

文章编号:0253-9950(2011)06-0340-05

溶胶-凝胶法制备掺钛 UO_2 微球工艺和性能影响因素研究

王 辉, 刘锦洪, 尹荣才, 李 佳, 张 嘉, 刘小龙, 任 萌

中国核动力研究设计院 核燃料材料国家级重点实验室, 四川 成都 610041

摘要:针对溶胶-凝胶法制备掺钛 UO_2 微球中出现的掺钛凝胶微球粘连严重、烧结过度、微球抛光面腐蚀等现象,通过改进工艺条件和参数来解决工艺中出现的问题。结果表明:增加胶凝时间不仅能解决凝胶球的挤压变形问题,而且能大大改善凝胶球的粘连问题;降低烧结温度可以得到表面更加光滑的烧结体;选用浓硝酸($w=68\%$)和高纯 H_2O (二者体积比为 2:1)作为腐蚀微球抛光表面的侵蚀剂,在很短的时间内就可以显现出清晰的晶界轮廓。

关键词: UO_2 微球;溶胶-凝胶;侵蚀;掺杂

中图分类号: TL213.2 **文献标志码:** A

Investigation of Factors Affecting Preparation and Performance of Titanium-Doped of UO_2 Microspheres by Sol-Gel Method

WANG Hui, LIU Jin-hong, YIN Rong-cai, LI Jia, ZHANG Jia, LIU Xiao-long, REN Meng

National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China,
Chengdu 610041, China

Abstract: The effect of various factors on UO_2 microspheres with titanium-doped can be obtained by the preparing experiment. The addition of surfactant Span80 can contribute to lessen the adhesion between gel balls, though it can't be eliminated completely. When the added amount of Span80 is more than 0.15%, the roundness sphericity of gel balls is reduced evidently. Extending gelatinization time can not only resolve the problem of extrusion and distortion but also the adhesion between gel balls. The smoothness of UO_2 microspheres with doped titanium is increasing with the decreasing of sintering temperatures. The doped titanium is helpful for the sintering of UO_2 microspheres. With concentrated HNO_3 ($w=68\%$) and high-purity H_2O ($V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=2:1$) as erodent, the grain boundary of the microsphere shows soon.

Key words: UO_2 microspheres; Sol-Gel; doping; erodent

溶胶-凝胶法是材料制备湿法中常用的一种方法,由于溶胶-凝胶工艺简单,所得材料化学成

收稿日期:2010-12-09;修订日期:2011-05-04

基金项目:中国核工业集团公司预先研究基金资助项目(61601090209)

作者简介:王 辉(1984—),男,安徽淮北人,硕士,助理研究员,核燃料制备与性能专业

分的均匀性、纯度及晶体结构良好,反应过程易于控制,烧结温度低,因此,近年来溶胶-凝胶法正日益受到重视,被广泛用来制造各种材料,如精细陶瓷材料^[1]、高温超导材料^[2]、薄膜材料^[3-4]、电子材料^[5]等。在陶瓷核燃料制造领域,随着环保意识的深入以及核反应堆型的发展,对所需核燃料的制备工艺和技术指标提出了更高的要求。30 多年来,溶胶-凝胶法以其独特的优势,成为国内外制备球形 UO_2 、 PuO_2 、 ThO_2 陶瓷燃料颗粒研究与开发的焦点。当前溶胶-凝胶工艺已被确认为制造陶瓷核燃料的先进工艺。内胶凝法是制备 UO_2 微球较为经典和常用的方法,美国从 20 世纪 60 年代就进行了这方面的研究,到 20 世纪 70 年代末该工艺已经非常成熟。俄罗斯、德国、印度、日本等国家也对这种方法进行了大量的研究。

含铀 UO_2 微球的制备所采用的制球工艺与纯 UO_2 微球基本相同,仅有一些参数的改变。实验中发现含铀凝胶微球粘连严重;采用现有的烧结工艺,含铀 UO_2 微球表面出现很多褶皱现象,而且烧结成块状面积较大。含铀微球金相分析试验中发现,传统认为的经典腐蚀剂 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ($V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2)=9:1$) 不能很好的腐蚀出微球的晶界;如果不解决含铀微球金相腐蚀问题,那么微球的晶粒尺寸很难准确测量;同时也会影响后续 SEM 的测量结果,进而影响对含铀微球微观结构的观察与分析。

O/U 原子比是 $\text{UO}_{2\pm x}$ 燃料非常重要的技术指标,它主要影响到 $\text{UO}_{2\pm x}$ 的熔点、热导率、蒸发速率及燃料相与包壳相互作用^[6-8]。燃料的 O/U 原子比与燃料的氧化学势的关系式为: $N(\text{O})/N(\text{U})=f(\Delta G, T)$, 通过控制燃料的氧势即能调整 O/U 原子比。掺杂铀后的微球的 O/M 原子比与未掺杂的有没有明显区别,能否满足 UO_2 微球的 O/U 原子比(1.990~2.010)的要求,尚需要实验验证。

本工作拟针对上述问题,通过改进工艺条件和参数,找出胶凝温度、表面活性剂对凝胶微球粘连的影响规律;同时降低含铀 UO_2 微球的烧结温度,观察含铀微球烧结后表面的形貌以及测量出不同烧结温度下含铀微球的密度和 O/U 原子比数据。通过改变传统腐蚀剂 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 的比例以及寻找新的腐蚀剂,观察不同腐蚀剂对含铀微球抛光面的腐蚀情况,以解决金相腐蚀出现的问题。

1 实验部分

1.1 试剂及实验仪器

钛酸四丁酯(纯度不小于 98.5%,GC)、浓硝酸($w=68\%$)、浓硫酸($w=70\%$)、去离子水、超纯净水、尿素、乌洛托品、异辛醇(分析纯)、乙醇(分析纯)、Span80、 H_2O_2 ($w=30\%$) 等,市售。缺铀硝酸铀酰(ADUN),实验室自制。

OKP-H010 型超纯水器,上海涑科仪器有限公司;JB-2A 磁力恒温搅拌器,杭州汇尔仪器公司;溶胶储罐、分散胶凝装置,自制;HZH2000-160 还原烧结炉,上海升利测试仪器有限公司;6XB-PC 光学金相显微镜,上海光学仪器厂;热重仪(TG),湖南振华分析仪器有限公司。

1.2 掺铀 UO_2 微球制备

采用溶胶-凝胶法制备含铀缺铀硝酸铀酰溶胶,取一定量酸、去离子水、某铀化合物、缺铀硝酸铀酰混合在烧杯中,通过匀速搅拌一段时间后得到透明的铀 ADUN 溶胶;含铀 ADUN 溶胶经溶胶分散、胶凝、洗涤、煅烧、还原烧结等工艺得到含铀 UO_2 微球。其中烧结气氛为 H_2 ;烧结温度分别为 1 250、1 350、1 450、1 550 $^{\circ}\text{C}$;烧结时间为 4 h。

1.3 分析及测量

烧结后的含铀 UO_2 微球采用浮力法测量其密度;用热重天平法测量含铀 UO_2 核芯 O/M 原子比;烧结后的掺铀 UO_2 微球经研磨、机械抛光、并用 $\varphi=50\%$ 浓 $\text{HNO}_3+\varphi=50\%$ 高纯 H_2O 化学蚀刻 1~3 min 后用光学显微镜观察晶粒大小及气孔的形状。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂加入量和胶凝时间对凝胶球粘连的影响

表 1 为 Span80 加入量对凝胶球粘连的影响结果。表 1 结果表明,表面活性剂 Span80 的加入量增加有利于改善凝胶球的粘连问题,但不能完全避免,而且 Span80 加入量超过 0.15% 后凝胶球的球形度明显变差。表面活性剂的加入降低了凝胶球的表面能,从而减少了粘连,但表面活性剂加入过多会大大降低溶胶液滴的界面张力,液滴在重力作用下容易变形,因而使得到的凝胶球的球形度变差。

图 1 为不同高度胶凝柱制备得到的含铀凝胶

表 1 Span80 加入量对凝胶球粘连的影响
Table 1 Effects of Span80 addition amount on gel ball adhesion

No.	胶凝温度 (Gel temperature)/℃	w(Span80)/%	凝胶球形态(Gel ball form)
1	70	0.05	粘连成硬块,难以分开(Adhesion force into a lump, it is difficult to separate)
2	70	0.10	粘连成硬块,用力分散开后球表面损伤严重(Adhesion force into a lump, the ball surface damage after dispersed)
3	70	0.15	粘连有所改善易分散开,表面损伤轻微(Adhesion improvement easily dispersed, surface slight damage)
4	70	0.20	球形度变差,粘连轻微易分散开,球表面损伤轻微(Sphericity deviation, adhesion of minor, easily dispersed, the spherical surface with slight damage)

球。胶凝柱高度的增加即意味着胶凝时间的增加。由图 1(a)可看出:当胶凝柱原始高度为 300 mm 时,得到的凝胶球不仅存在粘连现象,而且从干煅球形貌上看还存在挤压变形现象;而当胶凝柱高度为 1 440 mm 时,得到的凝胶球没有粘连和挤压变形现象(图 1(b))。这说明增加胶凝时间有利于含钛溶胶胶凝成球,同时也减少了挤压变形现象,大大改善了凝胶球的粘连问题。

2.2 烧结温度对含钛 UO₂微球形貌的影响

图 2 为掺杂相同含量钛的 UO₂微球在不同烧结温度下的表面形貌照片。由图 2 可以看出:1 550 ℃烧结的微球表面不光滑且有褶皱现象;1 450 ℃烧结时微球表面有所改善,但仍然不够光滑;比较图 2(c)、(d)可以明显看出,随着烧结温度的降低,微球表面已经比较光滑。因此,含钛 UO₂微球的烧结表面随着烧结温度的降低而增加

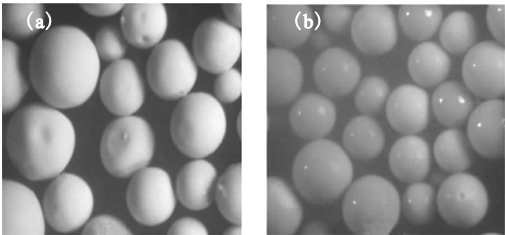


图 1 不同高度胶凝柱制备得到的含钛凝胶球
Fig. 1 Ti-doped UO₂ gel microspheres prepared with different height columns
胶凝柱高度(Gel column height):(a)——300 mm, (b)——1 440 mm

光滑程度,1 250 ℃烧结后的含钛微球最满足工艺性能指标。其原因可能是,掺杂烧结属于活化烧结^[1],加入的添加剂在烧结过程中有效地降低了反应活化能,促进了烧结反应的进行,降低了烧结温度。

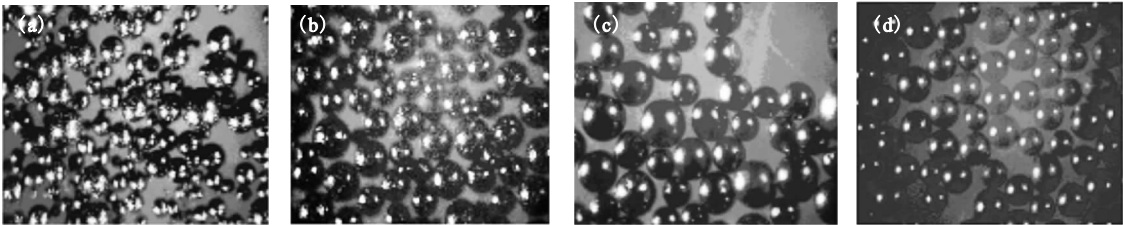


图 2 不同烧结温度下制备的含钛 UO₂微球
Fig. 2 Ti-doped UO₂ microspheres prepared by sintering under different sintering temperatures
(a)——1 550 ℃,(b)——1 450 ℃,(c)——1 350 ℃,(d)——1 250 ℃

2.3 含钛 UO₂微球的性能分析

本课题还原烧结了多批不同烧结温度、不同钛掺杂含量的样品,以此为代表,对其进行了密度、O/M 原子比的检测及金相显微分析,结果列于表 2。从表 2 可知,掺杂钛的微球密度、O/M 原子比基本满足 UO₂微球设计要求。图 3 为含钛 UO₂微球的磨面照片。

根据 UO_{2±x} 的氧势^[8]可知,在 O/U 原子比为 2.00 附近,氧势 ΔG_{O₂} 会发生急剧变化,而且在 O/U 原子比大于 2.00 区域的氧势数据比较集中,而在 O/U 原子比小于 2.00 区域的氧势数据比较分散。

在 UO₂中添加金属氧化物从 20 世纪 60 年代就已经开始进行研究^[8],其目的是为了改善轻

表 2 不同烧结温度下微球密度及 O/M 原子比测试结果

Table 2 Density and O/M atom ratio of Ti-doped UO_2 microspheres prepared by sintering at different temperatures				
No.	烧结温度 (Sintering temperature)/ $^{\circ}\text{C}$	钛掺杂量 (Titanium doped quantity)/%	微球密度 (Microsphere density)/%	O/M 原子比 (Atom ratio)
1	1 250	0.3	97.6	1.991
2	1 250	0.5	97.7	1.990
3	1 250	0.7	97.9	1.995
4	1 350	0.3	96.8	1.993
5	1 350	0.5	97.4	1.991
6	1 350	0.7	97.8	1.990
7	1 450	0.3	96.8	1.996
8	1 450	0.5	97.4	1.997
9	1 450	0.7	97.8	1.995
10	1 550	0.3	96.9	1.998
11	1 550	0.5	97.5	1.995
12	1 550	0.7	97.9	1.996

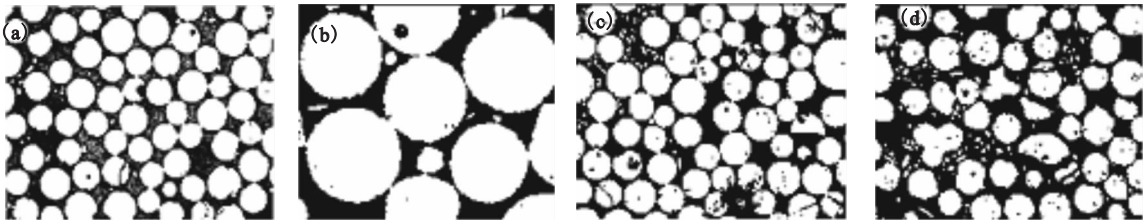


图 3 不同烧结温度的含钛 UO_2 微球金相磨面照片

Fig. 3 Metallographic examination of Ti-doped UO_2 microspheres prepared by sintering at different temperatures
(a)——1 250 $^{\circ}\text{C}$, (b)——1 350 $^{\circ}\text{C}$, (c)——1 450 $^{\circ}\text{C}$, (d)——1 550 $^{\circ}\text{C}$

水反应堆(LWR)中 UO_2 燃料的辐照行为。镧系(或锆系)元素、碱土金属和一些过渡金属与 UO_2 在适当低的氧气分压下形成固溶体。形成的固溶体通常是取代类型,表示为 $\text{A}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$,还表现为相同 O/M($M=\text{A}+\text{U}$)原子比下氧势($\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$)比没有掺杂金属的 UO_{2+x} 的高。这个差别被认为是主要引起位形熵增大的原因。

然而,通过降低固溶体的 O/M 原子比也能够达到与 UO_{2+x} 同样低的氧势。固溶体能够得到低的 O/M 原子比,因为其稳定范围延伸至低于 2.00,相比之下 UO_{2+x} 在低于 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 时的 O/U 原子比的低限为 2.00($x=0$)。因此,对于未掺杂钛的 UO_2 微球来说,1 250、1 350 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时的 O/U 原子比很大程度上不满足设计要求,从表 2 中可以看到掺杂钛后的微球其 O/U 原子比低于 2.00,基本满足设计指标要求。

2.4 含钛 UO_2 微球金相侵蚀剂的选择

烧结后的含钛 UO_2 微球经表面砂磨、抛光

后,用化学侵蚀剂腐蚀抛光表面,就可以显现出微球的微观结构。一般认为, UO_2 典型的晶界腐蚀剂是 $w=70\%$ 浓 H_2SO_4 - $w=30\%$ H_2O_2 的混合液(体积比为 1 : 9)或者 H_2O 、 H_2O_2 和 H_2SO_4 混合溶液(体积比 1 : 1 : 1)。但在实验中发现,用 $w=70\%$ 浓 H_2SO_4 - $w=30\%$ H_2O_2 的混合液(体积比为 1 : 9)与 H_2O 、 H_2O_2 和 H_2SO_4 混合溶液(体积比 1 : 1 : 1)腐蚀抛光后的 UO_2 ,腐蚀时间从 10 min 延长到 20 min,却没有得到较好的腐蚀效果(图 4),并且一起腐蚀的很多微球中只有很少一部分能够腐蚀出来,且不清楚。

为了更好地腐蚀出含钛 UO_2 微球的晶界,选择氧化性更高的硝酸来做实验,根据文献[9]报道,利用 96% 的浓 HNO_3 和高纯 H_2O 以相同体积混合后的溶液能够对掺杂氧化钛的 UO_2 起到较好的腐蚀效果,显现出清晰的晶界轮廓。为何此种腐蚀液优于传统认为的经典腐蚀液,文中作者也没有能给出解释。可能和浓硝酸的强氧化性有关系。

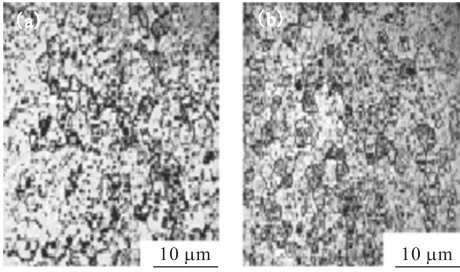


图 4 $w=70\%$ 浓 H_2SO_4 - $w=30\%$ H_2O_2
不同腐蚀时间的磨面图

Fig. 4 Surface appearance of Ti-doped UO_2 microspheres chemically polished with concentrated H_2SO_4 ($w=70\%$)- $w=30\%$ H_2O_2 for different time
 $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 9$

腐蚀时间(Corrosion time): (a)——10 min, (b)——20 min

经过计算,分析纯级的浓硝酸($w=68\%$)与高纯 H_2O 体积比为 2 : 1 混合后的溶液与文献报道中的化学侵蚀剂等效。经过实验表明,新配制的化学侵蚀剂确实起到了良好的腐蚀效果,不仅缩短了腐蚀时间,还能清晰完整地显示出微球内部微观结构(图 5)。从图 5 可以明显看出,腐蚀时间在 2~3 min 已经能够完全腐蚀出晶界,如果腐蚀时间太久,超过 5 min,可能会过度腐蚀。

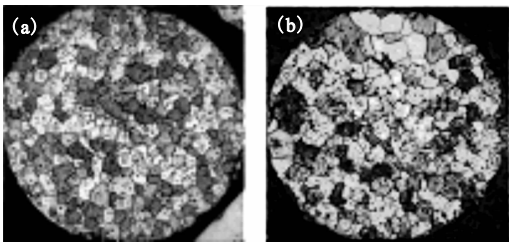


图 5 $w=68\%$ 浓 HNO_3 - H_2O 不同腐蚀时间的磨面图

Fig. 5 Surface appearance of Ti-doped UO_2 microspheres chemically polished with concentrated HNO_3 ($w=68\%$)- H_2O for different time
 $V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1$

腐蚀时间(Corrosion time): (a)——2 min, (b)——3 min

3 结 论

(1) 增加表面活性剂 Span80 加入量有利于

改善凝胶球的粘连问题,但不能完全消除粘连现象,而且 Span80 加入量超过 0.15% 后凝胶球的球形度明显变差。

(2) 增加胶凝时间不仅能解决凝胶球的挤压变形问题,而且能大大改善凝胶球的粘连问题。

(3) 含钛 UO_2 微球的烧结表面光滑度随着烧结温度的降低而增加;掺杂钛有利于 UO_2 微球烧结;烧结温度为 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 时掺钛 UO_2 微球的表面光滑度、密度、O/U 原子比均满足设计指标。

(4) 改变了普遍认为含钛 UO_2 微球经典的金相侵蚀剂为浓 H_2SO_4 和 $w=30\%$ H_2O_2 (体积比为 1 : 9),而选用浓硝酸($w=68\%$)和高纯 H_2O (体积比为 2 : 1)作为腐蚀微球抛光表面的侵蚀剂,在很短的时间内就可以显现出清晰的晶界轮廓。

参考文献:

- [1] 唐阳清. 纳米 TiO_2 的制备方法[J]. 材料导报, 1995, 9: 3-4.
- [2] 勒建华. Sol-Gel 法制备 Y 系高温超导材料及烧结条件的研究[J]. 材料导报, 1998, 1: 2-4.
- [3] 周 耀. 溶胶-凝胶法制备 SnO_2 膜的研究[J]. 硅酸盐学报, 1995, 23: 1-2.
- [4] 朱 涛. 溶胶-凝胶法制备 PbTiO_3 薄膜的表面层[J]. 功能材料, 1997, 28: 6-7.
- [5] Yoshihiro, Hayashi, John B. Sol-Gel Derived Pb-TiO_3 [J]. J Mater Sci, 1987, 76: 241.
- [6] Kink J F, Chasanov M G, Leibowitz L. Thermo-physical Properties of Uranium Dioxide[J]. J Nucl Mater, 1981, 102: 17-25.
- [7] Adamson M G, Aitken E A, Caputi R W. Experimental and Thermodynamic Evaluation of the Melting Behavior of Irradiated Oxide Fuels[J]. J Nucl Mater, 1985, 130: 349-365.
- [8] Haiding J H, Martin D G. A Recommendation for the Thermal Conductivity of UO_2 [J]. J Nucl Mater, 1989, 166: 223-236.
- [9] Dooles B J. Enhancement of UO_2 Thermal and Mechanical Properties by Oxide Dopants[D]. USA: The University of Florida in Partial Fulfilment Master of Science, 2008.