

低浓铀在 IAEA 基准装置 IPEN-MB-01 中应用的初步研究

吴小波, 夏普, 彭旦

(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:为研究低浓铀燃料在加速器驱动的次临界系统(ADS)中的应用,阐述了 IAEA 基准装置 IPEN-MB-01,并使用 MCNP 程序对次临界装载的 IPEN-MB-01 基准装置进行了初步模拟计算,对该装置在低浓铀(LEU)燃料装载下的 k_{eff} ,由 D-D 或 D-T 外源驱动下的 k_s 、中子通量分布和中子能谱进行了计算,并简单说明参数的计算方法。计算结果与其他参与计算的国家的结果进行了比较,结果相近。

关键词: MCNP; IPEN-MB-01 基准装置; 低浓铀; 中子能谱

中图分类号: TL326

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)S0-0197-05

Preliminary Study of Low Enrichment Uranium Utilization in IAEA Benchmark Facility IPEN-MB-01

WU Xiao-bo, XIA Pu, PENG Dan

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-75, Beijing 102413, China)

Abstract: In order to verify the utilization of low enrichment uranium (LEU) in accelerator driven sub-critical system (ADS), the IAEA benchmark facility IPEN-MB-01 was introduced. The MCNP code was used to simulate and calculate the parameters of sub-critical configuration of IPEN-MB-01. The k_{eff} and k_s , neutron flux distribution, neutron energy spectrum of the facility which is driven by D-D or D-T external source were researched. The calculation method of parameters was explained. The comparison of data from different countries was performed.

Key words: MCNP; benchmark facility IPEN-MB-01; low enrichment uranium; neutron energy spectrum

加速器驱动的次临界系统(ADS)是目前国际核能界公认的用来嬗变乏燃料的次锕系元素 MA 和长寿命裂变产物 LLFP 的工具,是有前途的新一代核能开发的技术路线。很多国家和

地区正在研究 ADS。考虑铀燃料的使用,IAEA 的 ADS 研究协调组和低浓铀(LEU)利用的合作项目框架对巴西次临界结构的 IPEN-MB-01 基准装置进行研究,参与国家有中国、

阿根廷、韩国和巴西等。此研究对推广 LEU 在 ADS 中的使用、防止高浓铀(HEU)使用的扩散有积极意义,有利于提高我国 ADS 研究在国际上的影响。

1 IPEN-MB-01 实验装置^[1]

IPEN-MB-01 试验装置是一个零功率(100 W)轻水池式反应堆,水池底面直径为 1 830 mm,高为 2 750 mm。正常情况下,水池水位保持在反应堆堆芯 UO_2 燃料区域上 450 mm。水池有 2 个阀门,用来在约 5 s 时间内迅速排放水池中的去离子水。IPEN-MB-01 装置最初的设计是 1 个有两组控制棒和两组安全棒的临界堆,每组控制棒由 12 个 Ag-In-Cd 棒组成,每组安全棒由 12 个 B_4C 棒组成。

IPEN-MB-01 堆芯中有上、中、下 3 块不锈钢平板固定燃料棒、控制棒和安全棒,平板均为正方形,边长 (588.0 ± 0.5) mm。下方平板厚 (22.0 ± 0.1) mm,平板上有 30×30 矩阵排列的槽和洞,其中,852 个是直径 10.4 mm 的圆形槽,槽深约 (1.50 ± 0.01) mm,用来放置和固定燃料元件;另外 48 个洞用来插入控制棒和安全棒的导管。中间和上方平板厚分别为 (10.5 ± 0.1) mm 和 (20.0 ± 0.1) mm,均有 852 个直径 (10.5 ± 0.2) mm 的槽和 48 个直径 (12.2 ± 0.2) mm 的洞,作用与下方平板相同。

IPEN-MB-01 装置于 1988 年 12 月 9 日第 1 次达到临界,此后,用来作反应堆物理研究,其临界栅格为正方形,圆柱体形燃料棒(有不锈钢外壳)处在正方形栅格中央,一起插在轻水中。燃料元件直径约 15 mm,每根燃料棒均由外壳, UO_2 棒, Al_2O_3 棒,弹簧,空管,上、下塞子组成。

IPEN-MB-01 装置已多次作为反应堆物理临界时的测量,诸如反应性测量、临界动态参数测量、能谱测量、通量测量等。U. Bitelliet^[2] 对这个装置上的主要试验作了总结概括, R. Kuramoto 等^[3] 对使用 1 个外中子源的次临界结构的 IPEN-MB-01 基准装置动态参数进行了绝对测量。目前,IPEN-MB-01 基准装置是 NEA 国际反应堆物理评估项目(IRPHE)。

Lawrence Berkeley 国家实验室的等离子源技术组研究出脉冲小中子源^[4-5],这种中子源

可放置在次临界堆芯的 IPEN-MB-01 基准装置中,使得 IPEN-MB-01 基准装置能够改造成次临界结构。小的脉冲中子源和 1 个次临界堆芯的 IPEN-MB-01 可用来进行一些主要的动力学参数测量。

2 无控制棒、外源为点源的次临界 IPEN-MB-01 基准装置

IPEN-MB-01 装置最初的设计是带有控制棒的临界装置,但容易通过改变控制棒的位置或改变燃料棒的数目将该装置改造成为次临界装置。

在 IAEA 的 ADS 中 LEU 利用合作框架描述中,IPEN-MB-01 装置在原设计上移除控制棒和两行、两列外围燃料元件。这样,IPEN-MB-01 装置堆芯的矩阵由原 28×26 变成 26×24 的形式。而堆芯燃料的富集度为 4.348 6%,由原来临界的基准装置变成 1 个次临界结构的低浓铀装载的 ADS 基准装置。

试验中,中子源是伯克利小型中子发生器(100 kV、10 mA),能产生约 $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (D-D 源)或约 $3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (D-T 源)的中子。MCNP 程序模拟计算该次临界装置时,中子源描述为点源,点源放置在活跃堆芯燃料棒的中间、活跃堆芯燃料棒位置的 M14。由 D-D 反应发射出能量为 2.45 MeV 的中子或由 D-T 反应发射出能量为 14.1 MeV 的中子,在 MCNP 程序中,D-D 和 D-T 源产生的中子均应归一为单位中子源。点源的导管设置为真空,控制棒和安全棒的位置设置为水。

3 计算方法

使用 MCNP 程序建立次临界结构的 IPEN-MB-01 基准装置模型,详细描述每个栅元、栅元材料及其密度。使用 MCNP 程序的无源临界模式计算无外中子源的有效增值系数 k_{eff} ,并计算有外中子源作用时的增值因子 k_s ^[6] (NPS 卡取 10^6),由 MCNP 输出结果得到 k_s 值。本工作计算中子通量使用的计数卡为 F4 卡和 F5 卡。计算中子谱时对 E0 卡设置,分割能量箱。能量箱分割的好坏影响结果的分辨好坏。在本次计算中,能量箱分成 16 和 34 个能量群。

4 计算结果

1) k_{eff} 和 k_s

k_{eff} 和 k_s 的计算均使用 MCNP 程序,使用的数据库是 ENDF/B-VI.0,本工作和其他国家的计算结果列于表 1。

表 1 k_{eff} 和 k_s 计算结果

Table 1 Calculated results of k_{eff} and k_s

数据来源	k_{eff}	$k_s^{1)}$	$k_s^{2)}$
本工作	0.968 83	0.992 8	0.992 0
阿根廷	0.969 08	无	0.978 9
韩国	0.967 15	0.974 87	无
巴西	0.969 9	无	0.978 9

注:1) 表示有 D-D 外源时的 k_s

2) 表示有 D-T 外源时的 k_s

2) 探测器孔道的平均中子通量

使用计数卡计算 3 个探测器孔道的平均中子通量,计算结果列于表 2。

表 2 探测器孔道的平均中子通量

Table 2 Neutron flux of detector tube

探测器	平均中子通量/cm ⁻²	
	在 D-D 外源下	在 D-T 外源下
探测器 1	2.43×10^{-4}	2.25×10^{-4}
探测器 2	1.97×10^{-4}	1.71×10^{-4}
探测器 3	2.38×10^{-4}	4.03×10^{-7}

3) 轴向平均中子通量分布

MCNP 程序计算轴向平均中子通量分布时使用 FMESH 卡,把轴向区间分成网格单元。D-T 外源计算结果示于图 1a,D-D 外源计算结果示于图 1b。

4) 栅元 (N, 14)、(R, 14)、(P, 10)、(O, 11)、(R, 8) 的中子能谱

栅元 (N, 14)、(R, 14)、(P, 10)、(O, 11)、(R, 8) 在堆芯的位置示于图 2。16 能群和 D-T 的中子谱示于图 3a,16 能群和 D-D 的中子谱示于图 3b,34 能群和 D-T 的中子谱示于图 4a,34 能群和 D-D 的中子谱示于图 4b。

5) 栅元 (N, 14)、(R, 14)、(P, 10)、(O, 11)、(R, 8) 的总通量轴向分布

D-T 源下栅元 (N, 14)、(R, 14)、(P, 10)、(O, 11)、(R, 8) 的轴向通量分布示于图 5a,D-D

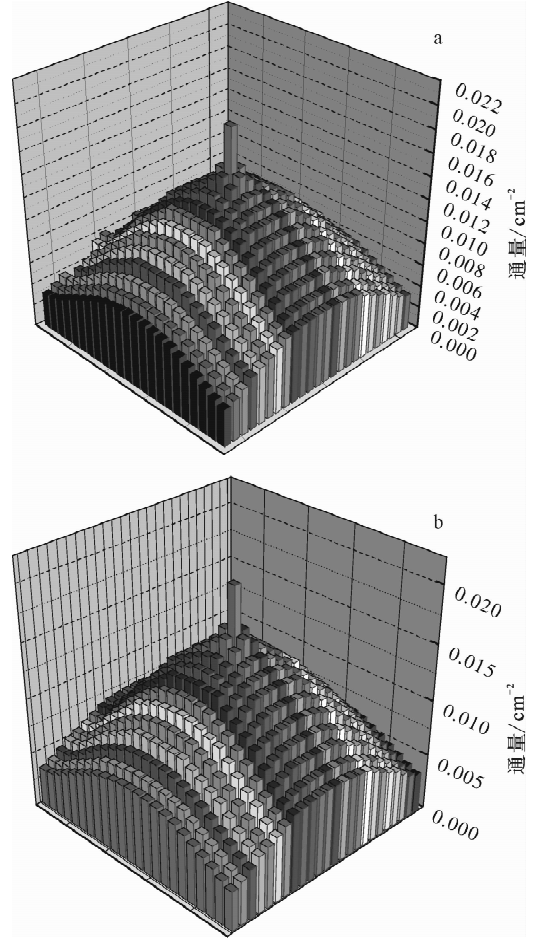


图 1 次临界结构下 D-T、D-D 源轴向平均总通量

Fig. 1 Total flux distribution axially averaged in each cell of sub-critical configuration D-T, D-D sources

a——D-T 外源;b——D-D 外源

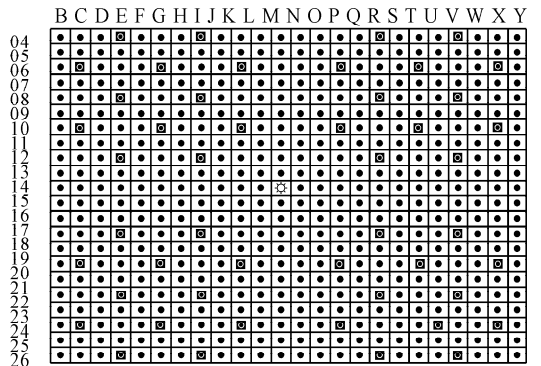


图 2 栅元位置分布

Fig. 2 Cells position distribution

●——燃料棒;◻——充满水的导流管;⊙——源

源下栅元 (N, 14)、(R, 14)、(P, 10)、(O, 11)、(R, 8) 的轴向通量分布示于图 5b。

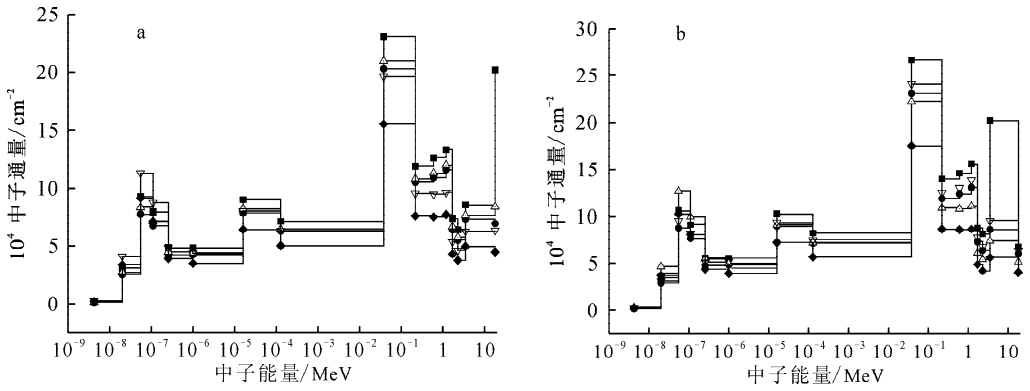


图3 16能群和在D-T(a)、D-D(b)源下的中子谱

Fig. 3 Neutron energy spectra with D-T (a), D-D (b) sources and 16 energy groups

■——(N,14); ●——(R,14); △——(P,10); ▽——(O,11); ◆——(R,8)

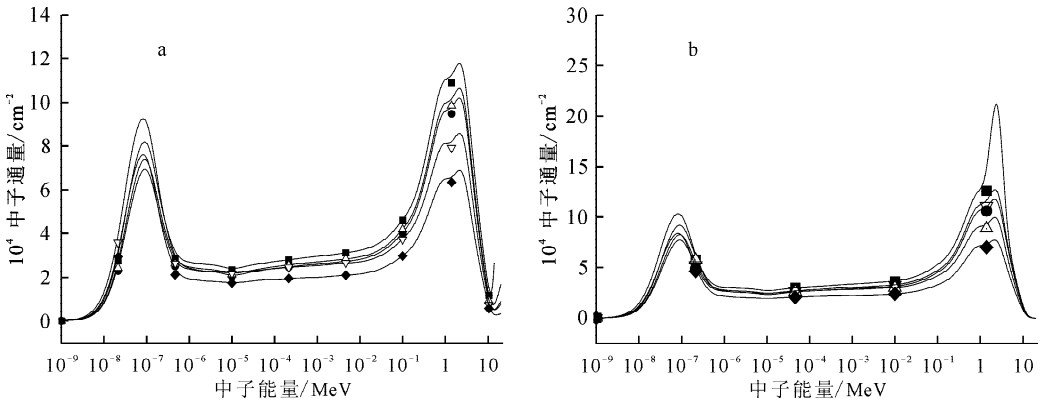


图4 34能群和分别在D-T(a)、D-D(b)源下中子谱

Fig. 4 Neutron energy spectra with D-T (a), D-D (b) sources and 34 energy groups

■——(N,14); ●——(R,14); △——(P,10); ▽——(O,11); ◆——(R,8)

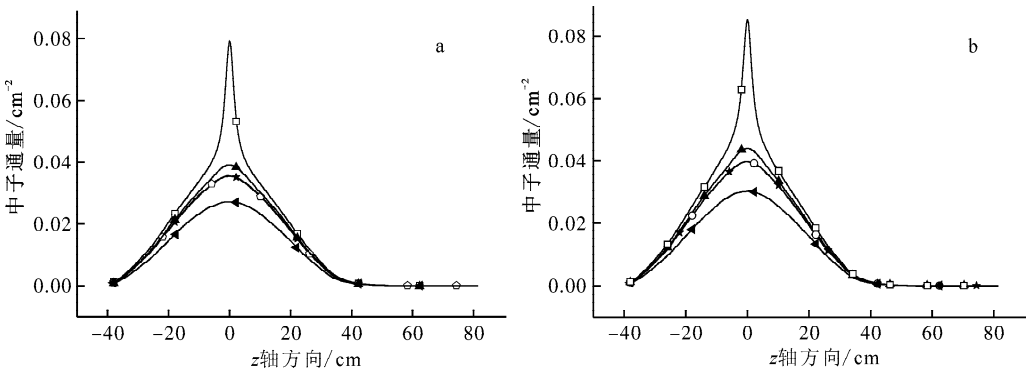


图5 D-T(a)、D-D(b)源下栅元的总通量轴向分布

Fig. 5 Axial distributions of total flux at cell with D-T (a), D-D (b) sources

□——(N,14); ★——(R,14); ▲——(P,10); ○——(O,11); ◀——(R,8)

5 讨论

从 k_{eff} 的计算结果可看出,在低浓轴装载模式下, k_{eff} 的计算结果与其他国家的计算结果非

常接近, k_{eff} 值符合ADS设计的要求,即LEU装载在IPEN-MB-01基准装置是适用的。在D-T、D-D两种源的不同能量下, k_s 的计算结果

均比 k_{eff} 值大,体现了外源的作用。

计算中,分别计算了 16 群和 34 群时栅元的中子能谱,在能群选取较多的 34 群中,中子能谱变化较缓慢,相对较容易分辨中子能谱的变化趋势。

计算时使用的是能量单一、各向同性的点源。实际实验时,外源是各向异性的体源。这对结果的可靠性产生一定影响。以后的计算需要进一步考虑。

无控制棒、外源为一点源的 IPEN-MB-01 基准装置的计算是 IAEA 在 ADS 低浓铀利用的合作框架和 ADS 基准装置的分析 and 试验中的合作研究项目中计算的第一阶段,下阶段是对具有控制棒的 IPEN-MB-01 基准装置的计算,以后还应对该装置更进一步进行研究。

参考文献:

- [1] MAIORINO J R, SANTOS A, BITELLI U. Specification of the sub core of the IPEN/MB-01 driven by a neutron generator within the IAEA sub CRP on low enrichment uranium (LEU) fuel utilization in accelerator driven sub-critical assembly system (ADS): Subcritical core without control rods, one source point, IAEA, collaborative work on utilization of LEU in ADS[C]. [S. l.]: [s. n.], 2006: 2-23.
- [2] BITELLIET U. Experimental utilization of the IPEN-MB-01[C]//9th Meeting of the International Group on Research Reactor. Sydney, Australia: [s. n.], 2003: 3-8.
- [3] KURAMOTO R, SANTOS A, JEREZ R, et al. Rossi- α experiment in the IPEN-MB-01 research reactor: Validation of two-region model and absolute measure of β_{eff} and Λ [C]. Vancouver, BC, Canada: [s. n.], 2006: 751-753.
- [4] MAIORINO J R. The utilization of a compact neutron generator to drive a sub critical core of the IPEN/MB-01 facility for reactor physics experiments, meeting/workshop on low enriched (LEU) fuel utilization in accelerator driven sub-critical assembly system (ADS) [C]. Vienna: IAEA, 2006: 2-8.
- [5] REIJONEN J, LOU T P, LEUNG K N. Compact neutron source development at LBNL[C]. [S. l.]: [s. n.], 2001: 80-87.
- [6] 蒋校丰,谢仲生. 蒙卡-燃耗程序系统及 ADS 基准题的计算[C]//加速器驱动洁净核能系统物理及技术基础研究成果选编. 北京:中国核工业音像出版社, 2002:3-16.

显微组织对 Zr-Sn-Nb 新锆合金 拉伸性能的影响

张建军, 李中奎, 王文生, 田 锋, 周 军, 石明华

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 分别采用 1 045 °C/40 min + 500 °C/1.5 h、1 045 °C/40 min + 40% 冷加工 + 500 °C/1.5 h、1 045 °C/40 min + 70% 冷加工 + 500 °C/1.5 h 工艺, 将 Zr-Sn-Nb 新锆合金加工成厚度为 1.4 mm 的试样, 用透射电镜观察它们的显微组织, 对各种条件处理的试样进行拉伸性能研究。结果表明: 在本试验所有的形变和热处理中, 1 045 °C/40 min + 70% 冷加工 + 500 °C/1.5 h 处理的样品的拉伸性能最好, 这归因于经此工艺处理后的析出相细小、弥散、均匀分布, 使材料得到第二相较理想的强化效果。

关键词: Zr-Sn-Nb 新锆合金; 拉伸性能; 显微组织

中图分类号: TG146.414

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)S0-0202-03

Effect of Microstructure on Stretch Property for Zr-Sn-Nb New Zirconium Alloys

ZHANG Jian-jun, LI Zhong-kui, WANG Wen-sheng,
TIAN Feng, ZHOU Jun, SHI Ming-hua

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The specimens of Zr-Sn-Nb new zirconium alloys were treated in different ways at 1 045 °C/40 min + 500 °C/1.5 h, 1 045 °C/40 min + 40% cooling work + 500 °C/1.5 h, 1 045 °C/40 min + 70% cooling work + 500 °C/1.5 h, respectively, the final thickness was 1.4 mm. Their microstructures were examined by transmission electron microscopy (TEM), the stretch property was investigated with stretching experiments. It is found that the stretch property of specimens worked at 1 045 °C/40 min + 70% cooling work + 500 °C/1.5 h is best among all specimens processed in different ways in this study. It is concluded that bigger deformation (70%) is adopted for Zr-Sn-Nb new zirconium alloy in the processing, which enables the grain size refiner. The strengthening effect of the precipitate phase is related to their size and shape, uniform dispersion of precipitate phase can achieve ideal strengthening effect.

Key words: Zr-Sn-Nb new zirconium alloys; stretch property; microstructure

随着核电站燃料燃耗的加深和燃料元件换料周期的延长,对燃料包壳材料的性能提出了更高要求,各国研究开发了新型锆合金^[1]。在 Zr-Sn-Nb 系列中有代表性的是美国的 Zirlo 和俄罗斯的 E635。从 20 世纪 80 年代末期开始,我国也进行了新锆合金的研究,并取得了实质性的突破,但在合金的微观组织及机理方面研究尚不够深入,特别是微观组织对拉伸性能的影响方面的研究较少^[2]。锆合金是有相变的合金,合金加工过程中不同的热处理温度和加工量会产生不同的组织,材料的性能会有较大差异。晶粒细小,析出的第二相大小为纳米级、呈弥散分布的组织对材料的性能是有利的。本工作主要研究组织中析出的第二相分布状态对新锆合金拉伸性能的影响。

1 材料与实验方法

1.1 材料

所研究的新型锆合金 NZ2 为西北有色金属研究院研制的 Zr-Sn-Nb 系锆合金,合金的名义成分为 Zr-1% Sn-0.3% Nb-0.3% Fe-0.1% Cr(质量百分比,下同)。试验所用材料采用真空自耗电弧炉进行 3 次熔炼制备 $\phi 280$ mm 合金铸锭,合金锭型大于 200 kg。从铸锭上切取约 20 kg,经 β 相区锻造、淬火后形成板坯。板材试样加工条件分别为 1 045 °C/40 min + 500 °C/1.5 h、1 045 °C/40 min + 40% 冷加工 + 500 °C/1.5 h、1 045 °C/40 min + 70% 冷加工 + 500 °C/1.5 h,其中,1 045 °C/40 min 为流动水淬火。加工后所有制度试验用板材厚度均为 1.4 mm。

1.2 透射电镜组织观察

透射电镜分析在 Philips EM400 透射电镜上进行,电镜工作电压为 100 kV。主要观察合金的显微组织、位错组态等。采用电火花线切割分别对拉伸试样标距内的均匀变形部位和非应变部位切取 0.5 mm 薄片,经机械减薄至 0.05 mm 后,在 MTP-1 型双喷电解减薄机上最终减薄。电解液为 V(甲醇):V(乙二醇):V(硝酸)=200:20:10 混合液。

1.3 拉伸性能测试

室温拉伸试验在 Instron1185 拉伸试验机上进行,按照 GB 228—2002 标准执行;高温拉

伸试验设备为 UTM-I 型 5 吨万能试验机,按照 GB/T 4338—1995 标准执行,炉温波动控制在 ± 3 °C,屈服前的拉伸速度为 0.5 mm/min,屈服后为 3 mm/min,放大倍数为 50 倍,用 X-Y 仪自动记录拉伸曲线图,以确定力学性能结果。

2 实验结果和讨论

表 1 列出了 500 °C 退火后 3 种加工工艺板材的拉伸性能实验结果。从表 1 可看出:未加工退火后板材的室温、高温拉伸强度和延伸率均比冷加工板材的低,经 40% 加工量退火后,板材的室温、高温拉伸强度分别高出 7% 和 20%,延伸率分别高出 57% 和 78%,说明退火前的冷加工对提高板材的拉伸性能非常有效。

表 1 500 °C 退火后板材的拉伸性能
Table 1 Stretch property at 500 °C annealing

处理过程	试验温度	抗拉强度	屈服强度	延伸率
		R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A/%
70%冷加工	室温	428	245	38
	高温(375 °C)	205	124	53
40%冷加工	室温	408	238	33
	高温(375 °C)	197	84	50
未加工	室温	380	235	21
	高温(375 °C)	165	100	28

从合金的显微组织(图 1)可观察到,未加工的板材试样 500 °C 退火处理的 TEM 组织在晶内有大量第二相析出,晶内析出相大小形状分布不均,有针状的,有颗粒状的,且有较大颗粒第二相的偏聚,而晶界未发现第二相的存在(图 1a),这主要是因为退火前未经组织的压力加工(或晶粒的细化过程)而使第二相析出时呈随机析出,因而产生不同形状的第二相分布,这种组织对拉伸性能是不利的;经 40%、70% 冷轧后的组织中,第二相均匀、细小、弥散分布于晶界和晶内,且显示有第二相钉扎位错和位错线与第二相缠结(图 1b、c、d、e),这种情况对合金的拉伸性能提高均为有利。

新锆合金中的元素 Fe、Cr、Nb 等固溶度较低,随温度的降低,基体中的合金元素以第二相的形式析出。有研究^[3-5]表明,新锆合金中合金元素以六方 $ZrFe_2$ 或 $Zr(NbFeCr)_2$ 形式存在,

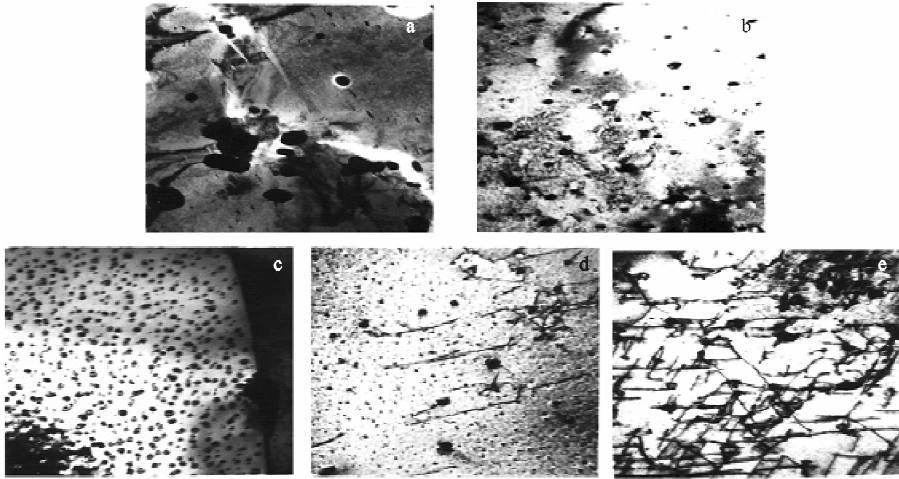


图1 两种加工量及未加工板材 500 °C 退火后的 TEM 组织

Fig. 1 Microstructure of specimens in different ways at 500 °C annealing

a——未加工退火组织,41 000×;b——40%加工量退火组织,41 000×;c——70%加工量退火组织,27 000×;
d——70%加工量位错钉扎组织,50 000×;e——70%加工量位错缠结组织,27 000×

它们为难于变形的硬脆相,因此,合金的强度主要取决于相的存在情况。当第二相呈等轴状、细小、均匀弥散分布时,强化效果最好;当第二相粗大、沿晶界分布或呈粗大针状时,强化效果不好,合金明显变脆。

强化机制遵从奥罗万机制,第二相对位错的阻碍作用形成位错环,每个位错经过微粒时均留下 1 个位错环,此环作用一反向应力于位错源,增加了位错滑移的阻力,使强度迅速提高,并符合公式 $\tau = Gb/\lambda$,即强化作用与第二相微粒间距成反比。所以,减小微粒尺寸和提高第二相微粒体积分数均可使合金的强度提高。未进行轧制板材的拉伸强度较低,主要原因是在退火前其第二相未经破碎,保持了原有的第二相形态,在退火过程中第二相长大,偏聚,分布也不均匀(图 1a),造成其强化作用减弱;经 70%冷轧后,板材组织在晶粒破碎的同时第二相也得以破碎,在随后的时效过程中析出相细小、弥散(图 1c,d),从而使板材拉伸性能得以强化。观察到 70%冷轧成品板组织中晶内存在大量的位错缠结(图 1e),说明冷加工使新锆合金得到较好的强化作用。

3 结论

Zr-Sn-Nb 新锆合金经不同加工工艺处理后进行拉伸性能的测试结果表明,1 045 °C/

40 min+70%冷加工处理的样品的拉伸性能最好。原因是经该工艺处理后,析出相细小、弥散、均匀分布,组织中晶内存在大量的位错,使材料得到相对较理想的强化效果。

参考文献:

- [1] 赵文金. 我国高性能锆合金的发展及应用前景 [R]. 四川: 中国核动力研究设计院, 2000.
- [2] LI Zhongkui, LIU Jianzhang, ZHOU Lian, et al. Research on out-of pile properties of Zr-1Sn-0.2Nb-0.3Fe-0.1Cr alloys [C]//Proceeding of the Fifth China-Japan Symposium on Materials for Advance Energy System and Fission and Fusion Engineering. Beijing: New World Press, 1998: 53-55.
- [3] LI Zhongkui. Effect of intermediate annealing and control of microstructure during hot deformation of zirconium-base alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30 (Suppl.): 52-54.
- [4] CHEN H L. Intrinsic workability and metal forming analysis [D]. Missouri: University of Missouri-Rolla, 1990.
- [5] MASSIH A R, ANDERSSON T, WITT P, et al. Effect of quenching rate on the b to a phase transformation structure in zirconium alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 322: 138-151.

UO₂粉末低温氧化表面改性研究

高家诚¹, 吴曙芳¹, 杨晓东^{1,2}, 王良芬¹

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030; 2. 宜宾核燃料元件厂, 四川 宜宾 644000)

摘要:本工作研究探索 UO₂ 粉末的低温预氧化工艺。分别以 10 和 20 °C/min 的升温速度, 将 UO₂ 粉末于流动空气中加热至 900 °C 进行热分析, 试验观测到第 1 个放热峰温度为 224.6 和 239.7 °C, 第 2 个放热峰温度为 367.0 和 381.7 °C。采用 X 射线衍射法分析了 UO₂ 粉末于 240、382 和 815 °C 下氧化保温 8 h 后超化学计量铀氧化物 UO_{2+x} 的物相组成。结果表明: UO₂ 粉末在 100~120 °C 下失去吸附水; 在 240 °C 氧化 8 h 后, 有极少量的 U₃O₇ 生成, 382 和 815 °C 下氧化 8 h 后有 U₃O₈ 生成。欲实现 UO₂ 低温烧结, 获得 2.25 的最佳 O/U 原子比, 可将 UO₂ 粉末预氧化工艺温度控制在 240~370 °C 之间。

关键词: UO₂; 表面氧化; 热分析; 结构; 低温烧结

中图分类号: TL211.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)S0-0205-04

Surface Modification of Uranium Dioxide Powder by Low Temperature Pre-oxidation

GAO Jia-cheng¹, WU Shu-fang¹, YANG Xiao-dong^{1,2}, WANG Liang-fen¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Yibin Nuclear Fuel Corporation, Yibin 644000, China)

Abstract: The pre-oxidation process of low temperature sintering of UO₂ powder was studied. UO₂ powder exposed to flowing air is heated from room temperature to 900 °C with 10 or 20 °C/min, respectively. The result shows that the first exothermic peak temperature is 224.6 and 239.7 °C, the second exothermic peak temperature is 367.0 and 381.7 °C. And then UO₂ powder was oxidized at 240, 382 and 815 °C for 8 h, respectively. The phases of oxidized powders were analyzed by XRD. It demonstrates that the UO₂ powder loses planar water between 100 and 120 °C approximately. A small quantity of U₃O₇ forms when the UO₂ powder is kept in furnace at 240 °C for 8 h, while U₃O₈ forms when the UO₂ powder is kept in furnace at 382 or 815 °C respectively for 8 h. In order to obtain 2.25 O/U atom ratio that is suitable to low temperature sintering of UO₂ pellet, the temperature for pre-oxidation process of UO₂ powder should be limited between 240 and 370 °C.

Key words: uranium dioxide; surface oxidation; thermal analysis; structure; low temperature sintering

UO₂核燃料芯块通常在1 700 ℃以上的氢气气氛中烧结^[1-2],这种传统的工艺称为高温烧结工艺。相对于高温烧结而言的低温烧结工艺,文献称为两段烧结,国内一些专家也称为中温烧结,即在1 100 ℃左右微氧化气氛下烧结,又在1 400 ℃左右的还原性气氛下烧结成块^[3-6]。

本课题组研究结果表明,当铀氧化合物的氧铀原子比(O/U原子比)为2.25时,适宜低温烧结^[3]。但O/U原子比为2.25的芯块在1 400 ℃左右的还原性气氛下烧结后,其芯部难于还原透彻,往往仍保持高的O/U原子比。鉴于烧结过程主要是粉末颗粒表层原子的扩散过程,本课题组设想用预氧化的方法对原始的UO₂粉末进行表面改性,使粉末表面形成一薄层超化学计量铀氧化物UO_{2+x},而整个烧结过程芯块内部基本保持O/U原子比为2不变,表层 x 应约为0.25。为探索UO₂粉末低温预氧化工艺,本试验对同一种UO₂新鲜粉末在不同的升温速率下进行热重和差示扫描量热分析、预氧化和XRD物相分析,以供制定UO₂粉末预氧化工艺参数时参考。

1 试验材料及方法

UO₂粉末由宜宾核燃料元件厂提供,采用IDR(integrated dry route)法制备,其主要性能参数如下:O/U原子比,2.09;比表面积,4.7 m²/g;松装密度,1.68 g/cm³;振实密度,2.64 g/cm³;粒度,6.8 μm;含水量,0.14%。

热分析在德国NETZSCH公司的STA449C型综合热分析仪上进行。分辨率,0.1 μg;最大样品量,5 g;温度范围,室温~

1 650 ℃。试验采用Al₂O₃坩埚,流动干燥空气,升温速度为10、20 ℃/min。试样用量为20.480、15.600 mg。

UO₂粉末预氧化处理在SX-2.5-12箱式炉中进行。在热分析峰值温度下分别保温8 h后空冷至室温,然后用日本理学D/MAX-3C X射线衍射仪对不同温度下预氧化处理后的UO₂粉末进行物相分析。

2 试验结果和讨论

2.1 差热分析

图1示出升温速率20、10 ℃/min时UO₂粉末的差热分析曲线。

从20 ℃/min时UO₂粉末的差热分析曲线(图1a)可看出:随着加热温度的升高,UO₂粉末开始失重,失重达到1.09%时,出现一平台,这归因于空气中吸附在UO₂粉末的水挥发;在239.7 ℃有1个放热峰,且在放热峰出现前后伴随有质量的迅速增加,在增重达到1.36%时,质量保持平稳不变;随着温度的继续升高,在381.7 ℃时又出现一尖锐放热峰;在这一放热峰出现的前后,伴随着粉末质量的迅速增加,当质量增加到1.45%时,保持平稳不变;在815.3 ℃出现一弱放热峰。

10 ℃/min时UO₂粉末的差热分析曲线(图1b)与20 ℃/min的曲线类似:随着加热温度的升高,UO₂粉末开始失重,失重达到0.37%时,出现一平台;在224.6 ℃有一放热峰,且在放热峰出现前后伴随有1.25%的增重;随着温度的继续升高,在367.0 ℃时又出现一尖锐放热峰;在这一放热峰出现的前后伴随

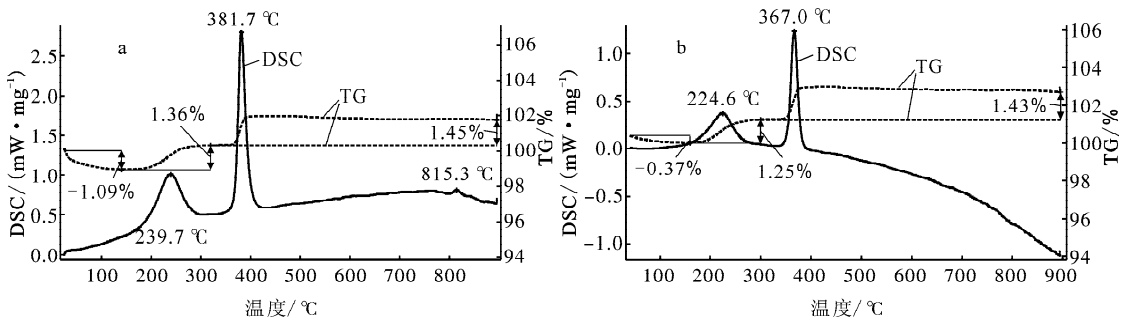


图1 UO₂的DSC-TG曲线

Fig.1 DSC-TG curves of uranium dioxide
升温速率:a—20.0 ℃/min;b—10.0 ℃/min

有粉末质量的继续增加,增加到 1.43%后,保持平稳。

从图 1 可知, UO_2 粉末在 100~120 °C 时失去吸附水。

在 UO_2 粉末氧化的过程中,本人认为粉末质量的增加是因为空气中的氧原子渗入 UO_2 晶格的表层形成 UO_{2+x} 固溶体。根据热重曲线进行了以下计算。

20 °C/min 时,原始 UO_2 粉末的质量 $m_0 = 15.600 \text{ mg}$;失重 1.09%后 UO_2 粉末的质量为:

$$m_1 = m_0 \times (1 - 1.09\%) = 15.600 \times (1 - 1.09\%) = 15.430 \text{ mg}$$

增重 1.36%后 UO_2 粉末的质量为:

$$m_2 = m_1 \times (1 + 1.36\%) = 15.430 \text{ mg} \times (1 + 1.36\%) = 15.639 \text{ mg}$$

则 UO_2 粉末第 1 次增重的质量 $\Delta m_1 = m_2 - m_1 = 15.639 - 15.430 = 0.209 \text{ mg}$ 。

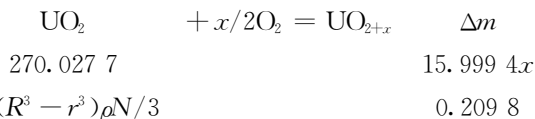
增重 1.45%后 UO_2 粉末的质量为:

$$m_3 = m_2 \times (1 + 1.45\%) = 15.639 \text{ mg} \times (1 + 1.45\%) = 15.866 \text{ mg}$$

则 UO_2 粉末第 2 次增重的质量 $\Delta m_2 = m_3 - m_2 = 15.866 - 15.639 = 0.436 \text{ mg}$ 。

在 UO_2 粉末氧化过程中,空气中的氧原子自 UO_2 粉末的表层向中心扩散,在表层形成超化学计量的铀氧化物 UO_{2+x} 固溶体,中心仍为 UO_2 ,因此,可认为只是 UO_2 粉末的表层发生了氧化反应。设表层形成的超化学计量 UO_{2+x} 固溶体球壳厚度为 t ,且假设所有 UO_2 粉末颗粒为球状,球径为 R ,中心未氧化 UO_2 粉末的球径为 r ,则 $t = R - r$ 。根据热重曲线进行了以下计算。

20 °C/min 时,在第 1 个放热峰对应的温度 239.7 °C 下, UO_2 粉末颗粒表层所发生的氧化反应为:



其中:270.027 表示 UO_2 的相对分子质量;15.999 $4x$ 表示反应后超化学计量铀氧化物 UO_{2+x} 与 UO_2 的相对分子质量变化; $4\pi(R^3 - r^3)\rho N/3$ 表示尚未氧化的 UO_2 质量;0.209 表示反应后 UO_2 的氧增加质量。

粒度 $R = 6.8 \text{ }\mu\text{m}$, ρ 为 UO_2 的密度, N 为原

始 UO_2 粉末中 UO_2 颗粒个数,且 $N = 3m_1 / (4\pi R^3 \rho)$, $m_1 = 15.430 \text{ mg}$ 。由以上氧化反应方程式可得下列关系式:

$$x(1 - k_1^3) = 0.229 \text{ g}, k_1 = r_1/R \\ (0 < k_1 < 1)$$

若 x 取为 0.25,求得 $k_1 = 0.434 \text{ g}$, $r_1 = 2.954 \text{ }\mu\text{m}$, $t_1 = 3.845 \text{ }\mu\text{m}$ 。

第 2 个放热峰对应的温度 381.7 °C 下,可推导出 k_2 无解。

同理,升温速率为 10 °C/min 时,第 1 个放热峰对应温度 224.6 °C 下,可推导出 $k_3 = 0.538 \text{ g}$, $r_3 = 3.660 \text{ }\mu\text{m}$, $t_3 = 3.139 \text{ }\mu\text{m}$;第 2 个放热峰对应的温度 367.0 °C 下,可推导出 k_4 无解。

$t_3 = 3.139 \text{ }\mu\text{m} < t_1 = 3.845 \text{ }\mu\text{m}$ 。由此可见,在本实验条件下,欲实现 UO_2 的低温烧结,获得 2.25 的最佳 O/U 原子比^[3], UO_2 粉末表面预氧化处理的温度应接近第 1 个放热峰的温度,即 240 °C,本试验条件下的工艺参数约为 240 °C × 8 h。

2.2 XRD 分析

为确定第 1、第 2 和第 3 放热峰对应温度下的氧化物物相,取 UO_2 粉末 3 份,分别于 3 个放热峰对应的温度(240、382、815 °C)下在箱式炉中氧化保温 8 h,冷却至室温,观察到氧化后的粉末变黑,体积增大。 UO_2 粉末于 240、382 和 815 °C 下在箱式炉中保温 8 h 后的 XRD 谱示于图 2。

结果表明: UO_2 粉末于 240 °C 下在箱式炉中保温 8 h 后的氧化产物以 UO_2 粉末为主,即表面氧化并未引起晶体结构的改变,故氧化产物仍主要是 UO_2 。另外,其氧化产物的 XRD 谱中出现了 U_3O_7 的特征峰,故推测其中还生成了极少量的 U_3O_7 。即表面氧化使表层 O/U 原子比达到 2.33 左右。 UO_2 粉末 382 °C 下于箱式炉中保温 8 h 后的氧化产物均为 U_3O_8 。而 UO_2 粉末于 815 °C 下在箱式炉中保温 8 h 后的氧化产物也为 U_3O_8 ,这与文献[7]中将低价的铀氧化物 UO_{2+x} 在空气中于 800 °C 加热得到的产物是 U_3O_8 的结果相一致。

空气中 UO_2 逐步氧化为 U_3O_7 和 U_3O_8 的过程已被广泛研究。因这一变化过程与使用过的核燃料干储藏和最终处理相关,也与 UO_2 粉

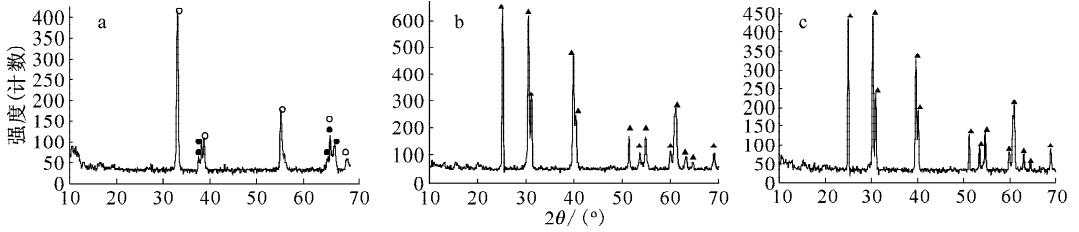


图2 UO_2 粉末在240 °C(a)、382 °C(b)和815 °C(c)下保温8 h氧化产物的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of oxide of uranium dioxide oxidized for 8 h at 240 °C (a), 382 °C (b) and 815 °C (c)

○— UO_2 ; ●— U_3O_7 ; ▲— U_3O_8

末自身的储藏和一些燃料回收工艺相关。 UO_2 的氧化为两步反应^[8]:



UO_2 在空气中的氧化很复杂,因氧化反应有两个阶段。 UO_2 的氧化具有不同的反应机制,且这两个阶段经常同时进行。 $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$ 在 UO_2 样品表面形成不连续层。通常,氧化速率取决于氧原子通过 $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$ 产物层的扩散速率。在烧结的 UO_2 样品上形成的 U_3O_8 产物会以精细粉末的形式剥落。热分析实验中的3个吸热峰是因氧原子渗入 UO_2 晶格内形成 UO_{2+x} ,并发生了晶型转变。

3 结论

1) UO_2 粉末大致在100~120 °C时失去吸附水。240 °C×8 h空气预氧化处理后有极少量的 U_3O_7 生成,382 °C×8 h和815 °C×8 h空气预氧化处理后生成了 U_3O_8 。

2) 欲实现 UO_2 的低温烧结,获得最佳2.25的O/U原子比,本试验条件下预氧化工艺为240 °C×8 h。

参考文献:

[1] 伍志明. UO_2 核燃料的粉末冶金技术[J]. 粉末

冶金技术, 1996, 14:63-68.

- [2] ASSMANN H, DORR W, PEEHS M. Control of UO_2 microstructure by oxidative sintering[J]. J Nucl Mater, 1986, 140(1): 1-6.
- [3] GAO Jiacheng, YANG Xiaodong, LI Rui, et al. Low-temperature sintering mechanism on uranium dioxide[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42: 5 936-5 940.
- [4] AYAZ B, BILGE A N. The possible usage of ex-ADU uranium dioxide fuel pellets with low-temperature sintering[J]. J Nucl Mater, 2000, 280(1): 45-50.
- [5] KIM H S, KIM S H, KIM B G, et al. Proceedings of the workshop on manufacturing technology and process for reactor fuels[C]// JAERI-Conference 96-006. Tokai, Japan: JAERI, 1996: 92.
- [6] 杨晓东. UO_2 芯块低温烧结工艺研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2004.
- [7] (美)金德勒. 铀的物理和化学性质[M]. 向家忠,译. 北京: 原子能出版社, 1982: 37.
- [8] MCEACHERN R J, TAYLOR P. A review of oxidation of uranium dioxide at temperature below 400 °C [J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 254: 87-121.

微型反应堆燃料低浓化可行性初步研究

熊厚华, 彭 旦, 蔡德富, 李义国

(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:应用蒙特卡罗计算程序,模拟计算山东微堆的堆芯参数,包括 k_{eff} 、 β_{eff} 、控制棒价值、上铍效率、内辐照中子通量以及停堆深度,计算结果与实验结果基本一致。保持微堆堆芯尺寸不变,采用低富集度 UO_2 芯体燃料棒替换原来的高浓铀燃料棒,计算不同 ^{235}U 富集度下微堆的有效倍增系数 k_{eff} ,据此确定满足要求的 UO_2 富集度为 12.5%。在此基础上计算了富集度为 12.5% 的低浓堆芯参数,并与高浓堆芯参数进行了比较。结果表明,微堆燃料低浓化是可行的。

关键词:微型反应堆;低浓化; k_{eff}

中图分类号:TL329

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2008)S0-0209-03

Primary Research on Conversion of Miniature Neutron Source Reactor With Low Enrichment Uranium

XIONG Hou-hua, PENG Dan, CAI De-fu, LI Yi-guo

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-75, Beijing 102413, China)

Abstract: The reactor core parameters of miniature neutron source reactor (MNSR) with high enrichment uranium (HEU), such as k_{eff} , β_{eff} , reactivity worth of the center control rod, reactivity worth of the top beryllium, inner irradiation site neutron flux density and shut down margin, were calculated by Monte-Carlo code. Comparison between the calculated and the experimented results was performed, and they were in agreement with each other very well. Without changing the core dimensions of the MNSR, but substituting the HEU fuel with low enrichment uranium (LEU) fuel and Al cladding with zircaloy cladding, the k_{eff} was calculated at the ^{235}U enrichment from 12.0% to 12.5%, and the fitting enrichment of 12.5% was chosen. The reactor core parameters of MNSR with LEU of 12.5% were calculated. From the above calculated results, it is concluded that the conversion of MNSR with LEU of 12.5% is feasible.

Key words: miniature neutron source reactor; low enrichment uranium; k_{eff}

国内第 1 座微型反应堆(简称微堆, MNSR)是由中国原子能科学研究院于 1984

年建成。尔后,在国内外相继建造了 8 座微堆。微堆采用 ^{235}U 富集度约为 90% 的铀铝合

金燃料,铝为包壳,金属铍作为反射层,轻水为冷却剂和慢化剂,主要用于中子活化分析、核探测器器考验、少量短寿命同位素产生及教学培训等。近些年来,高浓铀为燃料的微型反应堆受到国际上高度重视,微堆燃料低浓化^[1]势在必行。本文用MCNP程序对微堆燃料低浓化可行性进行初步研究。

1 堆芯几何描述

本工作研究山东微堆的堆芯参数。微堆堆芯采用²³⁵U富集度为90.2%的UAl₄合金燃料元件,共有355个栅位。其中,4根铝连接杆位于第8圈栅位,中心栅位为中心控制棒占用,其它为元件栅位。堆芯由中心控制棒栅元(净堆计算时,该栅元为水)和10圈燃料栅元组成,各圈燃料元件的栅孔数分别为6、12、19、26、32、39、45、52、58、65。堆芯元件344根,铝挤水棒6根。堆芯活性区周围的侧铍反射层内径231 mm,外径435 mm,高238.5 mm;上、下栅板的厚度分别为3、5 mm,直径230 mm;底铍反射层直径290 mm,厚度50 mm,中心有直径20 mm的空腔;顶铍托盘内径246 mm,外径252 mm,高度145 mm,托盘底厚2.0 mm;侧铍反射层内有5个内辐照管道,外有5个外辐照管道和4个调节器导管。图1为堆芯横截面示意图。

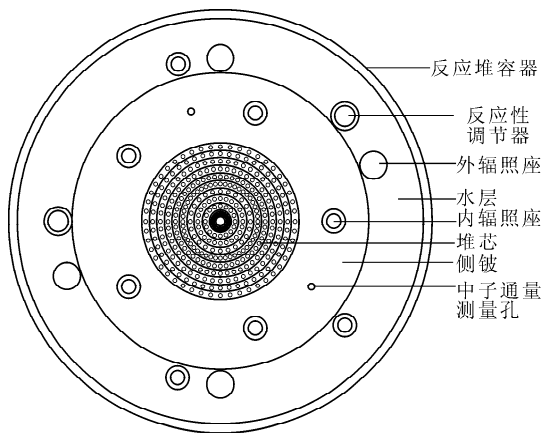


图1 堆芯横截面

Fig. 1 Cross section of reactor core

2 计算结果

在MCNP输入文件中,以反应堆堆芯中心作为坐标原点,对堆芯的燃料元件、中心控制

棒、水慢化剂、上下栅板、铍反射层、上铍反射层托盘,以及内、外辐照管道和调节器导管进行描述。

2.1 高浓铀堆芯计算结果和实验结果

高浓铀堆芯参数^[2]计算时燃料元件采用UAl₄燃料芯体的高浓铀燃料棒,共344根,燃料棒芯体密度3.456 g/cm³,长度230 mm,芯体活性区高度230 mm;燃料元件包壳为Al,密度2.7 g/cm³,包壳外径5.5 mm,包壳内径4.3 mm;元件上、下端塞采用Al,上、下端塞长度各为9 mm。挤水棒尺寸与燃料元件尺寸相同,材料为Al,共6根。中心控制棒采用镅管,内衬铝棒,铝棒直径1.9 mm、长度290 mm。镅管外径3.9 mm,镅层厚1 mm,长度266 mm;镅管外为不锈钢材料,不锈钢外径5 mm,壁厚0.5 mm。控制棒总长度450 mm。表1列出了高浓铀堆芯若干参数的计算结果和实验结果。由表1可知,MCNP模拟计算结果与实验结果较吻合,MCNP计算模型是可行的。

表1 高浓铀堆芯参数计算值与实验值

Table 1 Comparison of calculated and measured parameters of HEU for MNSR

堆芯参数	MCNP 计算值	实验值
后备反应性/mk	3.8	3.58
停堆深度/mk	-3.3	-3.28
控制棒价值/mk	6.93	6.86
11 cm厚的上铍效率/mk	18.21	18.54

2.2 低浓铀堆芯计算结果

保持堆芯尺寸和元件尺寸不变,采用UO₂芯体代替UAl₄,Zr-4包壳代替Al包壳。堆芯共有344根元件,燃料芯体密度10.6 g/cm³,Zr-4密度6.5 g/cm³。芯体与包壳间有0.05 mm的He气间隙,上端塞与燃料芯体顶部有1 mm厚的He气间隙。铝挤水棒6根。中心控制棒镅管外径4.5 mm,不锈钢外径5.5 mm,高度不变。

图2为²³⁵U富集度为12%~12.5%的低富集度燃料堆芯的 k_{eff} 计算结果,考虑到微堆的后备反应性为3.5~4.0 mk,从图2中可看出,采用²³⁵U富集度为12.5%的燃料芯块时,堆芯后备反应性满足要求。

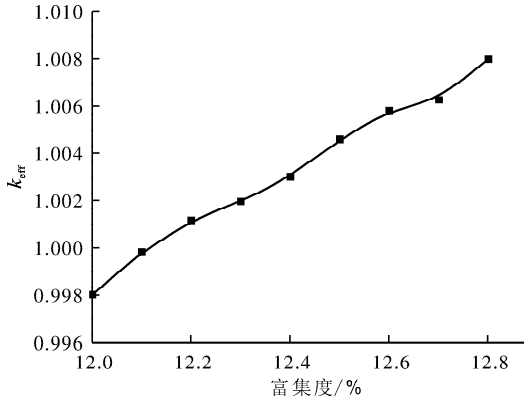


图2 低²³⁵U富集度燃料堆芯的 k_{eff}

Fig.2 k_{eff} of reactor core with low enrichment ²³⁵U

表2列出富集度为12.5%的低浓燃料堆芯参数的计算结果和高浓铀堆芯参数的计算结果。

由表2所列计算结果可知:在保持堆芯尺寸不变的情况下,微堆功率相同时,低浓铀堆芯的内辐照座处热中子通量密度比高浓铀堆芯的低;由停堆深度来看,对低浓铀堆芯,使用原控制棒的价值,其停堆深度小于2.5 mk,从安全角度考虑,需采用直径为5.5 mm的控制棒;低浓铀堆芯慢化剂(轻水)温度系数负效应较大,安全系数高;低浓铀堆芯中²³⁵U和总U的装载量比高浓铀堆芯的大,但低富集度燃料堆芯也能满足临界要求。

3 结论

在不改变堆芯尺寸的情况下,采用²³⁵U富集度为12.5%的UO₂燃料棒替代原来的高浓铀燃料棒后,微堆能满足堆临界质量和后备反应性的要求。在相同堆功率情况下,低浓铀堆芯辐照座内的中子通量密度比高浓铀堆芯内的

表2 低浓燃料堆芯及高浓燃料堆芯参数计算结果

Table 2 Calculated parameters of low and high enrichment ²³⁵U for MNSR

堆芯参数	低浓铀堆芯	高浓铀堆芯
控制棒价值/mk	7.46(6.36) ¹⁾	7.1
后备反应性/mk	4.24	3.8
停堆深度/mk	-3.22(-2.12) ¹⁾	-3.3
11 cm厚的 上铍效率/mk	17.33	18.21
1根燃料元件的 价值/mk	0.828	0.804
β_{eff}	$(7.78 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(7.37 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
内辐照座相对 中子通量 ²⁾	5.18×10^{-4}	4.84×10^{-4}
慢化剂温度效应 (20~60 °C)/ (mk · °C ⁻¹)	-0.16	-0.138
²³⁵ U装载量/kg	1.342	0.98

注:1) 括号内为控制棒 $\phi=5.0$ mm时的计算值

2) 相对中子通量指1个中子到达指定点的概率

中子通量密度约低10%。因此,欲保持与高浓铀堆相同的中子通量密度,需提高微堆的运行功率。低浓铀堆芯的其它参数也均能满足设计要求,微型反应堆燃料低浓化是可行的。

参考文献:

[1] MATOS J E. Status of MNSR conversion design and analysis[R]. Illinois, USA: Argonne National Laboratory, 2008.

[2] JONAH S A. Monte-Carlo simulation of core physics parameters of the NIRR[J]. Annals of Nuclear Energy, 2007, 34(12): 953-957.