

ZrC-SiC 基体弥散包覆颗粒模拟核燃料芯块的SPS制备

任啟森^{1,2}, 吴利翔², 刘 洋², 许 亮³, 郭伟明³, 刘伟强¹

(1. 清华大学 深圳国际研究生院, 广东 深圳 518055)

(2. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518026)

(3. 广东工业大学, 广东 广州 510006)

摘 要: 采用放电等离子烧结 (SPS) 工艺制备了 ZrC-SiC 复合基体弥散包覆颗粒燃料模拟芯块样品, 研究了不同三重结构各向同性 (TRISO) 颗粒体积含量对烧结芯块样品微观形貌和烧结致密化过程的影响, 并对芯块中 TRISO 颗粒分布情况进行了检测表征。结果表明: 在 1900 °C/30 MPa/10 min 烧结条件下, 可以获得 TRISO 颗粒体积分数最高达到 40%、颗粒分布均匀、微观结构完整、基体致密性较好的弥散包覆颗粒燃料芯块样品。当 TRISO 颗粒体积分数不高于 40% 时, 颗粒体积分数对芯块样品的烧结致密化过程基本没有影响。

关键词: 事故容错燃料; 弥散包覆颗粒燃料; 放电等离子烧结

中图分类号: TB332; TL352.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)12-3123-05

1 引言

核燃料元件是反应堆的核心关键部件, 反应堆的安全分析评价很大程度上都是围绕燃料元件开展。燃料性能的提升对优化反应堆设计、提高核能应用安全性而言至关重要。福岛核事故以后, 如何提高反应堆的安全性成为世界各国高度关注的焦点^[1]。开发具有高本质安全性的新型事故容错燃料 (accident tolerant fuel, ATF), 可显著提高核电站的安全性, 有效避免发生严重事故导致的放射性物质大规模泄漏风险^[2]。

弥散包覆颗粒燃料是将具有多层包覆结构的燃料颗粒弥散在非燃料基体中形成的一种弥散型燃料, 典型的代表是美国橡树岭国家实验室提出的全陶瓷微密封燃料 (fully ceramic microencapsulated, FCM)^[3-5], 它借鉴了高温气冷堆核燃料的设计概念, 将多层包覆的三重结构各向同性 (TRistructural ISotropic, TRISO) 燃料颗粒弥散在碳化硅 (SiC) 陶瓷基体材料中, 利用基体材料优异的导热性能、高温稳定性、抗氧化性等特点来提高燃料芯块的热导率和裂变产物包容能力。FCM 燃料的结构如图 1 所示, TRISO 燃料颗粒从内向外依次易裂变燃料核芯、疏松的热解碳层 (缓冲层)、内致密热解碳层、SiC 层以及外致密热解碳层, 将 TRISO 颗粒弥散于惰性基体中并制成柱

状燃料芯块, 将芯块装入金属或陶瓷复合包壳管内形成燃料棒。

以二氧化铀 (UO₂) 为核芯的 TRISO 颗粒燃料已经在高温气冷堆中使用了几十年, 技术发展非常成熟^[6-9]。近年来, TRISO 燃料在其他堆型中的应用越来越受到关注, 先进的核芯材料如铀碳氧 (UCO) 及氮化铀 (UN) 研究、采用性能更优异的碳化锆 (ZrC) 代替 SiC 作为包覆层等是后续发展的重点方向^[6-10]。

在弥散包覆颗粒燃料的基体方面, SiC 是目前国内外研究的主流, 公开发表的大部分研究都是针对 SiC 基体开展^[11-15]。Kim 等^[16]采用热压工艺研究了少量烧结助剂对 FCM 燃料芯块的影响; Tan 等^[17]人提出了一种凝胶浇注工艺, 用于制造具有高 TRISO 装载量的 FCM 燃料; Fu 等^[18]提出了一种流延法, 用于制备 TRISO 颗粒有序排列的 FCM 燃料芯块, 并成功制备出 TRISO 体积分数为 12.8%~31.7% 的样品; 刘伟等^[19]采用放电等离子烧结工艺研究了 SiC 基体 FCM 燃料芯块的制备工艺, 并指出最佳工艺为烧结助剂 (YAG) 添加量 7%、烧结温度 1850 °C、压力 45 MPa、保温时间 15 min。然而, 作为基体的 SiC 陶瓷在经受一定水平的中子辐照后热导率急剧下降^[20], 将导致服役过程中燃料芯块温度上升, 挑战燃料运行的安全性及可靠性。

收稿日期: 2024-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (12132005)

作者简介: 任啟森, 男, 1982 年生, 硕士, 正高级工程师, 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518026, 电话: 0755-88617018, E-mail: renqisen@cgnpc.com.cn

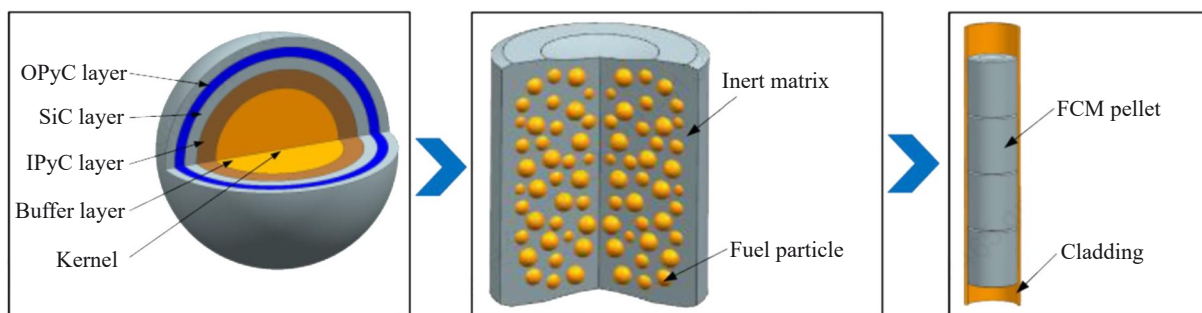


图1 全陶瓷微密封燃料示意图

Fig.1 Schematic structure of FCM fuel

ZrC 是典型的超高温陶瓷材料,具有高熔点、高热导率(特别是辐照后)、辐照稳定性好、耐裂变产物侵蚀、低辐照肿胀率和低中子吸收截面等特性^[21],是较为理想的基体材料。采用 ZrC 作为基体,可进一步提升现有 FCM 燃料的性能,拓展应用场景,可用于多种用途的先进核能系统。由于纯 ZrC 的烧结性能和抗氧化性能都较差^[22],在烧结过程中引入一定的烧结助剂和 SiC 形成复相材料,可有效促进烧结致密化过程,并对基体抗氧化性能的提升具有积极作用^[23-24]。

本研究在 ZrC 粉体中添加少量 Si,并与含有 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的 SiC 粉体混合作为基体材料,采用放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)工艺,制备了弥散包覆颗粒燃料模拟芯块样品,探究了 TRISO 颗粒体积含量对烧结芯块样品微观形貌和烧结致密化过程的影响,并研究了芯块样品中 TRISO 颗粒的分布情况。

2 实验

采用的原材料包括 ZrC 粉体(粒径约 $0.52\ \mu m$,纯度约 99.6%)、Si 粉体(粒径约 $1\ \mu m$,纯度约 99.9%)、SiC 粉体(粒径约 $0.84\ \mu m$,成分为 91wt% SiC+5wt% Y_2O_3 +4wt% Al_2O_3)、TRISO 多层包覆模拟燃料颗粒(直径约 $0.92\ mm$,核芯为 ZrO_2)和聚乙烯醇(PVA)。

将相应的粉体按照设定比例进行称量,采用辊式球磨机进行混合,采用无水乙醇作为溶剂、 ZrO_2 作为球磨介质,球料比为 5:1,球磨转速为 $15\ r/min$,球磨时间为 24 h,球磨后粉体浆料进行旋转蒸发,得到混合粉体;量取一定比例的混合粉体和 TRISO 模拟燃料颗粒,采用自动穿衣机将混合粉体均匀地包覆在 TRISO 模拟燃料颗粒表面,混合粉体成分为 50wt% ZrC+46wt% SiC+4wt% Si,粘结剂为 PVA 与蒸馏水按质量比 1:59 配制;将包覆混合粉体后的 TRISO 模拟燃料颗粒倒入石墨模具中,并放置于放电等离子烧结炉中进行烧结,烧结温度为 $1900\ ^\circ C$,升温速率为 $100\ ^\circ C/min$,保温时间为 10 min,加压为 30 MPa。

图 2 为制备得到的弥散包覆颗粒模拟燃料芯块。可

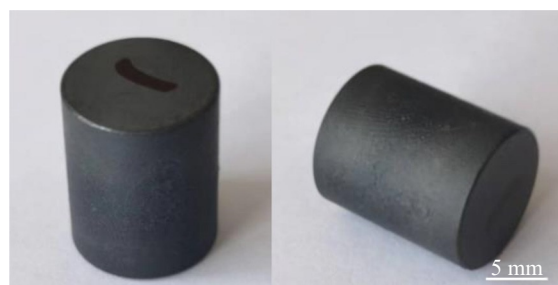


图2 弥散包覆颗粒模拟芯块样品外观

Fig.2 Photograph of dispersion coated particle fuel surrogate pellet

以看出,芯块外观表面平整,无裂纹、掉块等明显缺陷。

采用阿基米德排水法测试烧结样品的密度;采用 Hitachi TM4000PLUS 扫描电子显微镜对模拟燃料芯块样品进行微观结构分析和表征;采用 NANOTOM 显微 CT 系统分析样品内部三维微观结构和 TRISO 颗粒的分布情况。

3 结果与讨论

3.1 微观结构分析

图 3 为 TRISO 体积分数为 0%~40% 时,ZrC-SiC 基体弥散包覆颗粒模拟燃料芯块的微观形貌。从图 3 中可以看出,烧结后的 ZrC-SiC 基体致密、均匀,TRISO 颗粒的多层包覆结构完整,各层之间界面清晰,未发生颗粒相互接触或明显变形的情况。

当 TRISO 颗粒的体积分数进一步增加到约 50% 时,芯块样品中出现了明显的孔洞缺陷(如图 4 所示),其主要原因是,芯块烧结过程中 TRISO 颗粒体积基本不发生变化,主要体积收缩是由基体致密化产生的,较高的 TRISO 颗粒含量导致芯块中 ZrC-SiC 基体较少,烧结过程中基体粉末流动性较差,从而影响了致密化的过程。从图 4 中可以看出,由于 TRISO 颗粒含量较高,烧结过程中颗粒之间发生挤压,发生了明显的变形,甚至部分 TRISO 颗粒的包覆层出现了破损现象;尽管如此,颗粒内

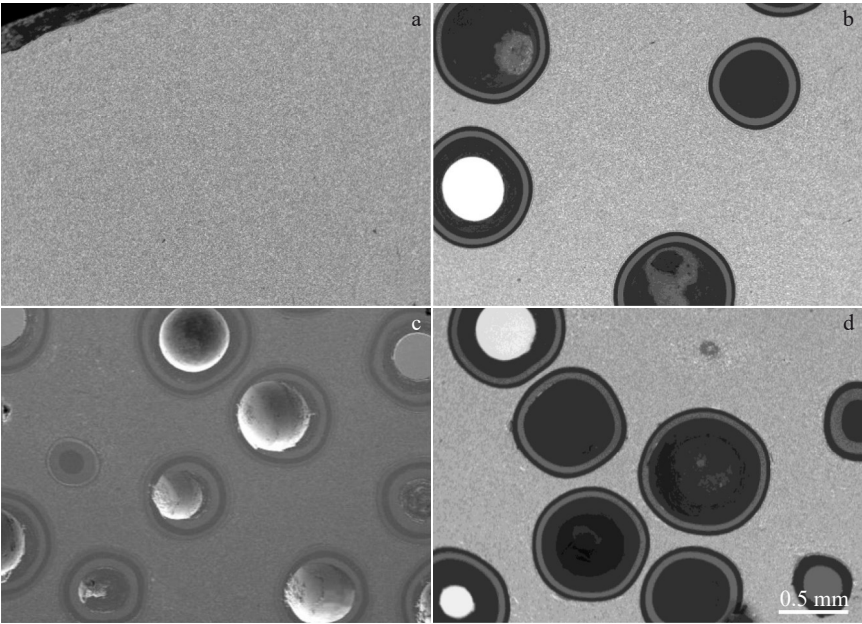


图 3 模拟芯块样品微观形貌

Fig.3 Microscopic morphologies of surrogate pellet samples with different TRISO volume fractions: (a) 0%, (b) 20%, (c) 30%, and (d) 40%

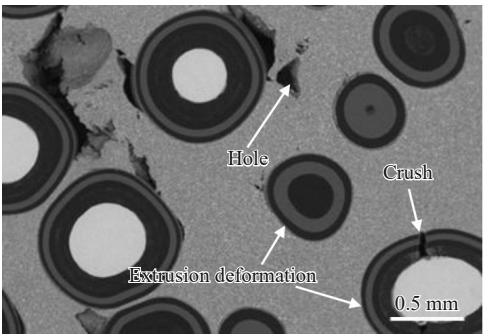


图 4 模拟芯块样品微观形貌

Fig.4 Microscopic morphology of surrogate pellet sample (TRISO volume fraction of about 50%)

部核芯及各包覆层之间的界面仍然保持清晰,说明在此烧结条件下 TRISO 颗粒具有较好的稳定性。

3.2 致密化过程

图 5 为烧结过程中样品温度、压头位移和压头速度随时间变化的曲线,其中位移大小表示烧结过程中样品的收缩情况,位移增大表示体积收缩,位移减小表示体积膨胀。

如前所述,烧结过程中芯块体积变化主要由 ZrC-SiC 基体的烧结致密化产生。从图 5 中可以看出,不同 TRISO 颗粒体积分量的样品,其烧结致密化过程都比较相似。烧结过程大致可分为 4 个阶段:第 1 阶段为初始阶段(Phase I, 0~25 min),在烧结过程刚开始的初期,此时样品温度低于 1200 ℃,压头位移几乎保持不变,说明在

此阶段由于温度升高导致的热膨胀和由于加压导致的样品收缩基本抵消;第 2 阶段为快速致密化阶段(Phase II, 25~40 min),随着温度进一步升高,样品体积迅速收缩,压头位移快速增大,致密化过程激烈进行,在温度为 1600~1650 ℃时压头速度达到最大,说明此时样品的致密化速度最快;第 3 阶段为保温阶段(Phase III, 40~50 min),这一阶段温度保持在目标烧结温度 1900 ℃不变,压头位移变化很小,说明样品烧结致密化过程基本结束;第 4 阶段为降温阶段(Phase IV, 50 min 以后),由于温度降低,样品存在体积收缩现象,压头位移呈现缓慢增加的趋势,至此整个烧结过程结束。

随着 TRISO 颗粒含量增加,特别是当 TRISO 颗粒体积分量达到 30% 以上时,烧结过程中样品温度和压头速度出现了明显的阶梯状波动变化,如图 5c、5d 所示,说明 TRISO 颗粒含量增加一定程度对基体粉末的整体流动性能产生影响,从而导致烧结过程中芯块体积收缩呈现出一定的不连续性。

3.3 TRISO 颗粒分布

图 6 为采用 CT 显微扫描分析得到的芯块样品内部三维整体微观形貌和 TRISO 颗粒分布情况。可以看出,不含 TRISO 颗粒的纯基体内部均匀、致密,如图 6a 所示;无论芯块中 TRISO 颗粒体积分量多少,所有 TRISO 颗粒都均匀地弥散分布于芯块内,无明显聚集,颗粒结构完整,未出现破损,芯块基体整体结构完好,没有明显裂纹、孔洞等缺陷,如图 6b~6d 所示。

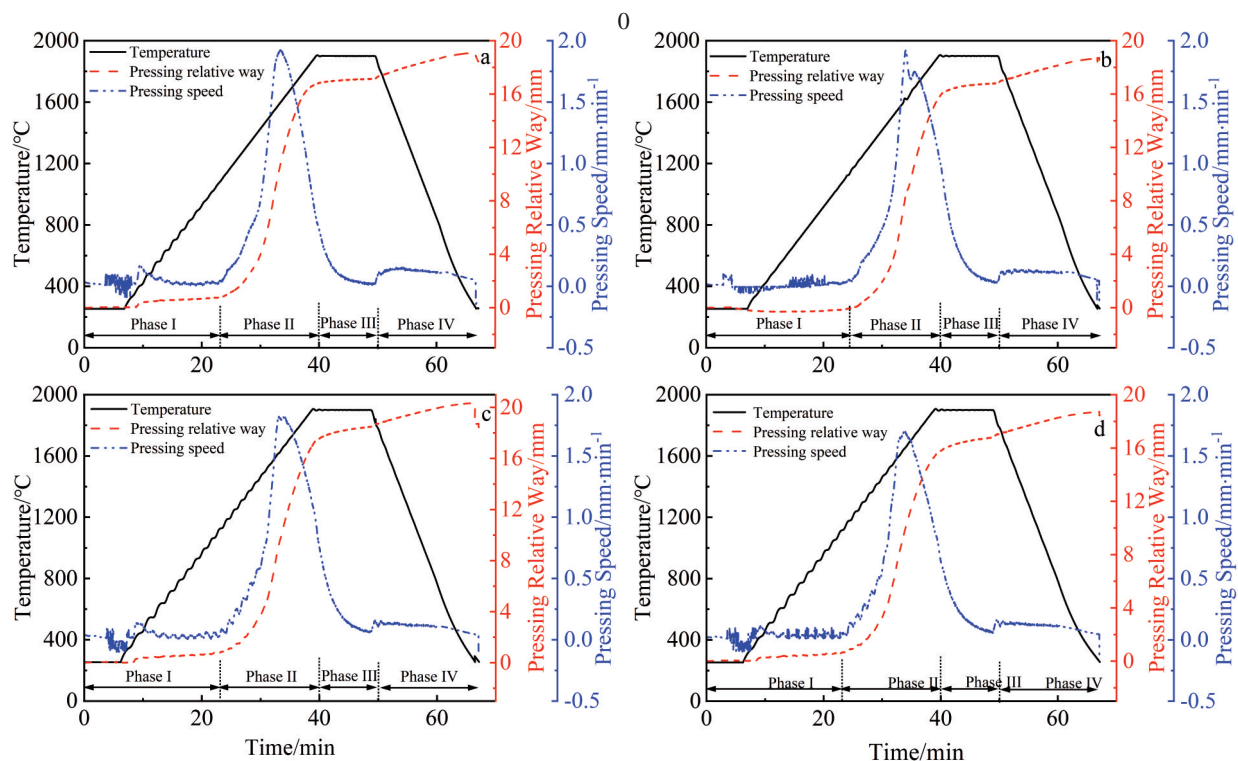


图5 模拟芯块烧结致密化过程

Fig.5 Densification processes of surrogate pellet samples with different TRISO volume fractions: (a) 0%, (b) 20%, (c) 30%, and (d) 40%

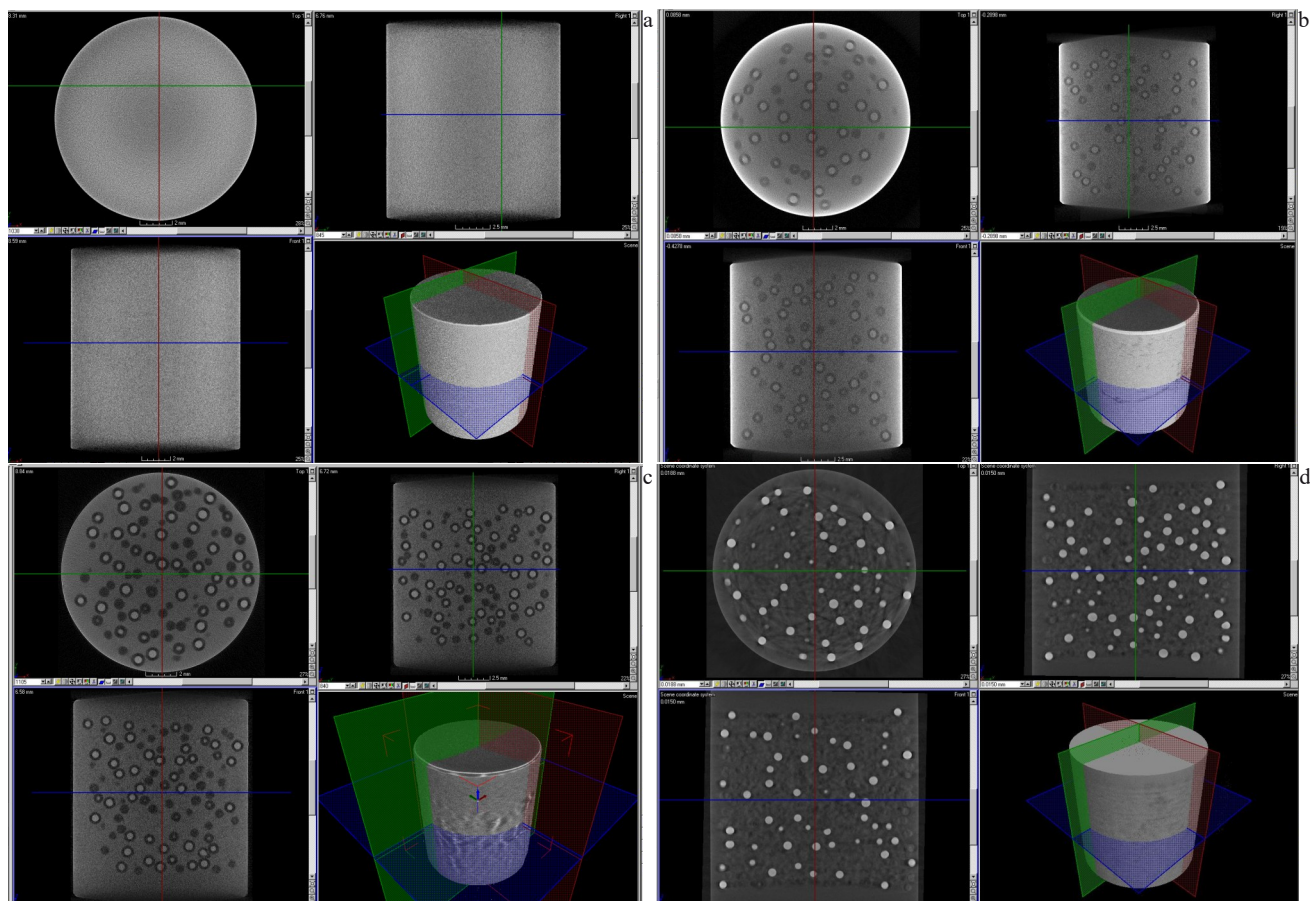


图6 芯块样品中 TRISO 颗粒分布情况

Fig.6 Distributions of TRISO particles in the pellet samples with different TRISO volume fractions: (a) 0%, (b) 20%, (c) 30%, and (d) 40%

4 结论

1) 在 1900 °C/30 MPa/10 min 烧结条件下, 基体粉末成分为 50wt% ZrC+46wt% SiC+4wt% Si, 制备得到多种 TRISO 颗粒含量的模拟芯块。当 TRISO 颗粒体积分数为 0%~40% 时, 烧结样品中基体致密、均匀, TRISO 颗粒内多层包覆结构完整, 各层之间界面清晰; 当 TRISO 颗粒体积分数达到 50% 时, 烧结样品中基体存在明显孔洞缺陷, 部分 TRISO 颗粒包覆层由于相互挤压出现破损。

2) 不同 TRISO 颗粒体积分数的芯块样品, 其烧结致密化过程基本一致; 当 TRISO 颗粒体积分数达到 30% 以上时, 由于基体粉末流动性受到一定影响, 烧结过程中芯块体积收缩呈现出连续性, 样品温度和压头速度出现明显的阶梯状波动变化。

3) 芯块样品中 TRISO 颗粒分布均匀, 无明显聚集; 颗粒结构完整, 未出现破损; 芯块基体整体结构完好, 没有明显裂纹、孔洞等缺陷。

致谢: 本文研究所用的模拟 TRISO 颗粒由清华大学核能与新能源技术研究院提供, 在此表示感谢。

参考文献 References

- [1] Liu Jiahuan(刘家欢), Li Zhengxian(李争显), Wang Yanfeng(王彦峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 3003
- [2] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014(448): 374
- [3] Snead L L, Terrani K A, Venneri F et al. *Transactions of the American Nuclear Society*[J], 2011, 104: 26
- [4] Terrani K A, Kiggans J O, Katoh Y. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 426(1-3): 268
- [5] Terrani K A, Snead L L, Gehin J C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 427(1-3): 209
- [6] Demkowicz P A, Liu B, Hunn J D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 515: 434
- [7] Zhou X W, Tang C H. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2011, 53(2): 182
- [8] Porter I E, Knight T W, Dulude M C. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2013, 259: 180
- [9] Brown N R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 534: 152139
- [10] Miftasani F, Widiawati N, Trianti N et al. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2023, 412: 112463
- [11] Schappel D, Terrani K, Powers J J et al. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2018, 335: 116
- [12] Terrani K A, Kiggans J O, Silva C M et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 457: 9
- [13] Kim H J, Kang E S, Kim Y W et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2023, 43(3): 783
- [14] Kim H M, Kang E S, Kim Y W et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(15): 5180
- [15] Liu Chaohua, Huang Rongxia, Tan Jinhui et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 564: 153675
- [16] Kim G D, Kim Y W. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(7): 3980
- [17] Tan J H, Huang R X, Lin H T et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 581: 154449
- [18] Fu Lei, Huang Rongxia, Liu Rongzheng et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2024, 589: 154870
- [19] Liu Wei(刘伟), Shao Zongyi(邵宗义), Liu Wentao(刘文涛) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学与技术)[J], 2023, 57(9): 1810
- [20] Snead L L, Nozawa T, Katoh Y et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 371(1-3): 329
- [21] Katoh Y, Vasudevamurthy G, Nozawa T et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 441(3): 718
- [22] Wei Boxin, Wang Dong, Wang Yujin et al. *RSC Advanced*[J], 2018, 8(32): 18163
- [23] Pizon D, Charpentier L, Lucas R et al. *Ceramics International*[J], 2014, 40(3): 5025
- [24] Fahrenholtz W G, Hilmas G E. *Scripta Materialia*[J], 2017(129): 94

Spark Plasma Sintering Preparation of Dispersion Coated Particle Surrogate Fuel Pellet with ZrC-SiC Matrix

Ren Qisen^{1,2}, Wu Lixiang², Liu Yang², Xu Liang³, Guo Weiming³, Liu Weiqiang¹

(1. Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Shenzhen 518055, China)

(2. China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518026, China)

(3. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: ZrC-SiC composite matrix dispersion coated particle fuel surrogate pellets were prepared by spark plasma sintering (SPS) process. The effects of different TRISO (TRistructural ISOtropic) packing fraction on the microstructure and sintering densification process of surrogate pellets were investigated, and the distribution of TRISO particles was characterized. The results show that under the sintering conditions of 1900 °C/30 MPa/10 min, dispersion coated particle fuel pellet samples with TRISO packing volume fraction up to 40%, uniform particle distribution, integral microstructure and good matrix densification can be obtained. The TRISO packing fraction has little effect on the sintering densification process of fuel pellet samples.

Key words: accident tolerant fuel; dispersed coated particle fuel; spark plasma sintering

Corresponding author: Ren Qisen, Master, Professor, China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518026, P. R. China, Tel: 0086-755-88617018, E-mail: renqisen@cgnpc.com.cn