

外胶凝法制备 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 惰性基质燃料 胶凝行为及微结构研究

黄鹤^{1,2} 王鹏¹ 严超¹ 于小河¹ 曹长青¹ 林俊¹ 朱智勇¹

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

摘要 惰性基质燃料(Inert Matrix Fuel, IMF)可有效转化钚和长寿命次锕系核素,可以防止核武器扩散和提高乏燃料管理能力,是近年来一个研究热点。溶胶凝胶法具有产品元素分布均匀、湿法操作流程不易产生放射性粉尘等优点,因此,在研究中被用于制备锆基IMF。采用外胶凝工艺制备 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 惰性基质燃料,以溶黏度为主要的胶凝指征,研究了不同金属离子浓度、不同温度下溶胶黏度随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 的变化规律,归纳了不同工艺参数条件下的溶胶胶凝行为类型,绘制了胶凝化场图,可为成功制备相应的凝胶湿球提供量化依据。采用X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)研究了经过不同温度热处理之后的核芯结构,结果表明:经过1350 °C烧结退火后的微球生成了两相金属氧化物相, ZrO_2 在氧化钍基底中未生成固溶体, X射线成像结果表明,微球具有良好的球形度且内部没有裂纹。扫描式电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和能量弥散X射线谱(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)结果表明,微球内部孔洞致密且元素分布达到分子级均匀。

关键词 钍基, 惰性基质燃料, 胶凝行为, 微结构, 外胶凝, 混合氧化物燃料

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.100605

Gelation behavior and microstructure of $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ inert matrix fuel prepared by an external gelation process

HUANG He^{1,2} WANG Peng¹ YAN Chao¹ YU Xiaohe¹ CAO Changqing¹ LIN Jun¹ ZHU Zhiyong¹

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract [Background] Inert matrix fuel (IMF) can efficiently convert plutonium and long-lived minor actinides used for preventing the proliferation of nuclear weapons and improving spent fuel disposal, hence has been becoming a hot research topic in recent years. The sol-gel method has the advantage of uniform elemental distribution of the products and the wet operation process is less likely to produce radioactive dust, therefore, it has been used to prepare zirconium-based IMF in the research. [Purpose] This study aims to prepare a colloidal solution with good dispersive properties and to obtain IMF microspheres with good sphericity, uniform size, and homogeneous elemental distribution. [Methods] First of all, $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ inert matrix fuel was prepared by an external gelation process, and the sol-gel viscosity was used as the main gelation index. Then, the variation tendency of sol viscosity with $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ was investigated for different metal ions concentrations and different temperatures. Finally, the

中国科学院战略科技先导专项(No.XDA02030000, No.XDA02030200)资助

第一作者: 黄鹤, 女, 1988年出生, 2011年毕业于南昌大学, 现为博士研究生, 研究领域为核燃料

通信作者: 曹长青, E-mail: caochangqing@sinap.ac.cn; 朱智勇, E-mail: zhuzhiyong@sinap.ac.cn

收稿日期: 2022-11-23, 修回日期: 2023-02-10

Supported by Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA02030000, No.XDA02030200)

First author: HUANG He, female, born in 1988, graduated from Nanchang University in 2011, doctoral student, focusing on nuclear fuel

Corresponding author: CAO Changqing, E-mail: caochangqing@sinap.ac.cn; ZHU Zhiyong, E-mail: zhuzhiyong@sinap.ac.cn

Received date: 2022-11-23, revised date: 2023-02-10

statistical distributions of colloidal particle sizes were obtained for different metal ions and reaction temperatures by laser particle sizing tests, and the X-ray diffraction (XRD) was used to study the structure of IMF after heat treatment at different temperatures. **[Results]** The results showed that the complex gelation parameters and properties can be categorized and quantified using gelation field diagrams. In addition, $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ IMF kernels with uniform element distribution, good sphericity, and integral appearance were obtained by optimizing the process parameters. Zirconia showed low solubility behavior in the thorium-oxide system, leading to the generation of a biphasic structure. **[Conclusions]** The results of this study indicate that zirconium-based spherical IMF microspheres with good performance can be prepared by external gelation method.

Key words Thorium-based, Inert matrix fuel, Gelation behavior, Microstructure, External gelation process, Mixed-oxide fuel

乏燃料中含有钍、铀、镅等长寿命核素,对其处理方式包括:将其玻璃化填埋^[1-2]或固化于惰性基质燃料(Inert Matrix Fuel, IMF)^[3-6]中进行嬗变等。从废物管理的角度来说,将长寿命锕系元素再燃烧是更为环保经济的策略。为实现这个目标,需要开发各种抗中子辐照的基质材料作为核燃料的分散介质。这种材料不仅需要具备高熔点、高导热性、高温下不易发生相变等物理性能,同时还需要具备辐照稳定性、低中子吸收截面、裂变产物累积时不易发生结构变化等物理性能^[7-11]以及良好的化学稳定性。氧化锆基材料具有良好的物理化学性能,与燃料包壳层有良好的相容性,在使用后可以作为陶瓷废物直接进行深度地质处置^[12-13]。二氧化钍由于超高的熔点(3 327 °C)^[14-15]、良好的化学稳定性也可作为一种近似惰性基质燃料^[16],用于核反应堆或是加速驱动的次临界系统中钍和次锕系元素的嬗变。

“球形颗粒”燃料被认为非常适合于针对燃烧钍和次锕系元素的嬗变反应堆^[17-18]。美国橡树岭实验室^[19]、德国尤利希^[20]实验室等分别发展了基于溶胶-凝胶法^[21-23]制备“球形颗粒”燃料的内胶凝^[24]和外胶凝^[25]工艺。溶胶-凝胶技术减少了核燃料制造过程中的粉尘操作,且便于远程操作。采用溶胶-凝胶方法制备“球形颗粒”燃料的目标是得到球形度好、无破碎、无瑕疵的燃料颗粒(核芯),而在湿法工艺段能否通过优化反应物组分和反应条件,控制分散过程中的胶凝性能是获得优质“球形颗粒”燃料的关键。影响胶凝性能的因素复杂,包括溶胶组分、反应温度、pH等。量化胶凝行为与反应参数之间的关系有较大难度。文献^[26-27]采用凝胶化场图(Gelation field diagram)总结内胶凝法制备 ThO_2 和 UO_2 的胶凝性能,这是一种比较直观的方式。据我们所知,目前尚未有针对采用外胶凝法制备 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 的胶凝行为研究。

本工作采用外胶凝技术制备 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 惰性基质燃料颗粒,研究和总结湿法工艺段不同条件下的

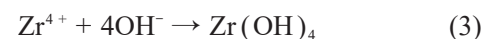
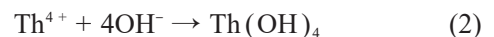
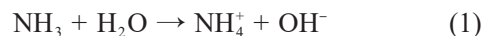
胶体性能以及胶体分散时的胶凝行为,并量化为 Th-Zr 体系的凝胶化场图,以期有效控制该体系中影响胶体性能的复杂因素提供解决思路。采用X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)、扫描式电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和X射线成像等手段,对最终制备的烧结产品进行了表征,探讨了所得 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 惰性基质燃料核芯的球形度和元素分布均匀性。

1 实验与方法

外胶凝法制备 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 惰性基质燃料核芯的工艺流程如图1所示。具体步骤如下。

1.1 混合溶胶溶液的配制

将分析纯硝酸钍加热溶解于水中,分别制备不同浓度的硝酸钍溶液。一边搅拌一边向每种溶液中加入硝酸锆固体,使锆的摩尔分数为总金属离子浓度的5%;固体完全溶解后,分别在40 °C、60 °C和80 °C下用步进注射器向溶液中滴加浓氨水,待沉淀缩聚反应完全后,测定不同总金属离子浓度下不同反应温度时的胶体黏度随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 的变化。向获得的混合胶体溶液中加入聚乙烯醇(AH-26)溶液,调节黏度至20 mPa·s左右。胶液经过超声处理,以去除溶液中任何可能的气泡。胶体配置过程的化学反应如下:



1.2 分散过程

分散是在一个装有浓氨水溶液的双层玻璃胶凝柱中进行的。分散组件如图2所示,玻璃柱顶部为空气气氛区,中间为 NH_3 气氛区,后者的高度可以调节。为了形成层状射流,需要严格控制进料速度、振荡器频率和空心针的针孔直径等参数,从而确保很

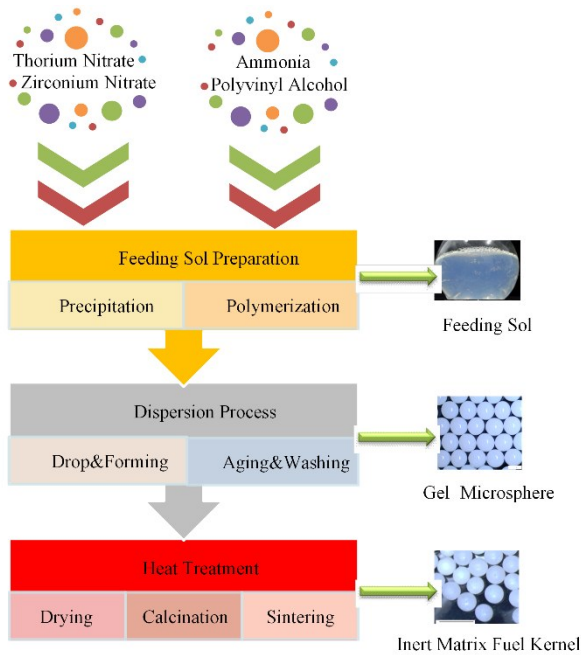
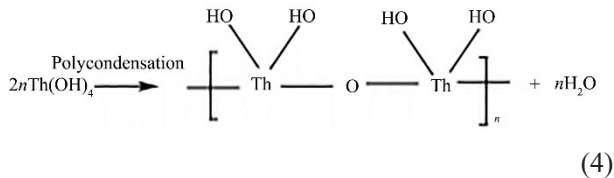


图1 外胶凝工艺制备惰性基质燃料核芯流程示意图
Fig.1 Schematic of IMF kernel preparation by the external gelation process

好地控制喷射液滴的大小和均匀性^[28]。将制备的混合胶液倒入密封的不锈钢压力容器中,并通过氮气压力将其从容器中以一定流速输运到振动喷嘴处,通过流量计监控流速;每秒有2~4个液滴分散到胶凝柱中。液滴首先在空气中下降一小段距离,由于其自身的表面张力而迅速形成球体。然后,微球在氨气环境中下降一段距离,氨气与液滴表面的四价钍离子、锆离子发生凝结反应,生成氢氧化钍/氢氧化锆缩聚物,并在液滴的外表面形成一层固化的薄膜,参考化学反应(4)。预固化的表面有助于微球在落入氨水溶液时保持其球体形状而不发生损坏或变形。随后,凝胶球在氨水中静置,并将溶液缓慢加热到80℃进行陈化。再用0.1 mol·L⁻¹的稀氨水和去离子水交替清洗凝胶球,以去除其中的有机和无机杂质。



1.3 热处理过程

洗涤后的凝胶球单层平铺于玻璃培养皿上,随后置于干燥箱中,以2℃·min⁻¹速率升温至200℃,一边通入水蒸气增湿进行干燥脱水。冷却至室温后,将干燥微球置于马弗炉中,在空气气氛中于650℃焙烧5h,去除其中有机物高温生成的碳和残

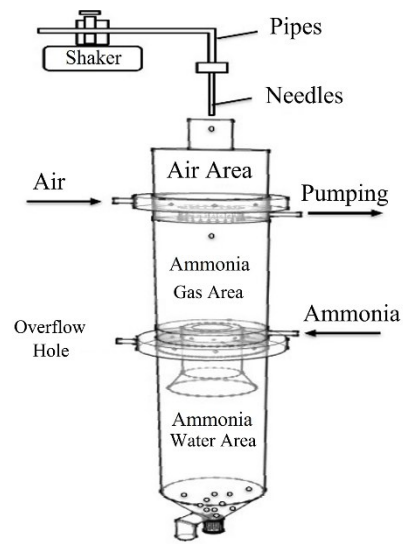
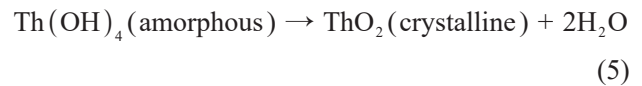


图2 外胶凝工艺制备惰性基质燃料核芯装置示意图
Fig.2 Schematic of the device used for IMF kernel preparation by external gelation process

留的杂质。焙烧后的微球在空气气氛中烧结至1350℃,恒温5h,退火即得 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 惰性基质燃料核芯。热处理过程中涉及的化学反应如下:



1.4 样品性能表征方法

将制备的钍锆混合胶体分散到铜网上,使用美国FEI公司Tecnai G2 F20 S-TWIN型透射电镜仪(Transmission Electron Microscope, TEM)观察沉淀-缩聚反应后锆掺杂胶体粒子的微观形貌。通过美国BROOKFIELD公司生产的DV-II+P型旋转黏度计测定胶体的黏度。微球的外观结构采用日本奥林巴斯公司SZX7型体式显微镜进行观测。通过美国布鲁克海文仪器公司生产的ZetaPALS型粒度分析仪检测胶粒的粒径分布。使用美国GE公司NDT analyser s 180型X射线成像仪检测微球内部是否存在裂纹。产品的球形度通过激光粒度粒形分析仪(德国Sympatec GmbH)检测。使用XRD(德国Bruker公司D8 Advance)分析掺杂微球的相组成。采用SEM和能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)(德国Zeiss Merlin Compact)分析微球表面和内部微观形貌及元素分布。掺杂微球的剖面样品通过镶样、研磨和抛光得到。

2 结果与讨论

2.1 胶体及其胶凝性能表征

图3为含Zr摩尔比为5%的钍锆胶体的透射电镜图。由图3(a)可以看到,尺寸为2~5nm的胶体粒

子以团簇的形式聚合在一起,表明经过沉淀缩聚反应,获得了稳定均匀的胶体。图3(b)为图3(a)的局部放大图,可以看到,胶粒具备良好的衍射晶格花样,表明胶粒获得了良好的生长发育。

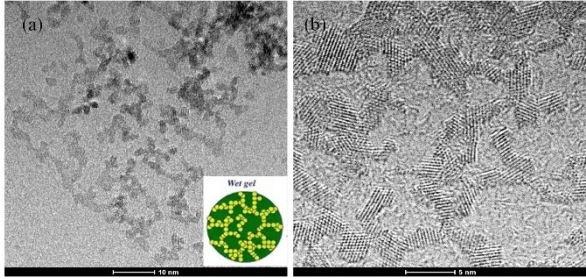


图3 含Zr摩尔比5%的钍锆胶体透射电镜图(a)及局部放大图(b)

Fig.3 Transmission electron micrograph of a thorium-zirconium colloid at a 5% Zr molar ratio (a), and under local magnification (b)

图4为含Zr摩尔比5%、总金属离子浓度分别为 $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、在钍锆混合前驱体溶液中加入氨水反应时黏度随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 的变化曲线。当 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 小于80%时,所有浓度溶液的黏度都随着 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 的增加而缓慢增加;在相同 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 下,金属离子总浓度越高,黏度越大。当 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 达到约80%之后,所有溶液的黏度都随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 的增加而急剧增加;在较低金属浓度下($0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)黏度达到一定数值时,溶胶溶液的黏度不再增加;在高金属离子浓度下($\geq 1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),随着 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 的持续增加,黏度会快速增加,直到无法测出准确数值,此时胶液趋向于触变状态。

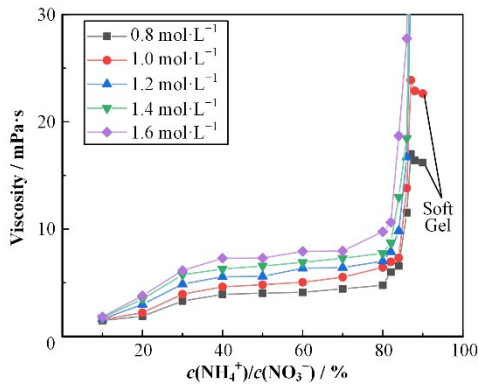


图4 含Zr摩尔比5%时不同总金属离子浓度下黏度随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 的变化

Fig.4 Variations in viscosity with $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ under different total metal ion concentrations at a 5% Zr molar ratio

图5为含Zr摩尔比5%、总金属离子浓度为 $1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在不同反应温度下溶胶黏度随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 增加的变化曲线。反应温度为

40°C 和 60°C 时,溶液黏度随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 而增加,并在 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 为约80%之后发生突跃,黏度迅速增大。当反应温度为 80°C 时,溶胶溶液的黏度先随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 而增加,再随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 的增加而减小,这可能是因为溶胶中的胶粒由于温度过高,粒子之间剧烈碰撞产生更大的胶粒,最终发生沉降,生成悬浮糊状物质(图5插图)。 40°C 和 60°C 都可以制备出稳定的溶胶溶液, 40°C 时溶胶反应时间为12 h,而 60°C 时只需5 h即可以完成反应。

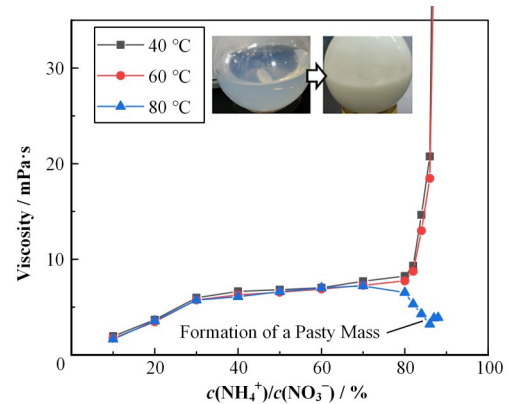


图5 含Zr摩尔比5%时,不同反应温度下黏度随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 的变化

Fig.5 Variations in viscosity with $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ under different reaction temperatures at a 5% Zr molar ratio

图6为制胶反应温度分别为 20°C 、 40°C 和 60°C 时,钍锆溶胶的粒径分布曲线。随着反应温度的增加,平均胶粒尺寸逐渐增大。随着温度的升高,胶体粒子由于获得更多的能量而变得不稳定,胶体粒子之间相互碰撞,从而使胶粒不断生长变大;当温度升高到一定值时,胶粒之间发生聚集并从溶液中沉降。实验发现,当温度达到 80°C 时,胶体即逐渐变成悬浮液,而温度过低时胶粒反应速度过慢。综合考虑胶体稳定性和制胶反应时间, 60°C 为制胶的较优反应温度。

图7为制胶金属离子浓度分别为 $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下制备的钍锆溶胶的粒径分布曲线。随着金属离子浓度的增加,平均胶粒尺寸逐渐减小,且粒径尺寸分布变窄。胶体的形成分为成核和生长两个阶段。在溶胶反应的过程中,当金属前驱体浓度增加,胶粒的成核速度快于生长速度,因此造成胶粒数量增多,而胶粒尺寸减小。

图8为含Zr摩尔比5%的凝胶化场图,总结了含有不同金属离子浓度的样品在不同pH条件下的凝胶行为。在横线区域,所得胶液主要为胶核和大量液体,当分散时完全无法胶凝;在菱形区域,所得胶

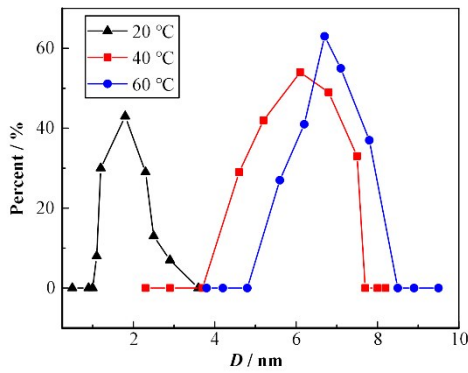


图6 含Zr摩尔比5%时,不同反应温度下钍锆溶胶的粒度分布

Fig.6 Particle size distribution of Th-Zr sols under different reaction temperatures at a 5% Zr molar ratio

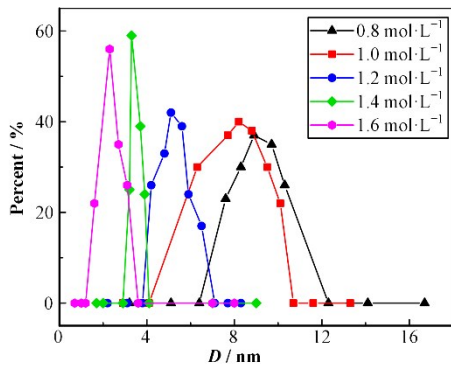


图7 含Zr摩尔比5%时,不同金属离子浓度下钍锆溶胶的粒度分布

Fig.7 Particle size distribution of Th-Zr sols under different metal ion concentrations at a 5% Zr molar ratio

液为不完全反应的胶体,在分散后得到形状不规则的胶粒;在左斜线区域是推荐的工艺区间,此时可得到稳定不透明的胶体,进行分散可获得球形度良好

的白色光滑凝胶微球;在右斜线区域,所得胶体黏度过大,很快发生触变反应变成固体,无法分散,或是由于金属离子浓度过高,在分散过程中微球由于内外应力差过大而生成开裂的凝胶微球。

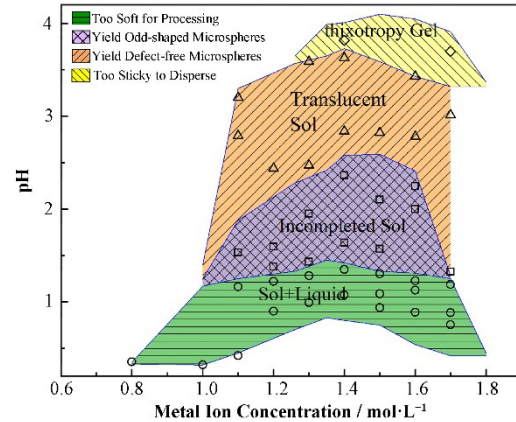


图8 含Zr摩尔比5%时,Th-Zr体系凝胶化场图
Fig.8 Gelation field diagram of the Th-Zr system at a 5% Zr molar ratio

2.2 核芯外观表征

湿法工艺段和干法工艺段所得惰性基质核芯微球的显微照片如图9所示。其中,图9(a)为胶凝分散洗涤后的 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 凝胶微球,呈白色,直径为 $(2120 \pm 50)\mu\text{m}$,表面光滑,粒径大小均匀,无开口、变形或黏连的情况。图9(b)为200 °C干燥后的微球颗粒,由于有机添加剂的部分分解,微球呈棕色,粒径依旧均匀,且无明显碎裂。图9(c)为1350 °C空气气氛中烧结、退火后的 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 微球,呈现出陶瓷材料特有的光泽,颜色又变成白色;微球表面无明显缝隙活裂纹,球形度好,粒径均匀。

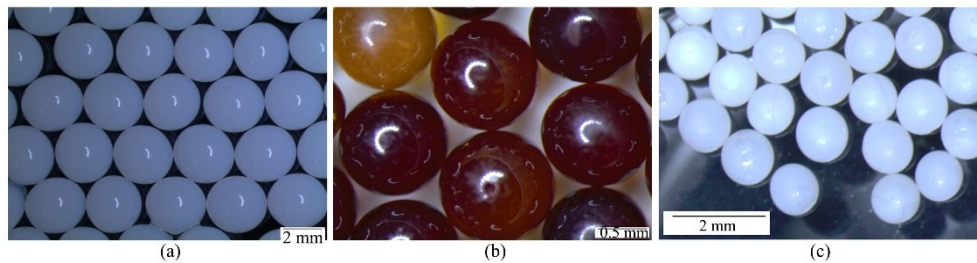


图9 含Zr摩尔比5%的凝胶球(a),200 °C干燥微球(b),1350 °C烧结微球(c)

Fig.9 Gel spheres at a 5% Zr molar ratio (a), dried microspheres at 200 °C (b), and sintered microspheres at 1350 °C (c)

图10为含 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 惰性基质燃料核芯的X射线成像图,它进一步表明,微球内部没有明显的裂纹或缝隙,且微球的球形度非常好;通过粒度粒形分析,球形度优于0.95的颗粒多于95%(基于颗粒投影长短径之比统计),左上角内插图为核心产品的金相显微照片,也显示出产品具有良好的球形度和均一性。

2.3 核芯微结构表征

图11为纯相 ThO_2 、 ZrO_2 以及不同热处理温度后锆掺杂微球的X射线衍射图。纯 ThO_2 为面心立方结构的F-萤石相,经高温烧结的 ZrO_2 呈现单斜相,而掺杂5%的锆的 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 微球呈现出双相结构。

图11(a)为200 °C干燥产物的衍射图,只有两个很宽的衍射峰,表明微球内部晶体开始生长;进一步

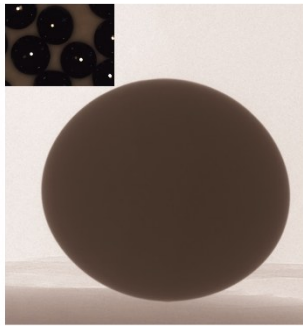


图 10 含 Zr 摩尔比 5% 的 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 烧结微球 X 射线成像图及金相显微照片(内插图)

Fig.10 X-ray image of a sintered $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ microsphere at a 5% Zr molar ratio, and metallographic micrograph (inset)

焙烧至 $650\text{ }^\circ\text{C}$; 图 11(b) 显示已出现 ThO_2 的 F-型萤石相的结构峰, 说明晶粒生长良好; 再在 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结、退火, 形成了尖锐的 ThO_2 的 F-型萤石相峰及 P-型单斜相 ZrO_2 的峰(图 11(c))。形成的双相结构表明 ZrO_2 没有完全溶解于 ThO_2 的晶格中形成固溶体结构。Hashem 等^[16]曾报道 ThO_2 - ZrO_2 体系的整个成分范围内, ZrO_2 在 ThO_2 中的溶解度很小($<5\%$), 显示出双相行为, 本研究得到的结果与该文献一致。

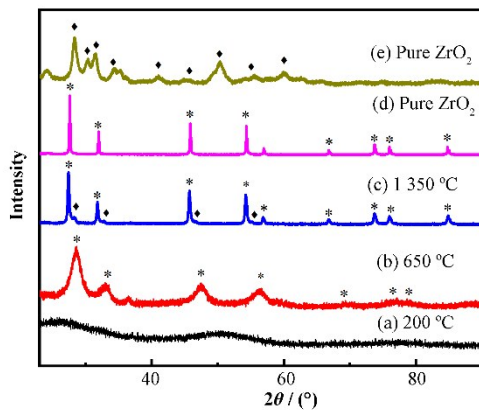


图 11 含 Zr 摩尔比 5% 的干燥微球(a), $650\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 焙烧微球(b), $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 烧结微球(c), 纯 ThO_2 微球(d), 纯 ZrO_2 微球的 X 射线衍射图谱(e)

Fig.11 X-ray diffraction patterns of dried microspheres at a 5% Zr molar ratio (a), calcinated $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ microspheres at $650\text{ }^\circ\text{C}$ (b), sintered $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ microspheres at $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ at a 5% Zr molar ratio (c), pure ThO_2 microspheres (d), and pure ZrO_2 microspheres (e)

图 12 为 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 微球与纯 ThO_2 微球微结构的 SEM 对比图。从图 12(a) 可以看到, $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 微球表面由大小不一的晶粒组成, 晶粒粒径范围为 $50\sim 500\text{ nm}$, 晶界清晰。图 12(b) 和(c) 分别为 Zr 掺杂和未掺杂微球的剖面结构 SEM 图, 在相同烧结温度下, Zr 掺杂的微球内部孔洞结构显著小于纯 ThO_2 微球内部的孔洞结构, 这可能是因为 ZrO_2 单斜相在 ThO_2 中溶解度很小, 填补了部分晶粒间的孔隙。

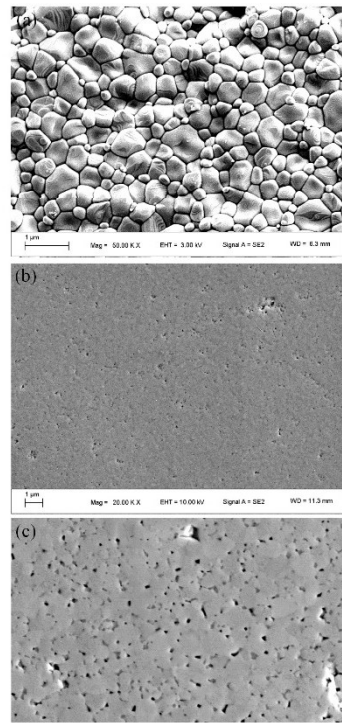


图 12 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛烧结的含 Zr 摩尔比 5% 的 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 微球表面(a), 含 Zr 摩尔比 5% 的 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 微球剖面(b) 和纯 ThO_2 微球剖面(c) 的扫描电镜图

Fig.12 Scanning electron microscopic images of the surfaces of $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ microspheres at a 5% Zr molar ratio (a), cross-section of a $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ microsphere at a 5% Zr molar ratio (b), and cross-section of a pure ThO_2 microsphere sintered at $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ in an air atmosphere (c)

图 13 为 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 微球表面局部能谱面扫图, 可见 Th 和 Zr 在样品中均匀分布, 表明 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ 适合于烧结具有良好均匀晶粒结构的惰性基质微球体。

3 结语

本文采用外胶凝工艺制备了掺杂相 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 惰性基质燃料微球, 得到的产品元素分布均匀, 球形度好($d_{\text{max}}/d_{\text{min}}=1.03\pm 0.02$), 克服了传统粉末制备方法元素分布不均匀的问题。通过考察不同反应温度、不同总金属离子浓度下随 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NO}_3^-)$ 增加胶液黏度变化以及胶液的分散行为, 总结了凝胶化场图, 为优化溶胶体系的性能提供了有价值的参数依据, 从而在一定参数阈值窗口内可以制备出均匀、光滑、成型好的凝胶湿球。显微照相和 X 射线成像结果表明, 在优化的工艺参数下, 实验制备的微球粒径均匀, 微球表面无裂纹内部无缝隙。XRD 结果表明, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥和 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后晶粒都未生长完全, 在经过空气气氛 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结、退火后, 微球内部晶粒发育完全, 生成了 F-型萤石相及 P-型单斜相的双相结构。根据 SEM 表征结果可知, 微球表面晶界清晰, 晶粒生长良好; 相比 ThO_2 纯相体系, 锆的掺杂显

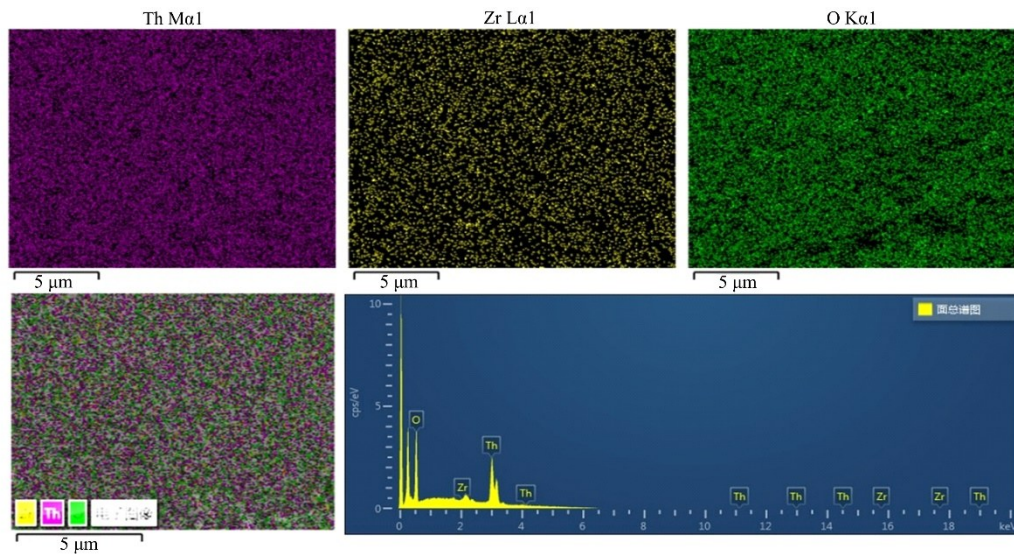


图 13 1350 °C 空气气氛烧结的含 Zr 摩尔比 5% 的 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 微球的 X 射线能谱图
 Fig.13 EDX of $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ microspheres at a 5% Zr molar ratio sintered at 1350 °C in an air atmosphere

著提高了微球内部的致密性。后续可尝试通过在 $\text{Th}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 惰性基质燃料中掺杂钷或镁等,以提高惰性基质燃料中氧化锆相的稳定性,并获得性能更好的惰性基质球形燃料颗粒。

作者贡献声明 黄鹤负责样品制备,数据处理与分析,论文整体设计;王鹏负责样品 XRD 测试,SEM 测试,实验数据分析;严超负责实验,胶体制备,胶体性能测试;于小河负责 TEM 测试,显微照相及 X 射线成像测试;曹长青负责实验指导,文章修改;林俊负责论文润色及经费支持;朱智勇负责文章审阅及研究经费支持。

参考文献

- 1 Ewing R C, Park S. The concept of geological disposal of highly radioactive nuclear waste[M]. Encyclopedia of Nuclear Energy. Amsterdam: Elsevier, 2021: 588 - 602. DOI: 10.1016/b978-0-12-819725-7.00156-2.
- 2 Hu G, Pflingsten W. Data-driven machine learning for disposal of high-level nuclear waste: a review[J]. Annals of Nuclear Energy, 2023, 180(180): 109452. DOI: 10.1016/j.anucene.2022.109452.
- 3 Wang Y, Wang J, Wang J X, *et al.* Preparation of $\text{MgO-Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ composite ceramics used for inert matrix fuel by one-step sintering method[J]. Ceramics International, 2022, 48(18): 27213 - 27216. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.055.
- 4 Nandi C, Danny K M, Bhattacharya S, *et al.* Phase evolution in $\text{M}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Th}$) as potential inert matrix fuel system under reducing and oxidizing conditions[J]. Journal of Nuclear Materials,

- 2021, 547: 152800. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.152800.
- 5 Usuki T, Yoshida K, Yano T, *et al.* Fabrication and characterization of silicon nitride-based inert matrix fuels sintered with magnesium silicates[J]. Progress in Nuclear Energy, 2011, 53(7): 1078 - 1081. DOI: 10.1016/j.pnucene.2011.04.012.
- 6 Calabrese R, Vettrano F, Tverberg T. Under irradiation issues of the CSZ-based inert matrix fuels from IFA-652 Halden experiment[J]. Progress in Nuclear Energy, 2010, 52(4): 352 - 358. DOI: 10.1016/j.pnucene.2009.07.008.
- 7 IAEA-TECDOC-1516. Viability of inert matrix fuel in reducing plutonium amounts in reactors[R]. Vienna: IAEA, 2006.
- 8 Ojovan M I, Burakov B E, Lee W E. Destruction of micro-crystal containing wastefoms by charge-induced crystal shape change on self-irradiation[J]. MRS Advances, 2017, 2(11): 621 - 626. DOI: 10.1557/adv.2016.655.
- 9 叶枫, 谷雨, 韩斐, 等. 辐射接枝交联制备海藻酸钠系高吸水树脂[J]. 核技术, 2020, 43(12): 120301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.120301.
- YE Feng, GU Yu, HAN Fei, *et al.* Preparation of sodium alginate-based super absorbent polymer by radiation grafting and crosslinking[J]. Nuclear Techniques, 2020, 43(12): 120301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.120301.
- 10 刘心语, 张利民, 宁广胜, 等. 堆用 SiC 辐照温度监控器的研究进展[J]. 核技术, 2023, 46(9): 090001. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.090001.
- LIU Xinyu, ZHANG Limin, NING Guangsheng, *et al.*

- Research progress on SiC irradiation temperature monitors for reactors[J]. *Nuclear Techniques*, 2023, **46**(9): 090001. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.090001](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.090001).
- 11 刘翠翠, 李治明, 韩金华, 等. 碳化硅结势垒肖特基二极管质子辐照损伤研究[J]. *核技术*, 2023, **46**(2): 020203. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.020203](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.020203).
LIU Cuicui, LI Zhiming, HAN Jinhua, *et al.* Proton irradiation damage in silicon carbide junction barrier Schottky diode[J]. *Nuclear Techniques*, 2023, **46**(2): 020203. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.020203](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.020203).
 - 12 Yu T, Wu X, Xie J S, *et al.* A study on the burn-up characteristics of inert matrix fuels[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2015, **78**: 341 - 345. DOI: [10.1016/j.pnucene.2014.09.002](https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.09.002).
 - 13 Thridandapani R R, Folz D C, Clark D E. Microwave sintering of simulated inert matrix fuel for generation IV nuclear reactors[J]. *Ceramics International*, 2011, **37**(2): 561 - 565. DOI: [10.1016/j.ceramint.2010.09.039](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.039).
 - 14 Benz R. Thorium-thorium dioxide phase equilibria[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1969, **29**(1): 43 - 49. DOI: [10.1016/0022-3115\(69\)90125-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(69)90125-1).
 - 15 Ronchi C, Hiernaut J P. Experimental measurement of pre-melting and melting of thorium dioxide[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, **240**(1 - 2): 179 - 185. DOI: [10.1016/0925-8388\(96\)02329-8](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02329-8).
 - 16 Hashem E, Seibert A, Vigier J F, *et al.* Solid-liquid equilibria in the ThO₂-ZrO₂ system: an experimental study [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **521**: 99 - 108. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2019.04.035](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.035).
 - 17 Pouchon M A, Ledergerber G, Ingold F, *et al.* Sphere-pac and VIPAC fuel[M]. *Comprehensive Nuclear Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2012: 275 - 312. DOI: [10.1016/b978-0-08-056033-5.00059-8](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-056033-5.00059-8).
 - 18 Pillon S, Grandjean S, Drain F, *et al.* Impact of the curium management on the fabrication of MA-bearing targets at an industrial scale in the frame of a mixed PWR and FR P&T scenario[C]//*Proceedings of Seventh Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*. Jeju, 2002: 537 - 547.
 - 19 Haas P A, Haws Jr C C, Kitts F G, *et al.* Engineering development of sol-gel process at Oak Ridge National Laboratory[R]. *Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL/TM-1978*. Oak Ridge, Tennessee, 1968.
 - 20 Ringel H D, Zimmer E. The external gelation of thorium process for preparation of ThO₂ and (Th, U)O₂ fuel kernels [J]. *Nuclear Technology*, 1979, **45**(3): 287 - 298. DOI: [10.13182/nt79-a32297](https://doi.org/10.13182/nt79-a32297).
 - 21 陈兴, 吴忠华, 蔡泉, 等. 铈掺杂对二氧化钛纳米颗粒微结构的影响[J]. *核技术*, 2004, **27**(12): 890 - 894.
CHEN Xing, WU Zhonghua, CAI Quan, *et al.* The effect of Ce-doping on microstructure of TiO₂ nanoparticles[J]. *Nuclear Techniques*, 2004, **27**(12): 890 - 894.
 - 22 殷吉磊, 李玉峰, 康成, 等. ICP-MS法研究3 nm TiO₂的小鼠体内分布[J]. *核技术*, 2009, **32**(4): 313 - 316.
YIN Jilei, LI Yufeng, KANG Cheng, *et al.* ICP-MS analysis for TiO₂ distribution in mice injected with 3 nm TiO₂ particles[J]. *Nuclear Techniques*, 2009, **32**(4): 313 - 316.
 - 23 苏爱国, 郑裕芳, 吴奕初, 等. 纳米 SnO₂和 SnO₂/SiO₂材料的正电子湮没研究[J]. *核技术*, 1998, **21**(3): 138 - 142.
SU Aiguo, ZHENG Yufang, WU Yichu, *et al.* Positron lifetime studies for nanocrystalline SnO₂ and SnO₂/SiO₂ [J]. *Nuclear Techniques*, 1998, **21**(3): 138 - 142.
 - 24 Kanij J B W, Noothout A J, Votocek O. The KEMA U(VI) process for the production of UO₂ microspheres, In: *Sol-gel process for fuel fabrication*[R]. *International Atomic Energy Agency Report*, Vienna: IAEA-161, 1990: 185 - 195.
 - 25 Liang S S, Wang C L, Li Y J, *et al.* Microfluidic fabrication of ZrO₂ microspheres using improved external gelation aided by polyacrylamide networks[J]. *Ceramics International*, 2021, **47**(15): 21576 - 21581. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.04.169](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.169).
 - 26 Vaidya V N, Mukherjee S K, Joshi J K, *et al.* A study of chemical parameters of the internal gelation based Sol-gel process for uranium dioxide[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1987, **148**(3): 324 - 331. DOI: [10.1016/0022-3115\(87\)90026-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90026-2).
 - 27 Nagarajan K, Vaidya V N. Sol-Gel processing for conventional and alternative energy, *advances in Sol-Gel derived materials and technologies*[M]. New York: Springer Science+Business Media, 2012: 341 - 373. DOI: [10.1007/978-1-4614-1957-0_16](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1957-0_16).
 - 28 Haas P A. Formation of uniform liquid drops by application of vibration to laminar jets[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, **31**(3): 959 - 967. DOI: [10.1021/ie00003a043](https://doi.org/10.1021/ie00003a043).