



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105706177 B

(45)授权公告日 2018.06.12

(21)申请号 201480050895.8

(22)申请日 2014.11.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105706177 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(30)优先权数据
2013152247 2013.11.26 RU

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/RU2014/000882 2014.11.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/080626 RU 2015.06.04

(73)专利权人 阿科姆工程合资(控股)公司
地址 俄罗斯莫斯科市皮亚特尼茨卡娅街13号

(72)发明人 伊丽娜·塞米勇诺夫娜·库利纳

加撒斯拉夫·凡斯里维奇·波波夫
夫拉迪米尔·尼科拉维奇·鲁米雅
塞夫

阿莱克桑德·伊耿聂维奇·鲁桑诺
夫

斯德邦·塞格维奇·罗格夫

塞德·米发索维奇·萨里克普罗夫

(74)专利代理机构 无锡市汇诚永信专利代理事
务所(普通合伙) 32260

代理人 叶勇

(51)Int.Cl.
G21C 3/58(2006.01)

(56)对比文件
CN 102483960 A,2012.05.30,全文.
CN 101197199 A,2008.06.11,全文.
CN 1890759 A,2007.01.03,全文.

审查员 韩杰

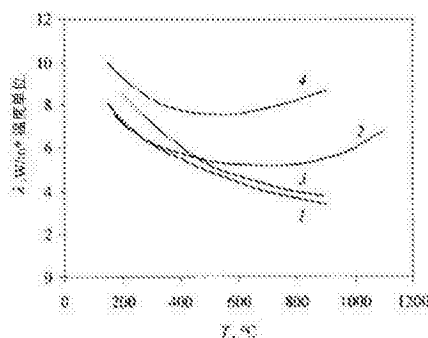
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种热导率增强型核燃料芯块及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及核物理领域,特别涉及反应堆燃料元件及其单元,尤其涉及可用于多用途反应堆的基于二氧化铀的固体陶瓷燃料元件的组成。本发明核燃料芯块具更为可靠的特殊结构,组成简单,未加入异质添加物,与单晶体性质相似,在温度升高时具有优于参考数值的热导率。本发明还提供了一种制备上述芯块的简单方法,可得到1~5 μm沿晶界分布的小孔及均匀分布于颗粒内的纳米孔,金属簇的总含量为0.01~1.0wt%,该方法包括:金属氢氧化物沉积;金属铀在高于1150℃下熔化;烧结于1600~2200℃氢气气氛中,在微量液相介质中进行,直到形成分散有金属簇的二氧化铀,应用x射线光子谱仪可识别该种新型结构以及额外的U-U化学键结构。



1 本申请; 2 参考文献1; 3 参考文献2; 4 本申请XX芯块。

CN 105706177 B

1. 一种热导率增强型核燃料芯块,包含一种二氧化铀压制烧结粉末结构,其特征在于:该结构由沿晶界和位于晶体颗粒内部均匀分布的小孔构成,所述颗粒内含有纳米孔及化合价为0和2⁺的铀化合物金属簇。

2. 根据权利要求1所述的芯块,其特征在于:所述纳米孔大小为1~200nm,占总孔隙度的至少50%。

3. 根据权利要求1所述的芯块,其特征在于:所述化合价为0和2⁺的铀化合物金属簇被UO₂包围。

4. 根据权利要求1所述的芯块,其特征在于:所述化合价为0和2⁺的铀化合物金属簇的总含量为0.01~2wt%。

5. 一种制备权利要求1所述的热导率增强型核燃料芯块的方法,其特征在于其包括以下步骤:

-沉积的步骤:同时向缓冲液中加入硝酸铀酰溶液和氨溶液进行金属氢氧化物的沉积,所述沉积过程于55~60±2℃开始分以下两个pH阶段进行:在第一阶段,pH保持在6.5~6.7,在第二阶段,pH介于9.0~10.5,形成最终沉淀物多聚铀酸铵;

-煅烧的步骤:在600~680℃条件下进行煅烧,直到UO₂还原;

-烧结的步骤:金属铀在高于1150℃的温度下熔化,二氧化铀混合粉末的烧结于1600~2200℃,并在微量的氢-氮液相介质中进行,直到形成金属簇;

-检测的步骤:压制后应用x射线光子谱仪检测。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,沉积的步骤被替换为:

同时向缓冲液中加入含铀硝酸溶液,金属添加物及氨,沉积过程于55~60±2℃开始分以下两个pH阶段进行:在第一阶段,pH保持在7.0~7.2,在第二阶段,pH介于8.0~8.5,形成最终沉淀物多聚铀酸铵。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:在机械搅拌作用下向二氧化铀粉末中加入重量百分比为0.01~0.5wt%的含氨添加剂。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述含氨添加剂选自碳酸铵或碳酸氢铵,对苯二胺,三唑。

一种热导率增强型核燃料芯块及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及核能工业领域,具体涉及核燃料元件及其单元,尤其涉及可应用于多用途反应堆的基于二氧化铀的固体陶瓷燃料元件的组成。

背景技术

[0002] 俄罗斯专利No.2467411RU(公布日:2010/11/20)公开了一种纳米结构的核燃料芯块(具体实施例),这种芯块由铀化合物颗粒与纳米金刚石混合粉末压制烧结成型,具有均一的有效尺寸和密度。此外,该芯块还可由铀钷化合物与纳米金刚石的混合粉末压制烧结而成。

[0003] 虽然上述核燃料芯块提高了强度和耐热性,但热导率较低。此外,当在 UO_2 或 $(U, Pu)O_2$ 中引入超过1%的纳米金刚石时,将降低核燃料的有效密度,在加热至 $2000^\circ C$ 隔绝空气的条件下,金刚石自发生成石墨并裂解成小碎片,可能引发核反应堆运行事故。

[0004] 俄罗斯专利No.2376665RU(公布日:2009/12/20)公开了一种高燃耗核燃料芯块及其制备方法(具体实施例),这种基于二氧化铀的核燃料芯块包含均匀分布于芯块内的铝硅氧化物,其中,铝与铀的含量比为 $0.005\sim 0.03wt\%$,硅与铀的含量比为 $0.003\sim 0.02wt\%$,铝和硅的质量比为 $1.5\sim 4$,二氧化铀颗粒尺寸介于 20 至 $45\mu m$ 。此外,还可包含均匀分布于芯块内的氧化钆,与二氧化铀形成固溶体,其中钆与铀的含量比为 $0.3\sim 10.0wt\%$;或者包含均匀分布于芯块内的氧化铈,其中铈与铀的含量比为 $0.3\sim 0.8wt\%$ 。

[0005] 虽然上述核燃料芯块将运行燃耗提高至 $70\sim 100MW\cdot天/kg U$,但其结构和组成复杂,不具备高热导率。此外,该芯块不能在反应堆运行过程中提供稳定的载荷,并且制备成本高。

[0006] 俄罗斯专利No.2157568RU(公布日2000/10/10)公开了一种基于二氧化铀的核燃料芯块,这种芯块由二氧化铀和氧化铈(Er_2O_3)混合粉末的压制烧结成型,其中,铈含量为 $0.46\sim 0.64wt\%$,U-235含量为 $2.6\sim 2.8wt\%$ 。这种由二氧化铀和氧化铈(UO_2)的混合粉末压制烧结而成的芯块其孔隙率不超过1%。加入氧化铈可提高燃耗,但同时会降低燃料芯块的热导率,增加芯块径向温度梯度,不利于反应堆运行过程中的载荷稳定性。

[0007] 现有技术公开了一种组成为 $40wt\%UO_2$ 和 $60wt\%MgO$ 的核燃料,在 $1000^\circ C$ 下其热导率为 $5.7W/m\cdot deg.$,约为设计热导率的1.5倍(I.S.Kurina,V.N.Lopatinsky,N.P.Yermolayev,N.N.Shevchenko.Research and Development of MgO based matrix fuel.-Proceedings of a Technical Committee meeting held in Moscow,1-4October 1996.IAEA-TECDOC-970,1997,p.169-181)。

[0008] 然而,上述 UO_2+MgO 组成的燃料包含了大量的稀释剂: $MgO(60wt\%)$ 。目前具有此种燃料组成的反应堆不能实现完全充电。为了应用于现有的快中子反应堆或热中子反应堆,燃料组成中的 ^{235}U 浓度必须提高。增加燃料中的 ^{235}U 富集浓度,以及基于核安全性而对燃料制备过程仪器设备的改善都需要相当大的成本。

[0009] 专利No.2481657(公布日:2013/5/10)公开了一种核燃料芯块,该芯块以复合二氧

化铀为基质,热传导相以特定方式排布其内,燃料热流方向与上述热传导相的排布方向一致。热量通过分布于二氧化铀基质中尺寸为40~200 μm 的针状或薄片状光透氧化铍单晶颗粒进行传导。

[0010] 虽然采用上述复合结构提高了芯块材料的热导率,但其颗粒和铀金属簇并不具备特殊的纳米孔结构。

[0011] 俄罗斯专利No.2469427RU(公布日:2012/12/10)公开一种核燃料芯块,该芯块由铀化合物颗粒和框架结构碳混合粉末压制烧结成型,具有均一的密度和有效颗粒尺寸。其中一个芯块实施例划分为多个区域,其中央圆柱区具有较低含量的框架结构碳,而外环区含量更高。在组成为 UO_2 和框架结构碳的实例中,混合粉末中框架结构碳(碳簇,碳纳米管,碳-氮-碳结构纳米纤维)的含量为1.5~12.5vol.%;在组成为UN和框架结构碳的实例中,框架结构碳(同上)含量为1.2~10.4vol.%。

[0012] 虽然上述芯块具有良好的强度、耐热性,良好的抗裂缝扩展性,发生损坏的概率降低,但鉴于其特殊的结构和简单的二氧化铀组成,该芯块在温度升高的情况不具备足够的热导率。

[0013] 现有技术公开了一种复合核燃料芯块模型,该芯块模型包含高达3wt%的具高热导率的有序石墨和碳化硅,从而增强了导热性能。现有技术公开了一种由 UO_2 基质和高比例分散粒子组成的核燃料复合颗粒,与 UO_2 基质相比,这些高比例分散粒子具有更高的热导率(Application No.PCT/US2010/043307;International Publication Number WO/2011/014476.Published 2/3/2011)。

[0014] 上述这种高热导率颗粒为长度介于0.25~1.25cm,宽度(直径)介于5~15 μm 的纤维。这种纤维在混合和压制过程中易被破坏(破碎,扭曲等),从而失去改善芯块热导率的功能。此外,在 UO_2 基质中引入高达3wt%的有序石墨和碳化硅会导致燃料铀容量降低,且添加石墨还可能导致核反应过程中突发紧急情况。

[0015] 现有技术公开了一种燃料芯块、燃料组件以及二氧化铀粉末的制备方法。在组成燃料组件的燃料棒(13,14,15,16,17,18,19)中,燃料棒(16,17,18)每根包含缩合率高于5%的二氧化铀,还包含钆(Gd)复合氧化物。

[0016] 上述Gd复合氧化物包含钆及稀土元素B,其组成通式为 $A_{-1}\text{XGdXO}_2-0.5\text{X}$ 或 $A_{1-\text{X}}\text{GdXO}_{1.5}$ 。该稀土元素可选自铈(Ce),镧(La),铒(Er)(PCT/JP2009/001708,International Filing Date:4/14/2009;International Publication Number:WO/2009/128250, Publication Date:10/22/2009)。

[0017] 俄罗斯专利No.2098870RU(公布日:1997/12/10)公开一种用于快速中子反应堆的燃料组合物的制备方法,该方法包括裂变材料固溶体的制备,与氨沉积,粉末热处理,压制成型,烧结成芯块,在固溶体制备阶段,将镁和铁固溶于固溶体中,其中铁保持金属态。

[0018] 但使用上述方法无法制备出具有更可靠的特殊结构,组成简单,且在温度升高时具有良好热导率(即高于参考数据)的核燃料芯块。

[0019] 俄罗斯专利No.2135429RU(公布日:1999/8/27)公开了一种陶瓷燃料的制备方法,包括金属碳酸盐、氢氧化物、草酸盐等的沉积,残余物热处理,压制和烧结,热处理温度下限为再结晶温度,即颗粒发生形态学变化的温度。

[0020] 但使用上述方法无法制备出具有更可靠的特殊结构,组成简单,且在温度升高时

具有良好热导率(即高于参考数据)的核燃料芯块。

[0021] 俄罗斯专利No.2459289RU(公布日:2012/8/20)公开了一种核燃料芯块的制备方法,包括向最初高度分散的二氧化铀中添加纳米分散的氢化铀,充分混合,300~330℃真空干燥,此时氢化铀分解固溶于金属中,压制所得干燥后产品,于1500~1550℃进行真空动态烧结。

[0022] 但使用上述方法无法制备出具有更可靠的特殊结构,组成简单,且在温度升高时具有良好热导率(即高于参考数据)的芯块。

[0023] 现有技术公开了一种对二氧化铀核燃料进行改造的方法,包括向标准UO₂粉末中添加含氮添加物以及对其制备工艺的改进,氧化物陶瓷材料的制备,包括获得同时包含各种尺寸大小颗粒(包括纳米粒子)的残余物,然后在最适温度下进行煅烧(Kurina I.S.Improvement of Uranium Dioxide Fuel Preparation Technology for Improved Performance//Digest of the 1st All-Russian Workshop of Undergraduate,Post-Graduate Students,Young Researchers in Topical Areas of Activities of the Functional Nanomaterials for Energy National Network for Nanotechnology.Moscow,National Research Nuclear University MEPhI,2011.PP.117-146)。

[0024] 上述现有技术为对二氧化铀核燃料进行改造的一般方法,这种方法无法获得具有更可靠的特殊结构,组成简单,且在温度升高时具有良好热导率(即高于参考数据)的核燃料芯块。

[0025] 专利No.2481657(公布日:2013/5/10)为本发明最接近的现有技术,该专利公开了一种以复合二氧化铀为基质,热传导相(BeO)以特定方式排布其内的核燃料芯块。燃料热流方向与上述热传导相的排布方向一致。热量通过分布于二氧化铀基质中尺寸为40~200μm的针状或薄片状光透氧化铍单晶颗粒进行传导,氧化铍含量介于1~10wt%。计算结果表明,在1000℃温度下,与UO₂燃料相比,重量百分比为3%的氧化铍提高燃料热导率的幅度低于21%。

[0026] 然而,仅当热流方向与热传导相一致时,才能达到提高热导率的目的,这种情况因为芯块制备工艺而难以实现(混合,压制)。另外,上述单晶氧化铍热传导相的制备过程复杂而庞大,生产成本高,且在UO₂中引入大量BeO会导致燃料铀容量降低。除此之外,氧化铍是一种中子反射器和中子减速剂,其添加会改变反应堆物理特性。

[0027] 俄罗斯专利No.2323912RU(公布日:2008/5/10)公开了一种与本申请最接近的具有增强热导率的氧化物陶瓷燃料的制备方法,包括:酸性固溶体(包含至少一个阳离子)的制备,包括裂变材料;从溶液中沉积盐或至少一个金属的氢氧化物;在至少使残余物颗粒形状发生形态变化的温度下,对残余物进行热处理;产物压制和烧结。其中,金属氢氧化物与氮发生沉积,该沉积过程分两个阶段:第一阶段即pH值低于金属发生完全沉淀的pH值至少0.5时,第二阶段即pH值介于9.5~10.5,金属草酸盐与过剩至少20%的草酸浓溶液发生沉淀,此时,尺寸≥0.1μm的大颗粒以及质量为0.05~2.0%纳米粒子,尺寸达到30nm的大颗粒在残余物中产生。

[0028] 然而,上述方法无法制备得到组成简单,且在温度升高时具有良好热导率(即高于参考数据)的核燃料芯块。

发明内容

[0029] 本发明的目的在于开发一种具有更可靠的特殊结构,未加入异质添加物,组成简单(二氧化铀组成)的核燃料芯块,以及一种制备该核燃料芯块的简单方法,本发明芯块及用本发明方法制备所得芯块具有与单晶体相近的特性,在温度升高时具有增强的热导率(高于参考数值)。

[0030] 本发明实施具有以下技术效果:

[0031] 本发明芯块及其制备方法简单而成本低。

[0032] 本发明芯块具有一种更可靠的特殊结构,组成简单(二氧化铀组成),未加入异质添加物。

[0033] 本发明方法制备得到的芯块具有与单晶体相近的特性,几乎无孔隙度,此外,在温度升高时具有增强的热导率(高于参考数值)。

[0034] 由于金属簇的形成,本发明芯块具有增强的塑性,能在反应堆运行过程中提供稳定的载荷。

[0035] 此外,只要提供了铀金属的形成条件,本发明制备成本相当低。

[0036] 为达到上述技术效果,本发明采用以下技术方案:

[0037] 一种热导率增强型核燃料芯块,包含一种二氧化铀压制烧结粉末结构,该结构由沿晶界和位于晶体颗粒内部均匀分布的小孔构成,所述颗粒内含有纳米孔及化合价为0和2⁺的铀化合物金属簇,所述纳米孔大小为1~200nm,占总孔隙度的至少50%,所述化合价为0和2⁺的铀化合物金属簇被UO₂包围,具体地,化合价为0和2⁺的铀化合物金属簇的总含量为0.01~2wt%。本发明还提供了一种热导率增强型核燃料芯块的制备方法,该方法包括:金属氢氧化物的沉积,所述沉积过程分为两个pH阶段:煅烧;二氧化铀混合粉末的烧结;压制;应用x射线光子谱仪检测;同时向缓冲液中加入硝酸铀酰溶液和氨溶液,沉积过程于55~60±2℃开始分以下两个pH阶段进行:在第一阶段,pH保持在6.5~6.7,在第二阶段,pH介于9.0~10.5,形成最终沉淀物多聚铀酸铵(PUA);煅烧在600~680℃条件下进行,直到UO₂还原,金属铀在高于1150℃的温度下熔化;烧结于1600~2200℃,在微量的氢-氮液相介质中进行,直到形成金属簇。

[0038] 本发明方法应用扩展范围内的一个实施例为:当同时向缓冲液中加入含铀硝酸溶液,金属添加物及氨时,沉积过程于55~60±2℃开始分以下两个pH阶段进行:在第一阶段,pH保持在7.0~7.2,在第二阶段,pH介于8.0~8.5,形成最终沉淀物多聚铀酸铵(PUA)。上述金属添加物可选自铬、锡、钛、铝等。

[0039] 在常规操作过程中,可在机械搅拌作用下向UO₂粉末中加入重量百分比为0.01~0.5wt%的含氨添加剂,所述含氨添加剂可选自碳酸铵或碳酸氢铵,对苯二胺,三唑等。

附图说明

[0040] 图1为本发明核燃料芯块微观结构示意图。

[0041] 图2为本发明核燃料芯块二氧化铀的微观结构示意图,该结构具有大小为1~200nm占总孔隙度50%的纳米孔。

[0042] 图3为标准二氧化铀核燃料芯块的微观结构示意图。

[0043] 图4为二氧化铀核燃料芯块热导率随温度变化的曲线图,其中,1:多晶 UO_2 (J.H.Fink and M.C.Petry.Thermophysical Properties of Uranium Dioxide.ANL/Re-97/2);2:单晶 UO_2 (V.B.Shevchenko,B.N.Sudarikov.Uranium Technology.Moscow:Gosatomizdat,1961,368p.);3:标准 UO_2 芯块;4:本发明 UO_2 芯块。

[0044] 图5为不同实施例的二氧化铀芯块热导率随温度变化的数值表,其中,*表示多晶 UO_2 (J.H.Fink and M.C.Petry.Thermophysical Properties of Uranium Dioxide.ANL/Re-97/2);**表示单晶 UO_2 (V.B.Shevchenko,B.N.Sudarikov.Uranium Technology.Moscow:Gosatomizdat,1961,368p.)。

具体实施方式

[0045] 本发明热导率增强型核燃料芯块(以下简称“芯块”),包含一种二氧化铀压制烧结粉末结构(如图1所示),该芯块结构由沿晶界均匀分布的尺寸为 $1\sim 5\mu m$ 的小孔,以及位于所述颗粒内尺寸为 $\leq 1\sim 200nm$ 的纳米孔(如图2所示)组成。后者占总孔隙度的至少50%。 0 和 2^+ 化合价的铀化合物金属簇被 UO_2 包围。所述具有 0 和 2^+ 化合价的铀化合物金属簇的总含量为 $0.01\sim 2wt\%$,代表化学键合铀阳离子(化学键 $U-U$)。该种金属簇的显微硬度比参考数值低至少1.5倍。由于金属簇的存在,颗粒内的 O/U 比例降低至 $1.996\sim 1.999$,由于储存时暴露于空气发生氧化作用,沿晶界的 O/U 比例为 $2.000\sim 2.002$ 。从而提高了芯块的热导率。图3为不含金属簇的标准二氧化铀核燃料芯块的微观结构图。

[0046] 芯块热导率随温度增加至温度达到 $500\sim 600^\circ C$ 以上,在 $1000^\circ C$ 时高于参考数值及设计数值 $1.5\sim 3$ 倍(如图4,图5所示)。原因如下:用传统的轴向热通量法测得的本发明 UO_2 芯块的热导率温度依赖特性与单晶 UO_2 十分相似。对单晶 UO_2 而言,热导率不依赖于晶体颗粒大小及排布方向。在 $700^\circ C$,单晶热导率比烧结多晶 UO_2 平均热导率高60%。在 $1000^\circ C$,单晶热导率为 $5.9W/m.deg$,为烧结多晶二氧化铀热导率的2.4倍。

[0047] 本发明还提供了一种制备上述热导率增强型核燃料芯块的方法,该方法包括:金属氢氧化物的沉积,所述沉积过程分为两个pH阶段;煅烧;二氧化铀混合粉末的烧结;压制;应用x射线光子谱仪检测;当同时向缓冲液中加入硝酸铀酰溶液和氨溶液时,沉积过程于 $55\sim 60\pm 2^\circ C$ 开始分以下两个pH阶段进行:在第一阶段,pH保持在 $6.5\sim 6.7$,在第二阶段,pH介于 $9.0\sim 10.5$,形成最终沉淀物多聚铀酸铵(PUA)。煅烧在 $600\sim 680^\circ C$ 条件下进行,直到 UO_2 还原,金属铀在高于 $1150^\circ C$ 的温度下熔化;烧结于 $1600\sim 2200^\circ C$,在微量的氢-氮液相介质中进行,直到形成金属簇。在液相介质中烧结的结果是形成所需的孔隙度及芯块结构。沿晶界形成尺寸为 $1\sim 5\mu m$ 的孔隙,并在颗粒内部形成尺寸为 $\leq 1\sim 200nm$ 的纳米孔,其占总孔隙度的至少50%。 O/U 比例在 UO_2-U 中降至 $1.996\sim 1.999$ 。具有 0 和 2^+ 化合价的铀化合物金属簇的二氧化铀最终形成,所述金属簇被 UO_2 包围。应用x射线光子谱仪可识别该种 UO_2 芯块的新型结构以及额外的 $U-U$ 化学键结构,结果显示该种金属簇在芯块中的含量为 $0.01\sim 2wt\%$ 。

[0048] 本发明方法应用扩展范围内的一个实施例为:当同时向缓冲液中加入含铀硝酸溶液,金属添加物及氨时,沉积过程于 $55\sim 60\pm 2^\circ C$ 开始分以下两个pH阶段进行:在第一阶段,pH保持在 $7.0\sim 7.2$,在第二阶段,pH介于 $8.0\sim 8.5$,形成最终沉淀物多聚铀酸铵(PUA)。上述金属添加物可选自铬、锡、钛、铝等。所述金属添加物为催化剂,在球团烧结过程中可催

化其附近的二氧化铀纳米颗粒发生部分还原而生成金属铀。

[0049] 在常规操作过程中,可在机械搅拌作用下向 UO_2 粉末中加入重量百分比为0.01~0.5wt%的含氨添加剂,所述含氨添加剂可选自碳酸铵或碳酸氢铵,对苯二胺,三唑等。

[0050] 实施例1

[0051] 本实施例热导率增强型核燃料芯块制备方法如下:

[0052] 同时向缓冲液中加入硝酸铀酰溶液和氨溶液时,沉积过程于 $55\sim 60\pm 2^\circ C$ 开始分以下两个pH阶段进行,在第一阶段,pH保持在6.5~6.7,在第二阶段,pH介于9.0~10.5,形成最终沉淀物多聚铀酸铵(PUA);煅烧在 $600\sim 680^\circ C$ 条件下进行,直到 UO_2 还原;金属铀在高于 $1150^\circ C$ 的温度下熔化;烧结于 $1750^\circ C$,在微量的氢-氨液相介质中进行,直到形成金属簇。在液相介质中进行烧结的结果是形成所需的孔隙度及芯块结构。应用x射线光子谱仪可识别该种 UO_2 芯块的新型结构以及额外的U-U化学键结构:该芯块结构具有沿晶界均匀分布以及位于颗粒内的小孔,沿晶界分布的小孔尺寸为 $1\sim 5\mu m$,颗粒内的小孔为尺寸 $\leq 1\sim 200nm$ 的纳米孔,后者占总孔隙度的50%,这种纳米孔尺寸甚至比显微镜分辨率更小,即 $< 1nm$;同时, UO_2 -U形式的烧结球团具有 UO_2 相组成,沿晶界的O/U比例为2.002,颗粒内的O/U比例为1.998;在该二氧化铀结构中可观察到分散的0和 2^+ 化合价的被 UO_2 包围的铀化合物金属簇,该种金属簇在芯块中的含量为0.01~2wt%。

[0053] 实施例2

[0054] 本实施例热导率增强型核燃料芯块制备方法如下:

[0055] 同时向缓冲液中加入硝酸铀酰溶液,金属添加物和氨溶液时,沉积过程于 $55\sim 60\pm 2^\circ C$ 开始分以下两个pH阶段进行,在第一阶段,pH保持在7.0~7.2,在第二阶段,pH介于8.0~8.5,形成最终沉淀物多聚铀酸铵(PUA),金属添加物选自铬,铬作为催化剂,在球团烧结过程中可催化其附近的二氧化铀纳米颗粒发生部分还原而生成金属铀;金属铀在高于 $1150^\circ C$ 的温度下熔化;烧结于 $1750^\circ C$,在微量的氢-氨液相介质中进行,直到形成金属簇。在液相介质中进行烧结的结果是形成所需的孔隙度及芯块结构。应用x射线光子谱仪可识别该种 UO_2 芯块的新型结构以及额外的U-U化学键结构:该芯块具有沿晶界均匀分布以及位于颗粒内的小孔结构,沿晶界分布的小孔尺寸为 $1\sim 5\mu m$,颗粒内的小孔为尺寸 $\leq 1\sim 200nm$ 的纳米孔,后者占总孔隙度的50%,这种纳米孔尺寸甚至比显微镜分辨率更小,即 $< 1nm$;同时, UO_2 -U形式的烧结球团具有 UO_2 相组成,沿晶界的O/U比例为2.002,颗粒内的O/U比例为1.998;在该二氧化铀结构中可观察到分散的具有0和 2^+ 化合价的被 UO_2 包围的铀化合物金属簇,该种金属簇在芯块中的含量为0.01~2wt%。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例核燃料芯块按以下常规方法制备:

[0058] 在机械搅拌作用下,向按常规方法制备的二氧化铀粉末中加入0.5wt%的4-氨基-1,2,4-三唑(简称三唑);在 $1750^\circ C$ 温度下,于氢气气氛中进行球团的压制烧结;在烧结过程中,含铵三唑自由基离子分解释放出氢,使其周围区域的二氧化铀发生还原反应,结果是在球团内部形成金属簇和亚化学计量组合物;金属铀在高于 $1150^\circ C$ 的温度下熔化;烧结于 $1750^\circ C$,在微量的氢-氨液相介质中进行,直到形成金属簇,在液相介质中进行烧结的结果是形成所需的孔隙度及芯块结构。应用x射线光子谱仪可识别该种 UO_2 芯块的新型结构以及额外的U-U化学键结构:该芯块具有沿晶界均匀分布以及位于颗粒内的小孔结构,沿晶界分

布的小孔尺寸为 $1\sim 5\mu\text{m}$,颗粒内的小孔为尺寸 $\leq 1\sim 200\text{nm}$ 的纳米孔,后者占总孔隙度的50%,这种纳米孔尺寸甚至比显微镜分辨率更小,即 $< 1\text{nm}$;同时, $\text{UO}_2\text{-U}$ 形式的烧结球团具有 UO_2 相组成,沿晶界的O/U比例为2.001,颗粒内的O/U比例为1.999;在该二氧化铀结构中可观察到分散的具有0和 2^+ 化合价的被 UO_2 包围的铀化合物金属簇,该种金属簇在芯块中的含量为0.01~2wt%。

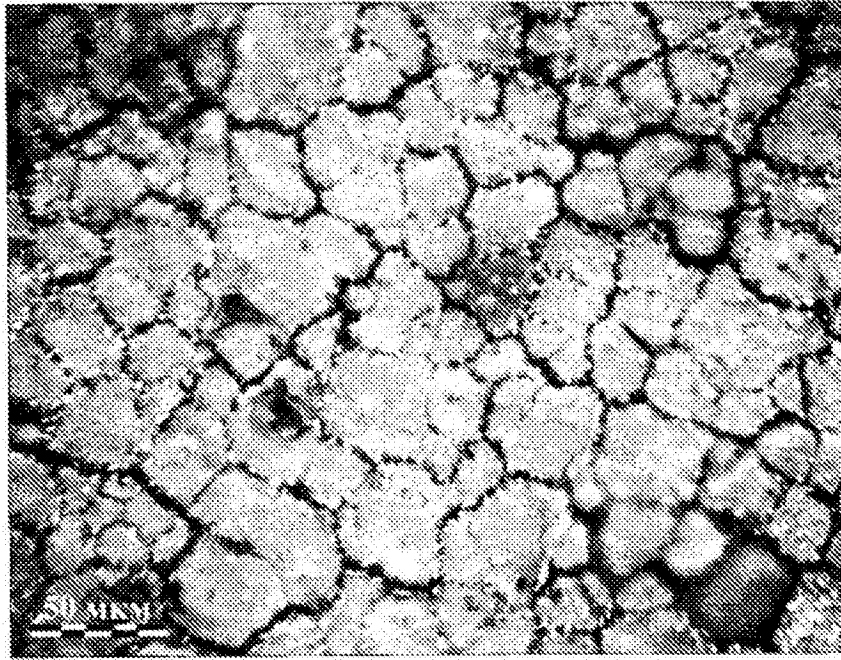


图1

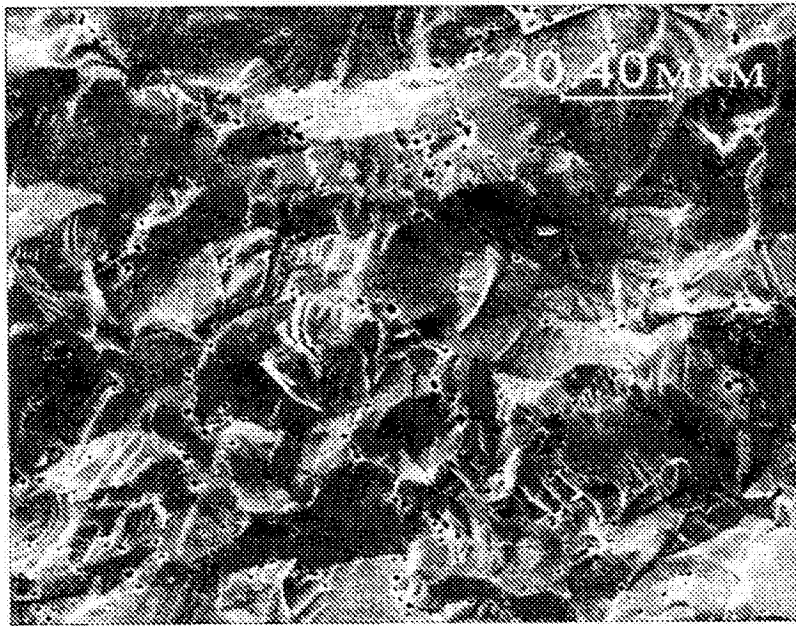


图2

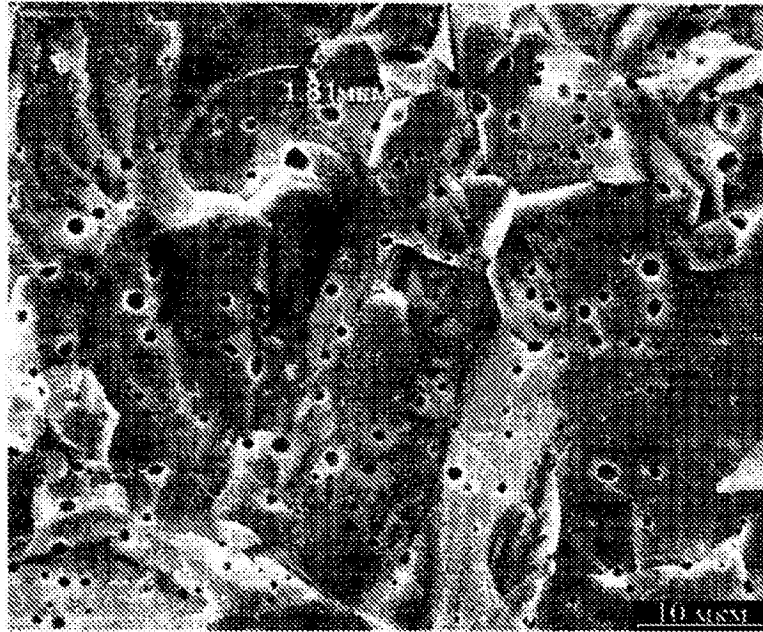
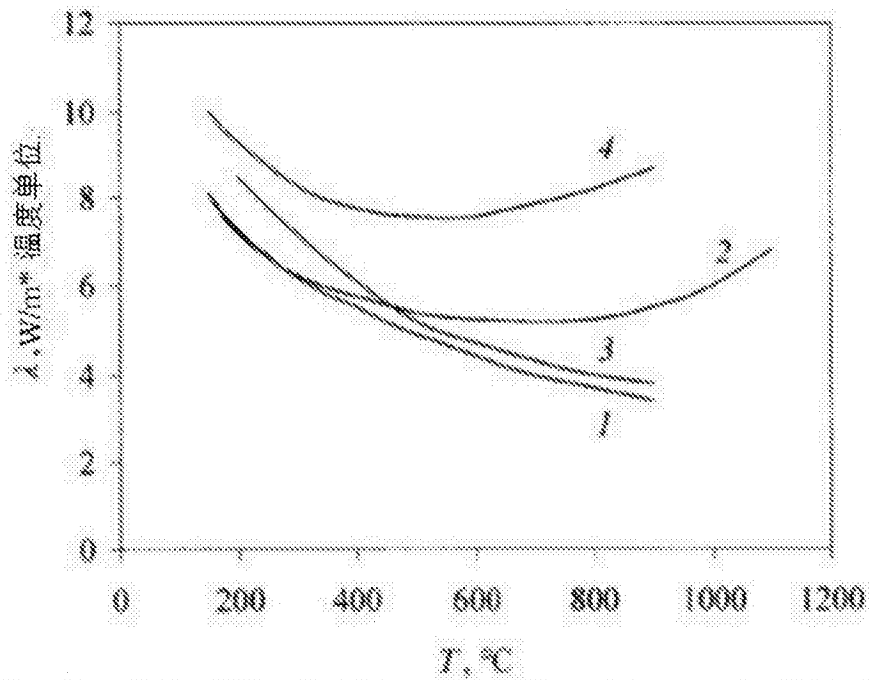


图3



- 1 多晶 UO_2 , 基于I.H. Fink and M.C. Petry. Thermophysical Properties of Uranium Dioxide. ANL-Re-97/2.
- 2 单晶 UO_2 , 基于V.B. Shevchenko, B.N. Sudarikov. Uranium Technology. Moscow: Gosatomizdat, 1961, 368 p.
- 3 标准 UO_2 芯块
- 4 本发明 UO_2 芯块

图4

温度, °C	热导率, W/m 温度单位, UO ₂ 芯块			
	参考数值		标准值	本发明值
	多晶 *)	单晶 **)		
150	8.1	8.1		10
200	7.3	7.2	8.5	9.3
300	6.2	6.25	7.2	8.3
400	5.5	5.75	6.1	7.8
500	4.9	5.4	5.2	7.6
600	4.4	5.25	4.7	7.6
700	4	5.2	4.3	7.85
800	3.7	5.25	4	8.2
900	3.4	5.5	3.8	8.7
1000		6		

*) 基于参考文献: J.H. Fink and M.C. Petry, Thermophysical Properties of Uranium Dioxide, ANL Re-97/2
 **) 基于参考文献: V.B. Shevchenko, B.N. Sudarikov, Uranium Technology, Moscow: Gosatomizdat, 1961, 368 p.

图5