

注凝成型制备 UO_2 陶瓷燃料核芯

郝少昌¹, 梁彤祥¹, 郭文利^{1,*}, 赵兴宇¹, 李承亮²

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 中国广州核电集团, 广东 广州 510010)

摘要: 高温气冷堆采用 UO_2 微球作为燃料核芯, 目前的主要制备方法采用溶胶凝胶工艺。为简化工艺流程、减少废液量, 本工作研究采用注凝成型工艺制备 UO_2 陶瓷微球。研究表明: 该工艺具有工艺简单、废液量少等优点。分析了溶胶凝胶和注凝工艺过程中的化学变化, 研究了影响陶瓷微球直径的因素。采用该工艺制备出的 UO_2 微球平均直径为 $710 \mu\text{m}$, $n(\text{O})/n(\text{U}) \leq 2.01$, 密度为 10.70 g/cm^3 。

关键词: 高温气冷堆; UO_2 核芯; 注凝成型

中图分类号: TL424

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2007)S1-0335-03

Manufacture of UO_2 Kernel by Gel-Casting Method

HAO Shao-chang¹, LIANG Tong-xiang¹, GUO Wen-li^{1,*}, ZHAO Xing-yu¹, LI Cheng-liang²

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. China Guangdong Nuclear Power Holding Co., Ltd., Guangzhou 510010, China)

Abstract: For high-temperature gas-cooled reactor, microspheric UO_2 was used as the fuel kernel. Sol-gel process was widely used to fabricate UO_2 kernel. In order to simplify the process flow, and to reduce the waste, gel-casting process was developed to manufacture UO_2 kernel. The chemical reactions were compared and analyzed in sol-gel and gel-casting processes, and the effect on the diameter of UO_2 kernel was studied. The UO_2 kernels with the size of $710 \mu\text{m}$, $n(\text{O})/n(\text{U}) \leq 2.01$, density of 10.70 g/cm^3 were obtained by gel-casting process followed by heat treatment.

Key words: high-temperature gas-cooled reactor; UO_2 kernel; gel-casting

高温气冷堆(HTR)燃料元件的燃料由 UO_2 陶瓷微球构成。对于 UO_2 陶瓷微球, HTR 元件的设计要求为: 微球直径 $(500 \pm 25) \mu\text{m}$; 密度大于 10.40 g/cm^3 。 UO_2 陶瓷微球的成型工艺以溶胶凝胶工艺为主^[1-2]。溶胶凝胶工艺存在以下几个方面的不足: 1) 硝酸加热溶解

U_3O_8 粉末, 获得硝酸铀酰溶液, 该过程产生对环境有害的 NO 气体; 2) 加入大量的 PVA 等有机物配制胶液, 这增大了废液处理的难度; 3) 陈化、洗涤工艺过程繁琐, 产生废液量多; 4) 由于加入大量的有机物, 干燥后微球需缓慢脱脂以避免微球的开裂。

收稿日期: 2007-11-15; 修回日期: 2007-11-30

基金项目: 清华大学基础研究基金资助项目(JC2007042)

作者简介: 郝少昌(1982—), 男, 河南洛阳人, 助理工程师, 硕士, 核燃料循环与材料专业

* 通讯作者: 郭文利, guowenlily@tsinghua.edu.cn, 010-89796101

注凝成型工艺^[3-4]是一种近净尺寸成型技术,适于制备形状复杂、尺寸大小和精度要求的较高零件。成型坯体组分及密度均匀、缺陷较少;凝固成型周期较短且可实现人为控制;坯体有机含量低,脱脂容易,烧结体收缩小,可保持成型时的形状及其尺寸比例等优良性能。本工作研究采用注凝成型工艺制备 UO_2 陶瓷微球。

1 实验方法

将一定固相含量的水基浆料振动成为小滴,并分散到一定温度下的油性介质中,小滴在界面张力的作用下成球,液滴内部的聚合物单体聚合,发生凝胶化反应,固化成球。经洗涤、干燥、还原和烧结等工艺过程,最终得到 UO_2 陶瓷微球。工艺流程示于图1。

1.1 浆料的配制

将具有自由基活性的有机物单体和交联剂与水混合,配制成预混液,有机单体和交联剂占预混液质量的2%~30%,单体和交联剂的质量比为10~20:0~1。加入平均粒度为 $2\ \mu\text{m}$ 的 U_3O_8 粉体和分散剂,其中, U_3O_8 粉体在浆料中的固相质量百分比含量为40%~60%,分散剂用量为 U_3O_8 粉体的0.2%~2%。将上述浆料球磨,得到高固相含量的稳定悬浮浆料,再经除气处理消除浆料中的气泡。搅拌加入引发剂。引发剂含量占料浆总质量的0.05%~1%。

1.2 浆料的分散

将浆料转移至压力罐中,根据微球的尺寸和密度要求,调整浆料的压力和分散频率。分散的浆料小滴在 $90\ ^\circ\text{C}$ 硅油介质中凝胶成球。

1.3 洗涤、干燥、焙烧和烧结

将凝胶微球置于可抽真空的旋转干燥装置中,进行洗涤和 $90\ ^\circ\text{C}$ 干燥。在氢气保护下,于 $650\ ^\circ\text{C}$ 下进行还原, $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 下进行烧结。

图2为胶液分散与胶凝的设备示意图。

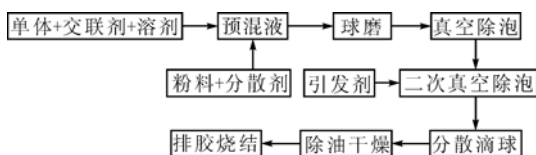


图1 注凝成型制备 UO_2 微球的工艺流程

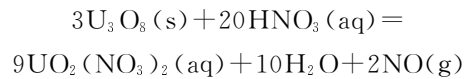
Fig. 1 Process flow of UO_2 kernel by gel-casting

2 实验结果与讨论

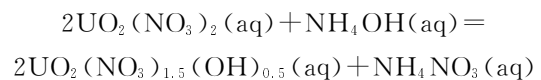
2.1 工艺过程中的物相变化

1) 德国外胶凝工艺(HOBEG工艺)

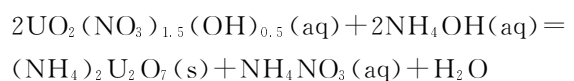
德国HOBEG的外凝胶工艺目前在国际上得到普遍采用。制备硝酸铀酰溶液时的化学反应为:



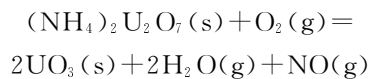
氨水预中和过程的化学反应为:



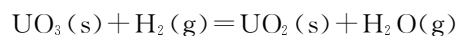
分散后微球在陈化过程中的化学反应为:



微球在焙烧过程中发生的物相变化为:



还原过程中微球的物相变化为:



可见,整个工艺过程化学反应较多,且复杂,氨水分散介质与微球发生反应而不断被消耗,微球内部的有机物、凝胶产物(如 NH_4NO_3)进入氨水中,因此,氨水重复利用率低,产生的氨水废液量大。

由于有凝胶析出过程,因此,得到的 UO_2 晶粒细小,在相对低的烧结温度下可获得致密

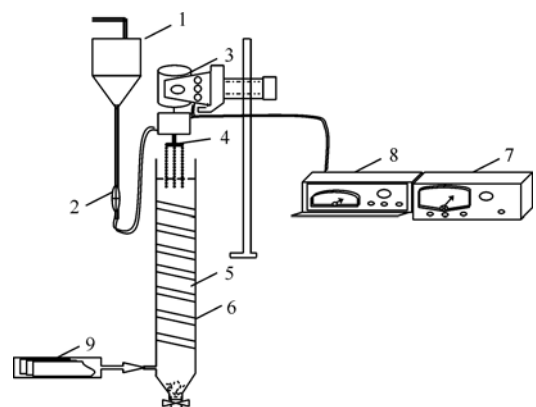


图2 注凝成型工艺设备示意图

Fig. 2 Laboratory-scale gel-casting apparatus for fabricating UO_2 kernel

1——压力罐;2——流量计;3——电磁振动器;

4——喷嘴;5——分散柱;6——热源;

7——通风设备;8——信号发生器;9——功率放大器

的 UO_2 陶瓷。一般在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 4 h 后, UO_2 密度达到 10.77 g/cm^3 。

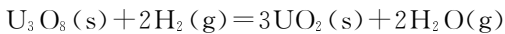
2) HTR-10 工艺

HTR-10 燃料元件的 UO_2 核芯采用改进的外凝胶工艺,即全胶凝工艺,制备过程的化学反应与 HOBEG 工艺基本相同。主要不同在于:采用尿素对硝酸铀酰溶液进行络合,胶液中的铀密度比 HOBEG 流程中的高;加入六次甲基四胺(HMTA),陈化过程 HMTA 分解放出氨,促进微球内部胶凝的发生,减小微球内部的开裂倾向。

3) 注凝成型

注凝成型的原理是:在低粘度高固相含量的料浆悬浮液中加入少量的有机单体;利用催化剂及引发剂将悬浮体中的有机单体聚合交联成三维网状结构,从而使液态浆料原位固化成型;干燥去除有机物、烧结,即可得到所需的陶瓷零件。

注凝成型工艺制备 UO_2 陶瓷微球的原料为 U_3O_8 粉末,在配制料浆、分散微球、干燥以及脱脂过程中, U_3O_8 的结构不发生变化。还原过程中发生的物相变化为:



由于该过程物相的化学变化少,且有机物含量低,因此,在干燥、脱脂等过程中,微球开裂的倾向大幅减小。

此外,料浆分散到热的硅油介质中,依靠温度促使料浆内部的有机单体、交联剂、引发剂等使料浆凝固,介质不与微球中的物料发生化学反应,有机物不易进入硅油介质中,因此,硅油的重复利用率高,减少了废液的数量。

2.2 微球尺寸的计算

设所需产品 UO_2 陶瓷微球的半径为 R ,陶瓷微球的密度为 D ,而浆料中陶瓷粉体的固相含量为 V ,陶瓷粉体的密度为 D_p ,单喷嘴每秒的流量为 L ,电磁振动器的频率为 f ,则浆料中陶瓷粉体的质量百分含量为:

$$x = D_p V / (1 - V + D_p V) \quad (1)$$

根据单个微球的质量可建立方程:

$$f \left(\frac{4}{3} \pi R^3 D \right) = Lx \quad (2)$$

将式(1)代入式(2),可得:

$$f = \frac{3D_p}{4\pi R^3 D(1 - V + D_p V)} L \quad (3)$$

因 R 、 D 、 V 、 D_p 均为已知量,则可得 f 、 L ,即控制压力罐的压力和流量计,可制备出满足尺寸要求的 UO_2 陶瓷微球。

2.3 UO_2 陶瓷微球的性能

表 1 列出经 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 4 h 后注凝成型工艺制备的 UO_2 燃料微球的性能参数。作为比较,表 1 中同时列出 HTR-10 元件生产期间采用全胶凝工艺生产的 UO_2 燃料微球的性能参数。可看出,溶胶凝胶法制备的 UO_2 微球密度达到 10.77 g/cm^3 ,本工艺制备的微球密度为 10.70 g/cm^3 。要提高密度,需降低原始 U_3O_8 粉末的粒度,或进一步提高烧结温度。微球直径可通过喷嘴直径、振动频率予以调整。

表 1 UO_2 核芯性能参数
Table 1 Characters of UO_2 kernel

制备工艺	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	直径/ μm	$n(\text{O})/n(\text{U})$
HTR-10 工艺	10.73	512	2.01
注凝成型	10.70	710	2.01

3 结论

采用注凝成型工艺可制备满足 HTR 燃料元件设计要求的 UO_2 陶瓷燃料核芯。与溶胶凝胶工艺相比,该工艺具有工艺简单、废液量少等优点。陶瓷微球的直径可由分散振动频率和浆料的流量决定。制备的 UO_2 微球平均直径为 $710\text{ }\mu\text{m}$,密度为 10.70 g/cm^3 。为提高烧结密度,需提高烧结温度或降低 U_3O_8 原始粉体的粒度。

参考文献:

- [1] HUSCHKA H, KADNER M, FÖRTHMANN R, et al. Sol-gel process for fuel fabrication: IAEA-161[C]. Austria: IAEA, 1974;37-47.
- [2] FU X M, LIANG T X. Preparation of UO_2 kernel for HTR-10 fuel element[J]. J Nucl Sci Technol, 2004, 41(9):943-948.
- [3] GILISSEN R, ERAUW J P, SMOLDERS A, et al. Gelcasting, a near net shape technique[J]. Materials and Design, 2000, 21:251-257.
- [4] 杨金龙,黄勇,蔡锴.制备陶瓷小球的方法和装置:中国,ZL 02125221.1[P]. 2004-01-21.