

## 二氧化铀基事故容错燃料芯块研究进展

高 瑞<sup>1</sup>, 杨振亮<sup>1</sup>, 李冰清<sup>1</sup>, 黄华伟<sup>2</sup>, 马赵丹丹<sup>2</sup>, 程 亮<sup>1</sup>,  
贾建平<sup>1</sup>, 褚明福<sup>1</sup>, 刘 彤<sup>2</sup>, 张鹏程<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 江油 621700)

(2. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518031)

**摘 要:** 福岛核事故之后, 现有核电站面对重大事故的固有安全性不足还是引起了世界核能研究领域的高度重视, 事故容错燃料 (accident tolerant fuel, ATF) 的概念也由此产生。事故容错燃料能够在较长时间内抵抗冷却剂丧失事故, 还能保持或提高正常工况下的性能。考虑到二氧化铀 ( $\text{UO}_2$ ) 是目前在核反应堆中得到大规模应用的核燃料, 在不影响  $\text{UO}_2$  中子特性的前提下提高其热导率成为近期最有可能得到应用的技术。因此, 在众多事故容错燃料体系中,  $\text{UO}_2$  基事故容错燃料成为目前研究的重点。主要针对目前  $\text{UO}_2$  基事故容错燃料芯块的研究进展进行了综述。

**关键词:** 事故容错燃料; 反应堆; 核电安全; 热导率; 二氧化铀

**中图分类号:** TL352. 21    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962(2019)01-0058-10

## Research Progress of Uranium Dioxide Based Accident Tolerant Fuel

GAO Rui<sup>1</sup>, YANG Zhenliang<sup>1</sup>, LI Bingqing<sup>1</sup>, HUANG Huawei<sup>2</sup>, MA Zhaodandan<sup>2</sup>,  
CHENG Liang<sup>1</sup>, JIA Jianping<sup>1</sup>, CHU Mingfu<sup>1</sup>, LIU Tong<sup>2</sup>, ZHANG Pengcheng<sup>1</sup>

(1. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621700, China)

(2. China Nuclear Power Technology Research Institute, Shenzhen 518031, China)

**Abstract:** The safety of current nuclear plant has attracted more and more attention since Fukushima earthquake in Japan which generated serious accident of nuclear reactors. Thus the concept of accident tolerant fuel (ATF) was suggested, which could keep resistance to loss of coolant accident and improving the performance under normal working condition. Among the several materials of ATF, uranium dioxide ( $\text{UO}_2$ ) based fuel which enhances the thermal conductivity without affecting the neutron property has been considered the most significant frame fuel applied in current nuclear reactors. As a result,  $\text{UO}_2$  based ATF has also been considered the most important currently. In this paper the research progress of  $\text{UO}_2$  based ATF has been reviewed.

**Key words:** accident tolerant fuel; nuclear reactor; safety of nuclear power; thermal conductivity;  $\text{UO}_2$

### 1 前 言

随着人类对于能源需求的快速增加以及对环境保护的日益重视, 核能由于具有高能量密度和低污染排

放等优点, 重要性日益凸显, 成为未来能源构成的重要组成部分。我国将在未来 20 年进行大规模的核电建设, 以摆脱对化石能源的过度依赖, 同时减少环境污染。根据《能源发展战略行动计划(2014~2020 年)》, 拟在 2020 年前将核电装机量提升至 5800 万千瓦, 在建 3000 万千瓦<sup>[1]</sup>。核燃料材料研究是核能应用的重要基础, 占据了核燃料元件乃至反应堆的核心位置, 其性能是核能应用技术成败与核反应堆安全的关键。

2011 年福岛核事故进一步引发了全世界对核电安全的关注。虽然其成因复杂, 包括反应堆老化、设计缺陷、应急处理措施不当等因素, 但现有核燃料元件

收稿日期: 2018-03-31    修回日期: 2018-06-02  
基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0702400); 自然科学基金项目(21501156); 国家重大专项(2015ZX06004001)  
第一作者: 高 瑞, 男, 1987 年生, 副研究员, 硕士生导师  
通讯作者: 张鹏程, 男, 1964 年生, 研究员, 博士生导师,  
Email: 13981102769@163.com  
刘 彤, 女, 1974 年生, 研究员级高工, Email:  
liutong@cgnpc.com.cn  
DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.01.07

面对重大事故的固有安全性不足还是引起了世界核能研究领域的高度重视。它暴露了目前在世界上广泛应用的二氧化铀-锆( $\text{UO}_2\text{-Zr}$ )轻水堆燃料体系在抵抗严重事故方面存在重大安全风险。在该事故发生后,世界各国对核能安全又有了新的认识,核燃料及其包壳材料在超基准事故条件下的本质安全性要求使得核燃料材料有了升级换代的强烈驱动<sup>[2]</sup>。在此背景下,事故容错燃料的概念应运而生,其具体是指与目前的燃料体系相比,能够在较长时间内抵抗冷却剂丧失事故,同时还能保持或提高其在正常工况下性能的燃料系统<sup>[3,4]</sup>。2013年,国家能源局和中国广核集团在国内外首次发起事故容错燃料的研讨,2015年由中广核牵头的国家科技重大专项《事故容错燃料关键技术研究》立项,并正式掀起了事故容错燃料在中国的研发热潮。

$\text{UO}_2$ 是现阶段商业核电站中广泛应用的核燃料芯块材料<sup>[2]</sup>。 $\text{UO}_2$ 具有熔点高、各向同性、辐照稳定性好、对水的抗腐蚀性好以及与包壳材料相容性好等优点。其不足之处在于热导率低,工作时燃料芯块内部温度梯度陡峭,易导致芯块内部热应力增大以及裂变气体释放等问题<sup>[3]</sup>,对核电站的安全造成隐患,这也是导致福岛核

事故的原因之一。

因此,为了提升核反应堆的安全性、改进核燃料的燃耗、降低核电成本,制备新型事故容错燃料芯块具有重要的意义。目前有若干技术路线,如掺杂型高热导率 $\text{UO}_2$ 芯块、大晶粒 $\text{UO}_2$ 芯块、铀硅合金( $\text{U}_3\text{Si}_2$ )芯块、氮化铀( $\text{UN}$ )芯块、美国橡树岭国家实验室提出的全陶瓷微密封芯块(FCM)以及中国广核集团提出的惰性基弥散燃料芯块(IMDP)等<sup>[4,5]</sup>。考虑到 $\text{UO}_2$ 是目前在核反应堆中得到大规模应用的核燃料,在不影响 $\text{UO}_2$ 中子特性的前提下提高其热导率成为近期最有可能得到应用的技术,可以直接针对目前运行的大量反应堆进行直接改进,提高其安全性能,得到了全世界核能领域科研工作者的广泛关注<sup>[6-8]</sup>。

作为事故容错燃料概念的提出方和研究领域的领跑者,美国能源部(DOE)制定了长达20年的事故容错燃料的研究计划,如图1所示<sup>[9]</sup>。从图中可以看到,在芯块研究方向,改进 $\text{UO}_2$ 芯块处于近期研究的核心地位。中广核研究院与中国工程物理研究院材料研究所联合研发团队也制定了热导率增强型 $\text{UO}_2$ 芯块、大晶粒 $\text{UO}_2$ 芯块、IMDP芯块的研发战略,目前本团队已经取得了多项研发成果。

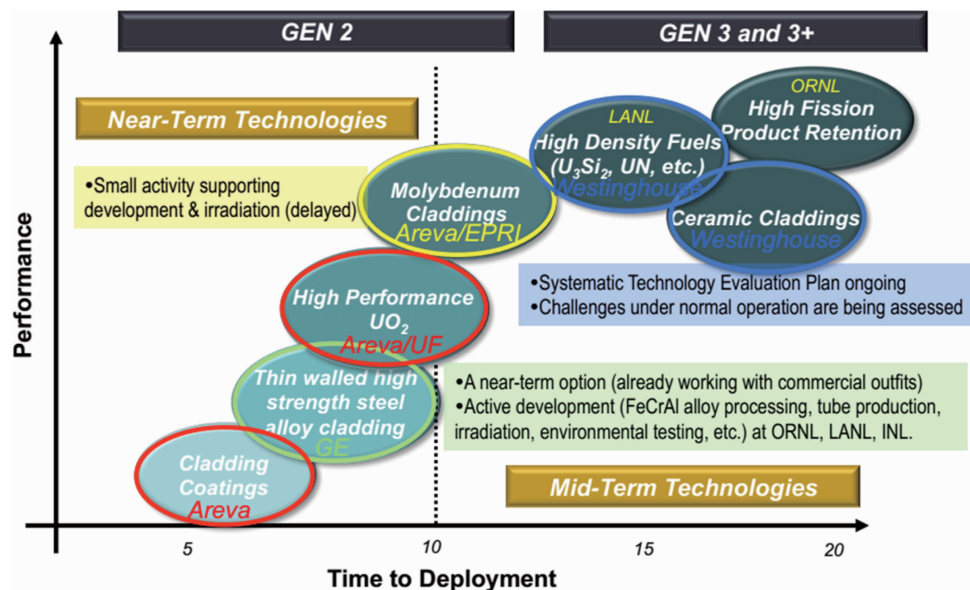


图1 美国能源部制定的事故容错燃料发展路线图<sup>[9]</sup>

Fig. 1 Development map of accident tolerant fuel formulated by DOE of America<sup>[9]</sup>

## 2 二氧化铀基事故容错燃料芯块研究进展

针对 $\text{UO}_2$ 热导率低的结构因素,科技工作者对其进行了深入的研究。2008年,Savrasov等<sup>[10]</sup>通过分子动力学计算发现, $\text{UO}_2$ 晶格中声子传播的高度非谐性使其不能有效

参加热传导,从而导致本征热导率处于很低的水平。

目前,提高 $\text{UO}_2$ 核燃料热导率主要有以下2种技术路线:添加高热导率第二相,制备热导率增强型 $\text{UO}_2$ 芯块;制备大晶粒度的 $\text{UO}_2$ 燃料芯块,减少晶界处热传导损耗。

## 2.1 热导率增强型 $\text{UO}_2$ 芯块

使用高热导率材料对  $\text{UO}_2$  进行掺杂改性从而提高其热导率成为近年来的研究热点,多种材料曾被用作掺杂改性材料。综合考虑掺杂改性材料与  $\text{UO}_2$  的化学相容性、稳定性、与锆合金包壳层的化学相容性、抗辐照性能、中子散射截面等性能,目前适合对  $\text{UO}_2$  核燃料进行掺杂改性的材料主要有氧化铍 ( $\text{BeO}$ )、碳化硅 ( $\text{SiC}$ )、金属材料、碳纳米材料等。

### 2.1.1 $\text{BeO}$ 增强 $\text{UO}_2$ 芯块

$\text{BeO}$  具有热导率高、化学稳定性好、与包壳材料相容性好、中子吸收截面低等优势<sup>[11]</sup>,适合在核反应堆工作条件下应用<sup>[12, 13]</sup>。

1964 年,Reeve 等<sup>[14]</sup>就使用冷等静压法混合未退火的  $\text{UO}_2$  颗粒和  $\text{BeO}$ ,结果表明压制之后使用低温-高温两步退火,能够得到密度较高的产物,但采用该技术时  $\text{BeO}$  晶粒尺寸较难控制。

同年,Christie 等<sup>[15]</sup>使用热压法制备了  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  燃料,研究结果表明热压之前进行短时间 800  $^{\circ}\text{C}$  条件下的预退火能够在不影响产物密度的基础上改进 2 种材料的混合程度,但没能取得预期改善热导率的效果。Nishigaki 等<sup>[16]</sup>使用真空热压法制备了  $\text{BeO}/\text{UO}_2/\text{Be}$  燃料

芯块,该方法能够得到机械强度良好的燃料棒,但热导率并未得到明显的改善;另外,制备过程产生的  $\text{Be}$  蒸气具有剧毒,大大增加了操作难度。

1996 年, Ishimoto 等<sup>[17, 18]</sup>对  $\text{UO}_2$  中  $\text{BeO}$  种类和添加量对热导率的影响规律进行了理论模拟。研究结果表明,连续相  $\text{BeO}$  相对于非连续相  $\text{BeO}$  对  $\text{UO}_2$  核燃料热导率有着更明显的改善作用。当连续相  $\text{BeO}$  掺杂量为 10% (体积分数,下同)时,  $\text{UO}_2$  热导率将相对于标准芯块上升 50%。

2005 年,美国普渡大学的 Solomon 等<sup>[19]</sup>使用共烧结法获得了密度为 97% 理论密度 (TD) 的  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  芯块,获得了优良的性能。在 473 和 1273 K 条件下, 10% 掺杂比例  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  的热导率相对于标准  $\text{UO}_2$  芯块分别上升了 46.9% 和 34.5%。该结果与 Ishimoto 等的计算结果符合得较好。

为了证实  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  燃料芯块中连续相  $\text{BeO}$  的存在, Solomon 等<sup>[20]</sup>将其放入煮沸的硝酸中 1 h,将  $\text{UO}_2$  全部侵蚀,得到  $\text{BeO}$  骨架,如图 2 所示,从实物照片和 SEM 照片中均可看到掺杂在燃料芯块中的  $\text{BeO}$  具有良好的连续性,从而保证了对燃料芯块热导率的有效提升<sup>[20]</sup>。

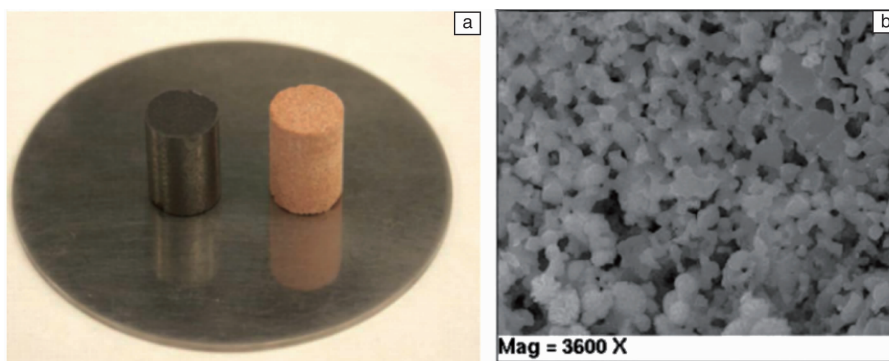


图 2 硝酸溶解前后的  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  燃料芯块照片 (a),  $\text{BeO}$  骨架的 SEM 照片 (b)<sup>[20]</sup>

Fig. 2 Photos of  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  fuel pellets before and after dissolved by nitric acid (a), SEM image of  $\text{BeO}$  skeleton (b)<sup>[20]</sup>

2008 年,McCoy 等<sup>[21]</sup>还进一步研究了在核反应堆工作条件下不同比例  $\text{BeO}$  掺杂的  $\text{UO}_2$  燃料芯块的堆内行为。如图 3 所示,由于热导率的提高,工作条件下  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  芯块相对于标准芯块内部的温度梯度相应下降,从而芯块的工作寿命提高、安全性能改善;此外,添加 10%  $\text{BeO}$  的  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  芯块相对于标准芯块内部的温度梯度降低了 38% 左右。

另外,与标准燃料芯块相比,掺杂 10%  $\text{BeO}$  的燃料芯块燃耗从 65 增至 72.2  $\text{GWd/MTU}$ 。同时,中心温度明显下降,在燃耗为 60  $\text{GWd/MTU}$  的条件下,从

700  $^{\circ}\text{C}$  降至 550  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[21]</sup>。

在不同燃耗条件下,掺杂  $\text{BeO}$  的  $\text{UO}_2$  燃料芯块的裂变气体释放量均明显降低。当  $\text{BeO}$  掺杂量为 10% 时,芯块在 50  $\text{GWd/MTU}$  燃耗条件下裂变气体释放量仅为标准芯块的 20% 左右。内部压力的变化趋势也与之类似。在不同燃耗条件下,不同比例  $\text{BeO}$  掺杂的  $\text{UO}_2$  燃料芯块的内部压力均明显降低,当掺杂比例为 10% 时,  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  燃料芯块在 50  $\text{GWd/MTU}$  燃耗条件下内部压力相对于标准芯块下降了 50% 左右<sup>[21]</sup>。

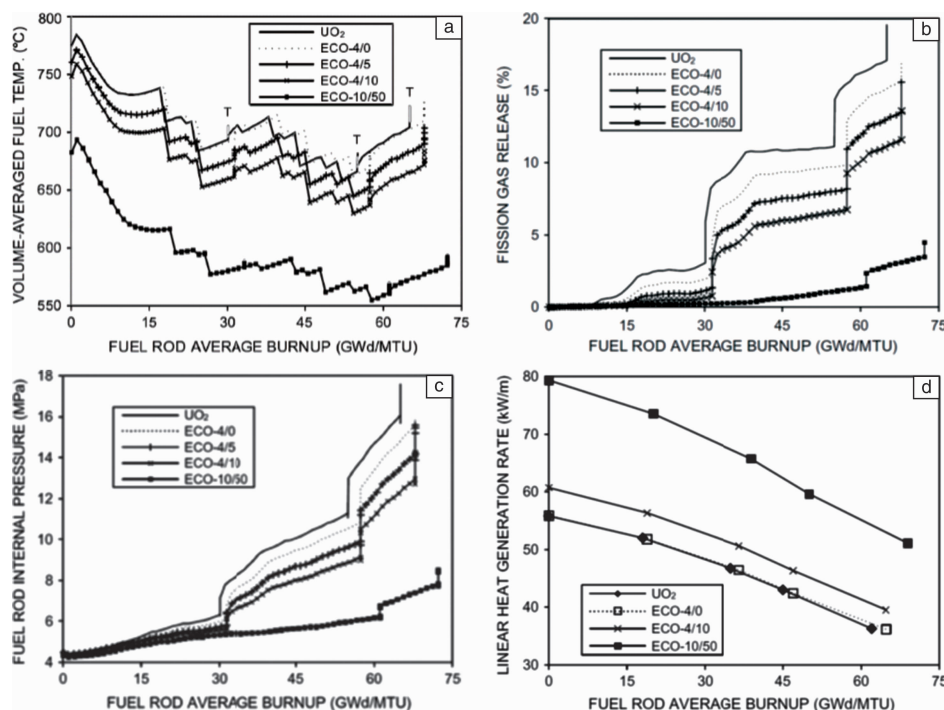


图3 不同燃耗条件下不同比例 BeO 掺杂  $\text{UO}_2$  芯块和标准燃料芯块在不同位置的平均温度(a), 裂变气体释放量(b), 内部压力(c), 冷却剂丧失事故中热生成速率(d)<sup>[21]</sup>

Fig. 3 Average temperature(a), gas release(b), fuel rod internal pressure (c) and linear heat generation rate (d) of  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  and  $\text{UO}_2$  pellets under different burnup<sup>[21]</sup>

通过计算, 在失水事故(lost of coolant accident, LOCA)条件下, 10% BeO 掺杂的  $\text{UO}_2$  燃料比相同质量的标准  $\text{UO}_2$  燃料芯块热传导速率提升了 41%<sup>[21]</sup>。综上所述, BeO/ $\text{UO}_2$  芯块相对于标准芯块能够较大程度上提高安全性能。

2017 年, 美国德克萨斯 A&M 大学通过改进制备工艺, 得到了在低温区域热导率相对于纯  $\text{UO}_2$  芯块提升 90% 左右的  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  复合芯块, 如图 4 所示, 但他们并未报道高温区域的热导率数据<sup>[22]</sup>。

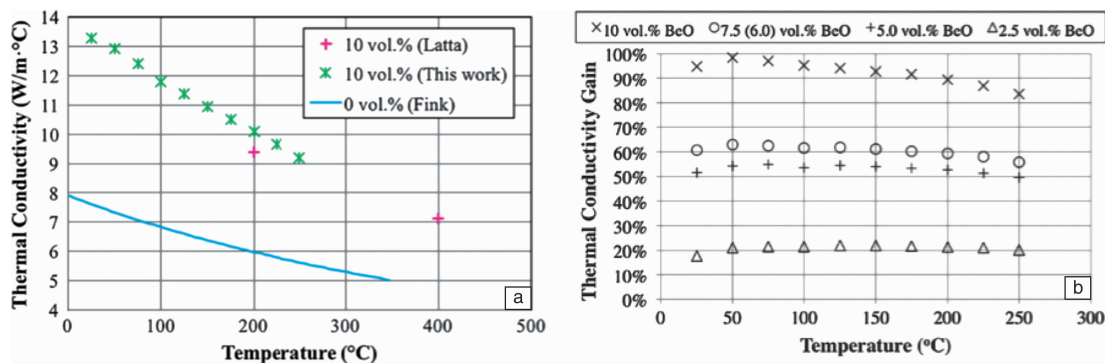


图4 不同温度下  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  复合芯块的热导率曲线(a), 不同 BeO 添加量条件时芯块热导率相对标准芯块的增长率(b)<sup>[22]</sup>

Fig. 4 Thermal conductivity curves of  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  pellets at different temperature (a), thermal conductivity gain with different BeO addition (b)<sup>[22]</sup>

目前对于  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  复合芯块热导率改进研究的温度区间始终在 1000 °C 以下, 而对近事故工况的高温区域的性能并无相应研究结果。目前研究均聚焦于热导率性能, 对另一项对燃料安全性能至关重要的参数——热膨胀系数缺乏研究。这也导致了对于  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  复合芯块事故工况下的工作性能判断缺乏实验数据的支持, 影响

了其实际应用。针对上述问题, 本研发团队<sup>[23]</sup>于 2018 年制备了 BeO 连续分布掺杂的  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  复合芯块, 并首次对其室温至高达 2000 °C 的热膨胀性能和室温至 1600 °C 条件下的热导率进行了研究, 研究结果分别如图 5 和图 6 所示。在 1600 °C 的条件下, 热导率相对于纯  $\text{UO}_2$  芯块提高了 62%。另外, 1500 ~ 1600 °C 温度范



围内, 该芯块发生了软化、应力释放和再烧结行为。该研究结果填补了  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  复合芯块在近事故工况的高

温区域热物理性能研究的空白, 对  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  复合芯块在反应堆中的应用设计具有重要的参考价值。

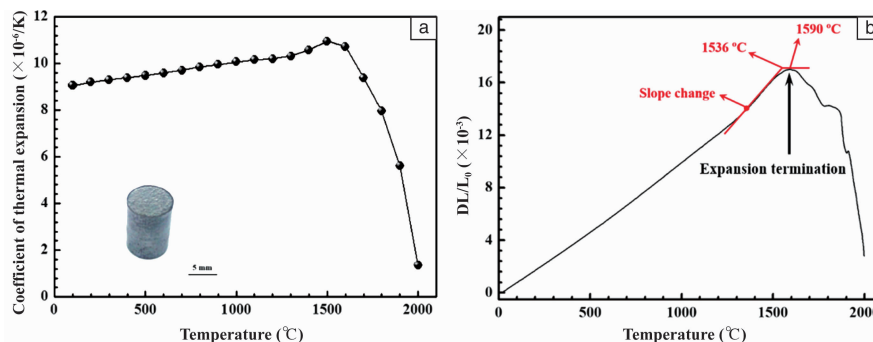


图 5  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  复合芯块室温至 2000 °C 的热膨胀系数 (a) 和热膨胀曲线 (b) [23]

Fig. 5 The coefficient of thermal expansion (a) and thermal expansion curve (b) of  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  pellet from room temperature to 2000 °C [23]

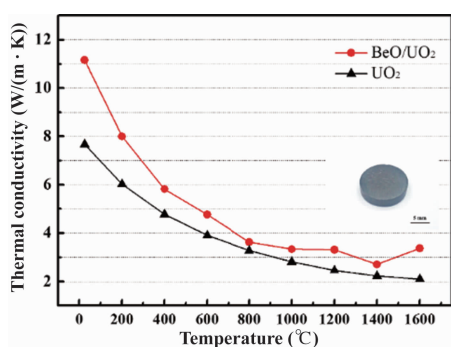


图 6  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  复合芯块室温至 1600 °C 的热导率曲线 [23]

Fig. 6 Thermal conductivity curves of  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  pellet from room temperature to 1600 °C [23]

连续相 BeO 掺杂能够有效提高  $\text{UO}_2$  燃料芯块的热导率, 从而降低工作条件下燃料的温度梯度、裂变气体释放量以及内部压力, 最终达到提升燃料芯块安全性的目标。BeO 掺杂  $\text{UO}_2$  燃料芯块具有良好的经济效益和应用前景。但 BeO 的剧毒特性仍然是该技术应用需要注意的问题。另外, BeO 在辐照条件下的热导率及其他性能的变化情况仍然需要进一步评估, 目前相关研究正在进一步进行中 [24]。

### 2.1.2 SiC 增强 $\text{UO}_2$ 芯块

SiC 具有物理化学特性优良及抗辐照性能好的优点, 在核工业中具有广泛的应用前景 [25-28]。在 527 °C 条件下单晶 SiC 和多晶 SiC 的热导率分别为  $\text{UO}_2$  的 30 倍和 10 倍, 掺杂 SiC 之后预期能够有效改善  $\text{UO}_2$  的热导率 [29, 30]。另外, SiC 还具有高熔点、高化学稳定性、低中子俘获截面等一系列优良的物理化学特性, 相对于 BeO 其具有无毒、各向同性且在辐照条件下不易导致燃料芯块开裂等优势。因此 SiC 也成为掺杂改性  $\text{UO}_2$  热导率的重点研究对象 [31, 32]。

通常情况下  $\text{UO}_2$  燃料芯块是通过将  $\text{UO}_2$  粉末研磨造粒成形, 然后在 1700 °C 左右的氢气还原性气氛中进行烧结得到的。这样的高温条件是为了保证产物的密度能够达到理论密度的 95% 左右, 以适合在反应堆中使用。但是, 温度过高时 SiC 会与  $\text{UO}_2$  发生化学反应并产生气体。Solomon 等 [33] 通过进一步的研究发现在 1350 °C 以上二者之间的化学反应就会发生, 该温度大大低于  $\text{UO}_2$  燃料芯块的烧结温度。因此, 如何避免 SiC 与  $\text{UO}_2$  之间的化学反应的问题受到广泛关注。

2006 年, Solomon 等通过前驱体浸渍裂解 (PIP) 法制备了不同比例 SiC 掺杂的  $\text{UO}_2$  燃料芯块 [33]。该方法获得了理论密度达到 96% 的  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合材料。为了避免 SiC 与  $\text{UO}_2$  之间的化学反应, 烧结温度为 1300 °C。但相比于标准  $\text{UO}_2$  燃料芯块, 该方法制备的  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合芯块热导率并未得到提高。其可能的解释为 PIP 法在 1400 °C 以下制备得到的 SiC 存在缺陷, 这些缺陷作为声子散射中心降低了燃料芯块的热导率。

为了避免 PIP 法的缺陷, 美国佛罗里达大学的 Tulenko 等直接将 SiC 晶须与  $\text{UO}_2$  混合, 使用热压烧结制备得到分布均匀、理论密度大于 95% 的  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合材料, 但其热导率相对于标准芯块并没有明显改善。其可能的解释为该方法制备得到的复合材料中  $\text{UO}_2$  与 SiC 的接触不够充分, 界面热阻值较大, 从而导致了上述结果 [34]。

另外, Tulenko 等还尝试了使用化学气相沉积 (CVD) 法在  $\text{UO}_2$  表面直接覆盖一层 SiC 以改善二者之间的接触, 从而提高热导率。但该方法存在一个严重的问题, 即 CVD 法使用的气态前驱体在高温条件下极易被  $\text{UO}_2$  氧化或分解 [34]。

2013 年, Subhash 和 Tulenko 等采用放电等离子体

烧结 (spark plasma sintering, SPS) 法制备了  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合材料<sup>[35, 36]</sup>, 该方法与传统烧结方法相比, 具有一系列显著的优势。首先, 其在较低温度下烧结很短时间就能够得到普通烧结方法在高温下烧结得到的密度; 其次, 在较低的烧结温度和短暂的烧结时间下, 可以有效

避免  $\text{SiC}$  与  $\text{UO}_2$  之间的化学反应, 如图 7 所示。使用 SPS 法在不同温度下烧结得到的含有 10%  $\text{SiC}$  的  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合材料芯块热导率相对标准  $\text{UO}_2$  燃料芯块得到了明显的上升, 在 100, 500, 900  $^{\circ}\text{C}$  条件下分别提高了 54.9%, 57.4%, 62.1%, 明显改善了燃料芯块的热传导性能<sup>[36]</sup>。

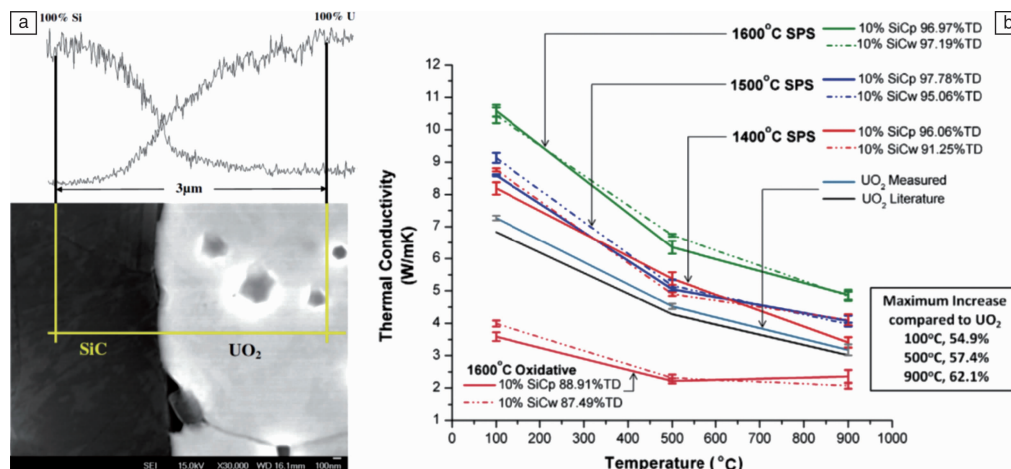


图 7 SPS 法制备的  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合材料 SEM 照片与 EDS 线扫描结果 (a), 热导率曲线 (b)<sup>[36]</sup>

Fig. 7 SEM image with EDS linear scanning result (a) and thermal conductivity curves (b) of  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  prepared by SPS method<sup>[36]</sup>

与  $\text{UO}_2/\text{BeO}$  芯块存在同样的问题,  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合芯块仍然缺乏近事故工况高温区的热物理性能研究。本研发团队于 2018 年对  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合芯块中  $\text{SiC}$  添加含量和制备工艺对其热物理性能的影响规律进行了系统研究, 并得到了室温至 1600  $^{\circ}\text{C}$  的热物理性能<sup>[37]</sup>。如图 8

所示,  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合芯块在 1600  $^{\circ}\text{C}$  条件下热导率相对于  $\text{UO}_2$  芯块提升显著。另外,  $\text{SiC}$  的添加能够有效降低  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合芯块的热膨胀系数。该研究结果对进一步分析  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合芯块的堆内行为和应用前景具有重要意义。

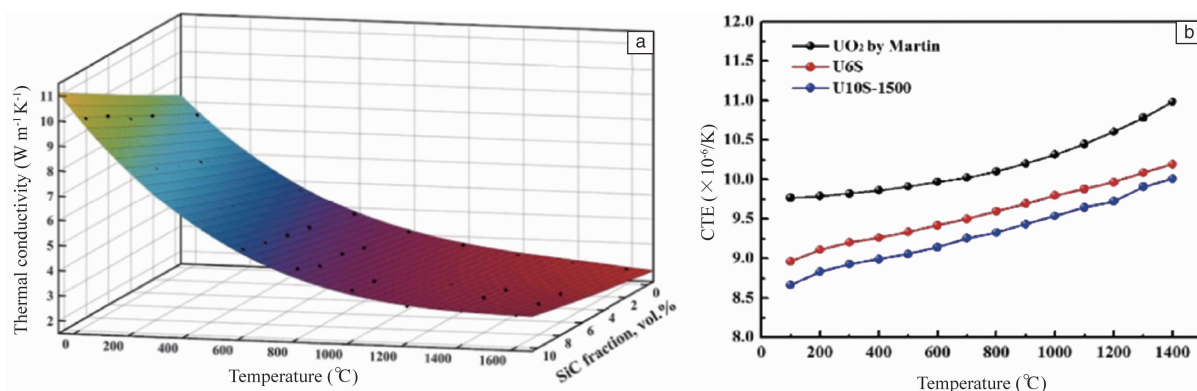


图 8 不同  $\text{SiC}$  含量和烧结温度条件下  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合芯块的热导率 (a) 和热膨胀曲线 (b)<sup>[37]</sup>

Fig. 8 Thermal conductivity (a) and thermal expansion curves (b) of  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  with different  $\text{SiC}$  addition under different sintering temperature<sup>[37]</sup>

SPS 法目前被认为是  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合材料燃料芯块最有前景的制备方法。但该方法目前仅在实验室取得了成功, 较难用于大规模工业制造, 且该方法制备的  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合材料在辐照条件下性能的变化还缺乏系统的研究。

### 2.1.3 其他材料增强 $\text{UO}_2$ 芯块

除  $\text{BeO}$  和  $\text{SiC}$  之外, 近年来一些新材料体系也被引

入制备热导率增强型  $\text{UO}_2$  芯块, 如金属  $\text{Mo}$ 、碳纳米管、纳米金刚石等。

韩国原子能研究所向  $\text{UO}_2$  芯块添加 10% 的  $\text{Mo}$ , 得到了连续分布  $\text{Mo}$  包覆  $\text{UO}_2$  颗粒的结构, 如图 9 所示, 在 1000  $^{\circ}\text{C}$  条件下热导率相对标准芯块提高了 96%<sup>[38]</sup>, 并进一步采用微胞模型描述了  $\text{Mo}/\text{UO}_2$  的导热特性<sup>[39]</sup>。

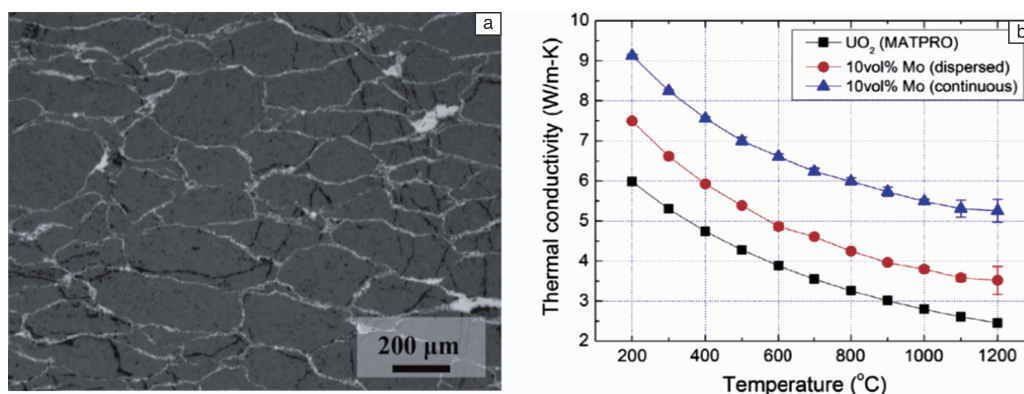


图 9  $\text{UO}_2/\text{Mo}$  复合芯块微观结构(a)与热导率曲线(b) [38]

Fig. 9 Microstructure (a) and thermal conductivity curves (b) of  $\text{UO}_2/\text{Mo}$  pellets [38]

从 2016 年起, 佛罗里达大学系统开展了向  $\text{UO}_2$  中添加碳纳米材料等第二相的工作。添加的第二相种类包括碳纳米管 [40] 和金刚石 [41] 等, 其热导率相对于  $\text{UO}_2$  芯块均有较为明显的提升。

上述将新材料体系引入  $\text{UO}_2$  芯块中做热导率增强相方面均取得了较为明显的效果, 但目前均处于起步阶段, 还需要进一步深入系统的研究。

## 2.2 大晶粒 $\text{UO}_2$ 芯块制备

晶界的阻挡是限制  $\text{UO}_2$  热导率的一个关键因素。2014 年, Ge 和 Subhash 等 [42] 研究了  $\text{UO}_2$  晶粒尺寸对其热导率的影响, 结果显示在不同温度下,  $\text{UO}_2$  热导率均呈现随着晶粒尺寸的增加而上升的趋势。美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 (LANL) 的研究结果表明,  $\text{UO}_2$  晶体中在不同取向的热导率不同, 而晶界的存在则会极大地导致热导率的降低。因此, 制备大晶粒尺寸的  $\text{UO}_2$  成为除添加热导率增强相之外提高  $\text{UO}_2$  核燃料热导率的另一重要手段 [43]。同时, 晶粒尺寸的增大还能够极大地改善燃料的裂变气体包容性, 对改进燃料安全性能有着重要的作用。

目前提高  $\text{UO}_2$  晶粒尺寸主要采用的方法是添加烧结助剂。目前应用于  $\text{UO}_2$  燃料制备的烧结助剂研究主要集中于各类金属和非金属氧化物, 如氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )、氧化铬 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 等。

1977 年, Singh 等 [44] 研究了通过添加  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  来增加  $\text{UO}_2$  的晶粒尺寸, 并取得了良好的效果。

1979 年, Killeen 等 [45] 同样使用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  来增加  $\text{UO}_2$  的晶粒尺寸, 在添加 0.5% (质量分数)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的情况下, 得到了晶粒尺寸约为 50  $\mu\text{m}$  的  $\text{UO}_2$ 。

2003 年, 颜学明等 [46] 研究了  $\text{UO}_2$  中添加  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对其晶粒尺寸的影响, 结果表明随着  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加,  $\text{UO}_2$  晶粒尺寸呈增加的趋势, 最终获得了最大晶粒尺寸约为 32  $\mu\text{m}$  的  $\text{UO}_2$ , 相对于未掺杂烧结得到的样品有了较为明显的增加。

2008 年, 马勇哲等 [47] 研究了使用  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂对  $\text{UO}_2$  烧结后的晶粒尺寸的影响。结果表明, 使用这 2 种烧结助剂后分别获得了晶粒尺寸为 37.2 和 42.1  $\mu\text{m}$  的  $\text{UO}_2$ , 超过标准芯块晶粒尺寸 (12  $\mu\text{m}$ ) 的 3 倍。

2011 年, 王辉等 [48] 研究了  $\text{UO}_2$  中掺杂  $\text{TiO}_2$  对其晶粒尺寸的影响, 如图 10 所示, 掺杂  $\text{TiO}_2$  之后的  $\text{UO}_2$  芯块随着烧结温度的上升, 晶粒尺寸的增加程度相对于标准芯块明显升高。2013 年, 他们对掺杂  $\text{TiO}_2$  的  $\text{UO}_2$  微球生长机理进行了进一步的研究, 认为掺杂  $\text{TiO}_2$  能够有效降低  $\text{UO}_2$  晶粒生长的活化能 [49]。另外, 在烧结后期, 部分区域可能形成高价态的  $\text{UO}_{2+x}$  ( $x$  为 0.25) 相, 加快了铀原子扩散速度, 加速了晶粒生长。

2014 年, Kuri 等 [50] 使用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂来增加  $\text{UO}_2$  晶粒尺寸, 并从  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  晶体结构出发, 通过量子化学计算研究其对  $\text{UO}_2$  晶粒尺寸的影响机理, 并最终得到了晶粒尺寸为 48  $\mu\text{m}$  的  $\text{UO}_2$ , 相对于标准芯块有了明显的增加。

2017 年, 本研发团队使用金属 Cr 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂, 在制备工艺上进行改进和创新, 制备得到了平均晶粒尺寸超过 100  $\mu\text{m}$  的大晶粒  $\text{UO}_2$  芯块, 相对于标准芯块晶粒尺寸提高了一个数量级, 如图 11 所示。



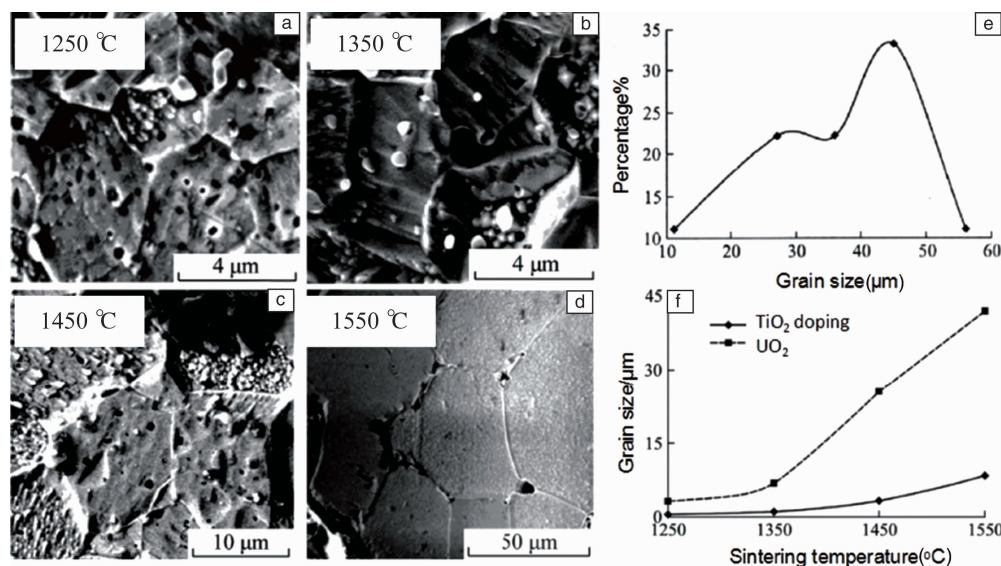


图 10 掺杂  $\text{TiO}_2$  的  $\text{UO}_2$  在不同烧结温度下的 SEM 照片(a~d), 1550 °C 烧结条件下掺杂  $\text{TiO}_2$  的  $\text{UO}_2$  芯块晶粒尺寸分布(e), 掺杂和未掺杂  $\text{TiO}_2$  的  $\text{UO}_2$  芯块不同烧结温度下的晶粒尺寸(f) [48]

Fig. 10 SEM images of  $\text{UO}_2$  with  $\text{TiO}_2$  doping under different sintering temperature (a~d), the grain size distribution of  $\text{UO}_2$  with  $\text{TiO}_2$  doping under 1550 °C sintering (e), the grain size of  $\text{UO}_2$  with and without  $\text{TiO}_2$  doping under different sintering temperature (f) [48]

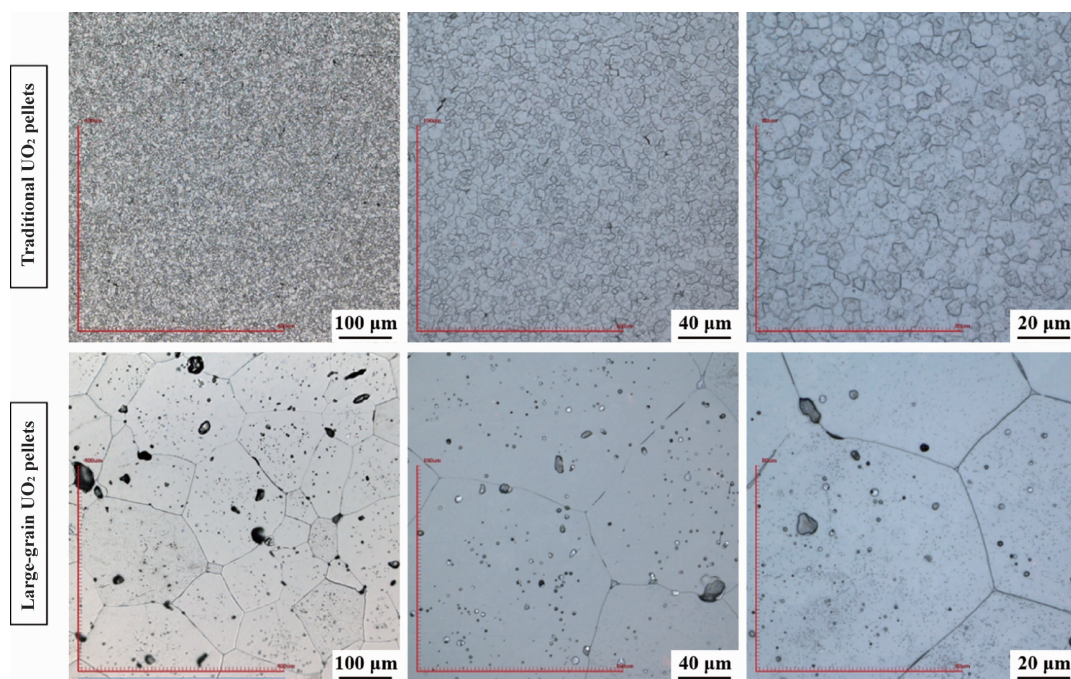


图 11 传统  $\text{UO}_2$  芯块和大晶粒  $\text{UO}_2$  芯块在不同倍数下的金相组织

Fig. 11 The metallographic structure of traditional  $\text{UO}_2$  pellets and large-grain  $\text{UO}_2$  pellets under different magnification

2018 年, 本研发团队在大晶粒芯块制备的基础上, 开创性地制备了单晶  $\text{UO}_2$  组成的芯块, 每个颗粒内部无晶界显示, 其微观结构如图 12 所示。该类型芯块相对于传统的大晶粒芯块, 具备了进一步提升热导率的潜力和更优异的裂变气体容纳能力, 其安全性能有望得到本质性的提升, 具备极大的应用潜力和重要的科研价值,

更深入的研究正在进一步进行中。

各种烧结助剂的添加对提高  $\text{UO}_2$  晶粒尺寸作用明显, 但烧结助剂的添加在增加  $\text{UO}_2$  晶粒尺寸的同时作为杂质也会影响核燃料的热导率提升。2014 年, 美国阿贡国家实验室针对  $\text{UO}_2$  晶体结构的第一性原理计算结果表明, 在  $\text{UO}_2$  中引入杂质将降低其热导率<sup>[51]</sup>。而目前



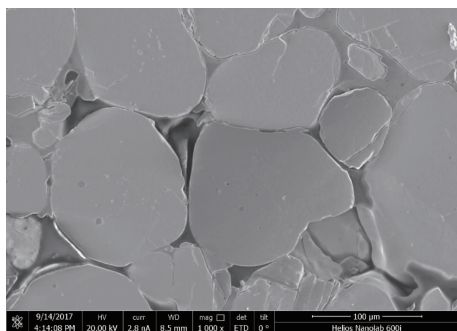


图 12 单晶  $\text{UO}_2$  组成的芯块的微观组织

Fig. 12 Microstructure of the pellets constituted of  $\text{UO}_2$  single crystal

的实验结果也验证了这一点。因此, 如何尽量减少或避免这种不利的影响也需要进一步研究。

### 3 结 语

综上所述, 目前  $\text{UO}_2$  基事故容错燃料芯块的研究主要集中在热导率增强和晶粒尺寸提高等领域。 $\text{BeO}$  掺杂改性在实验室方面已取得成功, 也具备了初步的应用前景。而  $\text{SiC}$  改性掺杂面临在高温下容易与  $\text{UO}_2$  发生化学反应, 低温烧结不能达到提高热导率目的的问题。目前普通的烧结方法无法获得具有理想性能的  $\text{UO}_2/\text{SiC}$  复合材料。放电等离子体烧结法用于  $\text{SiC}$  掺杂改性则取得了良好的效果, 大幅度提高了燃料芯块的热导率, 但该方法如何由实验室放大至规模应用仍然是值得研究的问题。提高  $\text{UO}_2$  晶粒尺寸的研究通过调节烧结条件和烧结助剂的添加取得了一定的进展, 但晶粒尺寸的增加与热导率的提升仍然需要进一步验证。烧结助剂的添加在提高晶粒尺寸的同时也相当于在燃料中引入了杂质, 这也是限制该方法应用的瓶颈之一。相对于目前的研究结果, 将来  $\text{UO}_2$  晶粒尺寸仍然具有较大的提升空间。

$\text{UO}_2$  基事故容错燃料芯块的研制直接面向目前应用最广泛的核燃料材料体系, 对于提高燃耗和反应堆工作效率、改进核燃料安全性具有重要的意义, 具有巨大的应用前景。本研发团队在目前取得的研究成果基础上, 将开展进一步工艺优化, 提高工艺稳定性和产品合格率的研究。下一步将开展入堆辐照考核, 以判断其堆内行为 and 辐照稳定性等, 为该体系事故容错燃料芯块的应用提供依据。目前相关研究正在进行当中, 一旦取得突破, 将为我国核电安全性和经济性提升做出重要的贡献。

### 参考文献 References

[1] General Office of the State Council(国务院办公厅). 能源发展战略行动计划(2014-2020 年)[EB/OL]. (2014-12-03)[2018-03-20].

[http://www.nea.gov.cn/2014-12/03/c\\_133830458.htm](http://www.nea.gov.cn/2014-12/03/c_133830458.htm).

- [2] Li Guanxing(李冠兴), Wu Sheng(武 胜). *Nuclear Fuel* (核燃料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [3] Gong X, Li R, Sun M Z, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 482: 218-228.
- [4] Webb JA, Charit I. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 427(1-3): 87-94.
- [5] Ott L J, Robb K R, Wang D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 520-533.
- [6] Schwantes J M, Orton C R, Clark R A. *Environmental Science & Technology*[J], 2012, 46(16): 8621-8627.
- [7] Fanghaenel T, Rondinella V V, Glatz J P, et al. *Inorganic Chemistry*[J], 2013, 52(7): 3491-3509.
- [8] Hannum W H. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*[J], 2014, 3(4): 323-329.
- [9] Bragg-Sitton S. *Accident Tolerant Fuel Workshop on System Assessment and Materials*[C]. Shenzhen: China General Nuclear Power Group, 2016: 64-98.
- [10] Yin Q, Savrasov S Y. *Physical Review Letters*[J], 2008, 100(22): 225504.
- [11] Gao Longqiao(高陇桥). *Vacuum Electronics* (真空电子器件)[J], 2003, 2: 49-53.
- [12] Manley W D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 14: 3-18.
- [13] Roberts W H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 14: 29-40.
- [14] Reeve K D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 14: 435-443.
- [15] Christie G E, Jackson J, Lyons G A, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 14: 444-452.
- [16] Nishigaki S, Maekawa K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 14: 453-458.
- [17] Ishimoto S, Hirai M, Ito K, et al. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 1996, 33(2): 134-140.
- [18] Fink J K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 279: 1-18.
- [19] Fourcade J, Sarma K H, Lee S G, et al. *Transactions of the American Nuclear Society*[J], 2005, 92: 179-180.
- [20] Sarma K H, Fourcade J, Lee S G, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 352(1-3): 324-333.
- [21] McCoy K, Mays C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 375: 157-167.
- [22] Garcia C B, Brito R A, Ortega L H, et al. *Metallurgical and Materials Transactions E*[J], 2017, 4(2-4): 70-76.
- [23] Li B, Yang Z, Jia J, et al. *Scripta Materialia*[J], 2018, 142: 70-73.
- [24] Kim S K, Ko W I, Kim H D, et al. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2010, 52(8): 813-821.
- [25] Nakano H, Watari K, Kinemuchi Y, et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2004, 24(14): 3685-3690.
- [26] Kowbel W, Bruce C A, Tsou K L, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283: 570-573.
- [27] Cabrero J, Audubert F, Pailler R, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 396(2-3): 202-207.

- [28] Nguyen B N, Gao F, Henager Jr C H, *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 364-372.
- [29] Slack G A. *Journal of Applied Physics*[J], 1964, 35(12): 3460-3466.
- [30] Snead L L, Hay J C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 273(2): 213-220.
- [31] Lippmann W, Knorr J, Wolf R, *et al.* *Nuclear Engineering and Design* [J], 2004, 231(2): 151-161.
- [32] Nguyen B N, Henager Jr C H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 440(1-3): 11-20.
- [33] Verrall R A, Vlajic M D, Krstic V D. *Journal of Nuclear Materials* [J], 1999, 274(1-2): 54-60.
- [34] James S T, Ronald H B. An Innovative High Thermal Conductivity Fuel Design[R]. University of Florida (Gainesville, Florida, United States). Funding organisation: US DOE-Office of Nuclear Energy, 2007.
- [35] Ge L, Subhash G, Baney R H, *et al.* *Journal of Nuclear Materials* [J], 2013, 435(1-3): 1-9.
- [36] Yeo S, McKenna E, Baney R, *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 433(1-3): 66-73.
- [37] Li B, Yang Z, Jia J, *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(9): 10069-10077.
- [38] Kim D J, Rhee Y W, Kim J H, *et al.* *Journal of Nuclear Materials* [J], 2015, 462: 289-295.
- [39] Lee H S, Kim D J, Kim S W, *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 477: 88-94.
- [40] Cartas A, Wang H, Subhash G, *et al.* *Nuclear Technology*[J], 2015, 189(3): 258-267.
- [41] Chen Z, Subhash G, Tulenko J S. *Nuclear Engineering and Design* [J], 2015, 294: 52-59.
- [42] Ge L, Subhash G, Baney R H, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(7): 1791-1801.
- [43] Gofryk K, Du S, Stanek C R, *et al.* *Nature Communications* [J], 2014, 5: 4551.
- [44] Singh R N. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1977, 64: 174-178.
- [45] Hastings I J, Scoberg J A, MacKenzie K. *Journal of Nuclear Materials* [J], 1979, 82(2): 435-438.
- [46] Yan Xueming(颜学明), Wu Zhiming(武志明), Zhou Yongzhong(周永忠), *et al.* *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2003, 37(S): 29-32.
- [47] Ma Yongzhe(马勇哲), Xu Xian(徐西安), Zhang Peisheng(张培升), *et al.* *Nuclear Science and Engineering*(核科学与工程)[J], 2008, 28(4): 367-371.
- [48] Wang Hui(王 辉), Liu Jinhong(刘锦洪), Yin Rongcai(尹荣才), *et al.* *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2011, 32(5): 49-53.
- [49] Wang Hui(王 辉), Liu Jinhong(刘锦洪), Yin Rongcai(尹荣才). *Engineering Materials*(工程材料)[J], 2013, 12(3): 79-81.
- [50] Kuri G, Mieszczyński C, Martin M, *et al.* *Journal of Nuclear Materials* [J], 2014, 449(1-3): 158-167.
- [51] Mei Z G, Stan M, Yang J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 603: 282-286.

(本文为本刊约稿, 编辑 吴 锐)