

## ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ

*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

### **Введение**

В области естествознания и техники в последнее время возникают задачи, связанные с изучением свойств неоднородных сред. Особенно большой интерес к этой проблеме появился в связи с формированием композиционных материалов и оптимизацией их характеристик. Значительную долю среди них составляют гальванические композиционные материалы, которые могут обладать разнообразными функциональными свойствами [1, 2]. Их структура, образованная чередующимися объемами веществ с различными свойствами на микроуровне, может существенно повлиять на значения функциональных свойств. Термин «микроуровень» употребляем, так как исследование проводится на уровне размеров этих объемов.

Таким образом, наличие показателей для описания микроструктуры композиционного материала позволяет значительно упростить и задачи функционального их формирования. Эти показатели могут предсказать свойства композиционного материала как в процессе его формирования, так и при рассмотрении задач формирования с заданными свойствами и с учетом их оптимизации.

Решение таких задач строится на основе формирования детерминированных моделей распределения наполнителя в матрице и его влияния на параметры структурных образований как наполнителя, так и самой матрицы. Одна из физических моделей представлена нами в работе [3]. Следует отметить, что максимальные значения функциональных свойств у гальванических композиций могут быть достигнуты, по крайней мере, при наличии определенных концентраций дисперсной фазы [3, 4] или расстояний между их частицами дисперсной фазы [5, 6]. Для поверхности, по-видимому, к этим двум параметрам можно также отнести и отношение поверхности дисперсной фазы  $S$  к поверхности  $S_L$ , в которой она вписана, то есть

$$\bar{S} = \frac{S}{S_L}. \quad (1)$$

Однако концентрация дисперсной фазы и величина  $\bar{S}$  неполно описывают характер распределения дисперсной фазы в осадке, как показывают опыты, и расстояние между ее частицами существенно варьирует как в объеме, так и на поверхности осадка [4, 6]. Поэтому применение на практике данных параметров достаточно сложно и малоэффективно, а другие простые характеристики неизвестны.

Таким образом, разработка эффективных параметров оценки электрохимических композиций на микроуровне и изложение методологии их определения в настоящее время представляются крайне необходимыми.

Для решения такой проблемы, видимо, следует, с учетом структурных особенностей поверхности и объема электрохимической композиции, создать их статистические модели. Анализ таких моделей позволит получить соотношения для расчета и оценки фактических и статистических структур.

В основе нашей модели [7] лежит допущение, что частицы имеют шаровидную форму, а их размеры (диаметры)  $d_i$  совпадают с отрезками, получаемыми в результате их пересечения с проводимой прямой линией. Кроме этого, каждая частица имеет объем  $V_{d_i}$ , а на поверхности осадка –

дискообразную форму с площадью  $s_i$ . Таким образом, в расчеты войдут частицы и конгломераты последних независимо от положения их центра.

Для описания формы распределения дисперсной фазы на поверхности или в объеме осадка частицы должны быть уплотнены, то есть соприкаться друг с другом. С этой целью частицы дисперсной фазы модельно можно нарастить металлом по окружности на величину  $l_i$  до взаимного их соприкосновения.

На поверхности наращенная частица с диаметром  $d = d_i + l_i$  будет занимать площадь

$$s_d = \frac{\pi d_i^2}{4} = \frac{\pi}{4} (d_i + l_i)^2 = s_i \left(1 + \frac{l_i}{d_i}\right)^2. \quad (2)$$

Если на отрезке  $L$  прямой линии поверхности расположены  $n$  частиц с диаметром  $d_i$ , то средний их диаметр составит

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^n d_i / n, \quad (3)$$

а среднее расстояние между ними

$$\bar{l} = \left(L - \sum_{i=1}^n d_i\right) / n. \quad (4)$$

Для получения средней величины площади наращенной частицы заменим значения в выражении (1) на их средние из выражений (3) и (4):

$$\bar{s}_d = \frac{\pi}{4} \left[ \sum_{i=1}^n d_i / n + \left(L - \sum_{i=1}^n d_i\right) / n \right]^2 = \bar{s} \cdot \left(L_n / \sum_{i=1}^n d_i\right)^2, \quad (5)$$

где  $\bar{s}$  – средняя величина частицы дисперсной фазы.

Общая площадь наращенных  $n$  частиц на отрезке  $L_n$  прямой линии поверхности составит

$$\bar{S}_d = n \cdot \bar{s} \cdot \left(L_n / \sum_{i=1}^n d_i\right)^2. \quad (6)$$

Произведение  $n \cdot \bar{s}$  представляет собой не что иное, как общую площадь, занимаемую частицами без наращивания, поэтому ее можно обозначить индексом  $S$ , а выражение (6) представить в виде

$$\bar{S}_d = S \cdot \left(L_n / \sum_{i=1}^n d_i\right)^2. \quad (7)$$

Таким образом, один из эффективных параметров оценки распределения дисперсной фазы на поверхности осадка можно образовать из отношения поверхности, занимаемой наращенными частицами, и поверхности  $S_L$ , на которой они распределены  $\bar{S}_d$ , или

$$\bar{\bar{S}} = \frac{\bar{S}_d}{S_L} = \frac{S}{S_L} \cdot \left(L_n / \sum_{i=1}^n d_i\right)^2. \quad (8)$$

Параметр  $\bar{\bar{S}}$  описывает, по-видимому, плотность распределения частиц на поверхности композиции и может быть также выражен в процентах.

Другой эффективный параметр можно образовать из отношения поверхности  $S$ , занимаемой дисперсной фазой, и поверхности  $\bar{S}_d$ , занимаемой наращенными частицами, или

$$S_B = \frac{S}{\bar{S}_d} = S / S \cdot \left(L_n / \sum_{i=1}^n d_i\right)^2 = \left(\sum_{i=1}^n d_i / L_n\right)^2. \quad (9)$$

Параметр  $S_B$  описывает, по-видимому, степень заполнения поверхности частицами дисперсной фазы при заданной плотности их распределения  $\bar{\bar{S}}$  и также может быть выражен в процентах.

Рассмотрим случай, когда по двум выбранным декартовым координатам  $X$  и  $Y$  плотно располагаются  $n_x = L/d$  и  $n_y = L/d$  одинаковых частиц (см. рис. 1,а). Плотность распределения на поверхности частиц

$$\bar{S} = \left( n_x \cdot n_y \cdot \frac{\pi d^2}{4} \right) / L^2 = \left( \frac{L^2}{d^2} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \right) / L^2 = \frac{\pi}{4}. \quad (10)$$

Так как при таком распределении каждая частица окружена четырьмя другими (см. рис. 1,а), присвоим показателю  $\bar{S}$  индекс 4, то есть

$$\bar{S}_4 = \pi/4 \approx 0,785. \quad (11)$$

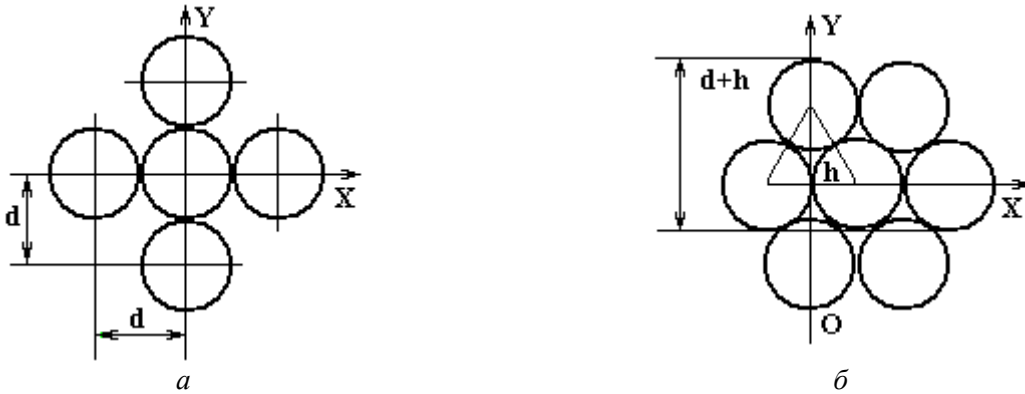


Рис. 1. Модель равномерного распределения одинаковых и дискообразных частиц на поверхности композиционного осадка в окружении четырех ближайших частиц (а) и шести (б)

Рассмотрим также случай, когда в направлении оси  $X$  расположены  $n_x = L/d$  частиц, а по оси  $Y$  (на расстоянии  $d+h$ , где  $h = d \frac{\sqrt{3}}{2}$ ) в виде трех соприкасающихся расположены  $n_y = \frac{2L}{d(1+\sqrt{3}/2)}$  частиц (см. рис. 1,б). Плотность распределения на поверхности частиц

$$\bar{S} = N_x \cdot N_y \cdot \frac{\pi d^2}{L^2 4} = \frac{L}{d} \cdot \frac{2L}{d(1+\sqrt{3}/2)} \cdot \frac{\pi d^2}{L^2 4} = \frac{\pi}{2+\sqrt{3}}. \quad (12)$$

Так как при таком распределении каждая частица окружена шестью другими (см. рис. 1,б), присвоим показателю  $\bar{S}$  индекс 6, то есть

$$\bar{S}_6 = \frac{\pi}{2+\sqrt{3}} \approx 0,842. \quad (13)$$

Если условно число ближайших частиц, окружающих одну частицу на поверхности, назвать поверхностным координационным числом и обозначить  $N_s$ , то линейную зависимость между  $N_s$  и плотностью их распределения на поверхности  $\bar{S}$  можно выявить по двум известным точкам (11) и (13) линейной интерполяцией системы уравнений типа

$$N_{s,i} = a\bar{S}_i + b \quad (14)$$

или

$$\begin{cases} 6 = 0,842a + b \\ 4 = 0,785a + b. \end{cases} \quad (15)$$

Решая систему уравнений (15) относительно коэффициентов  $a$  и  $b$ , получаем линейное выражение для поверхностного координационного числа:

$$N_s = 35,5\bar{S} - 23,9. \quad (16)$$

При замене в выражении (16)  $\bar{S}$  на выражение (8) получим

$$N_S = 35,5 \frac{S}{S_L} \left( \frac{L}{\sum d_e} \right)^2 - 23,9. \quad (17)$$

Таким образом, поверхностное координационное число  $N_S$  может быть еще одним эффективным параметром, который характеризует распределение дисперсной фазы на поверхности композиции.

Ранее в работе [6] нами было представлено выражение для оценки плотности упаковки (распределения) в объеме композиции частиц дисперсной фазы в виде

$$\bar{p}_V = p_V (1 + l / d_e)^3, \quad (18)$$

где  $\bar{p}_V$  – относительный объем частиц дисперсной фазы, модельно наращенной металлом до взаимного соприкосновения;  $p_V$  – объемная концентрация частиц дисперсной фазы в композиции;  $l$  – расстояние между частицами дисперсной фазы в объеме композиции;  $d_e$  – эквивалентный диаметр частиц дисперсной фазы.

Если в выражении (18) вместо фиксированных величин использовать их средние значения, (18) примет вид

$$\bar{p}_V = p_V \left( L_n / \sum_{i=1}^n d_i \right)^3, \quad (19)$$

где  $n$  – количество частиц, распределяемых на отрезке прямой  $L$  объема.

Таким образом, выражение (18) позволяет заменить более сложное выражение работы [6] и упростить линейное выражение для координационного числа, приведенного там же, на

$$N_k = 28 p_V \left( L_n / \sum_{i=1}^n d_i \right)^3 - 9. \quad (20)$$

Распределение частиц дисперсной фазы в объеме композиции также можно характеризовать, по-видимому, через отношение объемной концентрации  $p_V$  и плотности распределения  $\bar{p}_V$ , то есть

$$V_B = \frac{p_V}{\bar{p}_V} = p_V / p_V \left( L_n / \sum_{i=1}^n d_i \right)^3 = \left( \sum_{i=1}^n d_i / L_n \right)^3. \quad (21)$$

Показатель  $V_B$  представляет собой не что иное, как степень заполнения объема частицами дисперсной фазы при заданной плотности их распределения и может быть выражен в процентах.

Например, на рис. 2 представлено изображение поверхности железной композиции с частицами окиси алюминия зернистостью М2 и с концентрацией 3,3%.

Как видно из рис. 2, частицы распределены на поверхности композиции неравномерно, а также формируют конгломераты различной величины и плотности. Линии сетки, наложенные на изображение, пересекают частицы и их конгломераты в различных местах. Поэтому вместо суммы эквивалентных диаметров частиц, по-видимому, можно просуммировать участки частиц и конгломератов в местах пересечения с линиями сетки.

Исходя из представленных исходных данных и принятых допущений, мы получили:

- степень заполнения поверхности  $S_B = 0,146$ ;
- степень заполнения объема  $V_B = 0,056$ ;
- плотность распределения частиц в объеме  $\bar{p}_V = 0,683$ ;
- координационное число  $N_k = 10,1$ .

То есть данный композиционный осадок характеризуется высокими значениями плотности упаковки  $\bar{p}_V$  и координационного числа  $N_k$ . Кроме этого, по отношению к концентрации дисперсной фазы в композиции  $p_V$  степень заполнения частицами объема  $V_B$  почти удвоена, а поверхности  $S_B$  – утроена.

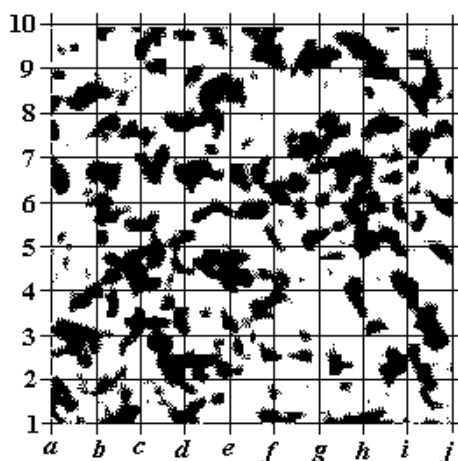


Рис. 2. Изображение поверхности железной композиции с частицами окиси алюминия зернистостью M2 и с концентрацией 3,3%

Таким образом, приведенные данные и изображение поверхности композиционного осадка позволили более полно описать распределение частиц дисперсной фазы в композиции, чем если бы применялись только концентрация и среднее расстояние между частицами.

#### Выводы

Электрохимическая композиция и распределение дисперсной фазы в ней могут быть охарактеризованы поверхностными и объемными относительными параметрами.

К поверхностным параметрам композиций можно отнести: долю поверхности, покрытой частицами дисперсной фазы  $\bar{S}$ ; плотность распределения частиц на поверхности композиции  $\bar{S}$ ; степень заполнения поверхности частицами дисперсной фазы  $S_B$  при заданной плотности их распределения  $\bar{S}$ ; поверхностное координационное число распределения частиц  $N_S$ .

Объемным параметрам композиций соответствуют: объемная концентрация дисперсной фазы  $p_V$ ; плотность упаковки частиц дисперсной фазы  $\bar{p}_V$ ; координационное число частиц дисперсной фазы  $N_k$ ; степень заполнения объема частицами дисперсной фазы  $V_B$  при заданной плотности их распределения  $\bar{p}_V$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Бородин И.Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями. М.: Машиностроение, 1982. 142 с.
3. Борзой Т.В. Износостойкость и оптимальный состав гальванических композиций // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 19–24.
4. Борзой Т.В. Структурная оценка электрохимических композиционных материалов // Электронная обработка материалов. № 5. 2005. С. 20–23.
5. Байкалов А. К., Сукенник И. Л. Алмазный правящий инструмент на гальванической связке. Киев: Наукова думка, 1976. 204 с.
6. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.
7. Cerere de brevet. MD. Nr. dep. a 2004 0220, Cl. Int<sup>7</sup> G 01 N 3/56, Metodă de estimare a capacității de repartiție a electrolitului suspensie /Borțoi T.

Поступила 08.06.06

#### Summary

The approach of the description of distributions of a disperse phase in composite materials with use of simple superficial and volumetric relative parameters is investigated. It is shown, that for a composite surface and volume it is possible to define {determine} such parameters as: density of distribution (packing) and a degree of filling of a surface particles of a disperse phase, and also coordination number of structure of distribution.