

钹手册

212 科技图书馆《钹手册》翻译组

1972

第 19 章 钚陶瓷燃料的制备

钚陶瓷燃料制备技术的发展,反映了对钚作为核反应堆燃料的兴趣在增加。一般的制备工艺(如冷压、振动压实和模压)已被成功地用来从粉末及烧结材料或其他特定材料中制备高密度的燃料。由于燃料通常要求有一定的稀释,以应对燃料反应性的要求,因此可使钚的某些难溶化合物散布在富稀释剂(如铀或钍),或惰性稀释剂(如锆、镁或铍)中。它们可以一种紧密的固溶体形式,也可以一种均匀颗粒混合物的形式结合。人们希望通过燃料制备的每一个工序都能增加燃料元件的密度,因为这对提高反应堆运行效率,以及改善诸如导热率、裂变气体持留和强度这样一些物理特性也是必要的。提高密度可以通过适当的热处理、机械压制,或者同时采用两种方法来达到。

目前在大多数核陶瓷燃料系统中,制备方面可利用的资料都是关于氧化物的。因为到目前为止,所有商业用热动力反应堆都用 UO_2 作燃料,所以最初只考虑用钚的氧化物配合铀的氧化物作为反应堆装料。铀燃料系统的发展趋向大概也是钚燃料系统的发展趋向。在铀的燃料系统中,占第二位的是碳化物,随后的次序是氮化物、硫化物、硅化物和磷化物,钚燃料系统也可能是这样排列的。这一章主要介绍氧化物系统的制备方法,然而这种工艺一般也可用于其它的钚陶瓷燃料,其主要不同点只是周围的气氛和要求温度有所差异。

19—1 团粒装管工艺

UO_2 燃料的装管工艺大大地促进了反应堆燃料棒的生产和发展,这种类型的燃料棒已成功地被制造出来,这种工艺本身反过来又是对反应堆燃料棒的严格检查。另外,也可以用团粒装管工艺为商业用反应堆制备富钚陶瓷燃料元件。

在金属管内装填和密封烧结团粒是各种制备燃料元件的方法之一,它与普通陶瓷工艺的冷压和烧结很相似。采用这种工艺时,首先将可烧结的陶瓷粉末和氧化铀一起生产出来,然后经过压实、烧结而成圆柱形团块和板,再把这些团块紧密地封装在金属包壳内。这种工艺的流程示于图19.1中。到目前为止,用这种方法还不能为动力反应堆大规模地制造含钚燃料元件,不过已经制造了若干实验用的 $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ 团粒燃料,以作为广泛研究其辐照特性之用⁽¹⁻⁷⁾。

19—1.1 粉末制备及其特性

制备好的烧结团粒的物理性能和核性能与原料粉末的均匀性和粘滞性有很大关系。目前应用两种方法即共沉淀法和机械混合法生产混合的氧化铀和氧化钚粉末。本章将详

细地讨论这两种方法的优缺点。对于一切粉末来说,都必须控制的重要参数是表面积、颗粒尺寸、颗粒形状、氧/金属比、杂质含量和铀-钚分布,而所有这些参数都会影响燃料的堆密度、有效密度、自由流动特性和烧结特性等这样一些性质。上述两种方法开始都有一个从阳离子或阴离子混合物溶液(可能为硝酸盐溶液)中沉淀的工艺,因此在这一工艺中要按照水慢化系统来控制其临界性。 UO_2 通常是用稀氨溶液、尿素、碳酸铵、氨气或联氨沉淀重铀酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ 制备出来的,Ainscough和Oldfield^[6]已研究了各种参数对沉淀重铀酸铵的影响。 PuO_2 则通过草酸钚、过氧化钚或氢氧化钚的产物母体来制备。对于这两种材料的简单脱硝已作了研究,但还没有广泛地用来制备粉末。用共沉淀工艺时,当添加氨到硝酸钚溶液中,混合的阳离子就会被沉淀,结果得到了一种 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7-\text{Pu}(\text{OH})_4$ 混合物。由图19.2可以看出有效洗涤滤饼的重要性^[9]。图19.2还给出了共沉淀物的典型颗粒尺寸

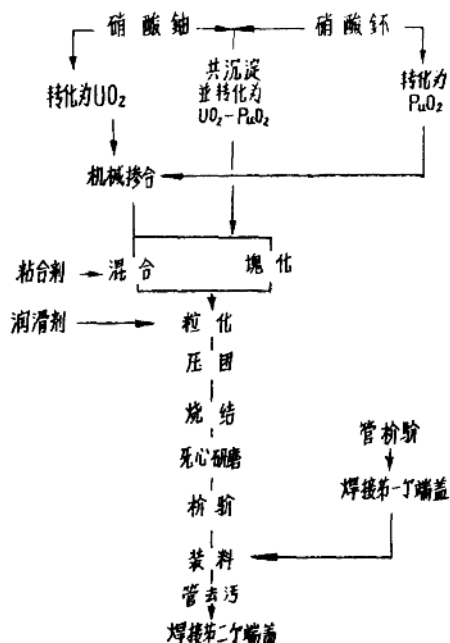
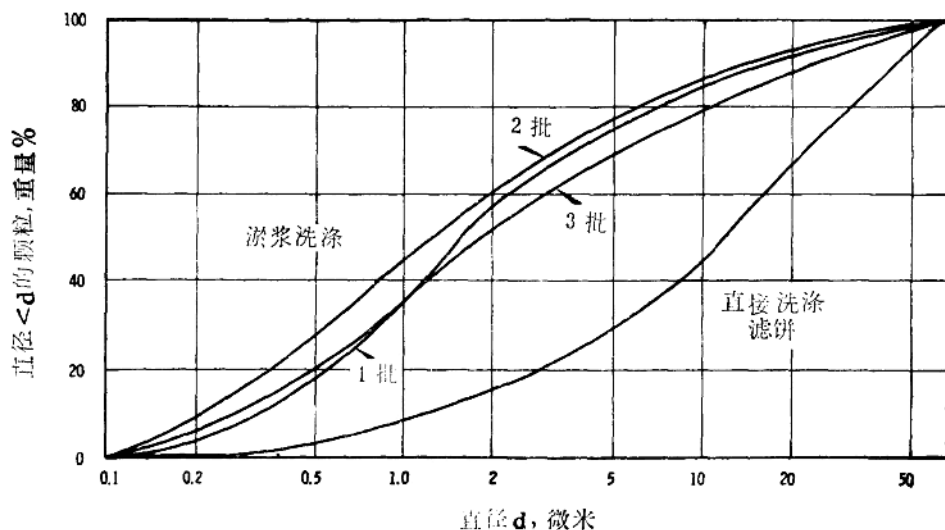


图19.1 团粒燃料生产工艺流程图

图19.2 $\text{UO}_2-35\%$ (重量) PuO_4 颗粒的分布^[9]

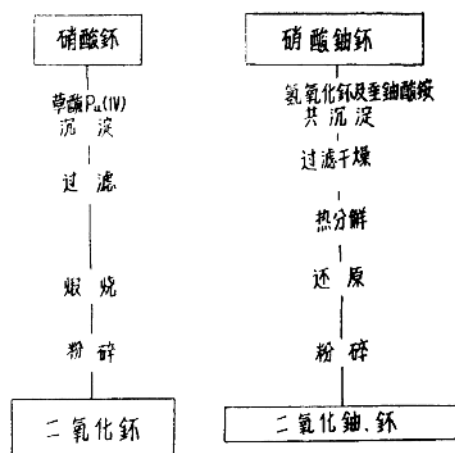


图19.3 用来制团的粉末原料典型生产流程图

表19.1 0.5—35% $\text{PuO}_2 - \text{UO}_2$ 混合氧化物的典型制备条件^[9a]

料液成份	0.4—0.6 M (U+Pu), 1.0 M 游离酸
沉淀成份	$\text{NH}_4\text{OH}-14.8\text{MNH}_3$
沉淀温度	50—55℃
浆液停留时间	30分
过程持续时间	7—10小时
干燥温度	180℃
还原温度	750—850℃
还原时间	80分
还原气体	6% $\text{H}_2 - \text{N}_2$

在适当的气氛下（对重铈酸铵共沉淀物用还原性气氛，而对铈的化合物则用氧化性气氛），可用热处理方法使产物母体转变为可烧结的氧化粉末。一般说来，转变温度在 650—850℃，但 Russell^[11] 提出， PuO_2 浓度增加时，转变温度可能要降低些。转变温度和在该温度下的转变时间对不同组份的表面积的影响描述在图 19.4、19.5 和 19.6 中^[4, 9a, 10, 12, 13]。

转变温度及时间除影响表面积外，也会影响颗粒尺寸、颗粒形状和氧/金属比；而其它参数，如转变气氛和流动速率、产物母体层的深度和循环转变温度等，则会影响最终产物。

用共沉淀工艺可以连续生产出大量的均匀材料，其工艺参数主要取决于铈的浓集。这种工艺的主要优点是铈的分布均匀，并且在随后的转变处理中能形成几乎是完全的固溶体（0—35% PuO_2 ）；这种工艺的缺点在于得到的粉末不够致密，所有的工序都要求对 α 屏蔽，而且产生大量的废液，必须在系统内贮存和处理。

曾在其它资料^[3, 4, 10]和本章的前面部分中叙述了陶瓷粉末的特性，它随热转变处理的不同而有很大差别。通常使用的粉末表面积为 4—6 米²/克。

用机械混合工艺时，把单独制备的氧化铈和氧化铀按一定比例掺合在一起。这种工艺只有在制备 PuO_2 和最终掺合时才需要对 α 屏蔽，而常常作为主要组份的 UO_2 ，没有严格的防护措施也能安全处理。通常希望两种组份的颗粒尺寸和表面积都做得接近一样。机械混合工艺包括球磨（湿法的和干法的）、粘浆掺合（湿法）、圆锥壳掺合（干法）和研磨（干法到潮湿）。曾经观察了在圆锥壳中用干法混合的预球磨^[14]，图19.7

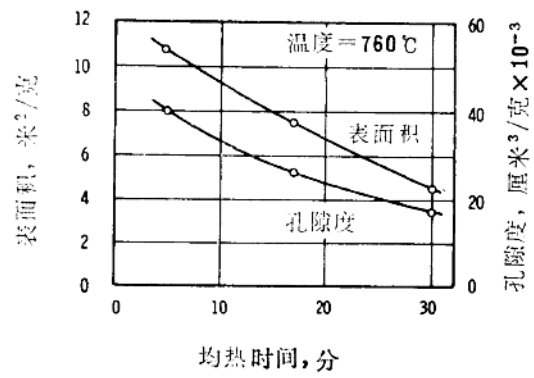


图19.4
热处理对PuO₂性能的影响

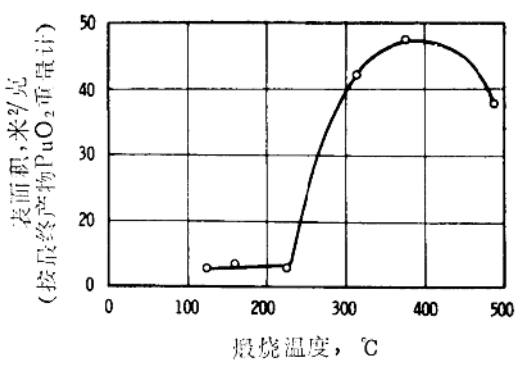


图19.5
在BET (布鲁瑙厄、埃梅特和泰勒) 装置中测量由草酸铀分解得到的 PuO₂ 的表面积 [10, 13]

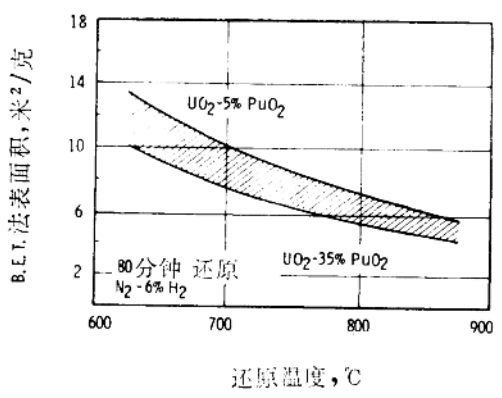
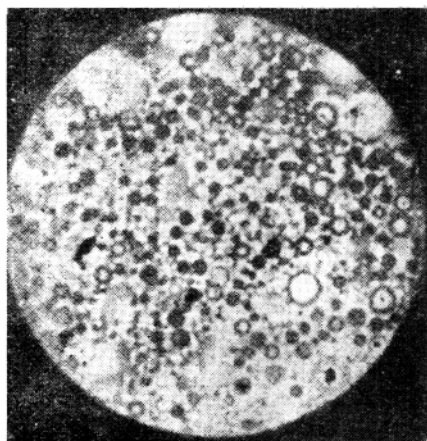
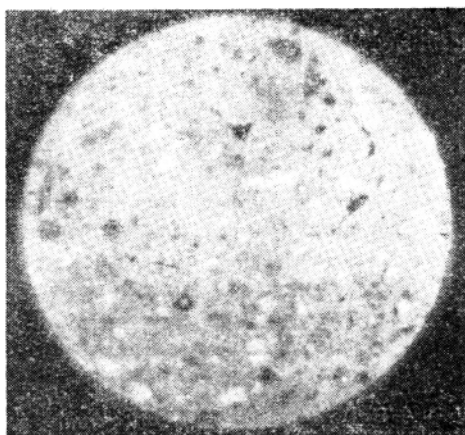


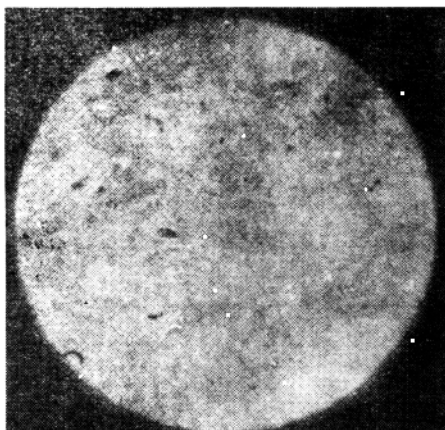
图19.6
表面积与还原温度的关系 [9a]



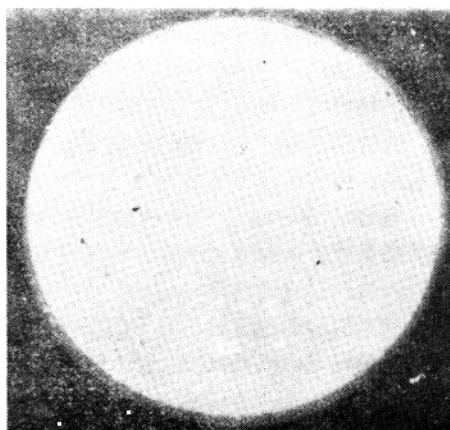
双锥壳掺合



双锥壳掺合, 湿法球磨



双锥壳掺合, 锤磨



共沉淀原料

图19.7 $\text{UO}_2-20\%$ (重量) PuO_2 烧结团粒的自射线照相图⁽¹⁴⁾

是它粗大的不均匀产物的自射线照相图。

与研磨(会给颗粒间以切应力,使这些聚合物破碎)联合使用的干法混合工艺很有发展前途。湿法球磨和粘浆掺合可以形成均匀的混合物,但其缺点是需要用液体,这些液体在进一步制备之前还必须排走,而干燥(甚至是在真空干燥器内干燥)也是一个缓慢的过程,因为干燥温度必须保持在 80°C 以下,以防止 UO_2 氧化。此外,在球磨过程中研磨介质会引入杂质,特别是硅石,它会在还原气氛下与 UO_2-PuO_2 混合物发生有害反应,而使产物的最终密度降低⁽¹⁵⁾。因此, SiO_2 杂质的容许含量规定低于500ppm,

并尽可能低到200ppm,为此,要适当地选择研磨球(99.5% Al_2O_3)和研磨衬里(低灰分橡皮),以减少杂质的危害。

两种氧化物组份之间能否形成固溶体,主要取决于在烧结温度下的固态扩散动力学。实验证明,在1600℃烧结4小时还不足以形成完全的固溶体。Burnham指出,成团的(聚合的) PuO_2 或 UO_2 和 $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ 混合物的烧结速率不一样,结果使烧结团块周围形成了球状空洞,这种空洞甚至在1550℃烧结90小时也会阻碍固态扩散(见图8.10),而空洞的另一个缺点(在下节中将详细讨论)是影响机械混合物的压制特性。

19-1.2 粉末压实

粉末压实工艺的最终目的是对有一定物理性能的粉末,用机械压缩方法,连续地和自动地制成燃料形状。这种粉末应能自由流动以便均匀地和一致地充满模子,并使压块具有足够高的抗冲击强度和能够进行下一步的正常操作。由于可烧结的陶瓷粉末的颗粒尺寸平均只有几个微米,而且不会自由流动,因此粉末必须用4-8吨/时²的压力干压或用有机粘合剂溶液来混合,然后再进行机械粒化,以得到粒度为1200微米(相当于14目)的颗粒。水或有机可溶蜡这样的粘合剂对成粒和改善其压制特性都很有成效。选择粘合剂时应注意使之不致在烧结时产生有害的挥发物,或遗留下碳质残渣,因为它们会与氧化物,特别是与 PuO_2 发生有害的反应。

通常把润滑剂(例如硬脂酸)加到材料中,以保持其自由流动性,并使压实产物容易脱模。压实时,模子表面也可以用雾化器装置自动润滑。

通常以10-30吨/时²压力压实共沉淀的和机械掺合的粉末,这样可以得到密度为40-55%理论值的成型产物。较低的压力不能使制品具有适当的强度,而且在烧结时因过份收缩而引起玻璃化和端部变凹;如果不用粘合剂,较高的压力则会使端部成圆形破裂。当压实参数不变时,粉末成块和成粒后的密度将增加5-10%。

一般说来,用机械掺合粉末成型的产物比用共沉淀粉末制备的产物似乎有较大的脆性,但目前还没有确切的理由说明这一点。

19-1.3 烧结

增加粉末压实燃料型坯的最终密度和改善其物理性能,可以通过高温烧结来实现。在烧结过程中,由于各个颗粒相互结合,使晶粒长大,形成了固溶体,并发生收缩,而所有这些作用都与烧结时间和温度有关。此外,在烧结时,残留的化学结晶水或没有转变的化合物都会挥发掉。

曾经广泛地报道了[2.4.11, 16-20] $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ 的烧结研究结果。一般说来,可以把 $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ 系统看作是由这两种氧化物组成的完全固溶体,但在富 PuO_2 一边可能比较复杂,因为形成了称之为 $\alpha - \text{Pu}_2\text{O}_3$ 的较低氧化物,这种氧化物($\alpha - \text{Pu}_2\text{O}_3$)在还原气氛下(在还原气氛下 UO_2 才能保持其化学计量)达到所需的烧结温度即1500-1700℃时,才会生成。曾在各种烧结气氛如氩、氩-氢、氮-氢、氢、氮、氮-氢和

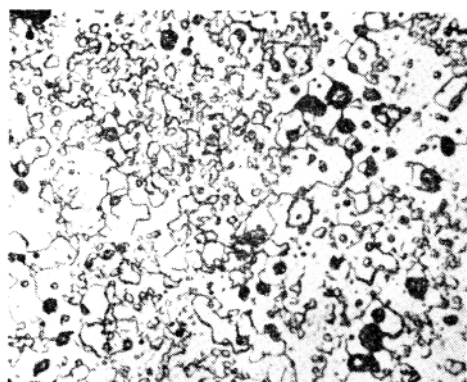
CO_2-CO 等条件下作过实验, 发现含氢量低于 8% 的氢-氢、氮-氢和氢-氮气氛不是爆炸性的, 所以特别适合通入到密封手套箱中应用。根据对烧结材料的氧/金属比的测量来看, 这些气体的还原特性与纯氢差不多, 而且在这种气氛下, 用来加热元件的炉子性能也很好。

用共沉淀的、含 0-35% PuO_2 的 UO_2-PuO_2 粉末制成的燃料型坯的密度, 通常为理论值的 93-95%, 而获得为理论值 95-98% 的密度也并不罕见。在 1400-1600°C 下短时间烧结 (1 小时) 已足够了。此外, 应用这种高温烧结工艺, 固溶体的形成实际上也不成为问题了。通常观察到烧结过程中的重量损失为 1.0-1.5% 时, 相应的线性收缩约为 20-25%。

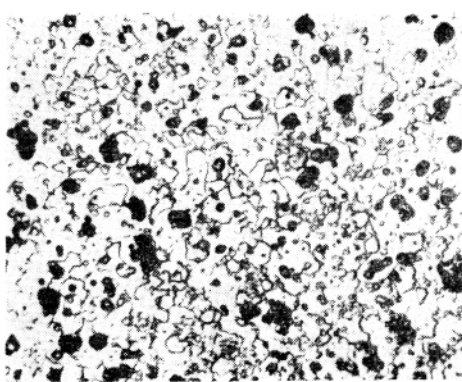
当在还原气氛下烧结高于 40% PuO_2 的共沉淀的 UO_2-PuO_2 粉末时, 烧结产物是 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 和 $\alpha-\text{Pu}_2\text{O}_3-\text{UO}_2$ 的两相混合物。

用机械掺合粉末作原料时烧结产物会更复杂, 因为用这种方法制备的普通混合物本身就包括从 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ 制备的 UO_{2+x} 和从草酸铈制备的 PuO_2 , 这与从 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 共沉淀得到的混合物显然不同。选择从草酸铈制备的 PuO_2 是因为它的粉末特性更容易控制, 并且它的烧结性比从其他的产物母体中制备的 PuO_2 更好。既然原料是两种氧化物的自然混合物, 所以希望它们之间能形成固溶体, 而这种固溶体的形成则取决于各反应动力学的方向。如果 PuO_2 首先被还原出来, 则得到的还原产物的密度较低, 因为产物中含有较低理论密度的 $\alpha-\text{Pu}_2\text{O}_3$ (10.2 克/厘米³)。为了获得最终的单相产物, 应采用较长的烧结时间 (8-16 小时)。对 $\text{UO}_2-5\% \text{PuO}_2$ 和 $\text{UO}_2-20\% \text{PuO}_2$ 的机械混合组份和共沉淀组份烧结产物的显微组织进行比较表明^[21], 随着 PuO_2 浓度的增加, 其晶粒尺寸会减少, 同时由机械混合组份烧结的产物较之由共沉淀组份烧结的产物具有较细的颗粒尺寸, 如图 19.8 所示。含 0-40% PuO_2 的 UO_2-PuO_2 组份仍然可以得到良好的烧结密度, 但必须进一步提高, 并加强其工艺控制。

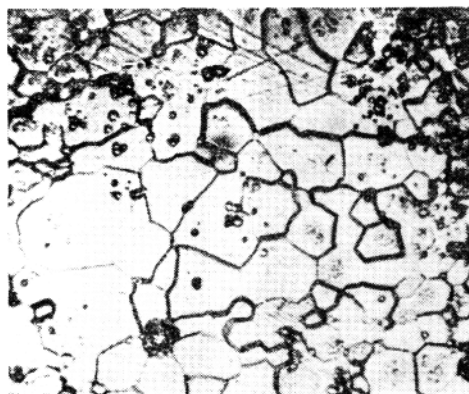
除烧结材料的密度和物理性能外, 其化学计量或氧/金属比也是很重要的。对这个问题已经有一些人进行了研究^[11, 17, 19, 22, 23], 结果表明, 这里有一个颇为复杂的关系。就 $\text{UO}_{2.00}$ 而言, 它容易完全氧化成 U_3O_8 , 因为氧化后得出的实测重量符合 U_3O_8 的氧/金属比计算值, 而 UO_2-PuO_2 固溶体则不会氧化成最终产物 $\text{U}_3\text{O}_8+\text{PuO}_2$ 。在 UO_2 一边烧结材料的氧化会形成不同的产物, 这取决于烧结材料的成份。在含 0-5% PuO_2 的 UO_2-PuO_2 组份中, 曾观察到一个氧化相 $(\text{U}, \text{Pu})_3\text{O}_8$; 而含 10-25% PuO_2 的 UO_2-PuO_2 组份则得到 $(\text{U}, \text{Pu})_{2+x}$ 和 $(\text{U}, \text{Pu})_3\text{O}_8$ 的两相混合物; 高于 30-35% PuO_2 的 UO_2-PuO_2 组份, 会形成单相的 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2+x}$, 它具有缩短了萤石型结构。因此, 很难用氧化过程的增量数据来计算产物的氧/金属比。另一方面, 就 UO_{2+x} 而言, 在 750°C 的氢气气氛下, 很容易还原成 $\text{UO}_{2.000}$, 而 UO_2-PuO_2 组份就不一定会还原成 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2.000}$ 。根据对 UO_2-PuO_2 系的熔点、显微组织^[11]和电阻率的研究^[24], 可以很有理由地提出: 除非在很强的还原气氛下, 否则会形成高度有序的结构, 这种结构可能是 $\text{U}_4\text{O}_9-\text{PuO}_2$ 。由于 U_4O_9 和 $\text{UO}_{2.00}$ 具有相同的晶格参数, 因此, 用来确定氧/金属比的 X 射线检验结果可能也很复杂。 UO_2-PuO_2 烧结材料的氧化-还原特性表明, 企图用固态处理方法使烧结材料恢复成活性粉末将会碰到一定的困难。



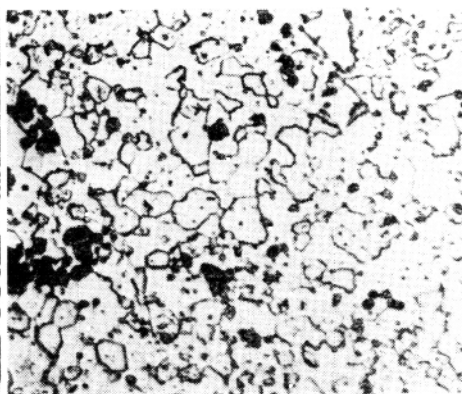
$\text{UO}_2 - 5\% \text{PuO}_2$ 机械混合



$\text{UO}_2 - 20\% \text{PuO}_2$ 机械混合



$\text{UO}_2 - 5\% \text{PuO}_2$ 共沉淀



$\text{UO}_2 - 20\% \text{PuO}_2$ 共沉淀

图9.8 混合氧化物团粒的显微组织照相图。压实压力为90吨/时²。在 $\text{N}_2 - 6\% \text{H}_2$ 气氛中，于1600℃烧结16小时^[21]

19—1.4 团粒研磨

两种无心研磨机（带式研磨机和砂轮研磨机）都可以用来制备具有精确直径的团粒。带式研磨机看来用得最多，因为它的基本价格比具有同样生产能力的其他研磨机低得多。用这些研磨机加工直径为 $1/4 - 1$ 吋的团粒时，可控制精度达 ± 0.0005 吋。这两种研磨机在研磨时通常都要喷循环水以便冷却和增加润滑。由于研磨泥会沉淀在冷却剂中，因此控制临界质量也是一个问题。临界安全限额可以这样来控制：①研磨前后都要称团粒的重量，并限定钚的积累量为230克；②限制总溶液的体积少于2.3立升。有效的过滤是必要的，因为再循环的研磨泥会严重影响研磨团粒的公差。曾成功地使用经过液氮交换器冷却的氯气作为砂轮研磨机小规模生产时的冷却剂^[3]，并且曾试图用液氮作为冷却剂。

19—1.5 团粒检验

用无心研磨机研磨出来的团粒一定要进行尺寸和重量检验，然后再由这些数据计算其密度。商用的自动检验装置，可做到每分钟检验 200 个团粒，并能够根据其尺寸和密度加以分类。团粒均匀性的大致分布可以用化学分析方法确定，然而确定均匀性的精密分布就必须用自射线照相方法或用精密度较差的分段 γ 扫描方法。在工艺试验过程中用自射线照相方法控制质量是很有用的，但其缺点是费用浩大。

19—1.6 团粒装料

团粒装料和管焊接区的去污，起初是在完全密封的手套箱中进行的，随后则转运到前面可以打开的通风橱中进行。如果在整个装料过程中，对包壳管的外表面保护得当，通常只要对管端盖部位的内表面去污就可以了；对这个部位的清洗是重要的，因为溶入焊接金属中的污染一点也不能再除去了。在管端腐蚀之前，要把表面弄光滑，以便容易去污。如果容许把计数器探头放入管端，则在装料时要插入一个薄的金属套筒，以保护焊接区。金属套筒的突出部份和管端的外表面要用塑料带全部包扎起来，以保护这些表面不受污染，而这些包扎物在去污时又很容易除去。

至少有两种方法已成功地用来将管端连接到手套箱壁上，而使管子的外表面留在手套箱的外面。最广泛使用的方法是利用塑料扎带，将若干个管子包扎在一个塑料袋的一些支袋中，而这个塑料袋口是标准袋口径，可以连接到手套箱孔上。装料以后，把塑料袋密封起来，在通风橱内小心地将管端的塑料防护物除去（见 18—2.1(h)）。然后管端用蘸有酒精的布擦洗去污，并清洗燃料棒与管端间的部位，以便彻底将焊接区去污。随后用一个塑料塞或橡皮塞（塞有一孔，内填玻璃丝）将装有燃料的管子塞住，以便控制在焊接手套箱抽真空时污染的扩散。另一种方法只用于粉尘较少的团粒，这种方法是通过装在手套箱和通风橱之间的环形橡皮垫圈，将燃料棒插入管中，管端只是在装料时才用扎带防护。装料以后，就把管端退回到通风柜中进行去污，并如前所述，用塑料塞把管塞住。

曾进行过可剥性涂层的研究，这种技术可以用在管焊接区的内外表面上，但实际上它们只对外表面有用，而且并不比简单的扎带方法更有效。因为要剥去管子内表面的涂层是有困难的，特别是对于用在快中子反应堆的小直径管更困难。而且有机物的碎片会残留在管内，它在反应堆运行过程中是否会在管内形成气体，也是个问题。

19—1.7 封盖焊接

对含钍燃料棒包壳管封盖的几个问题是需要说明的。因为在最终封盖时，管内会有一定量的气体（其压力通常接近大气压），这些气体在焊接时因受热而膨胀，并穿过熔融焊接金属而喷出。因此，在选择焊接工艺时，要求输入到整个封盖上的热量应最少，

使其温度与套管温度差不多。为此在靠近焊接区下面的套管周围,使用一个大的吸热器以减少沿套管的热流,从而减少了传送到管内气体中的热量。Lemon^[25]应用了头焊和角焊工艺,这种焊接只要求低的电流,因此得到了很好的结果。用这种焊接工艺时要求盖与套管之间采用千分之几时的缝隙,并用干涉配合,这样才能得到良好的结果。圆周焊接工艺也很有效地被应用,但是它需要高达4-6倍的功率,这种工艺的最基本要求是盖和套管之间要用干涉配合,因为这样一来,就可以减少气体的外流,从而减少焊接区的污染。

如果用铝合金或其他活性金属作包壳管,焊接就必须在真空或高纯惰性气氛中进行。为此通常需要一些可抽真空的焊接小室,以便除去管内的空气,并防止在焊接时吸入氧和氮。在真空中或更通常在惰性气流中,用钨电极的电子束对包壳管进行焊接。小室开始抽真空时必须特别小心,以防止气体从燃料管排出时,使粉尘进出而污染焊接区和小室。使用前节叙述的临时过滤塞,可以有效地防止管中污染的扩散。在团粒装料长度为几呎的管中,接近管的开口端可获得良好的真空,而顶端真空度只有十分之几毫米汞柱。因此应用快速惰性气流焊接最为适宜,这样可以在焊区得到高纯气氛。另外,还需要用至少含百分之几氮的惰性气体填充小室,以便下一步进行质谱仪检漏。

19-2 振动压实工艺

对于接近理论密度而又有一定粒度分布的燃料颗粒,在燃料包壳管内可用振动压实方法得到高的有效密度。这种工艺比压团工艺需要的工序少,因此,用这种工艺制备燃料棒比较经济,而且可以降低对包壳管要求的尺寸公差。把很高密度的粗颗粒与高密度的中等颗粒和细颗粒装在一起,就可以部份地填补空位,但要先去除颗粒表面的化学吸附和物理吸附的水蒸气和其他气体。振动压实工艺的主要优点是在不增加设备的情况下,还适用于几何形状复杂的燃料,也适用于各种释热元件的再制备。这种振动压实工艺可以用不同厚度和不同材料制备的包壳管,其中包括厚度为0.005吋的不锈钢包壳管。但这种工艺用在小直径燃料棒中并不经济,因为①管径限制了最大颗粒的尺寸;②管壁的影响降低了装填密度。

Furnas^[26]在1929-1931年,Westman及Hugill^[27]在1930年,用数学方法处理了球体的理想堆集,McGeary^[28]则从实验上和理论上对研究工作加以发展。他用一个透明容器对1种、2种和3种颗粒进行装填实验,并用低倍的立体显微镜观察确定了装填颗粒的排列形式。实验结果指出,管壁会影响装填颗粒排列,但是,如果容器的直径比最大球体的直径大一个数量级以上,就可以得到最大的装填密度。

三种颗粒装填的浓度三角形表示在图19.9中。在下列比例,即粗颗粒度、中等颗粒度和细颗粒度的体积百分比为66:25:9,其尺寸比为77:7:1(相应通过7、60和400筛目)时有最大的装填密度。实验的最高装填密度为理论值的90%,而这种尺寸在理想排列时的数学计算密度则为理论值的93.5%。实验得到的粗球体的菱形堆集如图19.10所示。这个图是通过容器边拍摄得到的显微照片,由图可见中等粒度的球体也有菱形堆集

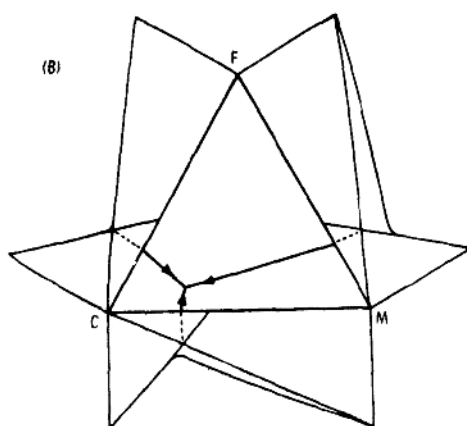
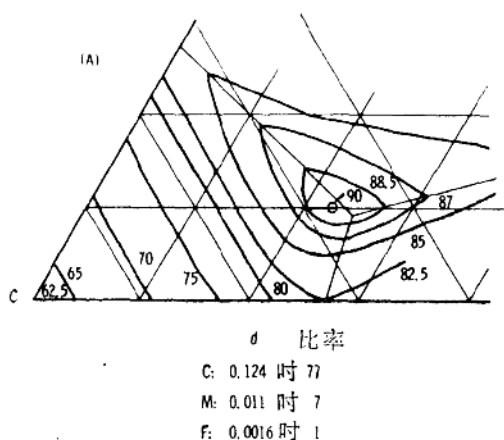


图19.9

(A)是粗球角的实验情况，它表示理论密度百分数的等值线；
(B)是三种粒度（粗、中、细）的球体机械混合时的浓度三角形^[28]

的迹象，但是多少有一点规则的排列都被粗球破坏了。“粗眼”效应是由于在粗球和容器壁之间布满了楔形空位的缘故。装填球形颗粒时先将粗球颗粒装上，然后使中等的和细的颗粒通过粗球进入到如图19.11所示的位置上。

Bell等^[29]描述了金属和陶瓷粉末的振动压实，Hauth^[30]也讨论了陶瓷燃料的振动压实。Hauth认为，用压碎的、不规则形状的燃料材料装填，可以得到高的装填密度。这种燃料的组成粒度应为：约67.5%在-6+20筛目范围内；12.5%在-35+100筛目范围内；20%是-200筛目。在振动压实时，有一些颗粒会被磨损，并且在某些正常尺寸的颗粒位置上产生了磨粉，这些磨粉妨碍了其他颗粒与之一起向下移动。与装填球形颗粒不同，装填压碎材料时不会是长程有序排列，因此，不可能使较细部份穿过较粗颗粒层，所以，为了避免装填密度的变化，就必须用几乎均匀的碎块来装管。

19-2.1 工艺说明

振动压实的原料由压碎并经过筛选的电弧熔化的 UO_2 料和高温烧结的 PuO_2 料组成，

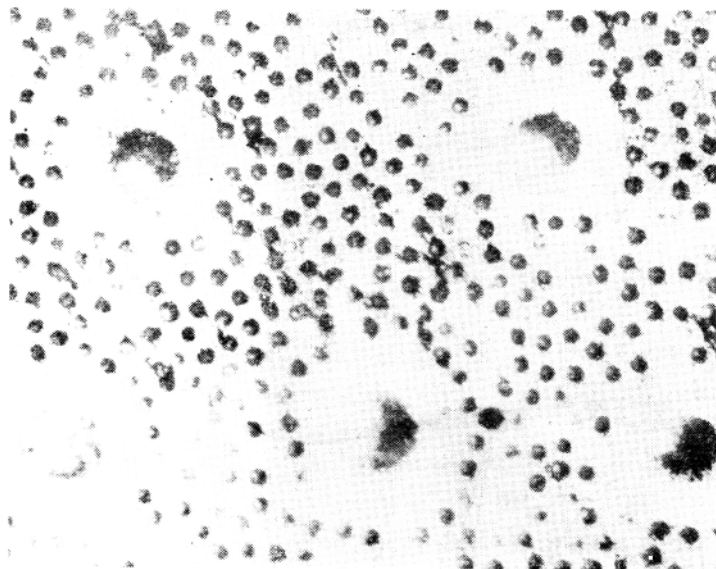


图19.10
三种球体装填到
90% 理论密度
值^[2.9]时其粒度
分布为:7目(直
径0.124吋)占
67%, 60目(直
径0.011吋)占
23%, 400目(直
径0.0016吋)占
10%

×11

也可以用接近理论密度的 $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ 固溶体颗粒制成。制备钚燃料循环研究用反应堆(PRTR)^[3.1]所用的8呎长、由锆合金包壳的燃料组件的工艺流程图示于图19.12中;图19.13是在汉福特使用的振动压实装置。由图19.12可见,用振动压实工艺时先把电弧熔化的 UO_2 料(或高密度的 $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ 固溶体)压碎成粗的、中等的和细的三种颗粒,然后在手套箱内的掺料机中把细的 UO_2 料与细的 PuO_2 料用干法掺合。将焊接好的第一个端盖的包壳管牢固地固定在电磁或气体振动器的垂直部位上,管的开口端要用一个塑料袋包扎到手套箱的底部。然后将已干燥的三种粒度的颗粒,连续地,但一小批一小批地装入管中,以便使掺合好的颗粒薄层均匀而纵向地分布。装料后再把几磅重的送桩放在颗粒柱上,并振动管子,这个过程要反复进行,直到管已充满和颗粒已压实为止。

之后把包覆燃料管的塑料袋密封起来,并从手套箱转送到通风橱中进行管端去污,在那里去掉塑料袋及其连接物,并把中等粒度的 UO_2 颗粒添加到含 PuO_2 燃料的顶部,但要给管端部保留1/4吋的空隙。然后将焊接区去污,并按第19-1.7节中叙述的方法焊接第二个端盖。

19-2.2 原料的准备

电弧熔化的 UO_2 原料曾以成吨的规模制备,而且材料是商用的。要做到压碎和筛选的所有材料都落在三种可用粒度范围内,在这三种颗粒之间还要有适当的比例。细的 PuO_2 粉末与细的 UO_2 颗粒可以均匀地掺合,但当这三种颗粒互相掺合,并将掺合物倒入燃料管中时却发生了偏析,这是因为管中空气被置换时引起了淘析所致。这种因沉降速度差别而引起的装料不均匀曾考虑用真空装料方法加以克服,然而,这种设想并

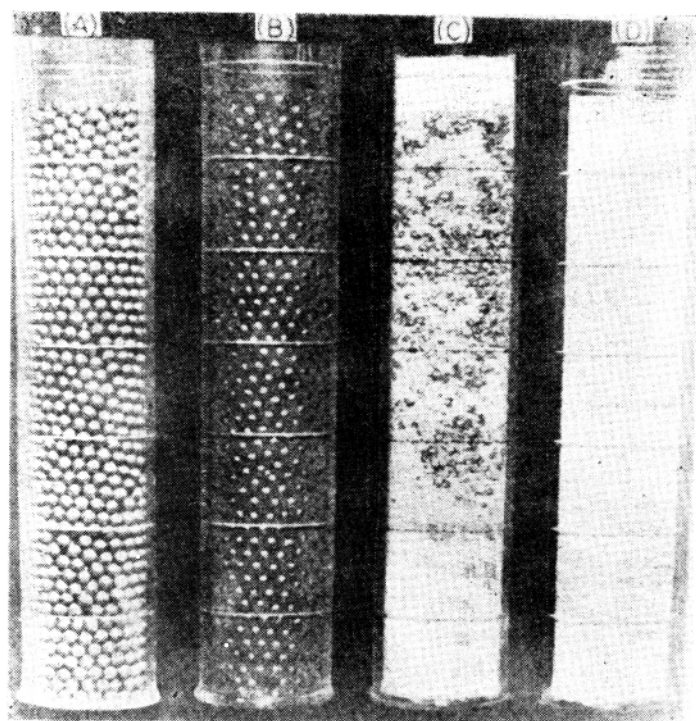


图19.11 在100毫升量筒中三种球体的堆砌层。球体组元为：67%的7目钢球，23%的60目钢球，10%的400目钨球。(A)装填到62.5%理论密度值的粗组元；(B)装填到82.5%理论密度值的双组元；(C)装填到约60%理论密度值的细双组元；(D)装填到90%理论密度值的三组元^[28]

未实现。当然，即使采用最好的装料方法总还是有微偏析的，因为 UO_2 颗粒大，而 PuO_2 颗粒小。采用每种粒度渐增分层方法装料，可以使装料基本上均匀，这对低富集的热中子反应堆燃料来说是适用的。

较高富集的燃料可能要求每种粒度的 UO_2 颗粒都与 PuO_2 成均匀富集，而且要求这些颗粒都应该有98%以上的理论密度值，但因为单个颗粒的密度不高，会影响整个压实燃料的密度，结果使燃料的有效密度很难超过88%理论密度值。曾在1200℃，以145000磅/时²的高能气体压力把细的 $\text{UO}_2-1.3\%$ (重量) PuO_2 粉末混合，压成粗的固溶体原料^[32]。压制时要将这些粉末装在密封的不锈钢容器中，以防止氧化。这样生产出来的压块有很好的均匀性，并且基本上达到了100%的理论密度值。Chikalla^[33]用电弧熔化小规模 UO_2-PuO_2 粉末混合物得到了高密度的固溶体，但发生了 PuO_2 的还原，因此，在手套箱内，电弧熔化大量的氧化物可能是不适宜的。

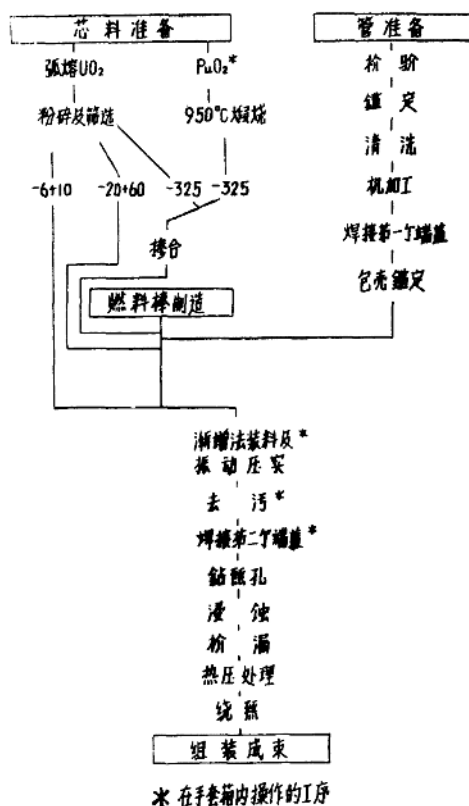


图19.12
1-L型 UO_2-PuO_2 燃料的
振动压实工艺流程图^[31]

19-2.3 颗粒除气

即使是熔化过的燃料颗粒也比高密度的烧结块有更大的表面积，这种表面会吸附水蒸气和其他气体，其中有些气体还与表面起化学结合。去除这些气体的必要性与所用的各别高密度颗粒的气体含量，存在的特殊气体和燃料在连续操作时这些气体对释放裂变气体压力的贡献等因素有关。除气是在约 1000°C 于真空中进行的，每克氧化物可去除十分之几立方厘米的气体^[34]。电弧熔化过的 UO_2 释放出来的气体量与颗粒度的关系列在表19.2中。由表可见，释放的气体量随颗粒度的减小和表面积的增加而增加。

表19.2 电弧熔化过的 UO_2 气体释放量与颗粒度的关系*

筛目尺寸	厘米 ³ /克	筛目尺寸	厘米 ³ /克
+60	0.091	-150+200	0.288
-60+100	0.219	-200+325	0.517
-100+150	0.197	-325	0.832

* 三个试样的平均值

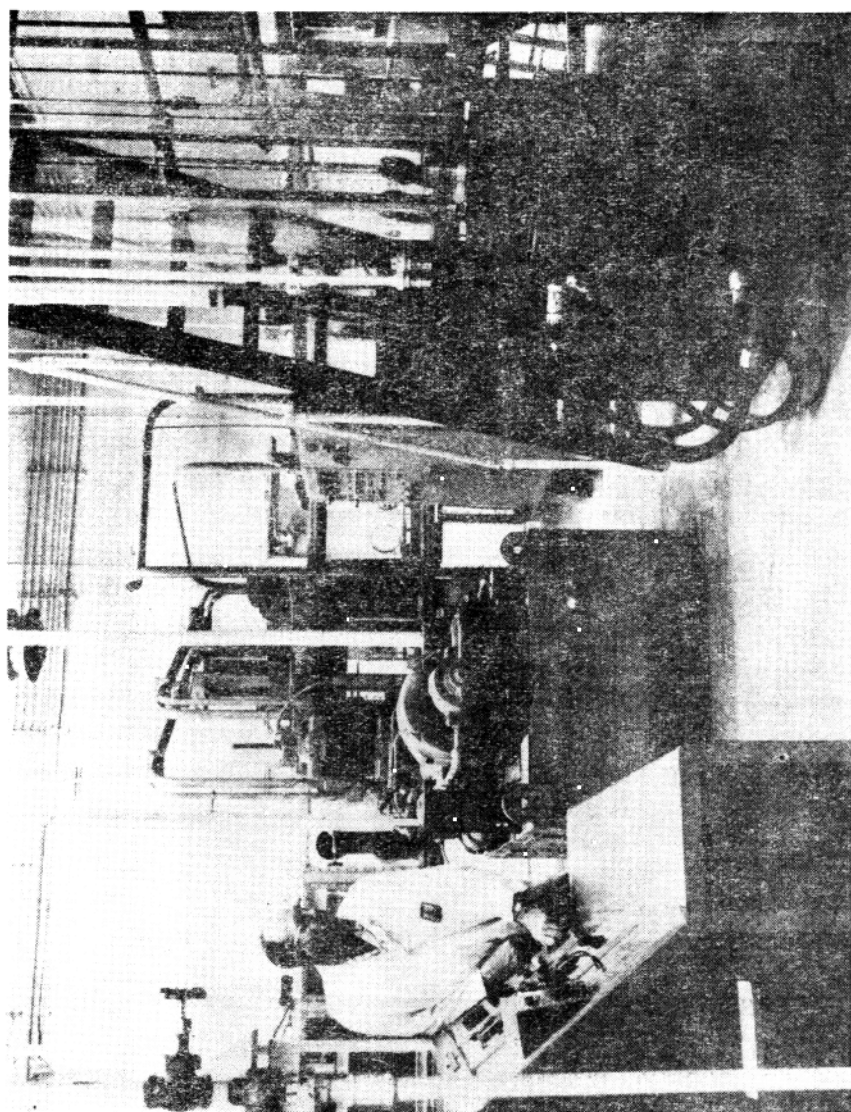


图19.13 在汉福特实验室使用的振动压实装置

Anderson^[85]曾以辐射强度为 8.9×10^5 伦琴/小时的 γ 射线,对抽真空的派热克斯玻璃瓶中的样品,在室温下照射200小时,结果也释放出同样的气体,释放出来的这些气体大部分是氢气,也有一部分是氮气、 CO_2 和水。

19-2.4 燃料管装料

如果用高密度的 UO_2-PuO_2 燃料颗粒,由于富集偏析问题已经消除,故可直接利用 UO_2 振动压实工艺;然而,必须注意防止粗大颗粒的偏析,因为它可能引起沿管长方向上的压实密度不均匀,这种不均匀性,应当用粗的、中等的和细的颗粒的渐增装料方法^[86]来防止,就象用于细粒 PuO_2 的分布那样。减小每批装料的粒度增量和增加单位长度的装料次数,就接近使每种颗粒都连续流动。用这样一种理想的装料技术,可以使燃料管最小的区域都均匀,这种技术适用于固溶体原料。但是,实际上要得到粒子流的均匀流动还有困难,流动是否会暂时中断也并不确知,这就使所用的既定渐增装料速度变慢。然而,对含 PuO_2 的粉末来说,这种装料法毕竟还是较实用的技术。当用渐增法装料时,将每种粒度的原料分几批装入足够大的燃料管中,可以得到 $\pm 5\%$ 名义富集成份的 PuO_2 分布。Freshley^[87]用破坏性试验检查了经过辐照的 UO_2-PuO_2 燃料棒,并明确指出, PuO_2 发生了分层。已经设计了一种非破坏性的检查 UO_2-PuO_2 燃料棒富集均匀性的方法,它具有足够的灵敏度,但没有多大的实用价值。自射线照相方法和 γ 扫描方法由于有自屏蔽作用而难以使用,但是沿燃料长度作一连串的反应性测量,则取得了一定的效果。

燃料管与手套箱之间的连接必须是挠性的,以减少振动能量的衰减,同时这种连接还必须确保在这种能量作用下,燃料粉末不致漏失。简单的捆扎连接适用于没有高振动能量的粉末装料,但它不能改善粉末的振动密实,而燃料管端用套环式管线接合,则能改善粉末的密实性,不过必须注意防止套环使包壳管变形。

19-2.5 颗粒压实

电磁和气体两种振动器都成功地应用在颗粒压实上^[88]。气体振动器比电磁振动器价格便宜得多,但是控制频率的适应性稍差,而这种适应性对几何形状有很大差异的燃料压实来说是特别重要的。这两种类型的振动器对正在振动的装置重量是灵敏的,因为振动效果与燃料(约50克)的振动速度有关。把燃料装置挂在一根横梁上,可增加有效振动力(减少振幅),这根横梁一端架在支点上,而另一端则架在振动器上^[87]。

必须考虑振动能量对包壳管的影响,振动能量过大可能引起包壳管的疲劳断裂,不过这个问题并不严重,因为装填颗粒并不要求大的振幅。虽然所用的不锈钢包壳管壁很薄(0.005吋),但用这种方法已成功地制备出包壳管没有损伤的燃料。