

УДК 536.421.5:[666.794:661.879.1]

ОПТИМИЗАЦИЯ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ПРИМЕРЕ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

В.В. Гузеев

*Национальный исследовательский ядерный университет. МИФИ. Северский
технологический институт, СТИ НИЯУ МИФИ, Северск
e-mail: uranilf@yandex.ru.*

Приведены результаты анализа теоретических моделей спекания керамических материалов. Рассмотрены представления о структуре и энергетике атомов и молекул в керамических соединениях урана. Предложена теоретическая модель, на основе которой предложены уравнения, описывающие спекание керамических соединений урана. Уравнения содержат управляющие параметры процессом спекания керамического ядерного топлива.

Работа выполнена для формирования более полного представления о спекании материалов с необычными свойствами исходных веществ. Мононитрид урана – соединение с высокой теплопроводностью. Диоксид урана – нестехиометрическое соединение нестабильного состава. Оба соединения пирофорны, способные самопроизвольно возгораться на воздухе. Уточнённые теоретические расчеты и практические результаты позволят оптимизировать практические и расчетные результаты и уменьшить количество брака.

Ключевые слова: потенциальная энергия, нитрид урана, диоксид урана, координационное число.

OPTIMIZATION OF CERAMIC SINTERING USING URANIUM COMPOUNDS AS AN EXAMPLE

V. V. Guzeev

*National Research Nuclear University. MEPHI. Seversky Technological Institute,
STI NRU MEPHI, Seversk*

The results of the analysis of the theoretical models of ceramic materials sintering are presented. The concepts of the structure and energy of atoms and molecules in uranium ceramic compounds are considered. A theoretical model is proposed based on which equations describing the sintering of ceramic compounds of uranium are proposed. The equations contain the control parameters of the sintering process of ceramic nuclear fuel.

The work was carried out to form a more complete picture of the sintering of materials with unusual properties of the starting materials. Uranium mononitride is a compound with high thermal conductivity. Uranium dioxide is a non-stoichiometric compound of unstable composition. Both compounds are pyrophoric, capable of spontaneously igniting in air. Refined theoretical calculations and practical results will optimize practical and calculated results and reduce the number of defects.

Keywords: potential energy, uranium nitride, uranium dioxide, coordination number.

Введение

Производство керамического ядерного топлива в виде «таблеток» осуществляется спеканием прессованной заготовки порошка диоксида урана. Плотность прессовки составляет до 70% от теоретической. Плотность спеченной таблетки составляет 10,4-10,7 г/см³, теоретическая плотность диоксида урана составляет 10,97 г/см³. Время спекания зависит от природы порошка, его дисперсности, удельной поверхности и т.д. При спекании керамических материалов оксидов, нитридов и карбидов урана жидкая фаза отсутствует [1]. Теоретическим обоснованием процесса спекания считают диффузию. Уравнения диффузии устанавливают взаимосвязь между изменением градиента концентраций атомов и вакансий кристаллической структуры материала и скоростью их движения.

Наиболее подходящей моделью при спекании соединений урана является модель поверхностной диффузии. Уравнения Гегузина Я.Е. [2] содержит коэффициент диффузии:

$$\frac{x^7}{a^3} = \frac{28 \cdot D_s \cdot \gamma \cdot V_0 \cdot \delta}{k \cdot T} \cdot \tau \quad (1)$$

a – радиус частицы; x – радиус контакта; V_0 – элементарный объем (объем атома или молекулы); γ – поверхностное натяжение; D_s – коэффициент поверхностной диффузии; δ – параметр кристаллической решетки; τ – время спекания.

Уравнение объемной диффузии [2] содержит набор констант, определяемых экспериментально, и также не имеет предсказательной силы.

Уравнение спекания В.А. Ивенсена [3] имеет свой набор констант и только этим и отличается от предыдущих.

Если проанализировать параметры, входящие в уравнения, то оказывается, что имеются некоторые неизмеряемые параметры, такие как x – радиус контакта, γ – поверхностное натяжение и коэффициент диффузии, который можно рассчитать только после проведения экспериментов по спеканию. Поэтому получаемые уравнения не обладают предсказательной силой.

Для улучшения процесса спекания, качества получаемого материала, уменьшения количества длительных и дорогостоящих экспериментов была предложена модель

процесса спекания, позволяющая получить уравнения, связывающие основные параметры процесса спекания, и провести предварительные расчеты.

Основная идея предлагаемой модели заключается в том, что в любом агрегатном состоянии вещества между атомами существует энергетическая связь. Принято, что при образовании связи энергия выделяется, а при разрушении поглощается. Энергия связи между атомами считается потенциальной, а движение атомов считается кинетической энергией. В твердом теле кристаллизация происходит в соответствии с существующими 14 кристаллическими решетками Бравэ [4]. При нагревании амплитуда колебания атомов увеличивается, наступает момент, когда атом покидает регулярный узел кристаллической решетки и способен двигаться внутри кристаллической решетки. Вероятность образования сводного атома есть отношение энергии связи атома к его кинетической энергии. Покинув зону теплового потока спекания и потеряв часть кинетической энергии, когда $K \leq Z$, атом может опять образовать связь и встроиться в кристаллическую решетку. Но при этом происходит передвижение атома по направлению теплового потока от зоны с большей температурой к зоне с меньшей. Если учесть, что нагревание «таблетки» происходит снаружи вовнутрь, то тогда будет происходить исчезновение поры. Диоксид урана имеет кристаллическую решетку типа флюорит CaF_2 , монокристалл урана имеет типа NaCl . Так как при спекании не происходит изменения состава спекаемого материала, можно утверждать, что имеет место движение атомов урана и кислорода в оксиде и урана и азота в нитриде. Закрывание пор при спекании и консолидация частиц порошка происходят за счет изменения внутренней энергии, кинетической и энергии связи (потенциальной энергии). Изменение внутренней энергии происходит под действием внешнего источника (нагревание). Диффузия возможна, когда атом становится свободным и перемещается по кристаллической решетке. На практике коэффициент рассчитывается по результатам эксперимента, а в данном случае нет необходимости его рассчитывать. Поскольку спекание происходит без изменения состава диоксида и нитрида, то возможность превращения в свободную частицу происходит с вероятностью, равной отношению энергий для урана, кислорода и азота. Особенность состоит в том, что энергия связи атома определяет энергетику свободы и время ее существования.

Для оформления модельных представлений в математические уравнения, где содержатся параметры, такие как температура спекания, теплота, необходимая на спекание, время спекания, параметры исходного порошка необходимо выявить детерминированный подход к процессу спекания, когда он зависит от изменения внутренней энергии системы и внешнего энергетического воздействия.

Постановка задачи

Соединения урана имеют особенности, отличающие их от привычных керамических материалов, которые используют для спекания керамического ядерного топлива пиррофорен. Для уменьшения пиррофорности диоксида урана требуется, чтобы

удельная поверхность порошка была не более 3 м²/г. Для спекания используют нестехиометрическое соединение примерного состава от UO_{2,07} до UO_{2,10}. Для уменьшения брака желательно не допускать смещения диоксида урана с фазами других оксидов, образующихся в условиях, близких к образованию диоксида урана. Совмещение теоретических расчетов с практической технологией получения керамического ядерного топлива позволит улучшить качество материала.

Нитрид урана пирофорен, как и диоксид, чрезвычайно чувствителен к присутствию кислорода в структуре. Присутствие кислорода уменьшает теплопроводность, основное преимущество его перед диоксидом урана и при его пороговом значении может совсем сравняться с теплопроводностью диоксида урана. Поэтому так же, как и с диоксидом урана, требуется совмещать теоретические расчеты и практические действия.

Основная часть

Следует отметить, что процесс спекания содержит в себе несколько стадий: удаление связующего материала, высокотемпературная стадия спекания и охлаждение. Данная модель относится к высокотемпературной стадии превращения и изменения кристаллической структуры до температуры плавления. В данном варианте другие стадии процесса необходимо рассматривать отдельно.

В пористом материале под действием температуры, которая увеличивается от поверхности к центру таблетки, образуя тепловой поток, происходит движение атомов таким образом, что пустоты между частицами порошка исчезают и появляются разнонаправленные кристаллы, которые составляют структуру керамики.

Что же является движущей силой процесса и можно ли определить энергетику процесса спекания и ее продолжительность.

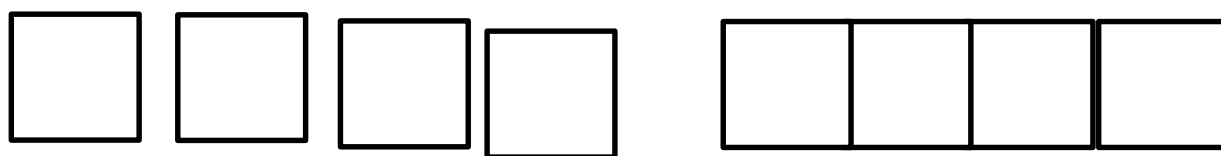


Рис. 1. Модель объединения отдельных предметов

На рис. 1 представлены 4 фигуры отдельно друг от друга. У каждой из них имеется по четыре границы. Далее, при объединении этих четырех фигур вместе, 3 разделительные границы окажутся лишними. У отдельных фигур их было 16, у объединённой осталось 13. Объединённые 4 фигуры теперь представляют собой единое целое. Если предположить, что энергия связана с образованием границ, с их количеством, то окажется, что три порции энергии должны выделиться из системы. Если разделять эти фигуры на отдельные, то энергию надо затрачивать на образование этих фигур.

Частицы порошка имеют более сложные формы и вследствие спекания объединяются, границы при этом исчезают. Атомы или группы атомов, передвигаясь, заполняют пустоты, и образуется сплошной материал, состоящий из разнонаправленных кристаллов.

Поверхностная запасенная энергия двух частиц изменилась в результате внешнего воздействия. По закону сохранения энергии двух частиц справедливо равенство:

$$Q = \sigma_1(F_1 + F_2) - \sigma_3 F_3 \quad (2)$$

σ_1 – удельная поверхностная энергия у исходных частиц;

F_1 и F_2 – площадь поверхности у исходных частиц;

σ_3 – удельная поверхностная энергия у объединённой спеченной частицы поликристалла;

F_3 – площадь поверхности у исходных частиц у объединённой спеченной частицы.

Для полного количества частиц справедливо равенство:

$$Q = \sigma_1 \sum F_i - \sigma_3 \sum F_k \quad (3)$$

где, Q – количество тепла, поступающее извне для спекания;

$\sum F_{кр}$ – удельная площадь спеченных поликристаллов;

$\sum F_i$ – удельная площадь поверхности исходных порошков.

Если спекание происходит без изменения химического состава и кристаллической структуры, можно предположить, что $\sigma_1 = \sigma_3$, тогда количество тепла для спекания равно разности поверхности спеченного поликристалла и поверхности порошка:

$$Q = \sigma_1 (\sum F_i - \sum F_k) \quad (4)$$

Если учесть, что поверхность частиц порошка много больше поверхности спеченного изделия, можно предположить, что:

$$Q = \sigma_1 \sum F_i \quad (5)$$

Априори известно, что нагревание материала с необходимой температурой и требуемое время приведет к спеканию порошка в компактный материал. В этом случае можно считать по теории вероятности, что событие спекания происходит с вероятностью, равной 1. Тогда вероятность спекания керамического порошка представим как отношение тепла, необходимого для изменения поверхностной энергии $\sum F_i$, к теплу подводимого извне полного спекания Q_0 , равное единице.

$$W = \frac{\sum F_i}{Q_0} = 1 \quad (6)$$

Q_0 – тепло от внешнего источника, необходимое до полного спекания.

Таким образом, определена часть уравнения, зависящая от внешних параметров: подведенного тепла и энергии, запасенной в поверхности порошка.

Внутренняя энергия кристаллической системы атомов под действием внешнего источника изменяет кинетическую и потенциальную энергию системы. Кинетическая

энергия – это движение атомов с определенной скоростью, поэтому в уравнение спекания время входит как изменяемый параметр. Поэтому дифференцирование уравнения по времени позволит определить скорость спекания. Потенциальная энергия (энергия связи) – это энергия положения (запасенная) атомов и молекул в кристаллической структуре керамики. При взаимном изменении положения атомов выделяется или поглощается энергия, которая приведет к изменению кинетической энергии атомов. Для описания этой энергии следует предположить, что при образовании связи между атомами энергия выделяется, а при разрушении поглощается. Аналогично границам при объединении и разъединении фигур. Закон сохранения энергии в термодинамике записывается как теплосодержание системы: [5, 6]

$$H=ST+G \quad (7),$$

где H – теплосодержание системы; S – энтропия; T – температура; G – энергия Гиббса (изобарно изотермический потенциал).

Термодинамический подход интересен тем, что многие параметры так или иначе изучались, и имеется много данных по значению энтропии, энергии Гиббса для многих веществ. Существенным недостатком является то, что термодинамическое уравнение фиксирует только начальное и конечное состояние, не оценивая промежуточное состояние, потому что время как параметр не входит в уравнение. По-другому закон сохранения энергии можно представить как сумму кинетической и потенциальной энергий. В термодинамическом написании уравнения неизвестно, какой член отвечает за кинетическую, а какой за потенциальную. В случае спекания керамики это важно, чтобы определять, как осуществляется перемещение атомов и их фиксирование в виде связи с образованием новой структуры. Атомы передвигаются, поры исчезают, а процесс протекает во времени. Для удобства закон сохранения энергии представим как сумму кинетической и потенциальной энергии.

$$H=Z+K \quad (8),$$

где, Z – потенциальная энергия атомов; K – кинетическая энергия атомов.

Добавление энергии в системе извне приведет к увеличению кинетической энергии, а потом и к изменению потенциальной за счет колебания и перемещения атомов решетки. Если представлять кинетическую энергию как сумму энергий движущихся атомов, становится понятно, что невозможно определить скорость каждой частицы системы и кинетическую энергию.

Для практических расчетов кинетическую энергию можно рассчитать по формуле $E=3/2kT$, которая определяет кинетическую энергии через температуру системы. Но тогда время перехода из одного состояния в другое не определяется.

С другой стороны, энергия связи или энергия положения (потенциальная) зависят от расстояния R между взаимодействующими частицами. В общем виде величину этой энергии можно представить формулой (9).

$$Z=N_0A/R^n \quad (9)$$

Известно большое количество формул, определяющих величину взаимодействия объектов в зависимости от расстояния между ними: закон тяготения, закон Кулона, взаимодействия токов и т.д. В рассматриваемых промежуточных случаях поведение атомов и молекул невозможно определить или измерить величину взаимодействия атомов и молекул от расстояния между атомами.

Массовое теплосодержание многочастичной системы можно выразить формулой:

$$H=Z+K= N_0A/ R^n + \sum mv^2/2 \quad (10)$$

Такой подход не позволяет определить скорости атомов и расстояния между ними и, следовательно, кинетическую и потенциальную энергию. Для осуществления практических расчетов предлагается другой подход.

Потенциальная энергия имеет максимальное значение Z – max при $T=0$ К, когда все атомы и молекулы находятся в кристаллической решетке без движения, связанные между собой. С увеличением температуры начинается колебание атомов, кинетическая энергия возрастает, а потенциальная энергия уменьшается, потому что расстояние между атомами в среднем будет увеличиваться. При какой-то температуре, когда кинетическая энергия атома станет больше энергии связи, связь атома разрывается, т.е. потенциальная энергия становится равной нулю, $Z=0$, а кинетическая энергия становится основной и максимальной $K=max$. В промежуточном состоянии теплосодержание системы всегда равно сумме кинетической и потенциальной энергии. Молекулы и атомы в массовом порядке подвержены распределению по энергии и скорости движения. Важный момент: когда кинетическая энергия станет больше потенциальной, атом станет активным и сможет свободно перемещаться.

Отношение

$$N_0K/Z = W \quad (11)$$

показывает вероятность образования какого-то количества атомов в активном состоянии, способных перемещаться в другую позицию.

Процесс спекания на примере нитрида урана представляется следующим образом. Вероятность движения свободных атомов урана и азота есть отношение их кинетической энергии к потенциальной. Так как спекание происходит при нагревании до определенной температуры, атомы урана и азота в нитриде урана заполняют пустоты, и можно утверждать, что вероятность этого события близка к единице. Внешний источник увеличивает кинетическую энергию и подвижность атомов урана и азота. Вероятность образования активных атомов азота и урана представлены формулами (12 и 13):

$$W_N = \left(\frac{M_N v^2}{2Z_N} \right) \quad (12)$$

$$W_U = \left(\frac{M_U v^2}{2Z_U} \right) \quad (13)$$

Уравнение (12) и (13) есть отношение кинетической энергии атомов урана и азота к их потенциальной энергии. Это отношение выражает вероятность существования этих частиц в свободном, не связанном виде.

Из теории вероятности известно, что, когда происходит и то и другое, событие оценивается как сумма вероятностей [6]. Сумма событий по математической теории вероятностей равна произведению вероятностей. Кроме этого, атомы урана, перемещаясь со скоростью урана v_U и азота v_N , за время спекания τ проходят свободный путь L в пустотах между частицами порошка. Отношение пути пройденного атомами со скоростью v_U и v_N за время τ к свободному пути L в открытой поре есть вероятность того, что спекание закончилось. На спекание порошка затрачивается тепло Q_0 в единицу времени τ , которое идет на увеличение кинетической энергии. Кроме определения вероятности образования активных атомов азота и урана необходимо определить вероятность движения этих же атомов по пути L от начальной точки до конечной точки спекания со скоростью v . Если предположить, что длина пути атома азота и урана будет кратна размеру частиц порошка, то можно в уравнении использовать дисперсность порошка нитрида урана.

$$W_N = \frac{v_N \tau}{L_N} \quad (14)$$

$$W_U = \frac{v_U \tau}{L_U} \quad (15)$$

Таким образом, полное уравнение спекания равно произведению вероятностей образования активных атомов азота и урана и вероятности прохождения пути этих атомов от начальной точки до конечной точки закрытия поры спеченного нитрида урана. С другой стороны, левая часть уравнения будет равна вероятности изменения поверхностной энергии спрессованного порошка нитрида урана до спеченного состояния плотного керамического материала, состоящего из поликристаллов.

Полученное уравнение (16) выражает отношение энергии, запасенной в порошке, к энергии поликристаллической структуры спеченной керамики.

$$W = \frac{1 \sum F_i}{Q_0} = 1 \quad (16)$$

В целом, уравнение для процесса спекания нитрида урана представлено формулой (17).

$$\frac{1 \sum F_i}{Q_0} = \frac{v_N \tau}{L_N} \left(\frac{M_N v^2}{2Z_N} \right) \frac{v_U \tau}{L_U} \left(\frac{M_U v^2}{2Z_U} \right) = 1 \quad (17)$$

Можно представить потенциальную энергию как энергию связи между атомами. Но в кристаллическом теле энергия связи определяется координационным числом. Так в нитриде урана кристаллическая структура типа $NaCl$: две кубические гранецентрированные подрешетки, вставленные друг в друга. Координационное число атомов урана и азота равно 12. В диоксиде урана кристаллическая структура типа

флюорита CaF_2 : две кубические подрешетки, гранецентрированная урана и кубическая примитивная, вставленные в подрешетку урана. Координационное число равно 8.

Потенциальную энергию можно представить как произведение координационного числа кристаллической решетки нитрида урана и энергии связи между атомами.

$$Z = M_k \times E_{связи} \quad (18)$$

где, M_k – координационное число кристаллической решетки нитрида урана; $E_{связи}$ – энергия связи; $M_k=12$ координационное число для нитрида урана.

Уравнение спекания для диоксида урана запишется аналогичным образом. В чем будет заключаться различие? Различие будет в значении потенциальной энергии атомов урана и кислорода и в количестве связей. [4] Поскольку реальные оксид и нитрид урана нестехиометрические соединения, это можно учесть в определении координационного числа.

Для спекания диоксида урана уравнение спекания:

$$\frac{1 \sum F_i}{Q_0} = \frac{v_{O\tau}}{L_O} \left(\frac{M_O v^2}{2Z_{ON}} \right) \frac{v_{U\tau}}{L_U} \left(\frac{M_U v^2}{2Z_U} \right) = 1 \quad (19)$$

$$Z = M_k \times E_{связи} \quad (20)$$

$Z_k=8$ координационное число для диоксида урана. Если предположить, что атом становится подвижным, когда кинетическая больше или равна потенциальной энергии, можно вычислить температуру, которая будет близка к температуре спекания.

$$Z = E = 3/2k = M_k \times E_{связи} \quad (21)$$

$$T = M_k \times E_{связи} / 3/2k \quad (22)$$

Уравнение (17) для спекания нитрида урана отличается от уравнения спекания диоксида (19) показателями координационного числа скорости движения атомов в кристаллической решетке нитрида и диоксида урана.

Если удельная поверхность порошка равна поверхности спеченного материала, то можно считать процесс спекания завершенным и можно определить количество затраченного тепла.

В литературных источниках указывают интервал температуры спекания диоксида и нитрида урана 1620-1800 °C [1, 8]. Продолжительность и температура спекания зависит от дисперсности и морфологии частиц порошка. С развитием техники вычислений стало возможным провести расчеты, которые могут значительно уменьшить количество экспериментов и тем самым снизить затраты на реальное производство. Эти и другие параметры требуется оптимизировать для улучшения технических и экономических показателей, сравнивая практические и расчетные результаты.

Предложенная модель может оказать воздействие в направлении спекания керамического материала с различными добавками. Например, известно, что плотности, близкой к теоретической, в нитридах можно достигнуть, спекая их под

давлением. Зная кристаллическое строение, можно подобрать спекающую добавку, увеличивающую плотность материала без давления.

Перспективные материалы ядерного топлива - это смешанные оксиды и нитриды, поэтому оптимизация параметров спекания МОКС и СНУП топлива является важнейшей задачей, снижающей количество материала, направляемого на переработку.

Выводы

1. Полученные уравнения позволяют связать процессы, происходящие в кристаллической структуре нитрида и оксида урана, с дисперсностью порошков спекаемых соединений урана.

2. Уравнение позволяет связать необходимое для спекания количество тепла со структурными превращениями соединений урана.

3. Координационное число как показатель энергии связи между атомами позволит определить оптимальную температуру спекания.

Список литературы

1. Гузев В.В., Жиганов А.Н., Андреев Г.Г. *Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива: Учеб. Пособие. По специальности «Химическая технология материалов современной энергетики»* Томск: STT, 2002. – 328 с.: ISBN 5-93629-127-8.
2. Гегузин Я.Е. *Физика спекания.* – 2 изд. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
3. Ивенсен В.А. *Феноменология спекания.* – М.: Металлургия, 1985. – 247 с.
4. Попов Г.М., Шафрановский И.И. *Кристаллография: Учеб, для вузов.* – 5-е изд. испр. – М.: Высш, шк., 1972. – 392 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. *Физическая химия: Учеб, для хим. спец. Вузов./Под ред. А.Г. Стромберга.* – 4-е изд., испр. – М.: Высш.шк., 2001. – 527 с.: ил. ISBN 5-06-003627-8.
6. Семюхин И.А. *С 30 Физическая химия: Учебник.* – Изд-во МГУ, 2001. – 272 с. ISBN 5-211-03516-X
7. Вентцель Е.С. *В 29 Теория вероятностей: Учеб, для вузов.* – 10-е изд. стер. – М.: Высш, шк., 2006. – 575 с.: ил. ISBN 5-06-005688-0.
8. Алексеев С.В., Зайцев В.А. *Нитридное топливо для ядерной энергетики. Техносфера М.: 2013.* – 240 с. ISBN 978-5-94836-374-5.