



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111508628 A

(43)申请公布日 2020.08.07

(21)申请号 202010304759.4

G21C 3/64(2006.01)

(22)申请日 2020.04.17

(71)申请人 中国科学院合肥物质科学研究院  
地址 230031 安徽省合肥市蜀山区蜀山湖  
路350号固体物理研究所  
申请人 中国核动力研究设计院

(72)发明人 张临超 景柯 刘瑞 谢卓明  
李刚 何琨 王先平 方前锋  
吴学邦 刘长松

(74)专利代理机构 合肥市长远专利代理事务所  
(普通合伙) 34119  
代理人 杨霞

(51)Int.Cl.

G21C 21/02(2006.01)

G21C 21/10(2006.01)

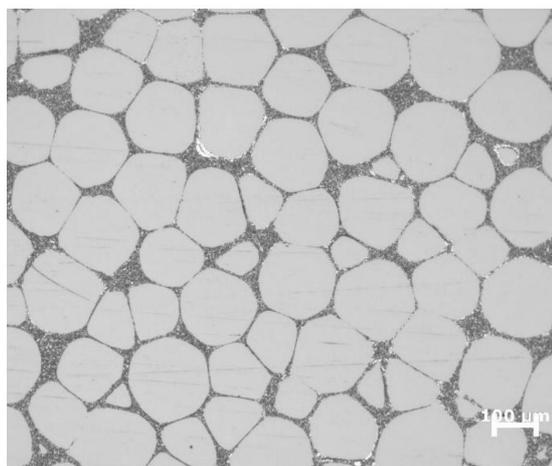
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料  
芯块的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,包括将二氧化铀微球与粘结剂溶于可挥发性溶剂中的溶液进行预混,烘干后得到表面均匀附着有粘结剂的二氧化铀芯球;再将该二氧化铀芯球、钨或钼基金属粉体和/或粘结剂混合,模压成型后得到芯块坯体;将该芯块坯体在保护性气体或真空条件下进行烧结,得到所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块。本发明通过特定混合工艺,实现了大粒度的二氧化铀芯球在钨或钼基金属基体中的均匀分散。



1. 一种弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、将二氧化铀微球与粘结剂溶于可挥发性溶剂中的溶液进行预混,烘干后得到表面均匀附着有粘结剂的二氧化铀芯球;

S2、将S1得到的表面均匀附着有粘结剂的二氧化铀芯球、钨或钼基金属粉体和/或粘结剂混合,模压成型后得到芯块坯体;

S3、将S2得到的芯块坯体在保护性气体或真空条件下进行烧结,得到所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块。

2. 根据权利要求1所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,其特征在于,所述二氧化铀微球的粒度范围为100-1000微米,优选为100-400微米;

进一步的,所述二氧化铀芯球在所述钨或钼基燃料芯块中的体积占比为30-80%,优选为40-70%。

3. 根据权利要求1或2所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,其特征在于,所述粘结剂为液体石蜡、固体石蜡、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、十二烷基苯磺酸钠、羧甲基纤维素钠、聚烯烃中的一种或几种的组合。

4. 根据权利要求1-3任一项所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,其特征在于,所述粘接剂的总用量是所述钨或钼基燃料芯块质量的0.1-10wt%,所述二氧化铀微球与钨或钼基金属粉体的体积比为2/3-4/1。

5. 根据权利要求1-4任一项所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,其特征在于,所述可挥发性溶剂为水、醇类、醚类、酰胺类、酸类、酮类、聚烯烃类溶剂中的一种或几种的组合。

6. 根据权利要求1-5任一项所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,其特征在于,步骤S1具体包括:将粘结剂溶于可挥发性溶剂中得到粘结剂溶液,再将二氧化铀微球浸泡于粘结剂溶液中,烘干去除可挥发性溶剂,即得到表面均匀附着有粘结剂的二氧化铀芯球。

7. 根据权利要求1-6任一项所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,其特征在于,步骤S2具体包括:将S1得到的表面均匀附着有粘结剂的二氧化铀芯球、钨或钼基金属粉体和/或粘结剂混合均匀,再置于模具中压制成型,得到芯块坯体。

8. 根据权利要求1-7任一项所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述烧结的温度为1600-2400℃,烧结时间为0.5-20h;

进一步的,所述烧结的方式为放电等离子体烧结、热等静压烧结、热压烧结或无压烧结。

9. 根据权利要求1-8任一项所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述保护性气体为氢气、氩气、氮气中的一种或多种。

10. 一种弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块,其特征在于,其是通过权利要求1-9任一项所述制备方法制备得到。

## 弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及核燃料技术领域,尤其涉及一种弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法。

### 背景技术

[0002] 核推进系统是未来深空探测、载人航空的最优甚至是唯一选择,随着“神州”载人航空、“嫦娥”探月计划、火星计划的逐步成功实施,我国正处于航天事业高速发展的关键时期,更遥远的深空探测和载人登陆其他星体必将成为我国航天发展的下一步发展重点,因此对核推进系统的相关关键组件的研发刻不容缓。作为核推进系统中空间裂变反应堆的关键组成部分,燃料芯块是提升核推进性能的关键,也是研制难度最大的部件之一,高性能反应堆芯的核燃料芯块设计至关重要。在燃料选择上,通过对美俄(苏)两国前期的技术路线比较分析,采用二氧化铀作为燃料的钨或钼基金属陶瓷对裂变产物的包容性好,相对强度较高,与氢气工质的兼容性也相对较好,为燃料长时间工作和多次起动提供了有利条件,具有独特的优点与应用前景。

[0003] 与地面大型核电站用核燃料芯块不同,受到空间飞行器质量和体积的限制,在空间核反应堆设计中首先要解决的问题就是尽可能提高燃料芯块的有效物质占比,因此对燃料芯块中二氧化铀的结构及体积占比提出一定的要求,二氧化铀燃料通常选择微球型颗粒代替不规则粉体燃料以提高燃料利用率及辐照性能、降低辐照肿胀。其次考虑到热传导问题,由于工作温度较高且仅可通过氢气工质流动进行有效温度控制,所以对燃料芯块导热性能及热稳定性也有较高要求。理想分布的燃料可避免局部过热导致的热应力形变及热分解,因此二氧化铀在金属基体内分布的均匀性是决定燃料芯块性能的一个核心因素。由于原料中大粒径二氧化铀微球与钨或钼基金属纳米粉体在粒径、密度、形状和韧性等方面差异较大,均匀混合存在困难。这一前提,粘结剂的添加至关重要,其种类和添加方式对最终产品结构影响也十分关键。根据文献报道,所使用的粘结剂包括聚乙烯(Journal of Nuclear Materials 486 2017 246-249)、乙烯共聚物(Journal of Physical Science and Application 5 2015 255-262)等,其特点为具备较低熔点,在热处理过程中可率先熔化,利用其流动性促使燃料均匀分布,但由于粘结剂添加比例不宜过高以防止残留产物与二氧化铀燃料或金属基体发生副反应,因此用该方法仅可实现局部均匀混合,而无法达到整体高混合均匀度。因此如何在较少添加量的前提下实现粘结剂与二氧化铀微球以及钨或钼基金属粉体的均匀混合成为影响燃料芯块性能的重要因素。

### 发明内容

[0004] 基于背景技术存在的技术问题,本发明提出了一种弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,通过特定混合工艺,实现了大粒度的二氧化铀芯球在钨或钼基金属基体中的均匀分散。

[0005] 本发明提出的一种弥散分布有二氧化铀芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法,包

括如下步骤：

[0006] S1、将二氧化铈微球与粘结剂溶于可挥发性溶剂中的溶液进行预混，烘干后得到表面均匀附着有粘结剂的二氧化铈芯球；

[0007] S2、将S1得到的表面均匀附着有粘结剂的二氧化铈芯球、钨或钼金属粉体和/或粘结剂混合，模压成型后得到芯块坯体；

[0008] S3、将S2得到的芯块坯体在保护性气体或真空条件下进行烧结，得到所述弥散分布有二氧化铈芯球的钨或钼基燃料芯块。

[0009] 优选地，所述二氧化铈微球的粒度范围为100-1000微米，优选为100-400微米；

[0010] 进一步的，所述二氧化铈芯球在所述钨或钼基燃料芯块中的体积占比为30-80%，优选为40-70%。

[0011] 优选地，所述粘结剂为液体石蜡、固体石蜡、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、十二烷基苯磺酸钠、羧甲基纤维素钠、聚烯烃中的一种或几种的组合。

[0012] 优选地，所述粘接剂的总用量是所述钨或钼基燃料芯块质量的0.1-10wt%，所述二氧化铈微球与钨或钼基金属粉体的体积比为2/3-4/1。

[0013] 优选地，所述可挥发性溶剂为水、醇类、醚类、酰胺类、酸类、酮类、聚烯烃类溶剂中的一种或几种的组合。

[0014] 优选地，步骤S1具体包括：将粘结剂溶于可挥发性溶剂中得到粘结剂溶液，再将二氧化铈微球浸泡于粘结剂溶液中，烘干去除可挥发性溶剂，即得到表面均匀附着有粘结剂的二氧化铈芯球。

[0015] 优选地，步骤S2具体包括：将S1得到的表面均匀附着有粘结剂的二氧化铈芯球、钨或钼金属粉体和/或粘结剂混合均匀，再置于模具中压制成型，得到芯块坯体。

[0016] 优选地，步骤S3中，所述烧结的温度为1600-2400℃，烧结时间为0.5-20h；进一步的，所述烧结的方式为放电等离子体烧结、热等静压烧结、热压烧结或无压烧结。

[0017] 优选地，步骤S3中，所述保护性气体为干燥流动的氢气、氩气、氮气中的一种或多种。

[0018] 本发明还提出了一种弥散分布有二氧化铈芯球的钨或钼基燃料芯块，其是通过上述制备方法制备得到。

[0019] 与现有技术相比，本发明所述弥散分布有二氧化铈芯球的钨或钼基燃料芯块的制备方法，通过在原料混合过程中采用分段混合技术，即二氧化铈微球与粘结剂以及钨或钼基金属粉体按照不同步骤先后混合，如此在较少粘接剂用量的前提下，即可获得大粒径二氧化铈芯球与钨或钼基金属纳米粉体的高均匀混合程度。

## 附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1中制备方法的流程图；

[0021] 图2为本发明实施例1中混合粉体的扫描电镜照片；

[0022] 图3为本发明实施例1中钨基燃料芯块的金相显微照片；

[0023] 图4为本发明实施例2中混合粉体的扫描电镜照片；

[0024] 图5为本发明对比例1中混合粉体的扫描电镜照片；

[0025] 图6为本发明对比例2中钨基燃料芯块的金相显微照片。

## 具体实施方式

[0026] 下面,通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细说明。

### [0027] 实施例1

[0028] 一种弥散分布有二氧化铀芯球的钨基燃料芯块的制备方法,具体包括:

[0029] 原料准备:总体积占比为60V%且粒径为200微米的二氧化铀微球,总体积占比为40V%且粒径为600nm的钨基金属纳米粉体,粘接剂为液态石蜡,其总用量是二氧化铀微球和钨基金属纳米粉体总质量的2wt%,且步骤S1中粘接剂的用量是二氧化铀微球和钨基金属纳米粉体总质量的1wt%,步骤S2中粘接剂的用量是二氧化铀微球和钨基金属纳米粉体总质量的1wt%;

[0030] 钨基燃料芯块的制备,具体包括如下步骤:

[0031] S1、将液态石蜡溶于丙酮中得到粘结剂溶液,再将二氧化铀微球浸泡于该粘结剂溶液中30min,烘干去除丙酮,即得到表面均匀附着有液态石蜡的二氧化铀芯球;

[0032] S2、将S1得到的表面均匀附着有液态石蜡的二氧化铀芯球、钨基金属纳米粉体和液态石蜡混合,得到混合粉体;再置于模具中压制成坯体,得到芯块坯体;

[0033] S3、将S2得到的芯块坯体在真空条件下进行放电等离子体烧结,烧结温度为1800℃,烧结时间为1h,得到所述弥散分布有二氧化铀芯球的钨基燃料芯块。

[0034] 参照图1,对上述制备方法的流程图进行直观展示。

[0035] 参照图2,对步骤S2中得到的混合粉体的扫描电镜照片进行直观展示,可见所有二氧化铀芯球的表面均覆盖一层钨纳米粉体颗粒,即在混合阶段即实现了原料的均匀混合;

[0036] 参照图3,对步骤S3中得到的燃料芯块的金相显微照片进行直观展示,可见大粒径的二氧化铀芯球均匀弥散分布于钨基金属基体中,二氧化铀芯球颗粒紧密排列堆积,颗粒间缝隙清晰,界限分明,被钨金属相填充,无明显团聚长大现象,证明原料混合均匀。

### [0037] 实施例2

[0038] 一种弥散分布有二氧化铀芯球的钼基燃料芯块的制备方法,具体包括:

[0039] 原料准备:总体积占比为65V%且粒径为180微米的二氧化铀微球,总体积占比为35V%且粒径为500nm的钼基金属纳米粉体,粘接剂为固态石蜡,其用量是二氧化铀微球和钼基金属纳米粉体总质量的1wt%;

[0040] 钼基燃料芯块的制备,具体包括如下步骤:

[0041] S1、将固态石蜡溶于丙酮中得到粘结剂溶液,再将二氧化铀微球浸泡于该粘结剂溶液中30min,烘干去除丙酮,即得到表面均匀附着有固态石蜡的二氧化铀芯球;

[0042] S2、将S1得到的表面均匀附着有固态石蜡的二氧化铀芯球、钼基金属纳米粉体混合,得到混合粉体;再置于模具中压制成坯体,得到芯块坯体;

[0043] S3、将S2得到的芯块坯体在真空条件下进行放电等离子体烧结,烧结温度为1750℃,烧结时间为2h,得到所述弥散分布有二氧化铀芯球的钼基燃料芯块。

[0044] 参照图4,对步骤S2中得到的混合粉体的扫描电镜照片进行直观展示,可见虽然由于粘结剂添加量减少,无法实现二氧化铀芯球表面被钼粉完全覆盖,但由于分段混合技术,可实现钼粉在二氧化铀芯球表面的平均分布。

### [0045] 实施例3

[0046] 一种弥散分布有二氧化铀芯球的钨基燃料芯块的制备方法,具体包括:

[0047] 原料准备:总体积占比为30V%且粒径为1000微米的二氧化铈微球,总体积占比为70V%且粒径为200nm的钨基金属纳米粉体,粘接剂为聚四氟乙烯,其用量是二氧化铈微球和钨基金属纳米粉体总质量的0.1wt%;

[0048] 钨基燃料芯块的制备,具体包括如下步骤:

[0049] S1、将聚四氟乙烯溶于丙酮中得到聚四氟乙烯溶液,再将二氧化铈微球浸泡于该聚四氟乙烯溶液中30min,烘干去除丙酮,即得到表面均匀附着有聚四氟乙烯的二氧化铈芯球;

[0050] S2、将S1得到的表面均匀附着有聚四氟乙烯的二氧化铈芯球、钨基金属纳米粉体混合,得到混合粉体;再置于模具中压制成坯体,得到芯块坯体;

[0051] S3、将S2得到的芯块坯体在真空条件下进行放电等离子体烧结,烧结温度为2400℃,烧结时间为0.5h,得到所述弥散分布有二氧化铈芯球的钨基燃料芯块。

[0052] 实施例4

[0053] 一种弥散分布有二氧化铈芯球的钨基燃料芯块的制备方法,具体包括:

[0054] 原料准备:总体积占比为80V%且粒径为100微米的二氧化铈微球,总体积占比为20V%且粒径为500nm的钨基金属纳米粉体,粘接剂为十二烷基苯磺酸钠,其总用量是二氧化铈微球和钨基金属纳米粉体总质量的10wt%,且步骤S1中粘接剂的用量是二氧化铈微球和钨基金属纳米粉体总质量的8wt%,步骤S2中粘接剂的用量是二氧化铈微球和钨基金属纳米粉体总质量的2wt%;

[0055] 钨基燃料芯块的制备,具体包括如下步骤:

[0056] S1、将十二烷基苯磺酸钠溶于水中得到粘结剂溶液,再将二氧化铈微球浸泡于该粘结剂溶液中60min,干燥去除水,即得到表面均匀附着有十二烷基苯磺酸钠的二氧化铈芯球;

[0057] S2、将S1得到的表面均匀附着有十二烷基苯磺酸钠的二氧化铈芯球、钨基金属纳米粉体和十二烷基苯磺酸钠混合,得到混合粉体;再置于模具中压制成坯体,得到芯块坯体;

[0058] S3、将S2得到的芯块坯体在真空条件下进行热压烧结,烧结压力为30MPa,烧结温度为1600℃,烧结时间为20h,得到所述弥散分布有二氧化铈芯球的钨基燃料芯块。

[0059] 对比例1

[0060] 一种钨基二氧化铈芯球燃料芯块的制备方法,具体包括:

[0061] 原料准备:总体积占比为60V%且粒径为200微米的二氧化铈微球,总体积占比为40V%且粒径为600nm的钨基金属纳米粉体;

[0062] 燃料芯块的制备,具体包括如下步骤:

[0063] S1、将二氧化铈微球和钨基金属纳米粉体混合,得到混合粉体;再置于模具中压制成坯体,得到芯块坯体;

[0064] S2、将S1得到的芯块坯体在真空条件下进行放电等离子体烧结,烧结温度为1800℃,烧结时间为1h,得到钨基二氧化铈芯球燃料芯块。

[0065] 参照图5,对步骤S1中得到的混合粉体的扫描电镜照片进行直观展示,可见二氧化铈芯球表面基本干净,无钨粉体与二氧化铈芯球粘结,无法实现粉体的均匀混合。

[0066] 对比例2

[0067] 一种分布有二氧化铀芯球的钨基燃料芯块的制备方法,具体包括:

[0068] 原料准备:总体积占比为60V%且粒径为200微米的二氧化铀芯球,总体积占比为40V%且粒径为600nm的钨基金属纳米粉体,粘接剂为液态石蜡,其总用量是二氧化铀微球和钨基金属纳米粉体总质量的2wt%;

[0069] 钨基燃料芯块的制备,具体包括如下步骤:

[0070] S1、将二氧化铀微球、钨基金属纳米粉体和液态石蜡混合,得到混合粉体;再置于模具中压制成坯体,得到芯块坯体;

[0071] S2、将S1得到的芯块坯体在真空条件下进行放电等离子体烧结,烧结温度为1800℃,烧结时间为1h,得到分布有二氧化铀芯球的钨基燃料芯块。

[0072] 参照图6,对步骤S3中得到的钨基燃料芯块的金相显微照片进行直观展示,可见二氧化铀芯球不均匀分散于钨基体中。

[0073] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

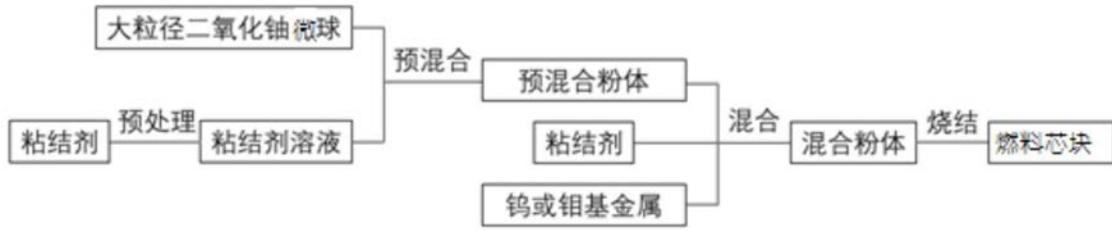


图1

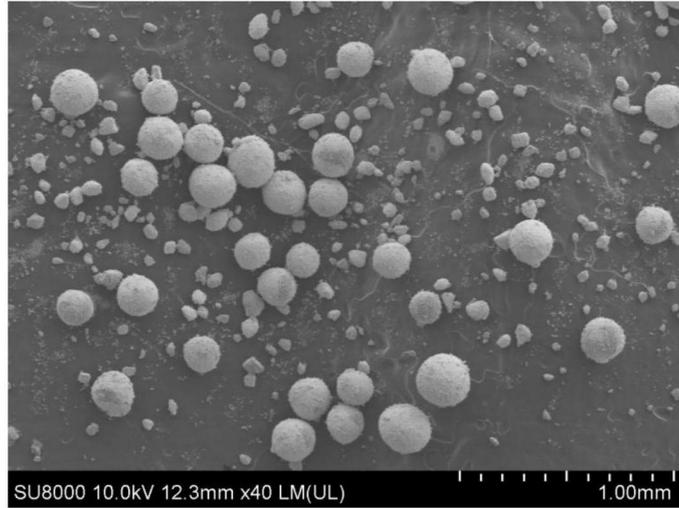


图2

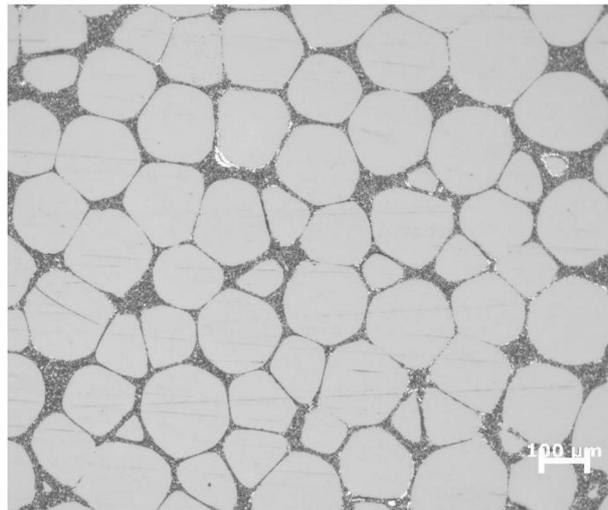


图3

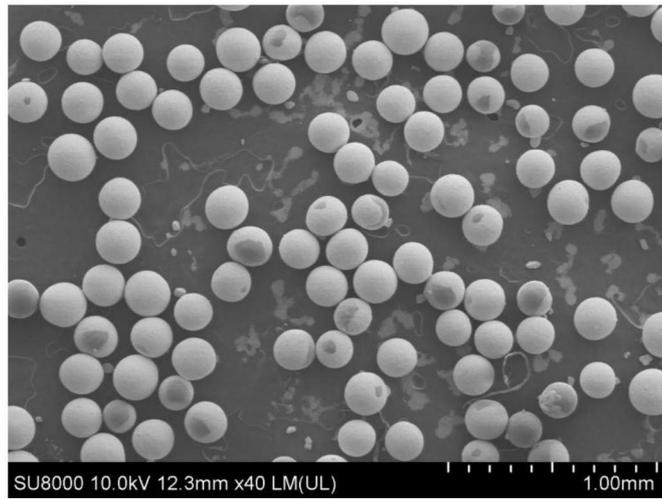


图4

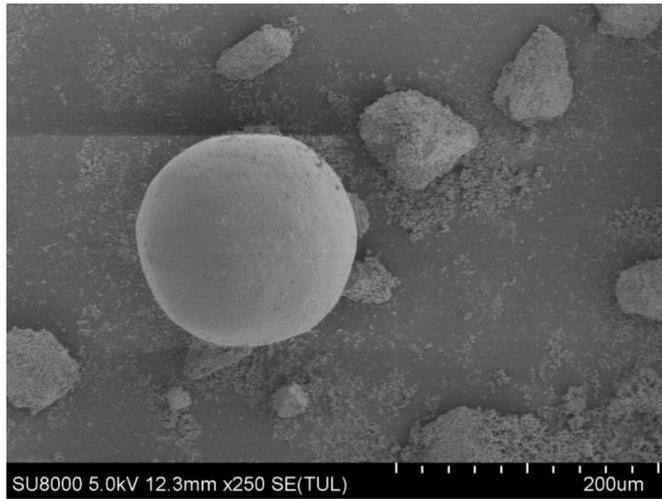


图5

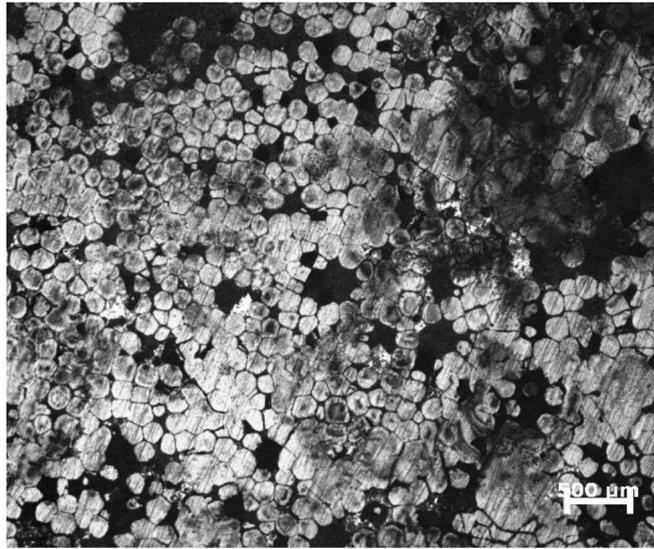


图6