

- particle size on WC grain coarsening during sintering of cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 42, 30–35.
20. Lee, H. R., Kim, D. J., Hwang, N. M., & Kim, D.-Y. (2003). Role of Vanadium Carbide Additive during Sintering of WC-Co: Mechanism of Grain Growth Inhibition. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(1), 152–154.
 21. Yin, C., Peng, Y., Ruan, J., et al. (2021). Influence of Cr₃C₂ and VC Content on WC Grain Size, WC Shape and Mechanical Properties of WC–6.0 wt. % Co Cemented Carbides. *Materials*, 14(6), 1551.
 22. Zeng H, Liu W, & Wei C. (2022). Influence of Ru on the microstructure and performance of WC-Co cemented carbides. *Materials Science and Technology*. 38(13):940-946.
 23. Schubert, W.-D. (2008). Ultrafine- and Nano-Grained Hardmetals: State-of-the-Art – their Properties and Applications. N. V. Novikov (Ed.), *Modern Hardmetals*. (p. 199–212). National Academy of Sciences of Ukraine.
 24. Bondarenko, V. P., Andreyev, I.V., Savchuk, I.V., et al. (2013). Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC, International. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 39, 18–31.
 25. Takahachi, T., & Freise, E. J. (1965). Determination of the slip systems in single crystals of tungsten monocarbide. *Philosophical Magazine*, 12(115), 1–8.
 26. McKenna P.M. (1968). *US Patent 3379503. 423/53. Process for Preparing Tungsten Monocarbide.* (US Patent 3379503)
 27. Smith, E.N. (1980). Macro process for direct production of tungsten monocarbide. *Metal Powder Report*, 35(2), 53–54.
 28. Smith, E. N. (1988). Tungsten carbide: Crystals by the ton. *Journal of Crystal Growth*, 89(1), 75–79.
 29. Sun, F., Chen, X. & Zhao, Z. (2018). Synthesis of monocrystalline tungsten carbide powder in carbon saturated cobalt melt. *Ceramics International*. 44(7), 8716–8719.

УДК 621.762

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-230-235

Н. В. Литошенко, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
04074 м. Київ, Україна, e-mail: lytmat@ukr.net*

АПРОКСИМАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОТРИМАНОЇ КІНЕТИКИ УЩІЛЬНЕННЯ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ WC-15%Co, WC-25%Co НА ЗАКЛЮЧНІЙ СТАДІЇ ВІЛЬНОГО СПІКАННЯ

Завдання наукового дослідження полягає в тому, щоб отримати аналітичні вирази для апроксимації експериментальної кінетики ущільнення під час спікання твердих сплавів WC–15%Co і WC–25%Co. Параметри аналітичної моделі визначити з умови найкращої відповідності її експериментальній залежності швидкості лінійної усадки від часу.

Встановлено, що функцією об'ємного вмісту кобальту і температури рідкофазної стадії є параметр В.

Ключові слова: *тверді сплави WC–15%Co, WC–25%Co, кінетика ущільнення, аналітичний вираз.*

Вступ

Традиційні та адитивні технології вільного спікання сплавів WC-Co, як правило, не забезпечують виробництво повністю безпористого матеріалу. Наслідком цього є низька міцність на стиск і згин (порівняно з максимально можливою) отриманих твердосплавних виробів. Для подолання такого недоліку застосовують технології гарячого ізостатичного пресування (тиск становить 100–300 МПа), компресійного спікання за умови тиску 10 МПа і температури 2200°C [1]. Спікання під тиском сплавів WC-Co зменшує кількість залишкової пористості і мікротріщин, а також змінює їхні мікроструктурні характеристики.

Технологічний процес спікання твердих сплавів WC-Co характеризується перемінними в часі температурним і баричним режимами, під час яких змінюється залишкова пористість в заготовках виробів. Характер залежностей тиску $p(t)$ і температури $T(t)$ визначає кінетику залишкової пористості. Для теоретичного дослідження проблеми заліковування пор реальна суміш рідина-тверде може моделюватися в'язкою рідиною, що не підлягає стисканню. Процес течії такої рідини визначається її коефіцієнтом зсувної в'язкості.

Відомі вирази для коефіцієнта зсувної в'язкості, що використовуються для моделювання кінетики ущільнення під час рідкофазного спікання, отримані в результаті узагальнення відповідного виразу для коефіцієнта в'язкості під час дифузійно-в'язкої течії полікристалу. Швидкість деформування полікристалу залежить від коефіцієнтів зернограничної і об'ємної дифузії. В [2] таким коефіцієнтам відповідає коефіцієнт дифузії розчиненої в розплав твердої фази. В [3] враховано ту обставину, що на стадії рідкофазного спікання не всі частинки WC розділені розплавом, тому у вираз для коефіцієнта зсувної в'язкості входять коефіцієнти зернограничної дифузії і суміжності зерен WC.

Практичне використання формул для коефіцієнта зсувної в'язкості з [2] і [3] для цілей дослідження обмежено через відсутність експериментальних даних про значення коефіцієнтів дифузії порошкової системи WC-Co. Застосування ж алгоритмів з [4] і [5] для визначення в'язкості системи WC-Co потребує побудову аналітичних виразів на основі експериментальних результатів кінетики ущільнення під час заключної стадії спікання. Визначені у такий спосіб коефіцієнти зсувної в'язкості твердих сплавів WC-15%Co і WC-25%Co будуть враховувати характерні особливості порошкової системи і забезпечать надійність результатів аналітичного моделювання процесу зникнення залишкової пористості під час спікання твердих сплавів WC-Co під тиском.

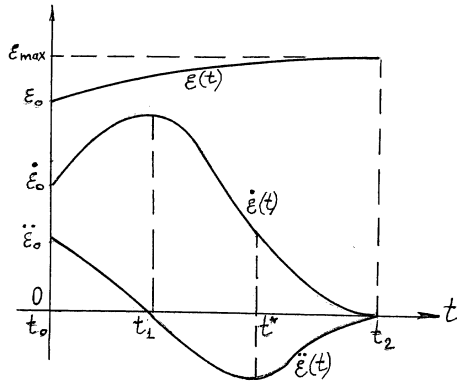
Отже, метою теоретичних досліджень було отримати апроксимації експериментальної кінетики ущільнення під час спікання твердих сплавів WC-Co різних марок. Параметри аналітичної моделі визначити з умови найкращої відповідності її експериментальній залежності швидкості лінійної усадки від часу.

Кінетика ущільнення твердих сплавів BK15 та BK25

Результати експериментальних досліджень кінетики вільного спікання твердих сплавів наведено в [6], [7], в цих роботах містяться графіки залежності лінійних усадки та швидкості усадки від часу при спіканні зразків. Для сплавів WC-Co встановлено суттєвий вплив розміру зерен WC на характер залежності швидкості лінійної усадки від часу. Для тонкодисперсних порошоків на графіку цієї залежності фіксується два максимуми, що відповідають стадіям твердо- і рідкофазного спікання, в той час як для грубодисперсних графік має лише один максимум. Тобто, відбувається плавний перехід області твердофазного спікання в область рідкофазного.

Під заключною стадією спікання маємо на увазі стадію рідкофазного спікання до моменту припинення усадки. Для цієї стадії є характерними залежності лінійних усадки ϵ ,

швидкості усадки $\dot{\varepsilon}$ та прискорення усадки $\ddot{\varepsilon}$ від часу t , що схематично представлені на рисунку. Вважається, що до моменту часу t_0 рідка фаза повністю сформована. На момент t_1



Залежності лінійних усадки ε , швидкості усадки $\dot{\varepsilon}$ та прискорення усадки $\ddot{\varepsilon}$ від часу t на заключній стадії спікання твердих сплавів WC-Co

швидкість усадки $\dot{\varepsilon}$ досягає максимуму, в момент $t = t^*$ прискорення усадки стає мінімальним, а у разі $t = t_2$ ущільнення припиняється, тобто лінійна усадка ε досягає свого максимального значення.

Введемо безрозмірний час

$$\tau = (t_2 - t) / (t_2 - t_1), \quad (1)$$

значенню якого $\tau = 0$ відповідає кінець ущільнення, а $\tau = 1$ – максимальній швидкості лінійної усадки. Для апроксимації прискорення лінійної усадки використовуємо функцію

$$\ddot{\varepsilon} = -A \sin(\pi\tau) e^{\alpha\tau}, \quad A > 0, \alpha > 0 \quad (2)$$

Інтегрування (2) приводить до наступного виразу швидкості лінійної усадки $\dot{\varepsilon}$ та лінійної усадки ε як функції τ

$$\dot{\varepsilon} = B \left\{ \frac{\pi}{\alpha} + \left[\sin(\pi\tau) - \frac{\pi}{\alpha} \cos(\pi\tau) \right] e^{\alpha\tau} \right\} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} - B(t_2 - t_1) \left\{ \frac{\pi}{\alpha} \tau + \left[2 \frac{\pi}{\alpha} + e^{\alpha\tau} \left(-2 \frac{\pi}{\alpha} \cos(\pi\tau) + \left(1 - \frac{\pi^2}{\alpha^2} \right) \sin(\pi\tau) \right) \right] / \left(\alpha + \frac{\pi^2}{\alpha} \right) \right\} \quad (4)$$

Ідея апроксимації експериментальної кінетики ущільнення під час спікання твердих сплавів WC-Co полягає в наступному. Параметри B і α визначаються з умови найкращої відповідності функції (3) експериментальній залежності швидкості лінійної усадки від часу [4].

Оскільки безрозмірна щільність зразка, що спікається, пов'язана з його усадкою рівнянням

$$\rho = \rho_0 / (1 - \varepsilon)^3, \quad (5)$$

максимальне значення лінійної усадки визначається через щільність спресованої заготовки як

$$\varepsilon_{\max} = 1 - \sqrt[3]{\rho_0} \quad (6)$$

Отже, значення усадки зразка в різні моменти часу спікання обчислюються за (4), (6). Кінетика ж ущільнення ρ від часу визначається за (5).

Запропонований алгоритм застосовано до експериментальних результатів, отриманих в ІНМ. В монографії [6] наведено значення відносної усадки $O_y = \Delta l / \Delta l_{\max}$ та швидкості зменшення висоти циліндричної заготовки V_y в залежності від часу в процесі спікання зразків сплавів WC-Co стандартних марок. Швидкість лінійної усадки $\dot{\varepsilon}$ пов'язана з V_y співвідношенням

$$\dot{\varepsilon}(t) = V_y(t) / l_0, \quad (7)$$

де l_0 – початкова довжина пресовки.

Результати експериментів та апроксимації експериментальної кінетики ущільнення твердих сплавів ВК15 та ВК25 наведено в табл. 1 і табл. 2 відповідно. В перших двох колонках представлено експериментально отримані значення t і V_y з [6], а в третій і четвертій – безрозмірний час τ (1) та швидкість лінійної усадки $\dot{\epsilon}_{\text{експ.}}$ (7), що їм відповідають. В двох останніх колонках таблиці наведено обчислені за (3), (4) $\dot{\epsilon}_{\text{теор.}}$ і лінійна усадка ϵ відповідно. Ці дані відповідають початковим довжинам пресовок ВК15 і ВК25, що складають 40 мм, 39 мм та щільності 0,55 і 0,56 відповідно.

Таблиця 1. Кінетика ущільнення твердосплавного зразка з ВК15 ($t_1 = 320$ хв, $t_2 = 375$ хв)

t , хв.	V_y , мм/хв.	τ	$\dot{\epsilon}_{\text{експ.}} \cdot 10^4$, хв ⁻¹	$\dot{\epsilon}_{\text{теор.}} \cdot 10^4$, хв ⁻¹	$\epsilon_{\text{теор}}$
1	2	3	4	5	6
310	0,026	1,182	6,67	6,58	0,148
315	0,029	1,091	7,44	7,45	0,151
320	0,031	1,000	7,95	7,72	0,155
330	0,027	0,818	6,92	6,83	0,162
337	0,022	0,691	5,64	5,49	0,167
345	0,015	0,545	3,85	3,69	0,170
360	0,004	0,273	0,9	0,94	0,174
375	0,0	0,0	0,0	0,0	0,174

Таблиця 2. Кінетика ущільнення твердосплавного зразка з ВК25 ($t_1 = 300$ хв., $t_2 = 365$ хв.)

t , хв.	V_y , мм/хв.	τ	$\dot{\epsilon}_{\text{експ.}} \cdot 10^4$, хв ⁻¹	$\dot{\epsilon}_{\text{теор.}} \cdot 10^4$, хв ⁻¹	$\epsilon_{\text{теор}}$
1	2	3	4	5	6
285	0,0375	1,231	9,38	9,38	0,128
295	0,047	1,077	11,75	12,00	0,139
300	0,051	1,000	12,75	12,31	0,145
305	0,048	0,923	12,00	12,00	0,151
315	0,041	0,769	10,25	10,20	0,162
330	0,024	0,538	6,00	5,77	0,174
345	0,008	0,308	2,00	1,93	0,180
365	0,0	0,0	0,0	0,0	0,181

Як видно з таблиць, відповідність між обчисленими і експериментальними значеннями швидкості лінійної усадки погіршується зі зменшенням швидкості усадки, тобто з наближенням до стану повного ущільнення. Відзначимо, що в ці моменти часу швидкість V_y стає дуже малою, а це може призводити до таких наслідків. По-перше, похибка експериментальних вимірювань може бути значною, і, по-друге, точність процедури зняття з графіків значень швидкості стає недостатньою. Беручи це до уваги, ми не намагалися досягти кращої відповідності між експериментальними і обчисленими результатами. Отже, узгодженість між експериментальними (колонка 4) та теоретичними (колонка 5) значеннями швидкості лінійної усадки можна вважати задовільною.

Параметри B і α в рівнянні (4) для сплаву ВК15 становлять $B=6,653 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=1,028$, а для сплаву ВК25 – $B=1,056 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=1,01$. Звертає на себе увагу однакове значення параметра α , яке є близьким до одиниці. Оскільки сплави, що розглядаються, суттєво різняться за складом, то на заключній стадії спікання вміст рідкої фази також буде різним. Разом з тим цій стадії спікання відповідають різні інтервали температур для сплавів різних марок. Отже, функцією об'ємного вмісту кобальту і температури рідкофазної стадії спікання є параметр B .

Висновки

Аналітичні вирази для опису кінетики ущільнення твердих сплавів WC–15%Co, WC–25%Co на стадії рідкофазного спікання побудовано з використанням експериментальних кривих усадки, отриманих в ІНМ НАНУ.

Застосування визначених у такий спосіб апроксимацій враховують характерні особливості порошкової системи і забезпечать надійність аналітичного моделювання процесу зникнення залишкової пористості під час спікання твердих сплавів WC–Co під тиском.

N.V. Lytoshenko

V.M. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

APPROXIMATION OF THE EXPERIMENTALLY OBTAINED KINETICS OF CONSOLIDATION OF WC-15%Co, WC-25%Co HARD METALS AT THE FINAL STAGE OF FREE SINTERING

The task of scientific research is to obtain analytical expressions for approximating the experimental kinetics of densification during sintering of hard metals WC–15%Co and WC–25%Co. The parameters of the analytical model are determined from the condition of the best correspondence to its experimental dependence of the rate of linear shrinkage on time. It was established that parameter B is a function of the volume content of cobalt and the temperature of the liquid phase stage.

Key words: *hard metals WC–15%Co, WC–25%Co, consolidation kinetics, analytical expression.*

Література

1. Kolaska H., Dreyer K., Schaaf G. Use of the combined sintering HIP process in the production of hard metals and ceramic. PMI. 1989. Vol. 21, N 1. P.22–28.
2. Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова І.В. Химические диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. Киев: Наукова думка, 1990. 248 с.
3. Kieback В.F., Kaysser W.A., Frisch A., Kubsch H. Mechanismen der Porenausheilung beim Flussigphasen – Drucksintem von Hartmetallen. PM Tagung 1989 in Dresden, B. 2. P. S.85–100.
4. Головчан В.Т. Алгоритм исследования обобщенной вязкости твердосплавной порошковой смеси на заключительной стадии спекания твердых сплавов. Доп. Нац. АН України. 2001. –№5. С.77–82.
5. Головчан В.Т. Модельные задачи в реологической теории спекания. Порошковая металлургия. 1994. № 1–2. С.11–17.
6. Бабич М.М. Неоднородность твердых сплавов по содержанию углерода и ее устранение. Киев: Наукова думка, 1975. 174 с.

7. Ogava H., Kataoka Y. Observation of sintering of several carbides by a new high temperature sintering dilatometer. *High Temperatures – High Pressures*. 1981. Vol. 3, N 5. P.481–494.

Надійшла 05.08.24

References

1. Kolaska, H., Dreyer, K., & Schaafm G. (1989). Use of the combined sintering HIP process in the production of hard metals and ceramic. *PMI*, 21(1), 22–28.
2. Skorohod V.V., Solonin U.M., Uvarov I.V. (1990). *Khimicheskie difuzionnye i reolohicheskie protsesy v tehnologii poroshkovukh materialov [Chemical diffusion and rheological processes in powder technology]*. Naukova dumka [in Russian].
3. Kieback B.F., Kaysser W.A., Frisch A., Kubsch H. (1989). Mechanismen der Porenausheilung beim Flussigphasen – Drucksintem von Hartmetallen. *PM Tagung in Dresden, B.2* [in German].
4. Golovchan V.T. (2001). Alhoritm issledovaniia obobshchennoi viazkosti tverdosplavnoi poroshkovoii smesi na zakliuchitelnoi stadii spekaniia tverdukh splavov [Algorithm for the study of generalized viscosity of carbide powder mixture at the final stage of sintering of hard alloys]. *Dopovidi Natsionalnoi AN Ukrainu – Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine* [in Russian].
5. Golovchan V.T. (1994). Modelnye zadachi v reolohicheskoi teorii spekaniia [Model problems in the rheological theory of sintering]. *Poroshkovaia Metallurhiia – Powder methadurgy*. 1–2, 11–17 [in Russian].
6. Babich M.M. (1975) *Neodnorodnost tverdukh splavov po sodержaniuu uhleroda i ee ustranenie [Heterogeneity of hard alloys by carbon content and its elimination]*. Naukova dumka [in Russian].
7. Ogava H., Kataoka Y. (1981). Observation of sintering of several carbides by a new high temperature sintering dilatometer. *High Temperatures – High Pressures*, 3(5), 481–494.