

金属及金属氧化物掺杂改性二氧化铀燃料的研究进展

刘 帅^{1,3}, 郭子萱², 辛 勇², 王浩煜², 刘仕超², 包宏伟³, 马 飞³

(1. 西安石油大学 理学院, 陕西 西安 710065)

(2. 中国核动力研究设计院 核反应堆系统设计重点实验室, 四川 成都 610041)

(3. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049)

摘 要: 随着商用反应堆对长周期、高燃耗需求的日益提升, 燃料芯块将面临更加严苛的服役条件。如何进一步提高二氧化铀燃料的物理化学性能是开发新型核燃料元件亟待解决的关键技术问题。本文基于近年来在掺杂燃料芯块领域最新研究进展, 系统总结并讨论了掺杂元素类型及其对二氧化铀燃料芯块性能的影响机理, 阐述了掺杂燃料微观组织与性能之间的内在联系, 指出当前该研究领域仍存在的科学/技术问题以及掺杂二氧化铀的发展趋势, 为改善燃料芯块安全性能的设计提供重要的理论参考。

关键词: 二氧化铀; 金属氧化物; 裂变产物; 掺杂改性

中图法分类号: TL211⁺.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0725-08

随着生产力的进步和社会的快速发展, 以煤炭、石油为代表的传统化石能源已近枯竭, 发展和和平利用核能已成为新型能源领域的重要选择之一^[1,2]。日本福岛核泄漏带来的环境及公共安全危机, 对核能的安全性提出更加严苛的要求。目前, 核能发展面临的一个重要挑战是如何在加强核能应用安全性的同时显著提高燃料利用率, 以降低核电站运行维护及燃料循环产生的费用。二氧化铀陶瓷燃料具有熔点高、抗辐照性能好、与包壳和冷却剂相容性好等优点, 是目前商用压水反应堆的主要核燃料^[3-6]。但随着反应堆向长周期、高燃耗的方向发展, 使用工况条件愈加苛刻, 反应堆中的核燃料在高温、气态和固态核裂变产物及高能粒子冲击等多种因素的作用下, 其内部热应力将急剧攀升, 导致晶格畸变甚至相变、腐蚀等行为, 严重限制燃料燃耗及安全性。为了提高核动力效率以及反应堆安全性能, 寻求高温稳定性好、抗辐照肿胀性能优异的核燃料至关重要^[7,8]。

适当微量元素掺杂能够促进陶瓷材料的形核及晶粒长大, 提高材料的各项性能并延长其服役寿命^[9,10]。从这个意义上说, 对二氧化铀进行掺杂改性或组分调控可能是提高燃料芯块安全性能的有效途径之一。目前, 对二氧化铀的组分改性研究主要集中在 2 个方面^[11-13]。其一, 陶瓷燃料天然含有或在反应过程释放的裂变产物不可避免地引入掺杂物。天然铀矿本身含有大量金属及其氧化物杂质, 例如 Pb、Th、Ca 及 La 系金属等, 一些铀

矿的 PbO 含量可达 15%~20%, ThO₂ 可达 10%~12%^[14-17]; 在二氧化铀陶瓷的加工处理阶段, 例如, 对铀矿的酸洗易引入 Na、Fe 及 Mg 等硫酸中含有的微量金属元素^[18,19]。其二, 通过主动加入掺杂物调控陶瓷燃料的组分与性能。具体来说, 在二氧化铀烧结过程中添加一种或几种金属氧化物固溶体, 以促进晶粒长大, 延长裂变气体产物扩散至晶界的平均距离, 抑制气体通过晶界的释放, 提高燃料的燃耗及抗辐照肿胀性能^[20]。常见的金属氧化物添加剂包括 Cr₂O₃、Gd₂O₃ 及 MgO 等^[9,21-24]。此外, 基于燃料芯块的包壳结构特征, 在高剂量、深燃耗的辐照条件下, ZrO₂-UO₂ 燃料的抗辐照肿胀及热传导性能明显优于传统燃料^[25-28]。以上 2 种掺杂方式均对二氧化铀陶瓷燃料的燃耗、化学稳定性及力学性能产生显著的影响, 但目前中国对该领域仍缺乏系统的综述性工作。

本文通过对在掺杂二氧化铀陶瓷燃料领域研究进展的调研与总结, 系统阐述了二氧化铀燃料的掺杂类型、典型裂变产物及常见金属氧化物掺杂对二氧化铀物相、微结构及物理化学性能等方面的影响规律与机制, 并指出现阶段关于掺杂二氧化铀燃料研究仍需突破的关键技术问题, 期望为高性能掺杂二氧化铀燃料芯块的设计提供重要的研发方向与技术参考。

1 裂变产物对燃料性能的影响

²³⁵U 在裂变过程中会产生多种其他元素的裂变产

收稿日期: 2020-03-05

基金项目: 国家自然科学基金 (11947112, 51771144); 陕西省自然科学基金 (2019TD-020, 2019JLM-30, 2017JZ015); 陕西省教育厅专项科研计划 (19JK0656)

作者简介: 刘 帅, 男, 1985 年生, 博士, 西安石油大学理学院, 陕西 西安 710065, 电话: 029-88382735, E-mail: liushuai364@163.com

物。这些裂变产物会影响燃料的性能，例如，改变燃料的导热系数并产生强烈的热膨胀，使燃料与包壳之间发生相互作用。可根据化学性质以及与 UO_2 基体的相互作用对裂变产物进行分类^[29-32]：(1) 不能固溶于 UO_2 的惰性气体原子 (He、Xe、Kr 等)；(2) 挥发性元素 (Br 和 I)；(3) 形成金属夹杂物的元素 (Ru 等贵金属)；(4) 形成氧化物夹杂物 (Ba、Sr、Mo 等) 以及以固溶体形式存在的元素 (Ln 系稀土元素，如 Y、Ce 和 La 等)。随着服役时间的延长及裂变产物的增多，固溶物组分的动态变化为研究裂变产物掺杂燃料的物性带来了挑战^[33]。

与 Xe 等惰性气体类似，固溶裂变产物在 UO_2 中的扩散是通过空位机制进行的。裂变气体原子倾向于通过 U 或 O 原子空位进行扩散，而固体裂变产物则一般首先占据与其结合能更低的 U 空位，随后通过空位自扩散、间接扩散或空位群迁移完成扩散^[34,35]。除 Ru 外，固体裂变产物均比 Xe 等惰性气体具有更高的活化能^[36]。Perriot 等计算了裂变产物在不同扩散机制下的迁移速率^[37]，与 U 原子自扩散以及裂变气体 Xe 的计算结果比较发现，对于直接迁移机制，除 Y^{3+} 外固体裂变产物均具有比相邻 U 原子更低的迁移势垒，因此 U 的迁移速率是制约裂变产物迁移速率的主要因素；对于间接迁移机制，大多数固体裂变产物以类似于 U 自扩散的速率扩散。但 Ru、Ba 和 Sr 的扩散速度比其他类型产物更高，在 1200 K 以下时， Ru^{3+} 和 Ru^{4+} 的扩散速度甚至比裂变气体 Xe 更快。扩散速率还与裂变产物在 UO_2 中的溶解度有关，且有形成金属氧化物第二相夹杂的趋势。

La 系元素是 UO_2 的主要裂变产物，通常具有较高的中子吸收截面，且能在较宽范围的 La 元素含量下与 UO_2 形成固溶体^[38]。在高燃耗条件下，裂变产物的产生及氧化行为会严重影响燃料的微观结构、热传输及抗辐照性能等^[39-41]。例如，Ce 元素是 ^{235}U 的第二大镧系裂变产物，累积产率可达 5% 左右。Ce 元素的氧化态及离子半径均与锆系元素 Pu 较为相似，能够在较宽的浓度范围固溶于 UO_2 燃料^[42]。曹罕杰等^[43]研究发现， U^{4+} 往往发生氧化而生成 $(U_{1-x}Ce_x)_3O_{8-δ}$ 混合氧化物，Ce 在 U_3O_8 中的存在会改变母体的局域结构。当掺杂 5%~20%Ce 时，Ce 原子将取代 U_3O_8 晶格中的 U 位点并导致燃料发生相变和晶格膨胀，U 的平均价态也会升高。这些结果有助于了解乏燃料的氧化行为，对多价态阳离子掺杂 UO_2 燃料物相的形成有指导作用。在萤石结构 UO_2 中利用离子半径较大的 Ln^{3+} 代替 U^{4+} ，在晶格中将引起局部应变，产生氧空位作为电荷补偿机制，可通过 U 氧化态的增加实现掺杂 UO_2 的电荷平衡。若 O/M (M 表示金属) 之比大于 2 时，沿 $UO_2[100]$ 方向为 U 八面体中的 O 间隙提供了充足的空间，氧化行为导致 O 原子滞留在萤石结构的

间隙位置(如图 1 所示)^[44]。目前氧缺陷结构的局部确切构型尚不明确。Rittman 等^[44]采用金刚石对顶砧超高压技术将 $Ln_xU_{1-x}O_{2-0.5x+y}$ ($Ln=La, Nd$) 加压至 50~55 GPa，发现不同掺杂浓度的样品均发生由萤石结构到菱锌矿结构的相变，而菱锌矿结构中几乎不存在氧间隙。因此，相变压力随着低于化学计量比的 Ln 原子增加而降低，说明掺杂导致燃料的相变激活能降低，此相变过程伴随着 7% 左右的体积减小。燃料的体积模量与掺杂元素浓度不在线性关系，其体积变化主要来源于萤石结构 UO_2 中间隙位置 O 原子的合并，与过量 O 掺杂下 UO_2 燃料的屈服强度变化的微观机理一致^[45]。该结果表明，裂变产物掺杂燃料体积模量的变化是原子种类与浓度共同作用的结果。

UO_2 的热导率受到化学计量比、本征缺陷及晶界效应等因素的影响。裂变产物会在燃料内部产生点缺陷、位错环和气泡等。Tonks 等^[32]建立了基于裂变气体 Xe 影响下的燃料机械导热系数模型，发现裂变气体原子在燃料内部聚集形成气孔，将对声子产生散射作用，并显著影响燃料的热导率，分布于晶粒内部或晶界中的气体分别降低热导率约 62% 与 70%。Liu 等^[46]采用非平衡分子动力学模拟方法研究了氧空位及裂变产物对 UO_2 热输运性能的影响，并建立了基于弛豫时间及自旋声子散射机制修正的热导率计算模型。与 La、Zr 等裂变产物相比，裂变气体 Xe 形成的缺陷对燃料声子的散射程度更高。在考虑完全电荷补偿的条件下，U 缺陷需要 $4U^{5+}$ 实现补偿，氧空位则仅需要 $2U^{5+}$ 即可，因此铀缺陷比氧空位缺陷对声子的散射更强，导致热导率的降低^[46]。该模型还

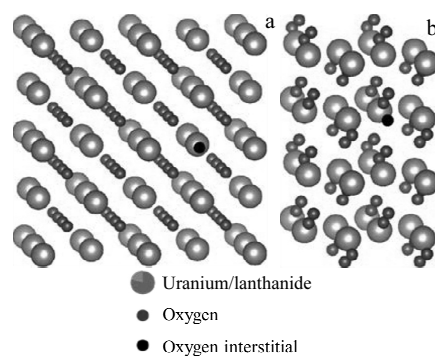


图 1 不同物相的 UO_2 晶格结构下 Ln 系元素掺杂位置示意：常压下 UO_2 萤石结构；高压下 UO_2 菱锌矿结构

Fig.1 Structures ($2\times 2\times 2$) of hyperstoichiometric Ln-doped UO_2 : (a) low-pressure fluorite phase; (b) high-pressure smithsonite phase (lanthanides (orange) and uranium (gray) share a site, equilibrium oxygen positions are shown in red, interstitial oxygen positions are shown in black)^[44]

可以给出各种缺陷和裂变产物对声子的散射参数, 与预测整个燃料的辐照损伤和裂变产物分布模型相结合, 即可准确评估裂变产物掺杂燃料的物理性能。

2 金属氧化物掺杂燃料的研究进展

随着反应堆的运行及燃料的加深, 裂变气体的释放量逐渐增加, 阻止裂变气体释放是提高燃料燃耗的有效手段^[47]。裂变气体在 UO_2 芯块中主要是沿晶界扩散聚集并释放, 添加金属氧化物可增大燃料的晶粒尺寸, 增大裂变气体传输到晶界表面的距离, 抑制裂变气体的释放。同时, 金属氧化物可以作为助烧剂提高烧结体密度和加快烧结速率。中子吸收特性是选择掺杂材料种类的首要考虑因素。为优化燃料的反应活性, 延长燃料的寿命, 选择具有较大中子吸收截面的金属氧化物掺杂是其前提条件。目前的掺杂剂多选用 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 及 Gd_2O_3 等单一掺杂或双氧化物共掺杂。各类氧化物掺杂手段及所得燃料平均晶粒尺寸如表 1 所示。采用金属氧化物掺杂后, 燃料的晶粒尺寸显著增大, 且双氧化物共掺杂的作用更为显著。但掺杂材料本身会降低中子的利用率, 且不同种类氧化物掺杂对燃料加工成型的要求差异较大。探索新型烧结工艺、优化掺杂量与燃料物理化学性能之间的联系是开发新型燃料面临的重要问题。在过去数十年中, 先进的燃料烧结技术大大减少了烧结时间, 降低了烧结温度。例如, 基于多场辅助烧结技术的热压烧结、放电等离子烧结 (SPS) 及微波烧结^[48,49], 有助于粉末致密化和晶粒长大。

在掺杂金属氧化物燃料的烧结过程中, 控制烧结工艺是促进晶粒生长的关键。Yao 等^[52]采用 SPS 烧结方法在不同烧结温度下获得了颗粒度达 $80\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 掺杂燃料, 在晶粒内部和晶界处均存在 TiO_2 析出相, 在较高温度下将与 UO_2 形成共晶相并促进晶粒生长 (图 2)。颗粒的硬度值受晶粒内部及晶界性质的影响。1600 °C 烧结后

掺杂燃料的硬度为 6.3 GPa 左右, 与未掺杂样品的硬度基本一致。当烧结温度提高至 1700 °C 时, 晶粒的快速生长导致晶界结合区域产生多孔次生相, 燃料的硬度有所降低。掺杂燃料芯块的热扩散系数及热导率等热物性遵循非导电陶瓷的典型规律, 声子传输主导着燃料颗粒的热导率, 且高温下因掺杂造成的声子散射对热导率的影响较小, 而 TiO_2 掺杂导致晶粒长大和晶界密度减小, 显著提高了燃料的热导率, 提升燃料在极端服役环境下的安全性。Kashibe 等^[51]考察了典型裂变气体 ^{133}Xe 在掺杂燃料中的扩散行为。发现在高温下 Cr_2O_3 掺杂燃料的 ^{133}Xe 扩散系数约为未掺杂燃料的 3 倍, SiO_2 掺杂燃料中 ^{133}Xe 的扩散系数比未掺杂燃料低近 1 个数量级, 而 MgO 和 Al_2O_3 掺杂对燃料中裂变气体的扩散影响不大。究其原因在于不同掺杂材料在 UO_2 中的溶解度、存在形式及氧空位浓度等有关。因此, 选择合适的掺杂剂对改善燃料的抗辐照性能非常重要。

通过双掺杂剂共同调控燃料物性是实现燃料高活性及稳定性的重要途径之一^[55,56]。例如, Gd_2O_3 及其同位素

表 1 不同金属氧化物掺杂对 UO_2 燃料密度及晶粒尺寸的影响
Table 1 Effects of metal oxide doping on the density and grain size of UO_2 fuel^[50-54]

Dopant	Mass fraction/%	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Grain size/ μm
Un-doped UO_2	-	10.71	10~12
Cr_2O_3	0.8	10.20	45
Al_2O_3	0.076	10.75	30
MgO	0.5	10.46	26
TiO_2	0.5	10.62	80
$\text{MnO}+\text{Al}_2\text{O}_3$	0.1	-	51
$\text{MgO}+\text{Nb}_2\text{O}_3$	-	10.23	71
$\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MgO}$	-	10.40	52

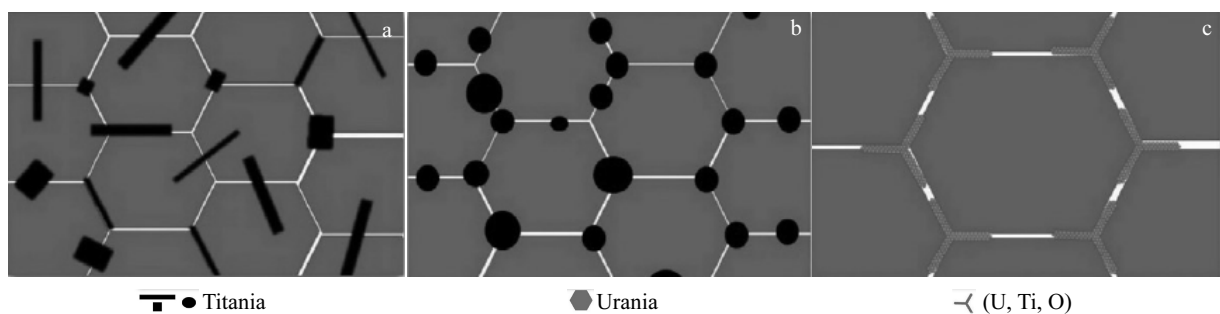


图 2 TiO_2 掺杂 UO_2 燃料的析出相分布及微结构随烧结温度演变规律

Fig.2 Schematic diagrams of secondary phase formation and morphology evolution for TiO_2 -doped UO_2 fuel pellets sintered at 1500 °C (a), 1600 °C (b), and 1700 °C (c)^[52]

具有较大的中子吸收截面,通过其掺杂可改善燃料的中子吸收特性及反应活性,但掺杂后燃料的热导率远低于单相 UO_2 ,不利于热量释放,危及反应堆运行安全。Cardinaels 等^[57]结合高能球磨与冷压方法制备了 $(\text{U}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{O}_2$ 与 $(\text{U}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Cr}_y)\text{O}_2$ 燃料,研究了掺杂元素在燃料中的分布规律及对晶粒尺寸的影响。 $(\text{U}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{O}_2$ 样品表面的晶粒尺寸分布极不均匀,在 10~50 μm 之间,且表面分布有大小不均且团聚的孔洞(图 3)。而双元素掺杂样品的晶粒尺寸约为 50 μm ,均匀性良好。 $(\text{U}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{O}_2$ 样品中 Gd_2O_3 全部以固溶形式分布于燃料内部,但仍有少量单相 UO_2 的存在,由此引起的内应力导致成分偏析及部分区域颗粒的脱落。而 $(\text{U}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Cr}_y)\text{O}_2$ 样品中未见单相 UO_2 ,成分分布均匀,几乎不存在宏观孔洞及脱落现象^[57,58]。Fujino 等人^[53]研究了 Mg-Nb 双添加剂掺杂燃料的辐照性能。发现在辐照前期,掺杂前后燃料球均表现出聚集型气泡和亚微米级的细化晶粒,且密度随着燃耗的加深而增加,但掺杂燃料表面的裂纹率却远低于未掺杂燃料。然而在接近燃尽的燃料中,裂变气体释放量迅速增多,燃料形貌严重受损,双金属添加剂作用消失。Novikov 等^[59]发现添加 Nb-Fe 氧化物后,溶解在燃料中的阳离子与 U^{4+} 之间的交换作用导致氧空位浓度提高,促进裂变气体特别是 Xe 向晶界扩散,形成晶界与气泡之间的扩散隧道。Xe 的扩散速度较未掺杂燃料提高 50

倍,有效避免了燃料的辐照肿胀。

Arita 等^[60]研究了变温条件下 Mg、Nb 掺杂燃料比热容与电导率的关联性。在 300~1500 K 的温度范围内,元素掺杂燃料的热容在 550 与 1300 K 附近异常增高,对于其他掺杂元素同样存在类似现象,如 $(\text{U}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_2$ ($M = \text{Gd}, \text{La}, \text{Sc}, \text{Eu}, \text{Y}$)。一般来说,材料的电导率与热导率呈正相关,但对于上述元素掺杂的 UO_2 燃料未发现电导率在 550 及 1300 K 附近的异常升高现象。这一异常现象与掺杂 UO_2 中 O 原子被阳离子吸引导致 Frenkel 缺陷的形成有关,掺杂 UO_2 热容的突变程度与阳离子-氧离子之间的距离呈正比例关系。Arborelius 等人^[54]通过 H_2/CO_2 气氛烧结制备出 $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ 共掺杂 UO_2 球型燃料,其晶粒尺寸较未掺杂燃料提高 5 倍,且热容、热膨胀系数及熔融温度与未掺杂燃料差异很小。双掺杂剂对燃料的性能优化体现在三个方面:其一,辐照条件下掺杂燃料的裂变气体释放量较 UO_2 燃料降低 50%;其二,掺杂燃料的塑性变形能力显著提升,有助于改善燃料与包壳的相互作用对其造成的损伤;其三,热失重及辐照下的腐蚀测试表明,掺杂后燃料的抗失效能力明显提升。

3 Zr 掺杂对 UO_2 物性影响

Zr 合金包壳是燃料元件的重要组成部分。在反应堆运行过程中,高温及高剂量辐照等严苛环境易导致燃料元件辐照肿胀, UO_2 燃料芯块与包壳之间可能发生机械摩擦及化学相互作用(简称 PCI)^[61]。与此同时,Zr 易通过原子扩散的方式被动掺杂进入二氧化铀晶体。因此,研究 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ 体系的微观结构、力学性能及热稳定性能等对燃料芯块的安全利用意义重大。Zr 掺杂能够改善 UO_2 燃料的物性主要表现在以下几个方面:(1)抗辐照肿胀性能优异;(2)抗高温水蒸气腐蚀性能优异;(3)在辐照条件下其热导率稳定性优异^[62-64],为 UO_2 燃料性能的改进提供了新的思路。Xiao 等人^[65]采用分子动力学模拟方法研究了 Zr 掺杂 UO_2 晶体的表面能及结构。发现 $(\text{U}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ 晶体经结构弛豫后,表面数个原子层的氧原子脱离原晶格点位向外移动并引起褶皱。进一步研究表明,Zr 掺杂的含量对 UO_2 晶体的原子层重构及表面褶皱密度有直接影响。Brillant^[17]基于第一性原理研究了 Zr 掺杂 UO_2 的结构稳定性,计算的 $(\text{U}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ 体系的化学势及溶解性与实验结果符合较好。当 Zr 掺杂低燃耗燃料时无沉淀相的产生,但在高燃耗燃料中 UO_2 的裂变产物浓度随燃耗的增加而提高,掺杂元素的溶解能力易饱和,导致灰相等沉淀物的产生。Zr 掺入二氧化铀可取代铀原子点位形成氧化铀锆固溶体,并保持原有的晶体对称性。张瑞谦等^[66]采用密度泛函理论,研究了 Zr 在二氧化铀晶格中的扩散路径及扩散势垒。研究表明,Zr 掺杂未改

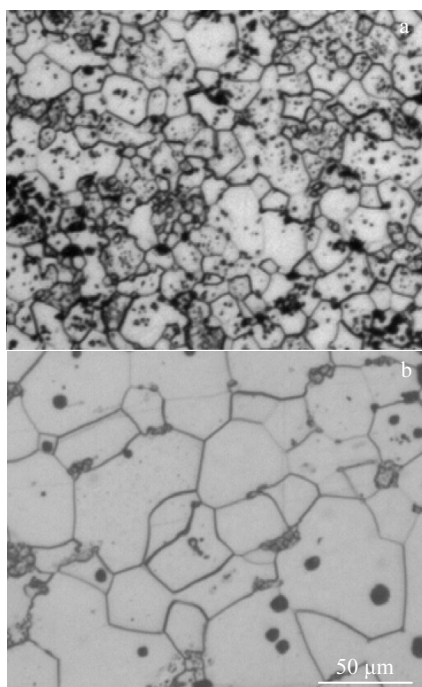


图 3 Gd 掺杂及 Gd+Cr 共掺杂燃料的光学显微镜照片

Fig.3 OM images of Gd-doped (a) and Gd+Cr co-doped (b) fuel^[57]

变氧空位的扩散路径,但扩散势垒大幅度降低,说明 Zr 掺杂可促进氧空位扩散,与 Zr 掺杂造成的局域晶格收缩畸变有关。

事实上,大部分金属原子与 O 的结合能远低于 U 与 O,当金属原子掺入 UO_2 晶体时,更易形成替位式氧化物并以固溶形式掺杂于 UO_2 晶体。 UO_2 能够与四价(Th、Nd、Pu 等),三价(稀土元素),二价(Mg、Ca 等)和一价(Li 和 Na)金属氧化物等形成替位式固溶体^[16,60]。铀以 U^{4+} 的形式存在于 UO_2 中,因此,四价元素是 U 原子的天然取代基团,且个别元素(如 Th)能够与 UO_2 形成全含量范围(0mol%~100mol%)的固溶体^[67]。但由于 Zr^{4+} 离子半径(0.084 nm)与 U^{4+} (0.10 nm) 的差异性,以及 ZrO_2 及 UO_2 具有不同的晶体结构,稳定的固溶 ZrO_2 在 UO_2 中存在掺杂浓度范围。Kulkarni 等^[68]发现在给定 Zr 含量条件下,其晶格常数随 O/(U+Zr)的比例线性减小。随着 Zr 含量及温度的提升,掺杂燃料由萤石结构逐渐转变为四方结构的 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 与萤石结构两相共存, $\text{Zr}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_2$ 的热稳定性逐渐降低。原因在于:其一,多孔结构的 ZrO_2 为 O 原子扩散提供了额外的通道;其二,Zr 掺杂 UO_2 后降低了 O 原子的化学势。

Zr 掺杂浓度影响二氧化铀燃料的力学性能。雷艳丽等^[69]通过第一性原理计算发现,随着 Zr 含量的增加,晶格常数和晶胞体积均变小,且掺杂形成能逐渐降低,U—O、O—O 键长及 Zr—O 随之缩短。说明 Zr 元素的添加可增强 U—O、Zr—O 之间的电子杂化能力,增强其稳定性。这一结论对于较低浓度 Zr 替位 U 原子的掺杂仍然成立。当 Zr 掺杂浓度为 0mol%~12mol%时, UO_2 燃料的体积变化量为-1.2%。但当 Zr 以间隙原子形式掺杂在 UO_2 晶格时, UO_2 的体积则显著增加,变化量高达 7%。由于形成能的差异,Zr 在 UO_2 晶格中往往首先占据 U 原子位置形成替位式缺陷,当达到一定的饱和浓度时,才会形成间隙缺陷^[41]。在 UO_2 中掺杂 Zr 元素可降低燃料的脆性,增强其塑性。可归因于:随着 Zr 含量的增加,元素之间的电子交互作用增强,Zr—O 键占据成键的主导地位^[70]。

4 Th 掺杂 UO_2 燃料的研究进展

Th 是一种储量丰富的天然放射性元素,与 U 的原子量非常接近且常与铀矿共生。基于 ^{232}Th 掺杂的混合氧化物(MOX) $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 被认为是新型反应堆的潜在燃料。 Th^{4+} 与 U^{4+} 具有相同的配位数和相似的离子半径(分别为 1.19 和 1.14 nm), ThO_2 为立方萤石结构,与 UO_2 的晶体结构一致且固溶度为 100%^[67]。Tsuji 等^[71]通过 XRD 研究了 Th 等阳离子掺杂 UO_2 晶格常数与掺杂浓度的关系,发现掺杂阳离子在 UO_2 晶格中表现为多种价

态共存,有效离子半径短程有序引起晶格常数偏离理论值。Ghosh 等人^[72]采用分子动力学模拟方法计算固态和液态下 MOX 的熔化温度与热力学参量,发现熔化温度及焓变化的计算值与相图中 Th 富集的部分吻合较好,但在 UO_2 富集区域的理论计算值较实际固相线低约 50 K,这是由于模拟计算未考虑晶格和电子缺陷对热容的贡献所致。Dash 等^[67]通过差示扫描量热计和高温降热计测量了固溶体 $\text{Th}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_2$ ($y=0.0196\sim 0.1964$) 在富 Th 区域的热容和焓增量,在 127~845 K 范围内,燃料的热容量是化学计量值 y 和温度的函数。使用从当前焓增量数据得到的热容方程将温度外推至 1200 K,计算值与实验测定值误差不超过 5%。目前,关于 Th 掺杂燃料辐照性能的实验研究报道较少,大多基于理论模拟予以开展。任啟森等人^[73]基于燃料棒性能分析程序 COPENIC,比较研究了(Th, U)基 MOX 燃料与传统 UO_2 燃料棒的辐照性能。在相同辐照条件下,MOX 燃料的裂变气体释放率高于 UO_2 ,裂变气体在包壳与芯块间隙发挥着热阻作用,且 MOX 燃料本身的热导率低于 UO_2 ^[74]。因此,辐照后期 MOX 燃料的中心温度高于 UO_2 约 50 °C,且 MOX 燃料棒与 UO_2 的内压最大相差 25%。辐照末期 MOX 燃料棒的包壳应变绝对值小于 UO_2 ,约为 0.08%。

(Th, U)基 MOX 燃料的制备方式与常规 UO_2 燃料类似,在处理、存储到使用过程中,均应满足燃料高放射活性的要求。该体系燃料的主要辐射源为伽马射线的副产物 ^{208}Tl 和 ^{212}Bi ,因此,在制备过程中需要确保较低的放射性物质滞留率及后处理材料的快速回收,以保证尽可能低的放射剂量。目前较为可行的制备方法有微球浸渍法、微波烧结法及溶胶-凝胶法^[75]、包覆造粒法。对于包覆造粒法来说,首先使用 U_3O_8 包覆 ThO_2 颗粒,随后进行冷压成型和高温烧结使其致密化。其烧结过程伴随晶粒长大及原子扩散,其扩散速率由移动速度较慢的 U 原子决定,晶界扩散是烧结初期生长速率的控制机制^[76]。采用传统溶胶凝胶法在还原气氛下烧结(Th, U) O_2 颗粒时,体扩散对晶粒生长速率起主导作用^[77]。该方法所得(Th, U) O_2 颗粒的微观形貌为细颗粒弥散分布于基体颗粒中的包覆型结构。其中细颗粒尺寸为 1~2 μm ,基体颗粒为 10 μm 左右,这种结构为晶界扩散提供了额外的传输通道,此工艺可将(Th, U) O_2 燃料的致密度提高至 90% 以上。

5 结 语

1) 裂变产物固溶于 UO_2 燃料易形成多价态阳离子混合的复杂体系,各价态比例受系统中氧化势支配,裂变产物的扩散速率主要由其在燃料中的固溶度决定。固溶裂变产物会引起 UO_2 燃料缺陷结构、力学及热学性

能变化。

2) 添加金属氧化物可增大燃料的晶粒尺寸, 延长裂变气体传输到晶界表面的距离, 抑制裂变气体的释放, 提高燃料的抗辐照肿胀性能。但单一掺杂往往难以优化燃料的综合性能, 双添加剂掺杂是协同优化燃料性能的重要研究方向。

3) Zr 是 UO_2 的主要裂变产物之一, 同时也是燃料包壳的主要组成材料。基于理论计算及实验分析发现, Zr 掺杂 UO_2 的扩散行为具有各向异性特征, 其掺杂浓度大小对于燃料的相变特性及力学性能有直接影响。

4) Th 是一种与铀矿共生且能无限固溶的掺杂剂, $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ 混合氧化物在安全性及放射性废物处理等方面均优势明显。Th 掺杂将引起燃料晶格常数、熔化温度及热容等的变化, 其扩散行为对晶粒生长及致密度的影响仍有待研究。

参考文献 References

- [1] Shi Yongqian(史永谦). *Energy Engineering(能源工程)*[J], 2007, 1: 1
- [2] Hill D J. *Nature Materials*[J], 2008, 7(9): 680
- [3] Bai Guanghai(柏广海), Chen Zhilin(陈志林), Zhang Yanwei(张晏玮) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(7): 2035
- [4] Govers K, Lemehov S, Hou M et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2007, 366(1-2): 161
- [5] Nogita K, Une K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1995, 226(3): 302
- [6] Basak C B, Sengupta A K, Kamath H S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 360(1-2): 210
- [7] Roudil D, Barthe M F, Jégou C et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 420(1-3): 63
- [8] Liu Xiao(刘 晓), Lu Tiecheng(卢铁城), Xing Zhonghu(邢忠虎) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(6): 1125
- [9] Bourgeois L, Dehaut P, Lemaignan C et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 297(3): 313
- [10] Harada Y. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 238(2-3): 237
- [11] Wu Zhiming(伍志明). *Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术)*[J], 1996(1): 63
- [12] Baena A, Cardinaels T, Govers K et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 135
- [13] Nenoff T M, Jacobs B W, Robinson D B et al. *Chemistry of Materials*[J], 2011, 23(23): 5185
- [14] Ollila K, Myllykylä E, Tanhua-Tyrkkö M et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442(1-3): 320
- [15] Rao R, Bhagat R K, Salke N P et al. *Applied Spectroscopy*[J], 2014, 68(1): 44
- [16] Ram R, Charalambous F A, McMaster S et al. *Minerals Engineering*[J], 2014, 58: 26
- [17] Brillant G, Pasturel A. *Physical Review B*[J], 2008, 77(18): 184 110
- [18] Xia Dechang(夏德长). *Uranium and Metallurgy(铀矿冶)*[J], 1995, 14(1): 12
- [19] Zhao Pinzhi(赵品质), Cheng Guangrong(程光荣). *Uranium and Metallurgy(铀矿冶)*[J], 1996, 15(4): 244
- [20] Sengupta A K, Basak C B, Jarvis T et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 325(2-3): 141
- [21] Kang K W, Yang J H, Kim J H et al. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2008, 45(11): 1150
- [22] Song K W, Kim K S, Kang K W et al. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 1999, 31(3): 335
- [23] Jung I H, Kang Y B, Decterov S A et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2004, 35(2): 259
- [24] Talip Z, Wiss T, Raison P E et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(7): 2278
- [25] Yashima M, Koura T, Du Y et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1996, 79(2): 521
- [26] Bai'chi M, Chatillon C, Guéneau C et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 294(1-2): 84
- [27] Hinatsu Y, Fujino T. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1985, 60(2): 244
- [28] Huang H W, Pan Y, Yu C et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 590: 21
- [29] Santamarina A, Leconte P, Bernard D et al. *Nuclear Science and Engineering*[J], 2014, 178(4): 562
- [30] Hastings I J, Hunt C E L, Lipsett J J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1985, 130: 407
- [31] Jing Futing(景福庭), Yang Hongrun(杨洪润), Lv Huanwen(吕焕文) et al. *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 2015(1): 38
- [32] Tonks M R, Liu X Y, Andersson D et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 469: 89
- [33] Kleykamp H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1985, 131(2-3): 221
- [34] Hong M, Phillpot S R, Lee C W et al. *Physical Review B*[J], 2012, 85(14): 144 110
- [35] Hong M, Uberuaga B P, Phillpot S R et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 113(13): 134 902
- [36] Busker G, Grimes R W, Bradford M R. *Journal of Nuclear*

- Materials*[J], 2003, 312(2-3): 156
- [37] Perriot R, Liu X Y, Stanek C R *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 459: 90
- [38] Ewing R C. *Nature Materials*[J], 2015, 14(3): 252
- [39] Spino J, Peerani P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 375(1): 8
- [40] Cobos J, Papaioannou D, Spino J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 271: 610
- [41] Lan J H, Wang L, Li S *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2013, 113(18): 183 514
- [42] Cao H, Bao H, Lin X *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 515: 238
- [43] Cao Hanjie(曹罕杰), Bao Hongliang(鲍洪亮), Yu Haisheng(于海生) *et al. Nuclear Techniques(核技术)*[J], 2019, 42(7): 1
- [44] Rittman D R, Park S, Tracy C L *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 490: 28
- [45] Scott R, Hall A R, Williams J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1959, 1(1): 39
- [46] Liu X Y, Cooper M W D, McClellan K J *et al. Physical Review Applied*[J], 2016, 6(4): 44 015
- [47] Zhu Feng(朱峰), Guo Wenli(郭文利), Liang Tongxiang(梁彤祥). *Atomic Energy Science and Technology(原子能科学技术)*[J], 2011, 45(6): 695
- [48] Ge L, Subhash G, Baney R H *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(7): 1791
- [49] Gao J, Yang X, Li R *et al. Journal of Materials Science*[J], 2007, 42(15): 5936
- [50] Yang J H, Kim K S, Nam I H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 429(1-3): 25
- [51] Kashibe S, Une K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 254(2-3): 234
- [52] Yao T, Scott S M, Xin G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 469: 251
- [53] Fujino T, Shiratori T, Sato N *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 297(2): 176
- [54] Arborelius J, Backman K, Hallstadius L *et al. Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2006, 43(9): 967
- [55] Leenaers A, Tollenaere L D, Delafoy C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 317(1): 62
- [56] Durazzo M, Saliba-Silva A M, Carvalho E *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 433(1-3): 334
- [57] Cardinaels T, Hertog J, Vos B *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2012, 424(1-3): 289
- [58] Song K W, Kim K S, Yoo H S *et al. Journal of the Korean Nuclear Society*[J], 1998, 30(2): 128
- [59] Novikov V V, Bibilashvili Y K, Mikheev E N *et al. Atomic Energy*[J], 2008, 105(4): 262
- [60] Arita Y, Matsui T. *Thermochimica Acta*[J], 2010, 27(12): 389
- [61] Roberts J T, Smith E. *Nuclear Technology*[J], 1977, 35(1): 131
- [62] Middleburgh S C, Parfitt D C, Grimes R W *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 420(1-3): 258
- [63] Miyake M, Katsura M, Yamanaka S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1988, 154(1): 123
- [64] Sun Jichang(孙吉昌), Zhang Huiying(张惠英). *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 1992, 13(5): 59
- [65] Xiao H, Long C, Chen H *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 351: 517
- [66] Zhang Ruiqian(张瑞谦), Xiao Hongxing(肖红星), Wang Huan(王欢) *et al. Nuclear Physics Review(原子核物理评论)*[J], 2017, 34(3): 667
- [67] Dash S, Parida S C, Singh Z *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2009, 393(2): 267
- [68] Kulkarni N K, Krishnan K, Kasar U M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 384(2): 81
- [69] Lei Yanli(雷艳丽), Huang Huawei(黄华伟), Yu Chong(俞冲) *et al. Journal of Materials Science and Engineering(材料科学与工程学报)*[J], 2014(1): 126
- [70] Middleburgh S C, Grimes R W, Desai K H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 427: 359
- [71] Tsuji T, Iwashita M, Yamashita T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 271: 391
- [72] Ghosh P S, Kuganathan N, Galvin C O T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 479: 112
- [73] Ren Qisen(任啟森), Zhang Yongdong(张永栋), Chen Mengteng(陈蒙腾) *et al. Science and Technology Innovation Herald(科技创新导报)*[J], 2019, 20, 134
- [74] Trellue H R. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2006, 48(2): 135
- [75] Anantharaman K, Shivakumar V, Saha D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 383(1-2): 119
- [76] Banerjee J, Kutty T R G, Kumar A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 408(3): 224
- [77] Aybers M T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1994, 210(1-2): 73

Progress in Effect of Metal and Metallic Oxide Doping on Uranium Dioxide Fuel

Liu Shuai^{1,3}, Guo Zixuan², Xin Yong², Wang haoyu², Liu Shichao², Bao Hongwei³, Ma Fei³

(1. College of Sciences, Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, China)

(2. Science and Technology on Reactor System Design Technology Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: With the increasing demand of long period and high fuel consumption in commercial reactors, fuel pellets has to face more severe service conditions. How to further improve the properties of uranium dioxide fuel is the key problem in the development of new nuclear fuel elements. Based on the progress in doped fuel pellets in recent years, this paper systematically discussed the types of doped elements and their influence on the performance of uranium dioxide fuel pellets, expounded the relationship between the microstructure and performance of doped fuel, and pointed out the existing problems and development trend for doped uranium dioxide fuel. The results provide valuable references for promoting the safety performance of fuel pellets.

Key words: uranium dioxide; metal oxide; fission product; doped

Corresponding author: Ma Fei, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668614, E-mail: mafei@xjtu.edu.cn