

核材料会议文集 · 1983 ·

燃料元件及分析



能源出版社

核材料会议文集 (1983)

燃料元件及分析

能源出版社

1984

内 容 简 介

本文集是1983年10月中国核学会核材料学会于昆明召开的“燃料元件及分析”学术交流会会议资料的一部分。全文集共收入报告40篇。主要内容为燃料元件有关性能的研究、试验和测定方法，以及影响燃料元件性能的某些元素的分析方法。文集可供从事核反应堆燃料元件研究试制和使用部门的工程技术人员阅读，亦可供大专院校有关专业的师生参考。

燃 料 元 件 及 分 析

核 材 料 学 会 编 著

能源出版社出版 北京市新华书店发行

北京曙光印刷厂印制

开本：787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张：13.5 字数：326千字

1984年10月第1版 1984年10月第1次印刷

书号：15277·46 定价：2.60元

出 版 说 明

1983年10月，中国核学会核材料学会于昆明召开了“燃料元件及分析”学术交流会。

会议收到有关燃料元件设计、制造、性能以及成品分析等方面的报告近150篇。这些报告分别在大会和专业小组进行了交流。

会议决定出版文集，但因篇幅有限，出版时间紧迫，只收入了少量报告。有一些很好的报告，因种种原因未能收入文集，请作者原谅。

文集内各篇报告中所用的术语、符号、单位等未求统一。对文集中存在的缺点和错误，望读者提出批评指正。

文集的出版得到有关单位的资助，在此表示感谢。

编 者

1984.3

目 录

电子显微术在研究 UO_2 芯块中的应用	(1)
UO_2 芯块晶粒度测定	(6)
烧结 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 燃料的热扩散率和热导率	(11)
UO_2 的热扩散率和热导率	(17)
UO_2 芯块的微观结构	(29)
添加 U_3O_8 控制 UO_2 燃料芯块孔隙度的试验	(36)
图象法测定陶瓷二氧化铀芯块中气孔分布	(41)
二氧化铀和二氧化铀-氧化钍固溶体热膨胀系数的测定	(48)
GH-169镍基合金定位架格片在消除应力退火处理后尺寸收缩原因研究	(53)
压水堆燃料组件定位格架与燃料棒之间摩擦系数测试	(59)
三碳酸铀酰胺的热分析	(64)
铈-铀合金渗氢工艺研究	(67)
电火花刻伤机及人工标准伤的刻制	(75)
中子辐照对镍基合金机械性能的影响	(80)
测量格架夹紧力的传感器设计及研制	(86)
定位格架静态压缩刚度试验	(90)
定位格架支撑系统刚度测量	(95)
燃料棒蠕变弯曲计算程序	(103)
铈-4包壳管高温蠕变压塌试验	(109)
铝基合金燃料复合板及包壳铝合金的蠕变性能	(112)
关于燃料元件棒氦质谱检漏方法的某些问题	(124)
袖珍型民用中子源堆燃料元件设计	(128)
二氧化铀芯块中微量氟与氯的联合测定——离子选择性电极法	(131)
含钍二氧化铀芯块中微量钼的示差分光光度法测定	(136)
二氧化铀芯块中微量碳的库仑法测定	(141)
惰气熔融-重量法测定二氧化铀中的氧	(144)
二氧化铀芯块中的水分测定	(148)
二氧化铀芯块水分测定的影响因素与总氢量的测定	(152)
含钍二氧化铀芯块中10种杂质元素的化学光谱测定	(155)
二氧化铀中微量钍、镤、钆、铕元素的化学光谱测定	(160)
UO_2 中镉、铟、铜、铁、铝、锰、铬、镁、钙、钡、银11种杂质元素的化学光谱测定	(164)
氢化铈与铀氢铈中氢的测定	(169)
惰性气氛熔融-气相色谱法测定铈合金腐蚀前后的含氢量	(173)

亚铁-钒酸铵容量法测定锆铀合金中的铀 (177)

火焰分光光度法测定二氧化铀-镁弥散体中的锂 (182)

金属铀中痕量硼的质谱法测定..... (187)

锂同位素丰度的质谱测定..... (192)

四氟化铀中硼、钼、硅、铁、镍等12个杂质元素的直接光谱法测定..... (196)

四氟化铀中微量钐、铈、钆和铈的化学光谱测定..... (201)

铀合金中铁铜锰镍铬镁的光谱测定..... (206)

电子显微术在研究 UO_2 芯块中的应用

周邦新

一、引言

当一束定向飞行的电子打到试样上后,与试样物质相互作用而产生散射,按照散射后电子能量的变化,可分为弹性散射和非弹性散射,前者是物质的电子衍射及衍衬象的基础,后者是二次电子象及微区域成份分析等的基础。用这种技术来观察和分析物质微区内的形貌、结构和成份,称为电子显微术。近年来,作为这种技术的电子光学仪器,向着综合型和多样化方面发展,已深入到各个领域,得到了广泛应用。本实验应用上述仪器观察了两批原料制成的 UO_2 芯块,密度分别为93.4%T.D.和83.3%T.D.。

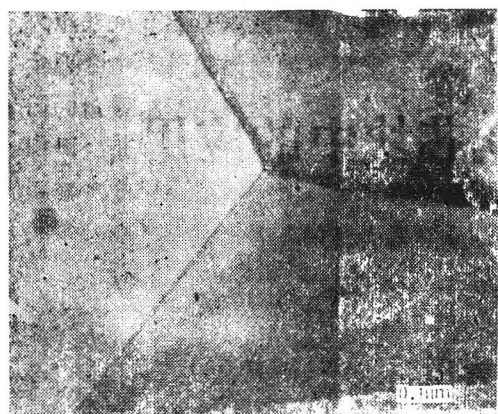
二、 UO_2 芯块薄膜试样的制备及电镜观察

一般来说,要使被100kV加速的电子穿透试样而产生衍射和衍衬象,试样的厚度应薄于2000 Å。金属材料可用电解抛光来制备这种薄膜,而非导体并含有气孔的 UO_2 ,制备薄膜最好的办法是用离子减薄。但该方法减薄速度慢,制备一块样品需要几小时至十几小时,并且溅射出来的 UO_2 将污染整个真空室。Manley^[1,2]曾报道过用化学抛光的办法制备 UO_2 薄膜,该方法成功地应用于 UO_2 单晶体^[3],也可用来清洗离子减薄后试样表面产生的污染^[4]。

作者选用了Manley的溶液成份,进行了如下试验。首先将芯块用砂纸研磨至0.15—0.20 mm,掰成适当的大小($>4 \times 4 \text{ mm}^2$),用金刚砂在薄片中心研磨出凹坑,约 $\phi 2-3 \text{ mm}$,但不要穿孔。然后在加热至100—120℃的磷酸(60%)+醋酸(30%)+硝酸(10%)溶液中化学抛光,直到穿孔。由于 UO_2 在减薄至微米量级时能透红光,所以抛光时先见红光然后穿孔的则是合格的试样,如果未见红光就发生穿孔,则是在较大气孔处产生浸蚀的结果,在孔的四周试样太厚,电子无法穿透。在化学抛光减薄的同时,气孔也被浸蚀扩大,因而在穿孔四周的减薄区成筛网状,但这不是沿晶界浸蚀的结果。图1a—c是用透射电镜观察到的晶界、第二相、晶内位错及晶界位错(这是一条小角度倾斜晶界)。正如Yust等^[4]曾报道过的那样,在绝大多数晶粒内观察不到位错,只有在脆性转变温度以上发生变形后,晶内才会增殖大量位错。图1b晶内的位错很像是在腐蚀穴处开裂时引起的位错增殖。

三、 UO_2 芯块中气孔及晶粒的观察

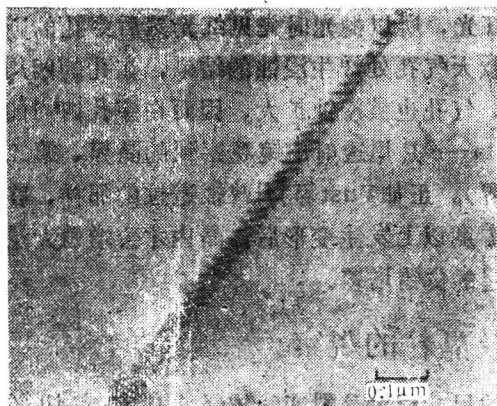
芯块的晶粒和气孔大小,对于它在辐照过程中的尺寸稳定及裂变气体释放有着密切关系。为了观察 UO_2 的晶粒和气孔,传统的制样方法是机械研磨及抛光,再经化学浸蚀后在光学显微镜下观察。由于扫描电镜的成象原理不同于光学显微镜,具有较大的景深和较高的



a



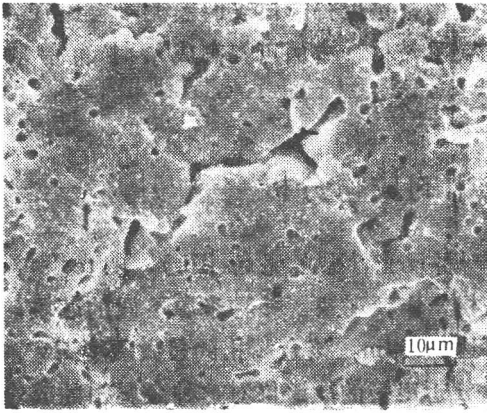
b



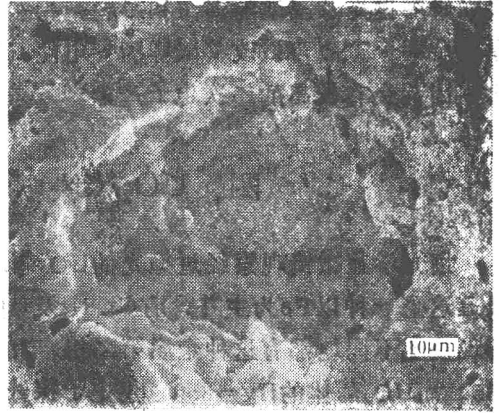
c

图1 用透射电镜观察 UO_2 芯块薄膜时所见到的晶界、第二及相位错等

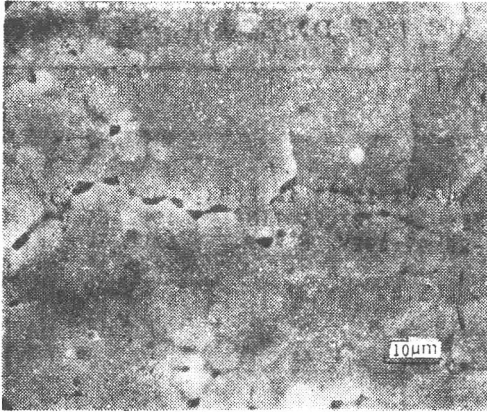
分辨率,可以使凹凸不平的断口在高倍下成象,所以用扫描电镜直接观察 UO_2 芯块的断口,应该是观察气孔分布的简便方法。从图2a的断口照片中可以看出,用这种方法观察到的气孔是清晰的,从较大气孔的内壁上,还可见到由于热浸蚀所显露的晶粒(图2b),从芯块表面也可见到这种晶粒组织(图2c),表面的气孔远比芯块内部的少。样品经过机械抛光后,气孔有堵塞现象(图2d),虽然经过浸蚀和超声清洗后可解决,但浸蚀后的气孔形状(特别是小气孔)会发生改变。比较图3a、b就可看出,原来小圆气孔由于浸蚀而变成四边形或三角形(这与浸蚀面的晶体取向有关),尺寸也会增大。在这批验样中,最小的气孔直径约为 $0.1\mu\text{m}$,这是光学显微镜无法分辨的。在图3a中,除了气孔以外,还可见到脆性解理断裂时所特有的条纹。断口经过浸蚀后(用 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液),同样也可显示晶粒组织,不过不如抛光后再浸蚀的清楚。



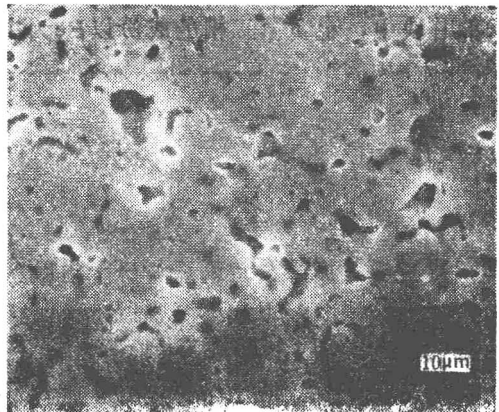
a



b



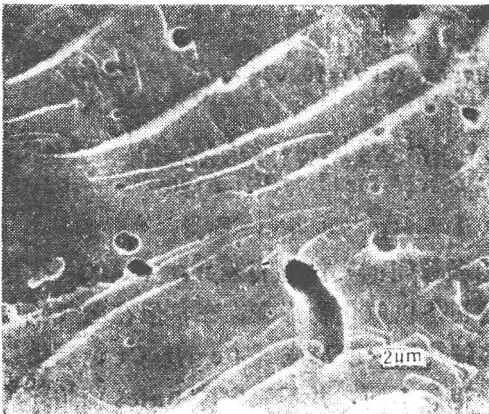
c



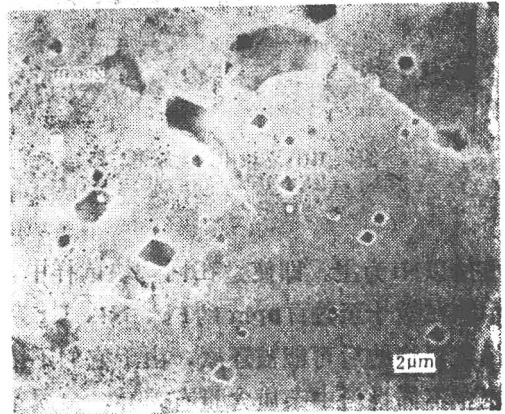
d

图2 密度为83.3%T.D.的UO₂芯块

a, b, 断口; c, 芯块表面;
d, 研磨后经机械抛光。



a



b

图3 密度为93.4%T.D.的UO₂芯块

a, 断口; b, 经抛光浸薄

用扫描电镜从芯块断口上观察气孔可以大大简化制样过程，并且气孔的形状和大小也不会受研磨抛光及浸蚀的损伤和影响。为了提高图象的质量，可以在断口表面蒸上一层~51 A厚的金，一方面可以改善试样的导电性，避免充放电现象，另一方面可提高成像时的信噪比，因为金有较高的二次电子产额。

四、UO₂芯块中金属第二相的成份分析

用光学显微镜观察经过抛光的UO₂芯块，可见到一种反光性强的亮点(图4)，Bates[5]曾报道这是一种以Fe为主并含有Cr、Ni及U的金属第二相。作者观察了4种来源不同的芯块，发现程度不同地都有这种金属第二相，直径最大的可达~30μm。该金属相的显微硬度 Hv ≈ 185，而UO₂基体的Hv = 850。用电子探针的波谱仪及分析电镜的能谱仪对这种金属相的成份作了分析，结果列于表1中。图5是一颗粒成份以Ni、Fe为主并含有微量Cr的金属相的X射线能谱曲线。不同批料制成的芯块，金属第二相的成份也显著不同，在密度为83.3% T.D.的这批芯块中，金属第二相的成份以Fe为主，而在密度为93.4% T.D.的芯块中，金属第二相的

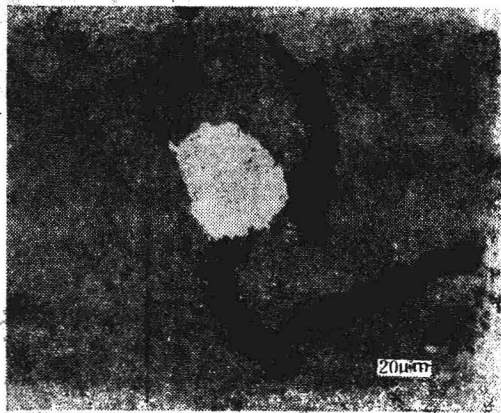


图4 UO₂芯块中的金属第二相

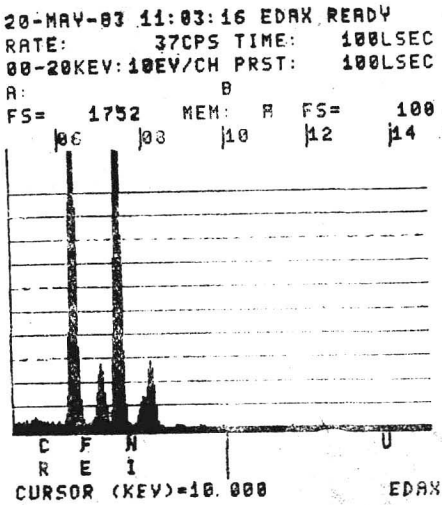


图5 金属第二相的X射线能谱曲线

成份以Ni为主。即使是在同一块试样中，不同第二相颗粒间的成份也有差异。在UO₂芯块中存在数十至数百ppm的Fe、Ni、Cr杂质，即使最初是以氧化物形态存在，但在氢气氛中经高温烧结后可能被还原，由于它们不溶于UO₂或溶解甚微，就形成了Fe-Ni-Cr金属第二相。不同批料中杂质含量有差异，金属第二相的成份也就不同，并不一定像Bates的结果那样，都是以Fe为主，并且其中也不含U。图6是经过浸蚀后的断口照片，经能谱分析，照片中箭头所指的三个颗粒，都是Fe-Ni-Cr金属第二相，它们都在气孔处形成。

表 1 UO_2 芯块中金属第二相的化学成份

试 样 编 号	密度%T.D.	金属第二相成份, %			分 析 方 法	第二相颗粒尺寸, μm
		Fe	Ni	Cr		
1	83.3	98.26	1.32	0.42	波 谱 仪	> 2 0
		94.63	5.04	0.32		
2		0.67	99.21	0.11		
3	93.4	0.09	99.88	0.03	能 谱 仪	< 3
4		38.59	60.98	0.42		
		45.15	54.85	0.00		
5	83.3	89.83	8.25	1.92		
		89.54	5.77	5.69		
6		95.34	3.35	1.30		
7		85.94	12.26	0.80		

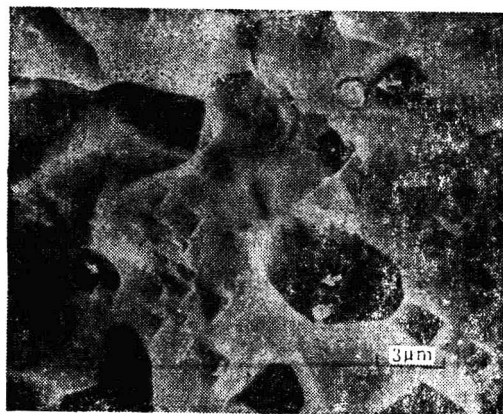


图6 经过浸蚀后的断口

五、结 束 语

应用电子光学显微仪器来观察研究物质的细微结构,可以得到更丰富的信息,在该类仪器日益普及的情况下,应广泛利用。用化学抛光方法来制备透射电镜所需的 UO_2 薄膜试样,是一种比较简便的办法;而制备供扫描电镜用的样品,则比制备常规光学显微镜的试样更简单。

参 考 文 献

1. Manley, A.J., J.Nucl.Mat. 15(1965), 143.
2. Manley, A.J., J.Nucl.Mat. 27(1968), 216.
3. Alama, A., Lefebvre, J.M. and Soullard, J., J.Nucl.Mat. 75(1978), 145.
4. Yust, C.S. and Roberts, J.T.A., J.Nucl.Mat. 48(1973), 317.
5. Bates, J.L., BNWL-1431, 1970.

UO₂芯块晶粒度测定

卢怀昌 郭广艳 桑国勇

一、前言

晶粒度是UO₂芯块重要性能参数之一,因此建立准确而又简便的晶粒度测定方法十分重要,我们对四种晶粒度测定方法进行了比较。

比较试验所用UO₂芯块样品,是用腐蚀抛光法制备的。即经镶嵌、磨制,冲洗干净后,先用20%氧化铬水溶液抛光至抛光面发亮,再用超声发生器洗10—15分钟,试样表面干燥后进行腐蚀。腐蚀剂为9份过氧化氢加1份硫酸,腐蚀时间为1—3分钟(与室内温度有关),试样腐蚀后要充分水洗,否则残留在孔隙中的溶液沾污表面。

二、晶 粒 度 测 定

为了较准确的测量UO₂芯块的晶粒尺寸,我们选用几种方法进行了比较,建立了UO₂芯块晶粒度的测定方法。

1. 比较法(肉眼评定法)

此法是把定量对象和标准图样进行比较以定出级别。这种方法的优点是简单、效率高。但是,它的缺点是往往由于测量者的主观因素而带来的误差,它的精确度和再现性较差。例如标准晶粒度为7级、8级晶粒尺寸比较如下:

晶 粒 度	晶 粒 尺 寸 (μm)			尺 寸 差 (μm)
	最 大	平 均	最 小	
7	34.6	31.6	24.5	10.1
8	24.5	22.3	17.3	7.2

可以看出7—8级之间晶粒尺寸相差17.3μm,加之测量者的主观因素,其误差是比较大的。

2. 割线法

在照像屏幕或金相照片上任意截取一定长度的n根测量线L,数出被测量线所截取的晶粒总数Z,在一定的放大倍数(M)下,其晶粒尺寸关系为

$$d = \frac{n \cdot L \cdot 10^3}{Z \cdot M} \quad (1)$$

为了保证测量的可靠性,必须指定所要求的相对误差,其相对误差E(L)与所截取的晶粒数Z有如下关系:

$$Z = \left(\frac{0.7}{E(L)} \right)^2 \quad (2)$$

从此关系式可以得到

相对误差(E_L)	1%	截取晶粒数目(Z)	4900
相对误差(E_L)	2%	截取晶粒数目(Z)	1225
相对误差(E_L)	2.5%	截取晶粒数目(Z)	784
相对误差(E_L)	5%	截取晶粒数目(Z)	194

可以看出在一定的相对误差下,必须截取一定数量的晶粒,要求精确度越高,所截取的晶粒数目就越多。

3. 图象分析仪测量

图象分析仪是用电子仪器来代替目测的先进组合仪器。它包括显微镜(或扫描电镜)、监控及成象装置、计算系统等三大部分。测量时,将要测量的晶粒金相照片用透明纸描出,在图象仪上用幻灯部分测量,测得屏幕上所有晶粒之截距总长后,通过计算可得平均晶粒径值,由于此法可保证每个晶粒都截到,故其测量值更能真实地反映 UO_2 芯块的晶粒度。

4. 平均截线法

此法是一种测量平均截线长度从而确定晶粒度的一种测量程序。它提供了一种定量的,而且是快速的测定晶粒大小的方法。

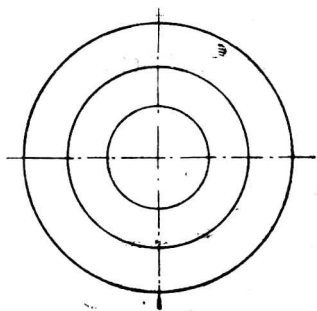


图1 测量模板

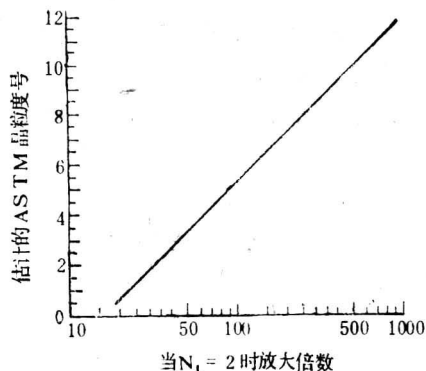


图2 ASTM晶粒度和在50cm网格上截取大约100个交点($N_L = 2$)所需放大倍数之间的关系

采用图1那样由三个同心圆组成的测量模板,由半径呈算术级数的三个同心圆组成的网格其圆周总长为50cm。测量时选择合适的放大倍数,以便在总长度内能大约和一百个晶粒相截。可以事先粗略地估计要测量的晶粒的晶粒度(与标准晶粒度对比),然后从图2中找出应选择的放大倍数。

测量时,任意选择五个视场,分别求出相截数 N_i (这一相截数也等于和晶界相交的次数,若和三晶粒的接合点相遇,则应算成1.5而不是1)。

若测量了 h 个视场,那么相截数的平均值 $\bar{N}$,标准偏差 σ 和离差系数 $C.V$ 之关系如下:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^h N_i}{h}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{(N_i - \bar{N})^2}{h-1}}$$

$$C.V = \frac{\sigma}{\bar{N}} \quad (3)$$

根据测量所采用的放大倍数M、测出的 $\bar{N}$ ，可求出平均截线长度 $\bar{L}_2$ （晶粒尺寸）：

$$\bar{L}_2 = \frac{50}{\bar{N} \cdot M} \times 10^4 \quad \mu m \quad (4)$$

根据 $\bar{L}_2$ 的值，从图3中查出晶粒度。

另外，可以根据计算出来的离差系数C.V和测量所用的视场数h，用下式来计算在不同置信度（可靠性）下测量的精确度：

$$h = \left\{ \frac{t}{a} \cdot C.V \right\}^2 \quad (5)$$

其中 α 表示精确度的百分数，即偏离真值的百分数，t是在各个置信度下的t值。由于95%置信度时一般统计具有典型意义，因此，只要查图4置信度为95%下相对误差和视场数关系中的精确度即可。

为了测量记录方便，我们采用测量晶粒度工作卡片（表1）以便记录测量程序。

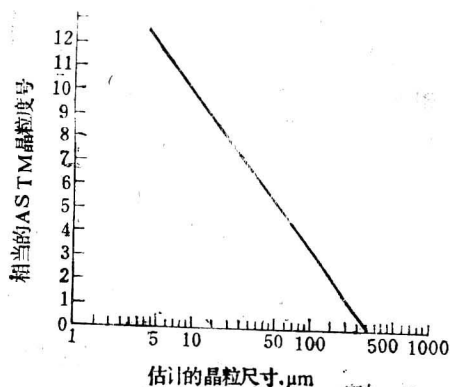


图3 晶粒大小和相当的ASTM晶粒度之间的关系

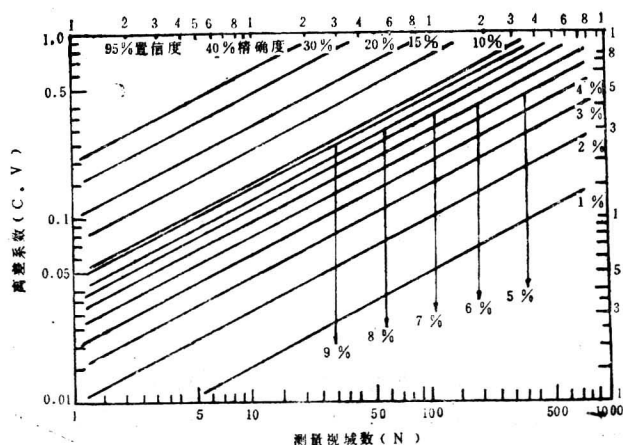


图4 离差系数与测量视场数间关系，95%置信度

试样号码 _____

任务编号 _____

日期 _____

材 料 _____

估计的 ASTM 晶粒度号 _____

处理过程 _____

计数用放大倍数 _____

取样方向 纵向 切向 轴向

步 骤 I

视 场 号	(a) 交 点 数 目	(b) (a)-平均值	(c) (b) × (b)
1			
2			
3			
4			
5			

总 数 =

$$\bar{N} \text{ 平均数} = \frac{\text{总数}}{5}$$

平均数 =

$$\text{晶粒尺寸} = \frac{50}{\bar{N} \cdot M} \times 10^4 (\mu\text{m}) = \text{$$

相应晶粒度 =

总数 =

$$V = \frac{\text{总数}}{4}$$

V =

$$\sigma = \sqrt{V}$$

 $\sigma =$

步 骤 II

$$C.V = \frac{\sigma}{\text{平均数}} = \text{$$

用计算的 C.V 和图 4 估计在 95% 置信度时
晶粒尺寸测量值的精确度

精确度% =

三、几种测定方法的比较

某样品的晶粒照片如图 5 所示, 分别用上述四种方法测定其晶粒度。

1. 比较法

评定为 8 级。

2. 割线法

任取 5 个视场, 每个视场上划出 10 条 $L=100$ mm 的直线, 数出直线所切晶粒数, 按 (1) 式计算得 d 为 12.3μ , 相当于 9.7 级。

3. 平均截线法

取上述同样 5 个视场, 测得平均晶粒尺寸为 11.8μ , 相应的晶粒度为 9.7 级。置信度为 95% 的关系图所得的精确度为 1 %

4. 图象仪分析法

仍取上述同样 5 个视场, 测得其晶粒尺寸为 11.1μ , 相应的晶粒度为 9.8 级。

从以上 4 种方法测量结果看, 比较法简便但误差大。图象分析法准确, 但对于陶瓷多孔材料测量时比较麻烦。割线法虽然较准确, 但此法要保证 5 % 的精确度, 要使割线最少必须与 196 个晶粒相切, 这样要么增加测量视场数, 要么缩小放大倍数, 对于大批量测量是不适用的。平均截线法使用晶粒尺寸工作卡测量较方便且较准确。因此, 我们选用平均截线法测量 UO_2 芯块的晶粒尺寸 (见图 6、图 7、图 8、图 9、图 10、图 11)。

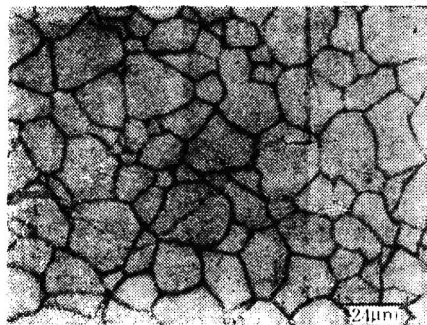


图5 样品测量专用晶粒照片

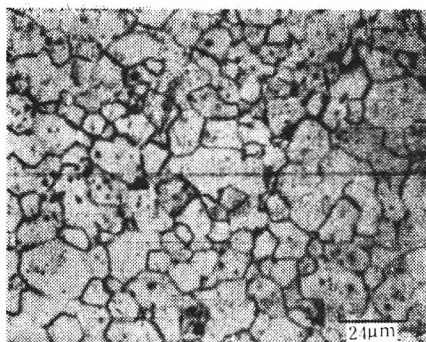


图6 晶粒照片
成份: UO_2 晶粒度: 7.8级($12.3\mu\text{m}$)

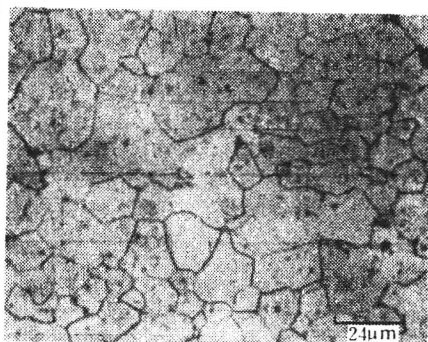


图7 晶粒照片
成份: UO_2 晶粒度: 8.6级($15.2\mu\text{m}$)

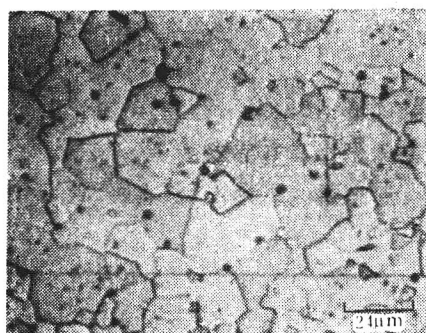


图8 晶粒照片
成份: UO_2 晶粒度: 7.8级($19.4\mu\text{m}$)

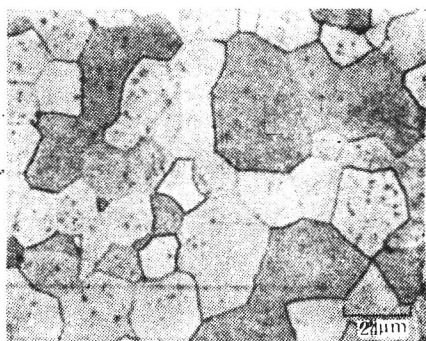


图9 晶粒照片
成份: $\text{UO}_2 + 5\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ 晶粒度: 8级($18.8\mu\text{m}$)

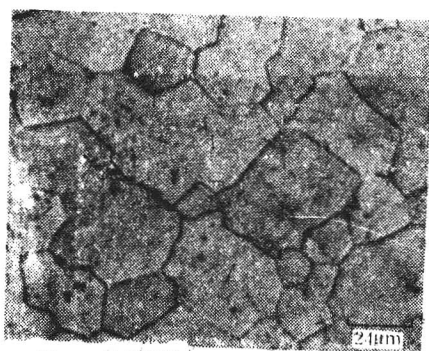


图10 晶粒照片
成份: $\text{UO}_2 + 10\% \text{U}_3\text{O}_8$ 晶粒度: 7.4级($24\mu\text{m}$)

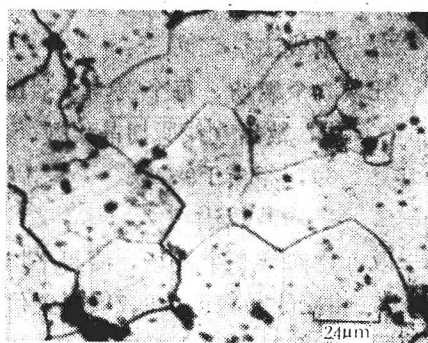


图11 晶粒照片
成份: $\text{UO}_2 + 10\% \text{U}_3\text{O}_8$ 晶粒度: 6.7级($32.6\mu\text{m}$)

参 考 文 献

- [1] 北京钢院金相热处理教研组编《定量金相》，1976年1月。
- [2] (美)G·E·彼里西阿S·M·浦迪著《体视学和定量金相学》，机械工业出版社。
- [3] 1980年核材料会议文件，戴受惠等著《几种氧化物对 UO_2 晶粒大小的影响》。
- [4] (苏)潘钦科等著《金相实验室》。

烧结 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 燃料的热扩散率和热导率

吉忠昌 应诗浩

一、前言

为了延长燃料循环周期和提高燃耗,从而降低总的燃料循环费用和元件管理费用,在许多沸水堆燃料中已加入可燃毒物氧化钆(Gd_2O_3)。新近,也准备把含钆的可燃毒物加入到压水堆燃料中。

Gd_2O_3 的加入会对 UO_2 的一系列热和(或)物理性能产生影响。其中,就元件设计来说最重要的是对热导率的影响。通常,杂质原子或第二相的加入会使基体(UO_2)的热导率降低,从而影响元件的使用性能。有人用增加燃料中 ^{235}U 丰度办法,补偿由于加入 Gd_2O_3 而起的 UO_2 热导率降低和中子吸收的增加。但是,有关 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 燃料热导率的文献和数据很少,直到1982年才看到国外有公开发表的测量结果^[1-3]。而且,由于各作者所用试样的加工工艺不同,他们得到的热扩散率和热导率随 Gd_2O_3 的变化规律也有较大差别。

我们在1981年,从室温到 1600°C ,测量了5个 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 试样的热扩散率,并由此计算得相应的热导率。本文简要介绍测量结果并讨论。

二、实验

激光脉冲法测量热扩散率(α)的原理和方法见我们过去的报告^[4.5]。热扩散率测量是在 2×10^{-5} 托真空中进行的。热扩散率测量结果的不准确度小于 $\pm 5\%$ ^[4.5]。

试样为直径约9mm,厚度约1mm的圆片。试样制备工艺为:纯度99.95%的 Gd_2O_3 粉末与核反应堆级 UO_2 粉末加粘结剂后均匀混料,制粒,冷压成型,在 $1650\text{--}1700^\circ\text{C}$ 氢气氛下烧结2—2.5小时。

用水浸渍法测得试样的密度为 10.43g/cm^3 ($95.1 \pm 1\% \text{ T} \cdot \text{D} \cdot \text{UO}_2$)。用热重法测量了试样的 $\frac{\text{O}}{\text{U}}$ 。试样的 Gd_2O_3 含量和 $\frac{\text{O}}{\text{U}}$ (已考虑了 Gd_2O_3 对 $\frac{\text{O}}{\text{U}}$ 测量的影响)列于表1。

表 1

试 样 编 号	1	2	3	4	5
Gd_2O_3 %(重量)	5	5	5	1	1
O/U	2.00	2.00	2.00	2.02	2.02