



## 〔12〕发明专利申请公开说明书

G21C 3/62

G21C 7/04

G21C 21/00

C04B 35/51

〔11〕 CN 87 1 02343 A

〔43〕公开日 1987年10月7日

(21)申请号 87 1 02343

(22)申请日 87.3.24

(30)优先权

(32)86.3.24 (33)DE (31)P36 10 899.5

(71)申请人 克拉夫特沃克联合公司

地址 联邦德国鲁尔河畔

(72)发明人 马丁·皮斯 沃尔夫冈·多尔

(74)专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨松坚 曹恒兴

〔54〕发明名称 核燃料烧结体及其制造方法

〔57〕摘要

一种  $\text{UO}_2$  或  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  和  $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$  混合氧化物的核燃料烧结体, 可防止较长周期的燃料元件在反应堆中的反应性降低。其烧结基体中, 中子毒物的化合物形式为  $\text{UB}_x$  ( $X=2, 4$  和 / 或 12) 和 / 或  $\text{B}_4\text{C}$ ; 这种核燃料烧结体是由  $\text{UO}_2$ —,  $\text{PuO}_2$ —,  $\text{ThO}_2$ —,  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ — 和  $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ — 混合组分粉末中的至少一种成分与  $\text{UB}_x$ — 粉末 ( $X=2, 4$  和 / 或 12) 和 / 或  $\text{B}_4\text{C}$  粉末混合制成的压块经烧结而制成。

1 . 在烧结基体中,混有中子毒物的一种 $\text{UO}_2$  或  $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ 和  $(\text{U},\text{Th})\text{O}_2$ 的混合氧化物的核燃料烧结体,其特征在于中子毒物的化合物形式为 $\text{UB}_x$  ( $x=2,4$ 和 / 或  $12$ ) 和 / 或  $\text{B}_4\text{C}$  。

2 . 根据权利要求1 的核燃料烧结体,其特征在于烧结基体中的含硼量最高为5 % (重量)。

3 . 根据权利要求2 的核燃料烧结体,其特征在于烧结基体中的含硼量为 $100\text{ppm} \sim 1\%$  (重量)。

4 . 根据权利要求1 ~3 之一的核燃料烧结体的制造方法,其特征在于压块由 $\text{UO}_2$ -、 $\text{PuO}_2$ -、 $\text{ThO}_2$ -、 $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ -和  $(\text{U},\text{Th})\text{O}_2$ - 混合组分粉末中的至少一种成分与 $\text{UB}_x$  粉末( $x=2,4$ 和 / 或  $12$ ) 和 / 或  $\text{B}_4\text{C}$  粉末混合制成,并且接着进行烧结。

5 . 根据权利要求4 的方法,其特征在于采用的 $\text{UO}_2$ -、 $\text{PuO}_2$ -、 $\text{ThO}_2$ -、 $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ -和  $(\text{U},\text{Th})\text{O}_2$ - 混合组分粉末的总含氟量小于 $100\text{ppm}$ 。

6 . 根据权利要求4 的方法,其特征在于采用的 $\text{UO}_2$ -、 $\text{PuO}_2$ -、 $\text{ThO}_2$ -、 $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ -和  $(\text{U},\text{Th})\text{O}_2$ - 混合组分粉末的平均颗粒直径为5 微米至100 微米。

## 核燃料烧结体及其制造方法

本发明涉及在烧结基体中，混有中子毒物（吸收剂，poison）的一种 $\text{UO}_2$  或  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  和  $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$  的混合氧化物的核燃料烧结体，以及制造这种核燃料烧结体的方法。

这类核燃料烧结体及其制造方法已由德国专利说明书3144684 公开。中子毒物是由稀土元素尤其是钆组成。为了制造这种核燃料烧结体，将 $\text{UO}_2$  原料粉末与稀土氧化物粉末( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) 混合，并将混合物压制成压块，并在 $1500 \sim 1750^\circ\text{C}$  温度下，于还原性烧结气氛中经过热处理。当压块的加热速度为 $1^\circ\text{C} / \text{分} \sim 10^\circ\text{C} / \text{分}$  时，保持上述温度的时间为 $1 \sim 10$  小时。

核反应堆燃料元件的燃料棒填满了这种核燃料烧结体。稀土元素，特别是钆，在中子物理学上是可燃中子毒物，这种毒物当核反应堆燃料元件在核反应堆中停留一定时间以后，其毒化中子的特性就会失去。核反应堆燃料元件是在例如三个连续而通常长度相等的燃料元件周期内用于核反应堆的。在一个燃料元件周期的末尾，核反应堆中的部分核反应堆燃料元件被新的未受辐照的核反应堆燃料元件取代。如果燃料元件周期相当长，则置入核反应堆内的新核反应堆燃料元件中的稀土元素（特别是钆）直至第一个燃料元件周期的末尾还未完全耗尽。这就是所谓的剩余毒化，它导致核反应堆下一个燃料元件周期开始时产生不希望有的反应性降低。

本发明的任务在于提供一种在较长周期的燃料元件中能防止上述反应性降低的核燃料烧结体。

为了完成这个任务，在本文一开始就已提及的本发明的这种核燃料烧结体的技术特征在于，中子毒物的化合物形式为 $UB_x$  ( $X=2,4$ 和 / 或  $12$ ) 和 / 或  $B_4C$ 。

在中子物理学上硼也是一种可燃中子毒物。对于周期为12个月的燃料元件，钆具有最佳燃烧特征，而对于周期为18个月的燃料元件，硼具有最佳燃烧特征。

烧结基体中的含硼量最高为5% (重量) 是适宜的，而在100ppm~1% (重量) 范围内则是有利的。

为利于制造本发明的核燃料烧结体，在混合物成分 $UO_2$ - ,  $PuO_2$ - ,  $ThO_2$ - ,  $(U,Pu)O_2$ - 和  $(U,Th)O_2$  粉末中，至少有一种成分与 $UB_x$  ( $X=2,4$  和 / 或  $12$ ) 粉末和 / 或  $B_4C$  粉末混合制成压块，接着进行烧结。

可以表明在采用这种硼化合物的条件下，硼在烧结时实际上并没有逸出，而是留在所得到的核燃料烧结体的烧结基体中。

将形式为 $UB_x$  和  $B_4C$  的化合物通过适当的方式散布到核燃料烧结体的整个烧结基体中，这种散布最好是均匀散布。

此外，采用 $UO_2$ - ,  $PuO_2$ - ,  $ThO_2$ - ,  $(U,Pu)O_2$ - 和  $(U,Th)O_2$ - 粉末的混合物成分也是可取的，其总的含氟量小于100ppm。由于含氟量较少，烧结时硼的逸出更加受到遏制。

如果采用平均颗粒直径为5 ~ 100 微米的 $UO_2$ - ,  $PuO_2$ - ,  $ThO_2$ - ,  $(U,Pu)O_2$ - 和  $(U,Th)O_2$ - 粉末的混合物成分也是可取的。这种粉末特别松散，因此可促使 $UB_x$ -和 $B_4C$ -粉末均匀混合。

正如在德国专利说明书3144684 中所介绍的并且在本文开始时所给出的方法，烧结可在还原性烧结气氛中 (例如在纯氢气气氛中) 进行。

但是也可根据德国专利说明书3142447 所介绍的方法进行烧结，把同样含有 $UB_x$ -和 / 或  $B_4C$ -粉末的压块在1000 ° ~ 1400 °C 处理温度下，先后相继置于氧化性气氛和还原性气氛中进行热处理。对于氧化性气氛，

例如可用二氧化碳，而还原性气氛，例如可用氢气。如压块含有 $B_4C$ ，则用 $CO_2$ 作为氧化性气氛时，烧结中硼的损失甚至于完全能够避免。

从美国专利说明书3427222（实施例1）中，虽然已知由 $UO_2$ 制成的核燃料烧结体以硼作为中子毒物，但是所述硼并非混合在核燃料烧结体的烧结基体中，而是存在于含有硼化合物的表面层，并是经过如喷射方法敷加到核燃料烧结体上。

但是将该表面层喷射在核燃料烧结体上是一道耗费很大的附加工序，因为给定的表面层的厚度必须非常精确。此外，表面层含有许多孔，因此必须有防止吸收水分的特殊防护层。

根据两个实施例对本发明及其优点详述如下：

按照《格梅林无机化学手册》，铀-补篇A3，101～104页，1981，中所谓的碳酸双氧铀铵(AUC)法，在高温水解条件下通过相应选择粉末的停留时间，得到平均颗粒直径为15微米，含氟量为60ppm的 $UO_2$ 粉末。将2%（重量）颗粒大小为2～100微米的 $UB_4$ 粉末与这种 $UO_2$ 粉末均匀混合，然后将该混合粉末压制成密度为5.6克/厘米<sup>3</sup>的压块。这种压块在1700℃温度下，在纯氢烧结气氛中，在烧结炉内热处理两小时。

于是，由压块制成的核燃料烧结体，其密度为10.5克/厘米<sup>3</sup>，含硼量为3000ppm，硼在核燃料烧结体的整个烧结基体中分布均匀。

另一个实施例是将含氟量为60ppm，平均颗粒直径为15微米的同样的 $UO_2$ -粉末与颗粒大小为2～100微米的300ppm  $B_4C$ -粉末均匀混合。同样将该混合粉末压制成密度为5.6克/厘米<sup>3</sup>的压块。然后将压块先在1150℃温度下，在由 $CO_2$ 组成的氧化性烧结气氛中，于烧结炉内烧结两小时，接着将由压块制成的烧结体在保持在1150℃温度的烧结炉内，在由纯氢组成的还原性气氛中热处理半小时。由此最终得到的核燃料烧结体的密度为10.5克/厘米<sup>3</sup>，核燃料烧结体含硼量为235ppm，并且硼均匀地分布在整個烧结基体中。