

含钆 UO₂ 芯块制备技术研究进展

张李新 王大波 唐顺安 蔡贵川
中广核铀业发展有限公司
DOI:10.12238/etd.v6i2.12987

[摘 要] 含钆UO₂芯块是反应堆燃料组件的重要组成部分,提供能量的同时作为可燃中子毒物,吸收中子并展平堆功率。含钆UO₂芯块的制备技术在国内外均有较为成熟的发展,本文在调研国内外技术发展的基础上,分析芯块制备及检验的关键难点及发展方向,为后续的含钆UO₂芯块研究提供技术支持。
[关键词] 含钆UO₂芯块; 芯块制备; 芯块检验
中图分类号: TD687 文献标识码: A

Research progress on preparation technology of gadolinium UO₂ pellets
Lixin Zhang Dabo Wang Shun'an Tang Guichuan Cai
CGN Uranium Resources Co. Ltd.

[Abstract] Gadolinium UO₂ pellets are an important component of reactor fuel assemblies, providing energy, acting as combustible neutron poisons, absorbing neutrons and flattening reactor power. The preparation of gadolinium UO₂ pellets has developed maturely both domestically and internationally. Based on the investigation of domestic and international technological developments, this article analyzes the key difficulties and development directions of pellet preparation and inspection, providing technical support for subsequent research on gadolinium UO₂ pellets.
[Key words] gadolinium UO₂ pellet; Pellet preparation; Pellet inspection

引言

核燃料组件是核电站的核心部件,通过定期换料的形式,为核电站提供源源不断的能量,含钆燃料棒是反应堆通用的一体式可燃毒物,也是燃料组件的重要组成部分。目前制备含钆燃料棒普遍的方法为采用Gd₂O₃粉末混合UO₂粉末并烧结成含钆芯块,进而组装为含钆燃料棒^[1]。钆的同位素有7种,主要的中子吸收体是¹⁵⁵Gd和¹⁵⁷Gd,其天然丰度分别为14.7%和15.7%,钆的含量在沸水堆一般是1wt%~4wt%,压水堆通常为6wt%~10wt%^[2]。

1 含钆芯块制备

1.1 国内外发展状况

目前具备含钆芯块制备能力的国外核燃料制造商主要有美国西屋、法国法马通、俄罗斯俄原工、日本GNF等,其制造产能情况如下^[3]。

表1 主要核燃料制造商情况

制造商	制造厂	产能 tU	制造商	制造厂	产能 tU
美国西屋	美国哥伦比亚	2154	法国法马通	法国罗曼	1400
	瑞典韦斯特罗斯	600		德国林根	650
	英国斯普林菲尔德	860		美国里奇兰	1200
俄罗斯TVEL	机械制造厂 MSZ	1560	日本GNF	美国威尔明顿	1000
	新西伯利亚厂 NCCP	1200		日本栗滨	/

美国西屋在20世纪70年代中期开发了SFA及RFA等改型,其下属哥伦比亚厂1969年获批后,于2022年获准延寿20年至2047年;法国法马通从西屋引进SFA组件并进行改进,先后提出AFA/AFA2G/AFA3G设计,其中AFA3G于1988年投入商用,并被广泛应用。

国内主要为中核812和202厂,812自1989年秦山一期核燃料供应制造开始,逐步具备核燃料组件生产制造能力,并于1998年与法马通签定了AFA3G技转合同,1999年完成转让技术图纸及赴Dessel厂培训,2002年完成10 tU含钆燃料生产线的建设和产品鉴定工作,于2003年9月进行了含钆芯块和燃料棒的国产化制造^[4],并逐步扩建为50 tU产能。202厂同样也是通过法马通AFA3G技转,并建设有20tU钆棒产能的生产线,同时申请了一项发明专利《一种含钆环形二氧化铀芯块的制备方法》(CN113012835A)。在新型燃料方面,为适应大晶粒二氧化铀芯块需求,也在积极研发大晶粒含钆二氧化铀芯块^[5]。

1.2 主要制造难点

1.2.1 混料

由于UO₂的理论密度为10.96g/cm³,氧化钆的理论密度为8.33g/cm³,二者相差较大,在混料过程中非常容易偏析和团聚,极难混合均匀,因此需要实现Gd₂O₃粉末与UO₂粉末的充分和均匀

地混合, 以避免含钆芯块局部或不同含钆芯块由于含钆量地不同而造成功率偏差过大^[6]。

混料试验主要采用带有破碎功能地高效混料器, 即犁铧混料器。犁铧铲的大小、形状、数量及位置与轴的旋转速度经过优化组合带动物料进行三维运动, 下图为犁铧回流式混料示意图。

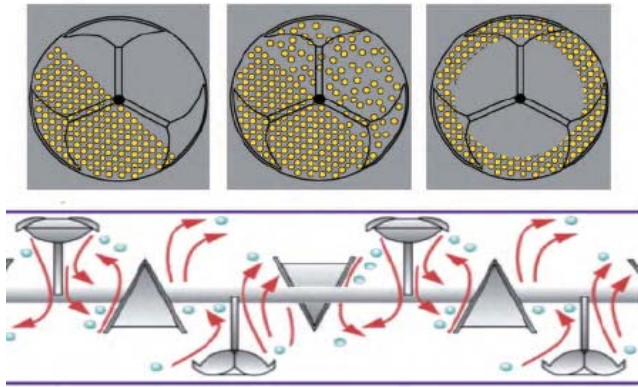


图1 犁铧混料示意图

目前不同燃料厂的制造工艺不同, 同时不同的粉末来源、粒度、比表面等因素, 都会对最终的混料参数造成较大的影响, 需要通过对照试验和均匀性取样分析确定最优参数。

1. 2. 2 成型

陶瓷 Gd_2O_3 粉末也是一种脆性粉末, 加入到 UO_2 粉末中并不能改善混合粉末的压制性能。因此, 成型后生坯可能会出现两个问题: 一是脱模困难; 二是不利于存放。这两个问题的结果是一样的: 生坯因应力释放不均匀会导致横向裂纹。

1. 2. 3 烧结

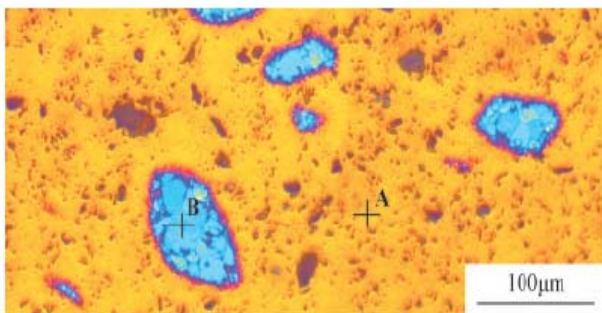


图2 典型固溶体、游离态金相图

含钆芯块烧结需要对 UO_2 粉末和 Gd_2O_3 粉末两种完全不同结合性能的材料完成 UO_2 - Gd_2O_3 二元系的固相烧结, 并确定两种不同理论密度的混合粉末烧结体最终密度变化, 同时, 减少或消除 Gd_2O_3 作为游离相分散粒子的存在, 进而减少含钆芯块缺陷产生。而由于氧化钆和 UO_2 在烧结过程中固溶性较差, 会造成芯块内部微裂纹等缺陷, 因此需要在烧结过程加入微湿气氛, 微湿气氛中氧含量的微量增加可以使铀原子和钆原子的扩散激活能(使原子脱离其平衡位置所需的能量)呈指数式降低, 扩散系数

呈指数式增大, 有效加速铀钆的固溶和致密化进程^[7, 8]。

2 含钆芯块检验

2. 1 氧金属比检验

国内外主要方法^[9, 10]均为平衡气氛法, 相关研究工作主要围绕设备改变和试验条件控制方面。氧金属比检验装置为非标准化的设备, 订制设备需要验证, 相关试验条件需要探索。相关研究采用最新技术分体仪器组合的形式组装新的测定装置, 在原有方法原理的基础上进行配件升级, 实验并固化出更可靠、更迅速、更安全的氧金属比测定设备。在此基础上摸索混氢、还原等步骤的关键技术参数。

2. 2 钆含量检验

国内外标准^[11, 12]均采用的X射线荧光光谱法, 不同之处是核行业标准采用的是波长色散X射线荧光光谱法, ASTM标准中采用了能量色散X射线荧光光谱法。此外, ISO0001. 363. 2001中介绍了铀—钆燃料氧化钆的分光光度法的测定, 中核建中元件有限公司申报了EDTA容量法测定铀—钆燃料氧化钆含量的专利。

相关研究为在X射线荧光光谱仪上对钆元素的 $L\beta$ 1线进行测定, 建立氧化钆含量与仪器计数率的校准曲线。将烧结氧化钆—二氧化铀芯块氧化成氧化钆—八氧化三铀粉末再溶解于硝酸, 以X射线荧光光谱法测定氧化钆含量。标样制作复杂, 涉及氧化还原及溶解测量一系列化学工序, 影响实验结果的因素众多, 需进行分析实验获得标样制样方案及最佳制样条件。通过多轮测定实验, 最终实现 UO_2 芯块中氧化钆的含量测量。

2. 3 同位素分析

国标^[13]采用了热电离质谱法测定烧结氧化钆—二氧化铀芯块的铀同位素, ASTM C1413介绍了一种使用热电离质谱法分析水解六氟化铀和硝酸铀酰溶液同位素的试验方法。当前铀同位素分析有关标准均采用热电离质谱法, 多接收杯电感耦合等离子质谱法用于测量铀同位素主要见于文献报道, 如Condone D J^[14]等使用多接收杯电感耦合等离子质谱仪测试了标准物质CRM-112a、SRM950a和HU-1的 $^{238}U/^{235}U$ 比值。

含钆芯块的铀同位素丰度相关标准均使用热电离质谱法, 电感耦合等离子质谱法主要用于科研工作。研究选取电感耦合等离子质谱仪代替传统热电离质谱仪, 以阴离子交换树脂分离去除钆, 对离子交换工艺参数进行实验确认, 保证钆元素被分离, 进一步降低所制得的硝酸铀酰溶液中钆含量, 后用电感耦合等离子质谱仪进行多轮试验测定, 最终实现含钆 UO_2 芯块中铀同位素丰度测量。

2. 4 钆分布检验

国内外标准^[15, 16]都采用了金相检验法, 两种标准的游离相的制样方法和计算方法相同。不同在于ASTM采用显微照片法和网格法测量游离相的质量分数, 核行业标准采用图像分析仪测量游离相的质量分数; ASTM采用金刚石膏对样品进行抛光, 核行业标准采用三氧化二铬和铬酸水溶液对样品进行抛光。国内外普遍采用彩色陶瓷金相法使游离三氧化二钆相和游离二氧化铀相着色, 然后计算其面积。在进行 Gd_2O_3 晶粒团块分布检验时同

样可以采用彩色陶瓷金相法使 Gd_2O_3 晶粒团块着色, 然后分析各晶粒团块的最小尺寸和面积, 通过统计学方法判断 Gd_2O_3 晶粒团块分布是否符合技术条件要求, 主要研究工作在于制样方法的优化、 Gd_2O_3 晶粒团块最小尺寸的识别以及统计方法的优化。

含钐 UO_2 芯块中钐块间均匀性和 Gd_2O_3 晶粒聚团的检测尚无标准可供参考, 钐相识别受技术条件影响较大, 目前行业内技术指标中只统计大于10微米的钐相。钐相的显示会因腐蚀液的成分和配比而不同。主要利用金相检测的方法, 制备含钐 UO_2 芯块的金相样品, 与普通 UO_2 芯块进行对比, 研究 Gd_2O_3 对 UO_2 芯块晶粒尺寸的影响、含钐 UO_2 芯块中气孔分布变化、确定 UO_2 芯块中钐分布情况、 Gd_2O_3 对 UO_2 芯块晶粒聚团的影响。

3 结语

根据前述调研情况, 目前含钐芯块制备技术在国内外均比较成熟, 但仍然存在以下几个难点需要在后续项目实施过程中重点关注和解决。

(1) 含钐芯块制备: 需要解决 UO_2 粉末与 Gd_2O_3 粉末的混合均匀性和烧结时均匀固溶, 以得到密度和金相合格的含钐芯块。

(2) 含钐芯块检验: 传统方法主要难点在于氧金属比、钐含量、同位素和钐分布的检验流程较为复杂, 自动化、智能化检测设备的研发将是未来工作的主要方向。

[参考文献]

[1]黄世恩, 杨平, 汪量子, 等. 长寿期堆芯可燃毒物选型研究[J]. 核动力工程, 2017, 38(2): 6-10.

[2]Bairiot H, Farrant D, Onufriev W. Characteristics and use of uranium-gadolinium fuels[R]. IAEA-TECDOC-844, 1995.

[3]肖朝凡, 戴定, 陈亚君. 俄乌冲突下的国际核燃料市场对谁有利? [J]. 中国核工业, 2023(2): 8.

[4]陈宝山, 彭海青. 高性能燃料组件用含钐燃料棒的国产化[C]//中国核学会. 2004学术年会论文集. 宜宾核燃料元件厂; 宜宾核燃料元件厂, 2004: 81-86.

[5]杨晓东. 含钐二氧化铀芯块制备及工业化应用研究[D]. 重庆大学, 2008.

[6]齐志峰, 张宾, 武贵锁. Gd_2O_3 添加对 UO_2 芯块物理性能的影响研究[J]. 稀土, 2021, 42(2): 102-108.

[7]潘英, 高楠华. $Gd_2O_3-UO_2$ 芯块的均匀性及微观结构研究[J]. 中国核科技报告, 1994, (S1): 1314.

[8]周荣生, 邹从沛. 复合助烧剂对 $Gd_2O_3-UO_2$ 芯块微观结构的影响[J]. 核动力工程, 2003, 24(6): 545-550, 572.

[9]烧结氧化钐-二氧化铀芯块分析方法第1部分: 烧结氧化钐-二氧化铀芯块氧金属比的测定-平衡气氛法, EJ/T1212.1-2008.

[10]用大气均衡法测定烧结的二氧化铀和氧化钐-二氧化铀颗粒中铀、氧铀比(O/U)和氧金属比(O/M)的标准试验方法, ASTM C1430-2000.

[11]烧结氧化钐-二氧化铀芯块分析方法第3部分: 波长色散X射线荧光光谱法测定氧化钐含量, EJ/T1212.3-2008.

[12]OXYGEN-TO-METAL RATIO OF SINTERED GADOLINIUM OXIDE-URANIUM DIOXIDE PELLETS, ASTM C968.

[13]《烧结氧化钐-二氧化铀芯块分析方法第2部分: 热电离质谱法测定铀同位素丰度》, EJ/T1212.2-2008.

[14]Condon D J, etc. Isotopic composition ($^{235}U/^{238}U$) of some commonly used uranium reference materials[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(24): 7127-7143.

[15]烧结三氧化二钐-二氧化铀芯块游离相测量方法彩色陶瓷金相法, EJ/T1150-2001.

[16]烧结三氧化二钐-二氧化铀芯块分析方法, ASTM C968-94.

作者简介:

张李新(1994--), 男, 汉族, 江西万载人, 本科, 芯块工程师, 主要从事芯块制备及新型燃料研发工作。