

# 模拟核芯 FCM 燃料的振荡烧结行为研究

何宗倍<sup>1</sup>, 陈放<sup>1</sup>, 刘佃光<sup>2</sup>, 李统业<sup>1</sup>, 曾强<sup>1</sup>

(1. 中国核动力研究设计院 核燃料元件及材料研究所, 成都 610213; 2. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 成都 610031)

**摘要:** 全陶瓷微封装弥散(FCM)燃料以其较好的固有安全性而成为核能领域研究的重点。针对 SiC 基体难以烧结的问题, 本研究利用振荡烧结具有加速传质和降低烧结温度的优势, 开展了模拟核芯 FCM 燃料振荡烧结行为研究, 重点考察了振荡烧结温度、振荡时间与振荡压力等参数对基体致密化行为的影响, 并与热压烧结结果进行了对比。结果表明, 振荡烧结温度、保温时间以及中值压力对基体致密化有重要影响, 而振荡压力的振幅对基体致密化影响不大。相比于热压烧结, 振荡烧结可以提高材料的致密度, 振荡烧结试样的致密度更高, 1850 °C 振荡烧结试样的致密度为 99.99%; 振荡烧结试样的晶粒尺寸更小, 1850 °C 振荡烧结试样的晶粒尺寸为(284±4) nm, 比同等温度下热压烧结试样的晶粒尺寸减小~27%; 振荡烧结试样的硬度更高, 1850 °C 振荡烧结试样的硬度为(26.7±0.4) GPa。借助改进的热压烧结本构方程, 计算得到试样在致密度为 90%时的应力指数  $n=1$ , 活化能  $Q=430$  kJ/mol, 致密化的主导机制为晶界扩散协调的晶界滑移。

**关键词:** FCM 燃料; SiC 基体; 振荡烧结; 致密化机理

中图分类号: TL352 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)05-0501-08

## Sintering Behavior of Simulating Core FCM Fuel *via* Hot Oscillatory Pressing

HE Zongbei<sup>1</sup>, CHEN Fang<sup>1</sup>, LIU Dianguang<sup>2</sup>, LI Tongye<sup>1</sup>, ZENG Qiang<sup>1</sup>

(1. Nuclear Fuel and Material Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

**Abstract:** Fully ceramic micro-encapsulated (FCM) fuel has become the focus of nuclear energy research because of its good inherent safety. In order to overcome the difficulty of SiC matrix densification, this study focused on the sintering behavior of simulating core FCM fuel *via* hot oscillatory pressing (HOP), taking the advantages of HOP to accelerate mass transfer and reduce sintering temperature. The influence of oscillatory sintering temperature, oscillatory time and oscillatory pressure on the matrix densification behavior was studied, and the results were compared with those of hot pressing (HP). The results indicate that the oscillatory sintering temperature, holding time, and median pressure have important effects on matrix densification, while the amplitude of oscillatory pressure has little effect. Compared with HP, the density of the samples is increased by HOP, and the density of sample sintered at 1850 °C *via* HOP is 99.99%. The grain size of the samples *via* HOP is smaller, and the grain size of the sample

收稿日期: 2023-10-23; 收到修改稿日期: 2023-12-30; 网络出版日期: 2024-01-08

基金项目: 装备预研重点实验室基金项目(6142A06200108); 中核集团基础科研项目(CNNC-JCYJ-202218)

National Defense Key Laboratory Foundation (6142A06200108); China National Nuclear Corporation Basic Research Foundation (CNNC-JCYJ-202218)

作者简介: 何宗倍(1985-), 男, 博士. E-mail: hezongbei@126.com

HE Zongbei (1985-), male, PhD. E-mail: hezongbei@126.com

通信作者: 刘佃光, 副教授. E-mail: dianguang@swjtu.edu.cn

LIU Dianguang, associate professor. E-mail: dianguang@swjtu.edu.cn

sintered *via* HOP at 1850 °C is (284±4) nm, which is ~27% less than that of the sample sintered *via* HP at the same temperature. The hardness of the samples sintered *via* HOP is higher, and the hardness of the sample sintered *via* HOP at 1850 °C is (26.7±0.4) GPa. When the density of sample is 90%, the stress exponent  $n=1$  and activation energy  $Q=430$  kJ/mol are obtained by using the modified constitutive equation of HP. The dominant mechanism of densification is grain boundary sliding, which is accommodated by the grain boundary diffusion.

**Key words:** fully ceramic micro-encapsulated fuel; SiC matrix; hot oscillatory pressing; densification mechanism

福岛核事故暴露出现有“ $\text{UO}_2\text{-Zr}$ ”燃料体系在安全性方面存在严重不足的问题,为了提高燃料在事故工况下的可靠性与安全性,耐事故燃料(ATF)逐渐成为核能领域的研究热点与重点。全陶瓷微封装弥散(FCM)燃料以其高热导、高辐照稳定性以及卓越的裂变产物包容能力等特点而成为ATF的候选燃料类型之一<sup>[1-2]</sup>。

由FCM燃料的结构组成可知,其性能与SiC基体的致密度、晶粒尺寸等微结构特征密切相关,而烧结工艺则是影响SiC微结构特征的关键。由于SiC具有强共价键,其晶界能( $\gamma_{\text{GB}}$ )和粉末表面能( $\gamma_{\text{SV}}$ )之比很高,使其烧结驱动力  $\Delta\gamma(\Delta\gamma=\gamma_{\text{SV}}/\gamma_{\text{GB}})$  很小,烧结过程中不易获得足够的能量形成晶界。另外, SiC在烧结时质点扩散速率很低,致密化所需的体积扩散和晶界扩散速率很小。因此,要获得高致密度的SiC基体必须采用一些特殊的工艺或依靠第二相的帮助。

近几年陶瓷材料的振荡烧结工艺受到国内外的广泛关注,该工艺施加的振荡压力有利于促进颗粒重排、晶界滑移和塑性变形,以及排除烧结中后期的气孔<sup>[3-8]</sup>。此外,与常规烧结工艺相比,振荡烧结工艺可以获得高度致密和性能优良的陶瓷材料<sup>[3-5, 9-10]</sup>。然而,目前关于FCM燃料的振荡烧结工艺研究相对较少,主要集中在热压烧结和放电等离子烧结(SPS)两方面<sup>[11-14]</sup>。鉴于此,开展FCM燃料的振荡烧结工艺研究可为新型燃料的研发与工艺创新奠定技术基础,本工作基于模拟核芯FCM燃料系统研究了相关工艺参数对振荡烧结行为的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 原材料

研究采用的原材料主要包括模拟核芯 TRISO 微球、 $\beta\text{-SiC}$  纳米粉、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉与  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉,其中  $\beta\text{-SiC}$  纳米粉、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉与  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉的粒径均在 40 nm 左右。模拟核芯 TRISO 微球的尺寸在 1 mm 左右,从里到

外依次是疏松热解碳层、内致密碳层、碳化硅层和外致密碳层,厚度依次约为 43、22、36 和 13  $\mu\text{m}$ 。

### 1.2 试验方法

采用振荡烧结(HOP)方法对模拟核芯 FCM 芯块进行烧结致密化,并与热压烧结(HP)进行对比。振荡烧结升温过程如图 1 所示:室温~1200 °C,升温速率 10 °C/min; 1200~1600 °C,升温速率 5 °C/min; 1600 °C~目标温度,升温速率 3 °C/min; 在目标温度保温一段时间;保温结束后断电,随炉冷却。压力设置(图 1):从室温到目标温度,保持 3 MPa 的较小压力;目标温度下将压力增大到目标压力并保压一段时间;保温结束后,卸压,随炉冷却。烧结气氛为真空,真空度<10 Pa。实验振荡频率均为 2 Hz。

为系统研究烧结温度、保温时间、中值压力以及压力振幅对振荡烧结行为的影响,设置了如表 1 所示的烧结工艺参数。

利用阿基米德排水法测量样品的密度。使用 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical Empyrean)对烧结后的芯块进行物相分析。利用扫描电子显微镜(SEM, Sigma 500, ZEISS)表征烧结后芯块的微观形貌。使用维氏硬度计(200HV-5, 莱州华银试验仪器有限公司)测量芯块的硬度,加载压力为 9.8 N,保压时间为 15 s,每个样品取 10 组有效压痕,计算平均值。

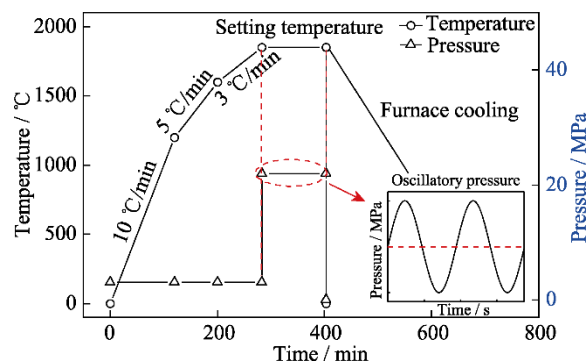


图 1 振荡烧结工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hot oscillatory pressing

表 1 模拟核芯 FCM 燃料的振荡烧结和热压烧结参数				
Table 1 Sintering parameters of simulated core FCM fuel via hot oscillatory pressing and hot pressing				
No.	$T/^{\circ}\text{C}$	$t/\text{h}$	$\sigma_{\text{m}}/\text{MPa}$	$\sigma_{\text{a}}/\text{MPa}$
HOP-1	1600	1	20	5
HOP-2	1600	2	20	5
HOP-3	1650	1	20	5
HOP-4	1650	2	20	5
HOP-5	1700	1	20	5
HOP-6	1700	2	20	5
HOP-7	1750	0	20	5
HOP-8	1750	1	20	5
HOP-9	1750	2	20	5
HOP-10	1750	2	10	5
HOP-11	1750	2	15	5
HOP-12	1750	2	20	1
HOP-13	1750	2	20	3
HOP-14	1800	2	20	5
HOP-15	1850	2	20	5
HP-1	1700	2	20	0
HP-2	1750	2	20	0
HP-3	1800	2	20	0
HP-4	1850	2	20	0

$T$ -sintering temperature;  $t$ -holding time;  $\sigma_{\text{m}}$ -median pressure;  $\sigma_{\text{a}}$ -amplitude pressure

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对烧结致密化的影响

从图 2(a)可以看出,随着烧结温度升高,试样的初始密度和最终密度都相应升高,说明烧结温度对试样的致密化起着重要作用<sup>[15-17]</sup>。图 2(b)给出了在不同烧结温度下,试样的致密化速率随密度的变化曲线,从中可以看出,试样的致密化速率随着密度的升高而减小,随着烧结温度的升高而增大,这与其他体系的致密化趋势一致<sup>[5,6,9]</sup>。

从表 2 可以看出,经过保温,试样致密度会得到显著提高,气孔率明显降低。经 2 h 保温后,试样的密度为 3.75 g/cm<sup>3</sup>,致密度为 97.9%,开气孔率为 1.48%,说明在给定温度下,保温时间对致密化起着重要作用。借助密度计算的混合法则,计算出 SiC 基体的密度为 3.13 g/cm<sup>3</sup>,致密度达到 97.4%。

从图 3 可以看出,随着中值压力增大,相同保温时间下,试样的密度明显增大,说明中值压力对试样的致密化也起着重要作用<sup>[7,17]</sup>。

从图 4 可以看出,在给定压力振幅范围内,相同保温时间下,试样的密度无明显差别,也就是说,压力振幅对致密度的影响较小。

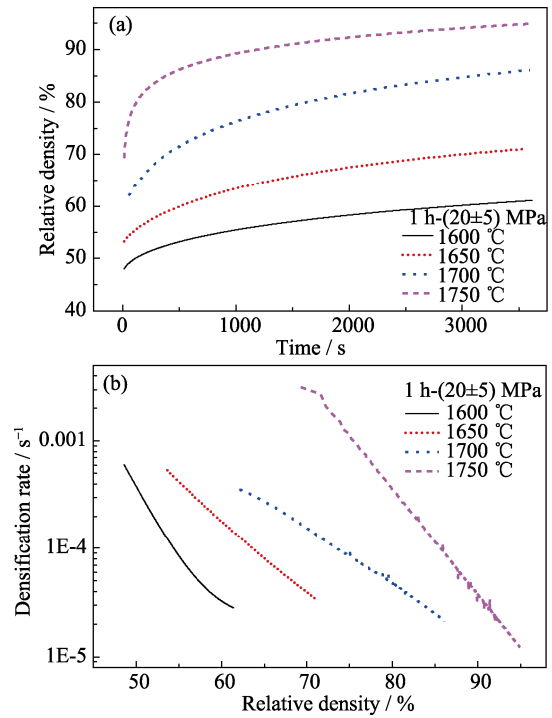


图 2 不同烧结温度下振荡烧结试样的致密化曲线  
Fig. 2 Densification curves of samples sintered via hot oscillatory pressing at different temperatures  
(a) Relative density-time curves; (b) Densification rate-relative density curves

表 2 不同保温时间下试样致密度及开气孔率  
Table 2 Densities and open porosities of samples under different holding time

No.	$T/^{\circ}\text{C}$	$t/\text{h}$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Open porosity/%	$\rho_{\text{m}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
HOP-7	1750	0	2.65	26.57	2.04
HOP-8	1750	1	3.63	3.68	3.00
HOP-9	1750	2	3.75	1.48	3.13

$T$ -sintering temperature;  $t$ -holding time;  $\rho$ -sample density;  $\rho_{\text{m}}$ -SiC matrix density

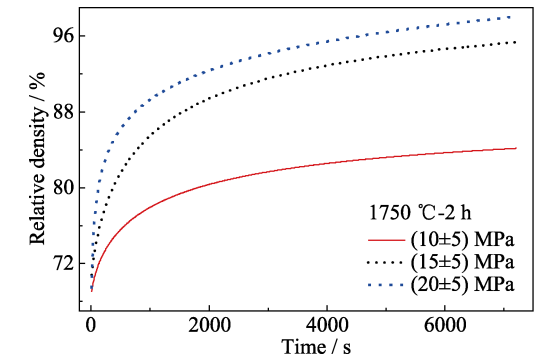


图 3 不同中值压力下振荡烧结试样的致密化曲线  
Fig. 3 Densification curves of samples sintered via hot oscillatory pressing under different median pressures

图 5 给出了不同温度下振荡烧结试样的 XRD 图谱。从图中可以看出,当烧结温度 $\leq 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,试样主相为 $\beta$ -SiC,次相为 $t\text{-ZrO}_2$ ,还有少量 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相是由添加的烧结助剂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 在高

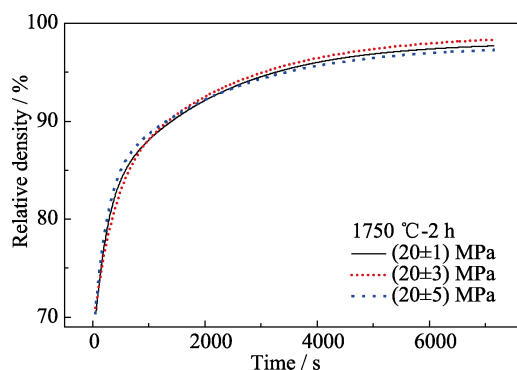


图 4 不同压力振幅下振荡烧结试样的致密化曲线

Fig. 4 Densification curves of samples sintered via hot oscillatory pressing at different pressure amplitudes

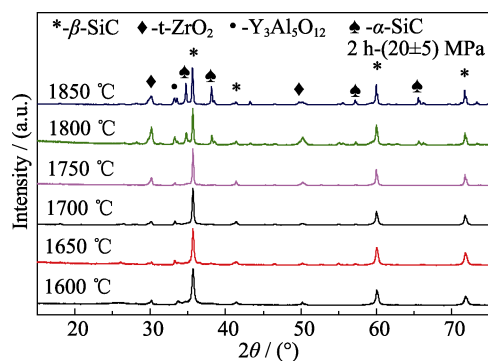


图 5 不同温度下振荡烧结试样的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of samples sintered via hot oscillatory pressing at different temperatures

温下发生反应生成的。当烧结温度 $>1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,可能由于液相的生成,促进了 $\beta\text{-SiC}$ 向 $\alpha\text{-SiC}$ 的转化,且随着烧结温度升高, $\alpha\text{-SiC}$ 的含量越来越高<sup>[18]</sup>。为了抑制 $\beta\text{-SiC}$ 向 $\alpha\text{-SiC}$ 的转化,烧结温度需要控制在 $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。

## 2.2 振荡烧结与热压烧结对比

图 6 给出了不同温度下振荡烧结和热压烧结的致密化曲线。从图 6 中可以看出,  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热压烧结试样的致密度( $92.6\%$ )大于振荡烧结试样( $91.0\%$ ),

这可能是由于振荡烧结时,材料的致密化对压力比较敏感<sup>[15,19]</sup>,当压力小于 $20\text{ MPa}$ 时,材料致密化速率较低。当试样的烧结温度升高到 $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时(图 6),振荡烧结试样的致密度( $98.0\%$ )显著高于热压烧结试样( $95.7\%$ ),说明在此条件下振荡压力有助于材料致密化。为了促进 SiC 基体烧结,通常在 SiC 基体里面添加烧结助剂  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ , 烧结助剂在 $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时会产生黏滞流动<sup>[18]</sup>,这有助于 SiC 基体的原子扩散,从而促进 SiC 基体的烧结。综合分析 $1700$ 和 $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的致密化数据,发现振荡压力可能促进烧结助剂在晶界处的黏滞流动,使其在晶界处分布得更均匀,进而促进致密化。当烧结温度进一步升高(图 6),振荡烧结试样的致密度略高于热压烧结试样,两种烧结技术得到试样的致密度差别很小,可能是因为烧结温度高于 $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,烧结助剂的流动性比较好<sup>[20-21]</sup>,SiC 基体的原子扩散明显加快,导致试样的致密度相近。

图 7 给出了振荡烧结与热压烧结试样的晶粒尺寸随烧结温度及相对密度的变化曲线。从图 7(a)中可以看出,振荡烧结试样比热压烧结试样的晶粒尺寸更小,这与文献[8, 22]报道的趋势一致。此外,从试样的晶粒尺寸随相对密度变化曲线(图 7(b))

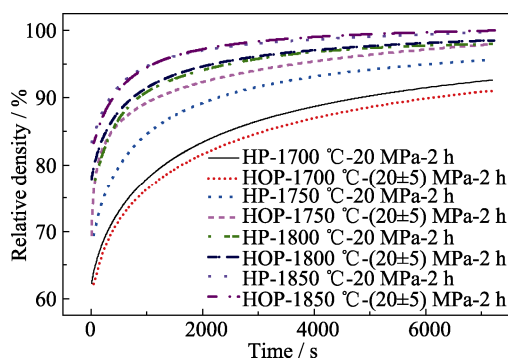


图 6 不同温度下振荡烧结和热压烧结试样的致密化曲线

Fig. 6 Densification curves of samples sintered via hot oscillatory pressing and hot pressing at different temperatures

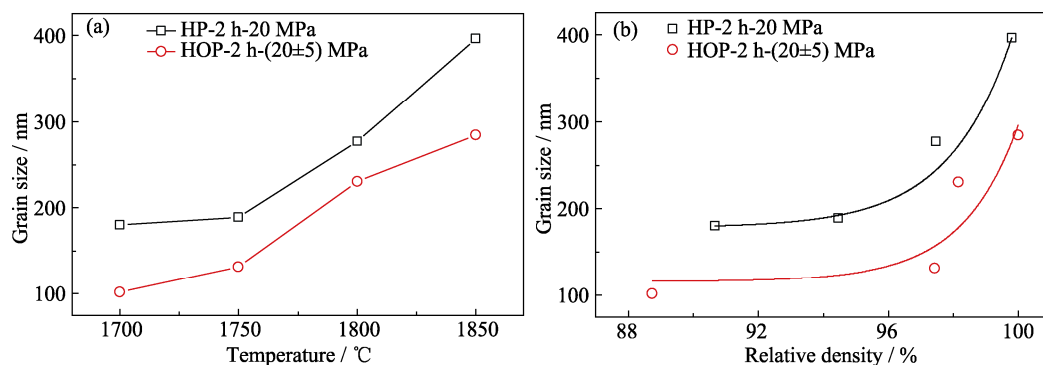


图 7 振荡烧结和热压烧结试样的晶粒尺寸随(a)烧结温度和(b)相对密度的变化曲线

Fig. 7 Grain size of samples sintered via hot oscillatory pressing and hot pressing as function of (a) sintering temperature and (b) relative density



可以看出, 在相同致密度下, 振荡烧结试样的晶粒尺寸更小, 说明振荡压力有效抑制了晶粒生长<sup>[3, 6]</sup>。依据经验公式<sup>[15]</sup>, 晶粒生长速率、扩散系数、晶界能以及曲率半径存在公式(1)所示关系:

$$\frac{dG}{dt} \approx A \frac{D}{T} \frac{\gamma_{gb}}{r} \quad (1)$$

其中,  $\frac{dG}{dt}$  为晶粒生长速率,  $A$  为常数,  $D$  为扩散系数,  $T$  为温度,  $\gamma_{GB}$  为晶界能,  $r$  为曲率半径。由于所用原料相同, 只是烧结制度不同, 所以认为在相同温度下扩散系数是一致的。因此, 晶粒生长速率的差别可能是振荡压力导致晶界能或者曲率半径变化引起的<sup>[15, 23]</sup>。

图 8 给出了 1850 °C 振荡烧结与热压烧结条件下样品的断面形貌及晶粒尺寸分布图。从图 8(a, b) 可以看出, 烧结试样近乎致密, 只有少量气孔; 晶粒形貌呈等轴状, 无明显织构现象。相比于热压烧结试样, 振荡烧结试样晶粒尺寸更细小, 且气孔数量明显较少。图 8(c, d) 进一步给出了振荡烧结试样和热压烧结试样的晶粒尺寸分布。1850 °C 振荡烧结和热压烧结试样统计的晶粒尺寸分别为  $(284 \pm 4)$  和  $(393 \pm 7)$  nm, 振荡烧结试样的晶粒尺寸显著小于热压烧结试样。此外, 从晶粒尺寸分布图来看, 振荡烧结试样的晶粒尺寸分布更窄, 也就是说其晶粒分布

更为均匀。

为了比较烧结后材料的性能, 用压痕法测试了振荡烧结和热压烧结试样的硬度。从图 9(a) 可以看出, 随着烧结温度升高, 试样的硬度逐渐增大。相比于同一烧结温度的热压烧结试样, 振荡烧结试样的硬度更大。振荡烧结试样的硬度值偏差明显小于热压烧结试样, 这可能与振荡烧结试样的微观结构更均匀有关。这种微观结构的均匀性在其他振荡烧结体系也有被报道<sup>[16, 22, 24]</sup>。众所周知, 陶瓷材料的硬度主要与晶粒尺寸和密度有关。当晶粒尺寸  $> 0.25$  mm 时, 其对硬度的影响可忽略不计<sup>[25]</sup>。图 9(b) 给出试样的硬度随气孔率的变化曲线。无论是振荡烧结试样还是热压烧结试样, 硬度都随气孔率的减小而增大, 且都在一条曲线上, 说明试样硬度增强主要归因于致密度的提高<sup>[8, 15, 26-27]</sup>。

### 2.3 振荡烧结致密化机理

压力烧结过程中的致密化可类比高温蠕变过程。当外加压力产生的驱动力大于曲率产生的驱动力, 且试样致密度  $\leq 90\%$  时, 压力烧结不同阶段的致密化速率可用公式(2)描述<sup>[28]</sup>:

$$\dot{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{HD(\phi P_a)^n}{G^m kT} \quad (2)$$

式中,  $\dot{\rho}$  为致密化速率,  $\rho$  为相对密度,  $H$  为数值常数,  $D$  为扩散系数,  $G$  为晶粒尺寸,  $k$  为波尔兹曼常

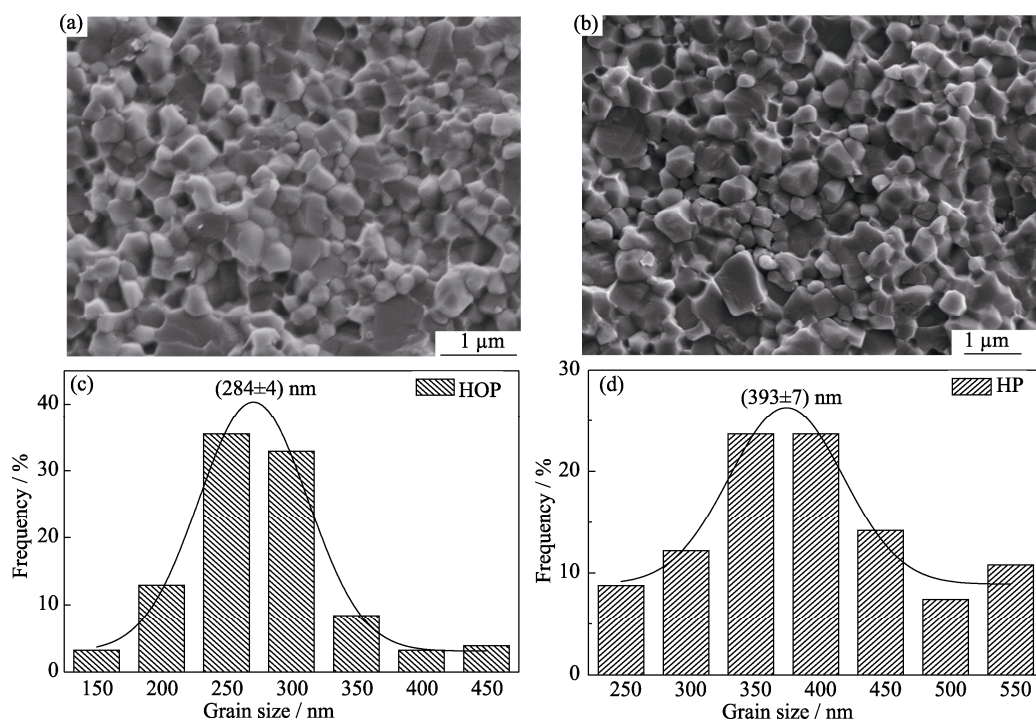


图 8 1850 °C 烧结试样断面 SEM 照片及其晶粒尺寸分布图

Fig. 8 SEM images of fracture surface and grain size distributions of samples sintered at 1850 °C (a, c) Hot oscillatory pressing (2 h-(20±5) MPa); (b, d) Hot pressing (2 h-20 MPa)

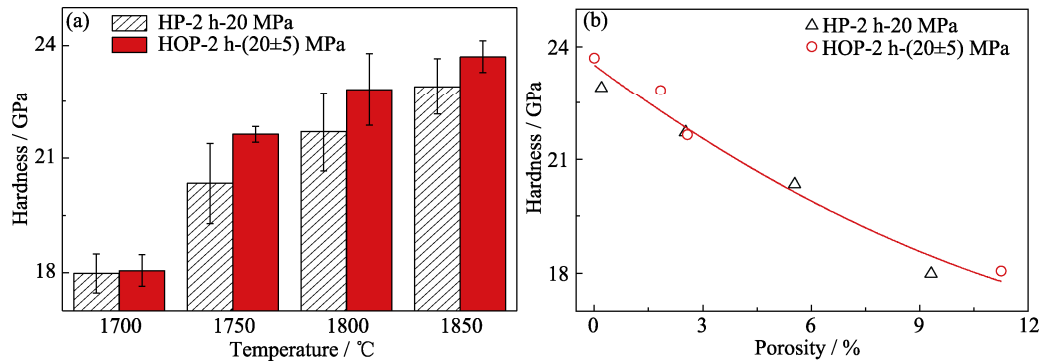


图 9 振荡烧结和热压烧结试样的硬度随(a)烧结温度和(b)气孔率的变化曲线

Fig. 9 Hardness of samples sintered *via* hot oscillatory pressing and hot pressing as function of (a) sintering temperature and (b) porosity

数,  $T$  为绝对温度,  $\varphi$  为应力强化因子,  $P_a$  为压力,  $n$  和  $m$  分别为应力指数和晶粒指数(取决于烧结机制)。

其中, 应力强化因子  $\varphi$  可表示为:

$$\varphi = \frac{1 - \rho_0}{\rho^2 (\rho - \rho_0)} \quad (3)$$

式中,  $\rho_0$  为施加压力达到  $P_a$  时的生坯密度。

在一定温度下, 当晶粒尺寸无明显增大时, 公式(2)可以简化为:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = A(\varphi P_a)^n \quad (4)$$

式中,  $A$  为常数。将上式两边开  $n$  次方, 则公式(4)变为:

$$\left( \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right)^{\frac{1}{n}} = A^{\frac{1}{n}} (\varphi P_a) \quad (5)$$

$n$  分别取 1、2、3, 根据公式(5)的关系式作图, 再用线性关系进行拟合, 相似度最高的为合适的应力指数, 从而推测可能的致密化机理。

图 10 给出  $n=1$  时, 根据公式(5)得到的致密化速率-有效应力的关系曲线, 从图中的拟合结果来看, 当  $n=1$  时, 致密化速率-有效应力的相似度都大于 97%。相比于  $n=2, 3$  的拟合结果(见表 3),  $n=1$  时, 致密化速率-有效应力的相似度最高。一般来说, 应力指数

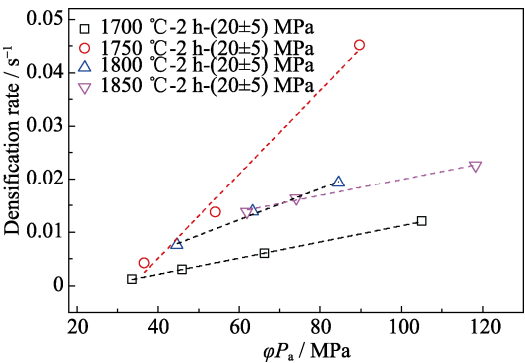


图 10 当  $n=1$  时振荡烧结试样的致密化速率-有效应力曲线

Fig. 10 Densification rate-effective stress plots of samples sintered *via* hot oscillatory pressing by taking  $n=1$

$n=1$  对应着扩散、黏性流动及晶界滑移机制<sup>[6,29]</sup>。由于 1700 °C 的烧结温度低于烧结助剂  $Y_3Al_5O_{12}$  的液相点, 所以排除黏性流动机制。此外, 从图 8 所示的微观结构来看, 烧结试样的晶粒形貌为等轴晶, 无明显织构现象, 所以最可能主导致密化的机制是扩散协调的晶界滑移。

公式(2)中扩散系数  $D$  的基本方程如公式(6)所示:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6)$$

式中,  $D$  为扩散系数,  $D_0$  为频率因子,  $Q$  为活化能,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度。综合公式(2, 6), 可以得到如下近似公式:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{H(\varphi P_a)^n}{G^m kT} D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7)$$

将上述公式两边取对数, 在晶粒尺寸无明显增大且取  $n=1$  的情况下, 可以得到如下近似关系:

$$\ln\left(\frac{T}{\varphi P_a} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}\right) \propto -\frac{Q}{RT} \quad (8)$$

依据公式(8), 可以计算振荡烧结试样的表观活化能。

Bind 等<sup>[30]</sup>以及 Ray 等<sup>[31]</sup>等分别报道了添加  $B_4C$  的热压烧结 SiC 的活化能为  $(482 \pm 75)$  和  $(643 \pm 37)$  kJ/mol。Yang 等<sup>[32]</sup>报道了 B 和 C 无压烧结的活化能为 543~669 kJ/mol。Hase 等<sup>[33]</sup>测定了添加 B 和 C

表 3 不同应力指数( $n$ )下致密化速率-有效应力的相似度

Table 3 Similarity between densification rate and effective stress at different stress exponents ( $n$ )

$T/^\circ\text{C}$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
1700	0.9994	0.9740	0.9476
1750	0.9773	0.9986	0.9874
1800	0.9904	0.9647	0.9528
1850	0.9858	0.9742	0.9695

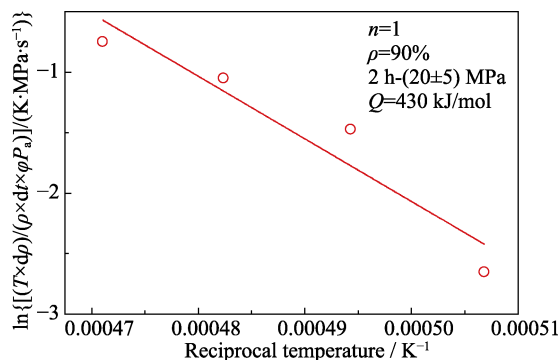


图 11 不同温度下振荡烧结试样的 Arrhenius 关系曲线

Fig. 11 Arrhenius relationship curve of samples sintered via hot oscillatory pressing at different temperatures

的无压烧结 SiC 的活化能为(837±121) kJ/mol。Jana 等<sup>[34]</sup>通过恒热速率实验确定了添加 C 和 B<sub>4</sub>C 添加剂时 SiC 致密化的有效活化能, 发现有效活化能随相对密度呈线性增加(当有效活化能由(407±50) kJ/mol 增加到(1132±75) kJ/mol 时, 相对密度由 75% 增加到 95%)。碳在 SiC 晶格和晶界的扩散活化能分别为 (840±14) 和 (563±7) kJ/mol, 而硅在 SiC 晶格中的扩散活化能为 (911±5) kJ/mol<sup>[35]</sup>。当致密度为 90% 时, 依据振荡烧结试样在不同温度下的 Arrhenius 关系曲线(图 11), 经线性拟合并计算得到振荡烧结的活化能为 430 kJ/mol, 与碳在 SiC 晶界的扩散活化能相近。因此, SiC 基体的致密化主导机制是晶界扩散协调的晶界滑移。

### 3 结论

本研究以 SiC 纳米粉和模拟核芯 TRISO 微球为原料, 采用振荡烧结的方法制备了模拟核芯 FCM 燃料, 重点研究了烧结温度、保温时间、中值压力以及压力振幅对模拟核芯 FCM 燃料致密化行为的影响, 结论如下:

(1) 烧结温度对试样的致密化有明显影响, 试样的致密度随着烧结温度的升高而显著增大; 保温时间对试样的致密化有明显影响, 试样的致密度随着保温时间的延长而增大, 保温 2 h 时烧结试样的致密度最高; 中值压力对试样的致密化有明显影响, 试样的致密度随着中值压力的增大而增大, 中值压力为 20 MPa 时, 烧结试样的致密度最高; 压力振幅对试样的致密化无明显影响, 不同振幅下, 试样的致密度几乎一致。

(2) 振荡烧结的最优工艺参数为 1850 °C-(20±5) MPa-2 h-2 Hz, 对应试样的致密度为 99.99%, 晶粒尺寸为 (284±4) nm, 硬度为 (26.7±0.4) GPa。

(3) 借助压力烧结的本构模型, 计算得到应力指数  $n=1$ , 表观活化能  $Q=430$  kJ/mol, 致密化的主导机制为晶界扩散协调的晶界滑移。

### 参考文献:

- [1] KIM H J, KANG E S, KIM Y W, *et al.* Effects of starting powder on microstructure and thermal conductivity of pressureless-sintered fully ceramic microencapsulated fuels. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**: 783.
- [2] KIM H M, KIM Y W, LIM K Y. Pressureless sintered silicon carbide matrix with a new quaternary additive for fully ceramic microencapsulated fuels. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**: 3971.
- [3] ZHAO K, FENG P, TAN J, *et al.* A new route to fabricate high-performance binderless tungsten carbide: dynamic sinter forging. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106**: 3343.
- [4] LIU D, FAN J, ZHAO K, *et al.* Preparation of super-strong ZrO<sub>2</sub> ceramics using dynamic hot forging. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**: 733.
- [5] FAN L, SONG X, ZHAO P, *et al.* Super strong B<sub>4</sub>C ceramics prepared by dynamic sinter forging. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**: 4209.
- [6] FAN J, LIU D, ZHAO K, *et al.* Densification kinetics and mechanism of zirconia ceramics via hot oscillating pressing. *Open Ceramics*, 2023, **13**: 100323.
- [7] HE H, ZHAO R, TIAN H, *et al.* Sintering behavior of alumina whisker reinforced zirconia ceramics in hot oscillatory pressing. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**: 893.
- [8] LIU D, ZHANG X, FAN J, *et al.* Sintering behavior and mechanical properties of alumina ceramics exposed to oscillatory pressure at different sintering stages. *Ceramics International*, 2021, **47**: 23682.
- [9] HE H, SHAO G, ZHAO R, *et al.* Oscillatory pressure-assisted sinter forging for preparation of high-performance SiC whisker reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**: 321.
- [10] ZHU T, XIE Z. Ultrastrong tough zirconia ceramics by defects-engineering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**: 1617.
- [11] TERRANI K A, KIGGANS J O, KATOH Y, *et al.* Fabrication and characterization of fully ceramic microencapsulated fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, **426**: 268.
- [12] SNEAD L L, TERRANI K A, KATOH Y, *et al.* Stability of SiC-matrix microencapsulated fuel constituents at relevant LWR conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **448**: 389.
- [13] CAO F, FAN X, LIU B, *et al.* Microstructure and thermal conductivity of fully ceramic microencapsulated fuel fabricated by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**: 4224.
- [14] COLOGNA M, TYRPEKL V, ERNSTBERGER M, *et al.* Sub-micrometre grained UO<sub>2</sub> pellets consolidated from sol gel beads using spark plasma sintering (SPS). *Ceramics International*, 2016, **42**: 6619.
- [15] LI J, FAN J, YUAN Y, *et al.* Effect of oscillatory pressure on the sintering behavior of ZrO<sub>2</sub> ceramic. *Ceramics International*, 2020, **46**: 13240.
- [16] YUAN Y, FAN J, LI J, *et al.* Oscillatory pressure sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46**: 15670.
- [17] FENG B, ZHOU Y, PENG C, *et al.* Vibration assisted hot-press sintering of AlN ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98**: 1711.
- [18] GUBERNAT A, STOBIEKSKI L, LABAJ P. Microstructure and

- mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**: 781.
- [19] FAN J, YUAN Y, LI J, *et al.* Densification and grain growth in oscillatory pressure sintering of alumina toughened zirconia ceramic composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **845**: 155644.
- [20] GAO Y, GAO K, FAN L, *et al.* Oscillatory pressure sintering of WC-Fe-Ni cemented carbides. *Ceramics International*, 2020, **46**: 12727.
- [21] GAO K, XU Y, TANG G, *et al.* Oscillating pressure sintering of W-Ni-Fe refractory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **805**: 789.
- [22] XIE Z, LI S, AN L. A novel oscillatory pressure-assisted hot pressing for preparation of high performance ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97**: 1012.
- [23] LI S, XIE Z, XUE W. Microstructure and mechanical properties of zirconia ceramics consolidated by a novel oscillatory pressure sintering. *Ceramics International*, 2015, **41**: 10281.
- [24] GAO K, ZHAO J, SUN D, *et al.* W-Ni-Fe refractory alloy sintered by hot oscillating pressure under different amplitudes. *Advanced Engineering Materials*, 2023, **25**: 2201899.
- [25] PARK H S, RUDD R E, CAVALLO R M, *et al.* Grain-size-independent plastic flow at ultrahigh pressures and strain rates. *Physical Review Letters*, 2015, **114**: 065502.
- [26] LIU D, DU X, ZHAO K, *et al.* Sintering behavior and mechanical properties of  $\beta$ -SiC ceramics under oscillatory pressure. *Ceramics International*, 2024, **50**: 1231.
- [27] LI W, LIU D, WANG K, *et al.* High entropy oxide ceramics (MgCoNiCuZn)O: flash sintering synthesis and properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**: 1289.
- [28] RAHAMAN M N. Ceramics processing and sintering, 2nd edition. New York: Marcel Dekker Inc., 2003.
- [29] LIU D, WANG K, ZHAO K, *et al.* Creep behavior of zirconia ceramics under a strong DC field. *Scripta Materialia*, 2022, **214**: 114654.
- [30] BIND J M, BIGGERS J V. Hot-pressing of silicon carbide with 1% boron carbide addition. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **58**: 304.
- [31] RAY D A, KAUR S, CUTLER R A, *et al.* Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **91**: 1135.
- [32] YANG X, JIANG D L, TAN S H, *et al.* Densification kinetics and mechanism of  $\beta$ -SiC pressureless sintering. *Journal of Inorganic Materials*, 1992, **7(1)**: 25.
- [33] HASE T, SUZUKI H. Initial-stage sintering of  $\beta$ -SiC with concurrent boron and carbon additions. *Journal of the Ceramic Association of Japan*, 1980, **88**: 258.
- [34] JANA D C, SUNDARARAJAN G, CHATTOPADHYAY K. Effective activation energy for the solid-state sintering of silicon carbide ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, **49**: 5599.
- [35] MALINGE A, COUPÉ A, PETITCORPS Y L, *et al.* Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**: 4393.