文章类型：论文|刊号（ISSN）：2737-4505(P) / 2737-4513(O)

不同烧结条件和添加剂对 UO_2芯块晶粒长大的影响

唐顺安[1] 邓成尧[1] 蔡贵川[1] 张博[2]
1 中广核铀业发展有限公司 2 中广核研究院有限公司
DOI:10.12238/etd.v6i3.14340

[摘 要] 本论文研究了不同烧结温度、烧结时间、烧结露点和两种不同的晶粒生长助剂对于UO_2芯块微观结构的影响,利用现有的UO_2芯块制备工艺,探究最适合UO_2芯块晶粒长大的工艺条件,通过不同烧结参数和添加剂参数的三组试验对比,得出了适合UO_2芯块晶粒长大的最佳工艺条件。研究结果表明,添加0.14%Cr_2O_3＋0.02%Al_2O_3作为晶粒生长助剂,在1750℃和25℃湿氢露点下烧结8小时得到的UO_2芯块晶粒长大最为明显,最大能够达到50μm。
[关键词] UO_2芯块；晶粒长大；研究
中图分类号：TS202.3 文献标识码：A

The influence of different sintering conditions and additives on the grain growth of UO_2 pellets

Shun'an Tang[1] Chengyao Deng[1] Guichuan Cai[1] Bo Zhang[2]
1 CGN Uranium Industry Development Co., Ltd.
2 CGN Research Institute Co., Ltd.

[Abstract] This paper investigates the effects of different sintering temperatures, sintering times, sintering dew points, and two different grain growth aids on the microstructure of UO_2 pellets. Using existing UO_2 pellet preparation processes, the most suitable process conditions for UO_2 pellet grain growth are explored. Through three sets of experimental comparisons of different sintering parameters and additive parameters, the optimal process conditions for UO_2 pellet grain growth are obtained. The research results indicate that the addition of 0.14% Cr_2O_3+0.02% Al_2O_3 as a grain growth aid results in the most significant grain growth of UO_2 pellets sintered at 1750 ℃ and 25 ℃ wet hydrogen dew point for 8 hours, with a maximum grain size of 50 μ m.
[Key words] UO_2 core block; Grain growth; study

前言

陶瓷UO_2芯块是现如今商业核电站所使用最广泛的核燃料,但其热导率较低,将会导致其中心温度高,严重时会导致燃料芯块开裂及裂变气体释放,对燃料组件在堆中的安全性有很大的影响,从而限制了其在反应堆中的使用寿命。而制造出具有更大晶粒的UO_2芯块其能够具有更好的裂变气体包容能力,能够有效降低裂变气体释放率,在一定程度上缓解因温度过高导致的PCI效应(芯块包壳相互作用),可有效防止芯块开裂及包壳破损等事故发生,可以改善燃料芯块的经济性以及提高运行过程中燃料芯块的安全性[1-3]。

本研究通过对UO_2芯块烧结时的烧结气氛和烧结温度、时间等做出调整,利用显微镜观察制备出的UO_2芯块金相,并且对比了普通UO_2芯块、添加了0.14wt%的Cr_2O_3混料制得的芯块和添加了0.14%Cr_2O_3+0.02%Al_2O_3混料制得的芯块的金相图,测定了芯块晶粒尺寸特征,重点研究了不同烧结温度、烧结气氛对于UO_2芯块晶粒生长的影响,能够为后续的芯块生产提供参考。

1 实验原料及实验方法

1.1实验原料

1.1.1 UO_2粉末

基本参数	数值	基本参数	数值
富集度	<0.3%	松装密度	1.5~2.5g/cm3
O/U	2.02~2.15	比表面	3.5m2/g
U质量分数(干基)	≥87%	水分含量	<0.4%
振实密度	2.5-3.0g/cm3	基体密度	~97.8%T.D

*T.D：大晶粒UO_2标准芯块密度,为10.94g/cm^3

1.1.2 Cr_2O_3粉末、Al_2O_3粉末

Cr_2O_3		Al_2O_3	
密度	5.21g/cm^3	密度	3.99
粒度	5~20μm	粒度	60nm
纯度	99.9%	纯度	99.9%

1.1.3草酸铵、阿克蜡

Copyright © This work is licensed under a Commons Attibution-Non Commercial 4.0 International License.

草酸铵		阿克蜡	
分子式	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	分子式	$H_{35}C_{17}COHNC_2H_4NHCOC_{17}H_{35}$
粒度	≤100μm	粒度	≤45μm
纯度	99.9%	纯度	99.9%

1.2实验方案

实验时，根据实验前期确立的四个影响因素：晶粒生长助剂、烧结温度、烧结时间、烧结气氛方法下，设置了如下三组实验：

第一组

序号	晶粒生长助剂种类	晶粒生长助剂添加量(wt%)	烧结温度(℃)	烧结时间(h)	烧结露点(℃)
1	Cr_2O_3	0.14	1730	7	-60
2	Cr_2O_3	0.14	1700	7	7
3	Cr_2O_3	0.14	1730	7	10
4	Cr_2O_3	0.14	1730	7	15

第二组

序号	晶粒生长助剂种类	晶粒生长助剂添加量(wt%)	烧结温度(℃)	烧结时间(h)	烧结露点(℃)
1	Cr_2O_3	0.14	1730	8	10
2	Cr_2O_3	0.14	1750	8	17
3	Cr_2O_3	0.14	1750	8	20
4	Cr_2O_3	0.14	1750	8	25

第三组

序号	晶粒生长助剂种类		晶粒生长助剂添加量(wt%)		烧结温度(℃)	烧结时间(h)	烧结露点(℃)
1	Cr_2O_3	Al_2O_3	0.14	0.02	1730	8	10
2	Cr_2O_3	Al_2O_3	0.14	0.02	1750	8	17
3	Cr_2O_3	Al_2O_3	0.14	0.02	1750	8	20
4	Cr_2O_3	Al_2O_3	0.14	0.02	1750	8	25

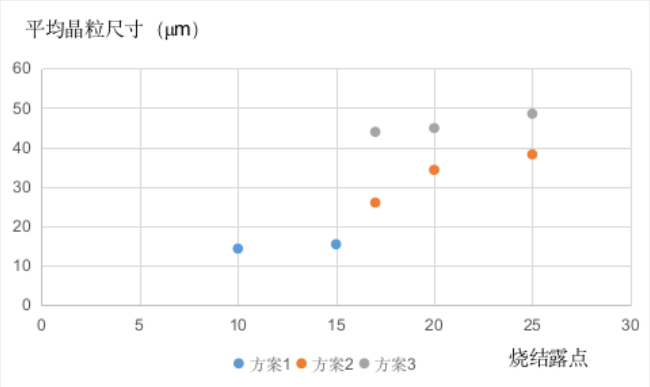


图3-1 烧结露点对晶粒尺寸的影响图

2 结果与讨论

通过单因素法对比分析三组试验的试验结果可以得到如下散点图3-1，由图中散点分布可知，三组试验中，UO2芯块的晶粒尺寸都随着湿氢烧结露点的增加而增加，且由方案1、方案2到方案3的三条曲线所得的UO2芯块平均晶粒尺寸是逐渐增大的。

方案一中1、3、4组所采用的烧结条件为在1730℃温度下烧结7小时，晶粒生长助剂为0.14wt%的Cr_2O_3，此时通过调整湿氢烧结露点逐渐增大，能够得到的UO_2芯块的平均晶粒尺寸也更大，而方案一中第2组实验所采用的烧结温度为1700℃，其余烧结时间和晶粒生长助剂不变，其所得到的UO_2芯块的平均晶粒尺寸最小，由此说明烧结UO_2芯块的晶粒尺寸是随着烧结露点和烧结温度的升高而增大的。第2组的湿氢烧结露点为7℃，但其烧结出的UO_2芯块晶粒尺寸较第一组干氢烧结出的UO_2芯块晶粒更小，此处烧结温度与烧结露点对UO_2芯块的晶粒尺寸长大的影响及其相互影响还需后续的实验及分析给出。

方案二中，将UO_2芯块的烧结温度由1730℃提升到1750℃，烧结时间由7h提高到8小时，并将烧结露点提升，对比图3-1中的方案一和方案二两条折线可知，将烧结温度和烧结时间提升后所得到的UO_2芯块的平均晶粒尺寸显著大于方案一种的UO_2芯块的平均晶粒尺寸，且在烧结露点为10℃-25℃之间时，UO_2芯块晶粒尺寸仍然随着烧结露点的提高而更大。

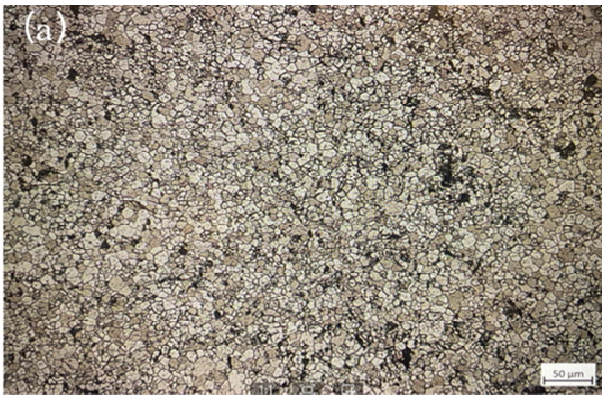
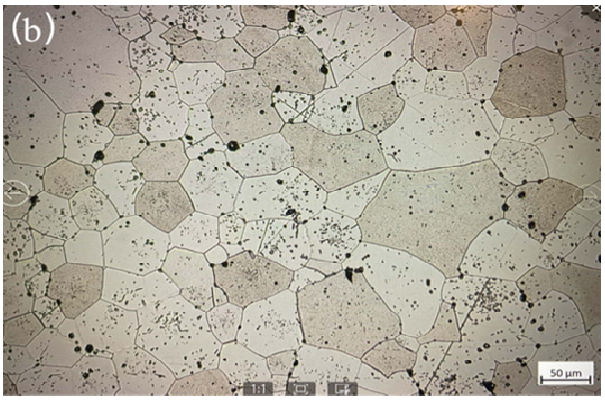


图3-2(a)普通UO_2芯块金相图



(b)方案三所得UO_2芯块金相图

方案三中，在维持烧结温度、烧结时间及烧结露点与方案二中此三种试验条件不变的情况下，通过改变晶粒生长助剂，即晶

Copyright © This work is licensed under a Commons Attibution-Non Commercial 4.0 International License.

粒生长助剂由0.14wt%的Cr_2O_3变为0.14wt%的Cr_2O_3加0.02wt%的Al_2O_3,而此时对比方案二可知,方案三中所得的UO_2芯块其在不同的露点下的晶粒尺寸都较方案二中的芯块晶粒尺寸更大,能够达到40-50μm,由此可以说明当0.14wt%Cr_2O_3加0.02wt%Al_2O_3作为晶粒生长助剂对于UO2芯块的晶粒长大影响更为显著。

图3-2为普通芯块与方案三制得的芯块金相图,通过对比图3-2(a)和图3-2(b)可知,在微观结构上,通过方案三中的烧结条件和晶粒生长助剂条件所制得的芯块,其晶粒尺寸相比普通芯块有明显的长大,其在晶粒内和晶界间的气孔更少。

通过以上3个方案的试验可以得知,控制烧结温度、烧结时间、烧结露点、晶粒生长助剂,可以在批量生产下得到芯块晶粒尺寸更大的UO_2芯块。对上述UO_2芯块取样对其进行相关的化学元素、富集度、物理性能都能够达到相应的技术指标要求。

3 结论

(1)通过改变烧结气氛,即通过向氢气内添加水蒸气,改变其烧结露点,能够有效的促进UO_2芯块的晶粒长大过程;

(2)通过提高烧结温度,能够有效提高UO_2芯块的晶粒尺寸;

(3)通过延长烧结时间,能够提高UO_2芯块的晶粒尺寸;

(4)将晶粒生长助剂由纯Cr_2O_3到向添加剂中掺合少量的Al_2O_3,能够促进UO_2芯块的晶粒长大过程。

(5)通过对于影响晶粒长大的四个工艺条件的控制,能够得到晶粒尺寸为50μm的UO_2芯块。

[参考文献]

[1]吴学志,液相烧结大晶粒UO_2及其烧结动力学分析[J].材料导报,2023,Vol.31(No.Z1):221 10206.

[2]严超,大晶粒复合事故容错燃料制备及性能检测[D].上海:中国科学院大学,2022.

[3]杨晓东,含钆二氧化铀芯块制备及工业化应用研究[D].重庆:重庆大学,2008.

作者简介：

唐顺安(1984--),男,汉族,湖南湘潭人,研究生,工程师,从事核燃料元件制造研究。

Copyright © This work is licensed under a Commons Attibution-Non Commercial 4.0 International License.