

基于湿氢烧结的大晶粒 UO_2 芯块制备研究

蔡贵川¹ 唐顺安¹ 张李新¹ 孟繁良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.v6i3.14410

[摘要] 以 UO_2 粉末为基体,掺杂一定比例的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 作为晶粒生长剂,采用湿氢烧结方式,制备大晶粒芯块样品,检测芯块样品的平均晶粒尺寸。结果表明, Cr_2O_3 掺杂对芯块晶粒生长具有明显的影响,在一定范围内 Cr_2O_3 掺杂量与芯块晶粒尺寸整体呈正相关。对比单一掺杂 Cr_2O_3 和掺杂 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 两种晶粒生长剂的情况,掺杂 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 对晶粒生长的促进效果更好。采用湿氢烧结,提高烧结气氛中的氧势,更有利于芯块晶粒的长大。

[关键词] 大晶粒芯块; 添加剂; 湿氢烧结

中图分类号: TQ047.1 **文献标识码:** A

Research on the preparation of large grain UO_2 pellets based on wet hydrogen sintering

Guichuan Cai¹ Shunan Tang¹ Lixin Zhang¹ Fanliang Meng²

1 CGNPC Uranium Resources Co., Ltd.

2 Chinese Nuclear Power Technology Research Institute

[Abstract] Using UO_2 powder as the matrix and doping a specific proportion of Cr_2O_3 and Al_2O_3 as grain growth additive, large grain pellet samples were prepared by wet hydrogen sintering, and the average grain size of the pellet samples was subsequently characterized. The results indicate that Cr_2O_3 doping has a significant effect on the grain growth of the pellet, and within a certain range, the amount of doping Cr_2O_3 is generally positively correlated with the grain size of the pellet. In comparison to single Cr_2O_3 doping or co-doping with Cr_2O_3 and Al_2O_3 , the combination of Cr_2O_3 and Al_2O_3 exhibits a superior promoting effect on grain growth. The adoption of wet hydrogen sintering enhances the oxygen potential in the sintering atmosphere, thereby facilitating grain growth within the pellet.

[Key words] Large grain pellet; Additive; Wet hydrogen sintering

引言

自2011年日本福岛核事故发生以来,为了提升核燃料在极端事故工况下的可靠性和安全性,国际上提出了事故容错燃料(Accident Tolerant Fuel)的概念,以替代标准 UO_2 芯块和锆合金包壳组成的燃料棒元件,实现核燃料技术的升级换代^[1]。

大晶粒芯块作为ATF燃料的重要研究方向,依靠添加少量晶粒生长助剂,在活性气氛下高温烧结获得大晶粒尺寸的芯块烧结体。芯晶粒尺寸增大导致内部晶界数量减少,辐照产生的裂变气体从晶粒内部扩散到晶粒边界的平均路程增加,延缓了裂变气体在晶界处的析出和释放,从而加深燃料燃耗,延长燃料的使用寿命,并提高反应堆运行的安全性,具有广阔的应用前景。同时,适当增加芯块晶粒尺寸有利于提高燃料芯块在堆内的抗蠕变性能^{[2][3][4]}。

提高 UO_2 芯块晶粒尺寸的一般方法包括:采用高活性 UO_2 粉

末;控制高温烧结气氛;使用微量添加剂;提高烧结温度和烧结时间等。其中,掺杂微量添加剂是目前公认的促进晶粒生长的最有效方式。常用的添加剂包括 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 和 MgO 等。

本文以 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 作为晶粒生长剂,采用湿氢烧结方式,开展大晶粒芯块制备的研究工作。

1 实验材料与方法

1.1 样品制备

以 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 作为晶粒生长剂进行试验,采用传统粉末冶金的方法制备烧结芯块,具体的样品制备流程如图1所示。

1.1.1 混料

以 UO_2 粉末为基础质量,按照一定比例加入 Cr_2O_3 粉末、 Al_2O_3 粉末、草酸铵、阿克蜡,并充分混合,获得用于压制的混合物料。

1.1.2 压制

将混合物料压制进行双向压制,获得生坯芯块,其密度控制

在 $5.8\sim 6.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，生坯芯块外观整体完整，采用丙酮浸泡，无连续气泡冒出，生坯芯块内部无裂纹。

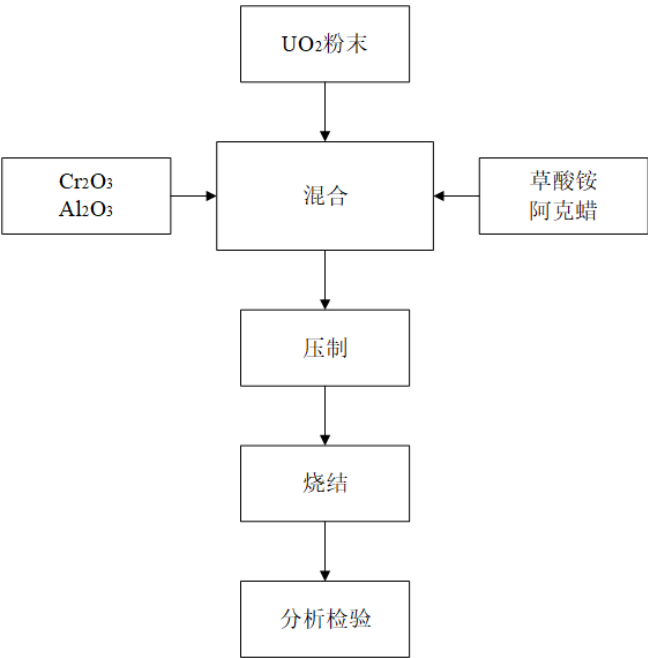


图1 样品制备流程图

1. 1. 3烧结

在湿氢气氛中进行高温烧结，检验晶粒尺寸。

1. 2实验材料

本实验采用的 UO_2 粉末性能如表1所示。

表1 UO_2 粉末性能

指标	铀含量/%	松装密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	氧铀比	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
测量值	87.78	1.8	2.07	3.93

本实验采用的 Cr_2O_3 粉末性能如表2所示。

表2 Cr_2O_3 粉末性能

指标	粒度/mm	纯度/%
测量值	≤ 60	98

本实验采用的 Al_2O_3 粉末性能如表3所示。

表3 Al_2O_3 粉末性能

指标	粒度/mm	纯度/%
测量值	≤ 20	99.99

1. 3试验过程

1. 3. 1 Cr_2O_3 粉末添加试验

在 UO_2 粉末中添加 Cr_2O_3 粉末，添加比例为 $0\text{wt}\%\sim 1\text{wt}\%$ ，采用高

温工艺炉在湿氢气氛下进行烧结，高温烧结温度为 1745°C ，烧结时间为 8h ，湿氢露点为 17°C ，以晶粒尺寸作为检验指标。

1. 3. 2 Al_2O_3 粉末添加试验

控制 Al_2O_3 粉末添加量 $(0.01\text{wt}\%、0.02\text{wt}\%)$ ，改变 Cr_2O_3 粉末添加量，其添加比例为 $0.00\text{wt}\%\sim 0.16\text{wt}\%$ ，采用高温工艺炉在湿氢气氛下进行烧结，高温烧结温度为 1745°C ，烧结时间为 8h ，湿氢露点为 17°C ，以晶粒尺寸作为检验指标。

1. 3. 3湿氢烧结试验

控制 Cr_2O_3 粉末添加量为 $0.13\text{wt}\%$ 、 Al_2O_3 粉末添加量为 $0.02\text{wt}\%$ ，采用高温工艺炉在湿氢气氛下进行烧结，高温烧结温度为 1745°C ，烧结时间为 8h ，调整湿氢露点，以晶粒尺寸作为检验指标。

2 结果与讨论

2. 1不同 Cr_2O_3 添加量对晶粒尺寸的影响

添加 Cr_2O_3 粉末试验结果如表4所示，不同 Cr_2O_3 粉末添加量对烧结芯块晶粒尺寸的影响趋势如图2所示。

表4 不同 Cr_2O_3 粉末添加量下制备的烧结芯块

Cr_2O_3 添加量/ $\text{wt}\%$	平均晶粒尺寸/ μm	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	相对密度/ $\%\text{T.D}$
0	7.8	10.538	96.33
0.06	22.9	10.6	96.9
0.13	28.5	10.602	96.91
0.16	29.9	10.544	96.38
0.2	30.1	10.562	96.54
0.25	38.1	10.593	96.8
1	56.87	10.571	96.62

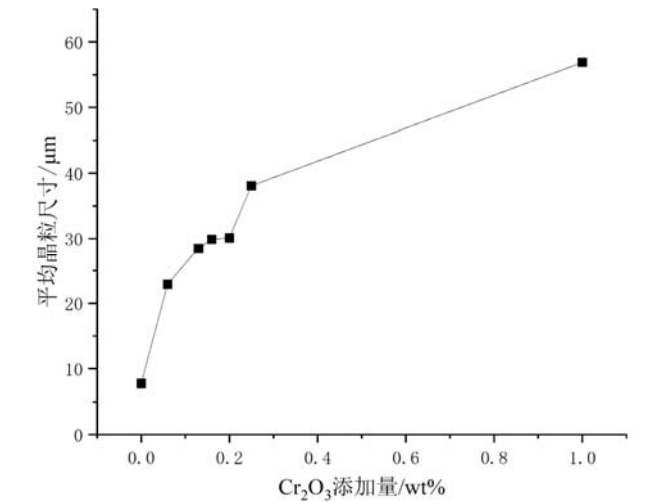


图2 不同 Cr_2O_3 粉末添加量对晶粒尺寸的影响

从图2可以看出， Cr_2O_3 粉末对芯块晶粒生长具有较强的促进作用，仅添加 $0.06\text{wt}\%$ 的 Cr_2O_3 粉末就可以促使芯块晶粒尺寸

达到22.9 μm。Cr₂O₃添加量在0~1wt范围内, 芯块晶粒尺寸与Cr₂O₃添加量总体上呈现正相关。

2. 2添加Al₂O₃的影响

表5 不添加Al₂O₃粉末制备的烧结芯块

序号	Cr ₂ O ₃ 添加量/wt%	平均晶粒尺寸/ μm
1	0	8.5
2	0.06	22.9
3	0.13	26.1
4	0.16	26.7

表6 0.01wt%Al₂O₃粉末制备的烧结芯块

序号	Cr ₂ O ₃ 添加量/wt%	平均晶粒尺寸/ μm
1	0	12.6
2	0.06	41.2
3	0.13	43.4
4	0.16	48.1

表7 0.02wt%Al₂O₃粉末添加量下制备的烧结芯块

序号	Cr ₂ O ₃ 添加量/wt%	平均晶粒尺寸/μm
1	0	13.8
2	0.06	34.7
3	0.13	42.1
4	0.16	49.7

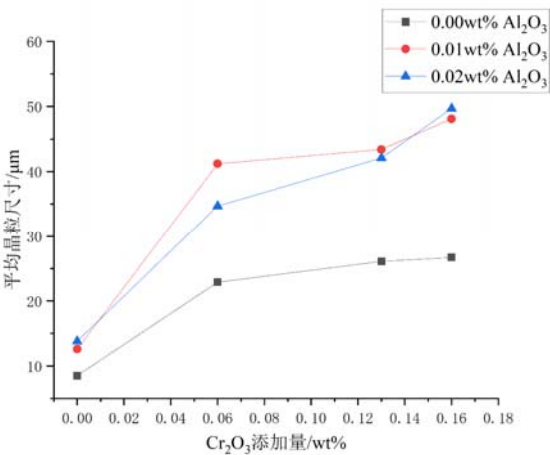


图3 不同Al₂O₃+Cr₂O₃粉末添加量组合对晶粒尺寸的影响

从图3可以看出, 在添加Cr₂O₃粉末的基础上, 再添加适量的Al₂O₃能够进一步促进晶粒生长。

2. 3不同露点对晶粒尺寸的影响

湿氢烧结试验结果如表8所示。在湿氢气氛下进行烧结, 不同露点对芯块晶粒尺寸的影响如图4所示。

表8 不同露点下制备的烧结芯块

序号	露点/℃	平均晶粒尺寸/μm
1	-60(干氢)	24.8
2	17	35.5
3	20	50.2
4	25	74.5

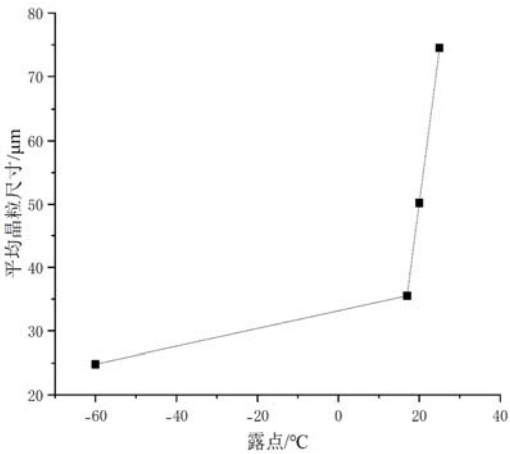


图4 露点对晶粒尺寸的影响

从表8和图4可以看出, 湿氢气氛下进行烧结, 烧结芯块的晶粒尺寸随着露点升高而增大, 湿氢烧结能够有效促进晶粒尺寸长大。

研究^{[5][6]}已经证明在UO₂烧结过程中氧势对晶粒生长的重要性。文献^[7]研究的结果也表明UO₂的晶粒生长与烧结气氛中的氧势直接相关。由于水蒸汽的引入, 烧结气氛中的氧势增加, 能够促进UO₂芯块的晶粒生长。

3 结论

(1) 掺杂Cr₂O₃添加剂对UO₂晶粒生长有着显著的影响, Cr₂O₃添加量在一定范围内与晶粒尺寸呈正相关。

(2) 掺杂Cr₂O₃、Al₂O₃晶粒生长剂对晶粒的长大作用比单一掺杂Cr₂O₃的效果要好。

(3) 烧结气氛对UO₂晶粒生长也起着重要作用, 湿氢烧结条件下, 随着氢气含水量增加, 烧结气氛的氧势升高, 更有利于芯块晶粒的长大。

[参考文献]

[1]陈蒙腾,李锐,任啟森,等.事故容错燃料用大晶粒UO₂芯块研究进展[C]//中国核科学技术进展报告(第八卷)中国核学会2023年学术年会论文集第3册核材料核化学与放射化学铀系物理与化学,2023.

[2]张鹏卷,钟鹏鹤.助烧剂增大UO₂(2)芯块晶粒研究进展[J].铀矿冶,2021,40(4):304-308.

[3]郑新海,吴学志,尹邦跃.Cr₂O₃掺杂UO₂芯块晶粒生长动力学研究[J].材料导报, 2024(S2).

[4]王博,刘聪,吴根久,等.含铬大晶粒UO₂(2)芯块制备[J].机械研究与应用,2024,37(2):63-66

[5]Assmann H,D?Rr W,Peehs M.Control of UO₂ microstructu

re by oxidative sintering[J].Journal of Nuclear Materials,1986,140(1):1-6.DOI:10.1016/0022-3115(86)90189-3.

[6]Harada Y.UO₂ sintering in controlled oxygen atmospheres of three-stage process[J].Journal of Nuclear Materials,1997,245(2):217-223.DOI:10.1016/S0022-3115(96)00755-6.

[7]Zhong Y,Gao R,Li B,et al.Preparation and Characterization of Large Grain UO₂ for Accident Tolerant Fuel[J].Frontiers in Materials,2021,8.DOI:10.3389/fmats.2021.651074.

作者简介：

蔡贵川(1990—),男,汉族,四川广安人,硕士研究生,工程师,从事核燃料芯块研发与制造研究。