

Заключение. Нанопорошки карбида кремния (SiC) были получены методом плазмодинамического синтеза. Этот метод был реализован путем синтеза в электро-разрядной плазменной струе, генерируемой сильноточным импульсным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. Были проведены четыре эксперимента с различными энергетическими параметрами (с 10,0 до 30,0 кДж). Синтезированные продукты анализировали с помощью рентгеновской дифрактометрии. По результатам анализов все продукты в основном состоит из фазы кубического карбида кремния (β -SiC) и небольшого количества непрореагировавших прекурсоров. Сравнение результатов экспериментов с различными уровнями энергетики позволило сделать выводы о способах управления фазовым составом и дисперсностью продукта. Содержание карбида кремния и размеры частиц увеличиваются с увеличением уровня энергии.

Список литературы

1. Harris G. L. Properties of Silicon Carbide. London: NSPEC. – 1995. – 282 p.
2. Gerhardt R. Properties and Applications of Silicon Carbide. Rijeka: InTech. – 2011. – 546 p.
3. Wang Z., Shi X. High Temperature Silicon Carbide MOSFET Power Module With Integrated Silicon-On-Insulator-Based Gate Drive // IEEE T. Power Electr. V. 30 (3). – 2015. – P. 1432-1445.
4. Wu R., Zhou K. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials // Prog. Mater Sci. – 2015. – V. 72. – P. 1-60.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ КОНСОЛИДАЦИИ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ И НИТРИДОВ

С.В. МАТРЕНИН, Б.Б. ОВЕЧКИН, Р.В. ТАЮКИН

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: msv@tpu.ru, ovechkinb@tpu.ru, Romanone93@mail.ru

AN APPLICATION OF SPARK PLASMA SINTERING FOR COMPACTION OF REFRACTORY OXIDES AND NITRIDES

S.V. MATRENIN^A, B.B. OVECHKIN^B AND R.V. TAYUKIN^C

National Research Tomsk Polytechnic University,

E-mail: ^amsv@tpu.ru, ^bovechkinb@tpu.ru, ^cRomanone93@mail.ru

Abstract. *The results of investigation of physical and mechanical properties of ceramic materials manufactured by compaction of alumina, zirconia, and aluminum oxynitride powders using spark plasma sintering (SPS) are presented. It is found out that the ceramics thus produced exhibit improved density and microhardness compared to the materials sintered at high temperature in a resistance furnace.*

Keywords: *Spark plasma sintering, aluminum oxynitride, ultra-fine powders*

Введение. В настоящее время эффективным методом консолидации порошковых материалов принято считать искровое плазменное спекание (ИПС, англ. Spark Plasma Sintering (SPS)) [1-4].

Процесс ИПС начинается с прессования порошкового материала под требуемым давлением. Затем подачей электрического импульса большой мощности, формируемого с помощью генератора постоянного тока, в межчастичных контактах концентрируется энергия высокой плотности, которая обеспечивает высокие локальные температуры в местах контактов.

Метод ИПС позволяет получать высокоплотные спеченные материалы при меньшей температуре за короткий промежуток времени изотермической выдержки [5].

Основным отличием ИПС от ГП является способ нагрева порошкового материала, осуществляемый электрическим током, который пропускается непосредственно через графитовую пресс-форму и размещенный в ней порошок периодическим импульсом с энергией порядка 100 кДж и периодом 3...300 мс с частотой 50 Гц. В этом случае на границе контакта частиц материала возникает искровой плазменный разряд, который способствует переносу вещества с искровой плазмой и образованию физических межчастичных контактов, дальнейшему увеличению их площади и пластическому течению материала под воздействием внешнего давления [6].

Во время консолидации порошковых материалов методом ГП тепловая энергия сообщается материалу извне (от индукционного или резистивного нагревателя), в результате чего в объеме материала возникает значительный градиент температур. Вследствие этого, цикл ГП занимает относительно большое время, поскольку приложение давления можно осуществлять только после определенной изотермической выдержки (не менее 0,5 ч).

В настоящей работе исследовались физико-механические свойства керамических материалов, полученных консолидацией порошков Al_2O_3 , ZrO_2 и $AlN-Al_2O_3$ методом ИПС.

Эксперимент. В качестве исходных материалов использовали промышленные ультрадисперсные порошки Al_2O_3 и ZrO_2 (5 мол. % Y_2O_3), полученные методом плазмохимического синтеза. Размер частиц данных порошков составлял 100...500 нм. Порошок состава $AlN-Al_2O_3$ был получен путем механической обработки спёка, образованного сжиганием электровзрывного нанодисперсного порошка алюминия. Данный метод синтеза оксинитридов разработан профессором Ильиным А.П. (ТПУ, кафедра общей неорганической химии) [7]. Основным продуктом при сгорании нанопорошка алюминия является AlN . В продуктах сжигания присутствует остаточный алюминий, а также α - Al_2O_3 и оксинитрид алюминия.

Для улучшения технологических характеристик (насыпная плотность, текучесть) и повышения активности исходные порошки обрабатывали в энергонапряжённой планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» в течение 40 минут при частоте вращения размольных сосудов 30 с^{-1} . Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. Обработанный порошок $AlN-Al_2O_3$ просеивали через сито № 0040 в течение 10 минут на виброприводе С. 1 для получения фракции $< 40\text{ мкм}$.

Первую партию порошков пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка. После грануляции и сушки пластифицированные порошки формовали методом одноосного прессования в жесткой пресс-форме, давление прессования составляло 400 МПа. Полученные прессовки представляли собой цилиндры диаметром $10\pm 0,01\text{ мм}$ и высотой $5\pm 0,01\text{ мм}$.

Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму: скорость нагрева – 10 град/мин, температура и время изотермической выдержки – 1600°C и 1 ч, охлаждение с печью.

Вторую партию порошков без добавления пластификатора консолидировали методом ИПС в установке SPS-515S (Sumitomo), расположенной в научно-образовательном инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ (директор О.Л. Хасанов). Режимы спекания указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы ИПС

Состав порошка	Давление прессования, МПа	Время изотермической выдержки, мин	Температура спекания, °С
Al ₂ O ₃	40	5	1400
ZrO ₂ (5 мол. % Y ₂ O ₃)	40	5	1500
AlN-Al ₂ O ₃	40	5	1850

Спеченные методом ИПС образцы представляли собой цилиндры диаметром 15,0±0,1 мм и высотой 2,0±0,2 мм.

Плотность спеченных образцов ρ определяли методом гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте ($\rho_{\text{сп}}=0,807$ г/см³ при 20°C) с погрешностью ±0,001 г. Также рассчитывали относительную плотность образцов θ в соответствии с выражением

$$\theta = \frac{\rho}{\rho_T} \cdot 100 \%,$$

где ρ_T – теоретическая плотность керамики. Для исследованных составов ρ_T принимали в соответствии с данными, приведенными в [8].

Образцы полировали алмазными пастами, полученные микрошлифы исследовали с помощью микроскопического комплекса «Лабомет – М».

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения пирамиды. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости E_{IT} и микротвердость H_{IT} в соответствии со стандартом ISO 14577. Вдавливание индентора в материал вызывает локальную упругую и пластическую деформацию и приводит к образованию соответствующего отпечатка на определенной глубине h_c . После снятия нагрузки упругая деформация восстанавливается, что позволяет определить упругие свойства материала.

Экспериментальная первичная кривая «нагрузка – внедрение» (диаграмма внедрения), непрерывно получаемая в процессе индентирования, показана на рисунке 1. По диаграмме определяются пиковая нагрузка P_{max} , глубина внедрения индентора h_{max} , остаточная глубина после разгрузки h_f и наклон начальной части кривой разгрузки $S = dP/dh$, который характеризует упругую жесткость контакта. При использовании в качестве индентора трехгранной пирамиды Берковича твердость исследуемой поверхности H определяется по следующей формуле:

$$H = \frac{P}{A} = 0,00387 \frac{P}{h_{\max}^2},$$

где P – нагрузка, прилагаемая к испытываемой поверхности, Н, A – площадь отпечатка под нагрузкой, мм², h_{\max} – глубина внедрения индентора, мм.

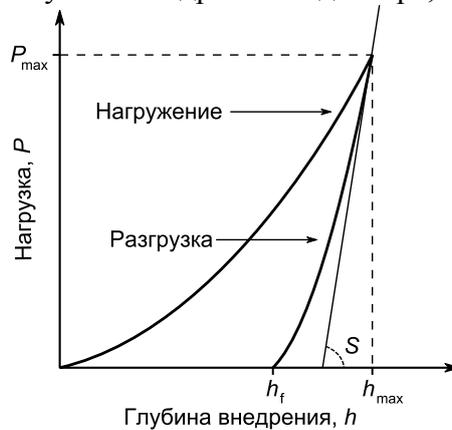


Рисунок 1 – Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

Модуль упругости исследуемого образца E определяется из приведенного модуля E_r , который рассчитывается по формуле:

$$E_r = \frac{(S\sqrt{\pi})}{2\beta\sqrt{A}}.$$

Здесь β является константой, которая зависит от геометрии индентора. Для осесимметричного индентора $\beta=1$, для индентора с квадратным сечением (пирамида Виккерса) $\beta=1,012$, для индентора с треугольным сечением (пирамида Берковича) $\beta=1,034$. Окончательно модуль упругости исследуемого материала E рассчитывается с помощью выражения:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i},$$

где ν – коэффициент Пуассона исследуемого материала, E_i и ν_i – модуль упругости и коэффициент Пуассона материала индентора. Для алмаза $E_i=1141$ ГПа и $\nu_i=0,07$.

В таблице 2 приведены физико-механические характеристики керамических образцов, спеченных в высокотемпературной печи сопротивления.

Таблица 2 – Свойства керамики, спеченной в высокотемпературной печи сопротивления

Состав	ρ , г/см ³	Θ , %	E_{IT} , МПа	H_{IT} , МПа
Al ₂ O ₃	3,232	82	389538	18662
ZrO ₂	5,345	88	242703	10582
AlN-Al ₂ O ₃	2,177	67	-	-

Данные показывают, что печное спекание в окислительной атмосфере по вышеприведенному термическому режиму не позволяет получить высокоплотную керамику. Прессовки из оксинитрида алюминия практически не спеклись. Это обусловлено окислением AlN при обжиге. Модуль нормальной упругости и твердость оксидной керамики несколько ниже табличных значений, приведенных в [8]. Физи-

ко-механические характеристики оксинитридной керамики не определяли, поскольку данные образцы имели высокую остаточную пористость, которая препятствует корректному проведению индентирования.

В таблице 3 приведены физико-механические характеристики образцов, спеченных методом ИПС. На рисунках 2-4 показаны сравнительные диаграммы, иллюстрирующие уровень физико-механических свойств керамических материалов, полученных консолидацией печным спеканием и методом ИПС.

Таблица 3 – Свойства керамики, спеченной методом ИПС

Состав	ρ , г/см ³	Θ , %	$E_{ГТ}$, МПа	$H_{ГТ}$, МПа
Al ₂ O ₃	3,629	92	405616	20058
ZrO ₂	5,539	91	247293	11837
AlN-Al ₂ O ₃	3,063	94	290663	20269

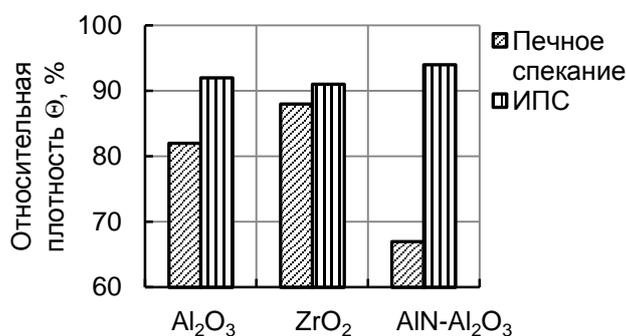


Рисунок 2 – Относительная плотность спеченной керамики

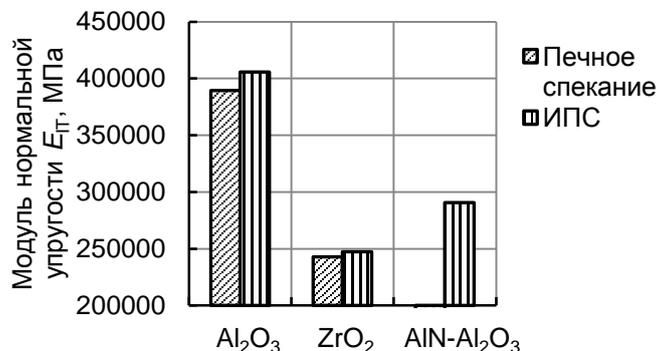


Рисунок 3 – Модуль нормальной упругости спеченной керамики

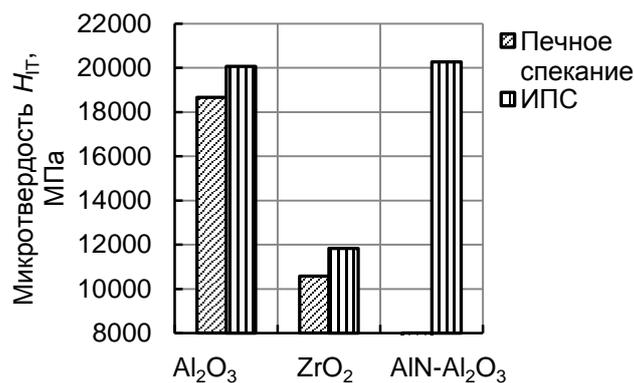


Рисунок 4 – Микротвердость спеченной керамики

Керамические материалы, спеченные методом ИПС, имеют повышенный уровень исследованных свойств по сравнению с материалами, полученными печным спеканием. Консолидирование порошков, полученных из продуктов сгорания нанопорошка алюминия посредством ИПС позволило получить высокоплотную оксинитридную керамику AlN-Al₂O₃, имеющую микротвердость, превышающую твердость корундовой керамики.

Заключение. Проведен сравнительный эксперимент с целью установления влияния способа консолидации оксидных и оксинитридных порошков на физико-механические свойства спеченной керамики. Показано, что печным спеканием пресовок из данных порошков не достигается высокий уровень плотности спеченной керамики. Это обусловлено тем, что изотермическая выдержка при температуре 1600°C не обеспечивает в полной мере диффузионный массоперенос в исследованных керамиках, в результате чего процесс залечивание пор затормаживается. Его продолжение возможно при повышении температуры спекания, однако при этом неизбежна рекристаллизация спекаемого материала, результатом которой будет являться крупнозернистая структура спеченной керамики. Такая структура приводит к деградации прочностных свойств. Получение плотной керамики на основе AlN-Al₂O₃ печным спеканием невозможно вследствие окисления AlN.

Показано, что эффективным методом консолидации оксидных и оксинитридных материалов является искровое плазменное спекание. Керамики, спеченные методом ИПС, имеют повышенный уровень физико-механических свойств по сравнению с материалами, полученными печным спеканием. Консолидирование порошков полученных механической обработкой продуктов сгорания нанопорошка алюминия посредством ИПС позволило получить высокоплотную оксинитридную керамику состава AlN-Al₂O₃.

Список литературы

1. Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // *Materials Science and Engineering*. – 2009. – R 63. – P. 127-287.
2. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P., Howe S.D., Atkinson H.V. Spark Plasma Sintering of simulated radioisotope materials within tungsten cermets // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – V. 393. – P. 108-113.

3. K.A. Khor, L.G. Yu, S.H. Chan, X.J. Chen. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS) // Journal of the European Ceramic Society. – 23 (2003). – P. 1855-1863.
4. Jun Adachi, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka. Effect of porosity on thermal and electrical properties of polycrystalline bulk ZrN prepared by spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 423 (2007). – P. 7-10.
5. НИТУ МИСиС, <http://www.misis.ru/tabid/2773/Default.aspx>
6. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // J. Material Science. – 2004. – V. 5, № 45. – P. 78-82.
7. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т.306, №1. – С. 133-139.
8. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. // Челябинск, Металлургия. – 1989. – 368 с.

РАСЧЕТ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРСПЕКТИВНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ РЕАКТОРА ТИПА ВВЭР

A.V. ЧУЙКИНА, С.С. ЧУРСИН

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: flipped2010@mail.ru

CALCULATION OF THE TEMPERATURE GRADIENT FOR NUCLEAR REACTOR FUEL VVER-1000

A.V. CHUIKINA, S.S. CHURSIN

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: flipped2010@mail.ru

Annotation The paper considers the possibility of using the dispersion of fuel in VVER-1000 reactors. Described thermal model VVER-1000 reactor fuel element.

Дисперсионное топливо – это такой вид топлива, в котором частицы делящегося материала распределены по объему неделящегося материала (матрицы) [1]. Впервые потребность в использовании дисперсионного топлива возникла при проектировании высокотемпературных газографитовых реакторов, так как, при температуре теплоносителя в 1000 °С, температура в центре таблетки достигала 2400 °С [2]. Такая большая температура создает опасные условия для работы ядерного реактора.

При использовании дисперсионного топлива градиент температуры уменьшается в несколько раз [1]. Но преимущества дисперсионного топлива можно использовать не только в высокотемпературных реакторах. При использовании диоксида урана в ВВЭР-1000 из-за большого температурного градиента (~300 °С/мм)