

**В. А. Дутка*, А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич,
О. І. Боримський**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна

*vadutka@ukr.net

Моделювання ущільнення керамічних матеріалів на основі карбїду бору за високошвидкісного спікання під тиском

Виконано моделювання процесу ущільнення порошкових сумішей на основі карбїду бору за високошвидкісного спікання під тиском. Розроблена для цього комп'ютерна модель базується на теорії ущільнення пористих матеріалів Скорохода–Олевського–Штерна і враховує кінетику росту зерен в процесі спікання. Для визначення параметрів моделі використано результати лабораторних та обчислювальних експериментів. Адекватність моделі підтверджено порівнянням з наявними дослідними даними.

Ключові слова: карбїд бору, високошвидкісне спікання під тиском, ущільнення, ріст зерна, моделювання.

ВСТУП

Як відомо [1–4], фізико-механічні властивості та характеристики міцності керамічних зразків, отриманих в результаті спікання під тиском, суттєво залежать від щільності матеріалу, яка забезпечується на заключній стадії процесу спікання. Це актуально тому, що зі збільшенням щільності зростають показники міцності. Відомо [1, 2], що, крім інших факторів, на щільність спеченого матеріалу впливає ріст зерна на кінцевій стадії спікання. Згідно з [2], досягнення високої щільності вимагає мінімізації росту зерна. Тому є важливим прогнозування еволюції щільності матеріалу зразка та росту зерна на кінцевій стадії процесу спікання.

Для прогнозування процесу ущільнення можна застосовувати різні підходи: статистичний підхід, що може базуватися на основі зібраної бази даних про процес ущільнення за результатами певної кількості експериментів, та підхід на основі математичного моделювання процесу ущільнення. Проте в кожному з названих підходів в певній мірі використовується порівняння прогнозних даних із результатами експериментів.

На даний час розроблено ряд моделей ущільнення керамічних порошоків під час їхнього спікання різними методами: гарячого пресування (ГП), гарячого ізостатичного пресування (ГІП), електроіскрового спікання (SPS) та за високого тиску в апаратах високого тиску. Ці моделі ущільнення є складовими частинами моделей процесу спікання. Серед моделей процесу спікання найбільш відомими і вживаними є модель Скорохода–Олевського–Штерна [5–9], Рїделя–Крафта [10, 11], Абуафа (Abouaf M.) [12, 13]. В усіх цих моделях є важливим визначення параметрів моделей ущільнення матеріалів зразків. У процесі визначення параметрів моделей використовують, як правило,

результати експериментів для спрощених схем спікання, наприклад, одновісного процесу механічного навантаження об'єму, що спікається [14–17] із визначенням та урахуванням домінуючих механізмів ущільнення для певного методу спікання. Таку методику використовують, наприклад, в [14, 15] для ідентифікації параметрів моделі ущільнення Скорохода–Олевського–Штерна під час моделювання ущільнення порошкового зразка на основі оксиду алюмінію Al_2O_3 у разі електроіскрового спікання під тиском (SPS), в [16] – для визначення параметрів ущільнення сплаву $Ti-6Al-4V$, а також в [17] – для ідентифікації параметрів моделі Абуафа ущільнення у разі SPS-спікання різних матеріалів: металевих, керамічних та полімерних. Оскільки процес ущільнення порошкових зразків у разі SPS-спікання відбувається значно швидше у порівнянні з методами ГП чи ГПП, то, як показано в [14, 15], домінуючим механізмом ущільнення можна вважати повзучість у кристалічній ґратці і на межах (поверхнях) зерен. Тому в моделі ущільнення можна обмежитись лише складовою, що описує механізм узагальненої повзучості. В такому випадку скорочується кількість параметрів моделі, які потрібно ідентифікувати для моделювання ущільнення певного порошкового матеріалу. Такими параметрами є нормалізований модуль зсуву ϕ і нормалізований модуль об'ємного стиску ψ , енергія активації повзучості Q_{cr} , множник степеневого закону повзучості A_0 , показник степеня n еквівалентних напружень (strain exponent), енергія активації росту зерна Q_g , показник степеня r та множник закону росту зерна k_0 . Модулі ϕ і ψ є функціями пористості. Якщо вирази для модулів ϕ і ψ є визначеними, то тоді залишаються до визначення шість параметрів Q_{cr} , A_0 , n , k_0 , Q_g і r . Як зазначено в [17], для повної ідентифікації параметрів моделей ущільнення порошкових зразків необхідно проводити багато експериментальних досліджень, заснованих на тестах на повзучість і ущільнення. Щоб уникнути цієї проблеми, можна застосувати напівтеоретичний підхід, за допомогою якого механічну поведінку порошкового матеріалу визначають теоретично, а залежну від температури еквівалентну повзучість матеріалу визначають з використанням результатів експериментів. Для цього застосовують підхід лінійної регресії і використовують дані експерименту з нагрівання та ущільнення зразків.

Метою даної роботи є спроба застосування підходу лінійної регресії для визначення параметрів моделі Скорохода–Олевського–Штерна ущільнення порошкових зразків на основі карбіду бору B_4C під час високошвидкісного спікання під тиском (ВШСТ) за експериментальними даними, а також з використанням визначених параметрів виконати моделювання ущільнення порошкових матеріалів на основі карбіду бору.

ЕКСПЕРИМЕНТИ ЗІ СПІКАННЯ ПІД ТИСКОМ ПОРОШКОВИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ

В цій роботі використано результати ВШСТ двох порошкових сумішей на основі карбіду бору B_4C зі складом $85B_4C + 5TiO_2 + 10CrB_2$ та $90B_4C + 10TiB_2$ ¹. Для реалізації ВШСТ зразків на основі карбіду бору B_4C було використано технологічну установку [18], а саме схему Ш (див. рис. 1, в [18]). Ця схема реалізує непрямий нагрів зразка шляхом пропускання електричного струму промислової частоти 50 Гц через термостійкі пуансоны і графітову прес-форму. Попередньо спресований за кімнатної температури і тиску

¹ Тут і далі склад порошкових сумішей і композитів наведено в % (за масою) і спрощено формулу композитів.

500 МПа порошковий зразок діаметром 20 мм і висотою 8 мм було поміщено в робочу комірку технологічної установки. По мірі нагріву порошкового зразка на основі карбіду бору від кімнатної температури до температури витримки 1800–2200 °С матеріал зразка ущільнювався. Водночас питомий електроопір карбіду бору зменшувався на порядок – від $8,33 \cdot 10^{-4}$ до $8,15 \cdot 10^{-5}$ Ом·м [1]. Значення питомого електроопору складових порошкової суміші TiB_2 ($9\text{--}26 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) і SiB_2 ($30\text{--}54 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) [19] практично не впливають на питомий електроопір матеріалу зразка через їхнє мале значення, а складової TiO_2 ($3 \cdot 10^5\text{--}8,5 \cdot 10^2$ Ом·м) [20] – слабо впливає на питомий електроопір матеріалу зразка через невелику кількість цієї складової в порошковій суміші. В результаті зразок поступово стає електропровідним і електричний струм протікає через нього. В [18] у процесі моделювання температурного поля детально описано врахування тепло- і електрофізичних властивостей матеріалу зразків від температури і пористості, а також наведено зміну в часі теплових і електричних параметрів процесу спікання.

В дослідженнях використовували порошок карбіду бору марки F1200 виробництва ПАТ “Запорізький абразивний комбінат” (Україна) із середньою зернистістю 3,15 мкм. Попередньо спресований за кімнатної температури брикет з порошкової суміші на основі V_4C спікали в технологічній установці під тиском 200–300 МПа. Тиск на торці реакційної комірки забезпечували за допомогою пневматичного преса зусиллям до 10 кН. Значення електричної напруги, сили струму, температури і усадки в часі фіксували комп’ютерною вимірювальною системою. Температуру зразка, що спікали, обчислювали на основі вимірювань зміни температури в пунсонах хромель-алюмелевими термопарами, підключеними до аналогово-цифрового перетворювача. Значення усадки визначали за переміщенням плити пресу за допомогою датчика лінійного переміщення Digico 10 з похибкою вимірювання в межах 1 мкм. Густина зразків вимірювали методом гідростатичного зважування.

В результаті ВШСТ було отримано щільні зразки із обох сумішей. Виміряна твердість за Віккерсом спечених зразків лежить в межах 32–35 ГПа, що знаходиться на рівні результатів, наведених і отриманих іншими авторами [21–25].

МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ УЩІЛЬНЕННЯ ТА РОСТУ ЗЕРНА

Рівняння математичної моделі

В даній роботі розглядали модель одновісного ущільнення порошкового зразка (в напрямі осі Oz). Ця модель складається з рівнянь, що описують процес ущільнення порошкового матеріалу зразка

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \left(\frac{|\sigma_z|}{K_1(T, G) \left(\psi + \frac{2}{3} \varphi \right)^{1 + \frac{1-n}{2n}} \rho^{\frac{n-1}{2n}}} \right)^n \quad (1)$$

та процес росту зерна структури матеріалу зразка

$$\dot{G} = \frac{k_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right)}{G^r}, \quad (2)$$

де $\rho = \rho(t)$ – відносна щільність матеріалу зразка; $\theta = 1 - \rho$ – відносна пористість зразка; $\dot{\rho}$ – швидкість ущільнення; σ_z – прикладений тиск (прикладене осьове напруження) в зразку; ϕ і ψ – нормалізований модуль зсуву і нормалізований модуль об’ємного стиску відповідно; $G = G(t)$ – наведений діаметр зерна в момент часу t ; k_0 – стала; Q_g – енергія активації росту зерна; r – показник степеня; T – абсолютна температура; R – універсальна газова стала; n – показник степеня, який відповідає певному механізму повзучості; K_1 – коефіцієнт узгодження повзучості (creep consistency factor), який обчислюється за формулою

$$K_1(T, G) = \left(\frac{G}{G_0} \right)^2 \frac{1}{A_0^{\frac{1}{n}}} T^{\frac{1}{n}} \exp\left(\frac{Q_{cr}}{nRT} \right). \quad (3)$$

Рівняння (1) отримано з виразу для степеневого закону повзучості пористого матеріалу [6–9, 14, 15]

$$\sigma(W) = KW^m, \quad (4)$$

рівняння закону збереження маси (рівняння неперервності)

$$\frac{\dot{\theta}}{1-\theta} = \dot{\epsilon}_x + \dot{\epsilon}_y + \dot{\epsilon}_z, \quad (5)$$

з виразу для швидкості еквівалентної деформації W пористого матеріалу

$$W = \frac{1}{\sqrt{1-\theta}} \sqrt{\phi \dot{\gamma}^2 + \psi \dot{\epsilon}^2} \quad (6)$$

з використанням виразів для швидкості усадки $\dot{\gamma}$

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2(\dot{\epsilon}_{xy}^2 + \dot{\epsilon}_{xz}^2 + \dot{\epsilon}_{yz}^2) + \frac{2}{3}(\dot{\epsilon}_x^2 + \dot{\epsilon}_y^2 + \dot{\epsilon}_z^2) - \frac{2}{3}(\dot{\epsilon}_x \dot{\epsilon}_y + \dot{\epsilon}_x \dot{\epsilon}_z + \dot{\epsilon}_y \dot{\epsilon}_z)}, \quad (7)$$

швидкості зміни форми

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_x + \dot{\epsilon}_y + \dot{\epsilon}_z \quad (8)$$

та виразу для тензора напружень $\hat{\sigma}$ в’язкого пористого матеріалу

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma(W)}{W} \left(\phi \hat{\epsilon} + \left(\psi - \frac{1}{3} \phi \right) \dot{\epsilon} \hat{I} \right), \quad (9)$$

де $\sigma(W)$ – еквівалентне напруження; K – коефіцієнт узгодження (consistency factor); m – показник степеня; $m = \frac{1}{n}$; $\hat{\epsilon}$ – тензор швидкості деформації; \hat{I} – тензор тотожності; $\dot{\epsilon}_x, \dot{\epsilon}_y, \dot{\epsilon}_z, \dot{\epsilon}_{xy}, \dot{\epsilon}_{xz}, \dot{\epsilon}_{yz}$ – компоненти тензора $\hat{\epsilon}$. В теорії спікання Скорохода–Олевського–Штерна модулі ϕ і ψ обчислюються за формулами

$$\phi = \rho^2, \quad \psi = \frac{2}{3} \frac{\rho^3}{(1-\rho)}. \quad (10)$$

Коефіцієнт K залежить від температури T та енергії активації повзучості Q_{cr} :

$$K(T) = \frac{1}{A_0^{\frac{1}{n}}} T^m \exp\left(\frac{mQ_{cr}}{RT} \right), \quad (11)$$

де A_0 – множник Арреніуса. Як видно з порівняння виразів (3) і (11), врахування в моделі ущільнення росту зерна здійснюється шляхом коригування виразу для коефіцієнта узгодженості K введенням у вираз для нього множника $\left(\frac{G}{G_0}\right)^2$, де G_0 – діаметр зерна в початковий момент часу.

Як було сказано вище, рівняння (1), що описує ущільнення порошкового матеріалу зразка в процесі спікання, отримано для випадку одновісного ущільнення (в напрямі осі Oz). В цьому випадку тензори напружень $\hat{\sigma}$ і швидкості деформацій $\hat{\dot{\epsilon}}$ мають простий вигляд

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix}, \quad \hat{\dot{\epsilon}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon}_z \end{pmatrix}, \quad (12)$$

так що вирази (5)–(9) суттєво спрощуються.

Методика визначення параметрів моделі ущільнення

Швидкість нагріву зразків у процесі ВШСТ [18] є співмірною зі швидкістю нагріву для процесу SPS [14–17] та навіть перевищує її, тому це дає підстави використати для визначення параметрів моделі ущільнення порошкових зразків на основі карбиду бору V_4C методику, викладену у [14–17] для визначення параметрів моделі Скорохода–Олевського–Штерна ущільнення керамічних порошкових зразків на основі оксиду алюмінію Al_2O_3 . В цих роботах наведено обґрунтування методики та описано її для випадку одноосового ущільнення порошку (вздовж осі z) у прес-формі. У такому разі тензори напружень $\hat{\sigma}$ і швидкості деформацій $\hat{\dot{\epsilon}}$ мають вигляд, наведений у формулі (12).

Нижче наведено послідовність кроків методики з необхідними формулами з [14, 15]. Також після перетворень і спрощень записано ці формули у компактному вигляді та у послідовності, що є зручною для комп'ютерної реалізації.

1. Отримання експериментальних даних зміни в часі температури зразка $T = T_{\text{exp}}(t)$ і його відносної щільності $\rho = \rho_{\text{exp}}(t)$ в процесі спікання.

2. За часовою залежністю $\rho = \rho_{\text{exp}}(t)$ обчислення похідної від щільності по часі $\dot{\rho} = \dot{\rho}_{\text{exp}}(t)$ і за формулою

$$\dot{\epsilon}_z = -\frac{\dot{\rho}(t)}{\rho(t)} \quad (13)$$

визначення швидкості деформації $\dot{\epsilon}_z$.

3. Для різних значень параметра $n = 1, 2, 3$ (показника степеня напружень узагальненого закону повзучості) – побудова графіка рівняння

$$n \ln \left[\frac{|\sigma_z|}{\left(\psi + \frac{2}{3} \varphi \right)^{1 + \frac{1-n}{2n}} (1-\theta)^{\frac{n-1}{2n}} |\dot{\epsilon}_z|^{\frac{1}{n}}} \right] - \ln T = -\ln A_0 + \frac{Q_{cr}}{RT} \quad (14)$$

в координатах X, Y (як на Fig. 2b в [14]) для наближеного визначення коефіцієнтів a і b лінійної функції

$$Y = a + bX, \quad (15)$$

де Y – ліва частина рівняння (14); $a + bX$ – права частина (14); $X = \frac{1}{T}$. Коефіцієнти прaviх частин (14) і (15) зв'язані між собою виразами

$$a = -\ln A_0, \quad b = \frac{Q_{cr}}{R}. \quad (16)$$

Варто зазначити, що в [14, 15] для побудови графіка рівняння (14) вибирають не весь температурний інтервал, що спостерігали в експерименті, а саме той, на якому спостерігали найбільшу швидкість ущільнення. Наприклад, під час ідентифікації параметрів моделі ущільнення матеріалу зразків на основі Al_2O_3 в [14] вибрано, як неважко визначити із Fig. 2b в [14], інтервал [820 °C, 1190 °C].

4. За кожного значення параметра n – визначення за графіком рівняння (14) коефіцієнтів a і b для виразу (15) і обчислення значень коефіцієнта A_0 і енергії активації повзучості Q_{cr} :

$$A_0 = \exp(-a), \quad Q_{cr} = bR.$$

5. За кожного значення параметра n – виконання моделювання процесу ущільнення з використанням рівняння

$$\dot{\rho} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{n+1}{2}} \cdot \frac{A_0 \exp\left(-\frac{Q_{cr}}{RT}\right) |\sigma_z|^n (1-\rho)^{\frac{n+1}{2}}}{T \rho^{\frac{3n-1}{2}}}, \quad (17)$$

результатами моделювання є побудова кривих ущільнення (як на Fig. 2c [14]). Порівняння результатів моделювання з експериментальними даними (для кроку пункту 1).

6. Вибір набору значень параметрів n , A_0 і Q_{cr} , для яких результати моделювання процесу ущільнення найкраще узгоджуються з експериментальними даними. Потрібно зазначити, що рівняння (14) і (17) отримані з рівняння (1) у разі заміни K_1 на K .

7. Після ідентифікації параметрів моделі ущільнення n , A_0 і Q_{cr} визначення параметрів моделі росту зерна. Відповідно до кількості цих параметрів необхідно провести певну кількість лабораторних дослідів.

Як зазначено в [15], закон росту зерна переважно залежить від температури, але може також залежати як від прикладеного тиску, так і від відносної щільності. Однак, як показано в [15], за значної швидкості спікання, яка притаманна, наприклад, методу SPS-спікання, розглянуто модель росту зерна, яка не враховує залежність від тиску чи пористості, дає добре узгодження з експериментом. Тому для моделювання росту зерна використовують рівняння (2), де врахована залежність тільки від температури.

Для визначення трьох параметрів k_0 , Q_g і r моделі росту зерна (рівняння (2)) використовують метод лінійної регресії. Логарифмуванням обох частин рівняння (2) дістають його лінеаризацію відносно $\ln(\dot{G})$:

$$\ln(\dot{G}) = \ln(k_0) - \frac{Q_g}{RT} - r \ln(G). \quad (18)$$

Для визначення трьох параметрів – k_0 , Q_g і r в [15], проведено три експерименти з дослідження росту зерна за трьох постійних температур T_1 , T_2 і T_3 . Оскільки за постійного значення T вираз

$$C = \ln(k_0) - \frac{Q_g}{RT} \quad (19)$$

є сталою величиною, то, якщо побудувати за кожного T_i ($i = 1, 2, 3$) лінійну регресію

$$Y = C + rX \quad (20)$$

для залежності (11) $\ln(\dot{G}) = f(\ln(G))$, можна визначити три значення сталої C і три значення показника степеня r . У формулі (20) $Y = \ln(\dot{G})$, $X = \ln(G)$. За трьома значеннями показника степеня r знаходять середнє значення r , а за трьома значеннями сталої C і $\frac{1}{T}$ в системі координат $X = \frac{1}{T}$, $Y = C$ будують регресію

$$Y = a_1 + b_1X \quad (21)$$

і визначають коефіцієнти a_1 і b_1 . Під час порівняння (21) із (19) постає така відповідність:

$$a_1 = \ln(k_0), b_1 = -\frac{Q_g}{R}, X = \frac{1}{T}.$$

За отриманими a_1 і b_1 знаходять k_0 та Q_g :

$$k_0 = \exp(a_1), Q_g = -b_1R.$$

За цією методикою в [14, 15] для моделі процесу ущільнення порошкових зразків на основі Al_2O_3 отримано значення параметрів: $A_0 = 0,873 \text{ К} \cdot \text{Па}^{-n} \cdot \text{с}^{-1}$, $Q_{cr} = 179 \text{ кДж/моль}$, $n = 1$, $r = 2$, $k_0 = 5,53 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$, $Q_g = 530 \text{ кДж/моль}$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Розроблену комп'ютерну програму на основі описаної методики було використано для визначення параметрів моделі Скорохода–Олевського–Штерна для ВШСТ зразків із двох вище вказаних порошкових сумішей на основі карбіду бору. У процесі визначення параметрів моделі ущільнення кожної із сумішей було проведено серію комп'ютерних експериментів.

Визначення параметрів моделі ущільнення зразків зі складом $85B_4C + 5TiO_2 + 10CrB_2$

На початку процесу спікання зразка із вище вказаним компонентним складом від пресу до пуансонів технологічної установки було прикладене зусилля 10 МПа. За такого механічного навантаження протягом 180 с відбувалося нагрівання зразка до температури 1700–1900 К – початку помітного росту зерна [26]. З цього моменту часу було прикладене робоче зусилля 250 МПа і почалася усадка зразка. Графіки зміни температури та відносної щільності зразка в процесі спікання наведено на рис. 1. Усадка зразка тривала до закінчення його ущільнення вже на стадії витримки. Після досягнення температури витримки 2305 К (за часу $t = 230$ с) швидкість нагріву зменшилась практично до нуля. Як видно на рис. 1, в момент прикладення робочого навантаження 250 МПа експериментальна крива зміни відносної щільності різко йде вверх, що свідчить про велику швидкість усадки в цей момент часу. Після цього швидкість усадки уповільнюється, а з моменту часу ~ 215 с знову зростає до початку стадії витримки. Скоріш за все, на такий характер поведінки графіка ущільнення впливає трьохкомпонентний склад суміші зразка,

кожна складова якої має різну температуру плавлення (температури плавлення V_4C , TiO_2 і CrB_2 є відповідно такими – 2723, 2116 і 2473 К), а отже, і різну температуру початку високотемпературного в'язкого деформування.

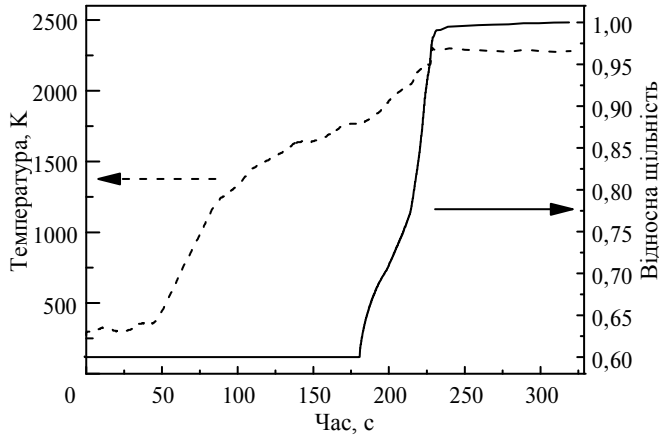


Рис. 1. Експериментальні дані зміни температури та щільності зразка зі складом $85V_4C + 5TiO_2 + 10CrB_2$ в процесі ВШСТ за тиску 250 МПа і за швидкості нагріву 530 К/хв.

В [14–16] відзначено, що описана вище методика застосовується для визначення параметрів моделі ущільнення за постійної швидкості нагрівання. Як видно на рис. 1, температурний графік до моменту досягнення температури витримки зразка з достатньою точністю можна апроксимувати лінійною функцією. Тобто, можна вважати, що нагрівання відбувалося з приблизно постійною швидкістю, в даному випадку середня швидкість нагріву дорівнює 530 град/хв.

За допомогою комп'ютерної програми для кожного $n = 1, 2, 3$ за формулами (14), (16) визначено значення коефіцієнта A_0 і енергії активації повзучості Q_{cr} за осьового напруження $\sigma_z = 115$ МПа (приблизне середнє значення для всього процесу спікання) із використанням експериментальних даних зміни температури та відносної щільності в процесі ВШСТ. Отримані значення A_0 і Q_{cr} наведено в табл. 1. Для кожного з наборів параметрів n , A_0 і Q_{cr} було виконано моделювання процесу ущільнення. Отримані криві для зміни в часі відносної щільності наведено на рис. 2. Видно, що серед цих трьох значень показника n найкраща точність моделювання ущільнення досягається за $n = 1$, графік зміни щільності для $n = 1$ розташований найближче до експериментальної кривої, ніж графіки для двох інших значень n .

Таблиця 1. Значення параметрів ідентифікації моделі ущільнення зразків зі складом $85V_4C + 5TiO_2 + 10CrB_2$

n	$A_0, K \cdot Pa^{-n} \cdot c^{-1}$	$Q_{cr}, kJ/mol$
1	0,0867	201
1 (скориговано)	0,0779	211
2	$0,0208 \cdot 10^{-4}$	326
3	$0,0503 \cdot 10^{-9}$	452

Отже, для моделі ущільнення зразків із суміші $85V_4C + 5TiO_2 + 10CrB_2$ можна вибрати $n = 1$, $A_0 = 0,0867 K \cdot Pa^{-n} \cdot c^{-1}$, $Q_{cr} = 201$ кДж/моль. Як видно на рис. 3, похибка між кривою моделювання ущільнення за $n = 1$ і експериментальною кривою сягає 20 %.

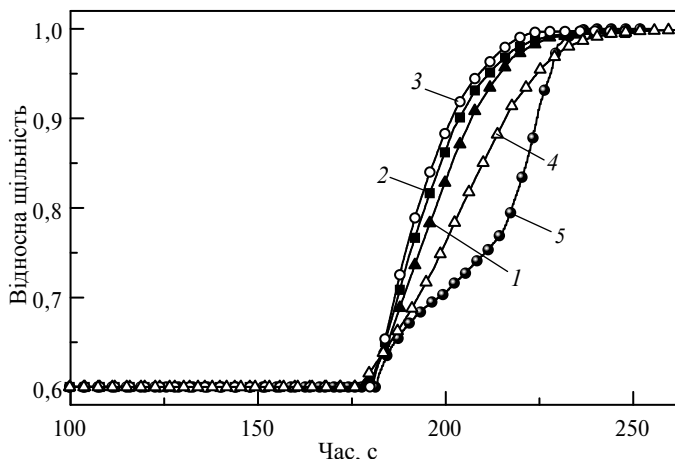


Рис. 2. Результати моделювання: зміна відносної щільності зразка зі складом $85\text{V}_4\text{C} + 5\text{TiO}_2 + 10\text{CrB}_2$ в процесі ВШСТ для значень показника $n = 1$ (1), 2 (2), 3 (3) та для $n = 1$ (скоригованого) (4) і скоригованих значень $A_0 = 0,0779 \text{ К}\cdot\text{Па}^{-n}\cdot\text{с}^{-1}$ і $Q_{cr} = 211 \text{ кДж/моль}$; експеримент (5).

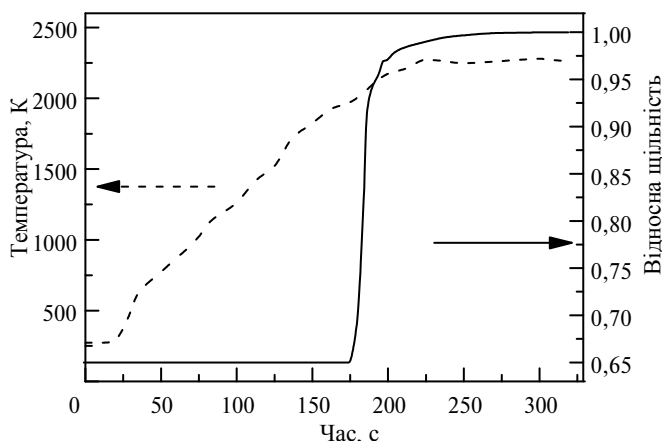


Рис. 3. Експериментальні дані зміни температури та щільності зразка зі складом $90\text{V}_4\text{C} + 10\text{TiB}_2$ в процесі ВШСТ: тиск – 250 МПа; швидкість нагріву – 530 К/хв.

Щоб зменшити цю похибку, було скориговано значення множника повзучості і енергії активації повзучості для $n = 1$: $A_0 = 0,0779 \text{ К}\cdot\text{Па}^{-n}\cdot\text{с}^{-1}$, $Q_{cr} = 211 \text{ кДж/моль}$ (див. рис. 2, крива 4), тобто, значення множника повзучості було зменшено, а значення енергії активації повзучості збільшено. За таких значень параметрів моделі похибка зменшилась вдвічі – до 10%. Щодо коректності процедури коригування значень параметрів n , A_0 і Q_{cr} варто зазначити, що вибір, наприклад, температурного інтервалу для визначення цих параметрів з використанням рівняння (14) вже вносить деяку похибку. Тому виконане коригування параметрів A_0 і Q_{cr} за $n = 1$ можна вважати коректним.

Визначення параметрів моделі ущільнення зразків зі складом $90\text{V}_4\text{C} + 10\text{TiB}_2$

У процесі ВШСТ зразків зі складом $90\text{V}_4\text{C} + 10\text{TiB}_2$ режим спікання був подібним до описаного вище режиму ВШСТ зразків з попереднім складом. Графіки зміни температури та відносної щільності зразка в процесі спікання наведено на рис. 3. Робочий тиск 250 МПа також прикладали в момент нагрі-

ву зразка до температури початку помітного росту зерна 1700–1900 К. Звідси видно, що експериментальна крива усадки з моменту прикладення робочого навантаження різко йде вгору, що свідчить також про велику швидкість усадки в цей момент часу. На стадії витримки відбувається майже повністю ущільнення матеріалу зразка.

Отримані значення параметрів для моделі ущільнення зразків зі складом $90\text{V}_4\text{C} + 10\text{TiB}_2$ для кожного значення $n = 1, 2$ і 3 наведено в табл. 2, а результати моделювання ущільнення наведено на графіках рис. 4. Задля кращого порівняння графіків за кожного значення n і експериментальної кривої ущільнення на осі часу вибрано не весь інтервал $[0; 240 \text{ с}]$, а його частину – $[125; 240 \text{ с}]$. Видно, що ближчим до експериментальної кривої, особливо на стадії витримки, є графік моделювання ущільнення за $n = 1$. Тому для моделі ущільнення зразків із суміші $90\text{V}_4\text{C} + 10\text{TiB}_2$ можна вибрати: $n = 1$, $A_0 = 76,67 \text{ К} \cdot \text{Па}^{-n} \cdot \text{с}^{-1}$, $Q_{cr} = 324,3 \text{ кДж/моль}$.

Таблиця 2. Значення параметрів для моделі ущільнення зразків зі складом $90\text{V}_4\text{C} + 10\text{TiB}_2$

n	$A_0, \text{К} \cdot \text{Па}^{-n} \cdot \text{с}^{-1}$	$Q_{cr}, \text{кДж/моль}$
1	76,671	324,3
2	$0,326 \cdot 10^{-1}$	493,6
3	$0,139 \cdot 10^{-4}$	662,9

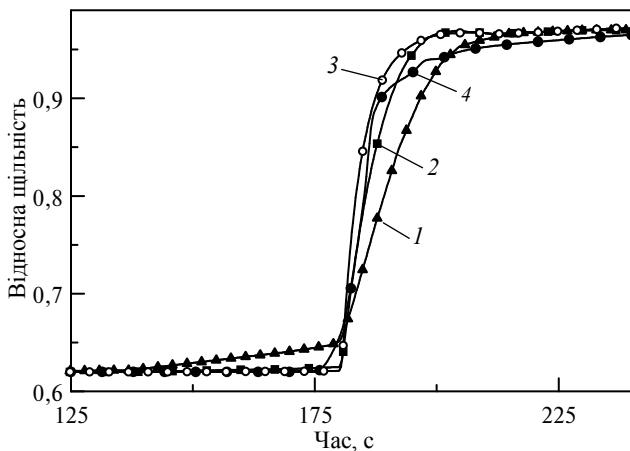


Рис. 4. Результати моделювання: зміна відносної щільності зразка зі складом $90\text{V}_4\text{C} + 10\text{TiB}_2$ в процесі ВШСТ для значень показника $n = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), експеримент (4).

Обчислені значення енергії активації повзучості для розглянутих матеріалів на основі карбиду бору зі складом $85\text{V}_4\text{C} + 5\text{TiO}_2 + 10\text{CrB}_2$ і $90\text{V}_4\text{C} + 10\text{TiB}_2$ відповідно 201 кДж/моль і $324,3 \text{ кДж/моль}$ корелюють із значенням 385 кДж/моль енергії активації повзучості карбиду бору в [27] та значенням 331 кДж/моль енергії активації ущільнення карбиду бору в [28]. Із порівняння графіків $\rho = \rho(t)$ для $n = 1$ і для експериментальних кривих на рис. 5 впливає, що максимальне відхилення обчислених результатів від експериментальних знаходиться в межах 15% . Ймовірно, що така похибка може бути пов'язана зокрема із нелінійною зміною в часі температури зразка, тобто зі змінною швидкістю його нагріву, а також миттєвим прикладенням робочого механічного зусилля в момент часу 180 с .

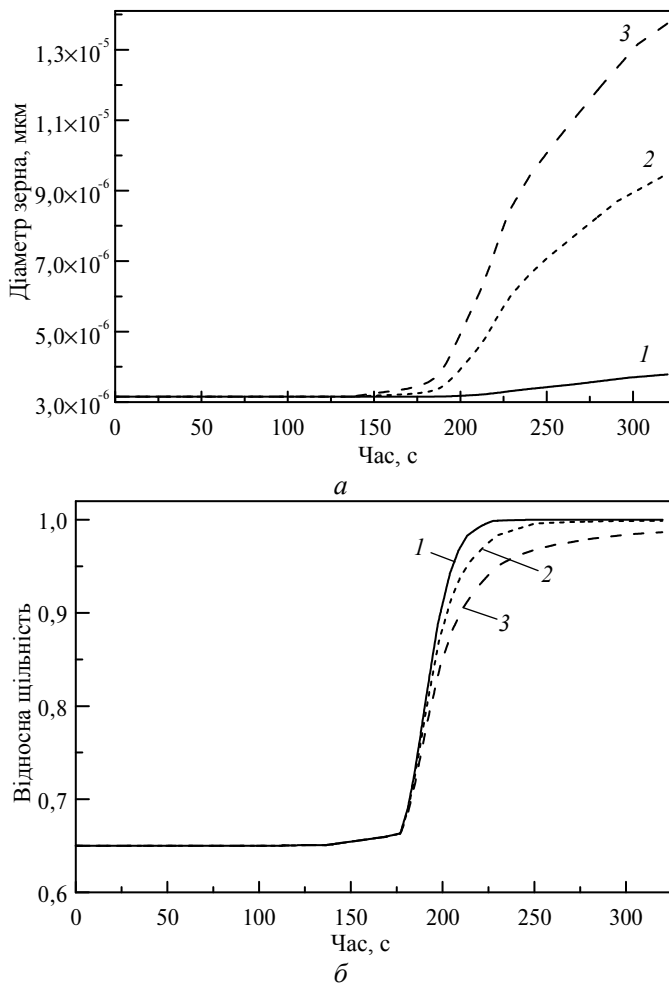


Рис. 5. Моделювання росту зерна (а) та ущільнення (б) суміші $90\text{V}_4\text{C} + 10\text{TiB}_2$ з урахуванням росту зерна у процесі ВШСТ (1) та у разі гарячого пресування (2, 3): фактичний ріст зерна від 3,15 до 3,75 мкм (1), від 3,15 до 10 мкм (2), від 3,15 до 14,2 (3) мкм.

З табл. 1 і 2 видно, що зі збільшенням n значення коефіцієнта A_0 зменшуються, а значення енергії активації Q_{cr} зростає. Така закономірність простежується і в даних [17], де наведено результати моделювання ущільнення для різних матеріалів: металів, кераміки і полімерів.

У виконаних експериментах по спіканню зразків із суміші $90\text{V}_4\text{C} + 10\text{TiB}_2$ спостерігали ріст зерна від наведеного початкового середнього розміру 3,15 до 3,75 мкм у спечених зразках. Для моделювання такого росту зерна використано рівняння (2) з параметрами $r = 2$, $k_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$, $Q_g = 690 \text{ кДж/моль}$. Тут значення показника степеня r вибрано аналогічно [14, 15] для оксиду алюмінію; значення множника k_0 і енергії активації Q_g визначено із співвідношення (19) для $C = -45,23$, отриманого із апроксимації кривої, описаної вище зміни в часі розміру зерна в процесі ВШСТ за температури 2200 К. Результати моделювання росту зерна і ущільнення порошкового зразка за вказаних параметрів моделі наведено на рис. 5. Видно, що фактичний ріст зерна від 3,15 до 3,75 мкм практично не впливає на ущільнення. Однак, якщо ріст зерна був би таким, як за гарячого пресування [1] – від 3,15 до 14,2 мкм (див. рис. 5, а, криві 2 і 3), то, як бачимо на рис. 5, б, криві ущільнення 2 і 3,

що такий ріст зерна вже помітно впливає на процес ущільнення під час швидкісного спікання. З рис. 5, б випливає, що в цих двох випадках для отримання більш щільного матеріалу спеченого зразка необхідно збільшити тривалість витримки за температури спікання. Такий висновок можна отримати також із аналізу графіків моделювання та експериментальних даних ущільнення зразків із Al_2O_3 , наведених на відповідних графіках моделювання ущільнення в [15]: з цих графіків також видно, що значення щільності на графіку моделі ущільнення з урахуванням росту зерна і на графіку апроксимації експериментальних даних зростають з часом і прямують до 1.

Відомо, наприклад [29], що отримати більшу щільність матеріалу спеченого зразка без збільшення тривалості витримки та за тієї самої температури спікання можна за рахунок збільшення робочого тиску. Це показують також і результати моделювання ущільнення зразка із суміші $90V_4C + 10TiB_2$ з урахуванням росту зерна від 3,15 до 14,20 мкм, що демонструє рис. 6. Звідси видно, що у разі збільшення робочого тиску від 250 до 750 МПа щільність матеріалу вже на момент часу 213 с змінюється від 0,92 і майже до 1. Цей результат також підтверджує адекватність розробленої комп'ютерної моделі.

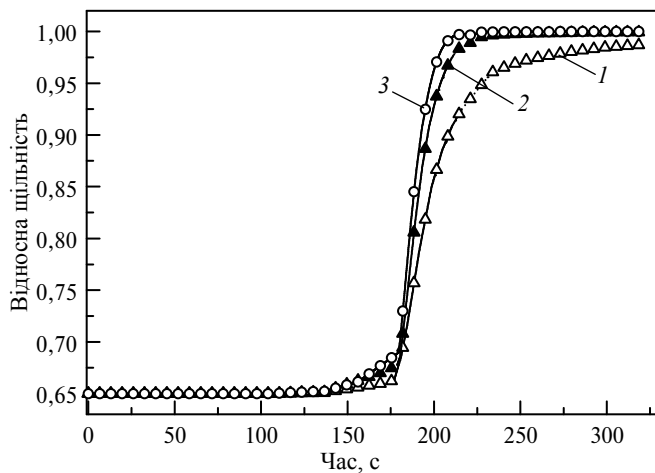


Рис. 6. Моделювання ущільнення суміші $90V_4C + 10TiB_2$ з урахуванням росту зерна від 3,15 до 14,20 мкм за осьового навантаження $\sigma_z = 250$ (1), 500 (2), 750 (3) МПа.

Отже, за допомогою комп'ютерної моделі можна прогнозувати процес ущільнення матеріалу порошкового зразка у процесі ВШСТ у разі вибору різних комбінацій параметрів процесу спікання.

Треба зауважити, що визначення параметрів Q_{cr} , A_0 , n , k_0 , Q_g , і r моделі ущільнення та росту зерна проводили з використанням формул (14) і (18), в які входять три експериментальні величини: температура зразка T , його механічне навантаження σ_z і швидкість деформації $\dot{\epsilon}_z$, що визначають за кривою ущільнення. Отже, ці параметри в певній мірі є функціями трьох змінних – температури, напруження та швидкості деформації (або швидкості ущільнення). Тому для побудови моделі ущільнення та росту зерна для певної області зміни параметрів режиму спікання – температури, тиску і швидкості ущільнення, необхідно провести відповідну кількість експериментів зі спікання за різних швидкостей нагріву і різних тисків, і за результатами кожного з цих експериментів визначити вказані параметри. Тобто, таким способом можна створити банк даних для значень параметрів моделі ущільнення конкретного матеріалу.

ВИСНОВКИ

Розроблено комп'ютерну модель процесу ущільнення порошкових матеріалів у процесі ВШСТ з урахуванням росту зерна. Визначено параметри моделі з використанням результатів експериментів ВШСТ зразків із дво- і трьох-компонентних порошкових сумішей на основі карбіду бору. За результатами моделювання процесу ущільнення цих порошкових матеріалів показано, що результати моделювання зміни щільності матеріалу дослідних зразків в процесі ВШСТ добре узгоджуються з експериментальними даними.

Показано, що у випадку помітного росту зерна матеріалу зразка в процесі ВШСТ, як і у разі SPS-процесу, для отримання щільності композиції, близької до теоретичної, необхідно збільшити тривалість витримки. Однею з альтернатив до збільшення тривалості витримки є збільшення робочого тиску.

Розроблена комп'ютерна модель процесу ущільнення може бути використана для прогнозування щільності спечених зразків та їхніх характеристик міцності.

ФІНАНСУВАННЯ

Ця робота була підтримана постійним інституційним фінансуванням. Додаткових грантів для проведення дослідження отримано не було.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори цієї роботи заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

V. A. Dutka, A. L. Maystrenko, V. G. Kulych, O. I. Borymskyi
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
Simulation of densification of ceramic materials based
on boron carbide during high-speed sintering under pressure

Modeling of the process of densification of powder mixtures based on boron carbide during high-speed sintering under pressure was carried out. The computer model developed for this purpose is based on the Skorokhod-Olevsky theory of compaction of porous materials and takes into account the kinetics of grain growth during sintering. The results of laboratory and computational experiments were used to determine the parameters of the model. Adequacy of the model was confirmed by comparison with available experimental data.

Keywords: boron carbide, high-speed sintering under pressure, densification, grain growth, modeling.

1. Kislyi P.S., Kuzenkova M.A., Bodnaruk N.I., Grabchuk B.L. Karbid bora (Boron Carbide). Kyiv: Naukova Dumka, 1988. 216 p.
2. Rahaman M.N. Ceramic processing and sintering: second edition. London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2003. 875 p.
3. Shul'zhenko A.A., Stratiichuk D.A., Oleinik G.S., Belyavina N.N., Markiv V.Ya. Formation of polycrystalline boron carbide with elevated fracture toughness. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2005. Vol. 44, nos. 1–2. P. 75–85.
4. Xu C., Cai Y., Flodström K., Li Z., Esmaeilzadeh S., Zhang G. J. Spark plasma sintering of B₄C ceramics: The effects of milling medium and TiB₂ addition. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 30. P. 139–144.
5. Skorohod V.V. Rheological basis of the theory of sintering. Kyiv: Naukova Dumka, 1972. 152 p.
6. Скороход В.В., Олевский Е.А., Штерн М.Б. Континуальная теория спекания. 1. Феноменологическая модель. Анализ влияния внешних силовых воздействий на кинетику спекания. *Порошк. металлургия.* 1993. № 1. С. 22–27.
7. Скороход В.В., Олевский Е.А., Штерн М.Б. Континуальная теория спекания. 2. Влияние реологических свойств твердой фазы на кинетику спекания. *Порошк. металлургия.* 1993. № 2. С. 16–21.

8. Скороход В.В., Олевский Е.А., Штерн М.Б. Континуальная теория спекания. 3. Влияние неоднородного распределения параметров формовок и условия их закрепления на кинетику спекания. *Порошк. металлургия*. 1993. № 3. С. 23–29.
9. Olevsky E.A. Theory of sintering: from discrete to continuum. *Mater. Sci. Eng. R*. 1998. Vol. 23, no. 2. P. 41–100.
10. Riedel H.A Constitutive model for the finite-element simulation of sintering-distortions and stresses. *Ceram. Powder Sci*. 1990. Vol. 3. P. 619–630.
11. Kraft T., Riedel H. Numerical simulation of solid state sintering; model and application. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2004. Vol. 24. P. 345–361.
12. Abouaf M., Chenot J. L., Raison G., Bauduin P. Finite element simulation of hot isostatic pressing of metal powders. *Int. J. Numer. Meth. Eng*. 1988. Vol. 25. P. 191–212.
13. Van Nguyen C., Sistla S.K., Van Kempen S., Giang N.A., Bezold A., Broeckman N.C., Lange F. A comparative study of different sintering models for Al_2O_3 . *J. Ceram. Soc. Jpn*. 2016. Vol. 124, no 4. P. 301–312.
14. Manière C., Durand L., Weibel A., Estournès C. Spark-plasma-sintering and finite element method: from the identification of the sintering parameters of a submicronic α -alumina powder to the development of complex shapes. *Acta Mater*. 2016. Vol. 102. P. 169–175.
15. Manière C., Durand L., Weibel A., Estournès C. A predictive model to reflect the final stage of spark plasma sintering of submicronic α -alumina. *Ceram. Int*. 2016. Vol. 42. P. 9274–9277.
16. Manière C., Kus U., Durand L., Mainguy R., Huez J., Delagnes D., Estournès C. Identification of the norton-green compaction model for the prediction of the Ti–6Al–4V densification during the spark plasma sintering process. *Adv. Eng. Mater*. 2016. Vol. 18, no. 10. P. 1720–1727.
17. Maniere C., Durand L., Chevallier G., Estournes C. A spark plasma sintering densification modeling approach: from polymer, metals to ceramics. *J. Mater. Sci*. 2018. Vol. 53, no. 10. P. 7869–7876.
18. Dutka V.A., Maystrenko A.L., Kulich V.G. The effect of design parameters of a production unit on the temperature drop in a sample during highspeed sintering under pressure. *J. Superhard Mater*. 2019. Vol. 41, no. 6. P. 421–433.
19. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. Москва: Атомиздат, 1975. 376 с.
20. Физико-химические свойства окислов: Справ. / под ред. Г.В. Самсонова. Москва: Металлургия, 1978. 472 с.
21. Koval'chenko M.S., Tkachenko Yu.G., Koval'chuk V.V., Yurchenko D.Z., Satanin S.V., Kharlamov A.I. Structure and properties of hot-pressed boron carbide base ceramics, *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1990. No. 7. P. 16–20.
22. Hayun S., Paris V., Dariel M. P., Frage N., Zaretzky E. Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2009. Vol. 29. P. 3395–3400.
23. Ivzhenko V.V., Kaidash O.N., Sarnavskaya G.F., Dub S.N., Popov V.A., Bologova L.M., Lisovenko S.A. Special features of the formation of the structure and properties of materials from the B_4C – TiH_2 powder system in reaction sintering under pressure, *J. Superhard Mater*. 2011. Vol. 33, no. 1. P. 34–43.
24. Xu C., Cai Y., Flodström K., Li Z., Esmaeilzadeh S., Zhang G.J. Spark plasma sintering of B_4C ceramics: The effects of milling medium and TiB_2 addition. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2012. Vol. 30. P. 139–144.
25. Kim K.H., Chae J.H., Park J.S., Kim D.K., Shim K.B., Lee B.H. Sintering behavior and mechanical properties of B_4C ceramics fabricated by spark plasma sintering, *J. Korean Ceram. Soc*. 2008. Vol. 45, no. 1. P. 60–64.
26. Liu, J., Zeng, F., Zou, Z., Li, Y., Gu, Y., Zhang, F., Liang, T. Continuum modeling of B_4C densification during Spark Plasma Sintering. *J. Mater. Res*. 2017. Vol. 32. P. 3425–3433.
27. Abzianidze T. G., Eristavi A. M., Shalamberidze S. O. Strength and Creep in Boron Carbide (B_4C) and Aluminum Dodecaboride (α - AlB_{12}). *J. Solid State Chem*. 2000. Vol. 154, P. 191–193.
28. Zhang M., Wang W., Yuan T., Xie S., LI R., Zhou Z., Xu Y. Densification and grain growth kinetics of boron carbide powder during ultrahigh temperature spark plasma sintering. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2022. Vol. 32. P. 1948–1960.
29. Hayun S., Kalabukhov S., Ezersky V., Dariel M. P., Frage N. Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics. *Ceram. Int*. 2010. Vol. 36. P. 451–457.

Надійшла до редакції 15.03.24

Після доопрацювання 15.04.24

Прийнята до опублікування 16.04.24