

放电等离子烧结 Al 基金属氧化物 弥散芯块致密化过程研究

李叶凡, 陶柯宇*, 钟轶强, 朱桐宇, 杨廷贵

(中核四 0 四有限公司, 甘肃 嘉峪关 735112)

摘要: 高密度 Al-超铀核素氧化物弥散芯块制备是实现钷-252 生产的重要环节。通过对 Al-Nd₂O₃ 弥散芯块在放电等离子烧结过程中的收缩曲线及其变化率、密度、微观组织、物相表征分析, 模拟研究了放电等离子烧结 Al-超铀核素氧化物弥散芯块的致密化过程。研究结果表明, 放电等离子烧结能够实现 Al-超铀核素氧化物弥散芯块快速、高效致密化, 在烧结压力为 50 MPa、保温时间为 5 min、温度为 580 °C 的条件下, Al-Nd₂O₃ 弥散芯块相对密度可达到 98.5%, 粉体之间达到原子级别紧密结合, 且界面之间无其他相产生。Al、O 元素在 Al-Nd₂O₃ 微观界面间发生了一定的扩散行为, 而 Nd 元素由于其原子序数、原子半径较大, 扩散较为困难。O 元素在 Al 基体中有一定的溶解度, 在一定程度上阻碍了 Al-Nd₂O₃ 中间相的形成, 提高了 Al-Nd₂O₃ 弥散芯块界面间的稳定性。

关键词: 放电等离子烧结; 高密度; 弥散芯块; 致密化

中图分类号: TL325.25; TG306

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2024)S1-0104-06

doi: 10.7538/yzk.2024.youxian.0166

Research on Densification Process of Al Based Metal Oxide Dispersed Pellet by Spark Plasma Sintering

LI Yefan, TAO Keyu*, ZHONG Yiqiang, ZHU Tongyu, YANG Tinggui

(The 404 Company Limited, CNNC, Jiayuguan 735112, China)

Abstract: The preparation of high-density Al transuranic oxide dispersed pellets is a vital step of the californium-252 producing. High density dispersed pellets can not only improve the thermal conductivity of pellets, but also enhance the irradiation safety of target materials, thereby increasing the nuclide loading capacity of irradiated target materials and improving the economic efficiency of irradiation nuclide production. Thanks for the advantages of fast heating rate, short sintering time and effective suppression of grain growth of spark plasma sintering (SPS) process. This paper successfully developed a new routine for preparation of Al based metal oxide dispersed pellets. By using Nd₂O₃ as nonradioactive surrogate of Am/Cm oxides, the densification behavior of Al based metal oxide dispersed pellets during SPS process was studied. Firstly, a planetary ball mill was employed to homogenize Al and Nd₂O₃ composite powder in an Ar atmosphere, then the homogenized Al-Nd₂O₃ composite powder was vacuum sintered in the range of 500-600 °C using an SPS device to prepare

收稿日期: 2024-03-16; 修回日期: 2024-06-04

基金项目: 中核集团“青年英才”项目

* 通信作者: 陶柯宇

uniformly dispersed high-density pellets. By analyzing the shrinkage curve, change rate, density, microstructure, and phase characterization of Al-Nd₂O₃ dispersed pellets during SPS, the densification process of Al transuranium nuclide oxide dispersed pellets was simulated and studied. The research results indicate that SPS can achieve rapid and efficient densification of Al transuranium nuclide oxide dispersed pellets. When the density of Al-Nd₂O₃ dispersed pellets is less than 95%, water in the air is prone to enter the dispersed pellets and react with Nd₂O₃ to form Nd(OH)₃, which increase in volume by 1.8 times. The significant volume change may lead to the re-pulverization of Al-Nd₂O₃ dispersed pellets. As a result, when the density of Al-Nd₂O₃ dispersed pellets exceeds 95%, the dispersed pellets can exist stably. In practical applications, it is necessary to extend the sintering time appropriately to fully transform from Nd(OH)₃ to Nd₂O₃. Under sintering pressure of 50 MPa, holding time of 5 minutes, and 580 °C conditions, the relative density of Al-Nd₂O₃ dispersed pellets can reach 98.5%, and the powders achieve atomic level tight bonding, with no other phases generated between the interfaces. Al and O elements exhibit certain diffusion behavior between the micro interfaces of Al and Nd₂O₃, while Nd is difficult to diffuse due to its large atomic number and radius. The O element has a certain solubility in the Al matrix, which to some extent hinders the formation of the intermediate phase of Al and Nd₂O₃ and improves the stability of the interface between Al-Nd₂O₃ dispersed pellets.

Key words: spark plasma sintering; high density; dispersed pellet; densification

钷-252 是一种重要的同位素中子源,具有自发裂变释放大量中子的特性,在核电、核技术应用以及核医学等领域具有广泛的应用。将超铀元素,如 Am、Cm 等材料作为靶材,放入高通量反应堆内照射,通过靶核连续俘获中子,发生多次(n, γ)反应和 β⁻衰变产生钷-252,是目前生产钷-252 最稳定和高效的方式,也是唯一可以实现钷-252 商业化运行生产的途径^[1-4]。用于高通量堆辐照的靶件芯块的制备是实现该材料生产的重要环节,且考虑到高通量堆内长时间强中子辐照、高温及高流速冷却剂的冲刷和腐蚀以及反应堆内温度、压力变化等引起的应力应变的机械负荷作用,制备出的靶件芯块必须具有良好的物理、化学稳定性以及良好的力学强度,才能满足堆内严苛的使用条件^[5-6]。因此,芯块性能对实现核素的转化,进而生产出相应材料至关重要。虽然超铀元素的金属态导热性能良好,但是其化学性质过于活泼,不适于在反应堆内照射;它们的氧化物稳定性极佳,但是导热性差,且许多靶核的中子反应截面非常大,在反应堆辐照过程中不但有明显的自屏蔽作用,还会释放大量热量,这必将导致靶温升高和烧结,因高温烧结而陶瓷化的次锕系(MA)氧化物靶的溶解十分困难,进而影响后续关键材料的提取,亦不是理想的芯块形式。因此,为了使芯块兼具

优良的辐照性能与便捷的后处理溶解性,研究者开发了弥散型芯块。这种先进的芯块是将含有 MA 核素微球均匀地散布在惰性金属或陶瓷基质中。其中,惰性金属基质使用 Al 粉较多,这是由于金属 Al 是低原子序数轻金属,其优异的热导率可提高靶件整体的导热性能,降低反应堆辐照靶温,防止超铀元素氧化物的烧结及陶瓷化。同时,Al 粉还可以作为稀释剂,降低靶块中靶核的浓度,缩小靶核在反应堆辐照过程中的自屏蔽效应和单位体积靶块释放的热量。另一方面,Al 的热中子反应截面很小,只有 $2.2 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$,对反应堆的中子通量密度的影响较小^[7]。

目前,Al 基金属氧化物弥散芯块的制备工艺主要有共热挤压法和粉末冶金烧结^[8-10]。其中,共热挤压法是国外常用的一种方法,该方法将混合粉末在模具内预压后,将压坯装入铝合金包壳管内,再通过共挤压机在 610 °C 进行热挤压。通过该方法可获得接近全致密芯块,且芯块与包壳界面不存在缝隙,实现了冶金结合,有利于热量传导。但是当硬脆的金属氧化物含量较高时,共热挤压进行较为困难,且在 610 °C 条件下,Al 容易与金属氧化物形成金属间化合物,影响芯块质量。另一种制备工艺是通过传统粉末冶金方法在常温下压制成型,之后在较低温度下进行烧结制

备 Al 基金属氧化物弥散芯块,该工艺和设备均相对简单,成品率高,生产效率较高。但是该工艺也存在一些不足,如 Al 粉与金属氧化物因相对分子质量相差较大较难混合均匀、以较高比例存在的金属氧化物对弥散芯块密度的提升有不良影响、芯块尺寸稳定性较难控制等。此外,中国原子能科学研究院尹邦跃等^[8]对比研究了 Al-20%UO₂ 弥散芯块的热压烧结和冷压烧结工艺,研究发现通过真空热压烧结制备的弥散芯块的密度较低,且容易出现开裂问题。此外因混合粉末中金属氧化物的添加量较高,阻碍了基体 Al 的烧结致密化,导致难以获得相对密度高于 92% 理论密度的弥散芯块。高密度的弥散芯块不仅可以提升芯块的热导率,还可以提高靶件辐照安全性,进而提升辐照靶件靶材的核素装载量,提高辐照核素生产的经济性。因此,高密度 Al 基金属氧化物弥散芯块制备工艺研究就显得尤为重要,需要开展新的制备工艺以适于实际应用。

放电等离子烧结(SPS)是通过对粉体加压的同时施加可控的直流脉冲电流,引发局部焦耳热、等离子体活化等独特效应,从而实现材料的快速、低温和高效致密化^[11-13]。与传统方法相比,SPS 具有升温速率快、烧结时间短、有效抑制晶粒长大的优势,从而有望成为现有压制-烧结工艺弊端的解决方案。MA 核素属于高毒性高放射性材料,操作难度大,且这些核素极其珍贵,无法进行大量工艺探索实验。Nd³⁺离子半径为 0.098 nm,与三价镧系元素的离子半径接近(Am³⁺: 0.098 nm; Cm³⁺: 0.097 nm),晶体化学性质相似^[14-15],因此本文采用 Nd₂O₃ 模拟研究 SPS Al 基金属氧化物弥散芯块的致密化过程。

1 实验

1.1 混合粉体材料制备

实验所需 Al 粉、Nd₂O₃ 粉体基本信息如表 1 所列。为了获得更加均匀的金属-陶瓷复合粉体,采用机械球磨的方式进行混料,本文使用德国 Fritsch 公司生产的 P5 行星式球磨机对 Al-Nd₂O₃ 复合粉末在 Ar 气氛下进行均匀化处理。Nd₂O₃ 的质量分数为 15%,球磨时间为 4 h,ICP-OES 分析结果表明,混合粉体中 Nd₂O₃ 的成分偏差为 3.94%。

表 1 实验所用粉体基本信息

Table 1 Basic information of powder used in experiment

粉体	厂家	粒径 D50/ μm	纯度/%
Al	远洋粉体科技股份有限公司	80	99.98
Nd ₂ O ₃	麦克林	4.4	99.9

1.2 放电等离子烧结

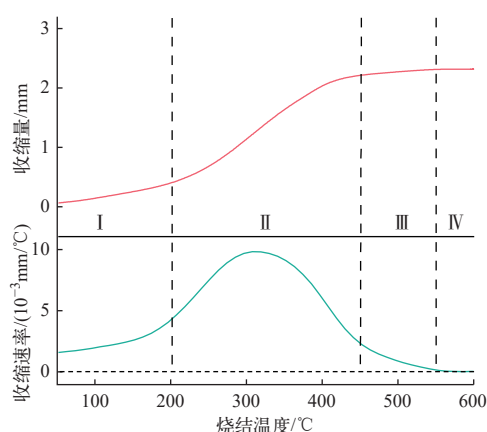
在手套箱内将均匀化处理后的 Nd₂O₃/Al 复合粉末装入石墨模具中,在 SPS 装置 (SPS-3.20MK-IV) 上进行真空烧结实验,升温速率为 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,将烧结温度设置在 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,烧结时压力为 50 MPa,保温保压时间为 5 min,烧结完成后在 Ar 气体保护下冷却至 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下后取出样品。

2 结果与讨论

SPS 制备芯块是混合粉末在多场(温度场、压力场、电场)耦合作用下,通过粉末颗粒间气体的脱除,原固/气界面逐步消失,粉末颗粒逐步结合,新的固/固界面产生,进而实现致密化的过程。此过程在宏观上表现为样品的体积收缩。因此,为了研究芯块在 SPS 过程中的致密化,首先要分析样品在烧结过程中各个阶段的收缩情况。

由均匀化的 Al-Nd₂O₃ 粉体制成的芯块在 SPS 过程中的收缩过程如图 1 所示,在烧结的初始阶段(室温~200 $^{\circ}\text{C}$),样品收缩速率曲线较为平缓,收缩量较低,此时电流和温度较低,样品的收缩主要得益于装置施加的压力。随着温度升高(200~450 $^{\circ}\text{C}$),收缩速率显著提升,导致了收缩量的增加,此时进入了烧结的放电期,形成了大量的烧结颈,脉冲电流在颗粒间及烧结颈处产生局部高温,从而导致了原子扩散的加剧,收缩速率在 300 $^{\circ}\text{C}$ 达到峰值。随着温度继续提升(450~550 $^{\circ}\text{C}$),样品的致密化进程开始减缓,此时芯块内部的颗粒间缝隙缩小,放电效应逐渐减弱,温度成为样品致密化的主要驱动因素。随着收缩量的缓慢增大,样品的烧结过程趋于完成。当温度高于 550 $^{\circ}\text{C}$ 后,测得的收缩速率趋近于 0,收缩量也不再增加,对应烧结致密化过程的结束^[16]。

为了进一步研究烧结温度对 Al-Nd₂O₃ 弥散芯块致密化程度的影响,同时验证致密化过程与密度的变化关系,测试了不同烧结温度所得 Al-Nd₂O₃ 弥散芯块(烧结压力为 50 MPa,保温时间为

图1 SPS过程中Al-Nd₂O₃复合粉体的收缩曲线Fig. 1 Shrinkage curve of Al-Nd₂O₃ composite powder during spark plasma sintering

5 min)的密度,实验结果如图2所示。从图2中可以看出,随着烧结温度的升高,Al-Nd₂O₃弥散芯块的密度逐渐增加,540℃以后,密度的增长趋势减缓。烧结温度为500℃时相对密度为95.5%;烧结温度为580℃时相对密度增加至98.5%;烧结温度为600℃时,样品的密度与580℃时相当,此时恰好对应了芯块致密化的完成,因此580℃是Al-Nd₂O₃复合粉末较为合适的烧结温度。

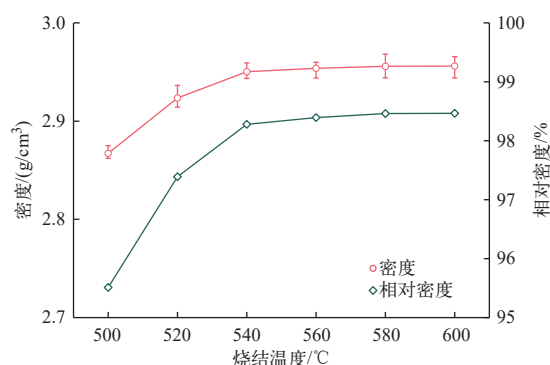
图2 不同烧结温度时Al-Nd₂O₃弥散芯块的密度Fig. 2 Density of Al-Nd₂O₃ dispersed pellet at different sintering temperatures

图3所示为不同烧结温度时Al-Nd₂O₃弥散芯块的微观形貌,图3中深灰色区域为Al,白色区域为Nd₂O₃粉末。由图3可见,各温度下烧结后Al颗粒大小基本没有发生变化,Nd₂O₃分布于Al颗粒的周围,没有明显的团聚现象,弥散芯块颗粒之间结合紧密,没有明显的空洞。值得注意的是,500~540℃烧结的样品,在几个Al颗粒交汇处出现了少量的疏松区域,如图3a~c中标注

所示,表明芯块内的气体正在经历脱除。当烧结温度提高到560~580℃时,疏松区域逐渐愈合,对应着样品致密化程度的提升,与图2中样品的密度变化趋势一致。

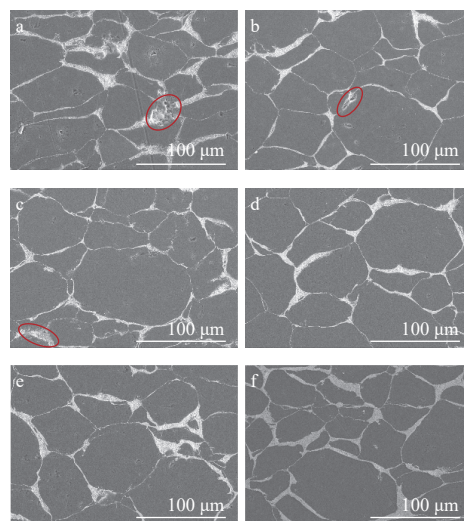
a——500℃; b——520℃; c——540℃; d——560℃;
e——580℃; f——600℃

图3 不同烧结温度时

Al-Nd₂O₃弥散芯块的微观形貌Fig. 3 Microscopic morphology of Al-Nd₂O₃ dispersed pellet at different sintering temperatures

材料的热稳定性是判断芯块性能的重要指标之一,研究表明芯块在不当烧结过程中产生的金属间化合物会严重降低其结构的稳定性^[9]。为了研究芯块烧结前后物相是否转变,对样品进行了XRD检测。图4所示为Al-Nd₂O₃弥散芯块和原始Nd₂O₃粉末的XRD物相图。Nd₂O₃容易和空气中的水分发生反应生成Nd(OH)₃,因此Nd₂O₃原料中往往含有少量的Nd(OH)₃,如图4b所示。通过高温焙烧可以将Nd(OH)₃重新转变为Nd₂O₃,其完全分解温度约为550℃,但烧结温度为580℃制备的Al-Nd₂O₃弥散芯块中仍含有少量的Nd(OH)₃,这可能是因为SPS的烧结时间较短,Nd(OH)₃没有完全分解。因此在实际应用过程中,需适当延长烧结时间,使Nd(OH)₃尽量充分转变。Nd₂O₃的密度为7.24 g/cm³,Nd(OH)₃的密度为4.66 g/cm³,因此,Nd₂O₃和水分发生反应生成Nd(OH)₃后,体积变为原有的1.8倍。当Al-Nd₂O₃弥散芯块的致密度低于95%时,空气中的水分容易进入弥散芯块与Nd₂O₃反应生成Nd(OH)₃,巨大的体积变化可能导致Al-Nd₂O₃弥散芯块重新粉化。当Al-Nd₂O₃

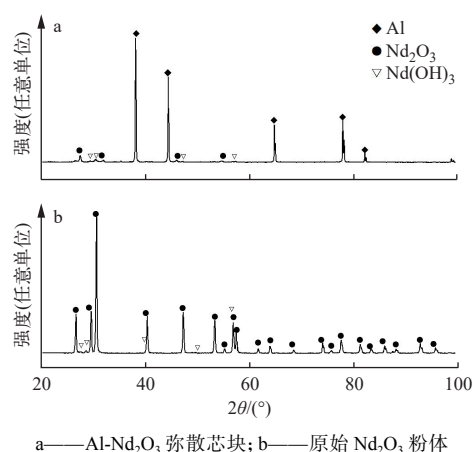


图4 Al-Nd₂O₃ 弥散芯块及原始 Nd₂O₃ 粉体的物相组成

Fig. 4 Phase composition of Al-Nd₂O₃ dispersed pellet and Nd₂O₃ powder

弥散芯块的致密度高于 95% 时, 弥散芯块可以稳定存在。

为了更为详细地表征金属-陶瓷芯块组成成分之间的结合状态及微观界面间组织状态, 通过透射电镜(TEM)对其进行表征。图 5a、b 所示为 Al-Nd₂O₃ 弥散芯块烧结组织的 TEM 明场相, 图 5a、b 中组织细节特征表明, 在纳米尺度范围内 Al-Nd₂O₃ 金属-陶瓷弥散芯块组成成分之间达到紧密结合。图 5c 所示为 Nd₂O₃ 颗粒与基体 Al 的 HRTEM 形貌, 可知 Al 与 Nd₂O₃ 两相结合已达到原子级别, 且由傅里叶转换图(FFT, 图 5d)可推断 Al-Nd₂O₃ 界面之间无其他相产生。

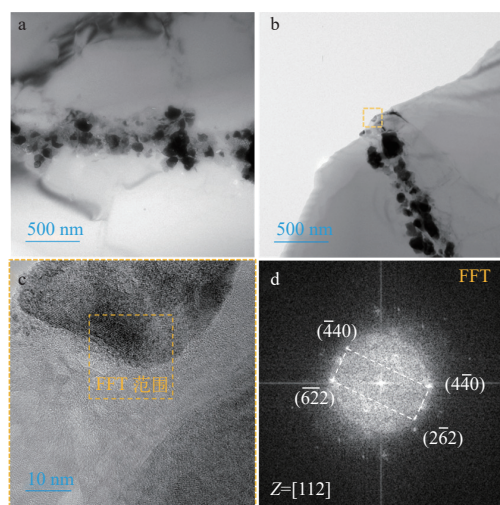


图5 580 °C 烧结后 Al-Nd₂O₃ 弥散芯块的 TEM 微观形貌

Fig. 5 TEM microstructure of Al-Nd₂O₃ dispersed pellet sintered at 580 °C

为进一步分析 Al-Nd₂O₃ 微观界面之间元素分布的行为, 又对其进行了 STEM-EDS 检测, 结果如图 6 所示。根据元素 Al-Nd₂O₃ 微观界面的分布行为可知, Al、O 元素在 Al-Nd₂O₃ 微观界面间发生了一定的扩散行为, 而 Nd 元素由于其原子序数、原子半径较大, 扩散较为困难, 故其扩散效应较低。综合而言, 发生大量扩散行为的元素是 O, 且 O 元素在 Al 基体中有一定的溶解度, 在一定程度上阻碍了 Al-Nd₂O₃ 金属-陶瓷组成成分之间形成中间相, 有力地避免了脆性相的产生, 维护了 Al-Nd₂O₃ 金属-陶瓷组成相界面间的稳定性。

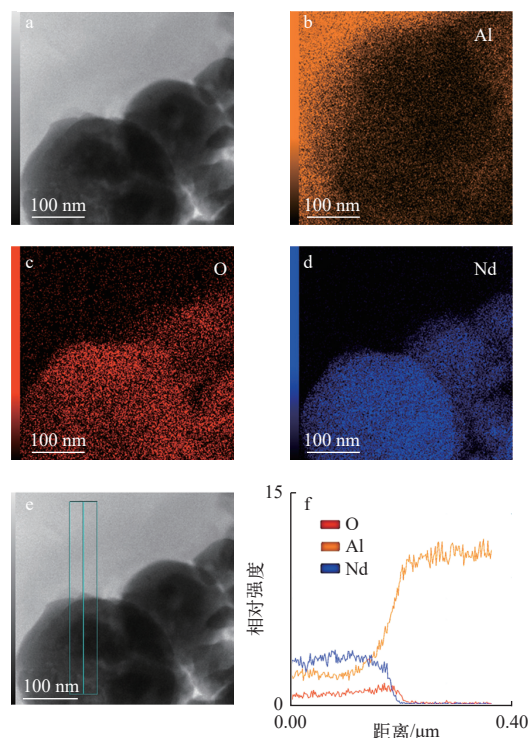


图6 580 °C 烧结后 Al-Nd₂O₃ 弥散芯块微观界面间的元素分布图

Fig. 6 Element distribution diagram between micro interface of Al-Nd₂O₃ dispersed pellet sintered at 580 °C

3 结论

SPS 可实现 Al 基金属氧化物弥散芯块快速、低温和高效致密化, 在烧结压力为 50 MPa、保温时间为 5 min, 温度为 580 °C 的条件下, Al-Nd₂O₃ 弥散芯块相对密度达到 98.5%, 弥散芯块组成成分之间达到原子级别紧密结合, 没有明显的空洞, 无中间相产生。烧结过程中, 得益于 O 元素

在 Al 基体中有一定的溶解度, 在一定程度上阻碍了 Al-Nd₂O₃ 金属-陶瓷形成中间相, 有效地避免了脆性相的产生, 维护了 Al-Nd₂O₃ 金属-陶瓷微观界面间的微观组织, 从而增强了芯块的稳定性。

参考文献:

- [1] 李峰峰, 唐洪彬, 何辉, 等. 国外铀-252 生产设施概述[J]. 广东化工, 2023, 50(15): 101-103, 109.
LI Fengfeng, TANG Hongbin, HE Hui, et al. Overview of foreign production facilities for californium-252[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(15): 101-103, 109(in Chinese).
- [2] 杨啸帆, 李峰峰, 唐洪彬. 从辐照靶中分离纯化铀-252 的技术研究进展[M]//中国核科学技术进展报告(第七卷). 北京: 中国原子能出版社, 2021.
- [3] 温国义. 浅谈核电站用铀-252 中子源[J]. 科技与创新, 2017(16): 5-6.
WEN Guoyi. Discussion on californium-252 neutron source for nuclear power plant[J]. Science and Technology & Innovation, 2017(16): 5-6(in Chinese).
- [4] 侯燕妮. 铀-252 中子源世界供应市场分析[J]. 中国核工业, 2015(5): 24-26.
HOU Yanni. Analysis of californium-252 neutron source world supply market[J]. China Nuclear Industry, 2015(5): 24-26(in Chinese).
- [5] 庞华, 辛勇, 岳慧芳, 等. 大晶粒 UO₂ 燃料芯块性能研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(4): 5-12.
PANG Hua, XIN Yong, YUE Huifang, et al. Research progress on the properties of large grain uranium dioxide fuel[J]. Materials Reports, 2022, 36(4): 5-12(in Chinese).
- [6] 朱桐宇, 张顺孝, 吴金德, 等. 快堆燃料芯块压制成型技术研究[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(5): 835-841.
ZHU Tongyu, ZHANG Shunxiao, WU Jinde, et al. Study of pressing molding technology for fast reactor fuel pellet[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(5): 835-841(in Chinese).
- [7] 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.
- [8] 尹邦跃, 吴学志. 环形薄壁 Al-UO₂ 弥散芯块的制备工艺[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(11): 2094-2100.
YIN Bangyue, WU Xuezhi. Fabrication processes of annular and thin-walled Al-UO₂ dispersion pellet[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(11): 2094-2100(in Chinese).
- [9] 李强, 尹邦跃, 屈哲昊, 等. 快堆嬗变燃料 U-NpO₂ 芯块制备工艺研究[M]//中国核科学技术进展报告(第四卷). 北京: 中国原子能出版社, 2015.
- [10] 庾正伟, 王录全, 刘海, 等. 燃料相体积分数对 U-Mo/Al 弥散型燃料板的铀分布均匀性影响[J]. 新技术新工艺, 2017(1): 7-10.
YU Zhengwei, WANG Luquan, LIU Hai, et al. Effect of fuel volume fraction on the uranium uniformity of U-Mo/Al dispersion fuel plate[J]. New Technology & New Process, 2017(1): 7-10(in Chinese).
- [11] ARUN A, KUMAR K, CHOWDHURY A. Monoclinic phase-free, low temperature spark plasma sintering of CeO₂-doped ZrO₂ ceramics and its associated benefits on mechanical properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(5): 2069-2077.
- [12] HUG E, KELLER C. Passivation properties of ultrafine grain 316L stainless steels manufactured by ball milling and spark plasma sintering[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 309: 128398.
- [13] MANTI R P, SOPHIE G F, JACQUES N, et al. Microstructure and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramic prepared by spark plasma sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(3): 1009-1016.
- [14] 薛文静, 蒋佳磊, 张安运, 等. 次锕系元素和稀土元素分离研究进展[J]. 中国科技论文, 2013, 8(3): 181-191.
XUE Wenjing, JIANG Jialei, ZHANG Anyun, et al. Advances in partitioning of minor actinides and rare earths from high level liquid waste[J]. China Sciencepaper, 2013, 8(3): 181-191(in Chinese).
- [15] 杨亚婷. 共溶胶—凝胶法制备含次锕系核素核燃料微球的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- [16] 李晓普. 放电等离子烧结制备 SiC_p/6061 铝基复合材料及其热变形行为的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.