

На правах рукописи

Тарасова Мария Сергеевна

**РАЗРАБОТКА ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО СПЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ
НИТРИДНЫХ КЕРАМИК**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Автор:



Москва 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном
образовательном учреждении высшего образования
Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»
(НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Коновалов Игорь Иванович
заместитель директора ИПЯТ
НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
Рыбаков Кирилл Игоревич,
заведующий сектором СВЧ разряда
ИПФ РАН

кандидат технических наук,
Чернявский Андрей Станиславович
старший научный сотрудник
лаборатории №4 ИМЕТ РАН

доктор технических наук
Рисованый Владимир Дмитриевич
директор по научному развитию-
научный руководитель по физико-
энергетическому направлению
АО «Наука и инновации»
государственной корпорации Росатом

Защита состоится: «29» апреля 2020 г. в 14 часов 30 минут на заседании
диссертационного совета «МИФИ.01.03» НИЯУ МИФИ по адресу:
115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на
сайте <https://ds.mephi.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

к.т.н.



Е.Г. Куликов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современное развитие техники ставит задачу получения изделий для работы в условиях высоких и сверхвысоких температур. Сплавы на основе тугоплавких металлов уже во многом не удовлетворяют возросшим требованиям жаропрочности, твердости и износостойкости. В полной мере этим требованиям могут удовлетворить только керамические материалы, например, карбиды и нитриды. Металлические свойства мононитридов переходных металлов, в частности титана, циркония, хорошо известны и изучены для промышленности. Благодаря таким свойствам как высокие электропроводность и коррозионная стойкость, низкая удельная плотность и высокая твердость нитридные керамики нашли широкий спектр областей применения, включая такие, как микроэлектроника, обрабатывающий инструмент, аэрокосмическая промышленность. Однако, до последнего момента, применение конструкционной и функциональной керамики на основе нитридов переходных металлов ограничено в связи с проблемой получения высокоплотных изделий. Например, спекание тугоплавкой керамики из порошка TiN требует длительной выдержки при температурах около 2300 К в инертной атмосфере, что приводит к значительному росту зерна по сравнению с исходным порошком и, соответственно, снижению прочностных характеристик получаемого материала.

С другой стороны, в настоящее время возрос интерес к нитриднему ядерному топливу, которое является привлекательным для реакторов на быстрых нейтронах и для реакторов космического базирования. Разработки по изготовлению и изучению свойств данного вида топлива ведутся с 1960-х годов. В то же время его свойства менее изучены по сравнению, например, с оксидным или карбидным топливом.

В 2011 году стартовал проект «Прорыв», консолидирующий проекты по разработке реакторов на быстрых нейтронах, технологий замкнутого ядерного топливного цикла, а также созданию новых видов топлива и материалов, ориентированный на достижение нового качества ядерной энергетики. Была предложена концепция применения мононитрида урана и плутония с добавками минорных актиноидов (U, Pu, MA)N, где MA: Np, Am, Cm для реакторов на быстрых нейтронах четвертого поколения (Generation IV). Кроме этого, в качестве топлива рассматриваются твердые растворы, такие как (Pu, MA)N для управляемых ускорителями подкритичных реакторов.

Еще одной концепцией является топливо с инертной матрицей, которое может использоваться для трансмутации трансурановых элементов для снижения радиотоксичности отработавшего ядерного топлива. Материал инертной матрицы данного вида топлива должен обладать рядом свойств таких, как высокая темпе-

ратура плавления, теплопроводность и радиационная стабильность. Такими свойствами обладают инертные матрицы на основе ZrC, TiC, ZrN и TiN. Например, нитрид титана предполагается использовать в качестве матрицы для дисперсного топлива в газовых реакторах на быстрых нейтронах. Вместе с тем, ряд нитридов обладают низкой термостабильностью, что затрудняет производство из них изделий традиционными методами спекания. Например, нитрид америция диссоциирует в вакууме или в безазотной атмосфере при температурах выше 1773 К, поэтому температура спекания должна быть меньше данного значения. Однако, традиционные методы спекания, такие, как свободное спекание, горячее прессование (ГП) и горячее изостатическое прессование, не позволяют получать плотные компакты нитридов при столь низких значениях температуры, что делает процесс изготовления нитридного топлива трудным и нестабильным.

В настоящее время все большее распространения получают технологии спекания порошковых материалов, использующие в качестве способа нагрева электрический ток. К данным технологиям прежде всего относится горячее прессование с прямым пропуском тока, спарк-плазменное спекание (СПС) и высоковольтная электроимпульсная консолидация (ВЭИК), различающиеся между собой параметрами воздействующего тока. К преимуществам данных технологий относят высокие скорости спекания и, что более важно, пониженные макроскопические температуры спекания и времена выдержки по сравнению с традиционным спеканием. Однако, до сих пор систематического изучения и объяснения процессов и механизмов спекания нитридных керамик в электроимпульсных методах не проводилось.

Таким образом, исследование закономерностей спекания порошков электропроводящих нитридных керамик является актуальным направлением исследований с научной и практической точек зрения.

Цель работы. Выявление закономерностей формирования структурно-фазового состояния нитридных керамик в процессе спарк-плазменного спекания и высоковольтной электроимпульсной консолидации.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи.

1. Проведен комплекс экспериментальных работ по определению оптимальных параметров (давление, плотности тока, среда, скорость нагрева, время выдержки) спарк-плазменного спекания (СПС) и высоковольтной электроимпульсной консолидации (ВЭИК) для достижения заданной плотности нитридов TiN, ZrN.

2. Изучены закономерности формирования структурно-фазового состояния и их влияние на механические свойства нитридных керамик при СПС и ВЭИК.

3. Проведен сравнительный анализ структурно-фазового состояния и свойств нитридов, получаемых СПС, ВЭИК и горячим прессованием.

4. Разработана модель уплотнения при спекании под давлением нитридных керамик при электроимпульсном спекании в широком интервале скоростей нагрева от 10 до 10^8 К/мин.

5. Разработаны и изготовлены пресс-оснастка и установка для высоковольтной электроимпульсной консолидации нитридной керамики в инертной атмосфере.

Научная новизна работы.

1. Впервые получены закономерности формирования структуры и фазового состояния нитридных керамик TiN, ZrN с заданной плотностью, при варьированиях давления подпрессовки, напряжения (плотности тока), скорости нагрева, времени выдержки в процессе СПС и ВЭИК.

2. На основе обобщения выявленных закономерностей предложена физическая модель кинетики уплотнения электропроводных нитридных керамик в широком интервале скоростей нагревания прессовок при СПС и ВЭИК с привлечением различных механизмов массопереноса.

3. Предложена иерархия действия механизмов массопереноса вещества, включая диффузионный и деформационный механизмы, в зависимости от размера исходного порошка и условий процесса спекания электроимпульсными методами.

4. Впервые установлены феноменологические закономерности формирования структурно-фазового состояния электропроводных нитридных керамик от параметров высоковольтной электроимпульсной консолидации и спарк-плазменного спекания. Эти закономерности обобщены в модели, объясняющей возможность спекания тугоплавких керамик при ВЭИК, показывающих, что электроимпульсные методы спекания отличаются от традиционных лишь преобладающими механизмами уплотнения порошковых материалов. Показано, что описание процесса уплотнения при СПС возможно без привлечения влияния электрического тока на процесс пластического течения.

Практическая значимость работы заключается в следующем.

1. Выявленные закономерности формирования структурно-фазового состояния и плотности компактов делают возможным определять режимы процесса консолидации порошков нитридов TiN, ZrN для получения заданного состояния и свойств.

2. Использование пресс-оснастки для консолидации порошков при ВЭИК на основе SiAlON с низким трением порошков со стенками матрицы позволяют получать прессовки из нитридной керамики с высоким качеством поверхности и точными геометрическими параметрами. На пресс-оснастку получен патент.

3. Результаты сравнения в рамках одной работы традиционных и электроимпульсных методов спекания позволяют обосновывать их применимость к конкретным задачам по получению материалов с заданными характеристиками.

4. Результаты работы использованы при отработке технологии изготовления нитридного топлива на АО «ГНЦ НИИАР», для реализации одного из направлений государственной программы «ПРОРЫВ» Госкорпорации «Росатом».

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности формирования заданной плотности при спекании порошков нитридных керамик TiN, ZrN методами СПС и ВЭИК в зависимости от параметров процесса.

2. Физическая модель кинетики уплотнения электропроводных нитридных керамик в широком интервале скоростей нагрева прессовок при СПС и ВЭИК, учитывающая вклады деформационного и диффузионного механизмов массопереноса.

3. Полученные экспериментальные результаты формирования структурно-фазового состояния нитридных керамик TiN, ZrN в зависимости от метода спекания (СПС, ВЭИК) и их параметров.

4. Конструкция пресс-оснастки для консолидации порошков при ВЭИК на основе SiAlON, которая позволяет получать цилиндрические образцы высокого качества без дополнительной обработки.

5. Установка «ВЫСТУП-Н» для высоковольтной электроимпульсной консолидации нитридов, в том числе из группы актиноидов.

Достоверность научных положений, результатов и выводов обусловлена применением комплекса общепризнанных методов исследования и современного сертифицированного высокоточного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных результатов и оценкой величины погрешности измерений. Анализ результатов исследований основан на современных представлениях о структурах и физических свойствах изучаемых материалов. Теоретические положения не противоречат литературным и известным экспериментальными результатами.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель принимал участие в постановке задач, в подготовке публикаций и докладов на конференциях.

Апробация работы. Основные положения работы представлены и обсуждены на следующих научных семинарах, конференциях и школах: IX, X Международный семинар «Физико-математическое-моделирование систем» (г. Воронеж,

Россия, 2012 и 2013 гг.); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2013, НИЯУ МИФИ-2014, НИЯУ МИФИ-2015 (г. Москва, 2013, 2014 и 2015 гг.); 2-ой, 3-ий, 4-ый и 6-ой научные семинары «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей» (г. Москва, 2013, 2014, 2015 и 2017 гг.); TMS-2013, TMS-2014 Annual Meeting & Exhibition (USA, 2013 и 2014 гг.); International Conference On Powder Metallurgy and Particulate Materials (Chicago, USA, 2013 г.); 1st International PhD Summer School: Optimized Processing of Multi-material Architectures for Functional Ceramics (Riso Campus, Denmark, 2013 г.), Euro PM2013 Congress & Exhibition (Gothenburg, Sweden, 2013 г.), VI, VII Международная школа «Физическое материаловедение» (г. Тольятти, Россия, 2013 и 2016 гг.); Международная конференция ПМ-2014 (Украина, 2014 г.); CIMTEC-2014 (Montecatini Terme, Italy, 2014 г.); 13th International Symposium on Novel and Nano Materials (Krakow, Poland, 2014); 3rd International Workshop on Spark Plasma Sintering (Toulouse, France, 2014); SINTERING 2014 (Dresden, Germany, 2014); The First International Scientific and Technical Conference "Science of the Future" (Sankt-Petersburg, Russia, 2014); MS&T14 (Pittsburg, USA, 2014); Международная научно-практическая конференции молодых специалистов, ученых и аспирантов по физике ядерных реакторов (г. Москва, Россия, 2016); Международная конференция по реакторам на быстрых нейтронах (г. Екатеринбург, Россия, 2017); Научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» МАЯТ-2017 (г. Москва, Россия, 2017); Конференция молодых специалистов «инновации в атомной энергетике» (г. Москва, 2019); 17-я Международная школа-конференция "Новые материалы": «Перспективные технологии» (г. Москва, 2019).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 35 работ в научных журналах и сборниках трудов конференций, включая 9 статей в рецензируемых отечественных и иностранных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, в том числе, 7 статей входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 140 страницах, содержит 108 рисунков, 12 таблиц, состоит из введения, 5-ти глав, основных выводов и списка цитируемой литературы из 194 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований закономерностей формирования структурно-фазового состояния электропроводных нитридных керамик при спарк-плазменном спекании и высоковольтной электроимпульсной консолидации, сформулированы цель работы и решаемые задачи, указана научная

новизна полученных результатов и их практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен литературный обзор по задачам, решаемым в диссертации. Отмечено, что спекание порошков нитридов переходных металлов и актиноидов является более сложной технологической задачей, по сравнению со спеканием оксидных керамик.

Результаты применения спарк-плазменного спекания и высоковольтной электроимпульсной консолидации порошков нитридов металлов, показывают возможность получения высоких плотностей компактов при определенных технологических и экономических преимуществах по сравнению с традиционными порошковыми технологиями. Однако работы по СПС и ВЭИК для изготовления компактов нитридов переходных металлов немногочисленны и практически не рассматривают закономерности спекания порошков при электроимпульсных методах компактирования.

Показано, что вопрос влияния электрического тока на спекание, в том числе для нитридов переходных металлов, их кинетику уплотнения, до сих пор не решен, не определены факторы, влияющие на кинетику уплотнения при электроимпульсном спекании. Применение существующих моделей возможно только при изменении энергий активации диффузионных процессах, что противоречит физическим основам. А модели, описывающей одновременно процессы горячего прессования, спарк-плазменного спекания и высоковольтной электроимпульсной консолидации, не существует.

Поэтому разработка такой модели путем изучения закономерностей изменения структурно-фазового состояния образцов нитридной керамики представляется целесообразным с научно-технической точки зрения и привлекательно с экономических позиций.

Во второй главе представлены характеристики порошков нитридов титана и циркония, которые использовали для спекания, а также описаны методы исследования структуры и свойств, спеченных материалов. Для изучения закономерностей формирования структурно-фазового состояния были выбраны 5 видов порошков, основные характеристики, которых представлены в таблице 1.

Порошки нитрида титана «Микро» и «Сферический» получали в лабораторных условиях из чистых металлов путем синтеза в атмосфере азота.

Таблица 1 – Свойства порошков TiN, ZrN

Порошок	Условное обозначение	Состав	Размер частиц	Форма частиц
TiN ООО «Плазмотерм»	Нано (Nano)	TiN _{0,88}	≤100 нм	Хлопьевидная с глобулярными включениями
TiN лабораторный	Микро	TiN _{0,95}	1–3 мкм	Осколочная
TiN лабораторный сферический	Сферический	TiN _{0,88}	100–150 мкм	Сферическая
ZrN Sigma Aldrich	SA	ZrN _{0,86}	3–8 мкм	Осколочная
ZrN Alfa Aesar	AA	ZrN _{0,87}	1–6 мкм	Осколочная

Работы по компактированию порошков нитридов проводились на созданной специализированной установке для ВЭИК, которая включает в себя: прессовую часть с герметичным боксом, исключающим выброс порошка в атмосферу и допускающий возможность работы в инертной атмосфере; высоковольтный генератор с батареей конденсаторов, набор пресс-оснастки. Максимальные сила тока 400 кА/см² (напряжение 6 кВ, запасаемая энергия 32 кДж) и усилие на прессовку 10 т.

При проведении экспериментов по высоковольтной консолидации с использованием традиционной оснастки (муллит) было обнаружено, что образцы разрушаются, имеют неудовлетворительное качество поверхности: неровности и следы втулки матрицы. Анализ возможных причин растрескивания показал, что основной является возникновение термических напряжений при быстром охлаждении (порядка 100 К/с). Налипание фрагментов оснастки на образцы обусловлено взаимодействием неподвижной матрицы с частицами порошка и размягчением внутренней поверхности муллитовой трубки при прохождении импульса тока и затеканием порошка в ее поры под действием приложенного давления. При этом срок службы муллитовой трубки не превышал 2 прессований.

Оптимизацию конструкции и выбора материалов провели путем расчета распределения температурных полей во время процесса консолидации. В качестве материала втулки рассмотрены следующие керамики: нитрид алюминия, нитрид кремния и сиалон (SiAlON). На основании проведенных исследований была выбрана и изготовлена конструкция, состоящая из втулки, изготовленной из SiAlON, которая помещается в медную обечайку и молибденовые пуансоны. После корректировок конструкции пресс-формы проведены испытания по воспроизводимости результатов спекания при использовании одного режима и одного порошка. Разброс по плотности образцов составлял ± 0,4 %, по диаметру ± 0,02 %, что указывает на хорошую повторяемость результатов.

Спарк-плазменное спекание проводилось на лабораторной установке LABOX-625™ (Sinterland LCC, Япония), позволяющей достигать усилия на прессе до 6 т и силы тока до 2500 А.

В третьей главе приведены результаты изучения влияния различных факторов электроимпульсного спекания на плотность и структурно-фазовое состояние нитридных керамик.

Основными изменяемыми параметрами в процессе ВЭИК для данного порошка являются величина усилия подпрессовки и плотность тока через прессовку (напряжение), которая определяется для данного вида порошка напряжением на батарее конденсаторов.

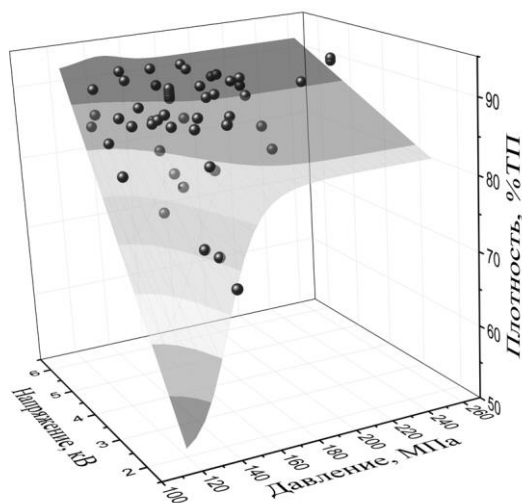


Рисунок 1 – Зависимость плотности образцов из «микро» нитрида титана

Плотность образцов возрастает с увеличением давления подпрессовки, как и показано на рисунке 1. Рост плотности материала наблюдается до определенной величины давления для данной плотности тока (напряжения в импульсе). Дальнейшее повышение давления подпрессовки влияет незначительно на плотность получаемых образцов в исследуемом интервале давлений 80–300 МПа. Показано, что характер зависимости плотности от давления прессования в случае холодного прессования и ВЭИК аналогичны друг другу.

Зависимость относительной плотности образцов исследуемых композиций от напряжения на батарее конденсаторов носит линейный характер в исследуемом диапазоне напряжений (1–6 кВ, что соответствует 100–400 кА/см²). При этом зависимость от напряжения на батарее конденсаторов ослабевает при увеличении приложенного давления. Данный факт можно объяснить большей плотностью прессовок до пропуска импульса тока.

Зависимость количества контактов от размера частиц носит обратную кубическую зависимость, выделяемая же мощность в прессовку примерно обратно пропорциональна диаметру частиц при идентичных условиях ВЭИК (напряжение

и давление). Таким образом, на единичный контакт в более крупном порошке приходится меньшее энерговыделение, а значит и разогрев частицы, что приводит к меньшему уплотнению. Данное обстоятельство объясняет меньшие значения плотности компактов сферического нитрида титана по сравнению с плотностью компактов «микро» нитрида титана. В случае с порошками разного типа, наблюдается, что для достижения одной и той же плотности необходимо пропускать импульсы тока величиной линейно зависящей от соотношения электросопротивления прессовок.

Впервые представлены данные по распределению открытой и закрытой пористости в зависимости от общей плотности спеченного методом ВЭИК материала. Исследование показало, что доля закрытой пористости начинает возрастать, а открытой убывать при достижении плотности примерно 93 %, что соответствует случаю традиционного прессования и спекания.

Типичная микроструктура образцов нитрида титана, циркония и урана, формирующаяся при высоковольтной электроимпульсной консолидации представляет собой исходные частицы порошка хорошо отличимые друга от друга, средний размер зерна соответствует размеру зерен порошка. За счет высоких скоростей процесса (скорость нагрева до 10^8 К/мин) уплотнение происходит за счет пластической деформации частиц и перераспределения частичек в прессовке, что наглядно видно при исследовании микроструктуры образцов сферического порошка (рисунок 2). На частицах образуются деформированные участки, без нарушения их целостности, то есть частицы деформируют друг друга в процессе спекания, при этом происходит перераспределение материала по объему частиц порошка. В деформированной зоне при исследовании методом дифракции обратно-рассеянных электронов наблюдали формирование области в форме линзы с развитой субзеренной структурой. Установлено, что зона деформации увеличивается по мере возрастания давления и напряжения, прикладываемых к прессовке. При этом увеличение давления приводит лишь к возрастанию общего уровня микронапряжений и формированию более развитой субструктуры порошинок. При напряжениях порядка 3,5 кВ (плотностях тока ~ 250 кА/см²) для по-

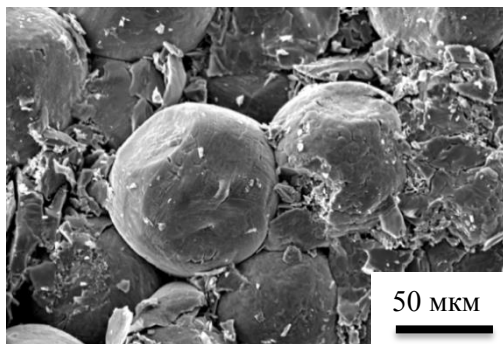


Рисунок 2 – Фрактография поверхности образцов из сферического порошка нитрида титана

рошка нитрида титана помимо пластической деформации в процессе уплотнения успевают начаться рекристаллизация зерен, при которой из субзерен формируются зерна на бывших границах частичек. Сравнение значений напряжений, при которых начинается рекристаллизация, и когда доля закрытой пористости становится значительной, показало, что это одинаковые величины, то есть рекристаллизационные процессы при ВЭИК происходят только при достижении плотностей порядка 90 %, что совпадает с процессами при горячем прессовании.

Исследование микроструктуры поперечных разрезов образцов (рисунок 3), полученных по методу ВЭИК, показало, что наблюдается образование особо пористого слоя на торцах образца. Данный слой представляет собой частицы порошка с минимальным контактом.

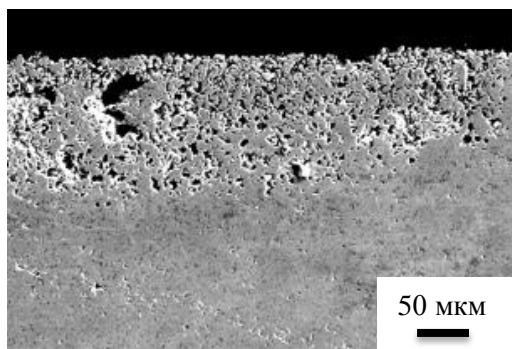


Рисунок 3 – Микроструктура торцевой части (прилегающей к пуансонам) образцов ZrN , полученных по методу ВЭИК

Образование данного слоя связано с градиентом температур и давлений в прессовке во время процесса. Толщина этого слоя зависит от приложенного давления и линейно уменьшается со снижением приложенного давления. Так же величина этого слоя зависит от отношения высоты прессовки к диаметру, увеличение этого отношения приводит к увеличению толщины этого слоя. Стоит отметить, что при увеличении общей плотности компакта увеличивается и плотность переходного слоя.

Фазовый состав всех исследуемых материалов до и после ВЭИК одинаков, что показывает отсутствие диссоциации и окисления в процессе спекания на воздухе. Данный факт можно объяснить высокой скоростью процесса.

Далее в работе проводили изучение закономерностей спекания нитридных керамик при спарк-плазменном спекании. Факторами, оказывающими влияние на результат спарк-плазменного спекания материалов являются: температура выдержки, скорость нагрева, давление, длительность выдержки и среда спекания.

Изменение величины давления, приложенного к прессовке, влияет в разной степени в зависимости от порошка (рисунок 4). В случае образцов из порошков с размером частиц несколько микрометров увеличение давления приводит к более резкому изменению в кинетике усадки образцов и, соответственно, конечной плотности материала, по сравнению с наноразмерным порошком. Показано, что степень агломерированности и морфология так же сильно сказывается на величине

ну давления. Это объясняется тем, что частицы осколочной формы имеют изначально более плотную упаковку, а агломерированные частицы препятствуют их перегруппировке при спекании. Что требует приложения значительно больших давлений для ускорения процесса, что и наблюдается при сравнении двух видов порошка нитрида циркония. Установлено, что при СПС нитридных керамик размер зерна не зависит непосредственно от величины прикладываемого давления.

Плотность материала после спарк-плазменного спекания, как и в случае с традиционным спеканием, зависит от размера порошка. Однако, показано что необходимые температуры на 200–500 К меньше, чем при горячем прессовании. Влияние температуры при достижении заключительной стадии спекания на размер зерен после спекания в полулогарифмическом масштабе носит линейный характер. При этом для обоих исследуемых порошков нитрида титана и циркония с частичками микронного размера (1–10 мкм) зависимость размера зерна от температуры одина. Второе, наклон прямой для порошков различной фракции (100 нм и 1 мкм) одинаков. Оба эти фактора указывают лишь на то, что процесс роста зерен лимитируется энергией активации, которая не зависит от размера зерен материала и ее значения для нитридов переходных металлов близки. Рост зерен при постоянной температуре носит "нормальный" характер для всех исследуемых порошков.

Изменение скорости нагрева в пределах 100–400 К/мин не влияет на плотность нитридных керамик. Однако, как видно из рисунка 5, оказывает значитель

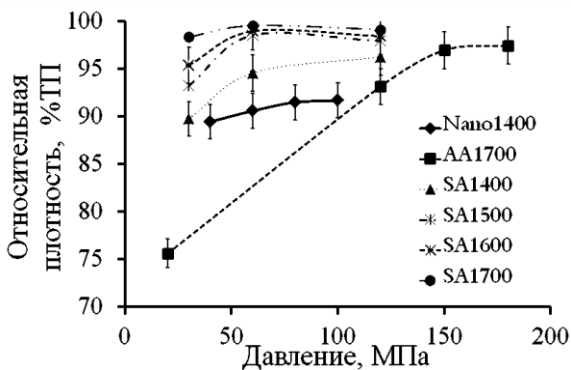


Рисунок 4 – Зависимость относительной плотности нитрида титана от давления на порошковую засыпку при спарк-плазменном спекании (цифры после условного обозначения порошка указывают на температуру спекания, время выдержки 10 мин, скорость нагрева 100 К/мин)

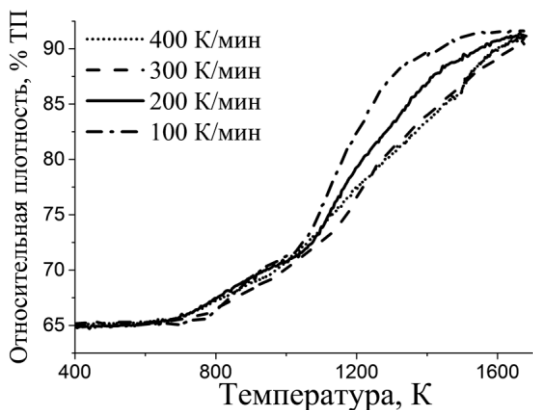


Рисунок 5 – Кинетика усадки порошка нитрида титана при различных скоростях нагрева

ное влияние на кинетику, что проявляется в сдвиге активной стадии усадки в сторону больших температур. Что указывает на изменение вклада механизмов, приводящих к спеканию.

Проведенное исследование влияния среды спекания не выявило различий в образцах, полученных в вакууме, азоте и аргоне, в отличие от традиционного спекания, при котором наблюдается замедление процесса спекания в азотной атмосфере и ускорение в вакууме. При этом при СПС не происходит изменения состава для всех сред, что можно объяс-

нить высокими скоростями спекания и относительно низкими температурами.

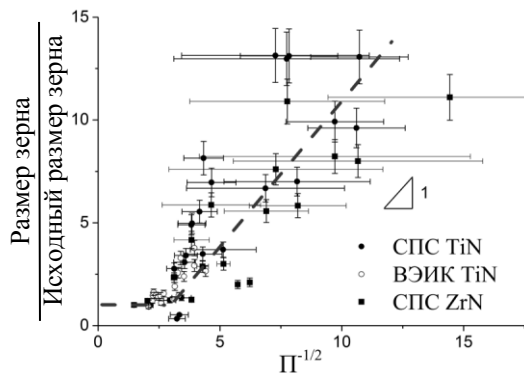


Рисунок 6 – График зависимости среднего размера зерен нитридов титана и циркония от относительной плотности

Изучение структуры нитрида титана, полученного из сферического порошка, показало, что остаточная пористость в сечении имеет форму треугольников, что указывает на пластическую деформацию частиц в процессе спекания.

Результаты обобщения зависимости размера зерен нитридов титана и циркония от плотности представлены на рисунке 6. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что процессы рекристаллизации и роста зерен для

всех исследуемых порошков имеют одинаковую природу и более того закономерность роста зерен при спарк-плазменном спекании схожа с закономерностями при горячем прессовании для любого порошкового материала. Так же интересный результат получен при анализе данных микротвердости образцов в зависимости от плотности. Из данных рисунка 7 видно, что эта зависимость носит линейный характер и, что более примечательно, не зависит от способа изготовления образ

цов (СПС, ВЭИК). Стоит так же отметить, что значение микротвердости высокоплотного образца (99%) совпадает с литературными данными. Таким образом, показано, что закономерности формирования структуры нитридов переходных металлов при электроимпульсном спекании их порошков схожи с аналогичными при традиционном горячем прессовании. Однако, показано, что большую роль играет пластическая деформация. При этом установлено, что для обоих процессов (СПС и ВЭИК) характерно сохранение исходного фазового состава.

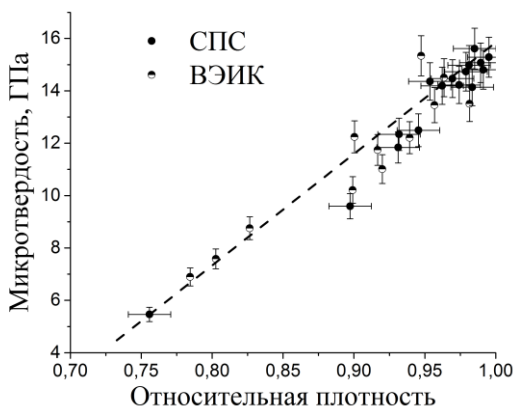


Рисунок 7 – Зависимость микротвердости нитрида циркония от плотности для образцов, полученных методами СПС и ВЭИК

Четвертая глава посвящена построению модели, объясняющей эффективность ВЭИК и СПС по сравнению с традиционными методами спекания. С учетом полученных экспериментальных закономерностей, которые в случае с изменением плотности и ростом зерен, аналогичны горячему прессованию, для построения модели использовали известные представления, модифицированные с учетом рассматриваемых процессов. Предполагая случайную плотную упаковку сферических частиц в начальный момент времени, рассматривали уплотнение прессовки за счет изменения числа ближайших соседей частицы (координационного числа) и площади межчастичных контактов. Каждую частицу при этом можно ограничить многогранником, в пределах которого происходит перераспределение материала частицы и который уменьшается в процессе уплотнения. Считали, что перераспределение материала может происходить за счет либо пластической деформации, либо за счет диффузионного массопереноса. Не смотря на то, что в реальной прессовке эти два механизма действуют одновременно, для упрощения модели можно рассматривали их раздельно.

Функциональную зависимость координационного числа от плотности получили путем аппроксимации экспериментальных данных:

$$Z(D) = 7 \cdot 10^{-15} \exp\left(\frac{D}{0,03}\right) + 2 \cdot \exp\left(\frac{D}{0,57}\right), \quad (1)$$

где D – относительная плотность, $Z(D)$ – координационное число.

Средняя площадь контактов составит для пластического течения (a^{yield}) и диффузионного массопереноса (a^{diff}), соответственно:

$$a^{yield} = 3(D - D_0),$$

$$a^{diff} = 5,5(D - D_0) \left[1 - (D - D_0) \right], \quad (2)$$

где D_0 – начальная плотность прессовки (принятая равной экспериментальной плотности прессовки при данном давлении).

Для рассмотрения напряженного состояния применили разбиение на три

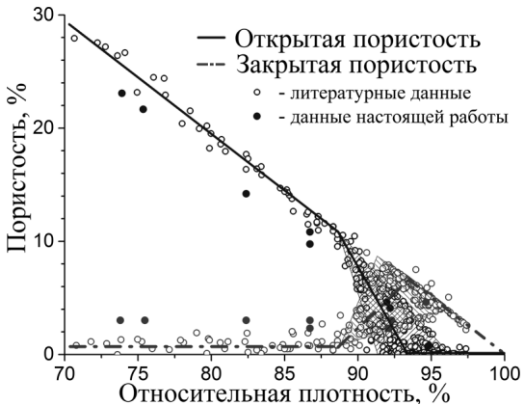


Рисунок 8 – Изменение открытой и закрытой пористости при спекании и прессовании порошков (Spusta, 2016; Storozhevskii, 1990; Coleman, 1975; Beere, 1973; Goryaev, 1977; Petrova, 1971)

области в соответствии с экспериментальными данными по изменению доли закрытой и открытой плотности для холодного и горячего прессований, свободного и спарк-плазменного спеканий и высоковольтной электроимпульсной консолидации, полученных рядом исследователей для широкого круга материалов от металлов до керамик, которые обобщены на рисунке 8. Начальная область определяется наличием только открытой пористости (до 87 % ТП) и описывается с помощью двухчастичной модели припекания двух сферических частиц, конечная – только закрытой (более 93 % ТП), которую

рассматривали как закрывание изолированной поры и промежуточная – когда открытая пористость переходит в закрытую, при этом их доли меняются линейно. Используя подходы к описанию процесса спекания применительно к рассматриваемой стадии, использовали следующие уравнения.

Скорость усадки в промежуточной фазе описывается следующим уравнением:

$$\dot{D}^{med} = \frac{186 - 200 \cdot D}{100 - 100 \cdot D} \dot{D}^{init} + \frac{100 \cdot D - 86}{100 - 100 \cdot D} \dot{D}^{fin}, \quad (3)$$

где \dot{D}^{init} , \dot{D}^{med} , \dot{D}^{fin} – скорости усадки на начальной, промежуточной и конечной стадиях спекания, соответственно.

Для начальной стадии приняли, что эффективное напряжение складывается из эффективного напряжения на межчастичных контактах и капиллярного давления, возникающего на искривленной поверхности шейки. Для финальной стадии – из суммы внешнего давления и капиллярного давления внутри изолированной поры.

$$\sigma^{init} = \frac{4\pi R^2}{ZD} \cdot \frac{P}{a} + \frac{2R-3x}{x^2} \eta, \quad (4)$$

$$\sigma^{fin} = P + \frac{2R-3x}{x^2} \eta,$$

где $\sigma^{init}, \sigma^{fin}$ – эффективное напряжение на начальной и конечной стадиях, соответственно; R – радиус порошинки, P – давление, прилагаемое к прессовке, η – поверхностная энергия, x – радиус шейки, равный $x = \sqrt{(D - D_0)R}$, a – площадь контакта.

Зависимость скорости усадки для начальной стадии спекания в случае реализации механизма пластической деформации (\dot{D}_{yeld}^{init}) получили из степенного закона скорости деформации от напряжения и рассмотрения геометрии данной стадии:

$$\dot{D}_{yeld}^{init} = 16,64 \cdot (D^2 D_0)^{1/3} \frac{x}{R} \dot{\varepsilon}, \quad (5)$$

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации порошинки.

Для конечной стадии кинетика уплотнения пористого тела под действием напряжения может быть описана уменьшением изолированной поры в процессе пластической деформации окружающей ее сферической оболочки.

$$\dot{D}_{yeld}^{fin} = \frac{D(1-D)}{\left(1 - (1-D)^{1/n}\right)^n} \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2n}\right)^n \dot{\varepsilon}, \quad (6)$$

где \dot{D}_{yeld}^{fin} – скорость усадки для конечной стадии спекания по механизму пластической деформации, n – постоянная, характерная для данного материала.

Скорости усадки для случая диффузионного массопереноса на начальной и конечной стадиях, взяты из решений Вилкинсона и Хелле:

$$\dot{D}_{diff}^{init} = \frac{(\delta D_{gb} + \rho D_v) \Omega}{kTR^3} Z \cdot F(D) \cdot \sigma^{init}$$

$$F(D) = 12D^{1/3} D_0^{2/3} \left[\left(\left(\frac{D}{D_0} \right)^{1/3} - 1 \right) \cdot \left(Z_0 + 15,5 \left(\left(\frac{D}{D_0} \right)^{1/3} - 1 \right) \right) \right]^{-1} \quad (7)$$

$$\dot{D}_{diff}^{fin} = 54 \frac{(\delta D_{gb} + \rho \cdot D_v) \Omega}{kTR^2} \cdot (1-D)^{1/2} \sigma \cdot fin \quad (7)$$

где \dot{D}_{diff}^{init} , \dot{D}_{diff}^{fin} – скорости усадки для начальной и конечной стадий спекания по механизму диффузионного массопереноса, соответственно; Ω – атомный объем, δD_{gb} - произведение ширины границы δ на коэффициент граничной диффузии D_{gb} ; D_v - коэффициент объемной диффузии, Z_0 – начальное координационное число равное 6; ρ – радиус кривизны шейки; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Таким образом, суммируя выражения (1–7) получаем систему уравнений для расчета кинетики уплотнения порошкового материала в процессе спекания.

Для расчетов кинетики уплотнения использовали коэффициенты диффузии и энергии активации, полученные путем определения корреляционных зависимостей, зависящих от температуры плавления вещества. В таблице 2 представлены эти данные.

Таблица 2 – Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации самодиффузии в нитридах UN, TiN, ZrN

Вещество	$T_{пл}$, К	D_v , м ² /с	Q_v , кДж/моль·К	δD_{gb} , м ³ /с	Q_{gb} , кДж/моль·К
UN	3123	0,0047	518	$8,5 \cdot 10^{-6}$	322
TiN	3223	0,008	535	$1,18 \cdot 10^{-5}$	332
ZrN	3253	0,0094	540	$1,31 \cdot 10^{-5}$	335

Используя экспериментальные данные по скоростям ползучести для соединений с решеткой типа NaCl и других тугоплавких соединений можно определить усредненную зависимость скорости деформации от приведенного напряжения.

Полученная зависимость описывается выражением:

$$\dot{\epsilon} = 2,9 \cdot 10^8 \frac{D_v G b}{kT} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^5 \approx 6,3 \cdot 10^{23} \frac{D_v G}{T} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^5 \quad (8)$$

Кинетика усадки порошкового материала во многом определяется температурной программой процесса. В случае ВЭИК провели ее расчет с учетом разогрева электрическим током.

Для анализа эволюции температуры рассматривалась трехмерная термоэлектрическая задача, сводящаяся к системе двух уравнений. Первое уравнение теплопроводности и второе уравнение Максвелла, упрощенное для случая проводящего материала в закон сохранения заряда:

$$\begin{cases} \rho(T)C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla[\lambda(T)\nabla T] = q_v \\ \nabla[\sigma(T)\nabla\varphi] = 0 \end{cases} \quad (9)$$

где T – температура; φ – электрический потенциал; t – время; $\rho(T)$ – плотность материала; C_p – удельная теплоемкость; λ – теплопроводность; σ – электропроводность; q_v – удельное количество тепла, выделяющееся в результате прохождения электрического тока.

Для моделирования протекания электрического тока использовали экспериментальную зависимость плотности тока от напряжения на батареи конденсаторов. В силу того, что в реальных условиях рассматриваемые частицы окружают такие же частицы с такой же температурой, то по границам выбрали адиабатические граничные условия. Начальная температура принималась равной 300 К.

Распределение температуры при прохождении импульса характеризуется неравномерностью по диаметру частицы, убывает от зоны контакта к центру, однако, в силу высоких значений теплопроводности нитридов переходных металлов, этот градиент очень быстро выравнивается. Кривая нагрева имеет волнообразный характер вследствие формы импульса тока, пропускаемого через порошковую насыпку. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что увеличение размеров частиц порошка приводит к увеличению неоднородности распределения температуры на начальном этапе нагрева и снижению интегральной температуры материала в конце импульса. В то же время данные, полученные при различных значениях напряжения, указывают на незначительное возрастание разницы между достигнутыми температурами порошинок при увеличении напряжения (рисунок 9). Далее, решая задачу теплопроводности с учетом конструкции матрицы, рассчитали кривые охлаждения для различных участков образца, которое неравномерно по сечению образца, что сказывается на однородности распределения плотности, как было показано в 3-й главе.

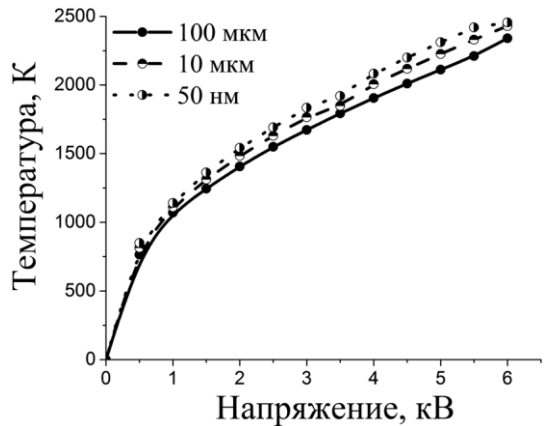


Рисунок 9 – Изменение температуры нитрида титана от напряжения на батарее конденсаторов (ВЭИК)

Полученная температурная программа позволила рассчитать кинетики уплотнения порошка при ВЭИК (рисунок 10). Анализ результатов показывает, что

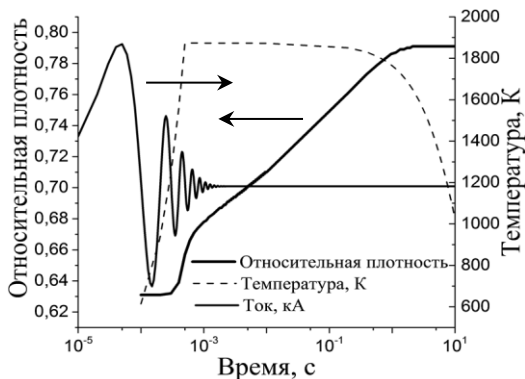
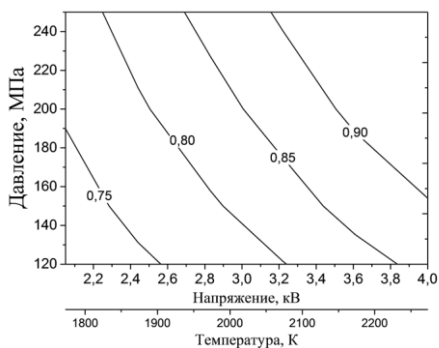


Рисунок 10 – Типичная кинетика изменения температуры и относительной плотности электропроводных нитридных керамик при ВЭИК, диаметр частиц 2 мкм, давление – 200 МПа

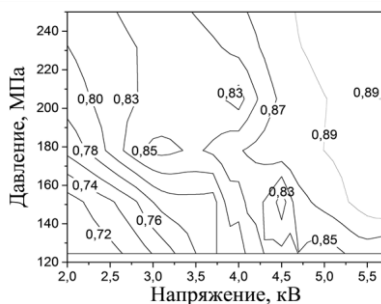
скорость процесса уплотнения максимальна во время прохождения импульса тока, далее при практически постоянной температуре усадка идет по линейному закону относительно логарифмической шкалы времени, что коррелирует с выводами авторов работ, в которых экспериментально изучалась кинетика усадки материала.

Увеличение давления приводит к возрастанию конечной плотности компактов и скорости усадки как на этапе нагрева, так и на этапе выдержки. Эти явления связаны непосредственно с эффективными напряжениями, действующими на частицу.

Диаграммы плотностей образцов после ВЭИК, полученных расчетным путем для центральной части образца и по экспериментальным данным, представлены на рисунке 11. Здесь следует отметить, что значения плотностей на рисунке 11а превышают реальные плотности образцов, полученные методом ВЭИК (рисунок 11б). Это объясняется следующими факторами. Расчет модельной диаграммы велся для сферических частиц одного размера, в то время как реальный порошок состоит из частиц неправильной формы, размеры которых лежат в определенном интервале. Расчет модельной диаграммы проведен для самой плотной центральной части образца. Как было показано, из-за градиентов темпе-



а



б

а – расчетная диаграмма для центра образца с радиусом частиц 2 мкм;
б – диаграмма, построенная путем аппроксимации экспериментальных данных
 Рисунок 11 – Зависимость относительной плотности TiN от условий ВЭИК

ратуры торцевые части остывают значительно быстрее и поэтому имеют меньшую плотность, что в результате приводит к меньшей интегральной плотности всего образца.

Основным параметром, отличающим горячее прессование, СПС и ВЭИК является скорость нагрева спекаемого материала, при этом физические механизмы, приводящие к спеканию порошка, являются одинаковыми. Зависимости уплотнения от времени при средних скоростях нагрева, характерных как для горячего прессования, так и для СПС (100 К/мин) для различных диаметров спекаемых порошковых частиц приведены на рисунке 12.

Из полученных по модели результатов видно, что увеличение плотности путем пластической деформации практически не зависит от изменения диаметра частиц в пределах, характерных для обычно применяемых порошков (1–10 мкм). Только переход к нанопорошкам приводит к незначительному ускорению процесса. Однако, как видно из рисунка 12, уменьшение размеров порошинок приводит к резкому увеличению вклада скорости диффузионного массопереноса, что связано с возрастанием степени кривизны шейки, и соответственно к увеличению движущей силы диффузионного массопереноса. Из расчетных данных следует, что только спекание нанопорошков контролируется, в основном, диффузионным массопереносом.

Зависимости плотности от температуры для нагрева с различными скоростями приведены на рисунке 13. Как и наблюдается в эксперименте, с увеличением скорости нагрева кривая уплотнения смещается вправо, так как при одной и той же температуре прессовка находится меньшее время при большей скорости нагрева. Причем, из сравнения расчётных и экспериментальных данных наблюдается их качественное совпадение.

При увеличении скорости нагрева происходит смещение пика скорости уплотнения в область более высоких температур и для уплотнения до одинаковых величин плотности требуются большие температуры, что особенно становится заметным при переходе из области относительно низких скоростей нагрева (ГП и СПС) в область высоких (ВЭИК) (рисунок 13б). Все это связано с перераспределением вкладов факторов, приводящих к усадке.

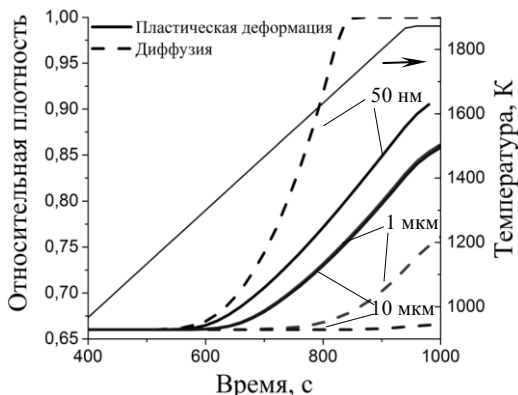
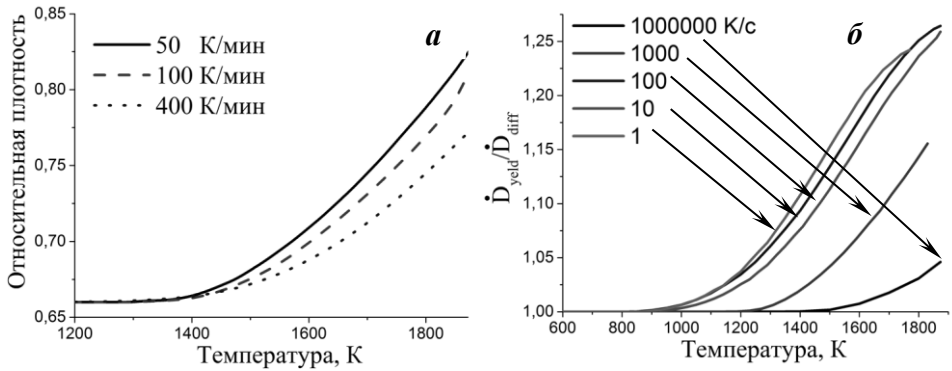


Рисунок 12 – Зависимость кинетики спекания нитрида титана от размера частиц (100 К/мин, 100 МПа)

Таким образом, в 4-ом разделе на основании физико-математического моделирования и сравнения его результатов с экспериментальными результатами показано, что процессы спарк-плазменного спекания, высоковольтной электроимпульсной консолидации и горячего прессования порошков контролируют одни и



а – кинетика усадки;

б – вклад пластического течения и диффузионного массопереноса

Рисунок 13 – Влияние скорости нагрева на кинетику усадки и массоперенос при спекании (100 МПа, 2 мкм)

те же механизмы пластического течения и диффузионного массопереноса, не требующие, в первом приближении привлечения влияния электрического тока на свойства материалов. Увеличение скорости нагрева от характерных для горячего прессования 10 К/мин до скоростей 10⁸ К/мин при ВЭИК приводит к уменьшению вклада диффузионного массопереноса и к увеличению вклада пластического течения при равных температурах, а так же, соответственно, к увеличению температуры начала усадки.

В пятой главе представлены данные по апробации метода ВЭИК для консолидации нитридного ядерного топлива. При непосредственном участии автора работы создана установка «ВЫСТУП-Н», которая установлена на базе АО «ГНЦ НИИАР». Консолидация материалов в данной установке происходит в аргоновом боксе, что позволяет в дальнейшем ее использовать для консолидации активных ядерных материалов. На установке «ВЫСТУП-Н» получены пробная партия нитридного топлива с плотностью до 89 %. Показано, что фазовое состояние нитридного топлива после процесса консолидации не изменяется. Таблетки имеют ровную поверхность и обладают металлическим блеском. В целом полученные результаты показали, что метод ВЭИК позволяет получать таблетки нитридного топлива с заданной плотностью из грубых порошков, получение плотных таблеток из которых обычным спеканием не возможно.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые установлены закономерности влияния параметров высоковольтной электроимпульсной консолидации (ВЭИК) на структурно-фазовое состояние компактов нитридов титана, циркония и урана. Показано, что плотность компактов линейно зависит от напряжения на батарее конденсаторов и плотности пропускаемого тока ($100\text{--}400\text{ кА/см}^2$). Зависимость от приложенного давления имеет возрастающий характер с выходом на насыщение. При этом показано, что по достижению плотности примерно 90 % сохраняются исходные зерна порошка, а в области контакта частиц друг с другом формируется развитая субструктура, связанная с интенсивной пластической деформацией. С увеличением плотности компактов идут процессы собирательной рекристаллизации.

2. Впервые показано, что при спарк-плазменном спекании (СПС), достижение высоких плотностей (более 90 %) нитридов титана и циркония возможно при относительно низких температурах ($1473\text{--}1873$) К. Причем установлено, что максимальная температура при СПС в зависимости от фракционного состава порошков на $200\text{--}500$ К ниже температур свободного спекания. Установлено, что скорость нагрева и величина приложенного давления влияют только на кинетику усадки и не влияют на средний размер зерна. Конечный средний размер зерен определяется временем выдержки при максимальной температуре, и имеет ту же функциональную зависимость, как и при горячем прессовании.

3. Показано, что фазовое состояние нитридных керамик в процессе СПС и ВЭИК сохраняется неизменным, что связано в случае СПС с низкими температурами и кратковременностью выдержки при максимальной температуре, а при ВЭИК с кратким временем прохождения процесса консолидации.

4. Впервые предложена модель, позволяющая описать кинетику уплотнения электропроводных нитридных керамик при использовании электроимпульсных технологий, основанная на учете изменения относительной площади межчастичных контактов под действием двух механизмов массопереноса – диффузионного и пластического течения вещества. Причем установлено, что увеличение скорости нагрева (характерное для СПС и ВЭИК) приводит к уменьшению вклада диффузионного массопереноса и увеличению вклада пластической деформации при равных температурах, а так же к увеличению температуры начала усадки.

5. Впервые установлено, что процессы спарк-плазменного спекания, высоковольтной электроимпульсной консолидации и горячего прессования контролируют одни и те же механизмы пластического течения и диффузионного массопереноса, не требующие, в первом приближении, привлечения влияния электрического тока на свойства материалов.

6. Показано, что модернизация пресс-оснастки для консолидации порошков при ВЭИК на основе SiAlON с низким трением порошков со стенками матрицы

дает возможность получать цилиндрические образцы заданного размера с высоким качеством поверхности без дополнительной обработки.

7. Разработанная установка «ВЫСТУП-Н» и пресс-оснастка использованы при изготовлении экспериментальных партий таблеток нитридного топлива на АО «ГНЦ НИИАР».

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Методы электроимпульсной консолидации: альтернатива спарк-плазменному спеканию (обзор литературы) / В.Д. Деменюк, М.С. Юрлова, Л.Ю. Лебедева и др. // Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т. 4. № 3. С. 195-239.
2. Tarasova M.S., Tarasov B.A., Konovalov I.I. Role of plastic deformation in sintering of nitride ceramics by electric pulse compaction // Knowledge E (Materials Science). 2017. 11 p.
3. Localized Overheating Phenomena and Optimization of Spark-Plasma Sintering Tooling Design / D. Giuntini, E.A. Olevsky, M.S. Yurlova et al. // Materials. 2013. № 6(7). P. 2612-2632.
4. Закономерности плазменно-искрового спекания высокодисперсных порошков нитрида титана / Б.А. Тарасов, Д.П. Шорников, М.С. Юрлова // Вектор науки ТГУ. 2013. № 3 (25). С. 91-94.
5. Influence of Pressure in Flash Sintering Technique / D.A. Pchelyakov, M.S. Yurlova, E.A. Olevsky et al. // Physics Procedia. 2015. Vol. 72. P. 374-377.
6. Electric pulse consolidation: an alternative to spark plasma sintering / M.S. Yurlova, V.D. Demenyuk, L.Yu. Lebedeva et al. // Journal of Material Science. 2014. Vol. 49. P. 952-985.
7. Field-Assisted Powder Synthesis and Consolidation of Fe-Ti-C Metal-Ceramic Composites / Yurlova M.S., Novoselov A.N., Lin Y.S. // Advanced Engineering Materials. 2014. Is. 16. p. 785-791.
8. Densification of zirconium nitride by spark plasma sintering and high voltage electric discharge consolidation: A comparative analysis / G. Lee, M.S. Yurlova, D. Giuntini et al. // Ceramics International. 2015. Vol. 41. Is. 10. P. 14973-14987.
9. Comparative study of spark plasma sintering and high voltage electric discharge consolidation of zirconium nitride powder / G. Lee, M.S. Yurlova, E.A. Olevsky et al. // Advanced Powder Particle Materials. 2015. Vol. 8. P. 112-116.
10. Полезная модель № 186244 "Устройство для электроимпульсного прессования нетермостойких материалов" / Башлыков С.С., Шорников Д.П., Тарасова М.С., Тарасов Б.А. // НИЯУ МИФИ, 2018.