

文章编号: 1000-324X(2007)02-0259-04

Sol-Gel 法制备球形 UO_2 陶瓷颗粒

卢振明, 符晓铭, 郭文利, 梁彤祥, 唐春和

(清华大学 核能与新能源技术研究院, 新材料研究室, 北京 102201)

摘要: 以 U_3O_8 粉末为原料, 采用外凝胶与内凝胶结合的 sol-gel 法, 经过溶解制胶、凝胶成球、陈化、洗涤干燥、煅烧、还原烧结、筛选得到球形 UO_2 陶瓷颗粒. 采用该方法制备的陶瓷颗粒为面心立方结构, 密度为理论密度的 98.18%; 基本不含杂质, O/U 比为 2.00, 平均标准偏差为 0.001; 平均直径为 $498.1\mu\text{m}$, 标准偏差为 $14.7\mu\text{m}$; 球形度分布在 1.00~1.10 区间, 平均值为 1.04; 平均畸形比为 2.2×10^{-4} , 各项指标都达到设计要求. 同时, 研究分析了各参数的影响.

关键词: 溶胶-凝胶; 球形陶瓷颗粒; 二氧化铀; 核燃料

中图分类号: TB321, TL352 **文献标识码:** A

Preparation of Spherical UO_2 Ceramic Particles by Sol-Gel Method

LU Zhen-Ming, FU Xiao-Ming, GUO Wen-Li, LIANG Tong-Xiang, TANG Chun-He

(Division of New Materials, Institution of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The spherical UO_2 ceramic particles were prepared by a sol-gel method with U_3O_8 powders as raw material, which combines advantages of external gelation and internal gelation methods. The process includes steps of sol preparation, gel particles forming, aging, washing, drying, calcining, reducing, sintering, sieving and separating. The crystal form of the ceramic particle is face-centered cubic, and its density reaches 98.18% of the theoretical density value. All of the O/U ratio, diameter, sphericity and odd-shaped particles fraction can reach the design specification. Influences of many factors are also analyzed.

Key words sol-gel; spherical ceramic particle; UO_2 ; nuclear fuel

1 引言

自 1971 年 Dislish 首次通过溶胶-凝胶技术制得多元氧化物固体材料^[1]以来, 随着材料科学技术的发展, 溶胶-凝胶工艺^[2,3]以其独特的优点而受到无机材料学界的重视, 已成为材料科学和工艺研究的重要领域之一. 在陶瓷核燃料制造领域, 随着环保意识的深入以及核反应堆型的发展, 对所需核燃料的制备工艺和技术指标提出了更高的要求. 二十多年来, 溶胶-凝胶法以其独特的优势, 成为国内外制备球形 UO_2 、 PuO_2 、 ThO_2 陶瓷燃料颗粒研究与开发的焦点^[4,5].

高温气冷反应堆是未来发展的堆型之一, 目前

我们所用燃料元件结构为球形 UO_2 陶瓷颗粒经过多层包覆后弥散在球形石墨中, 其燃烧、堆的安全性和应用范围都有了显著的改善. 我们采用结合外凝胶^[6]与内凝胶^[5,7]的溶胶-凝胶工艺, 实现了凝胶步骤的常温操作. 目前, 该工艺与设备日臻完善, 为工业规模生产奠定了良好的基础.

2 工艺与原理

本工艺以 U_3O_8 粉末为原料, 最终目的是制得满足表 1 设计参数的球形 UO_2 陶瓷颗粒. 为实现结构转变和形态转变, 共经历了如下的步骤.

原料溶解→溶胶制备→凝胶成球→陈化→洗涤

收稿日期: 2006-04-12, 收到修改稿日期: 2006-06-12

基金项目: 国家“863”计划项目 (863-614-02)

作者简介: 卢振明 (1975-), 男, 硕士, 工程师. E-mail: sunmoon@tsinghua.edu.cn

干燥→煅烧→还原烧结→筛选

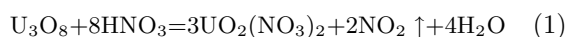
表 1 球形 UO_2 陶瓷颗粒设计参数
Table 1 Design specification of UO_2 ceramic spheres

Item	Specification
Diameter/ μm	500 ± 50
Density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	≥ 10.4
Sphericity	< 1.2
O/U ratio	≤ 2.01
Odd-shaped particles fraction	$\leq 5 \times 10^{-4}$

以下将从原理上来介绍各个步骤.

2.1 原料溶解与溶胶制备

首先在加热状态下将 U_3O_8 粉末加入硝酸中溶解,使难溶于水的铀化合物转化为易溶于水的铀化合物.铀在溶液中主要以铀酰离子 (UO_2^{2+}) 的形式存在.其反应式为:



由于铀酰离子的水解,所得到的溶液酸性较强,这不利于下一步凝胶的进行.为调节溶液 pH 值,接着加入尿素进行络合,经过煮解溶液 pH 值从 2 左右升至 3~4,其反应为:



接着加入聚乙烯醇 (PVA) 溶液和四氢糠醇 (THFA).其中 PVA 起的是增稠作用,调节胶液的粘度,并在凝胶球中起到支撑沉淀的作用. THFA 能与 PVA 交联,能防止 UO_2^{2+} 的光催化作用引起的 PVA 降解.最后加入六次甲基四胺 (HMTA),它在高温或强酸性环境中易分解放氨,在这里将起到内凝胶的作用.

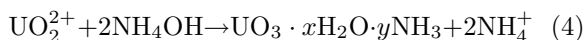
2.2 凝胶与陈化

所制备的溶胶通过振动切割分散成液滴.振动装置的振动频率与溶胶流量的关系为:

$$f = K_f \frac{Q_L}{V} \quad (3)$$

式中, K_f 为修正因子, Q_L 为溶胶流量, V 为所制备溶胶的体积.

液滴在表面张力作用下成球后,经过氨气区预固化,进入氨水中.按式 4 反应^[3]:



同时反应式 2 向反方向移动,使凝胶反应充分.此时形成的凝胶球为纳米沉淀物在聚合物骨架上形成的胶状物.由于氨水向凝胶球中扩散存在浓度梯度,容易导致制备的颗粒内部成分不均匀,在后续热处理中易产生应力使颗粒碎裂.本工艺结合内凝

胶方法有效避免了该情况的发生.将上述的凝胶球存放在氨水中加热陈化,使 HMTA 分解放氨与凝胶球中的铀酰离子进一步反应,同时, HMTA 分解得到的甲醛可与体系中的尿素发生聚合反应,生成脲醛树脂,起到增加凝胶球强度的作用.

在此过程中,凝胶球和氨水之间通过渗透作用不断发生着传质,氨水中氢氧根进入酸性的凝胶球中进一步反应,而生成的硝酸铵则从凝胶球中部分排出进入氨水.

2.3 洗涤与干燥

将得到的凝胶球用稀氨水洗涤 2~3 次,以充分除去凝胶球中残存的硝酸根离子,然后将球置入旋转干燥器内进行真空干燥,除去凝胶球中的水分.

2.4 煅烧

将干燥的凝胶球转移到马弗炉中,按设定程序加热到约 500°C ,此时干球中的有机物首先分解碳化,然后在空气中被氧化成 CO 和 CO_2 .同时,铀的沉淀物分解生成 UO_3 和 H_2O ,所以经过煅烧后的微球主要成分为 UO_3 .

2.5 还原与烧结

在还原炉中,将煅烧后的微球在氢气气氛下加热到 $600 \sim 700^\circ\text{C}$,将 UO_3 还原成 UO_2 ,尔后,升温至约 1500°C 进行烧结,获得 UO_2 陶瓷颗粒.

2.6 筛选

通过筛分陶瓷球,得到 $\phi(500 \pm 50)\mu\text{m}$ 的颗粒,然后通过振动台将畸形颗粒与合格颗粒分离.畸形颗粒包括微观观察到的双胞胎颗粒、扁颗粒、破碎颗粒等.

3 表征

为检测 UO_2 陶瓷颗粒质量,所采用的测试手段有:用 X 光照相投影法测陶瓷球的直径;用 Hubbaru 比重瓶测试陶瓷球的密度;用 X 光照相扫描测陶瓷球的球形度;用日本精工 EXSTA6000 型差热—热重分析仪检测陶瓷球的 O/U;用日本理学 D/MAX-IIID 型 X 射线衍射仪分析烧结球的晶体结构;用日本 S-3000N 型扫描电镜分析各步骤微球的微观结构;用振动分离的方法检测畸形颗粒比.其中球形度是指单个颗粒投影的最大直径 (D_{\max}) 与最小直径 (D_{\min}) 的比值;畸形颗粒比是指取样中畸形颗粒占样本总数的比值.

4 结果和讨论

图 1 为通过光学显微镜观察到的凝胶球,其尺寸均匀、球形度较好.经过陈化、洗涤、干燥后的

凝胶球表面呈桔皮状, 这是真空干燥过程中凝胶球收缩、凝胶球内水分蒸发所致. 图 2 是干燥球机械断裂后的断面的 SEM 照片, 可见其内部结构均匀. 该均匀结构除了归功于外凝胶与内凝胶结合的方法外, 真空旋转干燥工艺也相当重要. 干燥在旋转状态下进行使凝胶球的温度分布均匀, 同时, 真空的存在使凝胶球内水分蒸发并形成微孔, 形成良好的传质通道, 产生的气体能顺畅地往凝胶球外部传输. 在后续的煅烧、还原步骤中, 都伴随有气体 (CO 、 CO_2 、 H_2O) 生成, 气孔的形成也有利于这些气体的传质, 使有机物排出更彻底、反应更充分.

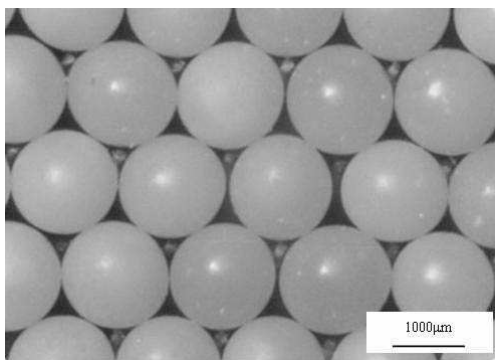


图 1 凝胶微球的照片

Fig. 1 Photograph of gel microspheres

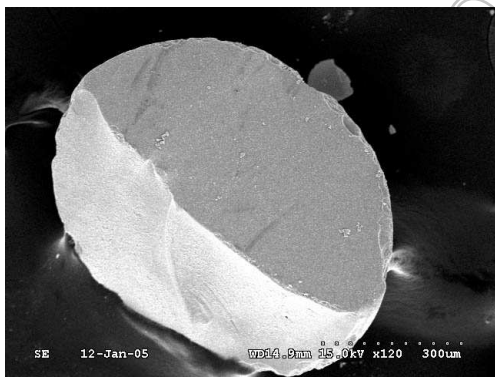


图 2 干燥后凝胶球断面的 SEM 照片

Fig. 2 Fracture surface of a dried gel microsphere

图 3 为未筛选的球形 UO_2 陶瓷颗粒显微照片, 可见尺寸分布较均匀, 畸形颗粒较少. 通过多批样品测试, 其密度为 $10.77\text{g}/\text{cm}^3$, 为理论密度 ($10.97\text{g}/\text{cm}^3$) 的 98.18%, 平均标准偏差为 0.05; O/U 比为 2.00, 平均标准偏差为 0.001, 都达到设计要求. 通过机械破裂颗粒断面的 SEM 可见 (如图 4 所示), 其晶粒多数分布在 $5\sim 10\mu\text{m}$ 范围内. 由于设计所需陶瓷球为单相 UO_2 , 不能引入外加剂来减缓晶界迁移, 所以气孔难以充分消除. 从图 4 中可见其中分布有一些纳米级气孔, 而且这些气孔多数离开晶界成为孤立状态, 分布在晶粒内部, 说明晶粒长大由于受到气

孔的抑制而发生了二次再结晶, 此时, 致密化过程基本完成. 从烧结后陶瓷球的 XRD 谱图 (图 5) 来看, 所得 UO_2 的晶型为面心立方结构, 各个晶面对应的峰较尖锐, 说明晶体结构较规整, 而弥散峰的存在以及较高的背底则说明非晶态 UO_2 的存在.

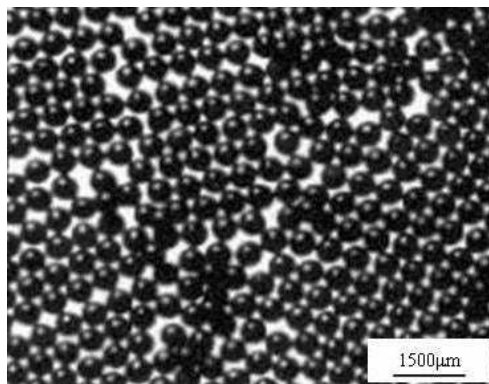


图 3 UO_2 陶瓷球的显微照片

Fig. 3 Microphotograph of UO_2 ceramic spheres

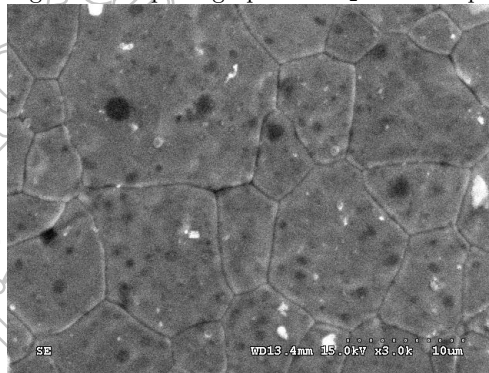


图 4 UO_2 陶瓷球内部的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of the inner of a UO_2 ceramic sphere

图 6 为制备的 52 批 UO_2 陶瓷球的直径测试数据. 菱形黑点代表每批的平均直径, 沿黑点的线段两端分别代表该批 UO_2 陶瓷球抽样直径的最大值和最小值. 这 52 批 UO_2 陶瓷球的平均直径为 $498.1\mu\text{m}$, 标准偏差为 $14.7\mu\text{m}$. UO_2 陶瓷球平均直径结果决定于 [8]: (1) 振动分散时溶胶料输送的稳定性; (2) 对溶胶流量的精确控制; (3) 振动频率的计算. 而振动分散的稳定取决于溶胶的物理性质, 其中密度和粘度的控制是最为重要的. 合适的密度和粘度, 不仅能保证溶胶的稳定流动与分散, 而且还保证溶胶在与氨水界面接触受到冲击时变形少. 溶胶的流速通过流量计控制, 以保持每批的供给为常数. 振动频率则是根据颗粒铀含量及溶胶流量参数的计算得到.

图 7 为所述 52 批 UO_2 陶瓷球抽样统计的球形度结果. 菱形黑点表示每批陶瓷球球形度的平均值, 经过黑点的线段则表示球形度所处的区间. 从

图中可见,球形度分布在 1.00~1.10 区间,平均值为 1.04,远远小于设计所需要的 1.2.

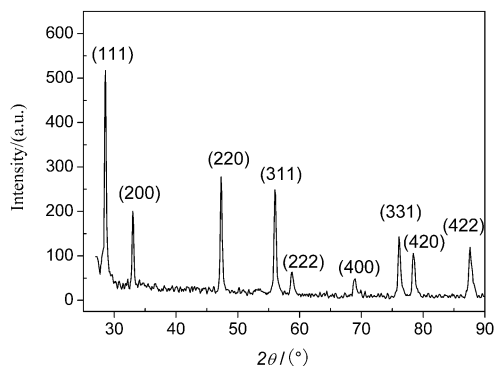


图 5 烧结后 UO_2 陶瓷球的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD pattern of UO_2 ceramic spheres

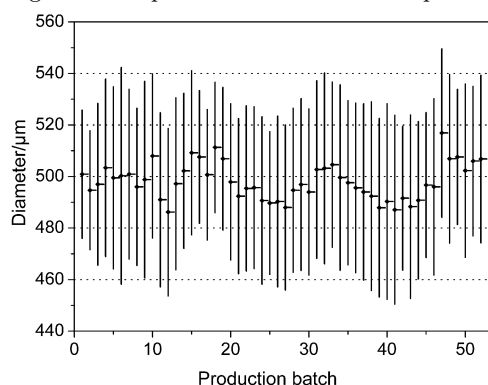


图 6 球形 UO_2 陶瓷颗粒直径检测结果

Fig. 6 Inspection data of the diameters of UO_2 ceramic spheres

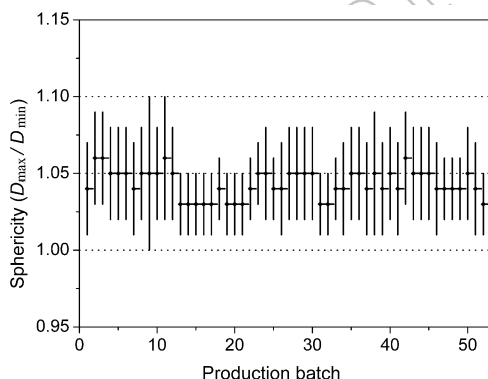


图 7 球形 UO_2 陶瓷颗粒球形度检测结果

Fig. 7 Inspection data of the sphericity of UO_2 ceramic spheres

该结果与所采取的工艺密不可分. 本工艺与德国所用的外凝胶工艺^[5]相比,溶胶铀含量高得多,达到了 1.26mol/L. 这可以减少微球在干燥时的收缩,同时也减少了异向收缩产生的影响. 影响球形度的因素还包括振动分散时喷嘴的高度、氨气预固化区域长度、胶滴与氨水界面之间的冲击力等.

图 8 为所制备 UO_2 陶瓷球抽样的畸形颗粒比,可见,所有批次的结果都 $< 5 \times 10^{-4}$ 的设计值,平均畸形比为 2.2×10^{-4} . 一般来说,双胞胎颗粒、扁颗粒的产生主要在溶胶分散阶段;破碎颗粒除了和配方有关系外,主要是干燥、煅烧、还原烧结阶段内应力引起的.

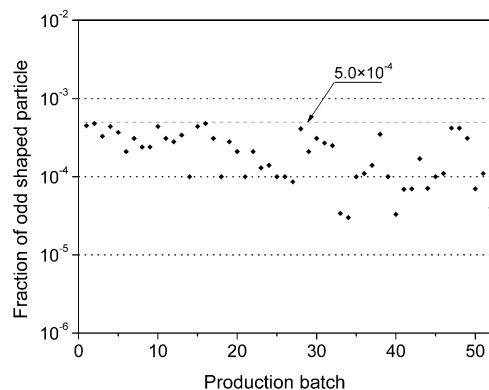


图 8 球形 UO_2 陶瓷颗粒畸形颗粒比检测结果

Fig. 8 Inspection data of the fraction of odd shaped particles of UO_2 ceramic spheres

5 结论

以 U_3O_8 粉末为原料,采用外凝胶与内凝胶结合的 sol-gel 法,经过溶解制胶、凝胶成球、陈化、洗涤干燥、煅烧、还原烧结、筛选,得到了球形 UO_2 陶瓷颗粒. 通过各种检测手段测试,批量生产的 UO_2 陶瓷颗粒的直径、密度、球形度、O/U 比、畸形颗粒比等各项都达到设计指标. 从近期的批量实验来看,通过增加批量可以进一步提高工艺稳定性,减少各项指标的偏差,这为未来高温气冷堆的商业化作了良好的技术准备.

参考文献

- [1] Dislish H. *Angewandte Chemie*, 1971, **10(6)**: 363-370.
- [2] 刘素琴, 路雁雁, 黄可龙 (LIU Su-Qin, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20(6)**: 1368-1372.
- [3] 谢志勇, 梁 辉, 徐明霞, 等 (XIE Zhi-Yong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(4)**: 780-783.
- [4] Rajesh V P, Mukerjee S K, Vaidya V N. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, **325**: 159-168.
- [5] 朱永睿, 徐志昌. 溶胶-凝胶法制备陶瓷核燃料. 北京: 原子能出版社, 1980. 117-125.
- [6] Fu X M, Masashi T, Shouhei U, *et al.* *JAERI-Tech*, 2002, **49**: 1-34.
- [7] Zimmer E, Ganguly C. *Journal of Nuclear Materials*, 1988, **152**: 169-177.
- [8] Fu X M, Liang T X, Tang Y P, *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2004, **41(9)**: 943-948.