

氮化铀压力辅助烧结过程的相场模拟

孙启明^{1,2}, 申文龙³, 廖宇轩³, 李 昱^{1,2}, 王纪钧^{1,2}, 柳文波³

(1. 中核反应堆辐照特种元件制备工艺重点实验室, 内蒙古 包头 014035)

(2. 中核北方核燃料元件有限公司, 内蒙古 包头 014035)

(3. 西安交通大学 核科学与技术学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 通过引入弹性应变能和颗粒刚体运动过程, 建立了UN压力辅助烧结过程的相场模型, 分析了应力对烧结颈增长过程、颗粒刚体运动对孔隙收缩过程的影响, 并模拟了物质扩散、刚体运动与应力共同作用下的多颗粒烧结过程。模拟结果表明, 烧结颈长度及其增长速率随施加应变的增大而增大, 在烧结颈两端出现明显的应力集中现象, 且随着时间的延长, 应力分布逐渐均匀化; 随着平移迁移率的增加, 孔隙收缩速率增大, 其致密化完成时间提前, 而转动迁移率的取值对孔隙收缩过程几乎无影响。本模型能够捕捉到烧结颈的形成和增长、孔隙的球化和闭合过程, 大体积孔隙表面配位的晶粒数更高, 存在时间更长。

关键词: 相场模拟; 氮化铀; 压力辅助烧结; 晶界扩散; 弹性应变能

中图分类号: TL211.1⁺.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)03-0671-08

1 引言

与传统的 UO_2 核燃料相比, UN具有更为优良的热物理性质和更高的铀密度, 是耐事故燃料的芯块设计中十分重要的研究开发方向之一。UN在1000 °C下的热导率为25 W/(m·K)^[1], 相同温度下 UO_2 的热导率仅为2.8 W/(m·K)^[2]。其优良的导热能力可以显著降低燃料温度, 在瞬态条件下提供更大的安全裕度。UN的铀密度为13.55 g/cm³, 相比于 UO_2 , 采用较少装料的UN燃料即能实现同等的反应堆功率^[3]。UN燃料芯块的使用有助于提高反应堆的安全性, 也有助于延长燃料循环的换料周期, 以进一步提升反应堆的经济效益。然而, UN的共价键比例高, 难以完成烧结致密化^[4]。使用传统的冷压烧结方法难以得到高致密度的UN芯块, 为得到高于90% TD(理论密度)的UN芯块, 通常烧结温度需要高于2250 K^[5], UN在此温度下会发生分解反应, 高昂的制造成本也不利于UN芯块的规模化制造。因此, 研究UN的烧结过程和微观结构变化具有十分重要的意义。

国内外学者已对UN的烧结制备技术开展了多项实验研究^[4,6-9]。热压烧结和放电等离子烧结(SPS)是制备UN燃料芯块中最广泛采用的烧结工艺。尹邦跃等^[4]利用真空热压烧结技术在1550 °C下烧结2 h制得相对密度为96.1%、不残留金属铀相的UN陶瓷。李宗书等^[6]利用热压烧结技术研究了UN粉末粒径对燃料芯块显微组

织、热物理及力学性能的影响。近年来兴起的SPS烧结是一种利用电流加热的压力辅助烧结技术^[7], 与传统烧结工艺相比, 其能大幅降低制备所需的烧结温度和保温时间^[10-11]。Muta等^[7]发现当SPS烧结温度大于1500 °C、压力大于50 MPa时, 保温10 min即可获得相对密度约为90%的UN芯块。Yang等^[8]系统研究了SPS烧结条件对UN芯块显微结构、晶粒尺寸等的影响, 并提出通过控制显微结构和物理密度来调节UN芯块的抗氧化性。Johnson等^[9]发现烧结压力和烧结温度均对UN芯块的最终密度起着重要作用, 当烧结温度不变时, 提高烧结压力可显著提高UN芯块的最终密度。

目前, 烧结过程的计算机模拟技术能为烧结体性能的优化提供一定程度的指导。而随着烧结理论和技术的发展, 计算机模拟技术需要能够耦合多种物质传输机制。烧结过程中的传质机制可分为2大类: 表面传输和体积传输^[12-13]。二者都能促进烧结颈的增长, 但只有体积传输促进致密化过程。体积传输涉及到晶界扩散过程和从晶界到气孔的体积扩散过程, 是多晶陶瓷中重要的致密化机制。除此之外, 颗粒以刚体形式进行的平移和旋转运动, 在烧结传质过程中也起到了重要作用^[14]。烧结过程中施加压力也有利于粉末颗粒的压实和致密化, 压力所引起的弹性应变能分布会改变系统各处的自由能并影响平衡形态。压力为烧结过程提供额外的驱动力, 与无

收稿日期: 2024-08-08

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(NSAF基金)(U2130105)

作者简介: 孙启明, 男, 1993年生, 博士, 高级工程师, 中核北方核燃料元件有限公司, 内蒙古 包头 014035, E-mail: sunqiming@cnmf202.com

压烧结相比,压力辅助烧结能降低烧结温度和缩短保温时间,避免晶粒的异常长大^[15]。因此,模拟 UN 压力辅助烧结过程的传质和致密化过程具有一定的研究意义。

相场方法作为一种介观尺度方法,能够在微观物理机制和材料宏观性能之间建立联系^[16]。目前,国内外已经对烧结过程的相场模拟开展了一些研究^[12,17-21]。Ahmed 等^[17]提出了一种含多种扩散机制的相场模型,并将模型中的自由能参数、动力学参数与多晶材料体系的物理性质建立起联系,模拟了气孔影响下 CeO₂ 的晶粒长大动力学过程。Shi 等^[12]详细研究了颗粒刚体运动在三颗粒体系中孔隙收缩各阶段内的影响。国内外研究者也对引入机械压力对烧结过程的作用开展了相场模拟研究。通过引入弹性应变能的贡献,Biswas 等^[18]利用相场模型模拟了不同物理场作用下两颗粒形貌和烧结颈曲线的变化过程。Tan 等^[19]提出了一种考虑应力作用的烧结相场模型,对非等温条件下 SiC 的热压烧结过程进行了模拟。Seiz 等^[20]通过考虑外加应力对晶界上平衡空位浓度的影响,研究了压力对烧结致密化过程的影响。Dzepina 等^[21]将一种接触力学算法与相场模型相结合,但忽略了烧结中后期颗粒变形的影响。然而,应力及其分布对陶瓷粉末颗粒烧结颈增长的影响有待进一步澄清,多重机制共同作用下的烧结组织形貌变化也有待研究。

本研究利用相场法,考虑了物质扩散过程、颗粒刚体运动和组织结构上的弹性应变能分布,通过施加应变的方式引入压力对烧结组织的影响,模拟了 UN 的压力辅助烧结过程。首先,研究了施加不同应变下的烧结颈增长过程和应力分布情况;然后,利用相场方法模拟了刚体运动作用下的孔隙收缩过程;最后,利用 3 种机制共同作用下的相场模型模拟了多颗粒烧结过程,该模型能捕捉

$$f_{\text{chem}} = A\rho^2(1-\rho)^2 + B \left[\rho^2 + 6(1-\rho) \sum_{i=1}^p \eta_i^2 - 4(2-\rho) \sum_{i=1}^p \eta_i^3 + 3 \left(\sum_{i=1}^p \eta_i^2 \right)^2 \right] \quad (2)$$

式中的 A 和 B 都为正常数,与 κ_p 和 κ_η 共同决定界面能量密度与界面宽度。该式是一个多势阱函数,保证在气相内部 $((\rho, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p) = (0, 0, 0, \dots, 0))$ 和各晶粒内部 $((\rho, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p) = (1, 1, 0, \dots, 0), (1, 0, 1, \dots, 0), \dots, (1, 0, 0, \dots, 1))$ 取得极小值。

为了与实际材料体系建立联系,需要确定自由能函数内的各个参数,它们可用材料的物理参数表示为^[26]:

$$A = (12\gamma_s - 7\gamma_{\text{gb}}) / \delta \quad (3)$$

$$B = \gamma_{\text{gb}} / \delta \quad (4)$$

$$\kappa_p = 3\delta(2\gamma_s - \gamma_{\text{gb}}) / 4 \quad (5)$$

$$\kappa_\eta = 3\delta\gamma_{\text{gb}} / 4 \quad (6)$$

式中, γ_s 和 γ_{gb} 分别表示表面能和晶界能, δ 表示界面宽度,为简化计算,假设晶界宽度与表面宽度相等。

在本工作中,假设变形处于线弹性范围内。在上述相场模型当中耦合弹性应变能,可以考虑对烧结颗粒所

到烧结颈的形成和增长、孔隙的球化和闭合过程。

2 相场模型

2.1 相场自由能方程

相场方法是由一系列相场变量描述微观组织结构及其演化,且无需跟踪处理界面的弥散界面模型^[22]。相场变量分为守恒变量和非守恒变量^[23]。对于烧结过程,首先需要区分固相 UN 颗粒与气相,在本模型中采用一个守恒浓度场变量 ρ ,在固相颗粒内取值为 1,气相内部取值为 0。其次,固相 UN 内不同晶粒具有不同的取向,本模型中采用一组非守恒取向场变量 $(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p)$,其中 p 表示取向场数即晶粒数,在任一晶粒内部只有 1 个取向场变量取值为 1,其余取向场变量均为 0。界面处的相场变量在 0 和 1 之间连续变化。在控制方程的驱动下,相场变量的取值随空间和时间变化,以描述烧结过程中的组织结构及其演化过程。

相场模型中,非均匀系统的总自由能密度是相场变量的函数,其由相场变量构成的自由能密度函数及梯度项相关的能量密度函数组成^[24]。本工作的相场模型采用的总自由能 F 定义如下:

$$F = \int \left[f_{\text{chem}} + f_{\text{el}} + \frac{\kappa_p}{2} |\nabla \rho|^2 + \sum_{i=1}^p \frac{\kappa_\eta}{2} |\nabla \eta_i|^2 \right] dV \quad (1)$$

式中, f_{chem} 为化学自由能密度函数,其与局部的组成成分即相场变量相关; f_{el} 为弹性应变能密度函数;等号右侧第 3 项和第 4 项为梯度能量项, κ_p 和 κ_η 为梯度项系数,其影响着界面能密度和界面宽度; η_i 为第 i 个晶粒的取向场变量; V 为模拟区域空间体积。

本工作中所采用的朗道形式的化学自由能密度函数为^[25]:

施加的外部压力。弹性应变能的引入会增加体系的总自由能,进而改变平衡形态。弹性能量密度函数表示为^[27]:

$$f_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^{\text{el}} \quad (7)$$

式中, σ_{ij} 为应力, $\varepsilon_{ij}^{\text{el}}$ 为弹性应变,下标 ij 区分应力、应变张量的不同分量。弹性应变可表示为:

$$\varepsilon_{ij}^{\text{el}} = \varepsilon_{ij}^{\text{total}} - \varepsilon_{ij}^0 \quad (8)$$

式中, $\varepsilon_{ij}^{\text{total}}$ 为总应变, ε_{ij}^0 为无应力应变。无应力应变代表热膨胀、晶格失配、制造残余应力等引起的本征应变。在本工作中,假设在烧结颗粒与气相之间不存在无应力应变。总应变与位移场 u 的关系为:

$$\varepsilon_{ij}^{\text{total}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (9)$$

式中, x 为位置向量,下标 ij 区分不同分量。

假设所有颗粒都处于线弹性阶段,利用胡克定律,可

由弹性应变求得弹性应力为:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}^{el} \quad (10)$$

式中, C_{ijkl} 为弹性模量张量。本工作假设固相颗粒与气相各自具有不变的弹性模量, 因此总弹性模量可与浓度场变量建立联系, 其具体形式为^[28]:

$$C_{ijkl} = h(\rho) C_{ijkl}^{solid} + (1 - h(\rho)) C_{ijkl}^{pore} \quad (11)$$

式中, $h(\rho) = 3\rho^2 - 2\rho^3$, C_{ijkl}^{solid} 和 C_{ijkl}^{pore} 分别代表固相颗粒与气相的弹性模量。在本工作中, 假设气相具有非常低的弹性模量, 其大小为 $10^{-4} C_{ijkl}^{solid}$ 。

由于力学平衡先于化学平衡达成, 相场计算的每一个时间步都要求解力学平衡方程:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} = 0 \quad (12)$$

2.2 动力学演化方程

为了同时将化学势驱动的物质传输过程和颗粒作为刚体进行的平移和旋转运动考虑在内, 本工作在 Cahn-Hilliard 方程^[29]中引入平流通量 j_{adv} :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{M} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta \rho} \right) - j_{adv} \right] \quad (13)$$

式中, \mathbf{M} 为迁移率张量, 其与扩散系数张量 \mathbf{D} 的关系为:

$$\mathbf{M} = (\mathbf{D} v_m) / (RT) \quad (14)$$

式中, v_m 为摩尔体积, R 为气体常数, T 为温度。在本工作中考虑表面扩散和晶界扩散 2 种扩散机制。其中表面扩散迁移率张量 \mathbf{M}^s 的表达形式为^[17]:

$$\mathbf{M}^s = M^s \rho^2 (1 - \rho)^2 \mathbf{T}^s \quad (15)$$

$$\mathbf{T}^s = \mathbf{I} - \mathbf{n}_s \otimes \mathbf{n}_s \quad (16)$$

$$\mathbf{n}_s = \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \quad (17)$$

式中, M^s 为表面扩散迁移率标量, \mathbf{T}^s 为表面投影张量, \mathbf{I} 为单位张量, \mathbf{n}_s 为表面上的单位法向量。晶界扩散迁移率张量 \mathbf{M}^{gb} 的表达形式为^[17]:

$$\mathbf{M}^{gb} = M^{gb} \sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \eta_i \eta_j \mathbf{T}^{gb} \quad (18)$$

$$\mathbf{T}^{gb} = \mathbf{I} - \mathbf{n}_{gb} \otimes \mathbf{n}_{gb} \quad (19)$$

$$\mathbf{n}_{gb} = \frac{\nabla \eta_i - \nabla \eta_j}{|\nabla \eta_i - \nabla \eta_j|} \quad (20)$$

式中, M^{gb} 为晶界扩散迁移率标量, \mathbf{T}^{gb} 为晶界投影张量, \mathbf{I} 为单位张量, \mathbf{n}_{gb} 为晶界上的单位法向量。

取向场变量 η_i 随时间的演化遵循修正的 Allen-Cahn 方程^[29]:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta_i} - \nabla \cdot \mathbf{j}_{i,adv} \quad (21)$$

式中, L 为 Allen-Cahn 迁移率系数, 其与晶界迁移率 M_b 的关系为^[30]: $\kappa_i L = \gamma_{gb} M_b$; $j_{i,adv}$ 为第 i 个晶粒的平流通量。

当晶界上的空位湮灭时, 会对每个颗粒产生力和力矩, 从而导致颗粒以刚体作平移和旋转运动。第 i 个颗粒所受的局部力表示为^[25]:

$$d\mathbf{F}_i = \kappa \sum_{j \neq i} (\rho - \rho_{gb}) f_{gb}(\eta_i, \eta_j) (\nabla \eta_i - \nabla \eta_j) dV \quad (22)$$

式中, κ 为刚度常数, 将力的大小与空位过饱和度相关联; ρ_{gb} 代表晶界位置处质量密度的平衡值; f_{gb} 用来判定晶界位置, 其表达式为:

$$f_{gb}(\eta_i, \eta_j) = \begin{cases} 1, & \eta_i \eta_j \geq c^* \\ 0, & c^* > \eta_i \eta_j \geq 0 \end{cases} \quad (23)$$

式中, c^* 为用来判定晶界位置的阈值。对局部力进行积分, 可以得出每个颗粒所受的力 \mathbf{F}_i 与力矩 \mathbf{T}_i :

$$\mathbf{F}_i = \int d\mathbf{F}_i \quad (24)$$

$$\mathbf{T}_i = \int (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ci}) \times d\mathbf{F}_i \quad (25)$$

式中, \mathbf{r}_{ci} 为第 i 个颗粒的质心。每个颗粒的平移速度 \mathbf{v}_i 和转动速度 \mathbf{v}_{ri} 分别为^[25]:

$$\mathbf{v}_i = \frac{m_i}{V_i} \mathbf{F}_i \eta_i \quad (26)$$

$$\mathbf{v}_{ri} = \frac{m_r}{V_i} \mathbf{T}_i \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ci}) \eta_i \quad (27)$$

式中, m_i 和 m_r 分别为平移迁移率和转动迁移率; V_i 为第 i 个颗粒的体积。平流通量与每个颗粒的平移与转动速度的关系为:

$$\mathbf{j}_{adv} = \rho \sum_{i=1}^p \mathbf{v}_{i,adv}(\mathbf{r}) = \rho \sum_{i=1}^p [\mathbf{v}_i(\mathbf{r}) + \mathbf{v}_{ri}(\mathbf{r})] \quad (28)$$

$$\mathbf{j}_{i,adv} = \eta_i \mathbf{v}_{i,adv}(\mathbf{r}) \quad (29)$$

3 无量纲化处理

本工作所使用的 UN 物理参数如表 1^[31-33] 所示。在计算过程中还需要对相场方程进行无量纲化, 以减少计算误差。本工作中选取: 参考长度 $l^* = \delta/m$, 参考能量密度 $\varepsilon^* = B$ 和参考时间 $t^* = 1/L\varepsilon^*$, m 代表扩散界面所占据的格点数。由此获得无量纲化后的相场参数分别为:

$$\tilde{A} = \frac{12\gamma_s - 7\gamma_{gb}}{\gamma_{gb}} \quad (30)$$

$$\tilde{B} = 1 \quad (31)$$

表 1 氮化铀 2000 K 时的物理参数

Table 1 Physical parameters of UN at 2000 K

Parameter	Value	Ref.
$D_s/m^2 \cdot s^{-1}$	5.0×10^{-6}	[31]
$D_{gb}/m^2 \cdot s^{-1}$	$0.01 D_s$	-
$\gamma_s/J \cdot m^{-2}$	1.6	[32]
$\gamma_{gb}/J \cdot m^{-2}$	0.8	[32]
δ/nm	6	[32]
C_{11}/GPa	271	[33]
C_{12}/GPa	102	[33]
C_{44}/GPa	60	[33]

$$\tilde{\kappa}_\rho = \frac{3}{4} \left(\frac{2\gamma_s - \gamma_{gb}}{\gamma_{gb}} \right) m^2 \quad (32)$$

$$\tilde{\kappa}_\eta = \frac{3}{4} m^2 \quad (33)$$

利用所选取的参考量可得无量纲 Nabla 算子 $\tilde{\nabla} = l^* \nabla$ 、无量纲时间 $\tau = t/l^*$ 、无量纲迁移率张量 $\tilde{\mathbf{M}} = \mathbf{M} \varepsilon^* t^*/l^{*2}$ 、无量纲迁移系数 $\tilde{L} = L \varepsilon^* t^*$ 、无量纲自由能 $\tilde{F} = F/\varepsilon^*$ 、无量纲速度 $\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} t^*/l^*$ 。对式(13)和式(21)进行无量纲化可得：

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = \tilde{\nabla} \cdot \left[\tilde{\mathbf{M}} \tilde{\nabla} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \rho} - \rho \sum_{i=1}^p \tilde{\mathbf{v}}_{i,adv}(\mathbf{r}) \right] \quad (34)$$

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial \tau} = -\tilde{L} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \eta_i} - \nabla \cdot [\eta_i \tilde{\mathbf{v}}_{i,adv}(\mathbf{r})] \quad (35)$$

4 模拟结果与分析

4.1 弹性能的作用

4.1.1 对烧结颈的影响

在线弹性情况下，弹性应变能会影响体系的总能量并改变化学势分布，从而加速其演化过程或改变平衡形态。选取模拟区域差分网格为 64×64 ，纵向采用周期性边界条件，横向采用零通量边界条件。模拟区域内放置左右对称的两等尺寸半圆形颗粒。为研究弹性能的影响，

本小节不考虑颗粒的刚体运动。为简化计算，采用类似文献[18]中的处理方式，以施加应变的方式分析弹性能对烧结传质过程的影响。为保证所施加应变的大小处于线弹性范围内，其绝对值均小于 0.01。

图 1 为施加大小为 -0.01 的 x 方向应变时，两颗粒形貌随时间的演化，图中黄色区域为烧结颗粒，蓝色区域为气相，蓝绿色区域代表晶界。施加应变为正时代表颗粒受到拉伸作用，相反时代表颗粒受到压缩作用。可以看出，两颗粒初始时刻只发生点接触，随着烧结时间的延长，烧结颈逐渐形成，颗粒的接触方式变为面接触。只考虑颗粒表面的物质扩散过程时，颗粒表面的物质迁移是由曲率梯度提供热力学驱动力的^[34]，颗粒之间烧结颈的填充使得颗粒表面的曲率梯度不断减小，物质迁移的驱动力随之降低，因此烧结后期的烧结颈增长速率明显减慢。而弹性能的引入会改变烧结颗粒体系内的能量分布，进而对物质迁移产生影响。

图 2 为施加不同的 x 方向压应变时，两颗粒之间烧结颈长度的增长曲线。可以看出，初始结构相同时，所施加的压应变越大，烧结颈的长度越长，且最终所能达到的烧结颈长度也更大。在烧结初期，烧结颗粒表面的曲率梯度较大，物质迁移的驱动力更强，此时烧结颈的形成主要受到表面扩散作用的影响，因此施加不同大小的压应变

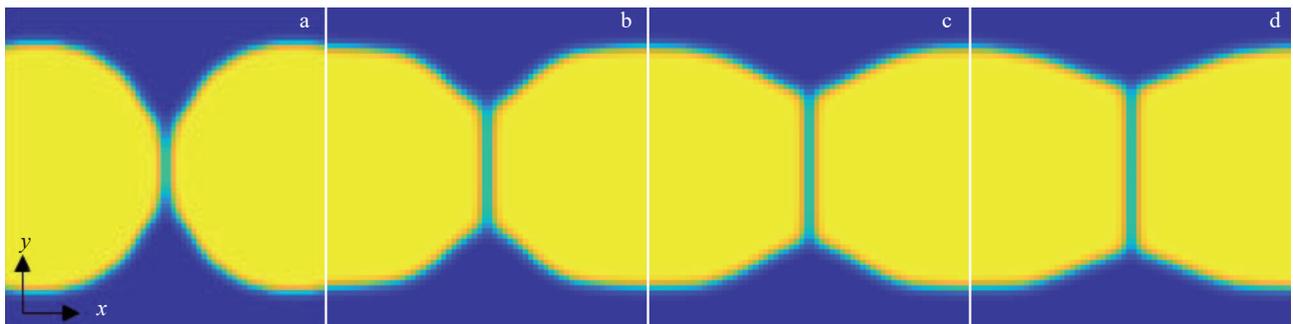


图 1 施加应变 $\varepsilon_{11} = -0.01$ 时两颗粒形貌随时间的演化

Fig.1 Phase field simulations of two-grain evolution with an applied strain (ε_{11}) of -0.01: (a) 1×10^4 step, (b) 5×10^4 step, (c) 10×10^4 step, and (d) 15×10^4 step

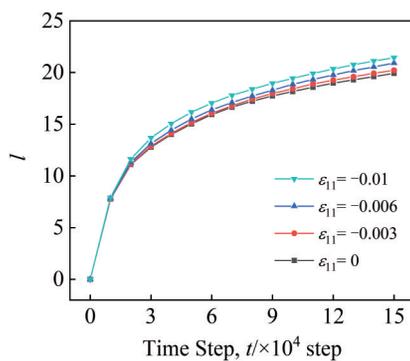


图 2 不同应变下烧结颈的增长曲线

Fig.2 Growth curves of neck under different applied strains

并不能对烧结颈的增长产生明显影响。随着颗粒表面的曲率梯度不断减小，表面扩散的作用占比降低，弹性能对烧结颈增长的促进作用得以体现，且施加的压应变越大，颗粒所受到的“压缩”作用更强，烧结颈增长速率更快。

4.1.2 应力分布变化

图 3 为两颗粒烧结过程中的 Von Mises 等效应力分布及其变化过程，所施加的应变为 $\varepsilon_{11} = -0.01$ 。可以看出，在整个过程中，模拟区域内的最大 Von Mises 等效应力都出现于烧结颈的两端，且应力呈现出有规律的梯度分布。由于本工作所采取的模拟体系上下对称，故 Von Mises 等效应力分布中出现的 2 个最大值相等，其出现的

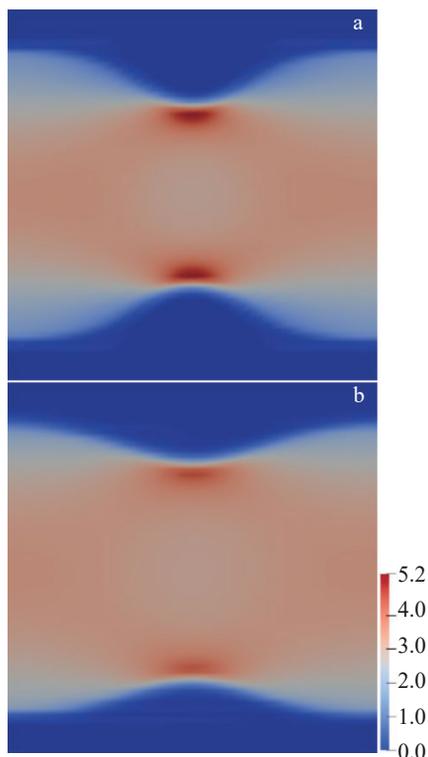


图3 两颗粒内范式等效应力分布变化

Fig.3 Von Mises equivalent stress distribution evolutions of two particles: (a) 5×10^4 step and (b) 15×10^4 step

位置也是关于中心线对称的。随着烧结颗粒表面物质不断迁移,曲率梯度变小,颗粒表面形貌变得平缓,应力集中区域出现的位置随之移动,但仍位于烧结颈的两端。随着时间的延长,等效应力的最大值明显降低,应力逐渐均匀化。

在烧结过程中,等效应力的最大值及其出现的区域至关重要^[35],通常要求烧结过程中出现的最大等效应力尽可能小。图4为施加不同大小的压应变时最大等效应力随时间的变化。当不施加应变即当 $\varepsilon_{11}=0$ 时,由于本工作不考虑本征应变的作用,模拟区域内各格点的应力大小都为0。可以看出,最大等效应力随着施加压应变的增大而增大。且随着时间的增加,最大等效应力逐渐减小,表明应力分布逐渐均匀化,这与Guo等^[36]的模拟结果一致。并且最大等效应力的降低速率在前期较大,后期缓慢减小,这也证明烧结过程中的驱动力是逐渐减小的,因为烧结颗粒上的应力分布与其形貌有极大关系,平缓的颗粒表面形貌不易产生应力集中现象,烧结前期较大的曲率梯度为物质向应力集中区域填充提供了驱动力。由图2可知在烧结后期,施加不同应变时烧结颈长度并不会显著增加,但由图4可知此时的最大等效应力有着明显差别,可见最大等效应力主要受施加应变的影响。

4.2 刚体运动的影响

在烧结过程中,由于空位的晶界扩散,颗粒还可能发

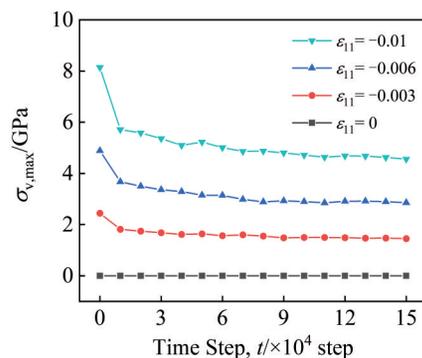


图4 最大等效应力随时间步数的变化曲线

Fig.4 Variations of maximum Von Mises equivalent stress with time step

生以刚体形式作用的平移和转动,本节将研究平移和转动迁移率对结构形貌演变的影响。选取模拟区域差分网格为 100×100 ,采用周期性边界条件,放置4个以 2×2 形式对称排列的等尺寸圆形颗粒。

4.2.1 平移迁移率的影响

图5为仅施加平移刚体运动时的组织形貌演变。图中蓝色区域代表气相,黄色区域代表晶粒,黄绿色区域代表晶界。可以看出,四等尺寸颗粒之间的孔隙初始时刻形状不规则,随后在表面能减小的驱动下,中心孔隙不断接近圆形。由于每一颗粒都在2个方向与其它颗粒相接触,其产生作用力的合力必然指向四颗粒中心处,此时由于只考虑了颗粒的平移运动,其平流量也指向四颗粒中心处,因此各个颗粒都向中心区域聚拢促使孔隙体积不断缩小。整体来看,颗粒的平移运动可以将物质传输至内部孔隙,促进孔隙的收缩。中心孔隙完全消失之后,所形成的四叉晶界并不稳定,其又会分成图5f所示的2个三叉晶界,相邻晶界之间互成 120° 角。

图6为不同平移迁移率下孔隙收缩率的变化过程。 $m_t=0$ 时,孔隙收缩过程完全受晶界扩散作用的控制,物质经晶界沉积在中心孔隙表面,促进孔隙的收缩。而当平移运动产生作用时,孔隙的收缩过程大大加快。可以看出,平移运动会对孔隙收缩过程产生重要影响,平移迁移率增大会使得孔隙收缩速率增大,孔隙完全收缩的时间提前。当 $m_t > 100$ 时,继续增大 m_t 对孔隙收缩速率的提升并不明显。

4.2.2 转动迁移率的影响

图7为仅施加转动刚体运动时,不同转动迁移率下的四颗粒体系中心孔隙的收缩曲线。可以看出,转动迁移率的大小对孔隙收缩过程几乎无影响,且都与不考虑颗粒刚体运动的孔隙收缩过程一致。这与Shi等^[12]的模拟结果一致。图8为仅施加转动刚体运动时颗粒内转动速度分布示意图,图中箭头的长度与转动速度大小相关,箭头长度越长,转动速度越快。各晶粒均围绕各自晶粒

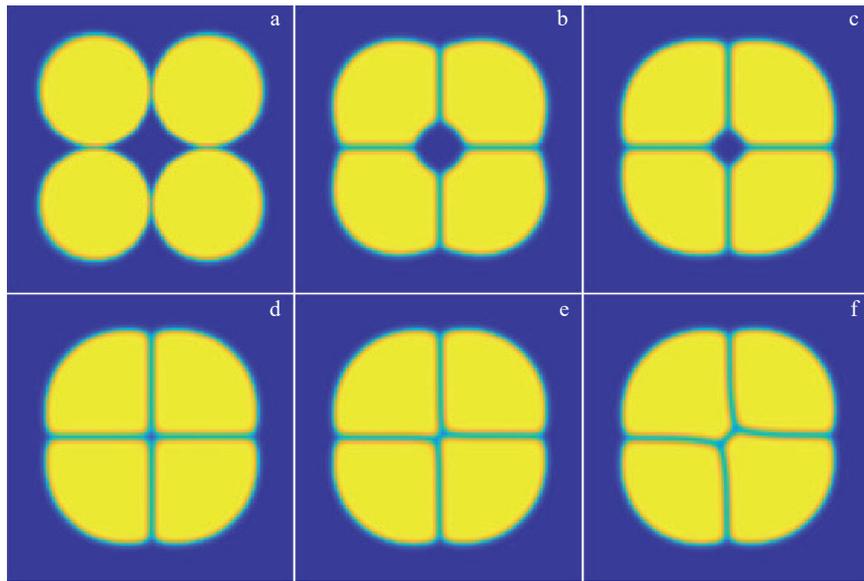


图5 平移运动对四等大颗粒形貌演化的影响

Fig.5 Effects of translation motion on morphology evolutions of four particles: (a) 1×10^4 step, (b) 50×10^4 step, (c) 100×10^4 step, (d) 125×10^4 step, (e) 150×10^4 step, and (f) 200×10^4 step

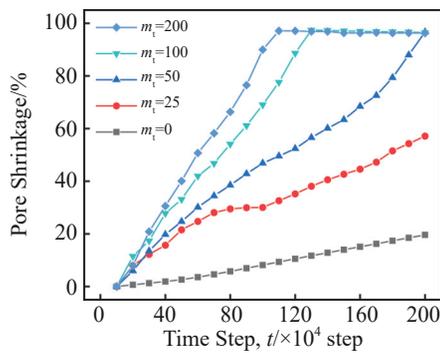


图6 平移迁移率对孔隙收缩过程的影响

Fig.6 Effects of different translational mobilities on pore shrinkage kinetics

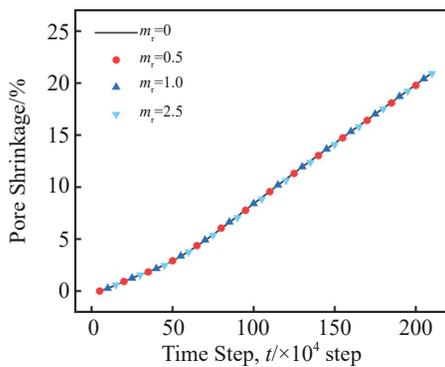


图7 转动迁移率对孔隙收缩过程的影响

Fig.7 Effects of different rotational mobilities on pore shrinkage kinetics

质心转动,质心处的转动速度显然为0,图中晶粒内部的中心区域即为该晶粒的质心。距离质心越远的区域,转

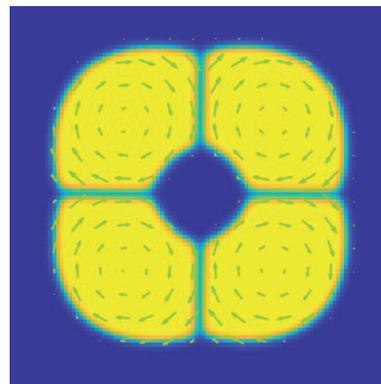


图8 转动速度分布图

Fig.8 Distribution of rotational velocity

动速度越大,速度方向应垂直于该点与质心的连线。由于颗粒转动流入烧结颈区域的物质,会在烧结颈的另一端流出,没有发生物质的净流入,因此颗粒的转动运动并不会对中心孔隙的收缩过程产生影响。

4.3 多晶烧结过程

为模拟多颗粒的烧结传质过程,选取模拟区域网格大小为 256×256 ,随机放置36个圆形颗粒,颗粒尺寸为单峰分布,半径平均值为18个离散格点,模拟中同时考虑弹性应变能和颗粒的刚体运动。图9为多颗粒烧结的形貌演化过程,其中蓝色区域为气相,黄色区域为晶粒,黄绿色区域为晶界。可以看出,在烧结过程中先后发生了晶粒的黏合、烧结颈的形成和增长、孔隙的球化和闭合过程。烧结初期,在表面扩散的作用下颗粒之间由点接触变为面接触,烧结颈的长度逐渐增大。受表面能减小的驱动,内部孔隙的形状也由初始时刻的不规则多边形向

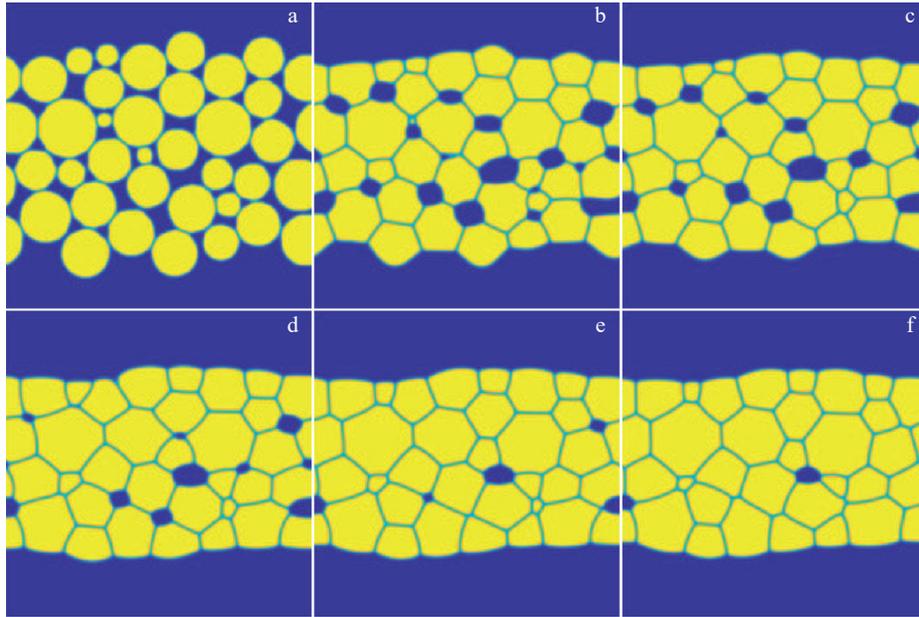


图9 多颗粒形貌随时间的演化

Fig.9 Evolutions of morphology of 36 particles with time: (a) 1×10^4 step, (b) 25×10^4 step, (c) 50×10^4 step, (d) 100×10^4 step, (e) 150×10^4 step, and (f) 200×10^4 step

圆形转变。晶界网络形成后,物质可由晶界传输至内部孔隙表面,促使孔隙的收缩。在这一过程中,颗粒的平移运动同时起到了促进作用。从图9中可以看出,小体积孔隙消失的速率明显大于大体积孔隙,这是由于小体积孔隙具有绝对值高的负曲率,大量物质由晶界传输至小体积孔隙内,而孔隙以空位的形式传输到大体积孔隙或表面。同时,大体积孔隙表面配位有大量晶粒,其会抵抗收缩。与小晶粒配位的小体积孔隙最先收缩完成,而大体积孔隙通常与3个以上的晶粒配位,最终保留孔隙的晶粒配位数都大于3个。

5 结论

1)建立了考虑物质扩散过程、弹性应变能与颗粒刚体运动的UN烧结相场模型,通过施加应变的方式引入压力对烧结组织的影响。对施加不同应变下的双颗粒演化过程进行模拟,发现随着所施加的压应变的增大,烧结颈长度也随之增加。在烧结颈两端出现了应力集中的现象,且随着时间的延长,应力分布逐渐均匀化。

2)颗粒的刚体运动分为平移和转动,而平移运动能减少颗粒质心之间的距离,从而显著促进孔隙收缩过程。随着平移迁移率的增大,孔隙收缩速率增大,完成致密化的时间提前;转动迁移率的大小对孔隙收缩过程几乎无影响。

3)模拟了物质扩散、颗粒刚体运动和应力共同作用下的多颗粒烧结过程,模型能够捕捉到烧结颈的形成和增长、孔隙的球化和闭合过程。初始时形状不规则的孔隙在表面能减少的驱动下向圆形转变,形成基体内大大

小小的孔隙。小体积孔隙消失速率明显大于大体积孔隙,配位晶粒数高的大体积孔隙存在时间更长。

参考文献 References

- [1] Hayes S L, Thomas J K, Peddicord K L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1990, 171(2-3): 289
- [2] Fink J K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 279(1): 1
- [3] Giudicelli G. *Achievable Power Uprates in Pressurized Water Reactors Using Uranium Nitride Fuel*[D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2017
- [4] Yin Bangyue(尹邦跃), Qu Zhehao(屈哲昊). *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学与技术)[J], 2014, 48(10): 1850
- [5] Matthews R B, Chidester K M, Hoth C W et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1988, 151(3): 345
- [6] Li Zongshu(李宗书), Shao Zongyi(邵宗义), Liu Wentao(刘文涛) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学与技术)[J], 2021, 55(S2): 276
- [7] Muta H, Kurosaki K, Uno M et al. *Journal of Materials Science*[J], 2008, 43: 6429
- [8] Yang K, Kardoulaki E, Zhao D et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 557: 153272
- [9] Johnson K D, Wallenius J, Jolkkonen M et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 473: 13
- [10] Liu M J, Xu L J, Li Z et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(5): 1236
- [11] Wang Hui(王慧), Ding Chenshi(丁晨师), Xie Zhuoming(谢卓明) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(5): 1321
- [12] Shi R, Wood M, Heo T W et al. *Journal of the European*

- Ceramic Society*[J], 2021, 41(16): 211
- [13] German R M. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*[J], 2010, 35(4): 263
- [14] Seiz M. *Computational Materials Science*[J], 2022, 215: 111756
- [15] Han Yao(韩 耀), Li Haiyan(李海燕), Xie Zhipeng(谢志鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 639
- [16] Zhao Y H. *Materials Genome Engineering Advances*[J], 2024, 2(2): 44
- [17] Ahmed K, Yablinsky C A, Schulte A *et al. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2013, 21(6): 065005
- [18] Biswas S, Schwen D, Tomar V. *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53: 5799
- [19] Tan S L, Zhang X M, Zhao Z P *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(8): 11584
- [20] Seiz M, Hierl H, Nestler B *et al. Scientific Reports*[J], 2024, 14(1): 5350
- [21] Dzepina B, Balint D, Dini D. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(2–3): 173
- [22] Chen L Q, Zhao Y H. *Progress in Materials Science*[J], 2022, 124: 100868
- [23] Zhao Y H, Hui X, Zhang L J *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2023, 36(11): 1749
- [24] Zhao Y H. *npj Computational Materials*[J], 2023, 9(1): 94
- [25] Wang Y U. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(4): 953
- [26] Ahmed K, Pakarinen J, Allen T *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2014, 446(1–3): 90
- [27] Wang Y U, Jin Y M, Khachatryan A G. *Journal of Applied Physics*[J], 2002, 92(3): 1351
- [28] Jiang Yanbo(姜彦博), Liu Wenbo(柳文波), Sun Zhipeng(孙志鹏) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2022, 71(2): 233
- [29] Cahn J W. *Acta Metallurgica*[J], 1961, 9(9): 795
- [30] Allen S M, Cahn J W. *Acta Metallurgica*[J], 1979, 27(6): 1085
- [31] Weaver S C. *Helium Gas Bubble Migration in Uranium Mononitride in a Temperature Gradient*[D]. Knoxville: University of Tennessee, 1967
- [32] Qi Xiaoyong(戚晓勇), Liu Wenbo(柳文波), He Zongbei(何宗倍) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2023, 59(11): 1513
- [33] AbdulHameed M, Beeler B, Galvin C O T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2024, 600: 155247
- [34] German R. *Sintering of Advanced Materials*[M]. Cambridge: Elsevier, 2010: 3
- [35] Liu Y, Zhang H, Wang L *et al. Soldering & Surface Mount Technology*[J], 2019, 31(1): 20
- [36] Guo Q W, Hou H, Wang K L *et al. npj Computational Materials*[J], 2023, 9(1): 185

Phase Field Simulation of Pressure-Assisted Sintering Process of Uranium Nitride

Sun Qiming^{1,2}, Shen Wenlong³, Liao Yuxuan³, Li Yu^{1,2}, Wang Jijun^{1,2}, Liu Wenbo³

(1. CNC Key Laboratory on Fabrication Technology of Reactor Irradiation Special Fuel Assembly, Baotou 014035, China)

(2. China North Nuclear Fuel Co., Ltd, Baotou 014035, China)

(3. School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The pressure applied during the sintering process plays an important role in improving the final density of UN pellets. In this work, a phase field model of UN pressure-assisted sintering was established by introducing elastic strain energy and particle rigid motion process. The effects of stress on the growth of sintering neck and rigid-body motion on the pore shrinkage were analyzed, and the multi-particle sintering process under the three mechanisms was simulated. The simulation results show that the length of the sintering neck and its growth rate increase with the increase in the applied strain. There is obvious stress concentration at both ends of the sintering neck, and the stress distribution gradually becomes uniform with the increase in time. With the increase in translational mobility, the pore shrinkage rate increases, and the densification completion time is advanced, while the value of rotational mobility has little effect on the pore shrinkage process. The model can capture the formation and growth of the sintering neck, the spheroidization and closure of the pores. The coordination grain number of large volume pores is higher and the existence time is longer.

Key words: phase-field simulation; uranium nitride; sintering; pressure-assisted sintering; grain boundary diffusion; elastic strain energy

Corresponding author: Liu Wenbo, Ph. D., Associate Professor, School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668648, E-mail: liuwenbo@xjtu.edu.cn