

模拟 MOX 燃料粉末混合均匀性研究

尹邦跃, 梁雪元, 梁启东

(中国原子能科学研究院 反应堆工程研究设计所, 北京 102413)

摘要:进行了模拟 MOX ($\text{UO}_2\text{-}10\% \text{CeO}_2$) 燃料粉末的球磨混合和烧结实验, 讨论了行星式高能球磨工艺参数对模拟 MOX 燃料粉末的混合均匀性(或变异系数 CV)和模拟 MOX 烧结芯块中 Ce 分布均匀性的影响, 以及可能存在的粉末球磨混合机理。采用优化的粉末球磨混合工艺参数, 可使模拟 MOX 粉末的混合均匀度达到 98% 以上, 主要的混合机理是扩散。电子探针(EPMA)分析证明, 烧结芯块中 Ce 元素也达到了微观均匀分布。

关键词:MOX 燃料; 粉末; 高能球磨; 混合; 均匀性

中图分类号: TF121 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2005)S0-0125-06

Study on Blending Homogeneity of Simulated MOX Fuel Powder

YIN Bang-yue, LIANG Xue-yuan, LIANG Qi-dong

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-51, Beijing 102413, China)

Abstract: The study on blending homogeneity and pressureless sintering of the simulated MOX ($\text{UO}_2\text{-}10\% \text{CeO}_2$) fuel powder was carried out. The influences of milling process factors on the blending homogeneity (or coefficient of variation, CV) of the planetary high-energy balled simulated MOX fuel powder and Ce distribution homogeneity (analyzed by EPMA method) in the sintered pellet were discussed. A powder blending homogeneity of above 98% (or CV of below 2%) and a good Ce distribution homogeneity in the pellet are achieved with the optimized milling parameter. The main milling mechanism may well be diffusion.

Key words: MOX fuel; powder; high-energy ball mill; blending; homogeneity

MOX 燃料是铀、钚混合氧化物陶瓷燃料, 通常为 $(\text{U}_{1-x}, \text{Pu}_x)\text{O}_{2\pm y}$ 固溶体。由于 Pu 具有剧毒和强放射性, 价格又极其昂贵, 所以, 在 MOX 燃料研制过程中, 常用与 Pu 热力学性质非常相似的 Ce 来进行芯块制造工艺和性能检测实验^[1,2], 即预先研究所谓的模拟 MOX 燃

料, 它的组成为 $(\text{U}_{1-x}, \text{Ce}_x)\text{O}_{2\pm y}$ 。钚具有不同于铀的中子物理特性, 因此, 在 MOX 燃料制造过程中, 一个重要考虑是保证钚的宏观和微观分布均匀性, 以避免装载 MOX 燃料的反应堆出现局部功率峰值而影响反应堆安全; Pu 分布不均匀还会严重影响乏燃料后处理中的硝酸溶

收稿日期: 2005-01-05; 修回日期: 2005-01-25

作者简介: 尹邦跃(1966—), 男, 湖南邵阳人, 研究员, 博士后, 粉末冶金专业

解能力^[3,4]。由于机械混合法具有工艺设备简单、流程短、污染小、成分调配灵活性好等优点,它已成为目前制备 MOX 燃料芯块的主要方法,并被许多国家定为标准工艺^[3,5]。但机械混合法与化学共沉淀法相比,它的粉末和芯块中 Pu 分布均匀性一般都不如后者。因此,提高机械混合法 MOX 粉末和芯块中 Pu 分布均匀性遇到了很大的技术挑战,而 MOX 粉末的混合均匀性直接影响到芯块中的铀、钚分布均匀性。因此,围绕着混料工艺对 Pu 分布均匀性的影响,一些国家开发出了多种先进的 MOX 粉末混合工艺,例如,法国和比利时的细化主混合 MIMAS 工艺、德国的优化共磨 OCOM 工艺、英国的简短无粘结剂 SBR 工艺、俄罗斯的 ABC-150 高效磁力混合工艺等。

混合是将具有不同物化性质的粉体颗粒在空间上分布均匀的过程。提高粉末混合均匀性应包括 3 个方面:混合均匀性要好,混合效率要高,杂质含量要低。粉末是由形状和性质各异的无数颗粒随机组成的集合体,是一种特殊的、复杂的物质形态,其特性不同于单个颗粒,很难用固体、气体或液体的性质进行描述。不同成分和性能的粉末的混合运动也是一个非常复杂的混沌过程,难以开展系统研究,人们事先设计最佳混合工艺的能力十分有限。在粉末冶金专业领域里,粉末混合均匀度至今还没有一个国际公认的标准表征方法,这也一直是 MOX 燃料、UO₂-Gd₂O₃ 燃料、B₄C-Al₂O₃ 可燃毒物等核燃料与材料制造工艺中的一个难题。本工作在模拟 MOX 粉末的球磨混合实验基础上,重点讨论了影响模拟 MOX 粉末混合均匀度的工艺参数及混合理理。

1 实验

贫 UO₂ 粉末、CeO₂ 粉末(分析纯)的中位粒径分别为 3.01 和 3.80 μm。模拟 MOX 粉末成分比设计为 UO₂-10%CeO₂。混合设备是 QM-1SP4 型行星式球磨机,采用 φ100 mm 玛瑙球磨罐和 φ6 mm 钨球。实验主要研究球磨介质(干磨、乙醇湿磨、汽油湿磨、庚烷湿磨)、混料时间(0.5~32 h)、钨球/物料质量比(3:1,5:1,10:1,20:1)、球磨机转速(100~400 r/min)等工艺参数对模拟 MOX 粉末混合

均匀性的影响。用激光粒度衍射仪测量粉末的粒度分布。在扫描电镜下用电子探针(EPMA)分析烧结芯块中元素分布均匀性。

文献[6]指出,表征 MOX 粉末混合均匀性最有效的方法是对随机抽取的样品进行成分分析,然后统计其成分分析结果的分散变化。我国 GB/T 5918-1997《配合饲料混合均匀度的测定》和日本 MOX 燃料粉末混合均匀性评价^[7]都是推荐采用变异系数(CV)法。本工作也采用变异系数法来表征模拟 MOX 粉末的混合均匀性,以便于研究和优化模拟 MOX 粉末的混合工艺参数。混合均匀性的定性和定量描述如下:对每次混合后的混合料随机 5 点取样,用荧光光谱仪测定相应的 CeO₂ 含量,得到 5 个不同的测量值;然后统计其分散程度,计算变异系数 CV 和混合均匀度 M。

令各次测定的 CeO₂ 含量分别为 x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 , 则其平均值为 \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5}{5}$$

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_3 - \bar{x})^2 + (x_4 - \bar{x})^2 + (x_5 - \bar{x})^2}{5 - 1}}$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100(\%)$$

式中, s 为标准偏差, CV 为变异系数。

混合均匀度 M 由此可以定量表述为:

$$M = 1 - CV(\%)$$

2 结果和讨论

2.1 球磨工艺参数对模拟 MOX 粉末混合均匀性的影响

图 1 是球磨介质对模拟 MOX 粉末混合均匀性的影响(转速 150 和 200 r/min, 球料比 5:1, 球磨时间 2 h)。可见,对于干磨,若转速太高,混合均匀性反而不好;对于湿磨,将球磨机转速从 150 r/min 提高至 200 r/min,可改善粉末混合均匀性。此外,不同介质对粉末混合均匀度有明显影响,用乙醇做球磨介质的粉末混合均匀性最好,最高混合均匀度达到 98%。液体介质的加入主要是希望能分散颗粒,使其在悬浮液中加速扩散,并防止细粉末的聚集长大和减弱冷焊。它在这方面的功能主要由液体的表面物理化学性能决定,如表面吉布斯能、粘

附功等。当粉末颗粒不断被细化、表面缺陷不断增多、表面能急剧增加时,粉末颗粒在液体中的分散行为及颗粒之间的作用愈加复杂化^[8]。但采用湿磨工艺,将不可避免要对粉末进行干燥处理,而这是操作含钚物料所不希望的。

图 2 是混合时间对模拟 MOX 粉末混合均匀性的影响(200 r/min,球料比 5:1)。结果表明,在干磨情况下,通过对流、剪切、扩散进行混合,物料可在 4 h 左右混合均匀,混合均匀度超过 98%;其后,随着时间延长,混合均匀度的变化趋于平缓。而在用乙醇做研磨介质时,物料在更短的时间内(2 h)取得混合均匀度最大值,达到混沌平衡。这是因为在高速研磨下,物料迅速细化,表面缺陷和表面能增加,在液态介质中的扩散迅速增强,并成为主要混合机理。转动和振动会使混料器中大小不同的颗粒分离,而不是越混越均匀^[9]。粉末在混合后期往往呈现出非周期的波动,并随混合时间延长,波动有所减弱,但不会消失。这种波动正是粉末混沌运动的外在表现。日本的类似研究^[7]也表明,减小粉末粒度与提高混合均匀性之间有较好的对应关系;要达到较高混合均匀度,要求混合时间大于 2 h,但无限制地延长球磨时间并无多大效果,反而对安全操作含钚物料也是不可取和不经济的,还可能引入较多的杂质。

不同转速所对应的粉末混合均匀度示于图 3(球料比 5:1,2 h)。由图 3 可见,对于干磨,随着转速提高,混合均匀度提高,但提高幅度不大。因为转速低时,磨球的冲击能较低,不足以使碰撞后的粉末携带较高能量扩散进入周围的

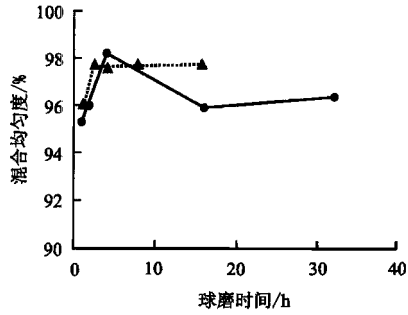


图 2 球磨时间对粉末混合均匀度的影响

Fig. 2 Effect of milling time on the homogeneity of simulated MOX powder
—干磨; —乙醇湿磨

粉末,扩散混合对物料的混合贡献不大,物料的混合可能主要由磨球与物料在非脱离区域混合。提高转速,意味着磨球携带的能量迅速增加,撞击力迅速增大,同时它的撞击频率也将增大,因而将加快粉末的细化及均匀化,粉末的对流、剪切、扩散也将有不同程度的增加。最主要的是在磨球与罐壁脱离阶段,由于碰撞所传递给粉末颗粒的能量迅速增加,粉末扩散进入其它粉体中的能力迅速增强。但对于乙醇湿磨,当转速为 200 r/min 时,混合均匀度最高,而过低或过高的转速都不能获得很高的混合均匀度。这一现象还未能得到较好的解释。

图 4 是球料比对模拟 MOX 粉末混合均匀度的影响(150 r/min,2 h)。球料比都存在一个最佳值,对于干磨为 10:1,而乙醇湿磨为 5:1。过低或过高的球料比均会使混合均匀度随球料比的变化而迅速降低,较低球料比时的混合均匀度降低比较高球料比的降低还要严重。因为太高的球料比使粉末过多的填充在磨球之间的缝隙中而降低混合效率,磨球的冲击能在碰撞中相互抵消,而不能给予粉末足够的能量以扩散进入周围的粉末中。当球料比太低时,过多的粉末吸收磨球冲击所给的能量并相互阻塞,无法在粉末间形成较深层面的扩散。这种现象说明了在行星式高能球磨过程中,混合机理主要是磨球在脱离球磨罐壁阶段的运行过程中的高能冲击、搓擦所引起的微观扩散混合。湿磨与干磨相比,由于粉末分散于液体介质中,磨球的冲击与搓擦能更多地被液体吸收并再传递给液体中的粉末颗粒,从而形成液体

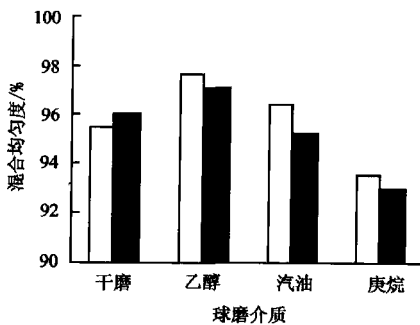


图 1 球磨介质对粉末混合均匀度的影响

Fig. 1 Effect of milling medium on the homogeneity of simulated MOX powder
—150 r/min; —200 r/min

中微区域震荡,加速了粉末间的混合,所以可在更小的球料比时达到最佳混合。

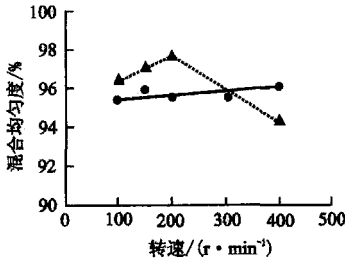


图 3 转速对粉末混合均匀度的影响

Fig. 3 Effect of rotate speed on the homogeneity of simulated MOX powder
—干磨; —乙醇湿磨

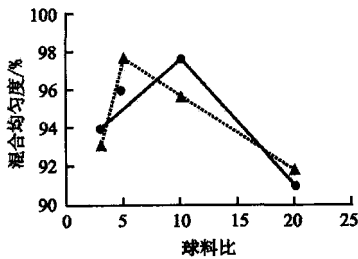


图 4 球料比对粉末混合均匀度的影响

Fig. 4 Effect of mass ratio of ball to powder on the homogeneity of simulated MOX powder
—干磨; —乙醇湿磨

2.2 球磨过程中的运动学及动力学分析

行星式球磨机的结构示于图 5。电机通过动力传送装置带动转轴 1, 转轴 1 使球磨罐做公转;同时,球磨罐 4 又通过转轴 2 与所有球磨罐公用转轴 3 自转。

图 6 是运动中的磨球分析示意图^[10,11]。图中的 O_1 、 O_4 分别表示转轴 1 的中心和球磨罐 4 的中心,相应的公转和自传角速度分别为 ω_1 和 ω_4 , A 为球磨罐壁上一点, r 代表它到 O_4 点的距离。根据行星传动结构进行相对角速度求解^[10]可知:

$$\omega_4 = \left[1 - \frac{D_3}{D_2} \right] \omega_1 \quad (1)$$

式中: ω_1 、 ω_4 分别为转轴 1 和磨球罐 4 的绝对角速度; D_2 、 D_3 分别为转轴 2 和转轴 3 的半径。

由于该行星式球磨机的转轴 3 小于转轴 2, 由式(1)可以看出,球磨罐相对于转轴 1 是反转,且两者的相对速度 $\omega_{4,1}$ 为:

$$\omega_{4,1} = \omega_1 + \omega_4 \quad (2)$$

磨球的运动轨迹和动量受球磨罐和转轴 1 的共同作用。设磨球沿球磨罐壁运动至 A 点, 则其运动速度具有如下矢量关系:

$$V_A = V_{A1} + V_{A4,1} \quad (3)$$

式中以转轴 1 为参考系, V_{A1} 为转轴 1 施加给磨球的速度, 方向垂直于 OA 线; $V_{A4,1}$ 为磨球罐 4 相对于转轴 1 所施加于磨球的速度, 方向垂直于 O_4A 。其相应的加速度为:

$$a_A = a_{A1} + a_{A4} + a_{A4,A1} \quad (4)$$

式中的 a_A , a_{A1} , a_{A4} , $a_{A4,A1}$ 分别为磨球在 A 点的总矢量速度, 转轴 1 对磨球的方向由 A 至 O 的牵引加速度, 球磨罐相对于转轴 1 所引起的方向由 O 至 A 的加速度, 球磨罐与转轴 1 相对运动所引起的复合向心加速度(方向为 O 至 A , 大小为 $2\omega_1 V_{A4,1}$)。

其相应的受力情况为:

$$F = ma_A = ma_{A1} + ma_{A4} + ma_{A4,A1} \quad (5)$$

由式(1)至(5)可以看出, F 的方向与大小由转轴 2、转轴 3 的半径及转轴 1 的转速决定, 在前 2 者的值确定的情况下, 转轴 1 的转速决

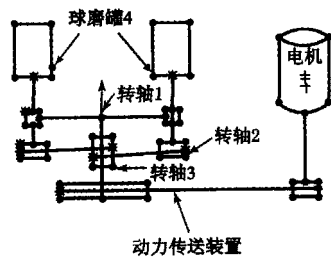


图 5 行星传动结构示意图
Fig. 5 Schematic diagram of the planetary driver structure

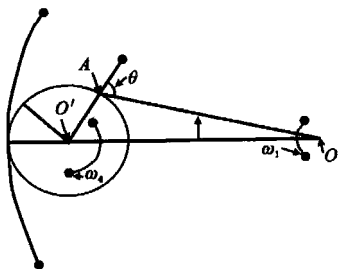


图 6 球磨机磨球运动分析
Fig. 6 Kinetic analysis of the ball within the mill

定着磨球的运动轨迹和动能。假设磨球在 A 点与球磨罐脱离,则由于惯性,磨球在脱离瞬间将保持原有受力,但方向全部反转,并且磨球在 OA 方向的受力由 A 指向 O,即:

$$m_{A1} \cdot OA \cos \theta + m_{A4,A1} \cdot OA = m_{A1} \cdot OA \quad (6)$$

式(6)可转化为下式^[8-10]:

$$\cos \theta = \frac{2 \cdot \frac{r}{D_1} \cdot \frac{r}{D_2} - 1}{\left[\left(1 - \frac{D_3}{D_2} \right)^2 - 1 \right] \cdot \frac{r}{l}} \quad (7)$$

式(7)代表了磨球与球磨罐脱离的临界条件。从该式可看出,磨球能否与球磨罐脱离及脱离点由球磨机及球磨罐的结构尺寸决定。同理,结合式(1)、(2)、(3),在磨球脱离球磨罐后,它的惯性冲击力 F(重力在此不参与作用)为 $F = m \cdot v^2$ 。提高球磨机转速将使磨球冲击力迅速增加,同时撞击频率也将呈正比增加。磨球脱离球磨罐壁后将受到粉末和其它磨球的阻碍,发生搓擦、滑动和撞击,其此时的运动规律非常复杂。

2.3 粉末混合机理

粉末的混合机理主要有对流、剪切和扩散运动。由于粉末混合的复杂性,实际粉末混合

过程往往是几种机理共同发生作用,大致可分为对流、对流与剪切、扩散混合阶段。粉末混合均匀度主要取决于最终的扩散运动。若成分标准偏差即变异系数越小,混合均匀度则越高。

对行星式高能球磨机而言,球磨罐内的钨球和物料与筒壁的脱离位置是一定的,脱离点仅仅取决于球磨机的设计。在球磨的初始阶段,物料的混合主要为巨大对流运动所致。其后,球磨罐内同心分布的不同物料层间不断被拉伸和弯曲变形,而产生剪切混合。在物料与罐壁的脱离面,由于钨球对粉体的强大冲击力,粉末获得足够能量向四周溅散冲击而形成较大的扩散混合。最后,不同粉末的混合与分离达到混沌平衡,混合均匀度上下波动,粉体处于微观混合状态。

从前面的运动与动力学分析,与常规混料相比,行星式高能球磨混料有更好的混料均匀度。这是因为球磨罐与主转轴较强的相对运动使各层物料间的剪切力大大增强,更适合于有流动性的高黏度液体和糊状物;同时,由于它具有非常大的惯性冲击力,在物料与罐壁脱离阶段,钨球与粉末颗粒的瞬间碰撞引起界面处物料的较大的微观扩散混合;磨球在运动过程中除受

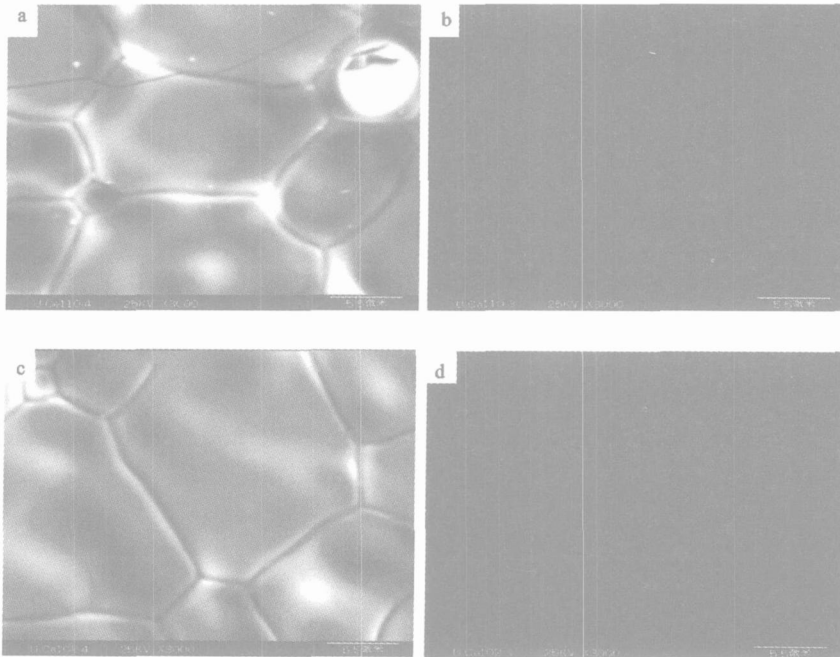


图7 模拟 MOX 烧结芯块中 Ce 的分布均匀性分析

Fig. 7 Ce distribution analysis of the sintered simulated MOX pellets

a ——干磨,二次电子像;b ——与 a 同视场,Ce 面扫描;c ——乙醇湿磨,二次电子像;d ——与 c 同视场,Ce 面扫描

上述的作用力外,还受与筒底的相对运动所引起的另一哥氏力以及其它磨球的阻力,这种相加的运动在实验中表明存在着较佳轨迹,增强了微观层面上的混合,从而获得较佳混合效果。

2.4 烧结芯块中元素分布均匀性分析

图 7a、b 分别是由干磨粉末(中位粒径 $1.10\ \mu\text{m}$) 在 $400\ \text{MPa}$ 下压制成型、 $1\ 700\ \text{Ar}-6\ \%\ \text{H}_2$ 中烧结 $2\ \text{h}$ 得到的模拟 MOX 烧结芯块的二次电子像和电子探针(EPMA)分析结果,图 7c、d 分别是由乙醇湿磨粉末(中位粒径 $2.27\ \mu\text{m}$) 在相同压制和烧结条件下得到的模拟 MOX 芯块的二次电子像和电子探针(EPMA)分析结果。

由图 7 可见,在 2 种球磨工艺得到的烧结芯块中,晶粒分布较为均匀,为 $5\sim 25\ \mu\text{m}$; Ce 分布也非常均匀,未见明显的偏析现象,证明球磨粉末确实达到了非常高的混合均匀度。

3 结论

1) 行星球磨机的球磨罐转速和磨球脱离球磨罐侧壁的行为取决于球磨机的结构尺寸设计。提高球磨机转速将使磨球冲击力及碰撞频率迅速提高。使粉末获得较高能量而向其周围粉体扩散混合是主要的混合机理。

2) 在模拟 MOX 燃料粉末高能球磨混合过程中,球磨介质、球磨时间、球磨机转速、球料比对混合均匀度的影响是复杂的。当球磨时间超过 $2\sim 4\ \text{h}$ 后,即接近极限混合均匀度。采用优化的球磨工艺,可使模拟 MOX 粉末的混合均匀度高于 $98\ \%$,烧结芯块中的元素分布也非常均匀。

参考文献:

[1] Dorr W, Hellmann S, Mages G. Study of the Formation of $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$ Simulate [J]. J Nucl Mater, 1986, 140:7~10.
 [2] Millot F. Transport Properties of $\text{U}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_{2-x}$ [J]. J Nucl Mater, 1984, 125:64~70.
 [3] Macleod HM, Yates G. Development of Mixed-oxide Fuel Manufacture in the United Kingdom

and the Influence of Fuel Characteristics on Irradiation Performance[J]. Nucl Tech, 1993, 102:3~17.

- [4] Warin D, Bauer M, Seiss M, et al. Mechanisms of Dry Ball Milling in MOX Fabrication[A]. Recycling of Plutonium and Uranium in Water Reactor Fuel: IAEA-TECDOC-941 [C]. Vienna: IAEA, 1997. 107~111.
 [5] Deramaix D, Haas D, van de Veldt J. In-pile Performance of Mixed-oxide Fuel With Particular Emphasis on MIMAS Fuel [J]. Nucl Tech, 1993, 102:47~53.
 [6] Radford KC, Bratton BJ. Properties, Blending and Homogenization of (U, Pu) $\text{O}_2\text{-UO}_2$ Powder [J]. J Nucl Mater, 1975, 57: 287~302.
 [7] Watanabe S, Nakano H, Onishi K, et al. Sampling and Analysis in the Plutonium and Uranium Mixed Oxide Fabrication Process[A]. Analytical Methods in the Nuclear Energy Fuel Cycle: IAEA-SM-149/16 [C]. Vienna: IAEA, 1972. 67~75.
 [8] Pecheur D, Motta AT, Lemaignan C. Amorphization During Sample Preparation by Ion Milling[J]. J Nucl Mater, 1992, 195:221~225.
 [9] 欧阳鸿武,刘咏,陈海林. 粉体混合过程的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 7:283~288.
 Ouyang Hongwu, Liu Yong, Chen Hailin. The Evaluation of Powder Mixing[J]. Powder Metallurgy Materials Science and Engineering, 2002, 7:283~288(in Chinese).
 [10] 饶振纲. 行星传动机构设计[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989:7~13.
 Rao Zhengang. Design of Planetary Transmission Mechanism[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1989. 7~13(in Chinese).
 [11] 陈世柱,黎文献,尹志民. 行星式高能球磨机工作原理研究[J]. 矿业工程, 1997, 17: 62~65.
 Chen Shizhu, Li Wenxian, Yin Zhimin. Research on Working Principle of a Planetary High-energy Ball Mill[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1997, 17: 62~65(in Chinese).