



УДК 669.762

В. Т. Головчан

Об уравнениях состояния порошковой системы на заключительной стадии жидкофазного спекания

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины О. Н. Григорьевым)

Приведены уравнения состояния беспористой порошковой смеси на заключительной стадии ее жидкофазного спекания. Соответствующая жидкотвердая среда рассматривается как двухпараметрическая термодинамическая система. Свободная энергия системы зависит от среднего размера зерен твердой фазы и ее смежности, объемной концентрации жидкой фазы, плотности фаз и избытка свободной энергии на межзеренных и на межфазных поверхностях раздела. Принимается во внимание зависимость двугранного угла от содержания жидкости и рост зерен в процессе спекания. Термодинамическое давление зависит более чем от десяти параметров. Главным механизмом течения среды предполагается скольжение по границам зерен твердой фазы.

Под заключительной стадией жидкофазного спекания композитных материалов на основе тугоплавких карбидов и металлов здесь подразумевается стадия изотермического спекания после полного исчезновения пористости. При выборе уравнений состояния такой твердожидкой среды исходим из экспериментальных результатов исследования ползучести твердых сплавов WC-Co [1]. В [1] установлено, что основным механизмом деформирования в процессе высокотемпературной ползучести этих композитов является скольжение по границам зерен твердой фазы. При этом с уменьшением объемного содержания связки зависимость скорости ползучести от напряжения приближается к линейной. В связи с этим в качестве макроскопических уравнений состояния рассматриваемой композитной твердожидкой среды выбираем соотношения

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \lambda e_{kk}\delta_{ij} + 2\mu e_{ij}, \quad p = \rho^2 \frac{\partial F}{\partial \rho}. \quad (1)$$

Здесь σ_{ij} — напряжения Коши; e_{ij} — скорость деформаций; λ и μ — коэффициенты вязкости; p — термодинамическое давление; ρ — плотность и $F(\rho, T)$ — свободная энергия единицы массы среды [2]. Плотность данной двухфазной системы определяется равенством

$$\rho = \rho_l V_l + \rho_s(1 - V_l), \quad (2)$$

© В. Т. Головчан, 2013

где V_l — объемное содержание жидкости; ρ_l и ρ_s — плотности жидкой и твердой фаз, соответственно. Удельная свободная энергия $F(\rho, T)$ в данном случае связана с избытком свободных энергий на межзеренных границах твердой фазы и на межфазных границах твердое–жидкое. Обозначив через A_{ss} и A_{sl} площади этих поверхностей раздела в единице массы среды, имеем

$$F = \gamma_{ss}A_{ss} + \gamma_{sl}A_{sl}. \quad (3)$$

В (3) γ_{ss} и γ_{sl} — избыток свободной энергии, приходящейся на единицу площади соответствующих границ. Удельные площади межзеренных и межфазных поверхностей определяются через микроструктурные параметры данной среды следующими равенствами:

$$A_{ss} = \frac{2}{\rho d_s}(1 - V_l)C, \quad A_{sl} = \frac{4}{\rho d_s}(1 - V_l)(1 - C), \quad (4)$$

где d_s — средний размер зерен твердой фазы и C — ее коэффициент смежности (относительная доля площади контактных границ зерен в общей площади их границ). Соотношения (4) выводятся на основании анализа стереометрических измерений и могут быть получены, например, из приведенных в работе [3] результатов для твердых сплавов WC–Co. Выражение для свободной энергии (3) преобразуется с использованием (4) к виду

$$F = 4 \frac{\gamma_{sl}}{d_s} \frac{1 - V_l}{\rho} (\gamma C + 1), \quad \gamma = \cos(0,5\Phi) - 1, \quad \cos(0,5\Phi) = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}}. \quad (5)$$

В (5) Φ — двугранный угол.

Коэффициент смежности зерен твердой фазы с кубической кристаллической решеткой зависит от ее объемного содержания V_s и двугранного угла [4]

$$C = V_s^2(0,43 \sin \Phi + 0,35 \sin^2 \Phi), \quad V_s = 1 - V_l. \quad (6)$$

С увеличением содержания жидкости двугранный угол убывает до нуля, когда контакт между зернами твердой фазы исчезает и, следовательно, коэффициент смежности становится равным нулю. Воспользуемся для зависимости $\Phi(V_l)$ простейшей линейной аппроксимацией

$$\Phi = \Phi_0 \frac{\tilde{V}_l - V_l}{\tilde{V}_l - V_{l0}}. \quad (7)$$

Здесь \tilde{V}_l — предельное значение объемного содержания жидкой фазы, при котором двугранный угол равен нулю, а Φ_0 — двугранный угол при некотором фиксированном значении V_{l0} концентрации жидкости.

В процессе изотермического спекания происходит укрупнение зерен твердой фазы. Так, например, для тяжелого сплава на основе вольфрама имеет место линейная связь между средним размером зерна в третьей степени и временем [4]

$$d_s^3 = d_{s0}^3 + KtV_l^{-2/3}, \quad (8)$$

где K — зависящий от температуры параметр процесса укрупнения зерен. В этом случае свободная энергия $F = F(\rho, T, t)$.

При дифференцировании выражения (5) по плотности ρ должны быть учтены соотношения (6)–(8) и (2). В итоге после некоторых преобразований приходим к следующему выражению для термодинамического давления:

$$\begin{aligned}
 p &= p_1 + p_2 + p_3, p_1 = \alpha \left[1 + \gamma C \left(1 + 2 \frac{\rho}{\rho_l} \right) \right], \\
 p_2 &= \alpha b V_s \frac{\rho}{\rho_l} [-0,5C \sin(0,5\Phi) + \gamma V_s^2 (0,43 \cos(\Phi) + 0,35 \sin(2\Phi))], \\
 p_3 &= -\frac{2}{9} \alpha \frac{kt}{V_L^{5/3} + kt V_l} \frac{\rho}{\rho_l} V_s (1 + \gamma C).
 \end{aligned} \tag{9}$$

В (9) введены такие обозначения:

$$\alpha = \frac{4\gamma_{sl}\rho_l}{d_s}, \quad k = \frac{K}{d_{s0}^3}, \quad b = \frac{\Phi_0}{\tilde{V}_l - V_{l0}}, \tag{10}$$

а плотности здесь отнесены к $\Delta\rho = \rho_s - \rho_l$, т. е. к разности плотностей твердой и жидкой фаз.

Таким образом, термодинамическое давление зависит от микроструктурных параметров V_l , d_s , C и Φ , энергетических характеристик γ_{ss} и γ_{sl} , плотностей фаз и параметров, которые входят в соотношения (7) и (8). Существенной также является его зависимость от времени, которая обусловлена укрупнением микроструктуры при фиксированных значениях температуры и плотности среды.

Для определения значений параметров в равенствах (10) в случае спекания тяжелых сплавов W–Ni–Fe рассмотрим сплав с 88% (мас.) вольфрама. Принимаем плотности фаз $\rho_s = 18,9 \text{ г/см}^3$ и $\rho_l = 8,4 \text{ г/см}^3$, начальный средний размер зерен твердой фазы $d_s = 15 \text{ мкм}$, параметры в соотношении (7) $\Phi_0 = 40^\circ$, $V_{l0} = 0,3$, $\tilde{V}_l = 0,7$ и $k = 1$. Результаты вычислений по формулам (9) и (5) в интервале изменения объемного содержания жидкой фазы V_l от 0,25 до 0,7 состоят в следующем. Термодинамическое давление монотонно возрастает, а свободная энергия монотонно убывает с увеличением V_l . При этом их минимальные и максимальные значения уменьшаются с течением времени.

Коэффициенты вязкости данной твердожидкой среды λ и μ зависят от вязкости твердой и жидкой фаз. Исходя из аналогии между уравнениями состояния упругой и вязкой композитных сред, приходим к такому выражению:

$$\mu = 3\mu_s \frac{(1 - V_l)^2}{3 - V_l}, \quad \lambda = \mu \frac{2\nu}{1 - 2\nu}. \tag{11}$$

В данных равенствах μ_s — коэффициент сдвиговой вязкости твердой фазы и ν — вязкий аналог коэффициента Пуассона. Первая формула (11) соответствует модулю сдвига упругой композитной среды при условии малости модуля сдвига одной из фаз [5]. Таким образом, вязкостью жидкой фазы мы пренебрегаем.

В итоге все входящие в уравнения состояния (1) величины определены.

Данные уравнения состояния совместно с соответствующими дифференциальными уравнениями механики сплошной среды могут быть использованы для исследования эволюции микроструктуры и внешней формы крупногабаритного порошкового изделия на изотермической стадии его жидкофазного спекания.

1. Lay S., Vicens J., Osterstock F. High temperature creep of WC-Co alloys // J. Mater. Sci. – 1987. – **22**. – P. 1310–1322.

2. Седов Л. И. Механика сплошной среды. Т. 1. – Москва: Наука, 1970. – 492 с.
3. Головчан В. Т., Литошенко Н. В. О прочности твердых сплавов системы WC–Co. Современные спеченные твердые сплавы. Сб. науч. тр. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – С. 298–312.
4. German R. M., Suri P., Park S. J. Review: liquid phase sintering // J. Mater. Sci. – 2009. – 44. – P. 1–39.
5. Шермергор Т. Д. Теория упругости микронеоднородных сред. – Москва: Наука, 1977. – 400 с.

Институт сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 14.03.2013

В. Т. Головчан

Про рівняння стану порошкової системи на заключній стадії рідкофазного спікання

Наведено рівняння стану безпористої порошкової суміші на заключній стадії її рідкофазного спікання. Відповідне рідкотверде середовище розглядається як двопараметрична термодинамічна система. Вільна енергія системи залежить від середнього розміру зерен твердої фази та її суміжності, об'ємної концентрації рідкої фази, густини фаз і надлишку вільної енергії та міжзеренних і міжфазних поверхнях розділу. Береться до уваги залежність двогранного кута від вмісту рідини та ріст зерен у процесі спікання. Термодинамічний тиск залежить більше ніж від десяти параметрів. Головним механізмом деформації порошкової системи вважається ковзання по границях зерен твердої фази.

V. T. Golovchan

On the constitutive equations of a free-pore powder compact during the final stage of liquid phase sintering

To study the evolution of the microstructure and the shape distortion of a powder compact during the isothermal stage of liquid phase sintering, the constitutive equations have been developed. The liquid/solid medium is considered as a two-parameter thermodynamic system. The free energy of the system depends on the mean grain size of the solid skeleton and its contiguity, liquid volume fraction, phase densities, and excess free energies of liquid/solid and solid/solid interfaces. The dependence of the dihedral angle on the liquid content and the growth of grains during the liquid phase sintering are considered. The thermodynamic pressure depends on more than ten parameters. The grain boundary sliding is assumed as the main mechanism of the medium flow.