

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2020.01.009

烧结工艺参数对 ZrCO 复合陶瓷微球性能的影响研究

孙 玺¹, 马景陶², 邓长生², 赵兴宇², 郝少昌², 刘 兵²

(1. 国家电投集团科学技术研究院有限公司 核燃料与材料研究所, 北京 102209; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 先进核能技术协同创新中心, 北京 100084)

摘 要: 以果糖为碳源开展内凝胶结合碳热还原反应制备 ZrCO 复合陶瓷微球的工艺研究, 着重研究了烧结气氛和烧结温度对 ZrCO 复合陶瓷微球的成分、表面形貌、微观结构和力学性能的影响。研究发现在氩气中含有不同 CO 含量的混合气氛及 1550 °C 烧结获得的 ZrCO 陶瓷微球表面非常光滑, 且球形度较好, 但烧结气氛中 CO 混合气氛的加入抑制 ZrO₂ 的碳热还原反应的进程。升高烧结温度能够进一步让碳热还原反应进行, 但获得的烧结微球的压碎强度则逐渐减小。

关键词: ZrCO 陶瓷微球; 碳热还原; 烧结气氛; 烧结温度

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)01-0058-07

Effect of Sintering Parameters on Properties of ZrCO Composite Ceramic Microspheres

SUN Xi¹, MA Jingtao², DENG Changsheng², ZHAO Xingyu², HAO Shaoshang², LIU Bing²

(1. Nuclear fuel and material research department, Central research institute of state power investment corporation, Beijing 102209, China; 2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The fabrication process of ZrCO composite ceramic microspheres was studied through internal gelation combined with carbothermic reduction with fructose as carbon source. The effects of sintering atmosphere and sintering temperature on composition, surface morphology, microstructure and mechanical properties of the ZrCO composite ceramic microspheres were systematically examined. It was found that the ZrCO ceramic microspheres sintered at 1550 °C with argon containing different concentrations of CO had very smooth surface and high degree of sphericity, but the carbothermic reduction of ZrO₂ was inhibited by the introduction of CO in the sintering atmosphere. Although the carbothermal reduction reaction could be further promoted by increasing the sintering temperature, but the fractural strength of the sintered microspheres was gradually decreased.

Key words: ZrCO ceramic microspheres; carbothermic reduction; sintering atmosphere; sintering temperature

0 引 言

UCO 复合陶瓷核芯微球作为高温气冷堆发展的新型燃料核芯^[1,2], 由铀的氧化物和碳化物两相复合而成^[3], 被认为是一种更加先进的燃料核芯^[4], 而且其可以减缓与石墨基体之间的反应, 具有良好的高温稳定性^[5]。UCO 复合陶瓷核芯除了具有和氧化物核燃料一样的高熔点、膨胀各向同

性及良好的辐照行为和机械性能以外, 另具有独特的优点: 高热导率^[6,7]、高含铀浓度^[8]以及高密度等性能^[9,10]。

UCO 陶瓷微球和 ZrCO 陶瓷微球可通过以炭黑^[11-16]或有机物^[17-19]为碳源, 采用内凝胶结合碳热还原工艺在高温烧结获得。研究及制备 ZrCO 复合陶瓷微球能为安全性更高的 UCO 燃料核芯的制备提供指导, 同时能为反应堆惰性基质燃料提供

收稿日期: 2019-08-19。

修订日期: 2019-10-21。

基金项目: 政府间国际科技创新合作重点专项(2016YFE0100700); 国家自然科学基金(51420105006); 清华大学“十三五”学科建设专项经费(2017HYYXKJS1); 国家新材料生产应用示范平台(核能材料)项目(A-ZY04-201801)。

通信联系人: 孙玺(1984-), 男, 博士, 工程师。

Received date: 2019-08-19.

Revised date: 2019-10-21.

Correspondent author: SUN Xi (1984-), male, Ph.D., Engineer.

E-mail: sunxi@spic.com.cn

一种新的可选的惰性基质。清华大学核研院前期关于制备 ZrCO 复合陶瓷微球的研究中发现不同的烧结工艺参数对其性能至关重要。在以炭黑为碳源制备 ZrCO 微球的研究中发现, 烧结气氛中 CO 的含量对碳热还原反应的影响非常重要^[20]。当烧结气氛中 CO 浓度为纯 Ar~20%CO/Ar 时, CO 气氛的加入减缓碳热还原反应的进程; 当烧结气氛为 40%CO/Ar~60%CO/Ar 时, 由于高浓度的 CO 在烧结气氛中富集, CO 抑制碳热还原反应的发生。在以蔗糖为有机碳源制备 ZrCO 复合陶瓷微球的研究中发现^[17], 升高烧结温度可以获得致密的 ZrCO 烧结微球, 微球强度能达到 5.8 kg/球。在以果糖为有机碳源制备 ZrCO 复合陶瓷微球的研究中发现^[18], 果糖在胶液中与氧化锆离子形成络合, 所获得的 ZrCO 烧结微球的内部结构与以炭黑和蔗糖为碳源所获得微球的内部结构存在明显的差异, 如果糖在洗涤处理过程中的损失比较少, 所获得的 ZrCO 烧结微球的内部微观结构则更加精细。因此很有必要深入开展烧结工艺参数对以果糖为碳源制备 ZrCO 复合陶瓷微球的性能影响研究。

本文选用果糖为碳源开展内凝胶结合碳热还原反应的工艺研究, 特别研究了烧结气氛中 CO 的含量、烧结温度等工艺参数对内凝胶碳热还原反应工艺的影响规律及对 ZrCO 烧结微球的相组成、微观结构和力学性能的影响规律。为果糖应用于 UCO 燃料核芯微球的制备研究提供数据参考。

1 实验材料与方法

1.1 ZrCO 陶瓷微球制备

1.1.1 胶液制备

ZrCO 陶瓷微球的制备工艺选用内凝胶结合碳热还原工艺, 其制备工艺流程如图 1 所示。胶液按照如下配比进行制备: 28.74 mL 的 Zr/Y 溶液由 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 2.3 mL 的浓 HNO_3 组成。20 mL 的 HMTA/Urea 由六次甲基四胺和尿素组成, 其中, HMTA 与 Zr^{4+} 的摩尔比为 1.3, Urea 与 Zr^{4+} 的摩尔比为 1.14。使用果糖作为有机碳源按照 C/Zr 摩尔比为 6 将其加入 Zr/Y 溶液中, 并用磁力搅拌 10 min。将 Zr/Y-果糖溶液和六次甲基四胺/尿素溶液放置在 4 °C 的冷浴槽中冷却至少 1 h, 然后将六次甲基四胺/尿素溶液加入 Zr/Y-果糖溶液中, 并在磁力搅拌条件下使两种溶液充分混合并继续放置在 4 °C 的冷浴槽中冷却至少 1 h。最终所获得的胶液中 ZrO^{2+} 的浓度为 0.97 mol/L。

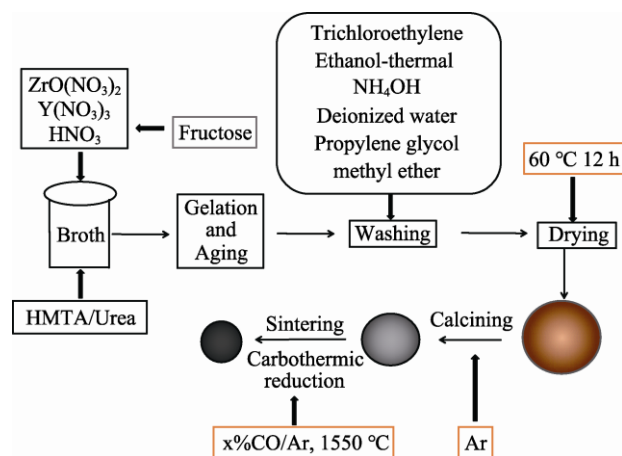


图 1 ZrCO 陶瓷微球的制备工艺流程图

Fig.1 Flow chart of preparing steps for the ZrCO ceramic microspheres

1.1.2 凝胶、陈化、洗涤

将冷却后的胶液使用注射器将胶液滴入 93 °C 的硅油中以形成凝胶微球。由于表面张力的作用, 胶液在滴出后会保持球形的形状。当胶液液滴进入 93 °C 的硅油中, HMTA 会受热分解为 NH_4OH , 使得胶液中的 pH 增加。胶液液滴大约经过 7-9 s 在硅油中得到固化, 从而形成凝胶微球。待所有的胶液分散到硅油中后, 得到的凝胶微球在硅油中继续陈化 1 h, 然后室温冷却至第二天进行洗涤工艺处理。

为了降低有机碳源在洗涤工艺处理中的损失, 洗涤工艺采用三氯乙烯-反应釜乙醇热洗涤 (200 °C, 6 h)-氨水-去离子水-丙二醇甲醚等联合洗涤工艺对凝胶微球进行处理^[18]。其中三氯乙烯连续洗涤四次且每次持续至少 20 min, 目的是去除凝胶球表面的硅油。200 °C 反应釜中用乙醇热洗涤 6 h 的目的是降低果糖在后续洗涤工艺中的损失, 同时能够充分分解微球中的残留杂质。接着, 凝胶微球经 0.5 mol/L 的氨水洗涤, 直到洗涤后废液的电导率小于 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。每次氨水洗涤时间至少持续 20 min, 用于除去凝胶微球中少量的六次甲基四胺(HMTA)和尿素。另外, 凝胶微球经去离子水洗涤, 直到洗涤废液的电导率小于 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。每次去离子水洗涤时间至少持续 20 min, 用于除去上一步洗涤工艺中的氨水和其他杂质。最后, 凝胶微球经丙二醇甲醚洗涤四次, 每次洗涤时间至少 20 min, 以充分去除凝胶微球中的水分。将洗涤得到的凝胶微球放在表面皿中并在室温下放置 1 h, 然后在 60 °C 干燥至少 12 h, 从而得到凝胶干燥微球。

1.1.3 烧结工艺

在烧结气氛中 CO 不同含量对工艺的影响规律研究工作中, 凝胶干燥微球(胶液中的 $C/Zr = 6$) 在 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 不同的烧结气氛中烧结 4 h。在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前, 使用纯氩气气氛; 从 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 使用含有不同浓度 CO 与氩气混合气氛, 即 5%CO/Ar、20%CO/Ar、40%CO/Ar 和 60%CO/Ar; 在降温阶段切换为纯氩气气氛。

在烧结温度对工艺的影响规律研究工作中, 将得到的干燥微球分别在 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 4 h, 烧结气氛为 5%CO/Ar。

1.2 测试与表征

ZrCO 凝胶干燥微球的 TG-DSC 分析由 TGA/DSC-1/1600LF (METTLER TOLEDO, 瑞士) 仪器测试记录, 检测在氩气气氛中进行, 检测范围为室温至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率设定为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。将 ZrCO 烧结微球研磨成粉末, 使用 X 射线衍射仪(XRD, RINT2000, 东京, 日本)检测烧结微球的晶相, X 射线源为镍滤铜 $K\alpha$ ($\lambda_{Cu} = 0.15406\text{ nm}$), 在 2θ 为 20° 到 80° 范围内记录衍射强度。ZrCO 烧结微球的表面和横截面微观结构由 JSM-6460LV 扫描电子显微镜(SEM, JEOL, Tokyo, Japan)进行观察并表征。表征横截面微观结构时, ZrCO 烧结微球镶嵌在牙托粉中, 并使用金刚石研磨膏将烧结微球打磨至赤道面, 经抛光和喷金后得到待测样品。烧结微球的平均压碎强度使用 KQ-3 压碎强度测试仪(云南化学研究院, 云南, 中国)测量获得, 测量数量不少于 20 个, 最大量程为 8.1 Kg。

2 结果与分析

2.1 烧结工艺的研究

选用果糖为有机碳源, 不仅能够使碳源在胶液中与反应物实现分子级的混合, 同时与反应物 ZrO^{2+} 形成络合物^[18]。以果糖为碳源获得 ZrCO 凝胶干燥微球的 TG-DSC 分析结果如图 2 所示。图中的 TG 曲线根据失重可分为三个阶段。其中, 第一阶段为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 所发生的重量损失与凝胶微球中的吸附水和结晶水的挥发有关, 对应 DSC 曲线在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现了相应的吸热峰, 该阶段大约有 10% 的重量损失。第二阶段为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 该阶段的重量损失主要来自果糖受热碳化和凝胶微球中六次甲基四胺、尿素和硝酸铵等残余物质的分解。第三阶段为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$,

该阶段的重量损失较少。凝胶干燥微球总的失重约为 31%。

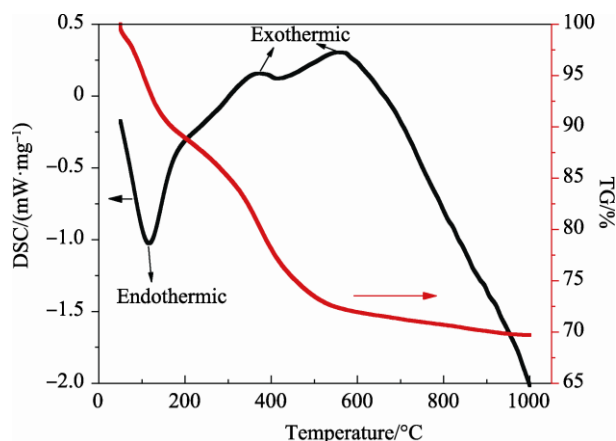


图 2 ZrCO 凝胶干燥微球 TG-DSC 曲线
(氩气气氛下检测)

Fig.2 TG-DSC curves of the dried ZrCO gel spheres in flowing Ar

根据凝胶干燥微球的 TG-DSC 分析结果, ZrCO 陶瓷微球烧结制度工艺如图 3 所示: 在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前, 使用纯氩气气氛; 从 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 使用氩气含有不同含量 CO 的混合烧结气氛, 将凝胶干燥微球在 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 4 h; 在降温阶段切换为纯氩气气氛。升温速率为: 从室温到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 然后以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升到 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最后以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却至室温。

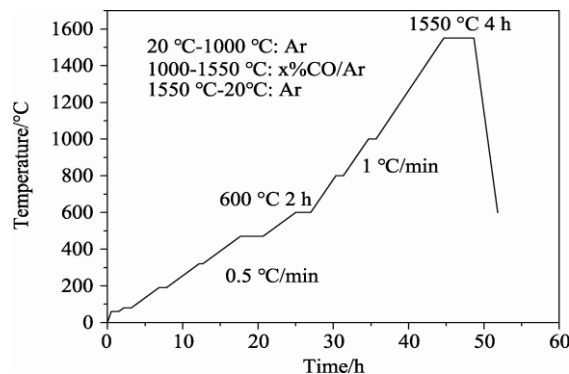


图 3 ZrCO 陶瓷微球的烧结制度

Fig.3 Sintering scheme of the ZrCO ceramic microspheres

2.2 烧结气氛对微球的性能影响研究

不同烧结气氛, 在 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理下烧结获得的 ZrCO 陶瓷微球的 XRD 图谱如图 4 所示。当氩气气氛中 CO 浓度在 5% 和 20% 之间变化时, 在 33° 、 38° 、 56° 、 66° 和 69° 处的衍射峰对应的是 ZrC 相的衍射特征峰。随着烧结气氛中 CO 浓度的增加, ZrC 衍射峰的强度出现明显的减弱。而在

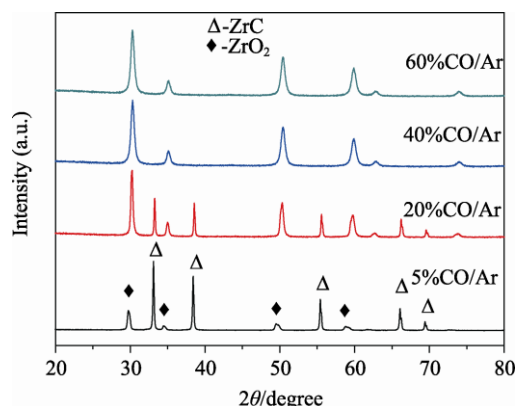


图 4 不同烧结气氛制备获得的 ZrCO 烧结微球的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of the ZrCO microspheres sintered at 1550 °C with different cover gases

29 °、34 °、49 °和 58 °处所对应的 ZrO₂ 的衍射特征峰的强度则逐渐增强。当氩气气氛中 CO 浓度增加到 40%及以上时, ZrO₂ 成为 ZrCO 烧结陶瓷微球中的主相, 而在 XRD 图谱中未出现 ZrC 的衍射特征峰。

图 5 显示了不同 CO 含量混合气氛下, 1550 °C 热处理时获得的 ZrCO 陶瓷微球表面形貌及其放大图。图中可以看出 ZrCO 烧结微球的所有表面都非常光滑, 且球形度很好。图 6 显示了不同 CO 含量混合气氛, 1550 °C 热处理得到的 ZrCO 陶瓷微球的横截面微观形貌图及其放大图。如图所示, 所有的烧结微球均具有较好的球形度, 内部结构整体呈现均匀分布。这归结于选用果糖为有机碳源, 能

够使碳源在胶液中与反应物实现分子级的混合。

表 1 列出了不同烧结气氛, 在 1550 °C 热处理制备获得的 ZrCO 烧结微球的压碎强度。结果表明, 烧结微球的压碎强度随着烧结气氛中 CO 含量的增加而明显增加。

通过上述分析, XRD 图谱结果表明当烧结气氛中 CO 含量达到 40%及以上时烧结微球不存在 ZrC 相。一方面, 这与烧结气氛中 CO 含量对以炭黑为碳源制备获得的 ZrCO 陶瓷微球成分的影响规律相类似^[20], 原因是烧结气氛中 CO 混合气氛的加入抑制 ZrO₂ 的碳热还原反应的进程, 当 CO 浓度为 40%及以上时, 其抑制 ZrO₂ 的碳热还原反应和碳化锆的形成过程。而少量 CO 含量的混合气氛即 5%CO/Ar 能够使碳热还原反应变得温和。另一方面, 烧结气氛中不同含量的 CO 在热处理过程中对以果糖为碳源制备获得的 ZrCO 陶瓷微球的形貌、内部结构和力学性能的影响规律与炭黑为碳源制备获得的 ZrCO 陶瓷微球^[20]和 UCO 陶瓷微球^[19]的影响规律不同。当烧结气氛的 CO 含量为 40%及以上时, 以炭黑为碳源制备获得的 ZrCO 微球和 UCO 陶瓷微球的内部微观结构呈现疏松状态, 原因是微球内部主要是氧化物相, 而炭黑因未参与反应则是以无定形的形式存在于微球中, 因而造成了这种疏松的内部微观结构。而以果糖为有机碳源制备获得的 ZrCO 陶瓷微球表面均比较光滑, 内部结构也比较致密, 这与果糖在胶液

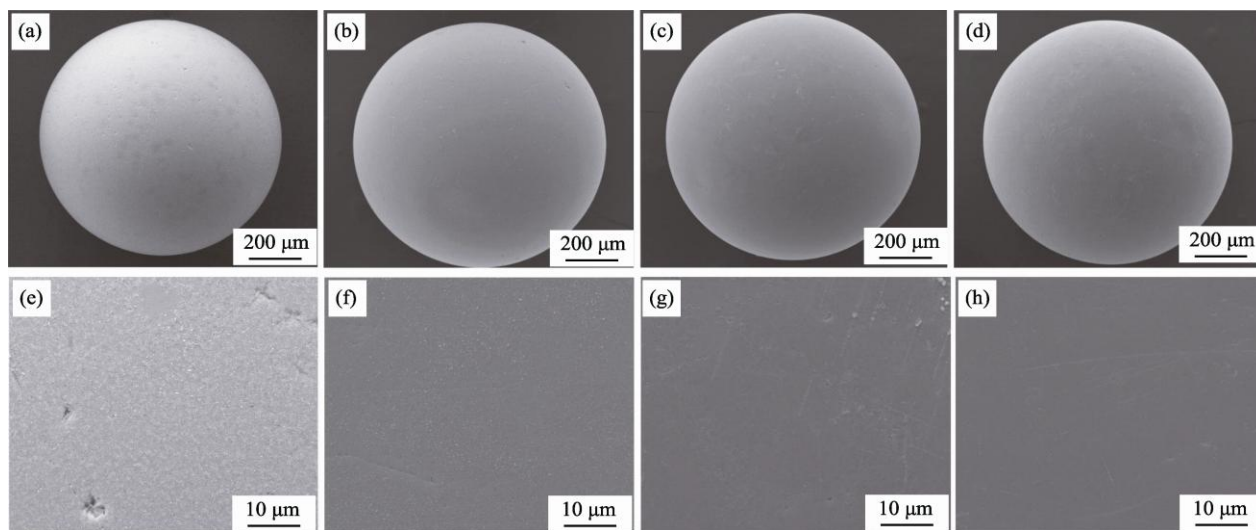


图 5 不同 CO 含量混合气氛 1550 °C 热处理获得的 ZrCO 复合陶瓷微球的表面形貌及放大图: (a,e) 5%CO/Ar; (b,f) 20%CO/Ar; (c,g) 40%CO/Ar; (d,h) 60%CO/Ar

Fig.5 Surface SEM images of the ZrCO microspheres sintered at 1550 °C with different cover gases (a, e) 5%CO/Ar, (b, f) 20%CO/Ar, (c, g) 40%CO/Ar and (d, h) 60%CO/Ar

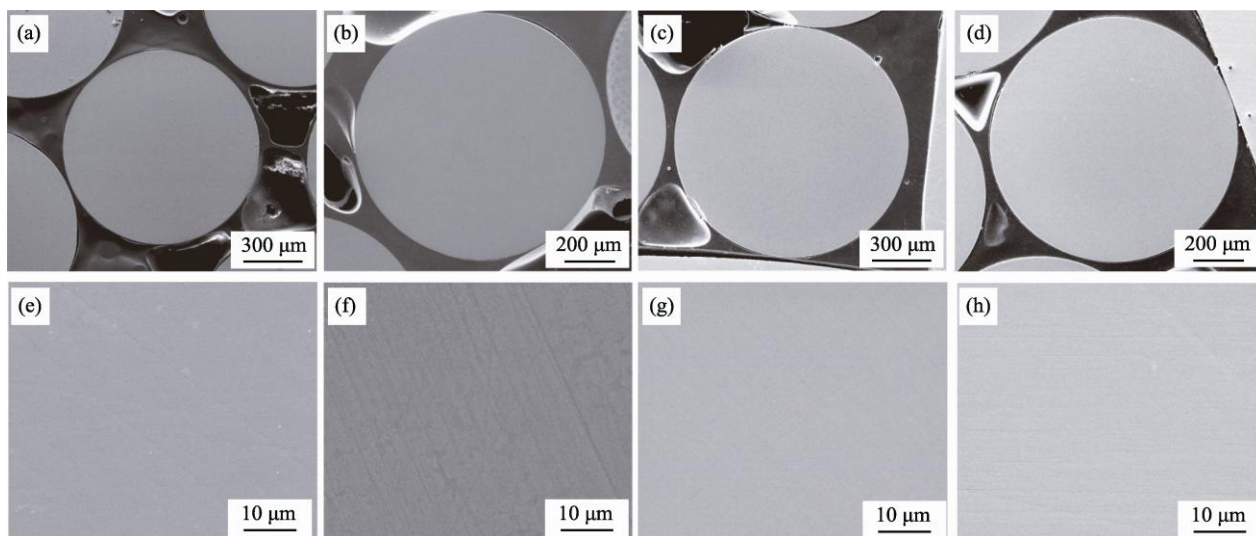


图 6 不同 CO 含量混合气氛 1550 °C 热处理得到的 ZrCO 复合陶瓷微球的内部微观形貌及放大图:

(a,e) 5%CO/Ar; (b,f) 20%CO/Ar; (c,g) 40%CO/Ar; (d,h) 60%CO/Ar

Fig.6 Surface SEM images of ZrCO microspheres sintered at 1550 °C with different cover gases (a, e) 5%CO/Ar, (b, f) 20%CO/Ar, (c, g) 40%CO/Ar and (d, h) 60%CO/Ar

表 1 不同烧结气氛获得的 ZrCO 烧结微球的压碎强度

Tab.1 Crushing strength of the ZrCO microspheres sintered at 1550 °C with different cover gases

Cover gases	Crush strength (kg/spheres)
5%CO/Ar	2.4
20%CO/Ar	4.1
40%CO/Ar	6.2
60%CO/Ar	>8.1

中与 ZrO^{2+} 形成络合物有关。果糖在酸性环境中可以被氧化成葡萄糖酸，其在一端含有羧基和五个直链羟基^[21]。羧基可以与 ZrO^{2+} 形成络合物^[18,22]，络合物在碳热还原反应中能够有效阻止 ZrO_2 晶粒的长大，同时为获得成分均匀的内部结构起到非常重要的作用。

2.3 烧结温度对微球性能的影响研究

烧结温度的升高对于陶瓷微球的成分、表面形貌、压碎强度均有明显的影响。图 7 是不同烧结温度烧结获得的 ZrCO 陶瓷微球的 XRD 图谱。可以看出，烧结微球中对应的 ZrC 相在 33°、38°、56°、66°和 69°处的衍射峰的强度随着烧结温度的升高而逐渐增强，而对应的 ZrO_2 在 29°、34°、49°和 58°处的衍射峰的强度则逐渐减弱。说明烧结温度的升高能够使 ZrO_2 的碳热还原反应进一步进行。

图 8 显示了不同烧结温度下烧结获得的 ZrCO 陶瓷微球表面形貌及其放大图。如图所示，随着烧结温度的升高，烧结微球的表面气孔和粗糙度

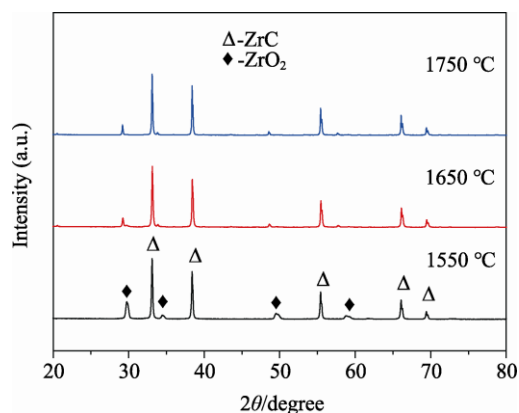


图 7 不同烧结温度下获得烧结微球的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of the ZrCO microspheres sintered at different temperatures in 5%CO/Ar

随之增加，更特别的，1750 °C 烧结获得的微球表面出现了明显的裂纹，这与碳热还原反应生成的 CO 气体逸出有关，说明烧结温度的升高能够进一步加剧碳热还原反应的发生，这与 XRD 的图谱中 ZrC 的衍射峰强度随着烧结温度的升高而逐渐增强的结果相一致。

表 2 列出了不同烧结温度下获得的 ZrCO 陶瓷微球的压碎强度。结果表明随着烧结温度的升高，烧结微球的压碎强度则明显降低。

以上分析结果表明，升高烧结温度能够进一步让碳热还原反应进行，但是获得的烧结微球的压碎强度则逐渐减小，这与碳热还原反应进一步发生并生成 CO 气体逸出有很大的关系。

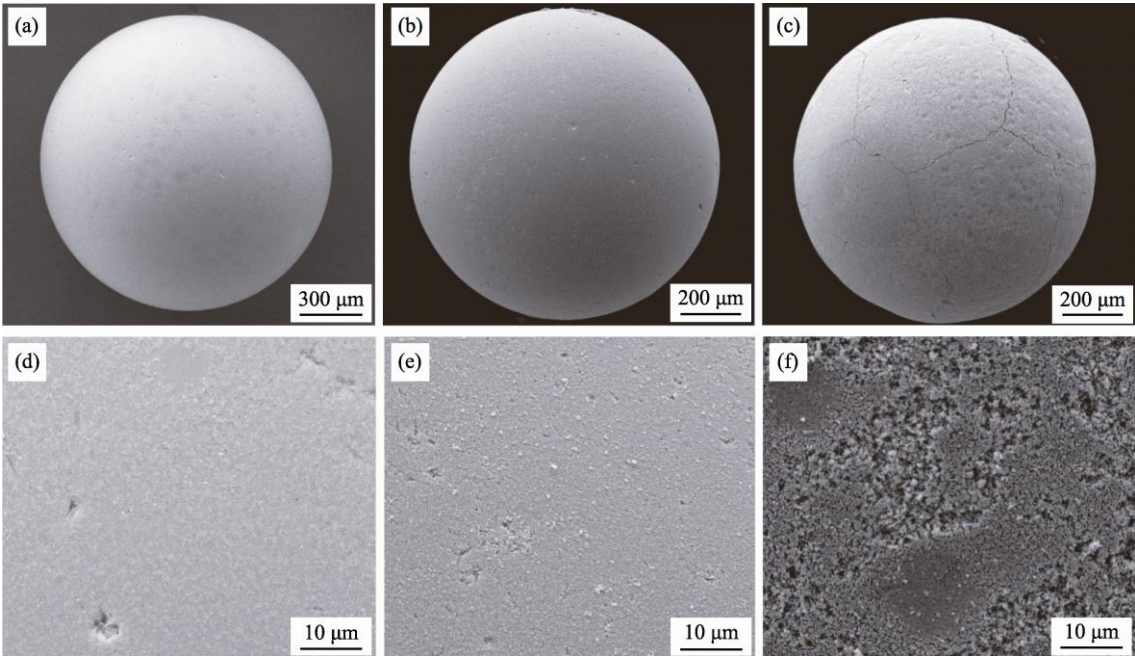


图 8 不同烧结温度获得的 ZrCO 烧结球的表面形貌及其放大图：(a,d) 1550 °C；(b,e) 1650 °C；(c,f) 1750 °C
Fig.8 Surface SEM images of the ZrCO microspheres sintered at different temperatures in 5%CO/Ar atmosphere
(a, d) 1550 °C, (b, e) 1650 °C and (c, f) 1750 °C

表 2 不同烧结温度获得的 ZrCO 烧结微球的压碎强度
Tab.2 Crushing strength of the ZrCO microspheres sintered at different temperatures

Temperature	Crush strength (kg/sphere)
1550 °C	2.40
1650 °C	0.34
1750 °C	0.31

3 结 论

(1) 烧结气氛中 CO 混合气氛的加入抑制 ZrO₂ 的碳热还原反应的进程。当 CO 浓度为 40%及以上时，其抑制 ZrO₂ 的碳热还原反应。烧结气氛中 CO 浓度为 5-20%时，减缓碳热还原反应和碳化锆的形成过程。

(2) 不同 CO 含量混合气氛 1550 °C 热处理获得的 ZrCO 陶瓷微球表面都非常光滑，且球形度较好。烧结微球的压碎强度和密度均随着烧结气氛中 CO 含量的增加而明显增加。

(3) 升高烧结温度能够进一步让碳热还原反应进行，但获得的烧结微球的压碎强度则逐渐减小。

参考文献：

[1] MAARSCHMAN S C, BERTING F M, CLEMMER R G, et al. Characterization plan for Fort St. Vrain and

Peach Bottom graphite fuels [R]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 1993.

[2] 唐春和, 杨林, 刘超, 等. 高温气冷堆燃料元件发展前景[J]. 原子能科学技术, 2007, 41(12): 316-321.
TANG C H, YANG L, LIU C, et al. Atomic Energy Science and Technology, 2007, 41(12): 316-321.

[3] 王红艳, 陈长安, 孙颖, 等. UO₂, UC₂ 和 UCO 分子的结构和热力学性质[J]. 物理化学学报, 2003, 19(7): 651-653.
WANG H Y, CHEN C A, SUN Y, et al. Acta Physico-chimica Sinica, 2003, 19(7): 651-653.

[4] 唐春和. 高温气冷堆燃料元件[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[5] 王德君, 何森, 秦芝, 等. 碳化铀核燃料缺陷结构的研究现状[J]. 核技术, 2017, 40(7): 87-98.
WANG D J, HE M, QIN Z, et al. Nuclear Technique, 2017, 40(7): 87-98.

[6] GUYADEC F L, RADO C, JOFFRE S, et al. Thermodynamic and experimental study of UC powders ignition [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 393: 333-342.

[7] KUBOTA T, SEKI Y, TAKAHASHI S. Thermal conductivity of UO₂, UC and UC₂ [J]. Journal of Nuclear Science Technology, 1964, 1(3): 93-100.

[8] PASCOE C, MILNER A, PATEL H, et al. Thermal aspects of using uranium dicarbide fuel in an SCWR at maximum heat-flux conditions [C]. ASME Conference Proceedings, 2010, 767-774.

[9] GRANDE L C. Thermal aspects of using alternative nuclear fuels in supercritical water-cooled reactor.

- Faculty of energy systems and nuclear science. university of ontario institute of technology, Ontario, 2010, 131.
- [10] GOSSE S. Kinetic study of the UO_2/C interaction by high-temperature mass spectrometry [J], Nuclear Engineering and Design, 2008, 238(11): 2866-2876.
- [11] HUNT R D, COLLINS J L. Uranium kernel formation via internal gelation [J]. Radiochimica Acta, 2004, 92(12): 909-915.
- [12] STINTON D P, LACKEY W J, SPENCE R D. Production of spherical $\text{UO}_2\text{-UC}_2$ for nuclear fuel applications using thermochemical principles [J]. Journal of American Ceramic Society, 1982, 65(7): 321-324.
- [13] GAO Y, MA J T, ZHAO X Y, et al. The fabrication of $\text{ZrO}_2\text{-ZrC}$ microspheres by internal gelation and carbothermal reduction process [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(4): 1184-1191.
- [14] HUNT R D, LINDEMERE T B, HU M Z. Preparation of spherical, dense uranium fuel kernels with carbon[J]. Radiochim Acta, 2007, 4(95): 225-232.
- [15] CHARLES M. Fabrication process and product quality improvements in advanced gas reactor UCO Kernels [C]. HTR2008-58039, 2008.
- [16] PHILLIPS J A, NAGLEY S G, SHABER E L. Fabrication of uranium oxycarbide kernels and compacts for HTR fuel [J]. Nuclear Engineering and Design, 2012, 251: 261-281.
- [17] GAO Y, MA J T, ZHAO X Y, et al. The preparation of the $\text{ZrO}_2\text{-ZrC}$ ceramic microspheres by the internal gelation process with the sucrose as carbon source [J]. Ceramics International, 2016, 42(4): 4715-4722.
- [18] SUN X, MA J T, CHEN X T, et al. Sol-gel preparation of ZrC-ZrO_2 composite microspheres using fructose as a carbon source [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018, 86: 431-440.
- [19] SUN X, MA J T, ZHAO X Y, et al. Fabrication process study of UCO composite ceramic microspheres with fructose as a carbon source by internal gelation and carbothermic reduction [J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 511: 235-241.
- [20] SUN X, DENG C S, MA J T, et al. The Study of carbothermic reduction-sintering of $\text{ZrO}_2\text{-ZrC-C}$ composite microspheres prepared by internal gelation [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(20): 14149-14159.
- [21] WU Y J, BANDYOPADHYAY A, BOSE S. Processing of alumina and zirconia nanopowders and compacts [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 380(1-2): 349-355.
- [22] LI J J, JIAO X L, CHEN D R. Preparation of Y-TZP ceramic fibers by electrolysis-sol-gel method [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(14): 5562-5569.