

СТРУКТУРНАЯ ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Институт прикладной физики Академии наук Республики Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

В работе [1] показано, что значение оптимального состава износостойкой композиции зависит от величины плотности упаковки дисперсной фазы (ДФ) в металлической матрице. Этого требует метод оценки плотностей упаковки частиц в осадке. В [2] для оценки микрорассеивающей способности электролитов-суспензий предложен метод, основанный на расчете статистического координационного числа. Такой параметр может быть использован и для оценки плотности упаковки гальванических композиций.

Координационное число определяет ближайшее окружение частиц для условий плотной упаковки. Для регулярных и нерегулярных структур упаковки одинаковых шаров в условиях плотной упаковки в работах [3, 4] использовано представление о взаимосвязи между координационным числом N_k и порозностью $\bar{\varepsilon}$, представляемой линейной зависимостью вида

$$N_k = 19 - 28\bar{\varepsilon}, \quad (1)$$

где $\bar{\varepsilon} = V_s/V$ (V_s – общий объем плотно упакованной фазы, V – суммарный объем).

Однако зависимость (1) не может описать структуры, образованные при получении электрохимических композиционных материалов, поскольку в этом случае возникают структуры, в которых частично или полностью исключается возможность соприкосновения частиц ДФ друг с другом.

Распределение частиц эквивалентным диаметром d и объемом $V_d = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$ в гальванической композиции можно промоделировать путем наращивания части ДФ по окружности до взаимного контакта (рис. 1) и в дальнейшем рассмотреть его (распределение) в занимаемом объеме при плотной упаковке частиц. При этом наращенная частица диаметром $d+l$ имеет объем

$$V_l = 4/3\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 (1+l/d)^3 = V_d \cdot (1+l/d)^3. \quad (2)$$

Объем дисперсной фазы V_p с N_d количеством частиц, распределенных в композиционном осадке объемом V , определится выражением:

$$V_p = N_d \cdot 4/3\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 = N_d \cdot V_d, \quad (3)$$

а объем наращенной ДФ будет определяться выражением

$$\bar{V}_p = N_d \cdot V_d (1+l/d)^3 = V_p \cdot (1+l/d)^3. \quad (4)$$

Таким образом, если сумма объемов порозности V_s и наращенных частиц V_p в области плотной упаковки составляет пространство V , то относительные характеристики порозности $\bar{\varepsilon}$ и заполнения \bar{p}_V будут определяться так:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{V_s}{V}, \quad (5)$$

$$\bar{p}_V = \frac{V_p}{V}, \quad (6)$$

$$\bar{\varepsilon} = 1 - \frac{\bar{V}_p}{V} = 1 - \frac{V_p \cdot (1 + l/d)^3}{V}. \quad (7)$$

Заменим $\bar{\varepsilon}$ в выражении (1) на $(1 - \bar{p}_V)$, тогда:

$$N_k = 28 p_V \left(1 + \frac{l}{d}\right)^3 - 9. \quad (8)$$

Выражение (8) можно использовать в качестве критерия сравнительной оценки только регулярных структурных образований в композиции. Однако, как видно из фотографии поверхности композиционного материала (рис. 2), частицы в осадке распределены не однородно и соответственно расстояния между ними также не одинаковы.

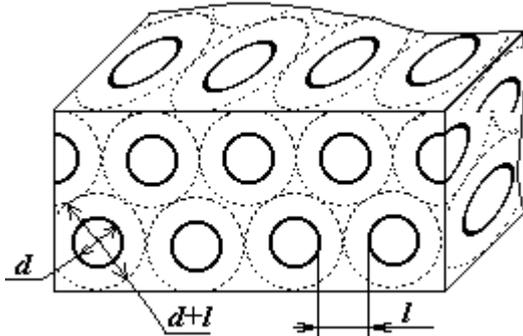


Рис. 1. Модель равномерной укладки частиц дисперсной фазы, наращенных металлом в гальванических композициях



Рис. 2. Фотография поверхности железной композиции с объемной концентрацией $p_V = 7,08\%$ и частицами окиси алюминия M_2 в качестве дисперсной фазы

Для неоднородного распределения частиц в объеме осадка можно рассмотреть структуры композиционных материалов на основе расположения кластеров из частиц различных размеров d_i и одинаковой толщины модельного наращивания l или одинаковых частиц d с различной толщиной модельного наращивания l_i .

Чтобы понять сущность такой структуры, представим вместо однородной структуры из N_d частиц, с реальным объемом частицы V_d и общим занимаемым объемом V_p , структуру, составленную из частиц размером d с размерами, наращенными до величин A и B (рис. 3,а).

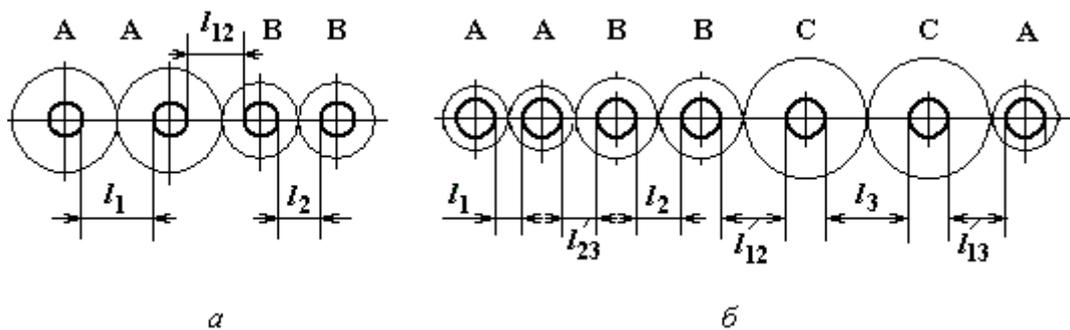


Рис. 3. Модели кластерных упаковок частиц дисперсной фазы в гальванических композициях, наращенных металлом. AA, AB, BB (а) и AA, BB, CC, AB, AC, BC (б)

В таком случае возможны следующие кластеры:

$$1 - AA; 2 - AB; 3 - BA \text{ и } 4 - BB. \quad (9)$$

Зададимся условием равновероятности существования различных кластеров. Тогда вероятности реализации кластеров объема V равны:

$$P_{AA} = 1/4; \quad P_{AB} = P_{BA} = 1/4; \quad P_{BB} = 1/4.$$

В таком случае суммарное количество частиц N_d , участвующих в композиции и состоящих из n_j (где $j = 1, 2, \dots, 4$) кластеров, должно удовлетворять условию полноты:

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = N_d. \quad (10)$$

Выразим количество кластеров ДФ одного типа через их долю u_j в объеме матрицы выражением

$$u_j = n_j / N_d. \quad (11)$$

Тогда

$$n_j = N \cdot (n_j / N_d). \quad (12)$$

Относительный объем дисперсной фазы в композиции для кластерной системы (9) состоит из объемов, рассчитанных согласно выражению (4), и составит

$$\bar{p}_V^2 = p_V \left[u_1(1+l_1/d)^3 + u_2(1+l_2/d)^3 + 2u_{34} \left(1 + \frac{l_1+l_2}{2d}\right)^3 \right]. \quad (13)$$

Здесь $u_3 = u_4 = u_{34}$, а вариация наращивания радиусов в объеме композиции обозначена индексом 2. Заметим, что для $u_j = u$ и $l_1 = l_2 = l_3 = l$ из (13) получаем (4).

В случае, когда структура композиции описывается *тремя видами* (ABC) наращивания частиц ДФ (см. рис. 3,б), вероятности реализации кластеров в объеме V соответственно равны (при условии равновероятности существования различных кластеров):

$$\begin{aligned} P_{AA} &= 1/9; P_{BB} = 1/9; P_{CC} = 1/9; \\ P_{AB} &= P_{BA} = 1/9; P_{AC} = P_{CA} = 1/9; P_{BC} = P_{CB} = 1/9. \end{aligned} \quad (14)$$

Тогда относительный объем ДФ в композиции для кластерной системы (14) будет состоять из объемов, рассчитанных согласно выражению (4), и составит

$$\begin{aligned} \bar{p}_V^3 &= p_V \cdot \left[u_1 \cdot (1+l_1/d)^3 + u_2 \cdot (1+l_2/d)^3 + u_3 \cdot (1+l_3/d)^3 + \right. \\ &\left. + 2u_{12}^{ABA} \left(1 + \frac{l_1+l_2}{2d}\right)^3 + 2u_{13}^{ACA} \left(1 + \frac{l_1+l_3}{2d}\right)^3 + 2u_{23}^{CBC} \left(1 + \frac{l_2+l_3}{2d}\right)^3 \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь $u_{12} = u_{21}$, $u_{13} = u_{31}$ и $u_{23} = u_{32}$, а вариация наращивания радиусов в объеме композиции обозначена индексом 3. Заметим, что для случая, когда $u_j = u$ и $l_j = l$, выражение (15) принимает вид выражения (4).

В случае, когда структура композиции описывается *четырьмя видами взаимосвязей* (ABCD) между наращенными частицами ДФ, вероятность реализации кластеров в объеме V при равновероятности существования различных кластеров будет

$$\begin{aligned} P_{AA} &= 1/16; P_{BB} = 1/16; P_{CC} = 1/16; P_{DD} = 1/16; \\ P_{AB} &= P_{BA} = 1/16; P_{AC} = P_{CA} = 1/16; P_{AD} = P_{DA} = 1/16; \\ P_{BC} &= P_{CB} = 1/16; P_{BD} = P_{DB} = 1/16; P_{CD} = P_{DC} = 1/16. \end{aligned} \quad (16)$$

Относительный объем ДФ в композиции для кластерной системы (16) будет состоять из объемов, рассчитанных согласно выражению (4), и составит

$$\begin{aligned} \bar{p}_V^4 &= p_V \cdot \left[u_1 \cdot (1+l_1/d)^3 + u_2 \cdot (1+l_2/d)^3 + u_3 \cdot (1+l_3/d)^3 + u_4 \cdot (1+l_4/d)^3 + \right. \\ &\left. + 2u_{12}^{ABA} \left(1 + \frac{l_1+l_2}{2d}\right)^3 + 2u_{13}^{ACA} \left(1 + \frac{l_1+l_3}{2d}\right)^3 + 2u_{14}^{ADA} \left(1 + \frac{l_1+l_4}{2d}\right)^3 + \right. \\ &\left. + 2u_{23}^{CBC} \left(1 + \frac{l_2+l_3}{2d}\right)^3 + 2u_{24}^{DBD} \left(1 + \frac{l_2+l_4}{2d}\right)^3 + 2u_{34}^{CDC} \left(1 + \frac{l_3+l_4}{2d}\right)^3 \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь $u_{12} = u_{21}$, $u_{13} = u_{31}$, $u_{14} = u_{41}$, $u_{23} = u_{32}$, $u_{24} = u_{42}$ и $u_{34} = u_{43}$, а вариация наращивания радиусов в объеме композиции обозначена индексом 4.

Заметим, что для $u_j = u$ и $l_j = l$ выражение (17) также принимает вид (4).

Описание композиционной структуры n -типами наращивания частиц ДФ размером d на величину l_n обозначим индексами i и j – вариации в цепочку, где $i, j = 1, 2, \dots, n$ и $i \neq j$. Тогда общее

выражение для относительного объема частиц ДФ в композиционном материале с кластерами u_{ij} и u_{ij} из соотношений (13), (15) и (17) можно записать как

$$\bar{p}_V^{(i)} = p_V \cdot \left[\sum_{ij=1}^n u_i (1 + l_i / d)^3 + 2u_{ij} \left(1 + \frac{l_i + l_j}{2d} \right)^3 \right]. \quad (18)$$

Подставляя выражение (18) в (8), получаем формулу исчисления статистического координационного числа композиционного материала для случая модельного наращивания одинаковых частиц соприкосания различной толщины металла:

$$N_k^n = 28 p_V \cdot \left[\sum_{ij=1}^n u_i (1 + l_i / d)^3 + 2u_{ij} \left(1 + \frac{l_i + l_j}{2d} \right)^3 \right] - 9. \quad (19)$$

Кажется очевидным, что получаемое координационное число может быть и не целым числом.

Для случая наращивания частиц различных размеров при одинаковой толщине металла формула (19) примет вид

$$N_k^n = 28 p_V \cdot \left[\sum_{ij=1}^n u_i (1 + l / d_i)^3 + 2u_{ij} \left(1 + \frac{2l}{d_i + d_j} \right)^3 \right] - 9. \quad (20)$$

Таким образом, структуру гальванических композиций при упаковке частиц ДФ в металлической матрице можно оценить статистическим координационным числом, а выражения (19) и (20) показывают, как данный параметр в случае кластерного заполнения зависит от основных характеристик упаковки.

Автор выражает признательность проф. А.И. Дикусару за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борцой Т.В. Износостойкость и оптимальный состав гальванических композиций // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 19–23.
2. Cerere de brevet. MD. Nr. dep. a 2004 0220, Cl. Int⁷ G 01 N 3/56, Metodă de estimare a capacității de repartiție a electrolitului suspensie / Borțoi T.V.
3. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев, 1985.
4. Аэров М.Э., Годес Р.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: гидравлические и тепловые основы работы. Л., 1979.

Поступила 01.04.05

Summary

The approach to the description of formation of structure of electrochemical composite materials with use of statistical coordination number (SCN) is investigated. It is shown, that the density of packing and structure of particles of a disperse phase in compositions can be described with the use of SCN.