетику формирования границ раздела в композиционных материалах со связкой Fe-C-B [Текст] / Е. В. Суховая, Ю. В. Сыроватко // Вісник Дніпропетр. нац. ун-ту заліз. трансп. ім. акад. В. Лазаряна. – 2010. – Вип. 34. – Д.: Вид-во ДНУЗТ, 2010. – С. 219-224.

Поступила в редколлегию 14.01.2011.

Принята к печати 19.01.2011.