

В. А. Дутка*, А. Л. Майстренко, В. М. Колодніцький**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*vadutka@ukr.net

**vasylkolod56@gmail.com

Комп'ютерне дослідження впливу параметрів високошвидкісного спікання під тиском на ущільнення та ріст зерна матеріалу на основі карбіду бору

Виконано комп'ютерне дослідження впливу витримки за високої температури, температури спікання і тиску на кінетику ущільнення та росту зерна порошкових сумішей мікронного діапазону на основі карбіду бору під час високошвидкісного спікання під тиском (ВШСТ) 250–1200 МПа з використанням комп'ютерних моделей електронагріву та ущільнення. Модель ущільнення базується на теорії Скорохода–Олевського–Штерна спікання пористих матеріалів і враховує кінетику росту зерен в процесі спікання. Показано, що вибором температури спікання, тривалості витримки і тиску під час ВШСТ матеріалів на основі карбіду бору можна керувати процесом ущільнення та росту зерна, а саме: зменшити тривалість повного ущільнення зразка, суттєво обмежити ріст зерна і отримувати щільну структуру матеріалу спеченого зразка. Встановлено, що за низькотемпературних режимів ВШСТ зі збільшенням тиску від 250 до 1200 МПа швидкість ущільнення суттєво зростає, а тривалість повного ущільнення зразка зменшується в 2–3 рази. Зокрема, під час ВШСТ за рахунок вибору швидкості нагріву і тиску можна скоротити тривалість ущільнення зразка в 2–3 рази порівняно з електроплазмовим спіканням під тиском до 100 МПа та забезпечити відсутність росту зерна.

Ключові слова: карбід бору, швидкісне спікання під тиском, ущільнення, ріст зерна, моделювання.

ВСТУП

Карбід бору (B_4C) має унікальне поєднання властивостей [1–4]: малу питому вагу, високу твердість та міцність, високі термостійкість і стійкість в агресивних середовищах, напівпровідникові властивості. За твердістю карбід бору поступається лише алмазу і кубічному нітриду бору. Тому виробництво на основі карбіду бору в даний час широко застосовують в багатьох сферах: для виготовлення високозносостійких і термостійких деталей, різальних інструментів, керамічних підшипників, елементів броні та індивідуального захисту, деталей для ядерної та електронної техніки. Постійний попит на матеріали з потрібними властивостями для стратегічних і високоефективних застосувань вимагає покращення властивостей керамічних матеріалів на основі B_4C . У багатьох роботах неодноразово відзначено труднощі отримання щільних міцних виробів з порошкових матеріалів на основі карбіду бору в результаті їхнього спікання під тиском. Ці труднощі пов'язані перш за все із властивостями самого карбіду бору. Як відомо [1–8], щільність та розмір

зерна структури керамічних матеріалів, отриманих в результаті гарячого пресування або електроплазмового спікання (spark plasma sintering (SPS)), можуть суттєво впливати на їхні механічні властивості та характеристики міцності. Збільшення розміру зерна в процесі гарячого пресування є однією з причин неповного ущільнення порошкових сумішей із керамічних матеріалів [1–3], зокрема на основі B_4C , та погіршення характеристик міцності спечених матеріалів. Проте, як показано в [9], збільшення розміру зерна не завжди однозначно впливає на погіршення твердості та в'язкості руйнування спечених керамічних матеріалів на основі карбіду бору і карбіду кремнію (SiC): для кераміки з крупнозернистою (мікронною) структурою в результаті збільшення розміру зерна твердість зменшується, а в'язкість руйнування збільшується; для кераміки з дрібнозернистою (нанокристалічною) структурою зі збільшенням розміру зерна твердість зростає, а в'язкість руйнування зберігається досить високою. Однак для однозначних висновків про вплив зміни розміру зерна на твердість та міцність мікрокристалічної і нанокристалічної керамік потрібні подальші дослідження.

Для уникнення негативних наслідків росту зерна в мікронному діапазоні постає питання про пошук шляхів зменшення швидкості росту зерна в процесі електроспікання під тиском.

Як відзначено в [1, 3, 5–7], перспективним шляхом для покращення механічних властивостей (наприклад, твердості і в'язкості руйнування) керамічних матеріалів є збереження в процесі спікання розміру зернистості, близького до вихідного розміру. Покращення в'язкості руйнування залежить також від інших факторів, таких як морфологія зерен та інші мікроструктурні особливості, здатні перешкоджати розвитку тріщин [6, 7]. Відомо [1, 3, 4, 7], що консолідація керамічних частинок з карбіду бору для отримання щільних зразків є складною через труднощі ущільнення, спричинені великим тертям між частинками та можливістю швидкого росту зерна. Відомо також, що наявність великих зерен погіршує як міцність, так і в'язкість руйнування [1, 4]. Як зазначено в [7], для обмеження росту зерна перспективними є низькотемпературні технології спікання, що передбачають також меншу тривалість спікання. З результатів [1, 5, 10–13] експериментальних досліджень та моделювання росту зерна в процесі електроспікання під тиском, росту зерна в процесі SPS-спікання, високошвидкісного спікання під тиском (ВШСТ) та спікання в апараті високого тиску (АВТ) керамічних матеріалів на основі карбіду бору впливає, що розмір зерна зростає від тривалої дії високих температур. Тому, природно, одним із способів зменшення швидкості росту зерна є зменшення витримки за високих температур, а також зниження температури спікання. Оскільки негативним наслідком зниження температури спікання може бути недостатнє ущільнення спечених зразків, то для уникнення цього наслідку доцільно проводити спікання за відповідних вищих тисків.

Метою цієї роботи було комп'ютерне дослідження впливу тривалості витримки, температури спікання та тиску на ріст зерна і ущільнення мікронної кераміки на основі карбіду бору під час ВШСТ, а також визначення таких комбінацій цих параметрів, за яких відбувається повне ущільнення зразків і практично загальмовується ріст зерна.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОНАГРІВУ ТА УЩІЛЬНЕННЯ З УРАХУВАННЯМ РОСТУ ЗЕРНА

В комп'ютерних експериментах використано, подібно до [12], конструкцію комірки технологічного вузла (рис. 1), модель її електронагріву та моделі

ушліщення і росту зерна під час ВШСТ зразків зі складом 90 % W_4C + 10 % TiB_2 .¹ В робочому стані нагрів зразка відбувається з постійною швидкістю (300 град/хв) протягом 400 с до температури спікання, зокрема до 2200–2270 К, після чого триває витримка 400–500 с. До поверхні AB верхньої опорної плити від пресу прикладене осьове зусилля $\sigma_z = 100\text{--}1200$ МПа; різниця електричних потенціалів між поверхнями AB і NM опорних плит забезпечує потрібний режим нагріву.

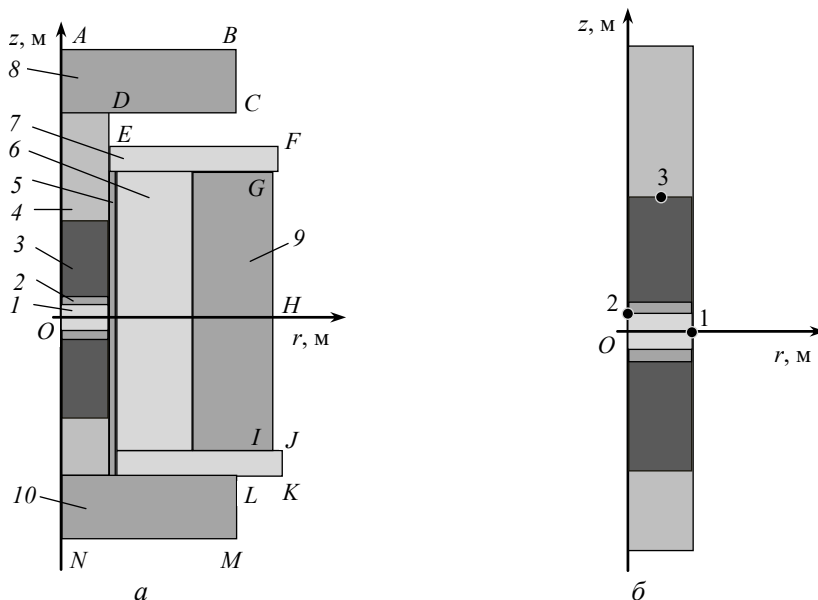


Рис. 1. Схема робочої комірки технологічного вузла (а): 1 – зразок (на основі W_4C); 2 – диск-нагрівач (графіт МПГ-6); 3 – контактний циліндр (SiC); 4 – пуансон (WC); 5 – контейнер-нагрівач (графіт МПГ-6); 6, 7 – ізоляційні циліндр та плита (ZrO_2); 8 – опорна плита (W); 9 – обойма (сталь 35ХГСА); 10 – опорна плита (сталь 35ХГСА); позначення 1–7 симетричні відносно площини $z = 0$; фрагмент комірки (б): 1, 2 і 3 – контрольні точки в об’ємі комірки.

Для моделювання електронагріву в розрахунковій області (див. рис. 1, а) використовували систему рівнянь квазістаціонарної електропровідності та нестационарної теплопровідності

$$\begin{cases} \nabla \cdot (\sigma \nabla U) = 0; \\ c \gamma \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \sigma (\nabla U), \end{cases} \quad (1)$$

де $U = U(r, z, t)$, $T = T(r, z, t)$ – відповідно діючий електричний потенціал і температура в момент часу t в точці з координатами r і z в циліндричній системі координат; σ , γ , c і λ – питома електропровідність, густина, питома теплоємність і коефіцієнт теплопровідності відповідно, які є функціями температури і координат точки.

Початкові і граничні умови для системи (1) такі, як в [12]. В об’ємі комірки в початковий момент часу електричне поле відсутнє, а температура дорівнює кімнатній T_0 (293 К):

¹ Тут і далі склад зразків наведено в % (за масою).

$$U(r, z, 0) = 0, \quad T(r, z, 0) = T_0. \quad (2)$$

На поверхнях S_{AB} і S_{NM} контакту опорних плит 8 і 10 із плитами від пресу технологічного вузла (див. рис. 1, а) задано різницю потенціалів $f(t)$ та умови ефективного теплообміну:

$$U(r, z, t) = f(t), \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial n}(r, z, t) = \alpha_1(T_c - T), \quad (r, z) \in S_{AB}; \quad (3)$$

$$U(r, z, t) = 0, \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial n}(r, z, t) = \alpha_2(T_c - T), \quad (r, z) \in S_{NM}. \quad (4)$$

На осі симетрії Oz задано умови симетрії електричного і теплового полів:

$$\frac{\partial U}{\partial r}(r, z, t) = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r}(r, z, t) = 0, \quad (r, z) \in AN, \quad (5)$$

на решті поверхонь контакту S_{BC-LM} елементів комірки із зовнішнім середовищем задано умову відсутності електричного струму в напрямі нормалі до поверхні і умову конвективного теплообміну із зовнішнім середовищем:

$$\sigma \frac{\partial U}{\partial n}(r, z, t) = 0, \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial n}(r, z, t) = \alpha(T_c - T), \quad (r, z) \in S_{BC-LM}, \quad (6)$$

де T_c – температура зовнішнього газового середовища (293 К); $\alpha_1 = \alpha_2 = 200 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$ – ефективний коефіцієнт теплообміну опорної плити із плитою від пресу, розрахований аналогічно [14] на основі закону збереження тепла на поверхні контакту опорної плити з плитою від пресу; $\alpha = 15 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$ – коефіцієнт конвективного теплообміну із зовнішнім повітряним середовищем, визначений аналогічно [14].

На поверхнях контакту S_{CD-LM} елементів комірки із зовнішнім середовищем задавали також граничні умови теплового випромінювання:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n}(r, z, t) = \varepsilon \sigma_1(T_c^4 - T^4), \quad (r, z) \in S_{CD-LM}, \quad (7)$$

де $\varepsilon = 0,7$ – вибрана середня випромінювальна здатність в точці поверхні; σ_1 – стала Стефана–Больцмана. На поверхнях контакту елементів робочої комірки нехтували контактними тепловими і електричними опорами.

Для моделювання ущільнення матеріалу зразка у випадку однонапрявленого навантаження (вздовж осі Oz) та для моделювання росту зерна використовували рівняння [15]

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \left(\frac{|\sigma_z|}{K(T, G) \left(\psi + \frac{2}{3} \varphi \right)^{1 + \frac{1-s}{2s}} \rho^{\frac{s-1}{2s}}} \right)^s, \quad \dot{G} = \frac{k_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right)}{G^v}, \quad (8)$$

де $\rho = \rho(r, z, t)$, $G = G(r, z, t)$ – відносна густина матеріалу зразка і діаметр зерна в точці з координатами (r, z) в момент часу t ; $\dot{\rho}$ – швидкість ущільнення; σ_z – прикладений тиск (осьове напруження) в зразку; φ і ψ – нормалізовані

модулі зсуву і об'ємного стиску відповідно; k_0 – стала; Q_g – енергія активації росту зерна; ν – показник степеня росту зерна; T – абсолютна температура; R – універсальна газова стала; s – показник степеня, який відповідає певному домінуючому механізму повзучості в даній моделі; K – коефіцієнт узгодження повзучості (creep consistency factor), який обчислюється за формулою

$$K(T, G) = \left(\frac{G}{G_0} \right)^2 \frac{1}{A_0^{\frac{1}{s}}} T^{\frac{1}{s}} \exp \left(\frac{Q_{cr}}{sRT} \right), \quad (9)$$

де Q_{cr} – енергія активації узагальненої повзучості матеріалу зразка; G_0 – початковий середній діаметр зерна; A_0 – множник Ареніуса. Перше рівняння (8) базується на моделі Скорохода–Олевського–Штерна [11, 15] ущільнення пористих матеріалів і отримано з умови одноосового механічного навантаження – вздовж осі Oz . Нормалізовані модулі ϕ і ψ обчислюють за формулами $\phi = \rho^2$, $\psi = 2\rho^3/[3(1-\rho)]$. Моделі ущільнення та росту зерна (8) детально описано в [15].

Система (8) доповнюється початковими умовами:

$$\rho(r, z, 0) = \rho_0, \quad G(r, z, 0) = G_0. \quad (10)$$

Для матеріалу зразка *I* (див. рис. 1, *a*) властивості γ , c , λ і σ є функціями також відносної пористості $\theta = (1 - \rho)$:

$$\gamma(T) = (1 - \theta)\gamma_c(T), \quad c(T) = (1 - \theta)c_c(T); \quad (11)$$

$$\lambda(T) = \lambda_c(T) \left(1 - \frac{3}{2}\theta - \frac{1}{2}\theta^2 \right); \quad (12)$$

$$\sigma_1(T) = \sigma_c(T) \frac{1 - \theta}{1 + 2\theta}, \quad (13)$$

де γ_c , c_c , λ_c і σ_c – густина, питома теплоємність, коефіцієнт теплопровідності й питома електропровідність суцільного матеріалу відповідно.

Зазначимо, що модель, аналогічну (1), (8), використовують в [11] для моделювання SPS-спікання карбіду бору за тиску до 100 МПа.

РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Для комп'ютерної реалізації моделі (1)–(13) використано метод скінченних елементів. Модель електронагріву (1) задіяна для всієї розрахункової області (див. рис. 1, *a*), а модель ущільнення і росту зерна (8) – лише для області зразка. Теплофізичні властивості γ_c , c_c , λ_c і σ_c матеріалу (90 % B_4C + 10 % TiB_2) суцільного зразка було вибрано так: густину γ_c і питому теплоємність c_c обчислювали за формулою адитивності з використанням температурної залежності питомої теплоємності суцільного карбіду бору B_4C і дібориду титану TiB_2 , як в [14]; для обчислення λ_c і σ_c використано температурні залежності для коефіцієнта теплопровідності і питомої електропровідності суцільного B_4C з огляду на відносно невеликий вміст – 10 % TiB_2 – у суміші 90 % B_4C + 10 % TiB_2 . Теплофізичні властивості матеріалів решти елементів комірки вибрано аналогічно [12, 14]. Розрахункову просторову область розбивали на трикутні скінченні елементи з квадратичною апроксимацією в елементі шуканих функцій. У комп'ютерних експериментах осьове напруження σ_z у зразку задавали за формулою $\sigma_z = f_z(t) \cdot \sigma_{z,max}$, де $f_z(t)$ – форма механічного осьового

навантаження зразка, $\sigma_{z,\max}$ – максимальний прикладений тиск до зразка в процесі спікання; параметри моделі ущільнення та росту зерна вибирали такими [15]: $s = 1$, $A_0 = 76,67 \text{ К} \cdot \text{Па}^{-n} \cdot \text{с}^{-1}$, $Q_{cr} = 324,3 \text{ кДж/моль}$; $v = 2$, $k_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$, $Q_g = 690 \text{ кДж/моль}$.

Вплив тривалості витримки на ріст зерна та кінетику ущільнення

Як зазначено вище, одним зі способів зменшення швидкості росту зерна є скорочення тривалості витримки за високих температур. З метою визначення оптимальної тривалості витримки комп'ютерні експерименти проводили для різного часу витримки за температури 2260 К. Водночас було застосовано комбіновані режими витримки: після нагріву зразка до температури спікання 2260 К витримку за цієї самої температури проводили протягом певного часу, після чого температуру знижували до 1930–2000 К до завершення витримки. Максимальний тиск в процесі спікання $\sigma_{z,\max}$ вибирали з інтервалу 250–1200 МПа. За результатами комп'ютерних експериментів розміри і матеріали елементів комірки (див. рис. 1, а) було вибрано такими, щоб локалізувати максимальну потужність теплових джерел в зоні зразка, а картину розподілу температури в зразку зробити симетричною відносно серединної площини $z = 0$. Це дає змогу забезпечити мінімальний перепад температури в зразку в процесі спікання.

Нижче наведено результати комп'ютерного моделювання впливу тривалості витримки за високої температури 2260 К на процес росту зерна.

Спочатку було отримано результати для тривалості витримки 500 с. На рис. 2 наведено форму механічного осьового навантаження $f_z(t)$ зразка в процесі спікання, зміну в часі прикладеної до комірки електричної напруги, яка забезпечує температурні режими зразка і пуансонів; також подано графіки зміни в часі відносної густини і розміру зерна та розподіл температури вздовж серединної лінії OH об'єму комірки на різних стадіях спікання: на стадії нагрівання зразка (200 с), в момент закінчення нагрівання (400 с), на стадії витримки (600 с) і наприкінці витримки (800 с).

На рис. 2, в видно, що під час витримки максимальна температура у WC-пуансонах зростає від 1260 до 1370 К, що є нижчим від температури знеміцнення карбіду вольфраму (1450 К). Отже, даний режим забезпечує термостійкість пуансонів комірки, тобто, те значення температури, вище від якого матеріал різко втрачає свою міцність.

Як видно на рис. 2, г, ущільнення зразка триває 200 с: починається з моменту часу 250 с і закінчується на момент 450 с, тобто, на початку витримки за високої температури і задовго до закінчення процесу спікання. Ріст зерна починається з моменту 350 с (див. рис. 2, д), різко зростає до моменту 550 с і трохи сповільнено продовжує зростати до завершення витримки.

Із графіків розподілу температури вздовж серединної лінії OH комірки (див. рис. 2, е) видно, що протягом всього процесу спікання підтримується значний перепад температури в ізоляційному циліндрі з оксиду цирконію ZrO_2 , в результаті чого температура в сталевій обоймі на завершення витримки не перевищує 600 К. Отже, забезпечується також термостійкість сталевій обоймі.

На рис. 3 наведено картини температурного поля в усій комірці (а) та в зразку (б, в), розподіл відносної густини (г, д) та розмірів зерен у зразку (е, є) в різні моменти часу впродовж витримки 500 с за високої температури 2260 К. На рис. 3, а–в видно, що картина температурного поля в місці розташування зразка є симетричною відносно його серединної площини $z = 0$ (див. рис. 1), що свідчить про оптимальність конструкції комірки. Очевидно, що за такої

симетрії температурного поля вдається досягнути мінімального перепаду температури в зразку. Варто зазначити, що вказану симетричність картини температурного поля спостерігали протягом всього процесу спікання в проведених комп'ютерних експериментах із конструкцією комірки, наведеною на рис. 1.

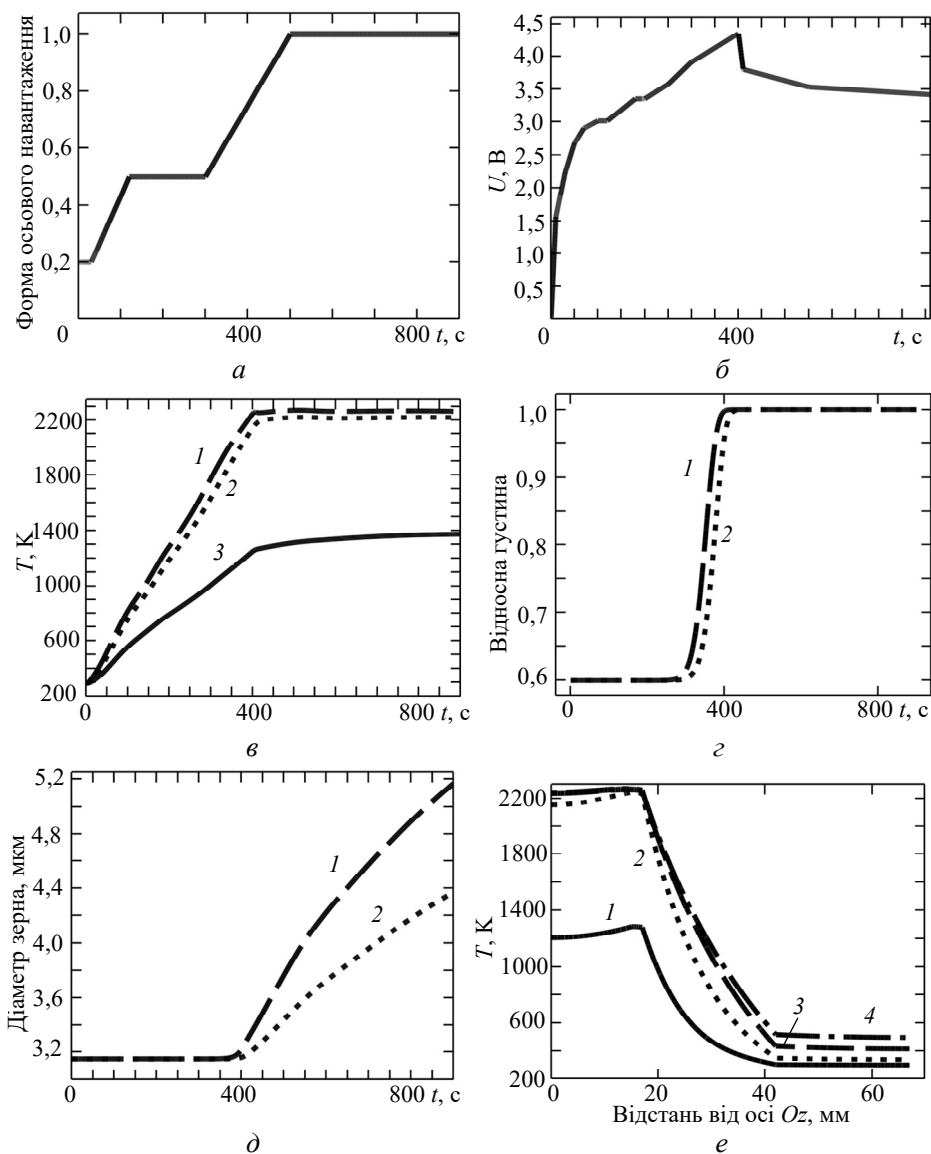


Рис. 2. Форма осьового механічного навантаження $f(t)$ зразка в процесі спікання (а); графіки зміни в часі прикладеної до комірки електричної напруги (б) і температури (в) в центрі бічної поверхні (1) і в центрі торця (2) зразка і на торці (3) пуансона (див. рис. 1, б); відносною густини (г) і розміру зерна (д) в центрі бічної поверхні (1) і в центрі торця (2) зразка; розподіл температури (е) вздовж серединної лінії OH зразка (див. рис. 1, а) в різні моменти часу (200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4) с); тривалість витримки – 500 с, максимальний тиск $\sigma_{z,max} = 250$ МПа.

Картини розподілу відносної густини (див. рис. 3, г, д) і розмірів зерен (див. рис. 3, е, е) в зразку практично повторюють картини температурного поля в ньому у відповідні моменти часу.

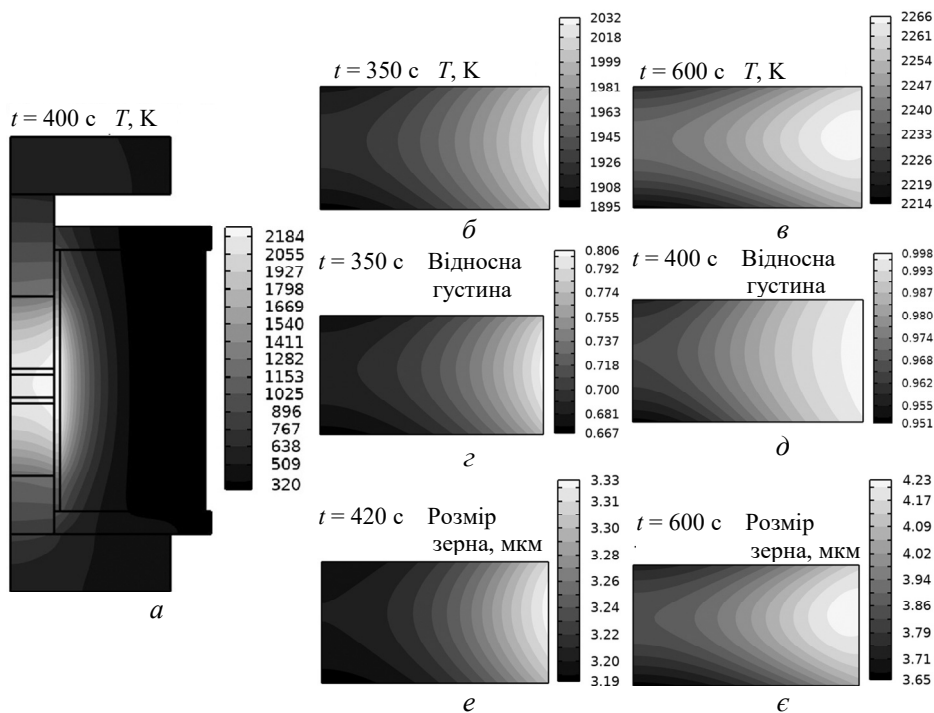


Рис. 3. Картини розподілу: температури в комірці в момент часу 400 с завершення нагріву (а) та в зразку в момент 350 і 600 с (б, в); відносної густини в зразку в момент 350 і 400 с (г, д); діаметра зерна в момент 420 і 600 с (е, є) відповідно (тривалість витримки – 500 с, $\sigma_{z,max} = 250$ МПа).

На рис. 4 наведено графіки зміни розмірів зерен матеріалу зразка в залежності від тривалості витримки за високої температури 2260 К. На рис. 4, а, в, д, є продемонстровано комбіновані режими витримки: після нагріву зразка до температури спікання 2260 К витримку за цієї температури проводили протягом певного відрізка часу, після чого температуру плавно знижували до 1930–2000 К із завершенням витримки.

Зі зменшенням тривалості витримки за високої температури 2260 К від 500 с до нуля ущільнення в усьому об'ємі зразка за різної тривалості витримки відбувається протягом 200 с – від моменту часу 250 с до 450 с (див. рис. 2, г). Проте ріст зерна в об'ємі зразка відбувається лише протягом витримки за високої температури 2260 К, а далі під час витримки зі зниженням температури ріст зерна загальмовується (див. рис. 4, б, г, е, ж). Причому, за відсутності витримки за високої температури (див. рис. 4, є) зростання зерна на 0,20 мкм є незначним порівняно із його початковим розміром 3,15 мкм. Звідси видно також, що зі зменшенням витримки від 500 с до нуля суттєво зменшується також перепад розміру зерна в зразку від 0,80 до 0,15 мкм.

За результатами експериментів, температурні режими за зменшених витримок 200, 100, 50 і 0 с за високих температур впливають на перепад температури в зразку наприкінці завершення спікання, а також на рівень температури в WC-пуансонах. Так, на момент 850 с перепад температури в зразку дорівнює 40 градусів і є меншим від перепаду температури в зразку за витримки 500 с – 48 градусів. А як видно на рис. 4, а, в, д, є, зі зменшенням витримки за високої температури рівень температури у WC-пуансонах зменшується і не перевищує 1350 К, що значно менше від температури знеміцнення карбіду вольфраму.

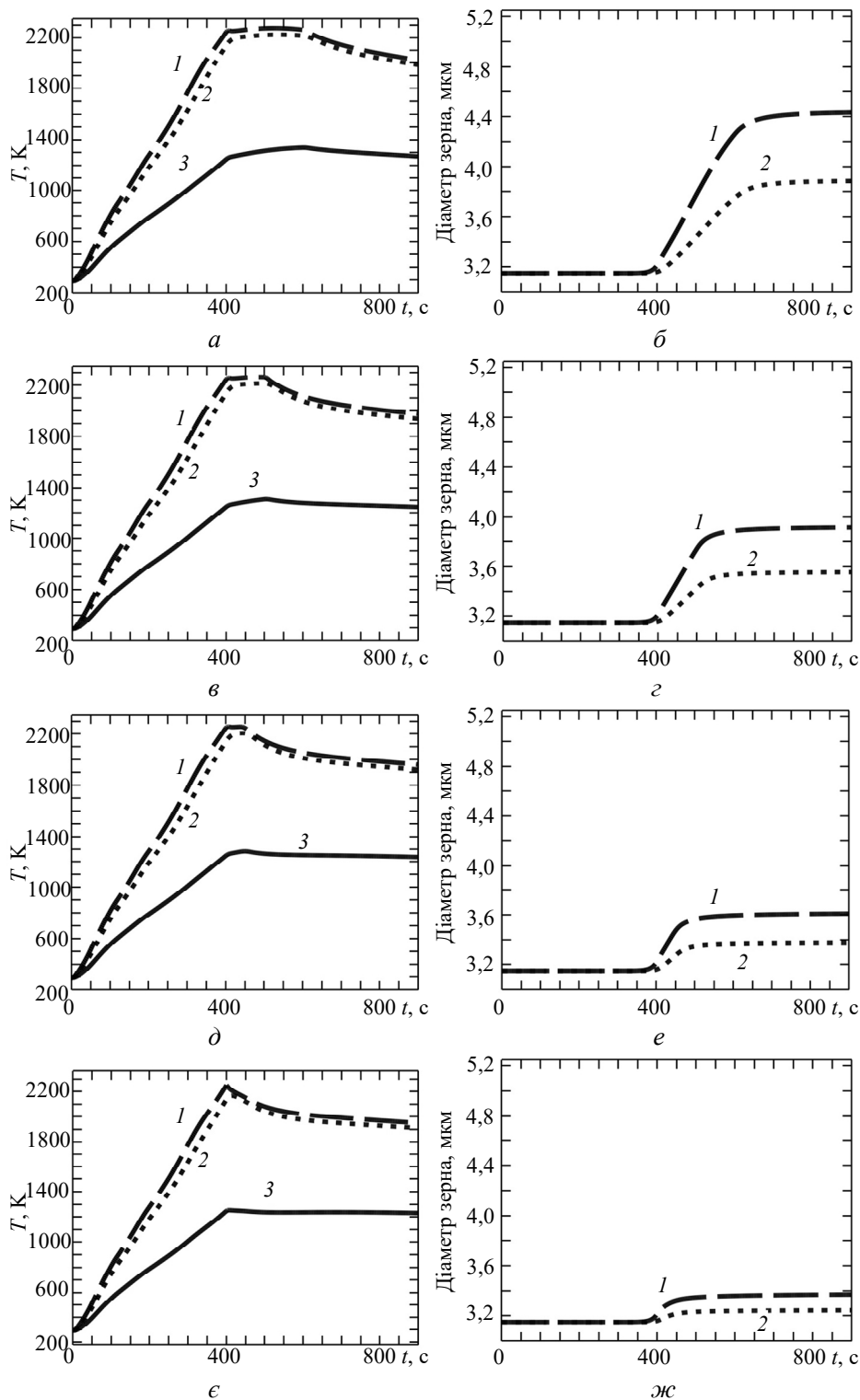


Рис. 4. Графіки зміни в часі температури (а, в, д, е) в центрі бічної поверхні (1) і в центрі торця (2) зразка і на торці (3) пуансона (див. рис. 1, б); розміру зерна (б, з, е, ж) в центрі бічної поверхні (1) і в центрі торця (2) зразка для різної тривалості витримки: 200 (а, б), 100 (в, з), 50 (д, е) і 0 с (е, ж) за температури 2260 К ($\sigma_{z, \max} = 250$ МПа).

Отже, за допомогою вибору тривалості витримки за високої температури спікання можна керувати швидкістю росту зерна – зерно зростає тільки до певного розміру, який пропорційний тривалості витримки. Зокрема, тривалість витримки за такої температури можна зменшити настільки, що одночасно можна знизити швидкість зростання зерна практично до нуля з повним ущільненням матеріалу зразка задовго до закінчення процесу спікання.

Вплив температури витримки та тиску на ріст розміру зерна та кінетику ущільнення

Як показують результати комп'ютерних експериментів, ще одним способом зменшення швидкості росту і розміру зерна під час ВШСТ є зменшення температури спікання (температури витримки).

З метою вивчення впливу температури спікання на швидкість росту зерна матеріалу зразка на основі карбіду бору і на кінетику ущільнення зразка в процесі електроспікання під тиском було проведено комп'ютерні експерименти моделювання електронагріву і ущільнення матеріалу зі складом 90 % B_4C + 10 % TiB_2 з урахуванням росту зерна за різних температур витримки: 2220, 2150, 2100 і 1890 К. Результати моделювання наведено на рис. 5. Звідси видно, що відповідно до зменшення температури витримки від 2220 до 1890 К швидкість росту зерна матеріалу зразка зменшується до нуля (див. рис. 5, з), а швидкість ущільнення зменшується настільки, що за температури витримки 1890 К ущільнення всього об'єму зразка до завершення витримки (протягом 500 с) відбувається до 99 % (див. рис. 5, ж). Зазначимо, що близький до цього результат одержано в [16] – під час SPS-спікання зразків із самого карбіду бору B_4C за температури 1600 °С, тиску 300 МПа і витримки 20 хв отримали спечені зразки щільністю 96 %.

На рис. 5, а, з, є видно, що зі зменшенням температури витримки від 2220 до 1890 К перепад температури в зразку (неоднорідність температурного поля) змінюється незначно (за результатами експериментів знаходиться на рівні 50 градусів). Проте, максимальна температура у WC-пуансонах зменшується від 1350 до 1220 К (на 130 градусів), що є суттєвим для збереження термоміцності пуансонів. Тобто, регулюванням температури витримки можна забезпечувати також термостійкість силових елементів комірки установки ВШСТ.

Як видно на рис. 5, д, тривалість ущільнення всього зразка під час ВШСТ за тиску 250 МПа і температури витримки 2100 К дорівнює 250 с; це вдвічі менше від тривалості ущільнення всього зразка за майже такої самої температури спікання традиційним способом SPS-спікання в графітовому оснащенні [11] за тиску до 100 МПа. Разом з цим ріст зерна матеріалу зразка є незначним – 0,15 мкм порівняно із початковим розміром 3,15 мкм (5 %). Отже, під час ВШСТ за рахунок вибору швидкості нагріву і тиску можна скоротити тривалість ущільнення зразка в 2–3 рази, ніж у разі SPS-спікання, та забезпечити також відсутність росту зерна.

Як бачимо на рис. 5, б, д, ж, зі зменшенням температури спікання зменшується швидкість ущільнення зразка і відносна густина спеченого зразка. Однак зростає неоднорідність відносної густини в об'ємі зразка. Очевидно, що для отримання спечених зразків із більшою щільністю необхідно підвищити робочий тиск під час спікання, особливо застосовуючи низькотемпературні технології спікання [17]. Тому за температури витримки 1890 К потрібно збільшити робочий тиск.

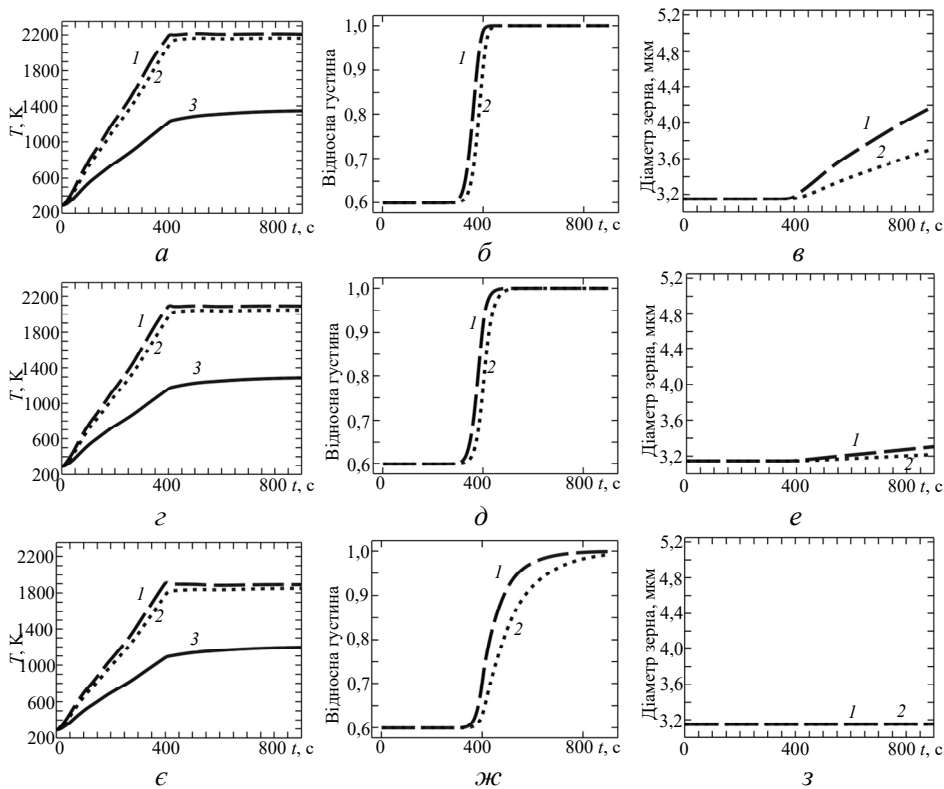


Рис. 5. Графіки зміни в часі температури (а, з, е), відносної густини зразка (б, д, ж) і розміру зерна (в, е, з) в точках 1 (1) і 2 (2) зразка та температури в точці 3 (3) пуансона (див. рис. 1, б) за різних температур витримки: 2220 (а–д), 2100 (е) і 1890 (е, ж, з) К; ($\sigma_{z,max} = 250$ МПа).

З метою дослідження впливу тиску на кінетику ущільнення за температури 1890 К було проведено комп'ютерні експерименти з моделювання електроспінання і ущільнення з урахуванням росту зерна за значень максимального тиску $\sigma_{z,max} = 500, 800$ і 1200 МПа. Результати обчислень наведено на рис. 6. Звідси видно, що під тиском 500 МПа відбувається повне ущільнення всього зразка до кінця витримки і триває ущільнення 500 с (див. рис. 6, а). Зі збільшенням тиску до 1200 МПа тривалість повного ущільнення зразка зменшується вдвічі і дорівнює 250 с (див. рис. 6, в). Отже, за допомогою вибору тиску можна керувати процесом ущільнення за низькотемпературних режимів спікання.

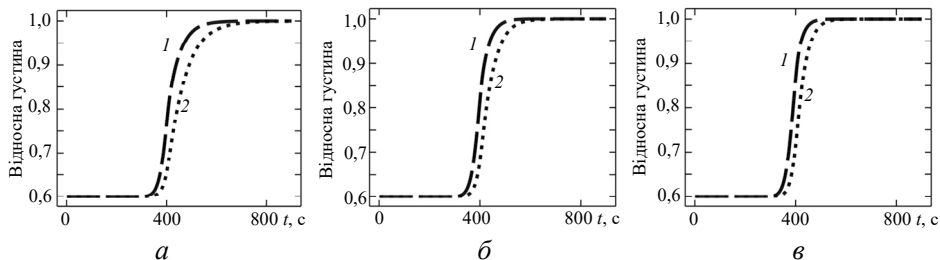


Рис. 6. Графіки зміни в часі відносної густини в точках 1 (1) і 2 (2) зразка (див. рис. 1, б) за температури витримки 1890 К і тиску 500 (а), 800 (б) і 1200 МПа (в).

Отже, за допомогою вибору таких параметрів процесу ВШСТ, як температура спікання, витримка за високої температури і тиск можна керувати процесом ущільнення та росту зерен матеріалів на основі карбіду бору під час ВШСТ.

Використання кореляційного зв'язку між відносною густиною матеріалу спеченого зразка і його фізико-механічними властивостями та характеристиками міцності, як, наприклад у [7], дає можливість прогнозувати вказані властивості та характеристики за обчисленими значеннями відносної густини спеченого зразка.

ВИСНОВКИ

За допомогою комп'ютерного моделювання досліджено вплив тривалості витримки за високих температур, вплив температури спікання і тиску на кінетику ущільнення і росту зерна матеріалу зразка під час його високошвидкісного спікання під тиском.

Показано, що вибір витримки за високої температури дозволяє керувати швидкістю росту зерна, зокрема, зменшенням витримки можна знизити швидкість зростання зерна практично до нуля з повним ущільненням матеріалу зразка. Вибір температури спікання дозволяє також керувати швидкістю росту зерна, зокрема, суттєво зменшити ріст зерна зразка в процесі спікання.

Встановлено, що застосування низькотемпературних режимів ВШСТ зі збільшенням тиску від 250 до 1200 МПа сприяє суттєвому зростанню швидкості ущільнення, одночасно з цим тривалість повного ущільнення зразка зменшується в кілька разів. Зокрема, під час ВШСТ за рахунок вибору швидкості нагріву і тиску можна скоротити тривалість ущільнення зразка в кілька разів порівняно з SPS-спіканням та водночас забезпечити відсутність росту зерна.

В загальному підсумку, показано, що через вибір температури спікання, тривалості витримки і тиску під час ВШСТ матеріалів на основі карбіду бору можна керувати процесом ущільнення та росту зерна; зокрема, суттєво обмежити ріст зерна і отримувати щільну структуру матеріалу спеченого зразка.

ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу не фінансували із зовнішніх джерел.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

V. A. Dutka, A. L. Maystrenko, V. M. Kolodnitskyi
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Computer investigation of the effect of high-speed pressure
sintering parameters on densification and grain growth of boron
carbide based materials

A computer investigation of the effect of high-temperature holding time, sintering temperature, and pressure on the kinetics of densification and grain growth of micron-range powder mixtures based on boron carbide during high-speed sintering under pressure of 250–1200 MPa was performed. Computer models of electric heating and densification were used. The densification model is based on the Skorokhod–Olevsky–Shtern theory of sintering of

porous materials and takes into account the kinetics of grain growth during the sintering process. It is shown that by choosing the sintering temperature, holding time, and pressure during high-speed sintering under pressure (HSST) of boron carbide-based materials, it is possible to control the densification and grain growth process, namely: to reduce the duration of complete densification of the sample, significantly limit grain growth, and obtain a dense structure of the sintered sample material. It has been established that at low-temperature regimes of HSST, with an increase of pressure from 250 MPa to 1200 MPa, the densification rate increases significantly, and the duration of complete densification of the sample decreases in several (2–3) times. In particular, in HSST, by choosing the heating rate and pressure, it is possible to reduce the duration of sample densification several (2–3) times compared to electropasma sintering at pressures up to 100 MPa, and at the same time ensure the absence of grain growth.

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

1. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарук Н.И., Грабчук Б.Л. Карбид бора. Киев: Наук. думка, 1988. 215 с.
2. Thevenot F. Boron carbide – a comprehensive review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 6. P. 205–225.
3. Rahaman M.N. Ceramic processing and sintering: second edition. London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2003. 875 p.
4. Barsoum M.W. Fundamentals of ceramics: series in materials science and engineering. Bristol and Philadelphia: IOP Publishing Ltd, 2003. 603 p.
5. Ji W., Rehman S.S., Wang W., Wang H., Wang Y., Zhang J., Zhang F., Fu Z. Sintering boron carbide ceramics without grain growth by plastic deformation as the dominant densification mechanism. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, art. 15827.
6. Lorette C., Réau A., Briottet L. Mechanical properties of nanostructured silicon carbide consolidated by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33, no. 1. P. 147–156.
7. Barick P., Chakravarty D., Saha B.P., Mitra R., Joshi S.V. Effect of pressure and temperature on densification, microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered silicon carbide processed with β -silicon carbide nanopowder and sintering additives. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 3836–3848.
8. Hayun S., Paris V., Dariel M.P., Frage N., Zaretsky E. Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29, P. 3395–3400.
9. Jeong B., Lahkar S., An Q., Reddy K.M. Mechanical properties and deformation behavior of superhard lightweight nanocrystalline ceramics. *Nanomaterials.* 2022. Vol. 12, no. 18, art. 3228.
10. Zhang M., Zhou Z., Yuan T., Li R., Zhang W., Zhang Y., Wang M., Xie S. Analysis of abnormal grain growth behavior during hot-press sintering of boron carbide. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46, no. 10. P. 16345–16353.
11. Grippi T., Torresani E., Maximenko A.L., Olevsky E.A. Spark plasma sintering of boron carbide (B_4C): From characterisation to finite element modeling of sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. Vol. 44, no. 15, art. 116700.
12. Dutka V.A., Maystrenko A.L., Kulych V.G., Vasylichuk O.S. Simulation of electrical heating, densification and grain growth during high-speed sintering under pressure of boron carbide-based materials. *Tooling Mater. Sci.: Collect. sci. works.* Kyiv: Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, 2024. Vol. 27. P. 263–274.
13. Dutka V.A., Maystrenko A.L., Borymskyi O.I., Kulych V.G., Vasylichuk O.S., Starik S.P., Kosenchuk T.O. Modeling of electrical heating and densification of boron carbide-based materials during sintering in a high pressure apparatus. *Tooling Mater. Sci.: Collect. sci. works.* Kyiv: Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, 2024. Vol. 27. P. 275–285.
14. 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.
15. Dutka V.A., Maystrenko A.L., Kulych V.G., Borymskyi O.I. Modeling the densification of boron carbide based ceramic materials under flash pressure sintering. *J. Superhard Mater.* 2024. Vol. 46, no. 5. P. 352–363.

16. Badica P., Grasso S., Borodianska H., Xie S.S., Li P., Tatarko P., Reece M.J., Sakka J., Vasylykiv O. Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600 °C) spark plasma sintering. *J. Ceram. Soc. Japan*. 2014. Vol. 122, no. 4. P. 271–275.
17. Grasso S., Poetschke J., Richter V., Maizza G., Sakka Y., Reece M.J. Low-temperature spark plasma sintering of pure nano WC powder. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 96, no. 6. P. 1702–1705.

Надійшла до редакції 20.01.25

Після доопрацювання 20.01.25

Прийнята до опублікування 24.01.25