

NGHIÊN CỨU THỬ NGHIỆM ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT TẠO LỖ XÓP AMONI OXALATE ĐẾN KÍCH THƯỚC VÀ SỰ PHÂN BỐ LỖ XÓP TRONG VIÊN GỐM NHIÊN LIỆU

NGUYỄN VĂN TÙNG, NGUYỄN THANH THỦY, NGUYỄN TRỌNG HÙNG,
ĐÀO TRƯỜNG GIANG

*Viện Công nghệ Xạ hiếm – Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam
48 – Láng Hạ – Đống Đa – Hà Nội
Email: tungnv.88@gmail.com*

Tóm tắt: Báo cáo này trình bày những nghiên cứu thử nghiệm ảnh hưởng của chất phụ gia amoni oxalate đến kích thước và sự phân bố lỗ xốp của viên gốm nhiên liệu UO_2 . Bột UO_2 được điều chế qua con đường kết tủa AUC từ muối uranyl. Các viên gốm được chế tạo với thành phần amoni oxalate khác nhau, sau đó được đánh giá kích thước và sự phân bố lỗ xốp. Kết quả cho thấy dải phân bố lỗ xốp mở rộng hơn, kích thước lỗ xốp từ 0.5 đến 4 μm . Hàm lượng amoni oxalate thêm vào từ 0.2 đến 0.4% là phù hợp nhằm đảm bảo cho tỷ trọng viên thiếu không bị giảm nhiều.

Từ khóa: viên gốm nhiên liệu, UO_2 , amoni oxalate, chất phụ gia, lỗ xốp...

I. GIỚI THIỆU

Trong các lò phản ứng hạt nhân hiện đại, nhiên liệu hạt nhân được sử dụng phổ biến nhất dưới dạng viên gốm UO_2 với độ giàu khác nhau. Nhiên liệu hạt nhân cho lò nước nặng được sản xuất từ urani tự nhiên (độ giàu 0.71%). Đối với nhiên liệu cho lò nước nhẹ, urani cần phải được làm giàu (1.8-4.8%).

Viên gốm nhiên liệu hạt nhân UO_2 vừa bao hàm tính chất nhiên liệu hạt nhân, vừa bao hàm tính chất vật liệu gốm. Các đặc tính của viên gốm UO_2 có mối liên hệ mật thiết với cấu trúc của viên gốm được chế tạo. Các thông số cấu trúc của viên gốm UO_2 là căn cứ phản ánh nhiều tính chất cơ bản của viên gốm như độ bền cơ, tính dẫn nhiệt, khả năng lưu giữ khí phân hạch... Kích thước và sự phân bố lỗ xốp là hai trong số những thông số quan trọng để viên gốm có thể làm việc tốt trong lò [1-2].

Đối với nhiên liệu cho lò phản ứng nước nhẹ (LWR), ngoài thành phần U_3O_8 , chất độc cháy (burnable poison), người ta còn cho vào một lượng nhỏ các chất tạo lỗ xốp (amoni oxalat, azocarbonamit ...) sao cho tỷ lệ lỗ xốp nhiều và phân bố đồng đều hơn [3-6]. Trong quá trình làm việc trong lò, lỗ xốp là nơi chứa sản phẩm khí phân hạch, đồng thời nó cũng ảnh hưởng đến độ dẫn nhiệt của viên. Tỷ lệ lỗ xốp cần phải được khống chế ở giá trị nhất định/hợp lý. Lỗ xốp quá nhiều sẽ làm giảm độ dẫn nhiệt của viên nhiên liệu, trong khi lỗ xốp quá ít sẽ không đủ chỗ lưu giữ tạm thời cho các sản phẩm khí phân hạch dẫn đến viên nhiên liệu dễ bị phồng rộp và có thể bị phá vỡ. Do đó, trong quy trình sản xuất viên gốm urani đioxit thương mại, người ta luôn cho vào một lượng chất tạo lỗ xốp nhằm giải quyết những vấn đề trên. Chất tạo xốp đóng vai trò quan trọng bởi sự có mặt dù chỉ với hàm lượng nhỏ của nó (khoảng 0.2-0.5%) đã cho phép khống chế được độ xốp của viên nhiên liệu, sự phân bố và kích thước lỗ xốp trong viên nhiên liệu.

II. THỰC NGHIỆM

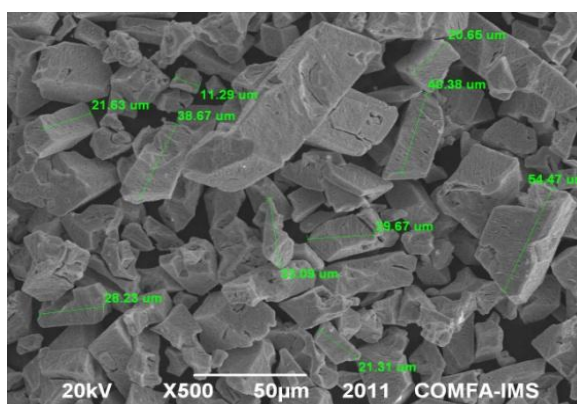
Thành phần và hình thái của bột UO_2 được xác định bằng phương pháp XRD và chụp ảnh SEM. Diện tích bề mặt riêng của bột UO_2 được xác định bằng phương pháp BET.

Quá trình chuyển hóa AUC thành UO_2 được thực hiện trong hệ thống bao gồm lò LORA-1000 có hệ thống cung cấp khí với hỗn hợp khí H_2/N_2 có tỷ lệ 3/1, lưu lượng khí H_2 là 62 ml/phút. Chương trình nhiệt độ như sau: Tốc độ tăng nhiệt là $200^\circ C/h$, thời gian giữ nhiệt là 4h, sau đó để nguội tự nhiên.

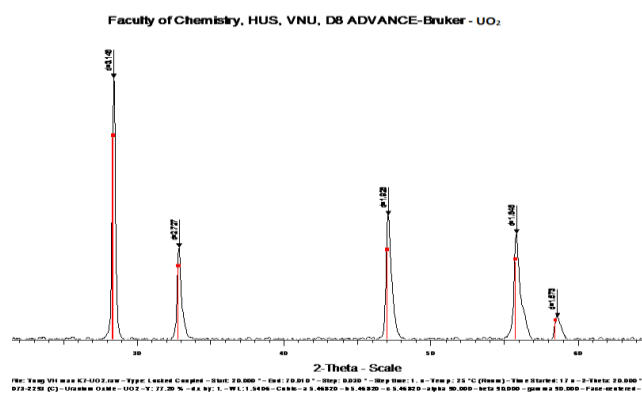
Sự phân bố và kích thước lỗ xốp được xác định bằng phương pháp ASTM E 407-07 và chụp ảnh SEM.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III.1. Đặc tính của bột UO_2



Hình 1: Ảnh SEM của bột UO_2



Hình 2: Kết quả XRD của bột UO_2

Kết quả XDR cho thấy bột UO_2 thu được từ quá trình chuyển hóa AUC là thuần nhất, có rất ít các pha tạp chất khác. Như vậy, AUC đã chuyển hóa gần như hoàn toàn thành UO_2 . Sự hình thành tinh thể rất rõ ràng (hình 1), tinh thể có dạng hình lăng trụ và các mảnh vỡ. Một số đặc tính khác của bột thu được như sau.

Bảng 1: Một số đặc tính của bột UO_2 thu được

Đặc tính	Bột UO_2
Diện tích bề mặt riêng, m^2/g	$\sim 5-7 m^2/g$
Phân bố cỡ hạt, μm (ảnh SEM)	10 – 70 (trung bình là 30)
Tỷ trọng đồng, g/cm^3	1,8 – 2,0
Tỷ số O/U	2,05

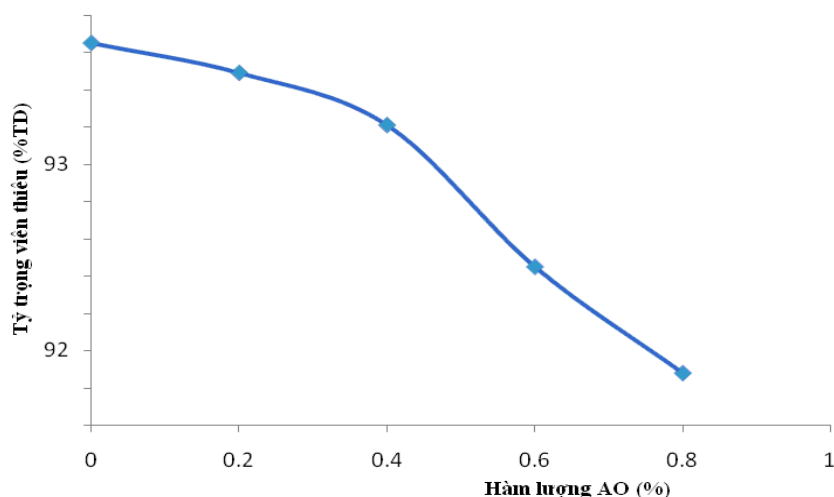
Với các tính chất như vậy, bột UO_2 có hoạt tính phù hợp cho quá trình thiêu kết.

III.2. Đặc tính của viên gốm thu được

Các viên gốm sau khi ép viên và thiêu kết đều không bị khuyết tật, nứt vỡ. Độ co ngót tương đối cao (khoảng $18.0 \div 18.6\%$) cùng với khả năng kết khối tốt của viên thiêu kết chứng

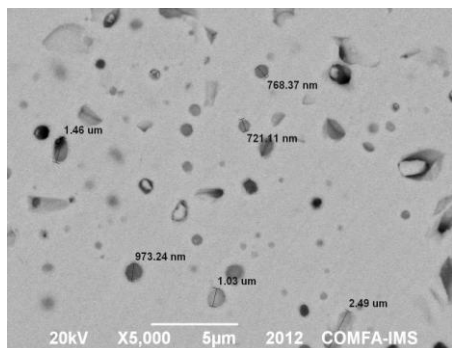
tổ bột nguyên liệu có hoạt tính thiêu kết cao. Chênh lệch cơ ngót ngang và dọc trong rất nhỏ (khoảng 0,05 ÷ 0.15%) thể hiện sự phân bố tỷ trọng trong viên ép tương đối đều.

Tỷ trọng viên thiêu kết đạt từ 92 đến 94% TD. Khi tăng hàm lượng của amoni oxalate thì tỷ trọng viên thiêu giảm, điều này là do sự có mặt của amoni oxalate đã làm cho lượng lỗ xốp trong viên tăng lên, khiến tỷ trọng viên thiêu giảm. Từ kết quả trên có thể thấy, hàm lượng amoni oxalate từ 0,2 đến 0,4 % , tỷ trọng viên giảm trong khoảng giá trị hẹp, nhưng khi hàm lượng AO tăng trên 0,4% thì tỷ trọng giảm nhanh. Như vậy tỷ lệ AO đưa vào bột $UO_2 < 0,4\%$ là phù hợp để tránh sự giảm nhanh của tỷ trọng viên gốm.

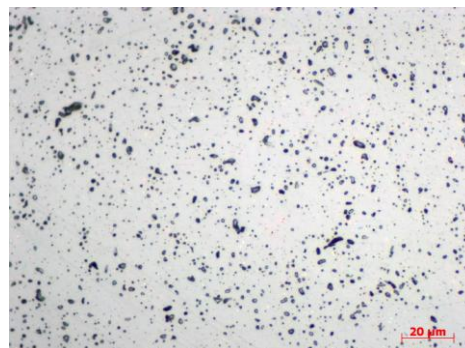


Hình 3: Ảnh hưởng của hàm lượng amoni oxalate đến tỷ trọng viên thiêu

III.3. Ảnh hưởng của amoni oxalate đến sự phân bố và kích thước lỗ xốp trong viên thiêu



(Ảnh SEM)

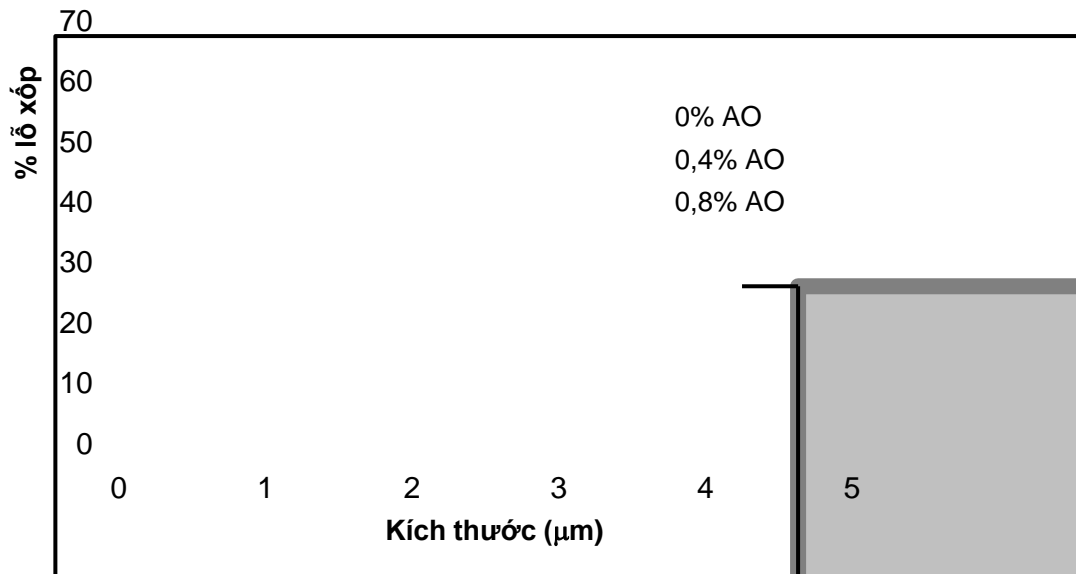


(Ảnh kim tương)

Hình 4: Hình ảnh SEM và ảnh kim tương của viên gốm

Bằng các tính toán thực nghiệm trên ảnh kim tương, kết quả cho thấy mật độ phân bố của các lỗ xốp trên một mặt cắt viên gốm khá đồng đều. Khi có mặt amoni oxalate thì mật độ lỗ xốp trung bình cao hơn so với khi không cho thêm amoni oxalate, hàm lượng amoni oxalate tăng lên thì mật độ lỗ xốp trung bình cũng tăng.

Từ các ảnh SEM có thể thấy rằng lỗ xốp chủ yếu có dạng hình cầu. Đây là dạng lỗ xốp bền. Kích thước lỗ xốp từ 0.5 cho đến 5 μm . Sự phân bố kích thước lỗ xốp trên mặt cắt của viên gốm được thể hiện trong hình 5.



Hình 5: Sự phân bố kích thước lỗ xốp trong viên gôm

Có thể nhận thấy rằng khi không có amoni oxalate thì kích thước lỗ xốp có giá trị tập trung trong khoảng nhỏ hơn 1 µm, các lỗ xốp có kích thước lớn hơn từ 2 µm chiếm tỷ lệ nhỏ, đường phân bố kích thước lỗ xốp trên hình 5 thể hiện nhận định này. Khi có mặt của chất tạo lỗ xốp amoni oxalate thì dải phân bố kích thước giãn ra và tỷ lệ kích thước hạt lớn đã tăng lên. Kích thước lỗ xốp phân bố đều hơn từ 0,5 cho đến 4 µm. Điều này là do bột amoni oxalate có kích thước khác nhau được phân tán đều trong bột nên khi phân hủy sẽ cho ra các lỗ xốp có kích thước khác nhau, dải phân bố lỗ xốp sẽ đồng đều hơn cho kích thước từ 0,5-4 µm.

Kết quả tính toán độ xốp của viên gôm thu được cho thấy, với mẫu viên gôm không có chất tạo lỗ xốp thì giá trị % độ xốp là 5%, thấp hơn nhiều so với mẫu viên gôm có chất tạo lỗ xốp. Khi tăng hàm lượng chất tạo lỗ xốp, giá trị % độ xốp tăng lên đáng kể. Từ các số liệu về độ xốp của mẫu viên gôm có và không có chất tạo lỗ xốp amoni oxalat, để điều khiển giá trị % độ xốp thì cần phải thêm chất phụ gia tạo lỗ xốp.

IV. KẾT LUẬN

Sự có mặt của amoni oxalate đã làm cho viên gôm xốp hơn, kích thước lỗ xốp tăng và dải phân bố kích thước lỗ xốp mở rộng ra từ 0,5 đến 4 µm, đồng thời tỷ trọng của viên gôm giảm xuống. Hàm lượng amoni oxalate từ 0,2 đến 0,4% được xác định là thích hợp để đảm bảo tỷ trọng của viên gôm không bị giảm nhiều.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. L. Coble and J. E. Burke, “Sintering in Ceramics”, Jour. Appl. Phys. Vol. 32 (1961), p. 787 - 792.
- [2] J. E. Burke and J. H. Rosolowski, “Theory of the Dependence of Densification on Grain Growth during Intermediate-Stage Sintering”, Jour. Am. Ceram. Soc. Vol. 58 (1975), p. 177 - 182.
- [3] Kun Woo Song, et al, Reduction of the open porosity of UO₂ pellets through pore structure control, Journal of Nuclear Materials 279 (2000) 253-258.
- [4] Kun Woo Song, et al, Pore growth in sintered UO₂, Journal of Nuclear Materials 209 (1994) 263-269.
- [5] K.C. Radford and J.M. Pope, Controlled porosity reactor fuel, Journal of Nuclear Materials 64 (1977) 289–299
- [6] Yang Xiao-dong, Gao Jia-cheng, Wang Yong, Chang Xin, Low-temperature sintering process for UO₂ pellets in partially-oxidative atmosphere. Trans Nonferrous Met. Soc. China 18(2008) 171-177

STUDY ON THE INFLUENCE OF PORE-FORMING SUBSTANCE AMMONIUM OXALATE ON PORE SIZE AND PORE DISTRIBUTION OF CERAMIC PELLET

NGUYEN VAN TUNG, NGUYEN THANH THUY, NGUYEN TRONG HUNG,
DAO TRUONG GIANG

*Institute for technology of radioactive and rare elements – Vietnam atomic energy commission
48, Lang Ha st., Dong Da, Hanoi
Email: tungnv.88@gmail.com*

Abstract: The effect of ammonium oxalate additive to the size and distribution of pores in UO₂ ceramic pellets has been studied. UO₂ powder used in the work was prepared by precipitation of AUC from uranyl nitrate. UO₂ ceramic pellets were prepared with different contents of ammonium oxalate. Pores in obtained sintered pellets had sizes in range of 0.5 - 4 μm, and pore distribution was homogeneous. In the content range of 0.2 - 0.4% of ammonium oxalate, the sintered pellet density was not reduced more.

Key words: fuel ceramic pellet, UO₂, ammonium acetate, additive, pore...