

氮化铀核燃料烧结过程的相场模拟*

申文龙¹⁾ 廖宇轩¹⁾ 吴学志²⁾ 李培^{1)†} 柳文波^{1)3)‡}

1) (西安交通大学核科学与技术学院, 西安 710049)

2) (中国原子能科学研究院, 北京 102413)

3) (西安交通大学, 陕西省先进核能技术重点实验室, 西安 710049)

(2025年6月12日收到; 2025年11月19日收到修改稿)

本文构建了基于巨势 (grand potential) 的氮化铀烧结相场模型, 模型中同时考虑了物质扩散过程和颗粒的刚体运动过程, 该模型可以扩大界面宽度以增大模拟体系的空间尺度. 首先, 对所构建模型进行验证分析, 界面平衡后相场变量呈现出对称分布, 颗粒的刚体运动机制可以显著促进致密化过程. 然后, 模拟了不同温度下的双颗粒烧结过程, 结果表明烧结颈的增长过程符合幂函数关系, 幂指数 n 为 7.14, 表明该过程中的主要传质机制为表面扩散. 随着烧结温度的升高, 烧结颈增长速率加快, 晶界内部的空位最大偏析量增大. 最后, 研究了不同温度下的多颗粒烧结过程, 烧结颈之间接触重叠形成复杂的晶界结构, 内部孔隙由不规则形状向圆弧形转化. 致密化过程中孔隙先是以空位的形式富集在晶界处, 再沿晶界传输至外部气相或体积更大的孔隙中. 平均孔径先缓慢增大后保持稳定. 随着烧结温度由 1723 K 升高至 1873 K, 致密化程度不断加深.

关键词: 相场模拟, 氮化铀, 烧结, 巨势, 扩散**DOI:** 10.7498/aps.75.20250754**CSTR:** 32037.14.aps.75.20250754

1 引言

核燃料是核反应堆中的核心部件, 在核反应堆中核燃料通过链式裂变反应产生大量热量, 再转化为其他能量形式. 为了提高核反应堆的安全性和经济性, 新型核燃料成为核能研究领域重要的研发方向之一^[1]. 相比于目前最广泛采用的二氧化铀 (UO_2) 燃料, 氮化铀 (UN) 燃料具有更高的热导率和铀密度^[2], 其可以降低燃料温度, 延长换料周期^[3], 展现了巨大的应用前景. 烧结是 UN 燃料制备过程中的重要步骤, UN 芯块的微观结构和服役性能受到烧结工艺参数的显著影响^[4-6]. 然而, 利用实验和表征测试手段研究不同烧结工艺参数对微

观结构的影响盲目性大, 研发成本高, 周期长. 近年来, 计算机数值模拟技术的兴起使得预测陶瓷材料的微观结构和性能成为可能. 数值模拟技术不仅能加深对烧结过程的理解, 为性能优化提供理论指导, 其所需的经济和时间成本也远远小于实验方法^[7]. 因此, 利用数值模拟技术研究 UN 燃料烧结过程具有重要意义.

烧结过程的数值模拟技术主要包括分子动力学法^[8]、元胞自动机法^[9]、蒙特卡罗法^[10]和相场方法^[11]等. 分子动力学通过分析微观粒子的运动过程模拟烧结过程的扩散行为, 但只适用于小空间尺度、少颗粒数的烧结过程^[7]. 元胞自动机法利用特定变化规则使体系格点发生演化, 避免求解大量偏微分方程, 但难以精确再现烧结中的结构演化过

* 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金 (批准号: U2130105) 和中国核工业集团有限公司领创科研项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lipei0916@xjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liuwenbo@xjtu.edu.cn

程. 蒙特卡罗法模型原理简单, 但需要足够多的样本数量确保计算精度, 对多颗粒烧结体系的计算效率较低. 相场方法以经典热、动力学理论为基础, 将材料组织考虑为场变量, 利用偏微分方程组描述微观组织的演化过程, 广泛应用于材料微观组织演化模拟当中^[12]. 烧结是一种复杂的材料加工过程, 多种物理过程同时发生: 物质扩散、晶界移动以及颗粒的平移和转动等, 其涉及复杂界面的变化. 而相场方法无需对界面显示追踪, 计算效率高, 适用于模拟多颗粒复杂形貌的烧结过程. 然而, 烧结模型与两相晶粒长大模型的区别在于需要考虑颗粒的运动^[13]. Wang^[13] 所提出的相场模型是许多烧结相场模型的基础, 此模型首次将颗粒的刚体运动考虑到相场模型当中. 颗粒的刚体运动在致密化过程中起着重要作用, 它的引入可以更全面地反映不同机制的传质过程及相互作用. Deng^[14] 通过对迁移率系数的修正, 使得界面处物质扩散方向更符合明锐界面模型. Ahmed 等^[15] 建立了模型参数和材料物性参数之间的关系, 便于对模拟结果进行分析. 然而, 烧结颗粒空间尺度通常为微米量级, 真实材料的界面宽度通常为纳米量级, 若采用纳米级别的分辨率将大大降低计算效率, 必须扩大相场模型中扩散界面的厚度以符合实际烧结中的空间尺度, 而基于巨势的相场模型在解决这一问题有很大的优势.

在巨势 (grand potential) 相场模型中, 化学势场替代浓度场成为模型的基本变量, 通过解耦体相性质和界面性质, 使得网格分辨率不再影响界面的热力学和动力学性质, 因此可以独立地调整模型中的界面宽度, 从而实现较大空间尺度的模拟^[16]. 近年来, 已经有许多研究者开展了基于巨势相场模型的研究^[17-21]. Plapp^[17] 通过类比纯物质凝固相场模型的特点, 构建了以化学势作为基本变量的合金凝固巨势相场模型, 在不增加计算复杂度的前提下, 实现了体相性质与界面性质的解耦. Aagesen 等^[18] 构建了描述多相、多晶、多组分演化的巨势相场模型, 并证明巨势相场模型可用于模拟相分离. Hötzer 等^[19] 将巨势相场模型应用于烧结过程的模拟, 模型中考虑了表面扩散、晶界扩散和体积扩散, 研究了不同扩散机制作用下的烧结过程. Greenquist 等^[20,21] 基于 Aagesen 等^[18] 开发的巨势相场模型, 提出了一种烧结相场模型, 模型中同样考虑了物质扩散过程, 模拟结果表明该模型能够捕捉到烧结微

结构演化过程. 然而, 上述巨势相场模型都未考虑颗粒的刚体运动这一重要传质机制. 在自由能相场模型中, 刚体运动机制常被采用于烧结致密化模拟当中, 且得到了较为准确有效的模拟结果. 因此, 为了更好地捕捉烧结过程中的微结构演化过程特别是致密化过程, 且让模拟尺度更接近实际, 有必要开发同时考虑多种物质扩散和颗粒刚体运动的巨势烧结相场模型, 进一步为 UN 烧结机理提供理论支撑.

本文考虑了物质扩散过程和颗粒的刚体运动过程, 以巨势作为热力学势建立了 UN 陶瓷的烧结相场模型. 首先, 对该模型中相场变量在晶界与表面处的对称分布和颗粒刚体运动的作用进行了验证; 然后, 模拟了不同温度下 UN 双颗粒之间烧结颈的增长过程, 并计算了不同温度下晶界处空位分数的变化情况; 最后, 将模型用于模拟多颗粒的烧结过程, 研究了多颗粒烧结中的组织结构变化和烧结温度对致密化过程的影响.

2 相场模型

2.1 基于巨势的烧结相场模型

在本模型中, 假设每个颗粒都是单晶, 引入一组描述不同颗粒取向的序参量 ($\eta_{s1}, \eta_{s2}, \dots, \eta_{sn}$) 来区分不同 UN 固相颗粒或晶粒, n 代表固相颗粒的取向数; 引入序参量 η_v 代表气相. 在颗粒或者孔隙内部, 序参量大小保持恒定; 在界面处, 与之相关的序参量平滑变化. 取向为 i 的颗粒内部, η_{si} 的取值为 1, 其余序参量 ($\eta_{s1}, \eta_{s2}, \dots, \eta_{s(i-1)}, \eta_{s(i+1)}, \dots, \eta_{sn}; \eta_v$) 取值都为 0. 在孔隙内部, η_v 的取值为 1, 固相颗粒序参量 ($\eta_{s1}, \eta_{s2}, \dots, \eta_{sn}$) 取值全为 0. U 原子的原子分数表示为 c , 则 U 原子的数密度表示为^[17]

$$\rho = c/v_a, \quad (1)$$

式中, v_a 表示原子体积 (m^3). 在本模型中, 假设 U 原子和 U 空位体积相同.

模型中的巨势泛函为^[17]

$$\Omega = \int_V [\omega_{\text{mw}} + h_s(\eta_v)\omega_s + h_v(\eta_v)\omega_v + \omega_{\text{grad}}] dV, \quad (2)$$

式中, ω_{mw} 为多势阱函数; ω_s 和 ω_v 分别为固相和气相的巨势密度函数; h_s 和 h_v 为插值函数; ω_{grad} 为梯度项, 在界面处具有非零值. 多势阱函数 ω_{mw} 表示为^[20]

$$\omega_{\text{mw}} = \varepsilon(\eta_v) \left[\left(\frac{\eta_v^4}{4} - \frac{\eta_v^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\eta_{si}^4}{4} - \frac{\eta_{si}^2}{2} \right) + \gamma \left(\eta_v^2 \sum_{i=1}^n \eta_{si}^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \eta_{si}^2 \eta_{sj}^2 \right) + \frac{1}{4} \right], \quad (3)$$

式中, ε 为自由能势垒系数 ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$), γ 为序参量之间的耦合系数, 最后一项 $1/4$ 的引入使得 ω_{mw} 在每一相内部都为 0. 两相的巨势密度表达式分别为

$$\omega_s = f_s - \frac{c_s}{v_a} \mu, \quad (4)$$

$$\omega_v = f_v - \frac{c_v}{v_a} \mu, \quad (5)$$

式中, f_s 和 f_v 分别为固相和气相的自由能密度函数; c_s 和 c_v 分别为固相和气相内的原子分数; μ 为化学势 (J). 两相的巨势密度与所采用的自由能密度函数相关. 在本模型中, 所选择的自由能密度函数为抛物线形式:

$$f_s = \frac{1}{2} k_s (c_s - c_s^{\text{eq}})^2, \quad (6)$$

$$f_v = \frac{1}{2} k_v (c_v - c_v^{\text{eq}})^2, \quad (7)$$

式中, k_s 和 k_v 为抛物线自由能系数, 通过与理想溶液模型的拟合, 得出 $k_s = 3.09 \times 10^{10} \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$, 由于气相自由能不易确定, 本文也同样假设 $k_v = 10k_s$ ^[20]; c_s^{eq} 和 c_v^{eq} 分别为固相和气相内的平衡原子分数. 由 (6) 式、(7) 式可得化学势为

$$\begin{aligned} \mu &= v_a \frac{\partial f_s}{\partial c_s} = v_a k_s (c_s - c_s^{\text{eq}}) \\ &= v_a \frac{\partial f_v}{\partial c_v} = v_a k_v (c_v - c_v^{\text{eq}}). \end{aligned} \quad (8)$$

将 (8) 式代入到 (4) 式和 (5) 式中得到:

$$\omega_s = -\frac{1}{2} \frac{\mu^2}{v_a^2 k_s} - \frac{\mu}{v_a} c_s^{\text{eq}}, \quad (9)$$

$$\omega_v = -\frac{1}{2} \frac{\mu^2}{v_a^2 k_v} - \frac{\mu}{v_a} c_v^{\text{eq}}. \quad (10)$$

插值函数 h_s 和 h_v 保证各相内部具有正确的巨势密度, 本模型所采取的插值函数为 η_v 的函数, 便于区分固相和气相. 定义函数 $H(\eta_v, \eta_{v0})$ 为^[21]

$$H(\eta_v, \eta_{v0}) = \begin{cases} 0, & \eta_v \leq 0, \\ 6 \left(\frac{\eta_v}{\eta_{v0}} \right)^5 - 15 \left(\frac{\eta_v}{\eta_{v0}} \right)^4 + 10 \left(\frac{\eta_v}{\eta_{v0}} \right)^3, & 0 < \eta_v < \eta_{v0}, \\ 1, & \eta_v \geq \eta_{v0}, \end{cases} \quad (11)$$

式中, η_{v0} 为正常数. 插值函数 h_s 和 h_v 的表达式为^[21]

$$h_v(\eta_v) = H(\eta_v, 1), \quad (12)$$

$$h_s(\eta_v) = 1 - H(\eta_v, 1). \quad (13)$$

梯度项的表达式为

$$\omega_{\text{grad}} = \frac{\kappa(\eta_v)}{2} \left[|\nabla \eta_v|^2 + \sum_{i=1}^n |\nabla \eta_{si}|^2 \right], \quad (14)$$

式中, κ 为梯度项系数, 与界面能和界面宽度的大小相关 ($\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$). 梯度项系数 κ 与势垒系数 ε 共同决定界面能和界面宽度. 梯度项系数 κ 与势垒系数 ε 的表达式为^[21]

$$\varepsilon(\eta_v) = H(\eta_v, 0.3) \varepsilon_s + [1 - H(\eta_v, 0.3)] \varepsilon_{\text{gb}}, \quad (15)$$

$$\kappa(\eta_v) = H(\eta_v, 0.3) \kappa_s + [1 - H(\eta_v, 0.3)] \kappa_{\text{gb}}, \quad (16)$$

式中, ε_s , κ_s , ε_{gb} , κ_{gb} 分别为表面和晶界上的势垒系数与梯度项系数. 当界面对应两序参量的变化曲线满足对称分布时, 界面上的势垒系数、梯度项系

数与界面能、界面宽度的关系为^[18]

$$\kappa_{\text{s/gb}} = \frac{3\gamma_{\text{s/gb}} l}{4}, \quad (17)$$

$$\varepsilon_{\text{s/gb}} = \frac{6\gamma_{\text{s/gb}}}{l}, \quad (18)$$

式中, γ_s 和 γ_{gb} 分别表示表面能与晶界能 ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$), l 表示界面宽度 (m).

在本模型中真实原子分数 c 并不是基本变量, 其可由 c_s 和 c_v 插值得到:

$$\begin{aligned} c &= h_s c_s + h_v c_v \\ &= h_s \left(\frac{\mu}{v_a k_s} + c_s^{\text{eq}} \right) + h_v \left(\frac{\mu}{v_a k_v} + c_v^{\text{eq}} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

在真实材料体系当中, 晶界通常作为空位传输的源和汇, 其平衡原子分数普遍低于颗粒内部, 必须对固相平衡原子分数 c_s^{eq} 进行调整^[21]:

$$c_s^{\text{eq}} = c_b^{\text{eq}} + 4(c_{\text{gb}}^{\text{eq}} - c_b^{\text{eq}}) \left(1 - \sum_{i=1}^n \eta_{si}^2 \right)^2, \quad (20)$$

式中, c_b^{eq} 和 $c_{\text{gb}}^{\text{eq}}$ 分别为颗粒内部和晶界处的平衡原

子分数. 本模型假设固体由原子和空位组成, 则固体内的平衡原子分数表示为

$$c_b^{\text{eq}} = 1 - \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right), \quad (21)$$

式中, E_f 为空位形成能 (J), k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度. UN 晶界处的平衡空位分数和空位形成能都无相关文献研究, 本工作中假设 UN 晶界平衡空位分数与 Greenquist 等^[20] 所采用 UO_2 晶界平衡空位分数具有相同数量级, 假设 1823 K 下 UN 晶界处的平衡空位分数为 0.1, 再由 (21) 式可得到 UN 晶界处的空位形成能为 5.79×10^{-20} J.

2.2 相场动力学方程

相场变量 (η_{si} , η_v , μ) 的变化受相场动力学方程的控制, 体系整体向总巨势 Ω 降低方向演化. 在模型中考虑颗粒的刚体运动项, 固相序参量 η_{si} 的演化方程为修正的 Allen-Cahn 方程^[13]:

$$\frac{\partial \eta_{si}}{\partial t} = -L_s \frac{\delta \Omega}{\delta \eta_{si}} - \nabla \cdot (\eta_{si} \mathbf{v}_{i,\text{adv}}(\mathbf{r})), \quad (22)$$

式中, L_s 为固相的序参量迁移率 ($\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); $\mathbf{v}_{i,\text{adv}}$ 为第 i 个颗粒的刚体运动速度场.

气相序参量演化的动力学方程为^[22]

$$\frac{\partial \eta_v}{\partial t} = -L_v \frac{\delta \Omega}{\delta \eta_v}, \quad (23)$$

式中, L_v 为气相的序参量迁移率 ($\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), L_s 与 L_v 具有不同的大小, 使得表面的物质迁移受扩散控制^[23].

引入颗粒刚体运动项的化学势演化方程可由决定物质守恒的连续性方程推导得出, 修正的化学势演化方程为

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{1}{\chi} \left\{ \nabla \cdot (\chi D \nabla \mu) - \frac{1}{v_a} \left[\nabla \cdot (c \mathbf{v}_{\text{adv}}(\mathbf{r})) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial c}{\partial \eta_{si}} \frac{\partial \eta_{si}}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial \eta_v} \frac{\partial \eta_v}{\partial t} \right] \right\}, \quad (24)$$

式中, D 为扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D_0 为指前因子, $D = D_0 \exp[-E_m/(k_B T)]$, E_m 为迁移能, 即一个原子要跳到邻近的空位时, 其打破与周围原子的化学键并通过周围原子形成的狭窄通道所需要的总能量; \mathbf{v}_{adv} 为刚体运动速度场; χ 为敏感系数 ($\text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$), 其表达式为

$$\chi = \frac{\partial \rho}{\partial \mu} = \frac{1}{v_a} \frac{\partial c}{\partial \mu} = \frac{1}{v_a^2} \left(\frac{h_s}{k_s} + \frac{h_v}{k_v} \right). \quad (25)$$

第 i 个颗粒所受的局部力 $d\mathbf{F}_i$ 表示为^[13]

$$d\mathbf{F}_i = \kappa \sum_{j \neq i} (c - c_{\text{gb}}^{\text{eq}}) f_{\text{gb}}(\eta_{si}, \eta_{sj}) (\nabla \eta_{si} - \nabla \eta_{sj}) dV, \quad (26)$$

式中, κ 为联系颗粒所受力和空位过饱和度的刚度常数; f_{gb} 的具体形式为

$$f_{\text{gb}} = \begin{cases} 1, & \eta_{si} \eta_{sj} \geq c^*, \\ 0, & c^* > \eta_{si} \eta_{sj} \geq 0, \end{cases} \quad (27)$$

式中, c^* 为晶界判定阈值. 各颗粒所受的力 \mathbf{F}_i 与力矩 \mathbf{T}_i 表示为^[24]

$$\mathbf{F}_i = \int d\mathbf{F}_i, \quad (28)$$

$$\mathbf{T}_i = \int (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ci}) \times d\mathbf{F}_i, \quad (29)$$

式中, \mathbf{r}_{ci} 代表第 i 个颗粒的质心位置. 第 i 个颗粒的平移速度 \mathbf{v}_{ti} 和转动速度 \mathbf{v}_{ri} 为^[24]

$$\mathbf{v}_{ti} = \frac{m_t}{V_i} \mathbf{F}_i \eta_i, \quad (30)$$

$$\mathbf{v}_{ri} = \frac{m_r}{V_i} \mathbf{T}_i \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ci}) \eta_i, \quad (31)$$

式中, m_t , m_r 分别为平移迁移率和转动迁移率; V_i 为第 i 个颗粒的体积. 模拟区域内某个位置处的刚体运动速度可表示为^[24]

$$\mathbf{v}_{\text{adv}} = \sum_{i=1}^n \mathbf{v}_{i,\text{adv}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n [\mathbf{v}_{ti}(\mathbf{r}) + \mathbf{v}_{ri}(\mathbf{r})]. \quad (32)$$

在 Hötzer 等^[19] 和 Greenquist 等^[20,21] 所建立的巨势烧结相场模型当中, 考虑了物质扩散对烧结传质过程的作用, 能够捕捉烧结颈形成、孔隙收缩等烧结行为. 本工作在巨势相场模型的基础上, 对化学势演化方程等进行修正, 将颗粒的平移和转动引入到模型当中, 同时考虑了物质扩散过程, 以对多种机制作用下的烧结致密化过程进行模拟. 烧结过程中的物质扩散过程主要包括 3 种机制, 按照扩散系数大小依次为表面扩散、晶界扩散和体积扩散. 然而, 相比于表面扩散和晶界扩散, 体积扩散的扩散系数非常小, 因此在本工作中未考虑体积扩散. 本工作中相场方程的数值求解采用有限差分法编程实现, 其中空间微分采用中心差分法, 时间微分采用前向 Euler 法.

3 无量纲化处理

在计算相场模型的动力学方程之前, 需要对其

进行无量纲化处理,使得各物理参数的数值范围更接近,从而减小舍入误差.表1为模拟中所使用的UN物理参数[25-28],无量纲化过程中所选取的参考量为:参考能量密度 $\varepsilon^* = 6\gamma_s/l$,参考时间 $t^* = 3l/(4mM_{GB}\varepsilon^*)$,参考长度 $l^* = 1000\text{ nm}$.由此可得:无量纲化学势 $\tilde{\mu} = \mu/(\varepsilon^*l^{*3})$,无量纲敏感度 $\tilde{\chi} = \chi\varepsilon^*l^{*6}$,无量纲扩散系数 $\tilde{D} = Dt^*/l^{*2}$,无量纲原子体积 $\tilde{v}_a = v_a/l^{*3}$,无量纲迁移率 $\tilde{L} = L\varepsilon^*t^*$,无量纲巨势 $\tilde{\Omega} = \Omega/(\varepsilon^*l^{*3})$.对(22)式—(24)式分别进行无量纲化可得:

$$\frac{\partial \eta_{si}}{\partial \tau} = -\tilde{L}_s \frac{\delta \tilde{\Omega}}{\delta \eta_{si}} - \tilde{\nabla} \cdot (\eta_{si} \tilde{\mathbf{v}}_{i,\text{adv}}(\mathbf{r})), \quad (33)$$

$$\frac{\partial \eta_v}{\partial \tau} = -\tilde{L}_v \frac{\delta \tilde{\Omega}}{\delta \eta_v}, \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \tau} = & \frac{1}{\tilde{\chi}} \left\{ \tilde{\nabla} \cdot \left(\tilde{\chi} \tilde{D} \tilde{\nabla} \tilde{\mu} \right) - \frac{1}{\tilde{v}_a} \left[\tilde{\nabla} \cdot (c \tilde{\mathbf{v}}_{\text{adv}}(\mathbf{r})) \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_{i=1}^n \frac{\partial c}{\partial \eta_{si}} \frac{\partial \eta_{si}}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \eta_v} \frac{\partial \eta_v}{\partial \tau} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (35)$$

表1 UN的物理参数

Table 1. Physical parameters of UN.

参量	符号	取值	参考文献
原子体积	v_a/m^3	2.9×10^{-29}	[25]
空位形成能	E_f/J	3.73×10^{-19}	[26]
表面能	$\gamma_s/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	1.6	[27]
晶界能	$\gamma_{gb}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	0.8	[27]
迁移能	E_m/J	8.0×10^{-19}	[28]
指前因子	$D_0/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	5.4×10^{-7}	[28]

4 结果与讨论

4.1 模型验证

4.1.1 界面处的序参量分布

在相场模型中,界面处的序参量分布与界面能大小密切相关,该位置的序参量偏离平衡值,沿界面法线方向对额外增加的能量进行积分,即可得到界面能.特别地,当两序参量之间的耦合系数 $\gamma = 1.5$ 时,界面处两序参量的分布是对称的,满足如下关系[29]:

$$\eta_i = 1 - \eta_j, \quad (36)$$

$$\frac{d\eta_i}{dx} = -\frac{d\eta_j}{dx}. \quad (37)$$

对于特定材料,晶界能和表面能的大小具有显著差异,为准确表征两种不同界面需要采用不同的相场参数.引入插值函数可使巨势密度在两相之间平滑过渡,同时确保在耦合系数 γ 恒为1.5时,势垒系数与梯度项系数在表面和晶界上具有不同的值.因此两种界面的序参量分布既保持对称形状,又表征不同的物理性质.图1为表面和晶界处的序参量分布曲线,可以看出晶界处的序参量分布是对称的,相交于 $\eta_{s1} = \eta_{s2} = 0.5$.表面处序参量的分布基本对称,仅在 $\eta_v < \eta_{v0}$ 的区域有所偏离,由(15)式、(16)式可知,在 $\eta_v > \eta_{v0}$ 的区域,势垒系数和梯度项系数才严格固定.当 $\eta_{v0} = 0.3$ 时,将其视作完全对称界面来计算表面能,误差小于5%[20].因此,本工作中的势垒系数与梯度项系数可由(17)式和(18)式确定.

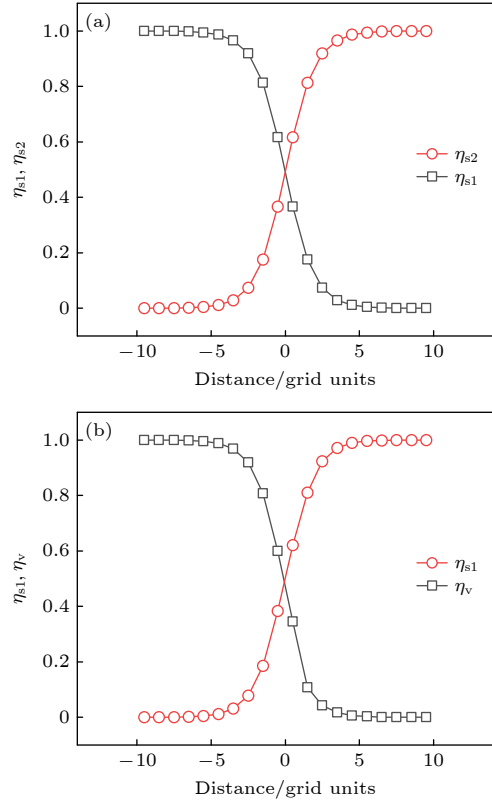


图1 晶界(a)和表面(b)处序参量的分布

Fig. 1. Profiles of order parameters across a grain boundary (a) and a surface (b).

图2为1823 K下晶界和表面处原子分数和空位分数的分布曲线.可以发现,晶界附近原子分数逐渐下降,空位分数逐渐上升,二者分别在晶界中心达到最小值和最大值,其中空位分数最大值约为0.10.在表面附近,由于孔隙可视为空位分数为

1 的区域, 从孔隙到固相颗粒内部, 空位分数逐渐从 1 变为 $1 - c_0^{eq}$, 而原子分数的变化趋势与之相反. 由此可知, 基于巨势的烧结相场模型不直接以原子分数 c 作为相场基本变量, 但根据 (19) 式, 可由化学势 μ 的分布得到原子分数 c 的分布, 且原子分数 c 的分布符合模型设置和实际情况.

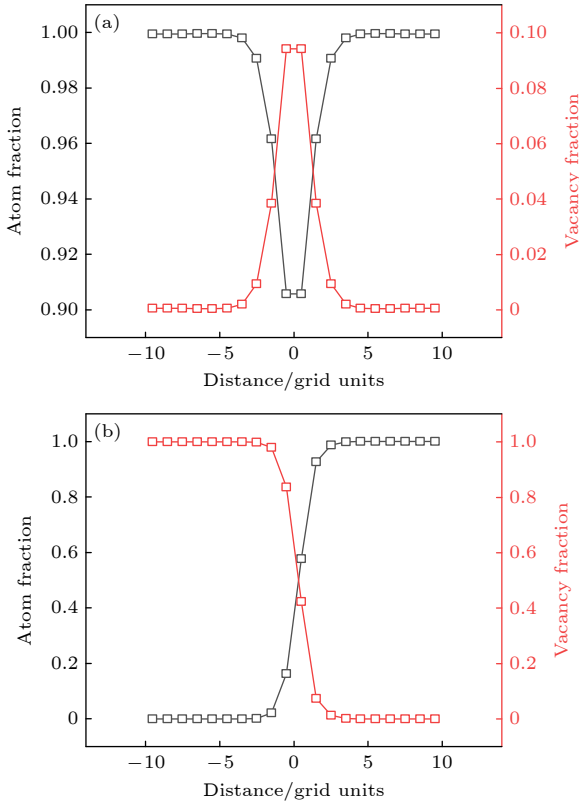


图 2 晶界 (a) 和表面 (b) 处原子分数及空位分数的分布
Fig. 2. Profiles of atom fraction and vacancy fraction across a grain boundary (a) and a surface (b).

4.1.2 刚体运动的影响

模拟区域差分网格的大小为 100×100 , 采用周期性边界条件, 区域内设置 3 个互相接触的等尺寸圆形颗粒, 烧结温度为 1823 K. 图 3(a), (b) 分别为物质扩散单独作用、物质扩散与刚体运动共同作用的 3 颗粒形貌演化过程, 图中黄色、蓝色、蓝绿色区域分别为烧结颗粒、气相和晶界. 可以发现, 烧结颗粒外表面在表面扩散的作用下逐渐平滑化, 内表面也由不规则形状向圆弧形转化, 二者都在总表面能降低的驱动下减少表面积, 此过程不受刚体运动的影响. 而在物质扩散单独作用时, 内部孔隙的收缩速率明显慢于物质扩散和刚体运动共同作用下的情况. 在物质扩散单独作用时, 内部孔隙以空位的形式富集在晶界处, 再通过晶界传输

到颗粒外表面, 原子则沿着相反的路径填充至内部孔隙, 使得孔隙不断缩小. 此过程中内部孔隙收缩速率与晶界扩散系数大小相关. 而引入刚体运动项后, 空位传输至晶界时引起的空位过饱和度促使颗粒以刚体形式进行运动, 整体来看颗粒的平移运动使得颗粒质心相互靠近, 显著促进了孔隙收缩过程 [24].

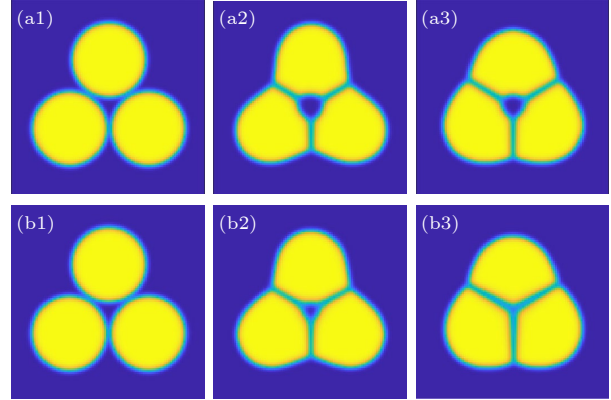


图 3 不含刚体运动 (a) 与含刚体运动 (b) 情况下 3 颗粒形貌随时间的变化 (a1), (b1) 0×10^4 步; (a2), (b2) 200×10^4 步; (a3), (b3) 1000×10^4 步
Fig. 3. Sintering microstructures of three particles (a) without and (b) with considering rigid-body motion: (a1), (b1) 0×10^4 step; (a2), (b2) 200×10^4 step; (a3), (b3) 1000×10^4 step.

图 4 为不同平移迁移率下孔隙收缩率随时间的变化曲线. 当平移迁移率为 0 时, 颗粒刚体运动对孔隙收缩不产生影响, 孔隙收缩过程仅由晶界扩散控制. 刚体运动引入后, 晶界空位分数高于平衡值时会引起颗粒发生平移运动, 颗粒质心相互靠近. 由于每个颗粒都在两个方向上与另外两个颗粒相接触, 颗粒朝着内部孔隙移动, 促进了孔隙收缩

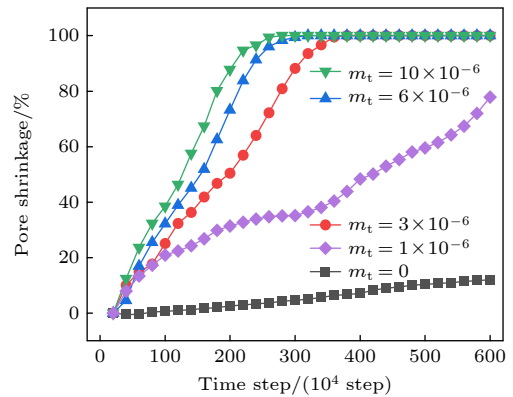


图 4 不同平移迁移率下孔隙收缩率的变化
Fig. 4. Change of pore shrinkage for different translational mobilities.

过程. 随着平移迁移率的增大, 刚体平移运动增强, 孔隙收缩速率增加, 致密化完成时间随之提前. 当致密化速率达到一定程度后, 继续提升平移迁移率对致密化速率影响减弱. 这与基于自由能的烧结相场模型的模拟结果一致^[30].

4.2 两颗粒烧结过程

4.2.1 烧结颈增长动力学

模拟区域差分网格大小为 200×100 , 设置两个相互接触的圆形颗粒, 直径都为 300 nm, 采用周期性边界条件, 烧结温度为 1873 K, 界面宽度为 20 nm. 图 5 为双颗粒形貌随时间的演化. 可以看出, 随着烧结时间的推进, 烧结颈长度逐渐增加, 但烧结颈增长速率不断降低. 这是因为随着烧结颈长度的增大, 曲率梯度不断减小, 物质迁移驱动力减弱, 烧结颈增长速率减缓.

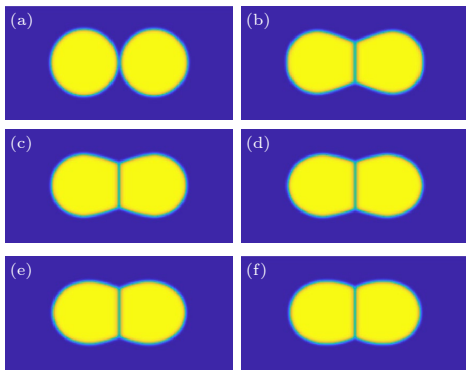


图 5 1873 K 下双颗粒随时间的演化 (a) 0×10^4 步; (b) 400×10^4 步; (c) 800×10^4 步; (d) 1200×10^4 步; (e) 1600×10^4 步; (f) 2000×10^4 步

Fig. 5. Evolution of two particles with time at 1873 K: (a) 0×10^4 step; (b) 400×10^4 step; (c) 800×10^4 step; (d) 1200×10^4 step; (e) 1600×10^4 step; (f) 2000×10^4 step.

图 6 为双颗粒烧结过程中烧结颈长度随时间的变化曲线. 烧结前期颈部快速增长, 其增长速率又随着颈部长度增大而减小. 对于双颗粒烧结的简单情况, 烧结颈的形成和增长规律可用幂函数表示^[31]:

$$\left(\frac{l}{d}\right)^n = \frac{Qt}{d^m}, \quad (38)$$

式中, l 为烧结颈长度; d 为颗粒直径; Q 为与材料物性相关的常数; 幂指数 n 和 m 都为常数, 其中 n 的取值与传质主导机制相关. 当烧结颈增长由表面扩散主导时, n 的取值为 7^[32]. (38) 式可简化为

$$l^n = Kt, \quad (39)$$

式中, K 为常数. 对 (39) 式等号两边同时取对数得

$$\lg l = \frac{1}{n} (\lg K + \lg t). \quad (40)$$

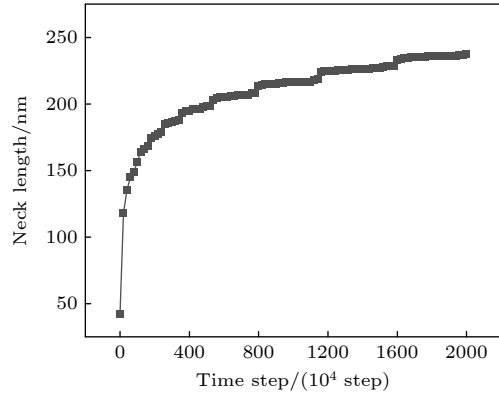


图 6 烧结颈长度的增长曲线

Fig. 6. Growth curve of sintering neck length.

利用 (40) 式对烧结颈增长曲线进行线性拟合, 拟合结果如图 7 所示. 除烧结初始阶段有所偏离, 烧结颈长度对数曲线可拟合为一条斜率不变的直线, 根据直线斜率可计算得到幂指数 n 为 7.14, 与表面扩散主导的烧结颈增长过程中幂指数的理论值非常接近, 说明双颗粒烧结过程中的主要传质机制为表面扩散, 主要驱动力为表面能的降低.

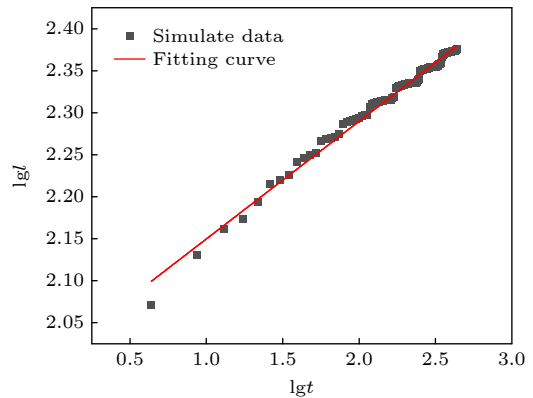


图 7 烧结颈的对数增长曲线

Fig. 7. Logarithmic growth curve of sintering neck.

4.2.2 烧结温度的影响

烧结温度不仅会影响表面扩散、晶界扩散系数的大小, 也会改变空位分数等参数的大小, 从而对烧结颈增长过程产生显著影响. 图 8 为不同温度下晶界附近的空位分数分布, 横轴代表与晶界中心之间的相对距离, 因此晶界中心的横坐标为 0. 可以发现, 不同温度下空位分数的分布曲线形状相似,

且都关于晶界中心对称. 在晶界内部区域, 空位发生富集, 空位分数明显大于固相颗粒内部区域. 随着烧结温度的升高, 空位的最大偏析量不断提升, 且都出现于晶界中心处.

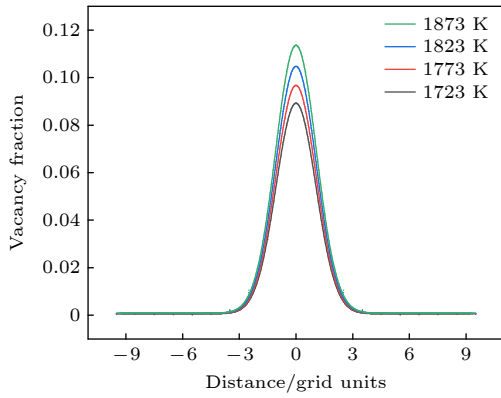


图 8 不同温度下晶界附近空位分数的变化
Fig. 8. Profiles of vacancy fraction across a grain boundary at different temperatures.

图 9 为不同温度下双颗粒烧结颈长度的增长曲线. 不同温度下烧结颈长度的增长曲线变化趋势基本一致: 在烧结初期, 颗粒表面的曲率梯度提供了较强的物质传输驱动力, 烧结颈长度快速增长; 达到一定程度之后, 其增长速率显著下降. 随着烧结温度的升高, 材料的表面扩散、晶界扩散系数都会增强, 对于相同的初始结构, 即表面曲率梯度相同的情况下, 经表面、晶界传输的物质通量更大, 因此有更多的物质填充至烧结颈区域. 而随着颗粒颈部的不断填充, 整体来看表面逐渐变得平缓, 曲率梯度变小, 经表面、晶界传输的物质通量也随之减小, 因此烧结颈长度增长速率逐渐减缓. 经过相同的时间, 所能达到的烧结颈长度随烧结温度的增大而升高.

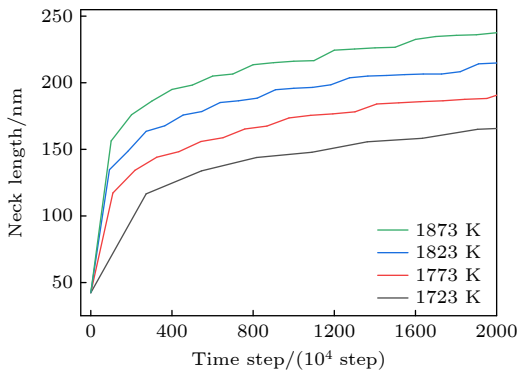


图 9 不同温度下烧结颈的增长曲线
Fig. 9. Growth curve of sintering neck length at different temperatures.

4.3 多颗粒烧结过程模拟

4.3.1 组织形貌变化

模拟区域差分网格为 256×256 , 模拟区域内设置 42 个烧结颗粒, 其尺寸分布符合单峰分布, 平均粒径为 800 nm, 烧结温度设置为 1873 K, 界面宽度为 100 nm. 图 10 为多颗粒形貌的演化结果. 可以看出, 烧结颗粒之间逐渐形成烧结颈, 随着时间的增长, 烧结颈之间接触重叠, 形成互相联通的复杂晶界结构. 烧结体的上下表面逐渐平滑化, 内部孔隙表面由不规则形状向圆弧形转化. 孔隙可以看作空位的集合, 而晶界可以看作空位快速传输的通道. 本工作忽略了颗粒的内部结构, 因此烧结颈形成后孔隙只分布在晶界位置处. 与孔隙相连的晶界会受到钉扎作用, 晶界迁移速率减缓^[33], 孔隙难以与晶界分离, 从而为孔隙的收缩提供了传输路径. 小体积孔隙的致密化速率较快, 与大体积孔隙

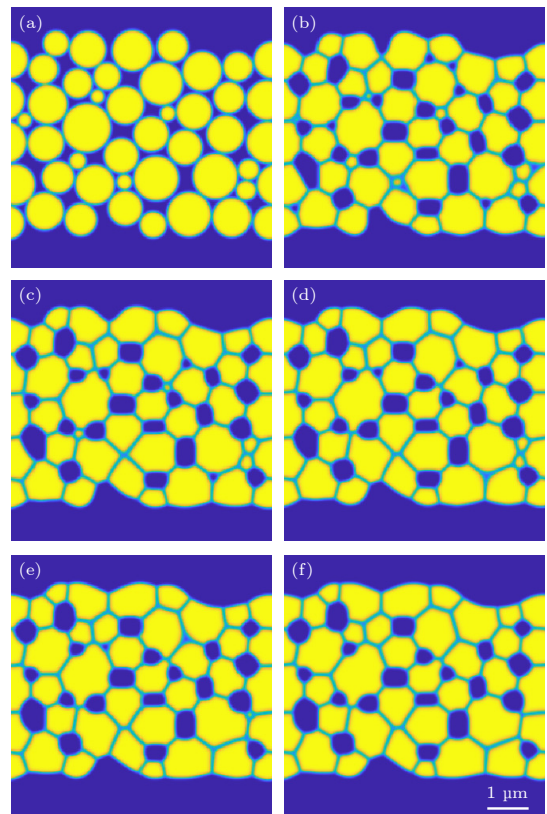


图 10 多颗粒形貌随时间的演化 (a) 0×10^4 步; (b) 400×10^4 步; (c) 800×10^4 步; (d) 1200×10^4 步; (e) 1600×10^4 步; (f) 2000×10^4 步

Fig. 10. Evolution of multiparticles morphology with time: (a) 0×10^4 step; (b) 400×10^4 step; (c) 800×10^4 step; (d) 1200×10^4 step; (e) 1600×10^4 step; (f) 2000×10^4 step.

相比,小体积孔隙的颗粒配位数较低,其表面原子的化学势也更低,原子易传输至小体积孔隙内部,空位则沿着相反的路径传递至外部.在致密化过程中内部孔隙先是以空位的形式富集在晶界处,再经由晶界传输至外部气相或体积更大的孔隙中.随着烧结时间的延长,大体积孔隙数量占比增大,致密化速率显著下降.图11为烧结过程中平均孔径的变化.随着烧结时间的推进,平均孔径先缓慢增大,而后保持相对恒定.在烧结体孔隙率降低的过程中,小体积孔隙在早期即完成闭合,孔隙数量明显减少,平均孔径逐渐增大.而内部大体积孔隙抵抗致密化,孔隙数量减少速率放缓,因此平均孔径慢慢保持恒定[34].

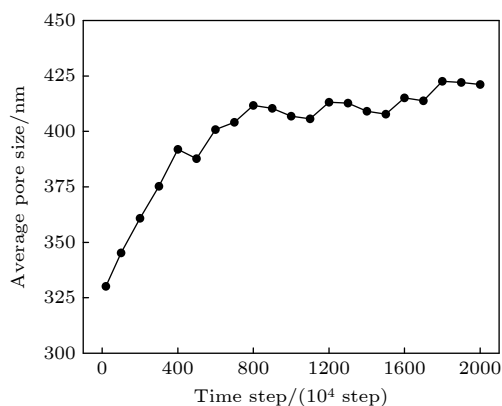


图 11 多颗粒形貌演化过程中平均孔径变化

Fig. 11. Change of average pore size in the process of multi-particles sintering.

4.3.2 烧结温度对致密化过程的影响

图12为不同烧结温度下多颗粒烧结过程中孔隙率的变化曲线.可以看出,随着烧结温度的升高,孔隙率降低速率加快,最终能达到的孔隙率更低.在高温下表面扩散和晶界扩散都会增强,晶界平衡空位分数增加,促进了空位和原子的传输过程,因此致密化速率和最终致密化程度都会随温度升高而增加,最终孔隙率随烧结温度的变化规律与实验结果趋势一致[4].可以发现,对于同一烧结温度,孔隙率降低速率逐渐降低.相比于大孔隙,小孔隙更容易沿晶界排出而完成收缩,而大孔隙趋于稳定.随着致密化程度加深,小孔隙的数目不断减少,因此总孔隙率呈现出逐渐下降的趋势.随着烧结时间的进一步增长,烧结体内部只剩体积较大的孔隙,其表面配位有数目较多的颗粒进而抵抗收缩,孔隙率下降的趋势有所减缓.

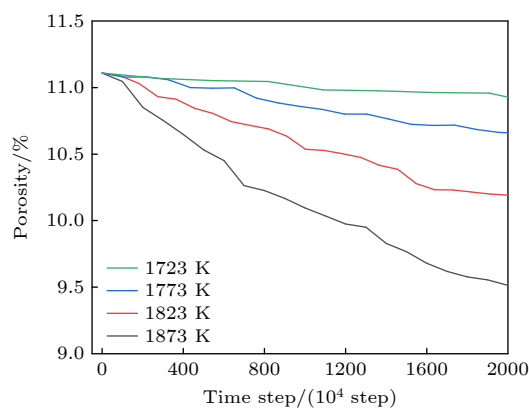


图 12 不同温度下孔隙率随时间的变化

Fig. 12. Change of porosity with time at different temperatures.

5 结论

1) 建立了以巨势作为热力学势的 UN 烧结相场模型,模型中考虑了物质扩散过程和颗粒的刚体运动过程.对模型的分析发现,相界和晶界处的相场变量都呈现出对称分布,便于由界面物理性质确定相场参数;刚体运动项的引入使得颗粒质心相互靠近,促进烧结致密化过程.

2) 研究了不同温度下的双颗粒烧结过程,模拟结果表明双颗粒烧结过程中物质迁移的主要途径为表面扩散,烧结颈的增长过程符合幂函数关系,幂指数 n 为 7.14,与理论值非常接近.在烧结初期,烧结颈长度快速增长;达到一定程度之后,增长速率显著下降.随着烧结温度的升高,烧结颈增长速率加快,晶界内部的空位最大偏析量增加.

3) 研究了不同温度下的多颗粒烧结过程,模拟结果发现烧结颈之间接触重叠形成复杂的晶界结构,烧结体的上下表面逐渐平滑化,内部孔隙由原先的不规则形状转化为圆弧形.在孔隙收缩过程中,内部孔隙先是以空位的形式富集在晶界处,再经由晶界传输至外部气相或大体积孔隙中.小体积孔隙在早期即完成闭合,孔隙数量减少,而大体积孔隙抵抗致密化,平均孔径缓慢增加后保持恒定.在 1723—1873 K 范围内,提高烧结温度可以促进烧结致密化过程.

参考文献

- [1] Watkins J K, Gonzales A, Wagner A R, Sooby E S, Jaques B J 2021 *J. Nucl. Mater.* **553** 153048
- [2] Chen S L, He X J, Yuan C X 2020 *Nucl. Sci. Tech.* **31** 32

- [3] Zakova J, Wallenius J 2012 *Ann. Nucl. Energy* **47** 182
- [4] Yang K, Kardoulaki E, Zhao D, Broussard A, Metzger K, White J T, Sivack M R, McClellan K J, Lahoda E J, Lian J 2021 *J. Nucl. Mater.* **557** 153272
- [5] Tennery V J, Godfrey T G, Potter R A 1971 *J. Am. Ceram. Soc.* **54** 327
- [6] Johnson K D, Lopes D A 2018 *J. Nucl. Mater.* **503** 75
- [7] Yi M, Wang W X, Xue M, Gong Q H, Xu B X 2023 *Arch. Comput. Methods Eng.* **30** 3325
- [8] Zhang Z Q, Fu G C, Wan B, Su Y T, Jiang M G 2021 *Microelectron. Reliab.* **126** 114203
- [9] Pimienta P J P, Garboczi E J, Craig Carter W 1992 *Comput. Mater. Sci.* **1** 63
- [10] Raether F, Seifert G 2018 *Adv. Theor. Simul.* **1** 1800022
- [11] Liao Y X, Shen W L, Wu X Z, La Y X, Liu W B 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 210201 (in Chinese) [廖宇轩, 申文龙, 吴学志, 喇永孝, 柳文波 2024 物理学报 **73** 210201]
- [12] Chen L Q 2002 *Annu. Rev. Mater. Res.* **32** 113
- [13] Wang Y U 2006 *Acta Mater.* **54** 953
- [14] Deng J 2012 *Mater. Trans.* **53** 385
- [15] Ahmed K, Yablinsky C A, Schulte A, Allen T, El-Azab A 2013 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 065005
- [16] Choudhury A, Nestler B 2012 *Phys. Rev. E* **85** 021602
- [17] Plapp M 2011 *Phys. Rev. E* **84** 031601
- [18] Aagesen L K, Gao Y, Schwen D, Ahmed K 2018 *Phys. Rev. E* **98** 023309
- [19] Hötzer J, Seiz M, Kellner M, Rheinheimer W, Nestler B 2019 *Acta Mater.* **164** 184
- [20] Greenquist I, Tonks M R, Aagesen L K, Zhang Y 2020 *Comput. Mater. Sci.* **172** 109288
- [21] Greenquist I, Tonks M, Cooper M, Andersson D, Zhang Y 2020 *J. Nucl. Mater.* **532** 152052
- [22] Cahn J W, Allen S M 1977 *J. de Physique* **38** 51
- [23] Shen W L, Liao Y X, Wu X Z, Jiang Y B, Liu W B 2026 *Acta Metall. Sin.* **62** 523 (in Chinese) [申文龙, 廖宇轩, 吴学志, 姜彦博, 柳文波 2026 金属学报 **62** 523]
- [24] Shi R, Wood M, Heo T W, Wood B C, Ye J 2021 *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 211
- [25] Muromura T, Tagawa H 1979 *J. Nucl. Mater.* **79** 264
- [26] Yang L, Kaltsoyannis N 2022 *J. Nucl. Mater.* **566** 153803
- [27] Qi X Y, Liu W B, He Z B, Wang Y F, Yun D 2023 *Acta Metall. Sin.* **59** 1513 (in Chinese) [戚晓勇, 柳文波, 何宗倍, 王一帆, 恽迪 2023 金属学报 **59** 1513]
- [28] Matzke H 1990 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 1243
- [29] Moelans N, Blanpain B, Wollants P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 024113
- [30] Sun Q M, Shen W L, Liao Y X, Li Y, Wang J J, Liu W B 2025 *Rare Metal. Mat. Eng.* **54** 671 (in Chinese) [孙启明, 申文龙, 廖宇轩, 李昱, 王纪钧, 柳文波 2025 稀有金属材料与工程 **54** 671]
- [31] German R M (translated by Jia C C, Chu K, Liu B W, et al.) 2021 *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles* (Beijing: Chemical Industry Press) p165 (in Chinese) [杰曼 RM 著 (贾成厂, 褚克, 刘博文 等译) 2021 烧结实践与科学原理 (北京: 化学工业出版社) 第 165 页]
- [32] Kuczynski G C 1949 *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **185** 169
- [33] Jiang Y B, Liu W B, Sun Z P, La Y X, Yun D 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 026103 (in Chinese) [姜彦博, 柳文波, 孙志鹏, 喇永孝, 恽迪 2022 物理学报 **71** 026103]
- [34] Watanabe R, Masuda Y 1972 *Trans. Jpn. Inst. Met.* **13** 134

Phase-field simulation of sintering process of uranium nitride nuclear fuel*

SHEN Wenlong¹⁾ LIAO Yuxuan¹⁾ WU Xuezhong²⁾ LI Pei^{1)†} LIU Wenbo^{1)3)‡}

1) (*Institute of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*)

3) (*Shaanxi Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 12 June 2025; revised manuscript received 19 November 2025)

Abstract

Owing to its high thermal conductivity and uranium density, uranium nitride (UN) has great application prospects in various nuclear facilities. However, sintering is an important step during the preparation of UN fuel, and the properties of UN pellets in reactor are significantly affected by sintering parameters. Therefore, using numerical simulation techniques to investigate the sintering mechanism of UN fuel is of great significance. In this work, a UN sintering phase-field model based on grand potential is established, which simultaneously considers the rigid body motion of particles and the mass diffusion. This model enables the expansion of the interface width, thereby increasing the spatial scale of the simulation system. Firstly, a validation analysis of the constructed model is conducted. The phase-field variables are symmetrically distributed at the local equilibrium interface. The rigid body motion of particles significantly promotes the densification process. Subsequently, the sintering process of two particles is simulated at different temperatures. The results show that the growth of the sintering neck follows a power function relationship, with a power exponent n of 7.14, indicating that the dominant mass transfer mechanism is surface diffusion. As the sintering temperature increases, the sintering neck growth accelerates, and the maximum concentration of vacancies within the grain boundary increases. Finally, the multi-particle sintering is investigated at different temperatures. The contact and overlap between sintering necks form a complex grain boundary structure, and the internal pores transform from irregular to circular shapes. During densification, vacancies originating from pores separate into grain boundaries and then diffuse into the external gas phase or larger pores. The average pore size initially increases slowly and then remains stable. As the sintering temperature increases from 1723 K to 1873 K, the degree of densification progressively improves.

Keywords: phase-field simulation, uranium nitride, sintering, grand potential, diffusion

DOI: [10.7498/aps.75.20250754](https://doi.org/10.7498/aps.75.20250754)

CSTR: [32037.14.aps.75.20250754](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20250754)

* Project supported by the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. U2130105) and the Innovative Scientific Program of China National Nuclear Corporation.

† Corresponding author. E-mail: lipei0916@xjtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liuwenbo@xjtu.edu.cn

氮化铀核燃料烧结过程的相场模拟

申文龙 廖宇轩 吴学志 李培 柳文波

Phase-field simulation of sintering process of uranium nitride nuclear fuel

SHEN Wenlong LIAO Yuxuan WU Xuezhi LI Pei LIU Wenbo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 040801 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20250754

CSTR: 32037.14.aps.75.20250754

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20250754>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

陶瓷型复合燃料烧结过程的相场模拟研究

Phase-field simulation of sintering process of ceramic composite fuel

物理学报. 2024, 73(21): 210201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241112>

Zr-2.5Sn合金高温腐蚀过程的相场模拟

Phase-field simulation of high-temperature corrosion of binary Zr-2.5Sn alloy

物理学报. 2024, 73(14): 148201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240393>

Fe-Cr合金晶界偏析及辐照加速晶界偏析的相场模拟

Phase field simulation of grain boundary segregation and radiation-enhanced segregation in Fe-Cr alloys

物理学报. 2021, 70(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201840>

弯曲应变梯度作用下铁电三层膜畴翻转的相场模拟研究

Phase-field simulation of domain switching in ferroelectric trilayer films under bending-induced strain gradient

物理学报. 2025, 74(12): 127501 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250334>

外加应力作用下 UO_2 中空洞演化过程的相场模拟

Phase-field simulation of void evolution in UO_2 under applied stress

物理学报. 2022, 71(2): 026103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211440>

大晶粒 UO_2 燃料裂变气体释放行为相场模拟研究

Phase-field simulation on fission gas release behavior of large grain UO_2 fuel

物理学报. 2024, 73(6): 066102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231773>