

- silica through designing synergistic CeO₂/h-BN abrasives with lubricity. *Applied Surface Science*, 637, 157978.
8. Wang B., Ning J., Zhang J., et al. (2023). Twist angle modulated electronic properties and band alignments of hydrogen-terminated diamond (111)/hexagonal boron nitride heterostructures. *Applied Surface Science*, 614, 156245.
 9. Zhu W., Tan Y., Tang W., et al. (2023). Late-model N, B, and P-co-doped carbon dots as additives for friction-reduction and anti-wear. *Diamond and Related Materials*, 139, 110315.
 10. Guzman E., Kargar F., Patel A., et al. (2023). Optical and acoustic phonons in turbostratic and cubic boron nitride thin films on diamond substrates. *Diamond and Related Materials*, 140, Part A, 110452.
 11. Tian S., Xu F., Ma Z., et al. (2023). Effect of the modulation periods on the mechanical and tribological properties of cBN/NCD multilayer composite coating. *Diamond and Related Materials*, 132, 109628.

УДК 620.22:621.921

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-243-251

В. І. Куш, д-р фіз.-мат. наук, **В. Г. Кулич**, канд. техн. наук, **Л. Б. Бологова**

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ, e-mail: vkushch56@gmail.com*

ПРОГНОЗУВАННЯ ЩІЛЬНОСТІ УПАКОВКИ БІНАРНОЇ СУМІШІ ПОЛІДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Розвинуто теоретичний підхід до прогнозування максимальної щільності упаковки одно- і двокомпонентних сумішей полідисперсних порошків, який базується на прямому комп'ютерному експерименті і забезпечує адекватне врахування статистичних параметрів реальних порошкових систем. Принциповою перевагою чисельного алгоритму методу є його швидкодія, що забезпечує оперативне проведення параметричного аналізу з метою вибору оптимальних, з точки зору щільності упаковки, компонентів суміші і їх об'ємного вмісту. На підтвердження працездатності і достовірності розвинутого методу наведено результати порівняння з дослідними даними. Досліджено вплив притаманної реальним порошкам полідисперсності на щільність упаковки та показано, що раціональний вибір складу суміші дозволяє сформулювати методом шлікерного лиття керамічну заготовку з пористістю порядку 25%.

Ключові слова: полідисперсний порошок, бінарна суміш, щільність упаковки, теоретична модель, комп'ютерне моделювання

Вступ

Порошкові системи та суспензії на їх основі широко використовують в сучасних промислових технологіях виробництва матеріалів конструкційного, інструментального та іншого призначення. Типовим представником таких технологій є шлікерне лиття під тиском, яке є ефективним способом виготовлення заготовок великогабаритних виробів складної форми з безоксидної кераміки. Повна реалізація потенціалу цієї технології можлива за умови розуміння закономірностей впливу структурних параметрів шлікера і технологічних

параметрів процесу формування на якість заготовки. Вибір оптимального вибору складу шлікера є результатом компромісу двох протилежних вимог. Для отримання високощільної заготовки об'ємний вміст порошку в шлікері має бути якомога більшим, але коли обумовлена вмістом порошку в'язкість шлікера стає занадто великою, заповнення ним форми навіть під тиском не є можливим. Розв'язання цієї дилемми полягає у використанні полідисперсних порошоків, які забезпечують більшу щільність упаковки порошкової системи і меншу в'язкість шлікера у порівнянні з монодисперсним порошком. Пошук оптимального складу порошкової суміші дослідним шляхом є складним і витратним, що мотивує розробку теоретичних підходів до розв'язання цієї проблеми.

Проблема щільності упаковки сумішей монодисперсних порошоків має значну бібліографію (див., наприклад, огляд [1]). В той же час, дослідженню полідисперсних порошоків і їх сумішей присвячене вкрай обмежене коло публікацій. Серед наближених аналітичних підходів згадаємо роботу [2], де лінійну геометричну модель бінарної системи узагальнено на випадок неперервного розподілу розміру частинок. Подальші кроки в дослідженні даної проблеми [3-6] включають прямі обчислювальні експерименти з використанням алгоритмів упаковки сферичних частинок в представницькому об'ємі порошкового матеріалу. На найбільшу довіру заслуговують дані роботи [6], отримані з використанням сучасних алгоритмів і потужних обчислювальних засобів. З іншого боку, ймовірно найбільш ефективним в обчислювальному плані є підхід [7], де тривимірну задачу щільної упаковки сфер зведено до одновимірного аналога. В [8] цей же підхід поширено на суміші полідисперсних порошоків з логнормальним розподілом розмірів частинок.

Теоретичний метод

В даній роботі для моделювання сумішей полідисперсних порошоків і аналізу дослідних даних нами модифіковано алгоритм Фарра [8] і відповідний програмний засіб [9]. Цей алгоритм містить вільний параметр f , використаний автором для узгодження результатів розрахунків з дослідними даними для монодисперсних систем. Узагальнення підходу полягає у визначенні f як функції щільності упаковки монодисперсної системи. Апроксимація параметра f лінійною функцією має вигляд

$$\phi_{\max}(f) = a_0 + a_1 f, \quad a_0 = 0,84192, \quad a_1 = -0,26108, \quad f = \frac{\phi_0 - a_0}{a_1}, \quad (1)$$

де $\phi_0 = \phi_{\max}$ для $\sigma = 0$. Більш точною є параболічна залежність

$$\phi_{\max}(f) = a_0 + a_1 f + a_2 f^2, \quad a_0 = 0,94045, \quad a_1 = -0,47351, \quad a_2 = 0,11181, \quad (2)$$

$$\frac{\phi_0 - a_0}{a_2} + \left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 = \left(f + \frac{a_1}{2a_2}\right)^2, \quad f = -\frac{a_1}{2a_2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 + \frac{\phi_0 - a_0}{a_2}},$$

де коефіцієнти a_i визначено з умови найкращого узгодження розрахункових значень, отриманих за даним та іншими алгоритмами. Крім іншого, це дає можливість врахувати різну щільність однофазних систем при оцінці щільності бінарної (і не тільки) полідисперсної системи:

$$\phi_{\max}(f_m) = \phi_{m0}, \quad (m = 1, 2), \quad f_{bin} = c_1 f_1 + c_2 f_2 \quad (c_1 + c_2 = 1).$$

Для оцінки працездатності і точності модифікованого методу використано наведені в [6] значення щільності упаковки однокомпонентного полідисперсного порошку з логнормальним розподілом розмірів частинок в залежності від дисперсії σ . Для їх обчислення в [6] використано алгоритм молекулярної динаміки для системи частинок, яку за аналогією з

атомарними системами характеризують термодинамічними (p , T) параметрами. З точки зору термодинаміки щільна неупорядкована упаковка сфер є нерівноважною системою, подібною до аморфного (склоподібного) стану речовини і, як наслідок, ϕ_{\max} визначається еволюцією p і T в процесі ущільнення. Значення максимальної щільності упаковки при швидкому, помірному і дуже повільному стиску (ϕ_{LT} , ϕ_{RCP} і ϕ_{GCP} відповідно) [6] показано дискретними символами на рис. 1, неперервні криві – результати розрахунку по [8] з урахуванням (2). Тут і в подальшому практичні обчислення проводили для представницького об'єму в 16000 частинок порошку, що забезпечує відтворюваність результатів моделювання (варіація < 0.1%). Узгодження порівнюваних даних є більш ніж задовільним, особливо зважаючи на те, що для отримання даних [6] використовували потужний суперкомп'ютер, а час роботи алгоритму [9] складає від одиниць до десятків

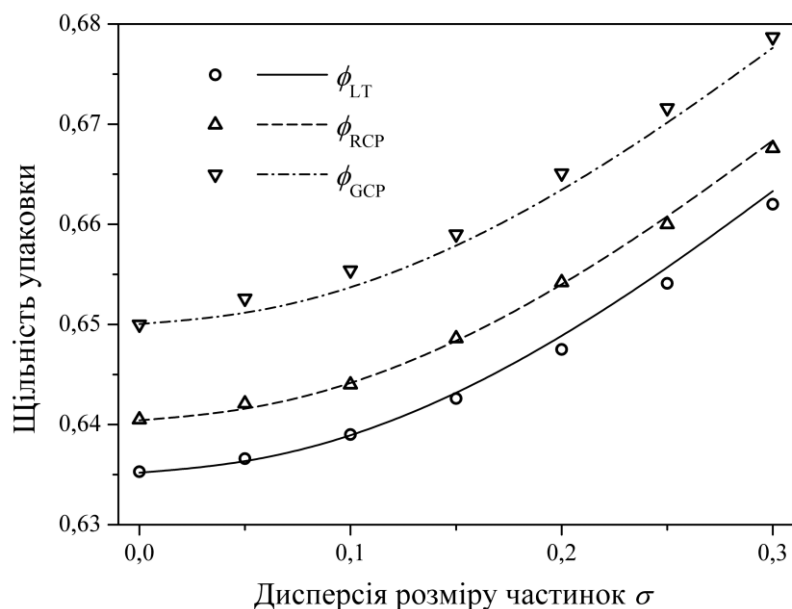


Рис. 1. Тестування модифікованого методу Фарра на даних роботи [6]

секунд на стандартному ПК.

Успішне тестування модифікованого методу Фарра дає підстави говорити про його застосовність до оцінки щільності упаковки сумішей реальних полідисперсних порошків.

Порівняння з дослідними даними

У якості прикладу скористаємось наведеними в [10] даними гранулометричного аналізу двокомпонентних сумішей полідисперсних порошків SiC. Дослідження були проведені з використанням гранулометра SEISHIN LMS-30. Кумулятивні функції розподілу за масою розмірів частинок двокомпонентних сумішей А і Б наведено на рис. 2. Дослідно визначена питома поверхня суміші А $S_r = 1.177 \text{ [м}^2/\text{см}^3 = \text{мкм}^{-1}\text{]}$, розраховане (в припущенні сферичних включень) значення $S_b = A_\Sigma/V_\Sigma = 1.084 \text{ мкм}^{-1}$. Для суміші Б ці значення складають 0.709 мкм^{-1} і 0.654 мкм^{-1} відповідно. Відношення S_r/S_b зазвичай приймається у якості міри несферичності частинок порошку, яка має певний вплив на щільність упаковки. В обох випадках S_b і S_r є достатньо близькими (різниця не перевищує 10%), що дає підстави розглядати частинки порошку у сферичному наближенні.

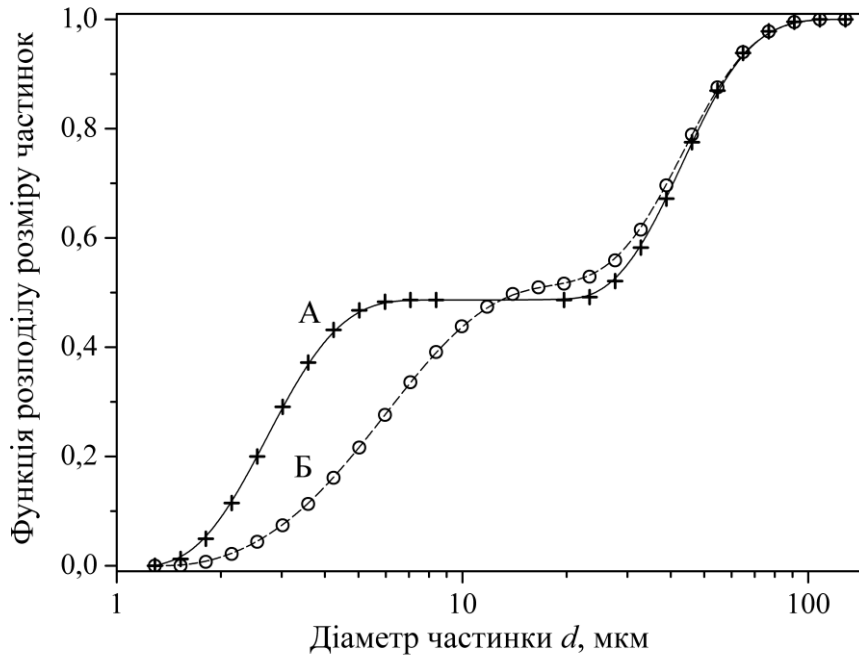


Рис. 2. Функція розподілу за масою розмірів частинок двокомпонентних сумішей порошків SiC

Аналіз статистичного розподілу за масою розмірів частинок компонент вказаних сумішей доводить, що він добре описується логнормальним законом

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp\left[-\frac{\ln(d/d_c)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3)$$

де d_c – медіана. Середнє значення обчислюють за формулою $\bar{d} = d_c \exp(\sigma^2/2)$.

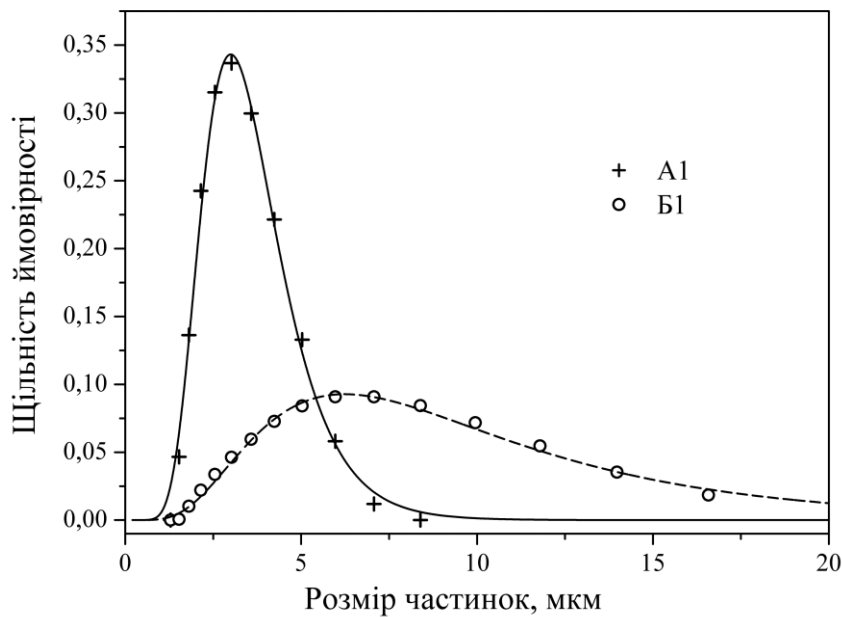


Рис. 3. Розподіл за масою розмірів частинок дрібних фракцій сумішей А і Б

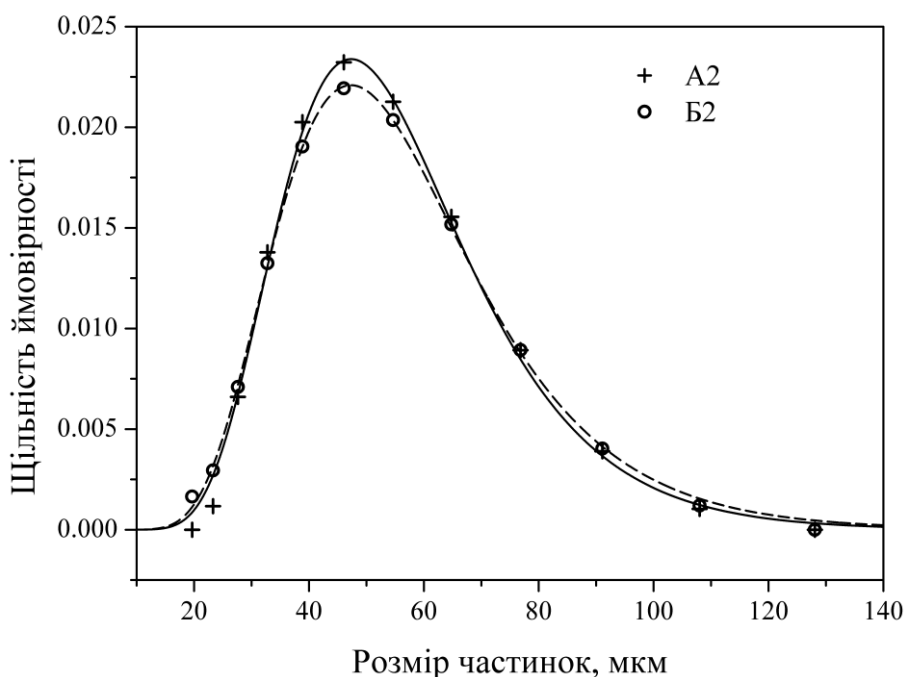


Рис. 4. Розподіл за масою розмірів частинок крупних фракцій сумішей А і Б

На рис. 3–4 кружечками і хрестиками показано відповідні дослідні дані, неперервні криві – їхня апроксимація виразом (3). Отримані таким чином статистичні параметри складових суміші зведено в табл. 1.

Таблиця 1. Статистичні параметри складових сумішей порошків SiC

	Фракція	Середній розмір d_c , мкм	Дисперсія σ	об'ємний вміст
Суміш А	А1 (дрібна)	3.41	0.362	0.486
	А2 (крупна)	53.10	0.340	0.514
Суміш Б	Б1 (дрібна)	8.75	0.582	0.516
	Б2 (крупна)	53.73	0.358	0.484

Як бачимо, крупні фракції обох сумішей є статистично подібними, тоді як дрібні фракції значно відрізняються як за середнім розміром частинок, так і за амплітудою їх розкиду.

Перед тим, як перейти до порівняння розрахункових і дослідних [10] даних по щільності упаковки порошкових сумішей, слід зробити певні зауваження. По-перше, насипна щільність ϕ_H реальних порошків значно менша за прогнозовану моделями зі сферичними частинками. Основною причиною цього є міжчастинкове тертя, вплив якого зростає зі зменшенням розміру частинок і, відповідно, збільшенням питомої площі порошку. Ця причина значною мірою усувається при шлікерному литті, оскільки парафін є добрим мастилом. Втім, щільність упаковки порошку після відгонки парафіну ϕ_B є меншою за максимально досягну, оскільки при $\phi \rightarrow \phi_{max}$ в'язкість шлікера стає занадто великою для формування зразків шлікерним литтям. Тому порівняння розрахункових і дослідних даних потребує певного

масштабування: у подальшому приймаємо, що $\phi_B = 0.9\phi_{\max}$ як для одно-, так і для двокомпонентних систем.

На рис. 5 наведено дослідні [10] (темні кружечки) і розрахункові (гладкі криві) дані по щільності розглянутих вище двокомпонентних сумішей А і Б в залежності від об'ємного

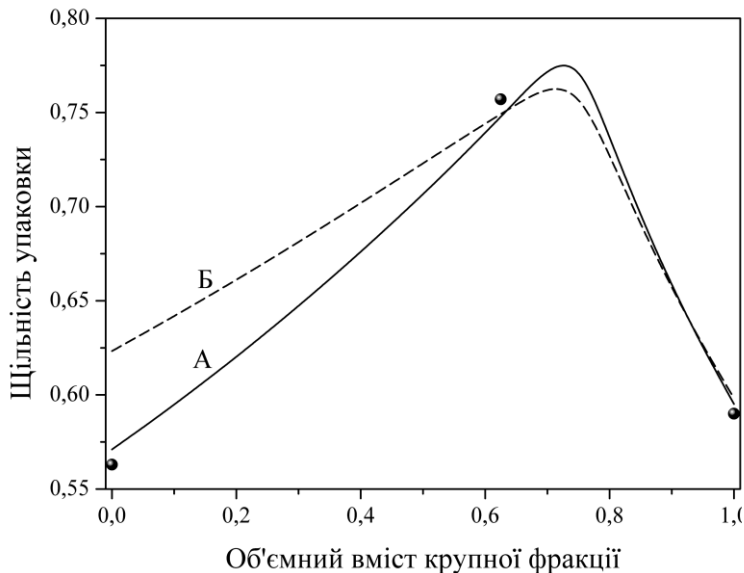


Рис. 5. Розрахункові і дослідні [10] дані по щільності двокомпонентних сумішей в залежності від об'ємної долі фракцій

вмісту компонент.

Очікувано, щільність суміші Б з великою долею дрібної фракції є більшою, що обумовлено більшим розкидом розміром частинок, див. табл. 1. Втім, в найбільш цікавій для нас зоні максимальної щільності криві є близькими між собою і добре узгоджуються з дослідними даними [10].

В табл. 2 наведено параметри логнормального розподілу розміру частинок, насипна ϕ_H та залишкова ϕ_B (після відгонки парафіну) щільність упаковки зразків М1-М5 однокомпонентного порошку SiC різної зернистості.

Таблиця 2. Параметри логнормального розподілу розміру частинок та щільність упаковки однокомпонентного порошку SiC

Зразок	d_c , мкм	σ	ϕ_H	ϕ_B
М1	2.47	0.372	0.286	0.505
М2	3.41	0.362	0.392	0.532
М3	19.8	0.446	0.364	0.517
М4	53.1	0.358	0.486	0.560
М5	145.4	0.387	0.490	0.592

Склад та дослідно визначену в [10] густину отриманих методом шлікерного лиття двокомпонентних сумішей П1-П9 цих порошоків містить табл. 3.

Таблиця 3. Склад та густина двокомпонентної суміші порошоків SiC

Зразок	Номер крупної фракції	Вміст крупної фракції	Номер дрібної фракції	Вміст дрібної фракції	Густина, г/см ³
	2	3	4	5	6
П1	М5	0.70	М2	0.30	2.1
П2	М5	0.70	М1	0.30	2.16
П3	М4	0.70	М2	0.30	2.02
П4	М4	0.70	М1	0.30	2.08

Закінчення таблиці 3

1	2	3	4	5	6
П5	М4	0.60	М2	0.40	1.99
П6	М4	0.60	М3	0.40	1.81
П7	М2	0.60	М1	0.40	1.71
П8	М3	0.60	М1	0.40	1.84
П9	М3	0.60	М2	0.40	1.67

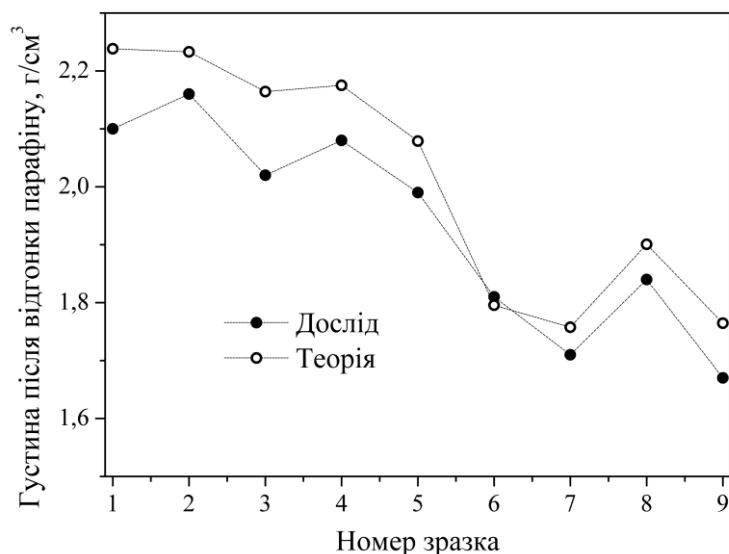


Рис. 6. Порівняння розрахункових і дослідних [10] даних щодо густини двокомпонентної суміші полідисперсних порошків SiC.

Дані останнього стовпчика табл. 3 показано на рис. 6 суцільними кружками, світлі кружки – результат прогнозування за модифікованим методом Фарра з вищезгаданими поправками стосовно шлікерного лиття. Точки з'єднано пунктирними лініями для кращого візуального сприйняття. Як видно з рисунка, має місце добра кореляція розрахункових і дослідних даних, що свідчить на користь розвинутого методу прогнозування.

Висновки

Розвинутий в роботі теоретичний підхід до прогнозування щільності упаковки одно- і двокомпонентних сумішей

полідисперсних порошків базується на прямому комп'ютерному експерименті і забезпечує адекватне врахування статистичних параметрів реальних порошкових систем. Принциповою перевагою чисельного алгоритму даного методу є його швидкодія, що забезпечує оперативне проведення параметричного аналізу з метою вибору оптимальних з точки зору щільності упаковки компонент і їх об'ємного вмісту в суміші. Наведені результати порівняння з дослідними даними підтверджують працездатність і точність розвинутого методу. Як показує аналіз, притаманна реальним порошкам полідисперсність позитивно впливає на щільність упаковки, а раціональний вибір складу суміші дозволяє сформувати методом шлікерного лиття порошкову заготовку з пористістю порядку 25%, що є передумовою отримання високощільних керамічних виробів методом реакційного спікання.

Kushch V. I., Kulych V. G., Bologova L. M.

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

PREDICTION OF THE PACKING DENSITY OF A BINARY MIXTURE OF POLYDISPERSE POWDERS OF REFRACTORY COMPOUNDS

A theoretical approach to predicting the maximum packing density of one- and two-component mixtures of polydisperse powders has been developed, which is based on a direct computer experiment and

provides adequate consideration of the statistical parameters of real powder systems. The main advantage of the numerical algorithm of the method is its speed, which ensures prompt performance of parametric analysis in order to select the optimal, from the point of view of packing density, components of the mixture and their volumetric content. The results of comparison with experimental data are given to confirm the efficiency and reliability of the developed method. The effect of the polydispersity inherent in real powders on the packing density was studied. It was shown that a rational choice of the composition of the mixture allows to form ceramic blanks with a porosity of the order of 25% by slip casting.

Key words: polydisperse powder, binary mixture, packing density, theoretical model, computer simulation.

Література

1. Kushch V. I., Kulych V. G. Theoretical estimates for the packing density of binary powder systems: review and comparative analysis. *J. Superhard Materials*. 2024. Vol. 46, N 4. P. 245–259.
2. Yu A. B., Standish N. An analytical-parametric theory of the random packing of particles. *Powder technology*. 1988. Vol. 55. P. 171–186.
3. Nolan G. T., Kavanagh P. E. Computer simulation of random packings of spheres with log-normal distributions. *Powder Technol.* 1993. Vol 76. P. 309–316.
4. Yang A., Miller G. T., Turcoliver L. D. Simulation of correlated and uncorrelated packing of random size spheres. *Phys. Rev. E*. 1996. Vol. 53. P. 1516–1524.
5. He D., Ekere N. N., Cai L. Computer simulation of random packing of unequal particles. *Phys. Rev. E*. 1999. Vol. 60. P. 7098–7104.
6. Baranau V., Tallarek U. Random-close packing limits for monodisperse and polydisperse hard spheres. *Soft Matter*. 2014. Vol. 10. P. 3826–3841.
7. Farr R. S., Groot R. D. Close packing density of polydisperse hard spheres. *J Chem. Phys.* 2009. Vol. 131. Art. 244104.
8. Farr R. S. Random close packing fractions of lognormal distributions of hard spheres *Powder Technol.* 2013. Vol. 245. P. 28–34.
9. SpherePack1D. URL: <http://sourceforge.net/projects/spherepack1d/>.
10. Кулич В. Г. Оптимизация параметров структуры самосвязанного карбида кремния повышенной ударостойкости: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. Киев, 2009.

Надійшла 18.09.24

References

1. Kushch, V. I., & Kulych, V. G. (2024). Theoretical estimates for the packing density of binary powder systems: review and comparative analysis. *J. Superhard Materials*, 46(4), 245–259. <https://doi.org/10.3103/S1063457624040063>.
2. Yu, A. B., & Standish, N. (1988). An analytical-parametric theory of the random packing of particles. *Powder technol.*, 55, 171–186. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(88\)80101-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(88)80101-3).
3. Nolan, G. T., & Kavanagh, P. E. (1993). Computer simulation of random packings of spheres with log-normal distributions. *Powder Technol.*, 76, 309–316. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(05\)80012-9](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(05)80012-9).
4. Yang, A., Miller, G. T., & Turcoliver, L. D. (1996). Simulation of correlated and uncorrelated packing of random size spheres. *Phys. Rev. E*, 53, 1516–1524. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.53.1516>.
5. He, D., Ekere, N. N., & Cai, L. (1999). Computer simulation of random packing of unequal particles. *Phys. Rev. E*, 60, 7098–7104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.7098>.

6. Baranau, V., & Tallarek, U. (2014). Random-close packing limits for monodisperse and polydisperse hard spheres. *Soft Matter*, 10, 3826–3841. <https://doi.org/10.1039/C3SM52959B>.
7. Farr, R. S., & Groot, R. D. (2009). Close packing density of polydisperse hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 131, 244104. <https://doi.org/10.1063/1.3276799>.
8. Farr, R. S. (2013). Random close packing fractions of lognormal distributions of hard spheres. *Powder Technol.*, 245, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.009>.
9. SpherePack1D. (b.d.). <http://sourceforge.net/projects/spherepack1d/>.
10. Kulich, V. G. (2009). *Optimizacia parametrov struktury samosvyazannogo karbida kremniia povyshhnoy udarostojkosti [Optimization of the structural parameters of self-bonded silicon carbide with increased impact resistance]*. [Extended abstract of candidate's thesis]. Kyiv [in Russian].

УДК 622.24.051:536.2

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-251-263

В. А. Дутка, канд. техн. наук; **А. Л. Майстренко**, член-кор. НАН України;
В. Г. Кулич, **О. С. Васильчук**, кандидати технічних наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, 04074 м. Київ, email: vadutka@ukr.net*

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВОГО СТАНУ КОМІРКИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ВУЗЛА ПРИ ЙОГО КОНСТРУЮВАННІ ДЛЯ СПІКАННЯ ПІД ТИСКОМ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ

Запропоновано конструкцію комірки технологічного вузла для високошвидкісного спікання під тиском (ВШСТ) матеріалів на основі карбиду бору. Розглянуто різні варіанти конструкції комірки. Виконано комп'ютерне моделювання теплового стану комірки при ВШСТ порошкових зразків на основі карбиду бору. Показано, що шляхом варіації розмірів і матеріалів елементів комірки можна забезпечити термостійкість силових елементів комірки в процесі спікання і суттєво локалізувати в її об'ємі область високих температур. За результатами моделювання було реалізовано конструкції комірки для здійснення процесу ВШСТ матеріалів на основі карбиду бору при тисках 100–400 МПа та температурах 1900–2200 К. Результати прогнозування термостійкості силових елементів комірки узгоджуються з результатами лабораторних експериментів.

Ключові слова: карбід бору, спікання під тиском, конструкція комірки, термостійкість, моделювання.

Вступ

На даний час карбід бору є одним із надтвердих матеріалів, виробу на основі якого використовуються в сферах виробництва, техніки, військового застосування при високих теплових та механічних навантаженнях [1–5]. Тому і надалі триває розробка способів спікання порошків на основі В₄С з метою отримання міцних виробів. Кожний з цих способів базується на застосуванні режимів спікання, в яких певним чином поєднуються їх теплові, силові та