

3D 打印制备核素分布高度均匀的弥散型陶瓷核燃料芯块

廉超, 郭林, 常振旗

(中国科学技术大学物理学院, 安徽合肥 230026)

摘要: 核燃料微球在弥散型核燃料芯块中的分布均匀性对核燃料芯块的性能影响很大, 是高性能核燃料的重要参数之一. 提出了一种提高可裂变核素在芯块中分布均匀性的弥散型核燃料制备方法. 首次提出将基于选择性激光烧结技术(selective laser sintering, SLS)的3D打印技术应用于弥散型陶瓷核燃料的制备, 显著提高了核燃料微球在惰性弥散介质中的分布均匀性. 详细描述了双组分陶瓷材料的3D打印技术路线的实现, 并对惰性介质氧化镁的粒径、激光扫描参数和后处理过程与燃料芯块性能间的关系开展了研究. 研究制备的核燃料芯块的截面图表明核燃料微球在芯块中的分布高度均匀.

关键词: 弥散型核燃料芯块; 核素分布; 3D打印; 选择性激光烧结技术

中图分类号: TL2 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2020.04.007

引用格式: 廉超, 郭林, 常振旗. 3D打印制备核素分布高度均匀的弥散型陶瓷核燃料芯块[J]. 中国科学技术大学学报, 2020, 50(4): 436-441.

LIAN Chao, GUO Lin, CHANG Zhenqi. Fabrication of dispersion ceramic nuclear fuel pellets with a highly uniform distribution of nuclide by 3D printing [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2020, 50(4): 436-441.

Fabrication of dispersion ceramic nuclear fuel pellets with a highly uniform distribution of nuclide by 3D printing

LIAN Chao, GUO Lin, CHANG Zhenqi

(School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The distribution of nuclear particles in dispersion-type nuclear fuel pellets is a crucial property since it strongly influences in-pile fuel behaviors. A way of improving the distribution of the fissile elements in the dispersion-type nuclear fuel pellets was presented. In this study, the selective laser sintering (SLS) was introduced to the fabrication of the dispersion nuclear fuel pellets to ensure a highly uniform distribution of the nuclear fuel microspheres in the pellet. A detailed technical route and fabrication processes was described. The effect of the size of MgO particle, scanning parameters and the post-processing of green nuclear fuel pellets were also investigated. The cross-sectional views of the final pellet showed that the distribution of nuclear fuel microspheres in the pellet was very homogeneity.

Key words: dispersion nuclear fuel pellet; nuclear distribution; 3D printing; selective laser sintering

收稿日期: 2019-03-11; **修回日期:** 2019-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(91226109)资助.

作者简介: 廉超, 男, 1995年生, 硕士. 研究方向: 核燃料循环. E-mail: lian521@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 常振旗, 博士/高级工程师. E-mail: zqchang@ustc.edu.cn

0 引言

目前,在众多类型的核燃料中陶瓷型核燃料由于具有熔点高和耐辐照强的优点,使用最为广泛.但是陶瓷型核燃料存在导热率低的问题,导致在反应堆中核燃料芯块内部的温度会过高,增加了堆芯熔化的风险.大量研究表明,弥散型核燃料可以使得核燃料传热性能改善,同时又能减缓裂变碎片、芯块肿胀和裂变气体对核燃料的影响,更能满足快堆、加速器驱动次临界系统(accelerator driven subcritical system, ADS)用于嬗变次锕系核素的核燃料要求^[1-2].因此,这一类型的核燃料的制备及性能分析是目前各国先进核燃料相关研究的热点.

弥散型核燃料是一种多相核燃料,其传统制备方法是首先制备核燃料微粒,然后与无放射性的惰性弥散介质机械混合压制成燃料芯块,经过高温烧结后形成最终产品.然而,由于核燃料颗粒和弥散介质在密度和粒径上的巨大差异,很难通过机械混合的方式将两者混合均匀,必然导致核燃料颗粒在芯块中团聚^[3].在弥散型核燃料芯块中,每一个核燃料微粒都是一个热源,核燃料微粒分布的不均匀会导致燃料芯块的热工、中子通量密度分布以及燃料芯块机械强度出现诸多问题.核燃料微粒在芯块中的分布均匀度是弥散型核燃料的关键参数,目前已经受到核领域研究人员的广泛关注.

3D 打印技术是一种新兴的快速成型技术^[6],借助于计算机辅助软件通过层层累加的方式直接制作出物件,理论上来说,这种技术可以一次成形制作任何形状的物体.近年来 3D 打印技术广泛应用于各个行业,但是应用于制作弥散型核燃料芯块的相关研究还未见报道.3D 打印根据其特点分为多种类型,在本文中使用的选择性激光烧结(selective laser sintering, SLS)技术^[7-9].SLS 技术制作陶瓷物件通常是将陶瓷粉末和固体有机黏合剂粉末混合在一起,铺设粉末层然后利用一束激光扫描粉末层,固体黏合剂高温熔化将陶瓷粉末黏合到一起从而制得胚体,再经过脱脂和高温烧结,最终得到陶瓷物件.然而这种技术通常只能制作单一材料的陶瓷物件,弥散型核燃料芯块是由核燃料微球和弥散基质组成,如何将 SLS 技术应用于弥散型核燃料芯块的制作是一个需要解决的难题.本文使用氧化镁粉末作为弥散基质,氧化锆替代有放射性的氧化铀作为核燃料微球,详细地探究了整个制作流程,最终制作出

分散高度均匀的氧化镁基弥散型核燃料芯块.

1 实验

1.1 材料

有机黏合剂聚酰胺 12(东莞市金塑王塑胶原料有限公司,1200 目),氧化镁粉末(河北镁神科技有限公司,粒径 3~5 μm),氧化锆(上海太上研磨科技有限公司,粒径 300 μm).氧化镁微球为自制,是以聚乙烯醇为黏结剂将氧化镁粉末制备成的.

1.2 弥散型核燃料芯块制作过程

本工作中的弥散型核燃料芯块的制备流程如图 1 所示.首先以氧化镁粉末为原料制作出氧化镁微球,再将氧化镁微球和聚酰胺 12(PA12)混合,利用 SLS 技术,在烧结过程中将核燃料微球放入芯块中制作成初胚,初胚的制作过程是在一个如图 2 所示的自制装置上完成的.具体的 SLS 过程如下:首先在样品台铺设含有 PA12 的氧化镁微球层(图 3(a)),再利用一个压制模板按压氧化镁微球层(图 3(b)),移开模板后在氧化镁微球层表面留下大小均匀的凹坑;然后,用一束激光扫描加热氧化镁微球层,有机黏合剂 PA12 熔化将带有凹坑的微球层固定(图 3(c));铺设核燃料微球,核燃料微球会自动滚入凹坑(图 3(d));重复以上步骤直到获得弥散型核燃料芯块初胚.

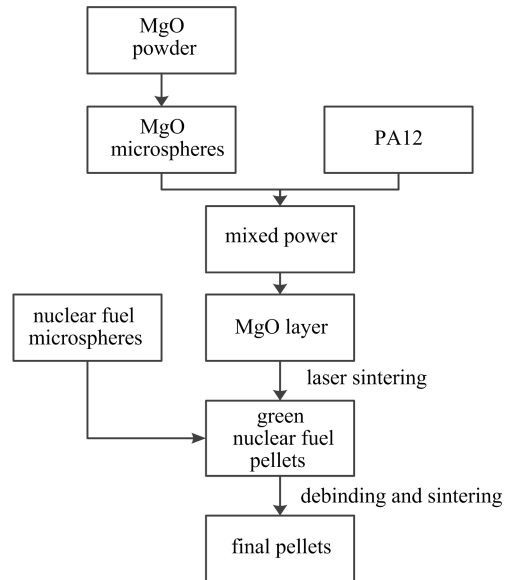


图 1 利用 SLS 技术制作弥散型核燃料芯块实验流程图

Fig. 1 Flowchart of the fabrication of a dispersion nuclear fuel pellet by SLS technology

1.3 后处理

为了去除芯块中的 PA12,将核燃料芯块初胚放

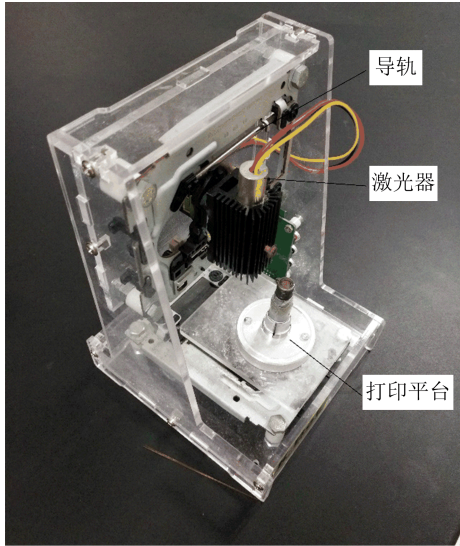
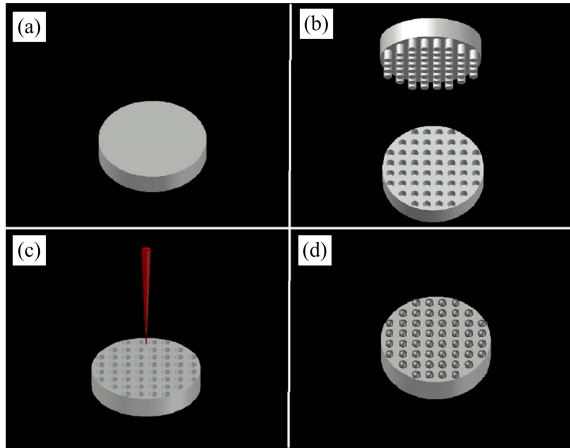


图 2 核燃料芯块初胚制备装置

Fig. 2 Device for the preparation of nuclear fuel green pellet



(a) MgO/PA12 layer, (b) formation of the pits on the MgO/PA12 layer, (c) laser calcination of the MgO/PA12 layer, (d) nuclear fuel microsphere-filled layer

图 3 SLS 技术制备单层弥散型核燃料芯块示意图

Fig. 3 Schematic diagram of preparation of a layer of dispersion nuclear fuel green pellets by SLS technology

入热压炉(GWL-RY60T, 洛阳炬星窑炉有限公司)以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度加热至 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力为 500 MPa , 保温 2 h , 缓慢降温至室温. 然后, 将芯块放入马弗炉烧结, 以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热至 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 3 h .

2 结果与讨论

2.1 核燃料微球在芯块中的分布

核燃料芯块是由 3D 打印层层累积而成, 为了确保核燃料微球在整个芯块内部分布均匀, 核燃料微球在每一个单层的分布必须是均匀的. 如图 4 所

示, 在芯块初胚的制作过程中, 核燃料微球在一个单层内均匀地分布在氧化镁基质中.

核燃料芯块的初胚经过脱脂和烧结后得到的芯块如图 5 所示, 芯块仍然为圆柱状, 在整个后处理的过程中, 芯块收缩均匀, 并没有发生异常变形. 芯块中氧化镁的扫描电镜图如图 6 所示, 经过计算发现其密度达到 $2.613\text{ g}/\text{cm}^3$ (相对密度 $73\text{ th. D}\%$), 表明芯块中仍然存在较多孔隙.



图 4 弥散型核燃料芯块初胚中的一个单层光学图像

Fig. 4 Optic image of a layer of dispersion nuclear fuel green pellet



图 5 烧结后的芯块光学图像

Fig. 5 Optic image of sintered pellet

为了获得芯块的内部结构, 将芯块切开打磨, 通过截面图来分析核燃料微球在弥散基质中的分布情况. 图 7 是芯块截面图, 可以发现, 核燃料微球在芯块中分布高度均匀, 没有发生团聚的现象. 核燃料微球在整个芯块中所占的体积比为 7.3% , 保持同样比例, 用机械混合的方法将氧化镁和核燃料微粒混合, 经过压制烧结得到芯块, 其内部结构如图 8 所示. 由图 8 可知, 核燃料微粒在芯块中随机分布, 而且由于氧化镁颗粒和核燃料微球两者物理性质的差

异,利用机械混合法很难两种物质混合均匀,不可避免发生核燃料微球团聚现象.对比两种方法,发现利用 SLS 技术可以显著地提高核燃料微粒在弥散型核燃料芯块中分布均匀性.

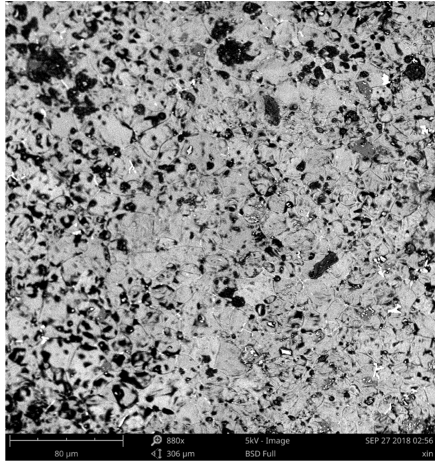


图 6 烧结后芯块中氧化镁基质的扫描电镜图像
Fig. 6 SEM image of MgO matrix of sintered pellet

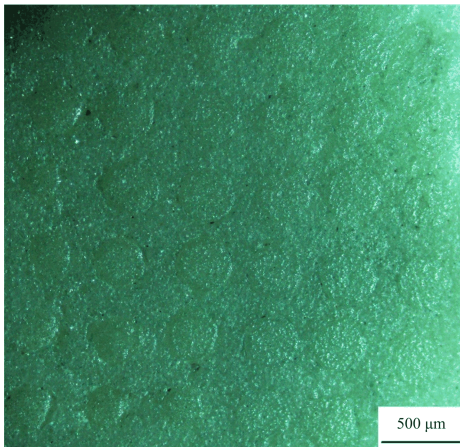


图 7 SLS 技术制备的核燃料芯块内部截面光学图片
Fig. 7 Optic image of cross-sectional view of the pellets prepared by SLS technology

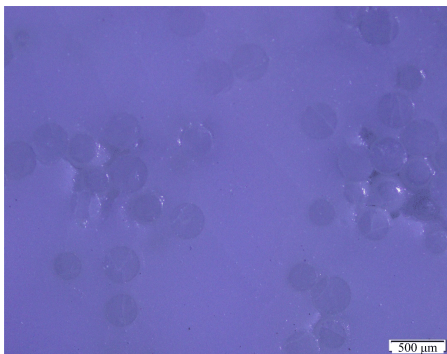


图 8 机械混合法制备的核燃料芯块内部截面光学图片
Fig. 8 Optic image of cross-sectional view of the pellets prepared in the mixing processes

2.2 氧化镁粒径

氧化镁作为芯块的重要组成部分,其粒径尺寸影响核燃料芯块初胚的密度以及氧化镁颗粒在涂装流程中的流动性.研究中,最先使用的是粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 的氧化镁粉末,实验中发现,将氧化镁粉末 (70 wt%) 和 PA12 粉末 (30 wt%) 混合,混合粉末经过激光扫描得到的初胚强度过低,难以维持形状.通过实验分析,其原因是氧化镁的粉末粒径过小,导致其表观密度非常小,相对密度仅为 12 th. D%,有机黏合剂难以将疏松的氧化镁粉末黏合到一起.同时,由于氧化镁粉末密度过低,在后处理过程中,芯块收缩比率变大,核燃料微球在芯块中的排布可能由此被打乱.因此,为了提高最终芯块的性能,需要适当提高氧化镁的粒径和密度.图 9 是利用微流控技术自制的不同粒径的氧化镁微球,经过测量发现所制作的氧化镁微球的密度为 $1.75\ \text{g}\cdot/\text{cm}^{-3}$ (相对密度 49 th. D%).在初胚的制作过程中需要铺粉,粒径过大的氧化镁颗粒会显著地降低初胚的制作精度,综合考虑选用粒径为 $100\ \mu\text{m}$ 氧化镁微球作为弥散基质的原料.向氧化镁微球中加入粒径较小的有机黏合剂 PA12,黏合剂粉末会填充在氧化镁微球的间隙中,提高了混合粉末的密度的同时也保证了铺设粉末时粉末层表面的平整.

2.3 激光烧结参数和层厚

激光功率、扫描速度、扫描间距和切片厚度直接关系到核燃料芯块初胚的强度.其中前三个参数决定了照射区的能量密度,激光功率越大,扫描速度越慢,扫描间距越小,则能量密度越高.通常能量密度越大,混合粉末中的有机黏合剂交联固化的程度越高,所形成胚体的强度越高.但是当能量密度超过一定值后,胚体强度反而会下降,这是因为有机黏合剂在高温下会炭化分解^[10].不同的黏合剂具有不同的热力学性质,在本次实验中使用的是热塑性结晶性材料聚酰胺 12 (PA12),通过正交实验得到氧化镁复合材料在不同激光烧结参数下的成型质量和在此参数下的最大烧结深度,扫描间距保持 $73\ \mu\text{m}$,试验结果如表 1 所示.从表 1 可知,当扫描速度过大和激光功率过低时,激光提供的能量无法使黏合剂熔化,混合粉末无法成型;随着扫描速度减小和激光功率的增加,材料逐渐成型,并且激光烧结深度也逐渐增加;扫描速度最低和激光功率最大时得到最大的烧结深度 ($400\ \mu\text{m}$),但是此时材料表面开始出现炭化现象.在激光烧结的过程中,烧结深度低于粉末层的

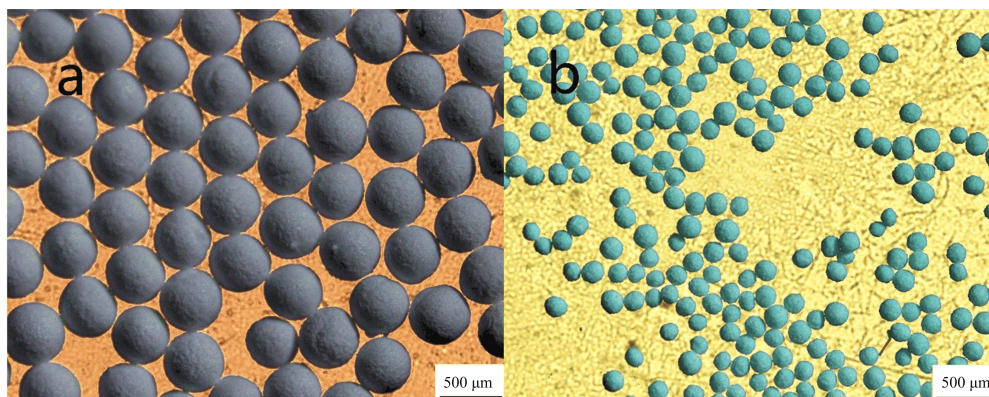


图 9 用微流控技术制作的不同粒径的氧化镁微球

Fig. 9 Optic images of MgO microspheres prepared by microfluidics. (a) bigger microspheres, (b) smaller microspheres

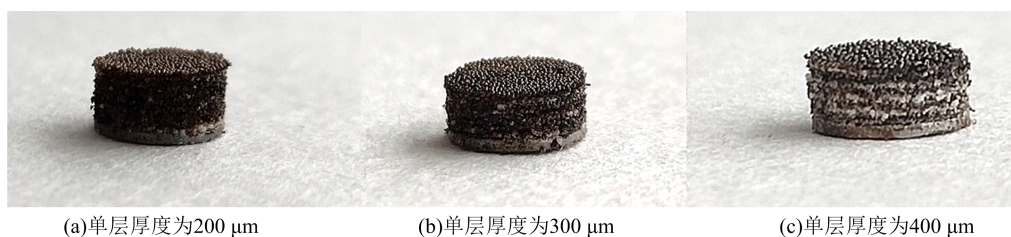


图 10 相同激光烧结参数下制备的不同单层厚度的核燃料芯块初胚

Fig. 10 Optic images of the green pellet prepared with a various thickness of the layer

厚度会导致粉末层之间的脱落,此外,需要将核燃料微球放入氧化镁粉末层内,如果粉末层的厚度小于核燃料微球的直径,则核燃料微球无法完全将填充在粉末层中,因此,粉末层的厚度不能低于核燃料微球的直径,也不能高于最大烧结深度.目前,核燃料微球的制备研究中微球的尺寸一般在 $300\ \mu\text{m}$ 左右,为了更为接近实际应用,实验使用 $300\ \mu\text{m}$ 的微球.通过实验结果对比发现当层厚不低于 $300\ \mu\text{m}$ 时,成型质量最高的激光烧结参数为:激光功率 $2.2\ \text{W}$,扫描速度 $1.5\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描间距 $73\ \mu\text{m}$.在此烧结参数下,制作了三组不同层厚的核燃料芯块(图 10),层厚分别为 $200, 300, 400\ \mu\text{m}$.从图 10 可以发现,层厚为 $200\ \mu\text{m}$ 和 $300\ \mu\text{m}$ 的芯块成型质量较高,层与层之间的间隙不明显,层厚为 $400\ \mu\text{m}$ (即最大烧结深度)时,芯块较为脆弱,且出现轻微分层现象,但是层与层之间仍然黏合在一起并未分离.三组芯块都出现了炭化现象,黏合剂的炭化一定程度上降低了胚体的成型强度,但是和传统 SLS 方法不同的是胚体将通过热压的方式后处理,在压力下胚体很容易致密化,胚体的强度只需要满足在操作转移时不发生破裂即可,过于提高胚体的强度的意义不大.综合考虑以上因素,最终激光烧结参数和层厚设置

为:激光功率 $2.2\ \text{W}$,扫描速度 $1.5\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描间距 $73\ \mu\text{m}$,层厚 $300\ \mu\text{m}$.

表 1 不同激光烧结参数制备核燃料芯块试验结果

Tab. 1 Properties of the as-prepared green pellets under the various preparation parameters

扫描速度 / $(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	激光功率 /W	成型 质量	最大烧结 深度/ μm
1.5	1	成型	100
2	1	不成型	—
3	1	不成型	—
1.5	1.5	成型	300
2	1.5	成型	200
3	1.5	不成型	—
1.5	2.2	成型,表面炭化	400
2	2.2	成型	300
3	2.2	成型	300

2.4 后处理过程

利用 SLS 技术制作获得的弥散型核燃料芯块坯体是聚酰胺、氧化镁和核燃料微球的混合物,为了获得致密的核燃料芯块,需要将初胚后处理.后处理分为两个阶段,脱脂和烧结,其中脱脂是通过加热方式去除初胚中的有机黏合剂.由于在加热过程中有机物分解将产生大量气体,芯块在此过程中极易发生扭曲变形甚至破裂.为了避免后处理过程中胚体

的变形,研究聚焦在升温速率对核燃料芯块胚体形变的影响,根据聚酰胺的特点采用分段式加热方式脱脂,通过降低有机物分解速度来改善坯体变形程度.PA12 的分解温度为 350~450℃,在无压力条件下采用分段式加热方式脱脂烧结得到芯块,其内部剖面图如图 11 所示.图 11 显示,直接将 3D 打印制备的核燃料芯块初胚高温煅烧脱脂后,芯块内部存在较大尺寸的孔隙,这将严重影响芯块的性能.通过分析发现研究中制作的芯块胚体中含有较多核燃料微球,在脱脂烧结过程中核燃料微球一定程度上阻碍了芯块的自然收缩,即使降低加热速率最终得到的芯块内部仍然会产生较多孔隙.因此,本文使用一种新的加热方式即热压的方法,具体操作是将芯块胚体转移至热压炉中脱脂,黏合剂分解时胚体是在模具内部,加热速率和黏合剂的分解速度等因素均不会导致胚体的形变,同时高压环境也可以促进芯块的收缩,有效避免孔隙产生.脱脂完成后,芯块仍然处于较为疏松的状态,后续的步骤是升温到 1 600 ℃在空气中烧结,以进一步提高芯块的密度,最终可以得到一个致密的弥散型核燃料芯块,如图 7 所示.

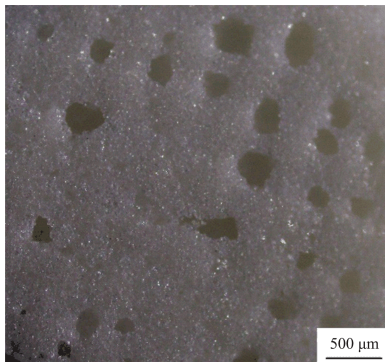


图 11 无压力条件下脱脂烧结制备的芯块内部截面图

Fig. 11 Optic image of the pellet sintered under pressure-free condition

3 结论

本文提出了一种新的制备弥散型核燃料芯块的方法,利用 SLS 技术提高核燃料微粒在弥散基质的分布均匀度.成功制备并使用特定粒径的氧化镁微球来获得较大强度的芯块初胚,同时对最优化扫描参数和层厚进行试验探索.在芯块的后处理阶段,通过热压方式脱脂,有效避免了芯块的变形和内部孔隙的产生,并提高了芯块的密度.最终芯块的截面图表明核燃料微球在芯块中的分布非常均匀,验证了

SLS 技术应用于弥散型核燃料制作的可行性.依据已获得的研究结果,设计建造快速的 3D 打印设备是我们后续研究的重点,以真正实现工业规模的 3D 打印技术制备弥散型核燃料芯块.

参考文献(References)

- [1] LIU X, QIAN D Z, ZHANG Z H, et al. The analysis of mechanical behavior for UMo/Al dispersion fuel on different fuel volume and burnup [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 721: 184-189.
- [2] WRIGHT K E, HARP J, CAPRIOTTI L. Electron probe microanalysis of irradiated U-Pu-Zr fuel with added minor actinides [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2018, 24(S1): 2046-2047.
- [3] MIWA S, OSAKA M. A practical fabrication method for the advanced heterogeneous fuel with magnesia containing minor actinides [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 385(1): 165-167.
- [4] CHEN C F, KELLY J, ASPHJEL Ø, et al. Processing of ThO₂/CeO₂ Ceramic Fuel[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(10): 3062-3070.
- [5] LIU M, LEE Y, RAO D V. Development of effective thermal conductivity model for particle-type nuclear fuels randomly distributed in a matrix[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 508: 168-180.
- [6] HUANG S H, LIU P, MOKASDAR A, et al. Additive manufacturing and its societal impact: A literature review[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, 67(5-8): 1191-1203.
- [7] BERTRAND P, BAYLEAF, COMBE C, et al. Ceramic components manufacturing by selective laser sintering[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4): 989-992.
- [8] 付旻慧,刘凯,刘洁,等. 碳化硅零件的激光选区烧结及反应烧结工艺[J]. *中国机械工程*, 2018, 29(17): 2111-2118.
FU Minhui, LIU Kai, LIU Jie, et al. SiC components via SLS combined with reaction sintering [J]. *China Mechanical Engineering*, 2018, 29(17): 2111-2118.
- [9] SHAHZAD K, DECKERSB J, BOURYET S, et al. Preparation and indirect selective laser sintering of alumina/PA microspheres[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(2): 1241-1247.
- [10] 余立华,业冬. 利用 SLS 技术烧制发动机缸盖水套砂芯[J]. *特种铸造及有色合金*, 2018, 38(9): 988-990.
YU Lihua, YE Dong. Manufacturing of water jacket sand cores for truck cylinder head by SLS method[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2018, 38(9): 988-990.