

八氧化三铀粉末制备与利用

张立雄^{1,2}, 谭耘²

(1. 四川大学, 四川 成都 610065; 2. 宜宾核燃料元件厂, 四川 宜宾 644000)

摘要:本工作研究 U_3O_8 粉末制备工艺流程和工艺参数, 测试制备出的 U_3O_8 粉末的物化性能以及 U_3O_8 粉末添加对 UO_2 芯块产品质量的影响。分析结果表明: 所制备的 U_3O_8 粉末可加到 UO_2 粉末中而被回收利用; 控制 U_3O_8 粉末加入量, 可调节 UO_2 芯块的密度和微观组织, 制备出合格的 UO_2 芯块, 从而提高了金属铀的直收率和利用率。

关键词:八氧化三铀粉末; 二氧化铀芯块; 制备工艺

中图分类号: TL352.26

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2006)05-0574-05

Production and Application of U_3O_8 Powder

ZHANG Li-xiong^{1,2}, TAN Yun²

(1. Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Yibin Nuclear Fuel Element Plant, Yibin 644000, China)

Abstract: The research concerns in the preparation process and technical parameter of U_3O_8 powder as well as physical and chemical performance of prepared U_3O_8 powder. The effect of addition of U_3O_8 powder on the quality of UO_2 pellets was analyzed. It is concluded that U_3O_8 powder can be used to manufacture UO_2 pellet by adding in UO_2 powder. Addition of U_3O_8 powder can adjust density and microstructure of UO_2 pellet, and increase metal uranium yield.

Key words: U_3O_8 powder; UO_2 pellet; preparation process

粉末冶金法制造 UO_2 芯块通常以高活性 UO_2 粉末为原料, 要求基体密度大于 97% T. D. (T. D. 为理论密度), 烧结温度约为 1750 °C, 烧结保温时间为 3~4 h。 UO_2 芯块密度为 (93.5%~96%) T. D., 因此, 需在 UO_2 粉末中添加一定比例的 U_3O_8 粉末和(或)造孔剂来调节芯块的最终密度, 以满足技术条件中有关芯块密度的要求。

在 UO_2 芯块生产过程中会产生少量“废

块”, 芯块磨削还将产生一定量的磨削渣。将这些“废块”和磨削渣氧化成 U_3O_8 粉末进行回收利用, 既处理了废物, 又解决了生产中添加所需 U_3O_8 粉末的来源, 是提高物料利用率和铀金属直收率、降低成本的有效途径。

添加 U_3O_8 粉末制备 UO_2 芯块工艺已被西屋公司和法马通公司等国际知名核燃料制造商采用。

本工作涉及宜宾核燃料元件厂将 UO_2 芯

块生产过程中产生的报废芯块(简称废块)和芯块磨削工艺过程中产生的芯块磨削渣(简称磨削渣)转化为 U_3O_8 粉末的工艺技术,及其所制备出的 U_3O_8 粉末在 UO_2 芯块制造中的应用。

1 U_3O_8 粉末制备原料来源及制备工艺

1.1 原料来源

原料来自 UO_2 芯块制造过程中物理性能不合格而化学性能合格的 UO_2 废生坯、废烧结块、废磨削块及磨削渣。

1.2 制备工艺

按原料来源的不同, U_3O_8 粉末的制备采用如下 3 种工艺: 1) 废生坯 → 烧结 → 氧化成 U_3O_8 粉末; 2) 废烧结块、磨削块和废芯块 → 氧化成 U_3O_8 粉末; 3) 磨削渣 → 自然晾干 → 氧化成 U_3O_8 粉末。

在上述工艺中,氧化温度为 $450\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$,氧化时间为 3 h,每舟装料量 $\leq 1.5\text{ kg}$,出炉后进行筛分,筛网孔径 0.2 mm;分装、合批均匀化,均匀化时间为每批 30~60 min;取样进行质量评定,符合技术要求的用于 UO_2 芯块制造。

2 U_3O_8 粉末添加试验

将符合 JTT1002 要求的合格 U_3O_8 粉末用于 UO_2 芯块制造工艺中,需研究 U_3O_8 粉末的降密系数以及对 UO_2 芯块性能的影响。通过添加不同比例的 U_3O_8 粉末来确定降密系数,并由实际生产过程加以验证。通过成品芯块的性能检测方可确定 U_3O_8 粉末添加工艺对芯块性能的影响。

源自废块的 U_3O_8 粉末与磨削渣的 U_3O_8 粉末的性能有异,如它们的比表面积、松装密度和振实密度不同,平均颗粒直径亦有较大区别,故需分别进行试验,但采用相同的流程。

2.1 添加试验流程

U_3O_8 添加试验流程如下: U_3O_8 粉末 + UO_2 粉末配料混合 → 预压 → 制粒 → 球化混硬脂酸锌 → 压制成型 → 烧结 → 磨削 → 取样进行质量评价。

2.2 添加试验参数

为准确了解 UO_2 粉末中添加 U_3O_8 粉末后对 UO_2 芯块质量的影响,添加试验分两步进

行: 1) 通过工艺试验找到 U_3O_8 粉末的降密系数; 2) 在 UO_2 芯块生产线上进行试验验证。

工艺试验的 U_3O_8 粉末添加比例分别为 5%、10%、15%。添加试验各步详情如下。

1) 混料 U_3O_8 粉末、 UO_2 粉末配料混合时间为 15 min,工艺试验在 500 mL 锥形瓶中手工摇动混合,验证试验在生产线锥形混合器中混合。

2) 预压 工艺试验不进行预压,直接将 UO_2 粉末称重填模;验证试验预压在 YB79-63 液压机上进行,预压饼密度为 $(5.1 \pm 0.1)\text{ g/cm}^3$;预压饼厚度为 8~12 mm。

3) 制粒 工艺试验不制粒,直接成型;验证试验在 YK-160 型制粒机上进行,筛网孔径 1.5 mm。

4) 球化和混硬脂酸锌 工艺试验不球化、不混硬脂酸锌,且采用外润滑;验证试验球化和混硬脂酸锌均在双锥混料器中进行,球化时间为 8~20 min,混硬脂酸锌加入量 0.25%。

5) 压制成型 工艺试验在 WE-300B 压机上进行,阴模内径为 $\phi 10.10\text{ mm}$;验证试验在 C、Y 压机上进行,阴模内径为 $\phi 10.10\text{ mm}$,选定正常生产工艺参数,生坯密度为 $(5.80 \pm 0.05)\text{ g/cm}^3$,生坯高度为 15~16 mm,装舟量为 6 层/舟,按 7 块/舟取样抽检生坯密度。

6) 烧结 工艺试验生坯放在带孔隔板上,置于任意一舟内,在 FHD 炉中进行,烧结温度为 $1750\text{ }^\circ\text{C}$,推舟间隔时间为 40~45 min,烧结后 100%检测水浸密度;验证试验亦在 FHD 炉中进行,烧结条件与工艺试验相同,烧结后按 23 块/舟取样检测水浸密度。

7) 磨削 工艺试验和验证试验均在 M1050A 无心磨床上进行。

8) 外观检查 按芯块外观技术标样图 100%进行人工外观检查。

3 结果与讨论

3.1 U_3O_8 粉末质量

典型合格 U_3O_8 粉末的性能列于表 1~4。其中, ρ_s 为松装密度, ρ_t 为振实密度, d 为粉末粒径。

JTT1002 规定 U_3O_8 粉末杂质含量如下:

表 1 来自磨削渣的 U_3O_8 粉末的物理化学性能Table 1 Physical and chemical performance of U_3O_8 powder from grinding scrap

批号	铀含量/%	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	O/U 原子比	ρ_a / ($g \cdot cm^{-3}$)	ρ_t / ($g \cdot cm^{-3}$)	$w(H_2O)/\%$	$d/\mu m$
JTT1002 要求	84.2~85.0	1.00~1.70	2.60~2.70	0.90~1.60	1.60~2.60	<0.4	
34M9800+	84.62	1.48	2.66	1.10	2.00	0.16	
37M9900+	84.85	1.24	2.66	1.05	1.89	0.06	
37M9902+	84.87	1.55	2.65	1.09	1.96	0.10	
37M0001+	84.36	1.50	2.67	1.22	2.13	0.10	2.8
37M0002+	84.20	1.19	2.66	1.28	2.08	0.12	2.6
	(84.58)	(1.39)	(2.66)	(1.15)	(2.01)	(0.11)	(2.7)

注:括号内为所有批号的平均值

表 2 来自磨削渣的 U_3O_8 粉末全分析数据Table 2 Impurity content in U_3O_8 powder from grinding scrap

批号	U_3O_8 粉末中的杂质含量 ¹⁾ $w/(\mu g \cdot g^{-1})$									
	Ag	B	Cd	Ni	Cu	Mo	Pb	Mg	Ca	
34M9800+		<0.4	<0.2	<20	30	<10	<2	<10	<20	<20
37M9900+		<0.4	<0.2	<20	<10	<10	<2	<10	<20	<20
37M9902+	<0.2	<0.4	<0.2	<20	21	<10	<2	<10	<20	<20
37M0001+		<0.4	<0.2	<20		<10		<10	<20	<20
37M0002+		<0.4	<0.2	<20		<10		<10	<20	<20

批号	U_3O_8 粉末中的杂质含量 ¹⁾ $w/(\mu g \cdot g^{-1})$									
	Mn	Sn	Fe	Cr	Co	Al	In	Si	Bi	Ti
34M9800+	<10	<2	27	16	<10	<10	<2	<20	<2	
37M9900+	<10	<2	33	21	<10	<10	<2	<20	<2	
37M9902+	<10	<2	40	10	<10	<10	<2	30	<2	
37M0001+			44	<10		<10		23		<4
37M0002+			26	10		<10		20		<4

注:1) 以每克 U_3O_8 计表 3 来自废块的 U_3O_8 粉末物理化学性能Table 3 Physical and chemical performance of U_3O_8 powder from defective UO_2 pellets

批号	铀含量/%	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	O/U 原子比	ρ_a / ($g \cdot cm^{-3}$)	ρ_t / ($g \cdot cm^{-3}$)	$w(H_2O)/\%$	$d/\mu m$
JTT1002 要求	84.2~85.0	0.30~0.80	2.60~2.70	1.40~1.80	2.20~2.70	<0.4	
34E9801+	84.86	0.69	2.65	1.58	2.65	0.11	
37E9901+	84.72	0.62	2.66	1.53	2.21	0.15	
37E0001+	84.60	0.54	2.66	1.69	2.51	0.10	9.7
	(84.73)	(0.62)	(2.66)	(1.60)	(2.48)	(0.12)	(9.7)

注:括号内为所有批号的平均值

元素 B、Cd 的含量限值均为 $1 \mu g/g$, 其当量因子(EBC)分别为 1 和 0.317 2; 元素 Al、Ca、Mg、Si、Ti 含量之和 ≤ 750 , 其 EBC 分别为 1.27×10^{-4} 、 2×10^{-4} 、 4.1×10^{-6} 、 8.2×10^{-5} 、

1.8×10^{-3} ; 元素 Cr、Mo、Fe、Ni 含量之和 ≤ 500 , 其 EBC 分别为 8×10^{-4} 、 4×10^{-4} 、 6×10^{-4} 、 1.1×10^{-4} 。

从表 1~4 可看到, 无论是来自磨削渣还是

表 4 来自废块的 U_3O_8 粉末全分析数据
Table 4 Impurity content in U_3O_8 powder from defective UO_2 pellets

批号	U_3O_8 粉末中的杂质含量 ¹⁾ $w/(\mu g \cdot g^{-1})$								
	B	Cd	Ni	Cu	Mo	Pb	Mg	Ca	Mn
34E9801+	<0.4	<0.2	<20	<10	<10	<2	<10	<20	<10
37E9901+	<0.4	<0.2	<20	<10	<10	<2	<10	<20	<10
37E0001+	<0.4	<0.2	<20		<10		<10	<20	

批号	U_3O_8 粉末中的杂质含量 ¹⁾ $w/(\mu g \cdot g^{-1})$									
	Sn	Fe	Cr	Co	Al	In	Si	Bi	C	Ti
34E9801+	<2	51	13	<10	<10	<2	<20	<2	<10	
37E9901+	<2	48	20	<10	<10	<2	<20	<2	<10	
37E0001+		42	18		<10		<20			<4

注:1) 以每克 U_3O_8 计

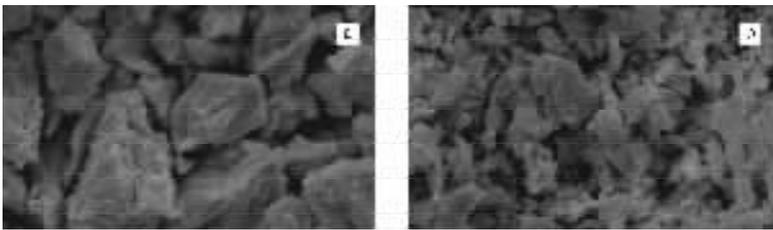


图 1 来自废块(a)和磨削渣(b)的 U_3O_8 粉末 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrograph of U_3O_8 powder from defective UO_2 pellets(a) and grinding scrap(b)

来自废块的 U_3O_8 粉末,粉末质量皆符合技术条件 JTT1002 要求(全分析杂质含量因技术条件升版,有些值未测,以元素 B、Cd、Al、Ca、Mg、Si、Ti、Cr、Mo、Fe、Ni 为主),可用于芯块制造。JTT1002 中的比表面积、松装密度和振实密度等物理性能对来自磨削渣和废块的 U_3O_8 粉末是不同的,具体要求参见表 1 和 3。

因 U_3O_8 粉末制备流程中有过筛工序,故技术条件中对粒度无严格要求。粉末的比表面积、松装密度和振实密度能够反映粒度大小。来自磨削渣的 U_3O_8 粉末较来自废块的 U_3O_8 粉末颗粒细,其 SEM 照片示于图 1。来自磨削渣的 U_3O_8 粉末平均粒径为 2.6 和 2.8 μm ,来自废块的 U_3O_8 粉末平均粒径为 9.7 μm 。相应地,来自磨削渣的 U_3O_8 粉末比表面积大,松装密度和振实密度低,粉末活性较高。

3.2 降密系数

降密系数系指每添加 1% U_3O_8 粉末所引起的 UO_2 芯块密度相对基体密度的降低值,通常表示为理论密度的百分数。来自磨削渣 U_3O_8 粉末的降密系数平均值为 0.04% T. D. ;

来自废块 U_3O_8 粉末的降密系数平均值为 0.123% T. D.。采用以上降密系数与其它添加剂进行配料,实际生产了 42 t UO_2 芯块,几何密度值全部控制在 $(95\% \pm 0.5\%)$ T. D. 范围内。这充分说明,上述降密系数可适用于大批生产,但今后还须通过工艺试验结果进行定期或不定期修正。

来自磨削渣的 U_3O_8 粉末的降密系数较小,它对芯块密度的影响也较小,因此,可灵活调节此类 U_3O_8 粉末加入量。

3.3 烧结密度

添加 U_3O_8 粉末的目的是调节 UO_2 芯块密度和微观结构,保证最终 UO_2 芯块符合图纸及技术条件要求。随着 U_3O_8 粉末添加量的增加,烧结密度降低(图 2)。图中,横坐标为来自废块 U_3O_8 粉末的添加比例,纵坐标为烧结后的芯块密度,以理论密度的百分数% T. D. 表示。

须根据 UO_2 粉末的基体密度控制 U_3O_8 粉末的加入量。来自磨削渣的 U_3O_8 粉末加入量不超过 5%;来自废块的 U_3O_8 粉末加入量不超

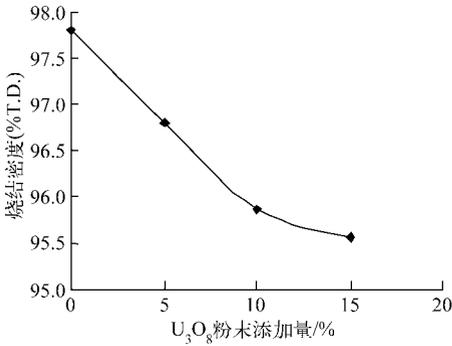


图2 芯块烧结密度与 U_3O_8 粉末添加比例间的关系

Fig. 2 Sintering density of pellet versus adding proportion of U_3O_8 powder

过 16%；二者总的最大加入量不能超过 20%。

3.4 热稳定性

U_3O_8 粉末的添加影响 UO_2 芯块的热稳定性。随着 U_3O_8 粉末加入量的增加,芯块热稳定性降低(热稳定性测量 $\Delta\rho$ 值偏大)。这一结果与多年来生产实践的统计结果相吻合。提高烧结密度可使芯块的热稳定性提高(热稳定性测量 $\Delta\rho$ 值较小)。从芯块制造过程看,将烧结密度严格控制在 $(95\% \pm 0.5\%) T.D.$ 的上限方能保证 UO_2 芯块有很好的热稳定性。

3.5 晶粒尺寸

根据实际生产的统计结果,加入来自废块的 U_3O_8 粉末后,芯块的晶粒尺寸比基体晶粒尺寸小;加入来自磨削渣的 U_3O_8 粉末后,芯块的晶粒尺寸比基体晶粒尺寸大。

U_3O_8 粉末对晶粒尺寸的影响机理目前尚难以确认。但可认为,粉末压件在烧结过程中将发生扩散、蠕变和再结晶等一系列物理化学变化^[1]。来自磨削渣 U_3O_8 粉末的降密系数小,它的活性比来自废块 U_3O_8 粉末的高,加之它的粉末颗粒细,经混合后均匀,成型生坯后,在高温长时间烧结再结晶过程中,氧原子、铀原子的自扩散加快,缩短了晶格蠕变过程,从而提高了聚集再结晶和晶粒长大速率,在相同的成型和烧结工艺条件下,能够促使晶粒快速长大。但必须说明,晶粒尺寸大小与原始 UO_2 粉末的基体密度高低、基体芯块晶粒尺寸大小密切相

关,也与添加剂种类、添加比例、混合均匀程度和烧结工艺参数等密切相关。另外,孔隙、粉末表面的薄膜(吸附的气体,氧化物等),以及因烧结熔化而出现的晶界物质均会阻碍聚集再结晶的进行,阻碍晶粒超出单个颗粒范围而长大^[2]。因此,芯块孔隙大小、分布和所占的比例是影响晶粒尺寸大小的主要因素之一。从以往的生产实践看,加入不同比例来自废块的 U_3O_8 粉末后, UO_2 芯块的晶粒尺寸均为减小。来自磨削渣的 U_3O_8 粉末对晶粒尺寸长大有显著贡献,并随加入比例的增加,贡献越明显。

为使芯块具有较大的晶粒尺寸(10~20 μm),须采用高活性且性能稳定的 UO_2 粉末,并把 U_3O_8 粉末和其它添加剂一起加入到 UO_2 粉末中,经混合均匀、制粒成型后,在高温长时间下烧结。这样,可制备出符合技术指标要求的芯块。

3.6 几何尺寸、外观

对工艺试验和验证试验制备的芯块,经磨削外检、几何尺寸测量无异常后,特别是对验证试验制备的芯块,严格按芯块技术条件要求进行检测。检测结果均符合技术条件要求,成品率达到 97% 以上。

4 结论

无论是来自废块还是磨削渣的 U_3O_8 粉末,取样分析结果符合技术条件后,根据配料计算程序,均能和其它添加剂一同加入到各种性能的 UO_2 粉末中,按 UO_2 芯块制备工艺条件,可制备出符合 UO_2 芯块技术条件的产品,从而达到回收利用的目的。

鉴于存在添加磨削渣 U_3O_8 粉末使 UO_2 芯块晶粒尺寸长大的现象,有必要就磨削渣 U_3O_8 粉末对芯块晶粒成长的影响机理进行深入研究。

参考文献:

- [1] 费多尔钦科 И. М. 粉末冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社,1974:241-256.
- [2] 伍志明,肖启一,黎应斌. 二氧化铀粉末冶金工艺学[R]. 宜宾:宜宾核燃料元件厂,1992.