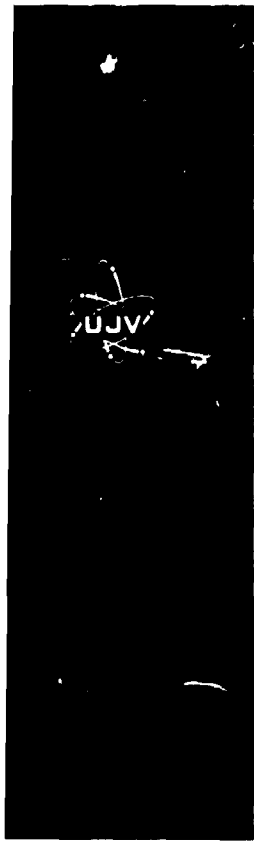


CS 8819042



ÚJV

# ÚSTAV JADERNÉHO VÝZKUMU ŘEŽ

0000311 - 1,

Ústav jaderného výzkumu, Řež, P. O. Box

178 00, Praha 12, ČR

Podle ÚJV

č. 1, prosinec 1977



**informační středisko**

# **NUCLEAR RESEARCH INSTITUTE**

ŘEŽ – CZECHOSLOVAKIA

INFORMATION CENTRE

ÚJV 8311 -CH,T

L. Jakešová, S. Havelka, M. Hron

URAN-PLUTONIOVÉ PALIVO PRO TERMÁLNÍ REAKTORY

Studie VP VTR

Řež, prosinec 1987

DC: 621.039.543.466:621.039.524

Uran - plutoniové palivo pro termální reaktory

A n o t a c e

Report obsahuje přehled dostupných literárních údajů o fyzikálních, fyzikálně-chemických a radiochemických vlastnostech systému  $UO_2$ - $PuO_2$  důležitých z hlediska jeho použití jako paliva termálních reaktorů. Jsou popsány rovněž způsoby přípravy směsného paliva, metody kontroly kvality, radiologické aspekty použití  $(U,Pu)O_2$ , možnosti vícenásobné recyklace plutonia a dosevední zkušenosti reaktorové aplikace.

Mixed uranium - plutonium as LWR fuel

A b s t r a c t

Report summarizes data on physical, chemical and other properties in  $UO_2$ - $PuO_2$  system related to its application as thermal reactor fuel. Available technologies of mixed oxides fabrication are described with the emphasis on reactor performance. Radiological and economic aspects of closed nuclear fuel cycle, as well as the possibilities of successive plutonium recycling, are also mentioned.

ÚJV 8311 CH,T

## O b s a h

	s
1. Úvod	
2. Vznik a vlastnosti izotopů plutonia	
3. Vlastnosti oxidu plutoničitého	
4. Vlastnosti systému U-Pu-O	10
4.1. Fázový diagram	10
4.2. Kyslíkový potenciál	12
4.3. Tepelná vodivost	14
4.4. Tepelná roztažnost	14
4.5. Transportní vlastnosti	1
5. Výroba směsného uran-plutoniového paliva	2
5.1. Technologie výroby	2
5.2. Kontrola kvality	2
5.3. Skladování a manipulace se směsným palivem	2
6. Chování paliva při hoření	
6.1. Radiočinné chování	
6.2. Radiologické důsledky využití směsného paliva	
6.3. Vícenásobné recyklování plutonia	
7. Další vývoj uran-plutoniového paliva	
8. Závěr	
9. Literatura	11

## 1. Úvod

Již počátky průmyslového využití jaderné energie, tj. uvedení do provozu několika málo jaderných elektráren, byly jednoznačně spojovány s pojmem palivový cyklus. V padesátých letech nikdo nepochyboval, že jaderné palivo po ukončení reaktorové kampaně bude přepracováváno a že nevyhořelý uran a vzniklé plutonium budou po separaci od štěpných zplodin využity pro výrobu sekundárního paliva. Plutonium bylo pochopitelně předurčeno pro využití v rychlých reaktorech. Takto uzavřený proces byl právem pojmenován palivovým cyklem.

Protože se předpokládalo, že přepracovací kapacity (a tudíž i množství získaného plutonia) převyšují požadavky první generace rychlých reaktorů, uvažovalo se, že plutonium bude po určité časové období používáno v termálních reaktorech. Později, tj. začátkem osmdesátých let, s rozšířením parku rychlých reaktorů, mělo plutonium sehrát svoji hlavní úlohu štěpitelného materiálu na rychlých neutronech.

V souladu s touto základní filosofií se prováděly výzkumné práce prakticky ve všech jaderných střediscích světa. Důležitý výzkumně-vývojový program probíhal v rámci kooperace mezi americkou atomovou komisí a Euratomem. Americké práce, soustředěné převážně v Hanford National Laboratory a v laboratořích firmy Westinghouse, měly za cíl získat nezbytné vstupní údaje pro recyklaci Pu v LWR a ověřit aplikovatelnost směsného  $(U,Pu)O_2$  v malých reaktorech typu FWR. Evropský program, zaměřený na využití plutonia v LWR, se rozvíjel v Belgii (Belgonucléaire a CERN/SCK Mol) a zahrnoval všechny aspekty tohoto problému. V r. 1963 byla v reaktoru BR-3 založena první kezeť se směsným oxidem uranu a plutonia. Paralelní francouzské práce byly soustředěny na stanovení jaderných vlastností plutonia. V šedesátých letech se do výzkumu v oblasti využití směsného uran-plutoniového paliva v LWR zapojily také MSR, Itálie a Švédsko. Tak v důsledku přesvědčení o možnosti přepracovat převážné množství vyhořelého paliva z provozovaných jaderných elektráren, byla vyrobena a umístěna v energetických reaktorech řada demonstračních kezeť (o získaných výsledcích budeme hovořit dále).

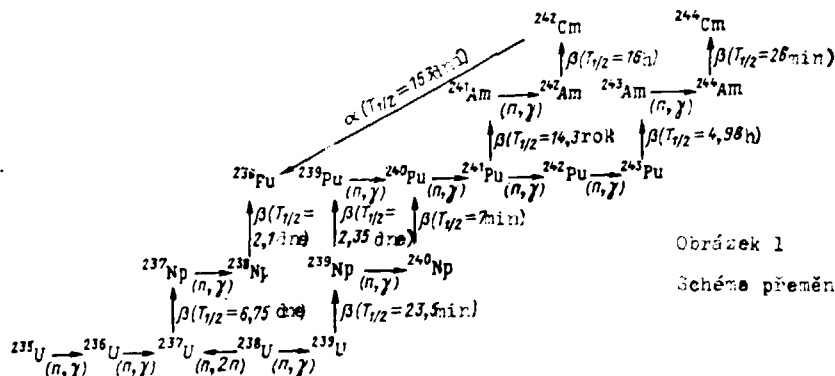
Tento trend pokračoval i začátkem sedmdesátých let, kdy byl zformulován americký program na stanovení vlivu využití plutonia na životní prostředí a Komise evropského společenství vzala na sebe koordinaci a doplnění projektů, probíhajících v jednotlivých státech. Brzy se však situace změnila - potíže s výstavbou i povolováním velkých přepracovatelských závodů a politické rozhodnutí USA odložit přepracování neuvěřitelně ukázaly, že množství nadbytečného plutonia nebude tak velké, jak se očekávalo. To bylo příčinou poklesu zájmu o průmyslovou recyklaci plutonia v LWR a vedlo k zastavení převážné části výzkumných programů. Pouze v Belgii a MSR pokračovaly práce, jejichž cílem bylo získání základních údajů potřebných pro případné rozšíření využití plutonia.

K dalšímu obratu, znamenajícímu návrat k strategii využití uran-plutoniového paliva v LWR, došlo v několika posledních letech. Toto oprášení starého záměru bylo především důsledkem značného časového skluzu ve výstavbě rychlých reaktorů (celosvětového), důsledkem úspěšného provozu přepracovacího závodu firmy Cogema, jakož i rozhodnutí Anglie, Japonska a MSR vybudovat další zpracovatelské kapacity. V současné době množství plutonia nabízené k prodeji převyšuje poptávku a tzv. "kredit na plutonium" i jeho prodejní cena mnohonásobně poklesly.

Dalším významným momentem, ovlivňujícím zájem o co nejrychlejší využití toho sekundárního paliva, je případná nutnost jeho skladování. Při ní dochází k jeho částečné degradaci, vznikají problémy možnosti jeho zneužití, s tím spojené nákladné ochrany a pod. Těmito otázkami se podrobně zabýval mezinárodní projekt INFCE. Stále platí to, co prohlásil autor práce /7/: "nejbezpečnější místo pro plutonium, vzniklé v jaderném reaktoru, je opět jaderný reaktor, ať už rychlý, či tepelný."

4. Vznik a vlastnosti izotopů plutonia

V průběhu vyhořívání uranového paliva probíhají reakce zachytu neutronů, vedoucí k tomu, že část atomů uranu se přeměňuje na izotopy plutonia a jiných transuranů. Obrázek 1 ukazuje některé z těchto přeměn, které tvoří základ vzniku jak nových štěpitelných a plivých materiálů, tak i neštěpitelných "bakstních" jader. Uvedené schéma je zjednodušené a nezahrnuje reakce typu  $(\alpha, n)$  a  $(n, 2n)$ . Izotopické složení vzniklého plutonia závisí především na konkrétních podmínkách vyhoření paliva v jaderném reaktoru, tj. na neutronovém spektru (vzhledem k odlišným průřezům jednotlivých izotopů v různých oblastech spektra) a na historii ožáření.



Obrázek 1  
Schéma přeměn  $^{238}\text{U} - ^{239}\text{Pu}$

V tabulce 1 uvádíme podle několika literárních pramenů příklady typického obsahu jednotlivých izotopů plutonia, získaného přepracováním paliva typického tlakovodního reaktoru (1000 MW) po vyhoření cca 33 MWd/kg (rovnovážná vsázka). Podle řady pramenů (např. /6/) obsahuje vyhořelé palivo typického PWR (původní obohacení U-235 = 3,2 %) přibližně 0,95 % plutonia. Jak plyne z tabulky 1, asi 70 % tvoří izotopy  $^{239}\text{Pu}$  a  $^{241}\text{Pu}$ , které se štěpí tepelnými neutrony. INFCOE /2/ přijalo obsah štěpitelného plutonia 5 kg/t (vyhořelého paliva) jako referenční případ. Jako roční produkce 1000 MW reaktoru se běžně uvažuje asi 200 kg štěpit. Pu (např. /7,8/). Z toho se odvozuje množství plutonia, které by bylo možno získat přepracováním paliva z existujících jaderných elektráren.

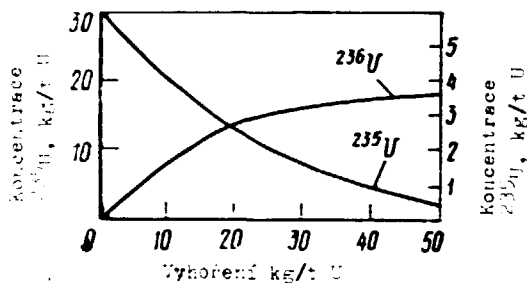
Tabulka 1  
Izotopické složení plutonia z LWR (33 MWd/kg)

Izotop, %	Podle /1/	Podle /2/	Podle /3/	Podle /4/*	Podle /5/
$^{238}\text{Pu}$		2,5	2	1,8	
$^{239}\text{Pu}$	53	55	58	58,7	59,1
$^{240}\text{Pu}$	23	24	23	24,2	21,9
$^{241}\text{Pu}$	20	14	12	11,4	14,0
$^{242}\text{Pu}$	4	4,5	5	3,9	5,0

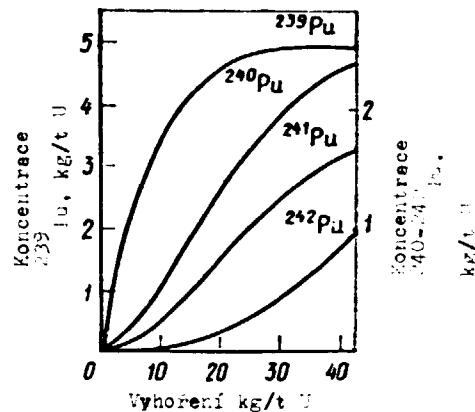
\* Palivo VVER

Se zvýšením vyhoření zvyšuje se v palivu podíl neštěpitelných izotopů plutonia  $^{236}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ , jakož i podíl štěpitelného, ale relativně krátkodobého  $^{241}\text{Pu}$ . Příklady změn koncentrace těchto izotopů v závislosti na vyhoření v reaktoru VVER-365 ukazují obr. 2 a 3 /9/.

Komplexní složení plutonia, získaného z vyhořelého paliva lehkodvodních reaktorů, je důležité jak z hlediska neutronové-fyzikálních vlastností aktivní zóny obsahující sekundární uran-plutoniové palivo, tak i z hlediska přípravy tohoto paliva. Tzv. vysoce



Obrázek 2  
Závislost změn koncentrace  $^{235}\text{U}$  a  $^{236}\text{U}$  na vyhoření paliva.



Obrázek 3  
Závislost nárůstu obsahu izotopů Pu na vyhoření paliva.

Kvalitní plutonium, obsahující nad 90 %  $^{239}\text{Pu}$ , stopy  $^{238}\text{Pu}$  a méně než 1 % izotopů  $^{241}\text{Pu}$  a  $^{242}\text{Pu}$ , může být zpracováváno v nestíněných rukavicových boxech. Zato plutonium pocházející z LWR vyžaduje technologického procesu nutnost maximální automatizace a robotizace. Největší radiologické riziko představuje  $\alpha$ -záření všech izotopů Pu (s výjimkou Pu-239, který je slabým  $\alpha$ -zářičem, ale má silnou  $\beta$ -emisi). Nejvýznamnějším  $\alpha$ -zářičem je izotop  $^{238}\text{Pu}$ , jak ukazuje tabulka 2, ve které jsou uvedeny poločasy rozpadů jednotlivých izotopů (zaokrouhlené hodnoty dle doporučení IAEA /11/).

Tabulka 2

Poločasy rozpadů některých izotopů uranu a plutonia

Izotop	$^{235}\text{U}$	$^{237}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}$
Poločas	$7 \cdot 10^8$ r	$6,75 \text{ dn}^*$	$4,5 \cdot 10^9$ r	88 r	$2,4 \cdot 10^4$ r	$6,6 \cdot 10^3$ r	$14,4 \text{ r}^*$	$3,7 \cdot 10^5$ r	433 r

\*  $\beta$  - rozpad

Z technického hlediska je třeba brát v úvahu, že přítomnost 2 %  $^{238}\text{Pu}$  v práškovém  $\text{PuO}_2$  znamená v důsledku absorpce  $\alpha$ -částic produkci tepelné energie kolem 20 W na kg prášku /11/. Tato tepelná energie vyvolává jistá provozní omezení co do velikosti šarží čistého  $\text{PuO}_2$ , počtu operací s práškovým oxidem a je proto jedním z důvodů přednosti technologií vycházejících ze směsí nitratových roztoků uranu a plutonia.

Izotopy plutonia s hmotnostními čísly 238, 239 a 240 se rovněž samovolně štěpí a vyze-píjí neutrony. Emise neutronů je částečně dána také reakcemi typu ( $\alpha, n$ ). Neutronová aktivita pak závisí na dvou hlavních parametrech: množství práškového  $\text{PuO}_2$  a materiálu kontejneru nebo zařízení. Neutronová emise plutonia vyvolává nutnost stínění a další technické požadavky - dálkové ovládání, robotizace, maximální zjednodušení technologického schématu přípravy paliva. Gamma-záření doprovázející  $\alpha$ -rozpad izotopů plutonia je relativně nízkenergetické, tj. málo pronikavé. Je prakticky pohlceno metrovou vrstvou vzduchu. Na rozdíl od emise neutronů, není růst  $\gamma$ -emise úměrný hmotnosti  $\text{PuO}_2$ , ale díky samostínicímu efektu tohoto materiálu závisí na velikosti vnějšího povrchu prášku. Gamma-záření se tudíž stává důležitým faktorem tehdy, je-li práškový  $\text{PuO}_2$  usazen v tenké vrstvě na stěnách boxů a zařízení. Řešením je opět robotizace a především vyloučení prašných operací z technologického procesu. Jinak je obsluha při údržbě a opravách zařízení ohrožována zářením.

Při dlouhodobém skladování izolovaného plutonia dochází k postupnému nárůstu obsahu  $^{241}\text{Am}$ , který je vlastně hlavním zdrojem  $\gamma$ -aktivity materiálu. Zvýšení koncentrace  $^{241}\text{Am}$  v praškových částicích usazených na povrchu zařízení je dalším důvodem k výběru minimálně prašné tech-



nologie. Rychlost zvyšování koncentrace  $^{241}\text{Am}$   $\beta$ -rozpadem  $^{241}\text{Pu}$  odpovídá přibližně 0,05 % Am/rok na každé procento  $^{241}\text{Pu}$  v plutoniu. Tento rozpad, kterému podléhá více než 99 % Pu, znamená mimo jiné ztrátu štěpitelného materiálu, protože  $^{241}\text{Am}$  se prakticky tepelnými neutrony neštěpí. Velmi malá část  $^{241}\text{Pu}$  přechází  $\alpha$ -rozpadem na  $^{237}\text{U}$ . Další zdroj  $^{237}\text{U}$  je (n,  $\alpha$ ) reakce s  $^{238}\text{U}$  v palivu. Z  $^{237}\text{U}$  vzniká velmi rychlým  $\beta$ -rozpadem  $^{237}\text{Np}$ . Stejný izotop neptunia je produktem  $\alpha$ -rozpadu  $^{241}\text{Am}$  doproázeného intenzivním  $\gamma$ -zářením. Není bez zajímavosti, že právě  $^{241}\text{Am}$  a  $^{237}\text{Np}$  představují také největší radiologické riziko z hlediska účinného dávkového ekvivalentu [11], což opět mluví proti strategii skladování plutonia až do doby, kdy se vypaří v rychlých reaktorech.

Fyzikální aspekty vypočítání směsného paliva zůstávají mimo rámec této práce; zde uvádíme proto pouze některé orientační údaje. Následující tabulky 3 a 4 obsahují účinné průřezy uranu a některých izotopů plutonia pro tepelné neutrony a odchylky účinných průřezů pro  $^{235}\text{U}$  a  $^{239}\text{Pu}$  od zákona " $\frac{1}{v}$ " [12].

Tabulka 3  
Průřezy izotopů uranu a plutonia pro tepelné neutrony

Izotop	a	f	g	o	
$^{235}\text{U}$	$698 \pm 10$	$520 \pm 10$	15	$2,46$	$2,08$
$^{238}\text{U}$	$2,75$	-	$8,3$		
$^{239}\text{Pu}$	$1032 \pm 15$	$729 \pm 15$	10	$2,9$	$2,05$
$^{240}\text{Pu}$	$460 \pm 45$	-			
$^{241}\text{Pu}$	1480	1100		$3,1$	$2,3$
$^{239}\text{Pu}$	$1008 \pm 5$	$754 \pm 5$		$2,8 \pm 5$	/9/
$^{240}\text{Pu}$	$281 \pm 10$	$0,03 \pm 0,045$			
$^{241}\text{Pu}$	$1370 \pm 15$	$1030 \pm 8$		$3,03 \pm 5$	
$^{242}\text{Pu}$	$30 \pm 2$	$0,2$			

kde  $\sigma_a$  - abs. průřez,  $\sigma_f$  - štěpný průřez,  $\sigma_g$  - rozptylový průřez,  $v = v_0 \frac{\sigma_f}{\sigma_a}$ ,  
 $v_0$  - střední počet neutronů vznikajících na 1 štěpení.

Tabulka 4  
Odchylka štěpných a absorpčních průřezů  $^{235}\text{U}$  a  $^{239}\text{Pu}$  od závislosti  $\frac{1}{v}$

Teplota neutronů T(K)	$^{235}\text{U}$				
	300	400	500	600	700
$(f-1) \cdot 10^2$	-2,1	-4,0	-5,4	-6,1	-6,8
$\frac{E_c}{kT}$	$^{239}\text{Pu}$				
	300	400	500	600	700
$(f_a-1) \cdot 10^2$	5	5,8	13	25	45
	6	6,7	16	31	53
	7	7,3	18	37	58
	8	7,6	20	40	59
$(f_f-1) \cdot 10^2$	5	4,7	11	20	36
	6	5,5	13	25	47
	7	6,0	15	29	51
	8	6,4	16	32	52

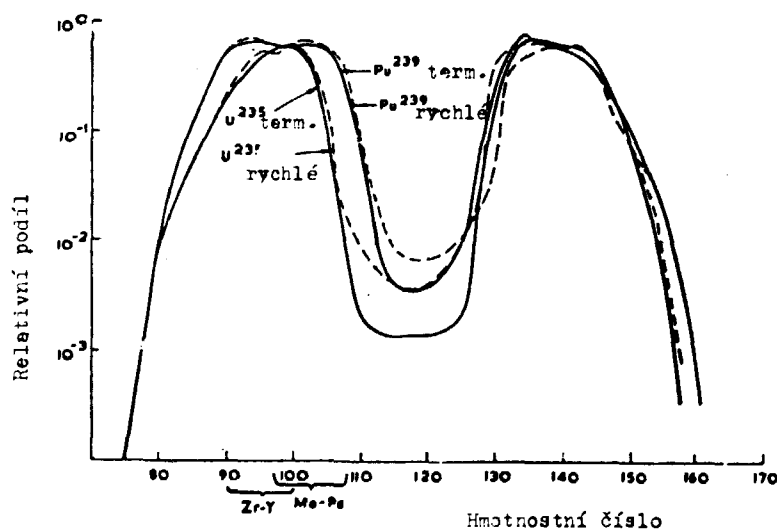
$(f_a-1)$  a  $(f_f-1)$  charakterizují odchylky od závislosti  $\frac{1}{v}$ , přičemž pro  $^{235}\text{U}$   $f_a$  a  $f_f$  jsou prakticky stejné,  $E_c$  - hraniční energie mezi skupinou tepelných a neutepelných neutronů.

Rezonanční integrály  $^{239}\text{Pu}$  jsou vyšší než u  $^{235}\text{U}$  a jejich hodnota silně závisí na  $E_c$ . Rezonance  $^{239}\text{Pu}$  a  $^{240}\text{Pu}$  odpovídají energii 0,3 eV, resp. 1,057 eV a tak vnášejí poruchy do termálního neutronového spektra na rozdíl od  $^{235}\text{U}$  a  $^{238}\text{U}$ .

Rozdíly v jaderných vlastnostech uranu a plutonia vedou k tvrdšímu spektru neutronů v zónách obsahujících směsné palivo a k nutnosti relativně vyššího potřebného obohacení štěpitelným plutoniem ve srovnání s  $^{235}\text{U}$ . Několikaprocentní koncentrace plutonia v palivu termálního reaktoru zvyšuje jeho reaktivitu hlavně v důsledku vyššího průměrného počtu neutronů, vznikajících na jednu absorpci ( $\nu$ ).

Přítomností Pu je ovlivněna i váha regulačních tyčí jak z důvodu tvrdšího spektra neutronů a vyšších absorpčních průřezů paliva, tak i z menšího podílu zpožděných neutronů v důsledku zvýšení teplotních koeficientů reaktivity paliva i moderátoru /14,15/. Výsledkem je snížení zásoby reaktivity v regulačních tyčích pro odstavení, jejíž rozsah je podrobně popsán např. v práci /13/, kde se uvádí hodnoty  $1,3\% \Delta \rho$  a  $1,0\% \Delta \rho$ , resp. pro začátek a konec kampaně paliva v celoplutoniové zóně (obohacení 4,72 %; 3,36 % štěp. Pu). Snížení je přibližně lineární vzhledem k počáteční koncentraci Pu v zóně. Tento fakt musí být brán v úvahu jak při bezpečnostních výpočtech, tak při ocenění vsázek s plutoniem, přijatelných pro použití v normálních uranových zónách.

Specifickým momentem při použití směsného uran-plutoniového paliva je i jistá odlišnost spekter štěpných zplodin  $^{239}\text{Pu}$  a  $^{235}\text{U}$  (obrázek 4).  $^{239}\text{Pu}$  dává na úkor lehčích atomů vyšší výtěžek prvků stabilních vůči oxidaci: Ru, Rn, Pd, Te, Tc.



Obrázek 4

Spektrum štěpných zplodin  $^{235}\text{U}$  a  $^{239}\text{Pu}$

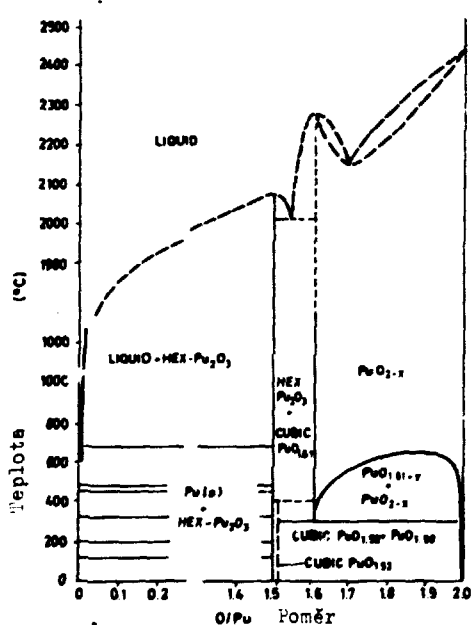
### 3. Vlastnosti oxidu plutoničitého

Oxid plutoničitý -  $\text{PuO}_2$  je nejvyšším oxidem v systému Pu-O a na rozdíl od  $\text{UO}_2$  vzniká pouze v silně oxidační atmosféře. Existence nadstechiometrického  $\text{PuO}_{2+x}$  se považuje v současné době za vyloučenou, melý přebytek kyslíku může být přítomen pouze v adsorbovaném stavu na povrchu jemných částic práškového preparátu. Z tohoto hlediska plutonium se spíše podobá thoriu, než svým nejbližším analogům - neptuniu a uranu.  $\text{PuO}_2$  jako ostatní dioxydy aktinidních prvků má plošně centrovanou kubickou strukturu typu  $\text{CaF}_2$  (prostorová skupina  $\text{Fm}3m$ ) s parametrem  $a = 0,53960 \pm 0,00003 \text{ nm}$  při pokojové teplotě /13,16-18/, rtg-hustota je  $11,46 \text{ g/cm}^3$ . Stejně jako u jiných  $\alpha$ -aktivních materiálů, jeho mřížkový parametr se s česem zvyšuje v důsledku inkorporace Frenkelových defektů do mřížky. Absolutní hodnota přírůstku závisí na izotopickém složení, pro plutonium obsahující  $\sim 95\% \text{ }^{239}\text{Pu}$  a  $\sim 5\% \text{ }^{240}\text{Pu}$  je parametr  $a(\text{nm})$  dán vztahem (1):

$$a = 0,53960 + 0,0182 (1 - \exp(-9,64 \cdot 10^{-4} t)), \quad (1)$$

kde  $t$  = počet dnů od momentu přípravy nebo od posledního žhání  $\text{PuO}_2$  /16/. Tato samopoškození se totiž homogenně zacelují při ohřevu materiálu nad  $1000^\circ\text{C}$ . Při ohřevu do vyšších teplot ( $> 1100^\circ\text{C}$ ) ve vakuu, v inertní a pochopitelně i v redukční atmosféře ztrácí  $\text{PuO}_2$  část kyslíku a přechází v podstechiometrický  $\text{PuO}_{2-x}$ , přičemž hodnota "x" závisí na teplotě a parciálním tlaku kyslíku.

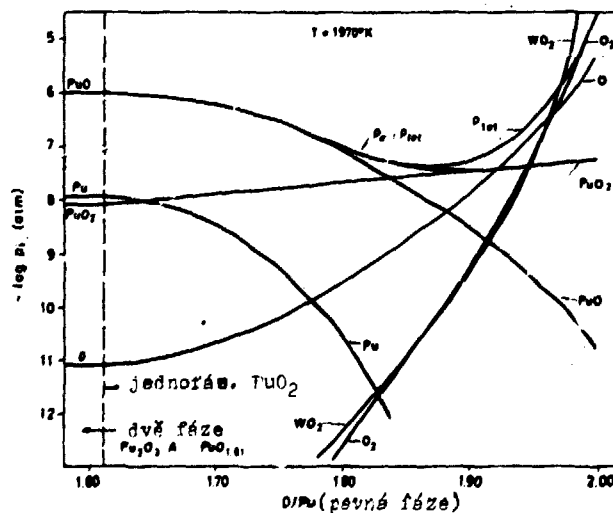
Rovnovážný fázový diagram systému Pu-O, zahrnující nejen složení a teplotu, ale i tlak kyslíku nad pevnými, resp. kapalnými fázemi, publikován nebyl. Následující obrázek 5 ukazuje precovní fázový diagram dle /16/, ze kterého vyplývá, že jednofázová oblast podstechiometrie je při nízkých teplotách chráněna složením  $\text{PuO}_{1,98}$ . To znamená, že oxid s větším kyslíkovým deficitem (až do asi  $\text{PuO}_{1,6}$ ) bude po schlazení obsahovat dvě fáze:  $\text{PuO}_{1,98}$  a  $\text{PuO}_{1,61}$ . Podstechiometrie oxidu plutoničitého je spojena se vznikem kyslíkových vakancí, větších iontů  $\text{Pu}^{+3}$  v sousedních polohách a tudíž se zvětšením mřížkového parametru, jak shodně uvádí řada autorů. Závislost změny "a" na složení  $\text{PuO}_2$  nebyla publikována.



Obrázek 5  
Precovní fázový diagram plutonium-kyslík.

Bod tání stechiometrického  $\text{PuO}_2$  při rovnovážném tlaku kyslíku je maximálně  $2400^\circ\text{C}$ , jak ukazuje i fázový diagram na obr. 5. Přesné steinování bodu tání je pro  $\text{PuO}_2$  obtížné, díky nekongruentnímu vypařování pevné fáze. Předpokládá se, že jediný kongruentně se vypařující oxid má složení  $\text{PuO}_{1,87}$ , přičemž parciální tlaky složek plynné fáze, která je v rovnováze s pevnou fází na obě strany od tohoto bodu, závisí jak na teplotě, tak i na hodnotě  $x$  v  $\text{PuO}_{2-x}$ . Následující obrázek 6 /19/ dává představu o zastoupení jednotlivých látek v plynné fázi při teplotě  $1970\text{ K}$ . Stojí za povšimnutí relativně vysoké parciální tlaky molekulárního a atomárního kyslíku v oblasti přiléhající k stechiometrii, co odlišuje tento systém od kysličníku uraničitého. Proto  $\text{PuO}_2$ , který je z termodynamického hlediska velmi stálou sloučeninou, může při vysokých teplotách oxidovat řadu kovových prvků vyskytujících se např. ve štěpných zplodinách. Je samozřejmé, že v inertní atmosféře např. helia, kde vystupuje záporná odchylka od stechiometrie bude bod tání oxidu plutoničitého nižší než  $2400^\circ\text{C}$  v souladu s navrženým fázovým diagramem.

Obrázek 6  
Závislost parciálních tlaků jednotlivých komponent plynné fáze v rovnováze s podstechiometrickým  $\text{PuO}_{2-x}$  při  $1970\text{ K}$ .



Srovnání základních termodynamických údajů pro  $\text{PuO}_2$  a  $\text{UO}_2$ , převzatých z nejnovější dostupné literatury /20/, je uvedeno v tabulce 5.

Tabulka 5  
Entalpie, standardní entropie a volná energie tvorby pro  
 $\text{PuO}_2$  a  $\text{UO}_2$

Oxid	$-H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	$S_{298}$	$-\Delta G_{300}$	$-\Delta G_{500}$	$-\Delta G_{1000}$	$\Delta G_{1500}$	Přesnost $\pm$ kJ
$\text{PuO}_2$	1058,4	82,5	1003,6	968,8	882,2	795,0	21
$\text{UO}_2$	1085,2	77,9	1032,0	996,9	913,6	827,7	13

Teploty tání a vypařování podle /21/ odpovídají 62,80 a 376,81 kJ/mol (bod varu 3227°C) pro  $\text{PuO}_2$  ve srovnání s 136,07 a 623,83 kJ/mol pro  $\text{UO}_2$ .

Pro výpočet měrného tepla  $\text{PuO}_2$  lze použít rovnice (2)

$$c_p = a + bT - cT^{-2} \quad (\text{J/mol K}) \quad (2).$$

Hodnoty koeficientů uvádí tabulka 6.

Tabulka 6  
Koeficienty pro výpočet měrného tepla

Oxid	a	b . 10 <sup>3</sup>	c . 10 <sup>5</sup>	Teplotní interval, K	Pramen
$\text{PuO}_2$	71,59	14,24	10,89	298 - 2663	/18/
$\text{PuO}_2$	80,97	6,53	11,72	300 - 1000	/13/
$\text{UO}_2$	80,39	6,78	16,58	298 - 2000	/18/

Hodnota tepelné vodivosti  $\text{PuO}_2$  korigovaná na nulovou porozitu odpovídá při 300°C 6 W/(m.K) a snižuje se na 2,5 W/(m.K) při 1200°C /22/, což poměrně dobře odpovídá teplotní závislosti tepelné vodivosti stechiometrického  $\text{UO}_2$ . Vliv odchylek od stechiometrického složení  $\text{PuO}_2$  na jeho tepelnou vodivost není v dostupné literatuře explicitně uveden, ale je známo, že s růstem podstechiometrie tepelná vodivost klesá.

Závislost tepelné roztažnosti stechiometrického  $\text{PuO}_2$  na teplotě je podle /13/ lineární, střední hodnota pro teplotní interval 25-1000°C je  $9,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ . V monografii /21/ jsou uvedeny pro teploty do 1000°C hodnoty  $11,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  a  $15,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ . Tepelná roztažnost  $\text{PuO}_2$  roste obecně s odchylkou od stechiometrie, jak ukazuje tabulka 7 /13/.

Tabulka 7  
Střední hodnoty koeficientů tepelné roztažnosti

Poměr O/Pu	300 - 626°C	700 - 1000°C
2,00	$9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$	$9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
1,90	$15,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$	$8,03 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
1,82	$12,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$	$13,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
1,76	$15,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$	$12,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$

Vyšší hodnoty pro nízkoteplotní interval jsou pravděpodobně spojeny s větší tepelnou roztažností fáze  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  (dvoufázové složení v této teplotní oblasti).

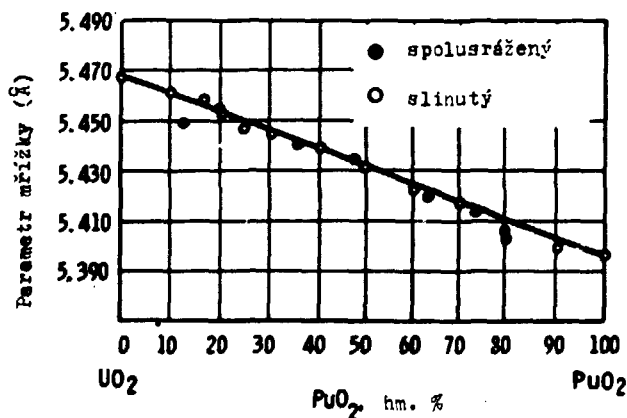
Z chemických vlastností  $\text{PuO}_2$  je nejdůležitější jeho chování vůči anorganickým kyselinám. Podobně jako u řady dalších keramických oxidů je rozpustnost (a obecně i reakční schopnost)  $\text{PuO}_2$  silně závislá na typu výchozí sloučeniny (hydroxid, peroxid, oxalát atd.) a obzvláště na teplotě žhání. Jestliže práškový  $\text{PuO}_2$  připravený nízkoteplotním rozkladem

některé z výše zmíněných sloučenin se poměrně lehce rozpouští v  $H_2SO_4$  a  $HNO_3$ , tytéž vzorky se stávají nerozpustnými po krátkodobém žhání při teplotách nad  $1000^\circ C$ . K jejich převedení do roztoku je pak nutno použít vařící směsi kyselin dusičné a fluorovodíkové. Podobná operace je z technologického hlediska nejen nepříjemná, ale při přijaté technologii procesů regenerace a přípravy paliva nepřijatelná. Tato vlastnost  $PuO_2$  vysvětluje jeden ze základních požadavků na směsné palivo - minimální nebo žádné zastoupení individuální fáze  $PuO_2$ . Rozpustnost  $PuO_2$  v silné  $HNO_3$  se značně zlepšuje, pokud  $PuO_2$  je složkou pevného roztoku s  $UO_2$ . Směsné oxidy s obsahem  $PuO_2$  do 30-35 % se chovají vůči kyselině dusičné podobně jako čistý  $UO_2$ . Dále se zmíníme pouze o faktu, že při teplotách kolem  $1000^\circ C$   $PuO_2$  relativně silně reaguje s kovovým zirkoniem a Zircaloyem za vzniku  $Pu_2O_3$  a  $ZrO_2$ .

#### 4. Vlastnosti systému U - Pu - O

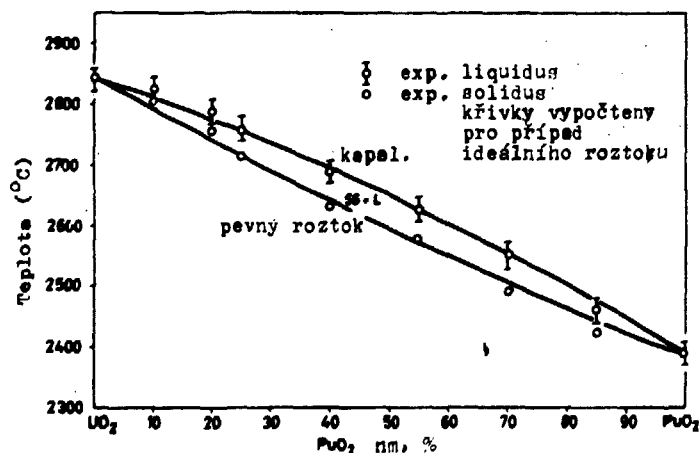
##### 4.1. Fázový diagram

Protože oba oxidy jsou izomorfní (fluoritová struktura) a iontové poloměry kationtů jsou velmi blízké (0,093 nm pro  $Pu^{4+}$  a 0,089 - 0,1 nm pro  $U^{4+}$ ) tvoří  $UO_2 - PuO_2$  nepřetržitou řadu pevných roztoků. Jednofázový pevný roztok vzniká při dostatečně dlouhodobém vysokoteplotním žhání, přičemž nutná teplota a prodávka závisí na charakteru výchozích individuálních práškových preparátů, popř. koprecipitátů. Parametr mřížky směsné fluoritové fáze se chová podle Vegardova pravidla, tj. sleduje lineární závislost na obsahu komponent (obrázek 7) [13]. Fázový diagram pevná-kapalná fáze je uveden na obr. 8. Při relativně malých odchylkách od stechiometrie zachovává vysokoteplotní diagram stejný charakter, s eventuální malou negativní odchylkou při vysokých koncentracích  $PuO_2$ . Je nutno poznamenat, že tato závislost platí pro velmi úzkou oblast stechiometrie, zvláště ve smyslu záporných hodnot x v  $(U,Pu)O_{2+x}$ .



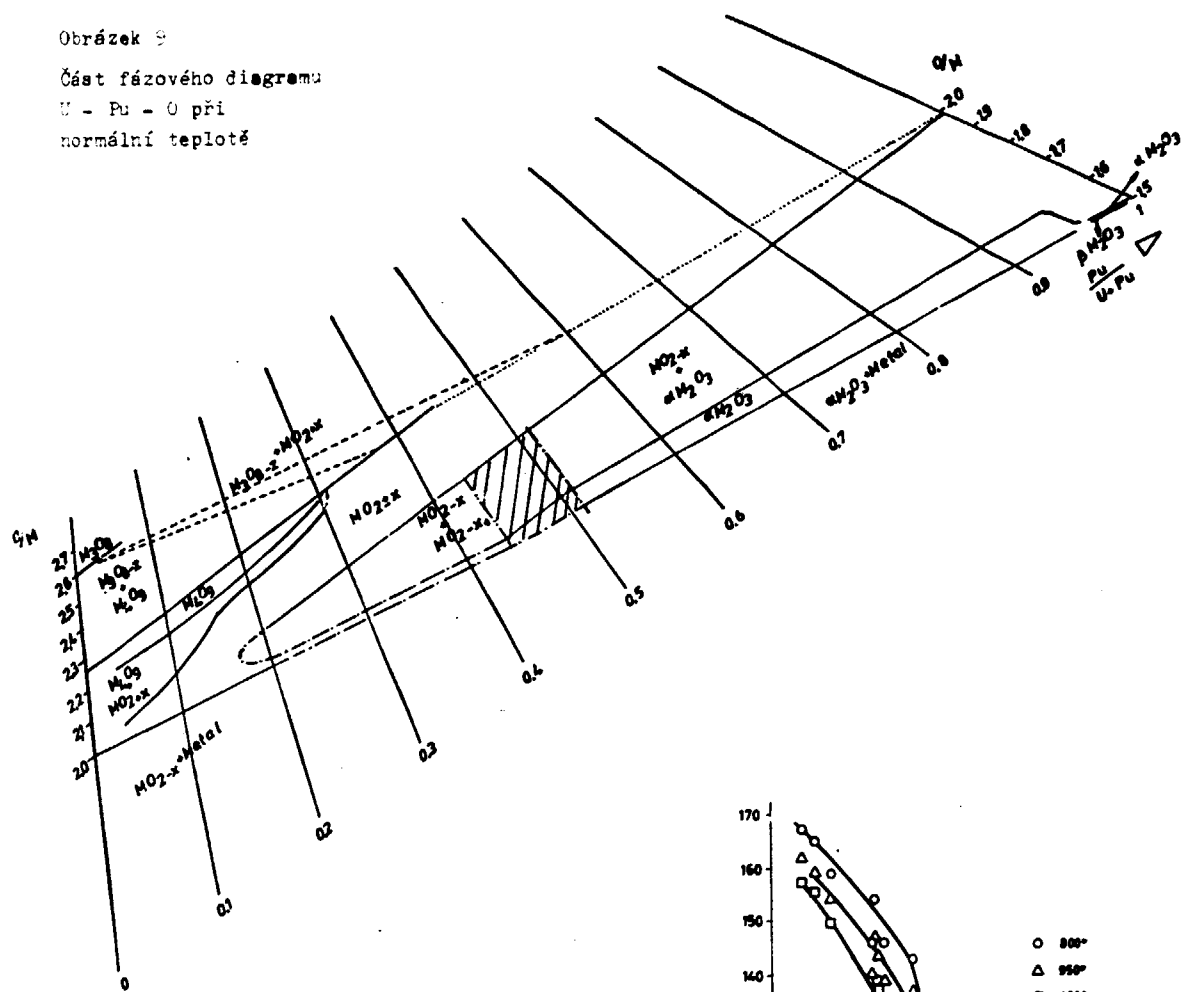
Obrázek 7  
Závislost mřížkového parametru na složení pevných roztoků  $PuO_2 - UO_2$

Obrázek 8  
Diagram solidus-liquidus systému  $UO_2 - PuO_2$



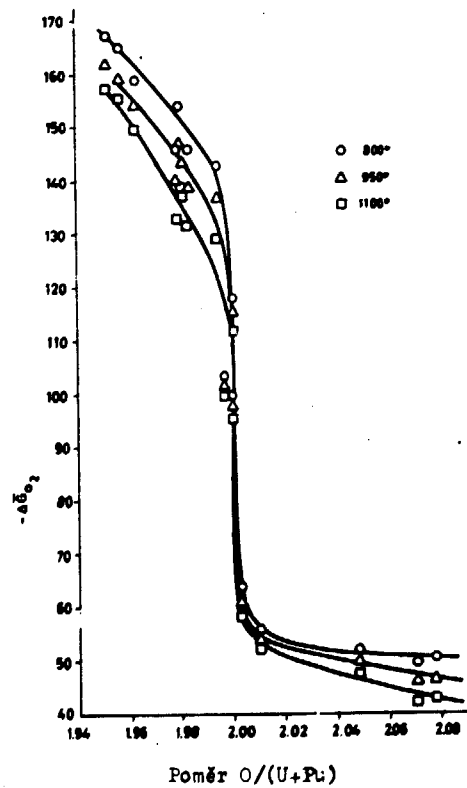
Obrázek 9

Část fázového diagramu  
U - Pu - O při  
normální teplotě



Obrázek 10

Závislost  $\Delta \bar{G}_{O_2}$  na poměru O/(U+Pu)  
pro  $U_{0,89}Pu_{0,11}O_{2+x}$



Poslední verzi isothermálního fázového (normální teplota) diagramu ternárního systému Pu - PuO<sub>2</sub> - O pro oblasti 2 ≤ O/(U+Pu) ≤ 2,00 při normální teplotě, která byla publikována v r. 1970 /23/, je uvedena na obrázku 9. Práškové vzorky směsných oxidů byly připraveny spolu-urážení diuranátu amonného a Pu(OH)<sub>4</sub> z nitrátového roztoku, lisovány a slinovány při 1650°C v atmosféře H<sub>2</sub> - 8 % H<sub>2</sub>. K přípravě podstechiometrických oxidů, nejzajímavějších pro účely výroby paliva, bylo použito žhání při teplotách 1400 až 2000°C v atmosféře H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O; vzorky pak byly zekaleny (nebo pome u schlazeny) na teplotu místnosti. Získané výsledky se opírají o stanovení poměru O/M (M = U + Pu), rtg-analýzu, metalografii a DTA.

Směsné oxidy obsahující méně než 15-20 % PuO<sub>2</sub> zachovávají jednofázové složení až do úplné redukce veškerého plutonia do trímocného stavu. Jsou charakterizovány plošně centrovanou mřížkou s parametrem klesajícím lineárně s růstem poměru Pu/(U+Pu). Při vyšších koncentracích plutonia koexistují při teplotě místnosti dvě podstechiometrické fáze: plošně centrovaná kubická fáze o složení (U,Pu)<sub>1,985</sub> je v rovnováze s jinou plošně centrovanou fází (pokud Pu/(U+Pu) = 0,5), nebo s prostorově centrovanou kubickou fází. Oblast přechodu od plošně centrované k prostorově centrované fázi existuje mezi 45 a 50 % PuO<sub>2</sub> (obr. 9 - čárkovaně). Pro interval 0,5 = Pu/(U+Pu) - 0,97 byla potvrzena jednofázová oblast přibližného složení M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s poměrem O/(U+Pu) = 1,51 až - 1,61 (vysoké obsahy Pu) a O/(U+Pu) = 1,70 až - 1,74 pro Pu/(U+Pu) = 0,58.

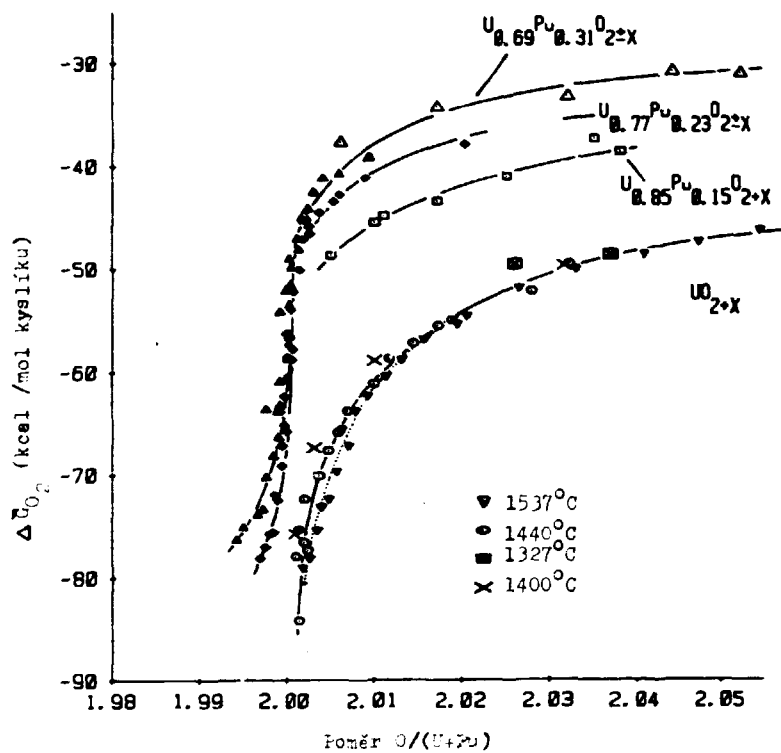
#### 4.2. Kyslíkový potenciál

Závislost kyslíkového potenciálu (parciální tlak kyslíku P<sub>O<sub>2</sub></sub> nebo parciální volná entalpie kyslíku ΔG<sub>O<sub>2</sub></sub> směsných uran-plutoniových oxidů) na stechiometrickém složení (U,Pu)O<sub>2+x</sub> nebo obráceně - závislost stechiometrického složení na kyslíkovém potenciálu, je podobná jako u čistého UO<sub>2+x</sub> jedním z rozhodujících parametrů chování paliva v průběhu přípravy a vyhořívání. Dokonce velmi malé odchylky od přesné stechiometrického složení obecně ovlivňují transportní vlastnosti - koeficienty samodifuze a difuze, růst zrna a pod., jakož i tepelnou vodivost jednofázového směsného paliva. Parciální tlak kyslíku je rovněž rozhodujícím faktorem pro tzv. "chemii paliva", tj. změny chemického stavu štěpných produktů a trans-uranů v průběhu vyhořívání paliva, a tudíž pro jejich redistribuci, uvolnění a eventuálně reakci s materiálem povlaku.

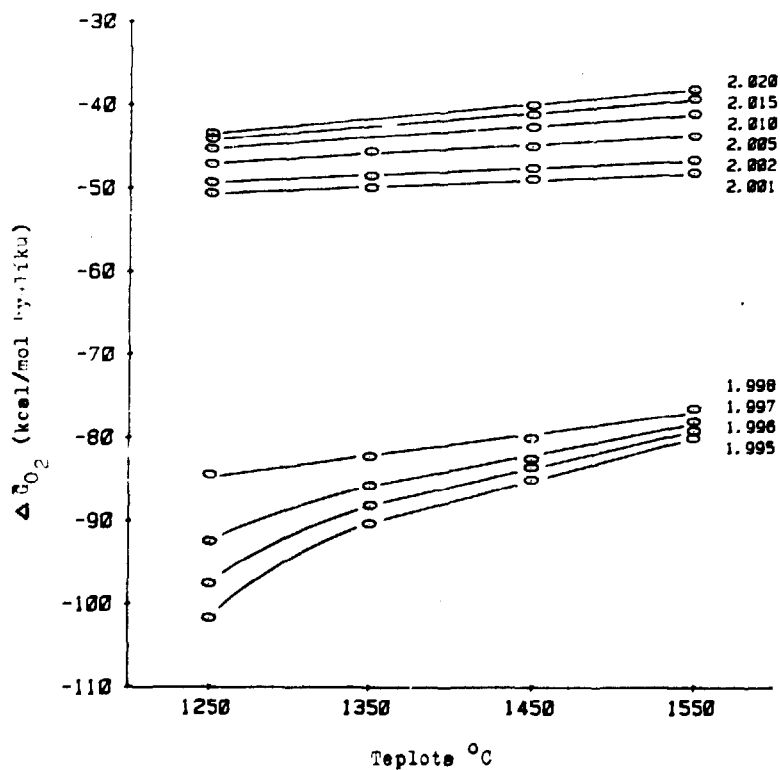
Měření kyslíkového potenciálu v závislosti na teplotě a složení oxidní fáze (koncentrace Pu od 10 do 40 at. %) byla publikována např. v pracích /24-27/. Obrázek 10 uvádí závislost ΔG<sub>O<sub>2</sub></sub> na O/M pro složení U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>O<sub>2+x</sub>, která je typická i pro jiné obsahy plutonia a vyšší teploty, jak potvrzuje např. obrázek 11. K největší změně v hodnotě ΔG<sub>O<sub>2</sub></sub> dochází ve všech případech při oxidaci (U,Pu)O<sub>1,99</sub> na (U,Pu)O<sub>2,01</sub>, přičemž tento skok je ještě výraznější, než u čistého UO<sub>2</sub>. Stechiometrické složení (U,Pu)O<sub>2,00</sub> leží v nejstrmější části křivky ΔG<sub>O<sub>2</sub></sub> - O/M, a odpovídá 100 kcal/mol (na obr. 11 je ΔG<sub>O<sub>2</sub></sub> počítána na 1 mol kyslíku, tzn., že je poloviční). Tato hodnota ΔG<sub>O<sub>2</sub></sub> odpovídá ΔG<sub>O<sub>2</sub></sub> směsi CO/CO<sub>2</sub> s poměrem 10/1 při teplotě 850°C, což prakticky znamená, že směsný oxid bude mít přesné stechiometrické složení, pokud je v rovnováze s uvedenou plynnou fází.

Diskutované experimentální výsledky a modelové výpočty (např. /28/) potvrzují tzv. pravidlo Merkina-McIvera, že kyslíkový potenciál směsných oxidů uranu a plutonia závisí především na vličině V<sub>Pu</sub> ("valence plutonia") a ne bezprostředně na koncentraci plutonia. Pro oxid složení U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2-x</sub> je V<sub>Pu</sub> definována vztahem  $V_{Pu} = 4 - \frac{2x}{y}$ . Toto pravidlo, které předpokládá, že v podstechiometrické fázi se vytvoří jednoduché defekty typu Pu<sup>+3</sup> asociované s nejbližší aniontovou vakancí, bylo potvrzeno pro koncentrace plutonia nad 11-15 mol. % a pro teploty do 1200°C. Pro nižší koncentrace plutonia modelové představy vyžadují experimentální potvrzení, které doposud chybí. Nicméně shodnost průběhu závislosti ΔG<sub>O<sub>2</sub></sub> - O/M a jejich systematický posuv se změnami koncentrace PuO<sub>2</sub> a teploty (obrázek 12), při prakticky identickém chování v oblasti malých odchylek od stechiometrie, umožňuje extrapolaci známých hodnot ΔG<sub>O<sub>2</sub></sub> do intervalu složení s obsahem PuO<sub>2</sub> pod 10 %.

Pro uran-plutoniové oxidy je nutno počítat s relativně velkými změnami stechiometrie v průběhu skladování hotových slinutých tablet. Původně podstechiometrické (U,Pu)O<sub>2-x</sub> palivo může v průběhu několika málo dní přejít do nepřípustné nadstechiometrie v důsledku povrchové



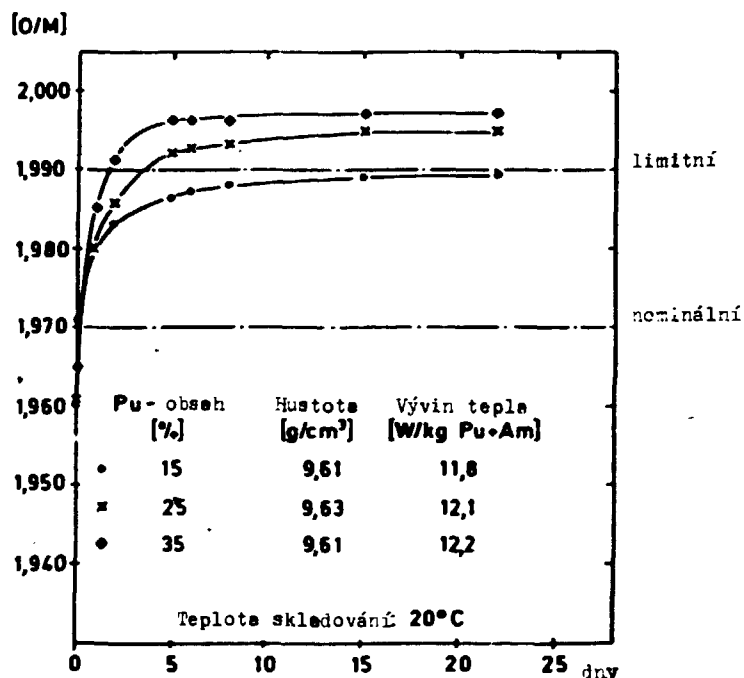
Obrázek 11  
Kyslíkové potenciály  
 $(U, Pu)O_{2+x}$  a  $UO_{2+x}$



Obrázek 12  
Závislost kyslíkového  
potenciálu na teplotě  
pro  $U_{0.77}Pu_{0.33}O_{2+x}$



reakce se vzdušnou vlhkostí. Jejich rychlý průběh je podporován vývinem tepla při rozpadu převážně Pu-238 a Am-241. Rychlost posuvu stechiometrie závisí pochopitelně na obsahu plutonia a jeho izotopickém složení. Jak ukazuje obrázek 13 /29/, ale také na charakteru porozity paliva. Protože zajištění nutného minimálního obsahu  $H_2O$  (1-2 ppm) ve skladovací atmosféře je technicky neproveditelné, navrhuje se skladovat palivo při teplotách nižších, než je teplota místnosti, při níž se skladuje uranové palivo.



Obrázek 13  
Vliv koncentrace Pu  
na posuv stechiometrie

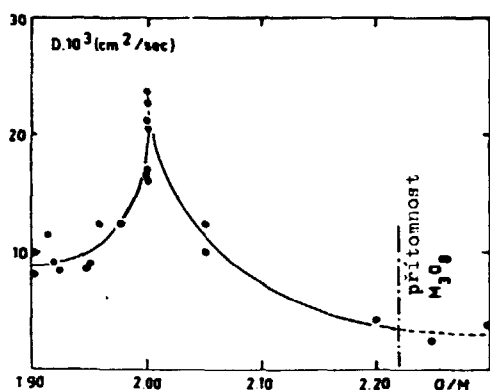
Odlišnost oxidačně-redukčního chování směsného paliva od chování čistého  $UO_2$  se projevuje především při vyhořívání v reaktoru, zvláště při vysokých hodnotách vyhoření. Původní fáze  $(U,Pu)O_{2-x}$  se mění na velmi složitý systém obsahující jak nově vznikající fázi  $(U,Pu)O_{2+x}$  s částečně inkorporovanými vzácnými zeminami, kde  $x$  roste s úbytkem atomů  $^{235}U$  a štěpitelného plutonia, tak i některé prvky (např. Mo) s variantním stupněm oxidace. Kombinovaný vliv vyššího kyslíkového potenciálu  $(U,Pu)O_{2+x}$  (obr. 11) a odlišného spektra štěpných zplodin obecně způsobuje, že směsné palivo vytváří více oxidačního prostředí, než čistý  $UO_2$  /30,31/. V jedné z posledních prací /32/ věnované měření kyslíkového potenciálu vyhořelého paliva a axiální redistribuci kyslíku při přechodových stavech a při odstavení reaktoru, se upozorňuje na existující odchylky mezi experimentálními hodnotami a modelovými výpočty. Stanovení kyslíkových potenciálů vyhořelého směsného paliva o složení odpovídajícím požadavkům LWR a obecně chemie tohoto paliva se v současné době dostávají do popředí zájmu z hlediska poškození povlaku při interakci s palivem /33/.

#### 4.3. Tepelná vodivost

Tepelná vodivost  $\lambda$  pevných roztoků  $(U,Pu)O_{2+x}$  s molovým obsahem  $1uO_2$  20 % a hustotou blízkou 95 % teor. byla vypočtena dle rovnice (3) na základě měření koeficientu difuze pro vedení tepla  $D$ , skutečné hodnoty vzorku  $d$  a měrného tepla  $C$  /34/.

$$\lambda = D \cdot d \cdot C \quad (3)$$

Obrázek 14 reprodukován z této práce, ukazuje velmi výrazný vliv stechiometrie na vlničiny  $D$  a tudíž i na tepelnou vodivost s maximem pro složení  $(U,Pu)_{2,00}$  při nízkých teplotách.

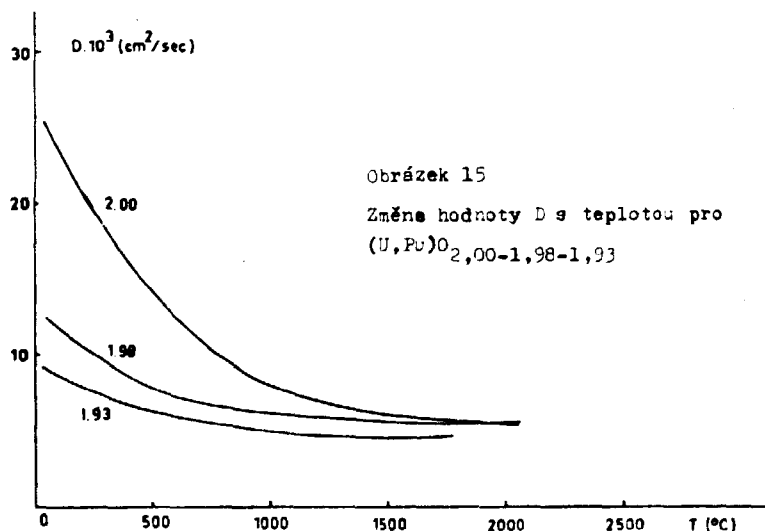


Obrázek 14

Vliv poměru O/M na hodnotu D

tých ve vztahu (3). Hodnoty  $\lambda$  jsme přepočítali na jednotky SI. Tabulované hodnoty tepelné vodivosti sledují pro stechiometrický oxid asi do 1000°C obecnou lineární závislost fononové vodivosti (5); s rostoucí podstechiometrií se rozsah platnosti vztahu (5) zužuje (do asi 600°C pro  $(U,Pu)O_{1,93}$ )

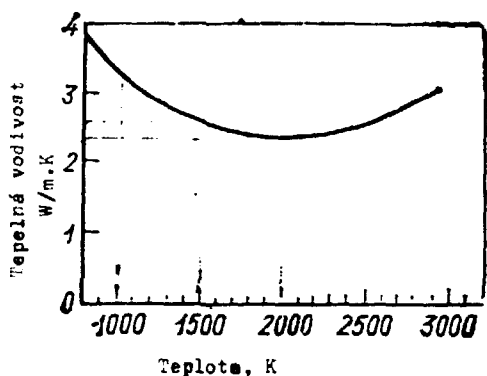
$$\lambda = (A + BT)^{-1} \quad (5)$$



Obrázek 15

Změna hodnoty D s teplotou pro  $(U,Pu)O_{2,00-1,98-1,93}$

Změny tepelné vodivosti směsného oxidu  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$  (bez bližšího určení stechiometrie) s teplotou jsou podle experimentální práce z roku 1973 uvedeny na obrázku 16 /35/. Hodnoty odečtené z křivky na tomto obrázku jsou ve velmi dobré shodě s výsledky Van Craeynesta a Weillbachers v celém teplotním rozsahu. K ocenění vlivu koncentrace  $PuO_2$  ve směsném palivu na jeho tepelnou vodivost, můžeme použít srovnání s čistým  $UO_2$ . Z literárních údajů o tepelné vodivosti  $UO_{2,00}$  se přikláníme k výsledkům velmi pečlivě japonské studie /36/, která vylučuje pochybnosti o přesné stechiometrii vzorků s hustotou  $95 \pm 1$  % teo. Podle této práce konstanty A a B pro výpočet  $\lambda$   $UO_{2,00}$  v teplotním rozsahu 688 až 1668 K jsou  $(3,29 \pm 0,19) \cdot 10^{-2}$  mK/W, respektive  $(2,36 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$  m/W; veličiny tepelné vodivosti čistého  $UO_2$  vypočtené na jejich základě pro některé z teplot tabulky 8 jsou shrnuty v tabulce 9.



Obrázek 16  
Závislost tepelné vodivosti  
( $U_{0,8}Pu_{0,2}$ ) $O_2$  na teplotě

Tabulka 8

Tepelná vodivost ( $\lambda$ ) pevných roztoků  $(U,Pu)O_{2+x}$   
(D - koeficient difuze pro vedení tepla, d - hustota roztoku,  
C - měrné teplo)

T °C	$(U,Pu)O_{2,00}$ d = 10,5 g/cm <sup>3</sup>			$(U,Pu)O_{1,98}$ d = 10,44 g/cm <sup>3</sup>			$(U,Pu)O_{1,93}$ d = 10,30g/cm <sup>3</sup>		
	D.10 <sup>3</sup>	C.10 <sup>3</sup>	$\lambda$	D.10 <sup>3</sup>	C.10 <sup>3</sup>	$\lambda$	D.10 <sup>3</sup>	C.10 <sup>3</sup>	$\lambda$
	cm <sup>2</sup> /sek	cal/gK	W/mK	cm <sup>2</sup> /sek	cal/gK	W/mK	cm <sup>2</sup> /sek	cal/gK	W/mK
100	25,0	62,0	6,70	12,6	62,0	3,43	9,2	62,0	2,46
250	20,0	68,5	6,03	10,3	68,5	3,09	7,6	68,5	2,21
500	14,5	73,0	4,65	7,8	73,0	2,49	6,2	73,0	1,83
750	10,5	75,2	3,76	6,7	75,2	2,20	5,6	75,2	1,76
1000	7,9	78,2	2,72	6,3	77,5	2,14	5,2	77,5	1,74
1250	7,0	85,0	2,62	5,9	82,5	2,13	4,7	81,0	1,64
1500	6,1	93,7	2,52	5,6	89,0	2,18	4,5	85,5	1,66
1750	5,8	100,0	2,56	5,4	95,0	2,24	4,7	89,7	1,81
2000	5,4	105,0	2,49						

(Údaje pro měrné teplo autoři převzali z prací G.E. Mooers, K.K. Kelly: J. Am. Chem. Soc. 69, (1974) a A.E. Ogard, J.A. Leary, LADC 8620 - Conf. 6.70915-5.

Tabulka 9

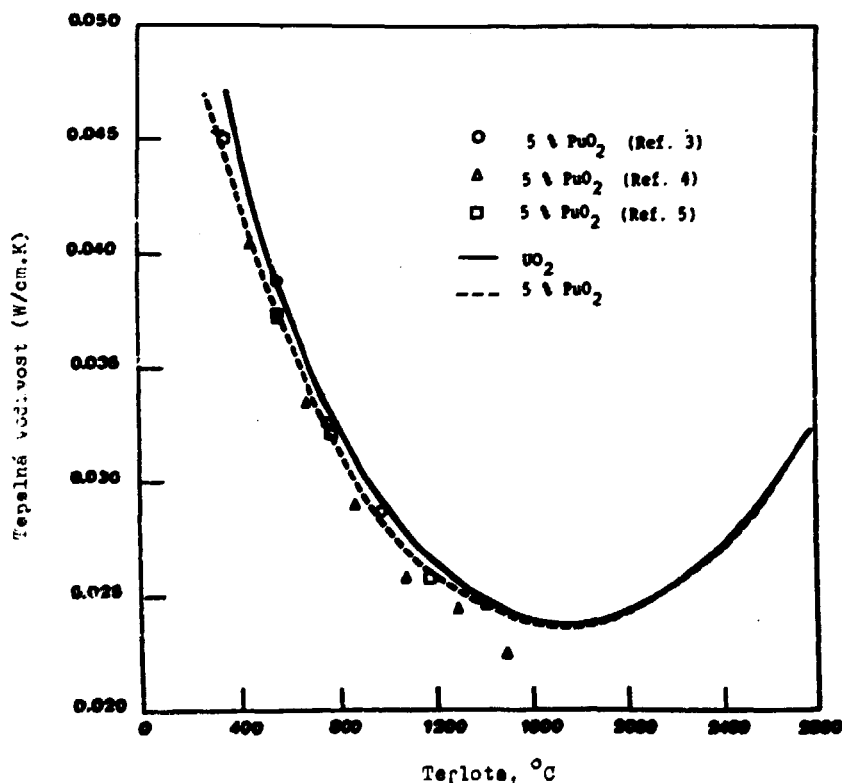
Tepelná vodivost  $UO_{2,00}$  (hustota 95 ± 1 % teor.)

T °C	500	750	1000	1250	1500
W/mK	4,65	3,65	3,00	2,55	2,28

Konfrontace těchto hodnot s údaji pro  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$ ,  $(U_{0,95}Pu_{0,05})O_2$  - obrázek 17 /37/ a pro čistý  $PuO_2$  /19/ dovoluje konstatovat, že tepelná vodivost stechiometrických směsných oxidů uranu a plutonia se bude lišit od tepelné vodivosti čistého  $UO_2$  jen velmi nepatrně a to jen při nižších teplotách. Podle výsledků publikovaných v reportu /38/ byl pozorován jistý růst středních hodnot tepelné vodivosti u směsných oxidů s koncentrací  $PuO_2$  15 mol. % ve srovnání s čistým  $UO_2$  a  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$ , přičemž tento efekt se zmenšoval s růstem teploty (interval 60-1000°C). Předpokládáme však, že tyto údaje mohli být ovlivněny způsobem přípravy vzorků a nepřesným stanovením stechiometrie. Do této úvahy není zahrnut vliv mikrostruktury, tj. velikosti zrn, charakteru porozity (otevřená, uzavřená) a tvaru pórů. Lze ovšem odůvodněně předpokládat, že zákonitosti změn tepelné vodivosti tablet směsného oxidu se změnami mikrostruktury budou obdobné zákonitostem, známým pro individuální  $UO_2$  a jiné kysličníkové materiály, připravované metodami práškové metalurgie. Například autoři práce /39/ navrhlí pro korekci tepelné vodivosti slinutých vzorků  $UO_2$  a  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$  s hustotami od 72,3 do 100 % teor. vztah (6), v němž  $\lambda_p$  je tepelná vodivost při dané porozitě,  $\lambda_0$  - tepelná vodivost při nulové porozitě, p - procentuální podíl porozity, T je ve °C.

$$\lambda_p = \lambda_0 [1 - (2,58 - 0,58 \cdot 10^{-3} T) \cdot p] \quad (6).$$

Souhrnem lze opakovat, že tepelná vodivost uran-plutoniového paliva závisí převážně na výchozí stechiometrii směsného oxidu a její hodnota významně klesá i při malých odchylkách poměru O/(U+Pu) od hodnoty 2,00.



Obrázek 17  
Tepelná vodivost  $UO_2$  a  $(U_{0,95}Pu_{0,05})O_2$ .

#### 4.4. Tepelná roztažnost

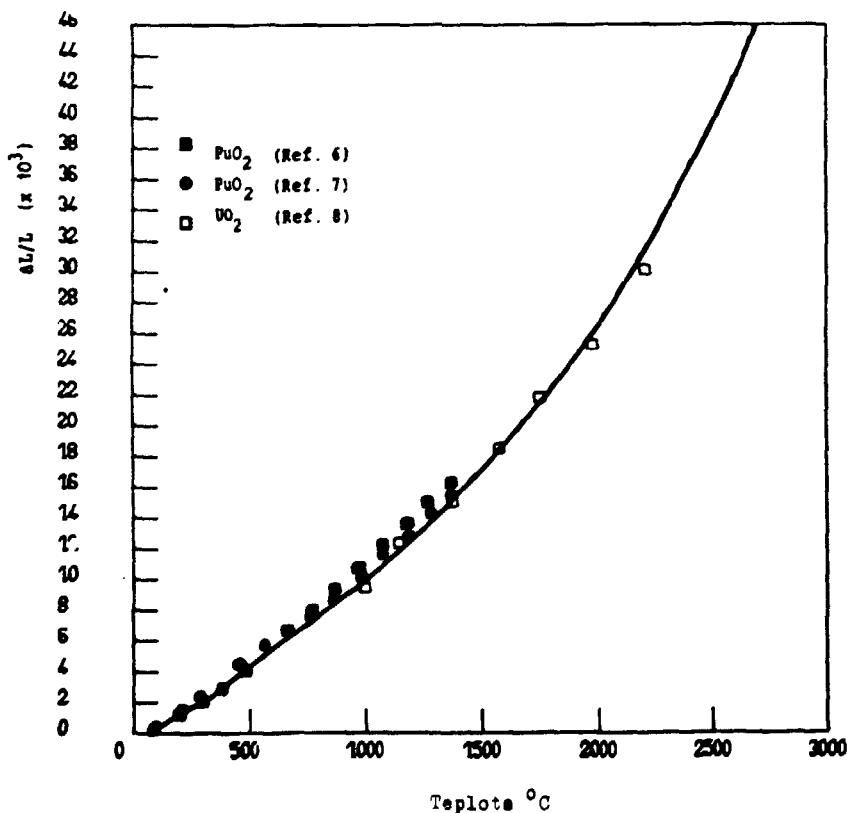
Pro výpočet tepelné roztažnosti směsných oxidů monografie /22/ uvádí obecný výraz (7); hodnoty konstant A a B z tohoto vztahu jsou pro různé obsahy  $\text{PuO}_2$  a různá stechiometrická složení v tabulce 10.

$$\alpha = A \cdot 10^{-6} (1 + B \cdot 10^{-4}) T \quad (7)$$

Tabulka 10  
Číselné hodnoty koeficientů A a B z rovnice (7) /22/

Složení	A	B
$\text{UO}_2$ ; 80 hm. % $\text{PuO}_2$	7,7176	10,4012
$\text{UO}_{2,01}$ ; 30 hm. % $\text{PuO}_2$	7,9772	5,9733
$\text{UO}_{2,05}$ ; 35 hm. % $\text{PuO}_2$	7,7180	6,63313
$\text{UO}_{2,10}$ ; 20 hm. % $\text{PuO}_2$	7,5353	13,8453
$\text{UO}_{2,13}$ ; 12,5 hm. % $\text{PuO}_2$	9,0176	2,9803
$\text{UO}_{2,11}$ ; 5 hm. % $\text{PuO}_2$	7,4189	7,8943

Jiné literární přeměny uvádí pro teploty do  $1000^\circ\text{C}$  veličiny  $\alpha$  v rozmezí od  $11 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  -  $(\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25})\text{O}_2$  do  $8,6-10,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  pro  $(\text{U}_{0,8-0,5}\text{Pu}_{0,2-0,4})\text{O}_{1,97-1,99}$ . Srovnání hodnot tepelné roztažnosti čistých  $\text{UO}_2$  a  $\text{PuO}_2$  (pravděpodobně stechiometrického složení) na obrázku 18 /37/ dovoluje předpokládat, že k ocenění absolutních veličin tepelné roztažnosti  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  lze použít relevantních údajů pro libovolnou z výchozích komponent.



Obrázek 18  
Tepelná roztažnost  
 $\text{PuO}_2$  a  $\text{UO}_2$

## 4.4. Transportní vlastnosti

Provoz oxidového směrného paliva v průběhu jeho přípravy (vysokoteplotní slinování) a v reaktorových podmínkách je do značné míry závislý na mobilitě kationtové a aniontové složky. V  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  a  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  je podobně, jako v jiných oxidech s fluoritovou strukturou kvalifikační složička extrémně pohyblivá a to jak v případě přítomnosti intersticiálních iontů kvalifikát (malá odchylka od stechiometrie), tak i na přítomnosti kyslíkových vakancí (záporná odchylka). Kationtová mobilita je naopak velmi omezena a v relevantním intervalu stechiometrie představuje limitující faktor v difuzně řízeném přenosu hmoty, který je u paliva typický, např. pro růst arm. konečné fáze slinování, creep, vznik a pohyb kuliček štěpných plynnů, swelling a pod.

Procesy interdifuze ovlivňují v první řadě vlastní tvorbu pevného roztoku  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  během jeho přípravy z individuálních komponent. Difuze kyslíku je řídicím faktorem při oxidaci a redukci oxidového paliva v procesu redistribuce kyslíku v pevné fázi. V prvním případě určuje rychlost chemický difuzní koeficient  $\tilde{D}^0$ , v druhém případě (v rovnovážném stavu) - koeficient samodifuze -  $D^0$ .  $\tilde{D}^0$ , jehož hodnoty jsou velmi vysoké, je prakticky nezávislý na odchylkách od stechiometrie.  $D^0$  je výraznou funkcí hodnoty  $x$  v  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2+x}$  s maximem při  $x \approx 0,1/0,41$ .  $\tilde{D}^0$  podle /40/ je dá vztahem (8), tj. součinem  $D^0$  a termodynamického faktoru, který obsahuje změnu kyslíkového potenciálu  $\Delta \bar{G}_{\text{O}_2}$  se stechiometrií. Velmi malá závislost  $\tilde{D}^0$  na  $x$  je pak výsledkem protichůdného vlivu  $x$  na změnu  $D^0$  a termodynamického faktoru.

$$\tilde{D}^0 = D^0 \frac{2+x}{2RT} \frac{d(\Delta \bar{G}_{\text{O}_2})}{dx} \quad (8)$$

V literatuře existuje velká řada údajů o difuzivitě uranu a plutonia v stechiometrických a nestechiometrických  $\text{UO}_2$  a  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , ale hodně měření různých autorů se většinou shodují velmi špatně. Liší se nejen vlastní hodnoty koeficientů samodifuze, ale i veličiny aktivizačních entalpií, výše uvedených jejich teplotní závislost. Příčiny těchto neshod vyplývají pravděpodobně z různé proveniencce vzorků, rozdílných experimentálních technik, odlišných modelových předstev a v neposlední řadě neodečtením příspěvku povrchové difuze a difuze po hranicích arm. v polykrytalickém materiálu. Protože analýza těchto faktorů a posouzení údajů stanovených jednotlivými autory překračuje rámec této práce, omezíme se zde jen na stručný přehled výsledků několika vybraných autorů. Expon budeme předpokládat, že stechiometrické složení studovaných systémů odpovídá vzorcům uvedenému v citované práci; znovu připomínáme, že i velmi nepatrné odchylky od aniontové stechiometrie, tj. změny poměru  $\text{O}/(\text{U,Pu})$  nebo kyslíkového potenciálu, výrazně ovlivňují pohyblivost kationtů.

Weiser a Volletta /42/ stanovili na polykrytalických slinutých tabletách  $(\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15})\text{O}_{2,000-0,001}$  pro teplotní interval 1400-1600°C a interpolací do 2400°C závislost difuzních koeficientů  $D_{\text{U}}$  a  $D_{\text{Pu}}$  na teplotě (rovnice (9) a (10)), aktivizační entalpie je vyjádřena v joulech.

$$D_{\text{U}} = 2,48 \cdot 10^{-12} \exp(-283866/RT) \text{ m}^2/\text{sek} \quad (9)$$

$$D_{\text{Pu}} = 12,4 \cdot 10^{-12} \exp(-271723/RT) \text{ m}^2/\text{sek} \quad (10)$$

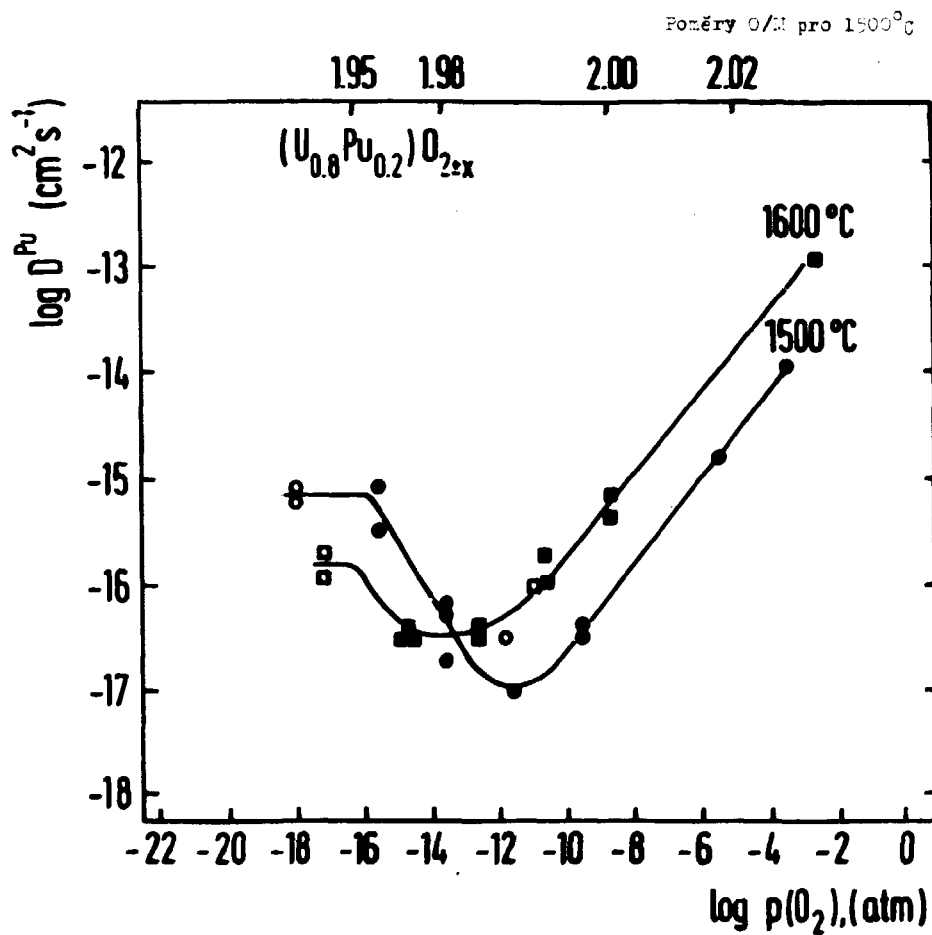
Z těchto hodnot a semikvantitativních pozorování v reťrovacím mikroskopu vyplynulo, že Pu difunduje v  $\text{O}_2$  poněkud rychleji, než uranový kationt v  $\text{PuO}_2$ . Absolutní hodnoty aktivizačních entalpií (ne však  $D$ ) uvedené v této práci velmi dobře souhlasí s výsledky fundamentální studie Alcocka /43/. V související publikované studii /44/ samodifuzi U a Pu v stechiometrických slinutých tabletách  $(\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15})\text{O}_{2,000-0,001}$  bylo pomocí měření  $d$ -spektrů zjištěno kvalitativně obdobné chování obou kationtů pro teploty 900-1600°C (rovnice (11) a (12)).

$$D_{\text{U}} = 2,84 \cdot 10^{-14} \exp(-154312/RT) \text{ m}^2/\text{sek} \quad (11)$$

$$D_{\text{Pu}} = 3,49 \cdot 10^{-14} \exp(-138164/RT) \text{ m}^2/\text{sek} \quad (12)$$

Relativně velmi nízké hodnoty jak aktivizačních entalpií, tak i  $D_0$  vysvětlovali autoři pravdě-  
podobnou, i když velmi malou, nadstechiometrií měřených vzorků.

Difuzním vlastnostem palivových materiálů se věnuje zvláště velká pozornost v posledních  
letech. V souhrnných pracích Matzeho lze najít rozbor všech navržených modelů transportu  
kationtů v individuálních  $UO_2$  a  $PuO_2$  i v jejich směsných systémech (např. /41,45/). Autor  
upozorňuje, že většina publikovaných výsledků měření difuzních konstant v  $(U,Pu)O_{2+x}$  je za-  
tížena chybou, vyplývající ze změny mocenství difundujících iontů, i ze změny mocenství iontů  
matrice (např.  $Pu^{+3}$  nebo  $U^{+5}$ ) nastávajících při malých změnách kyslíkového potenciálu atmosfé-  
ry, v níž jsou vzorky žhárny. Ze spolehlivé údaje považuje Matzke závislosti  $D_{Pu}$  změřené pro  
 $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2+x}$ , které uvádíme na obrázku 19. Zde vysokým parciálním tlakům kyslíku odpovídá  
nadstechiometrické složení směšného oxidu  $(U,Pu)O_{2,07}$  při  $1500^\circ C$ , malým pak podstechiometrie  
 $(U,Pu)O_{1,92}$  při téže teplotě. Výrazné minimum rychlosti difuze odpovídá podstechiometrickému  
složení  $(U,Pu)O_{1,98}$ . Jak tedy vyplývá z křivek na obr. 19, může kationtová difuze při konstant-  
ním  $p_{O_2}$  být pomalejší při  $1600^\circ C$  než při  $1500^\circ C$ .



. Obrázek 19

Závislost difuzního koeficientu plutonia  $D_{Pu}$  na parciálním  
tlaku kyslíku.

Obecné závěry nepovídají, že rychlost difuze čtyřmocných kationtů  $U^{+4}$  a  $Pu^{+4}$  je pří-  
bližně stejná a tudíž nezávisí na velikosti iontového poloměru. Iriton  $U^{+5}$  difunduje pome-  
leji než  $U^{+4}$  i když má menší iontový poloměr; obráceně pak  $Pu^{+3}$  s větším iontovým poloměrem  
má vyšší difuzní koeficient než  $Pu^{+4}$ ; to demonstruje závislost rychlosti difuze kationtu  
na koncentraci bodových defektů mřížky vyvolaných změnou poměru O/(U,Pu).

Fakt existence minima  $D_{eff}$  při  $O/(U+Pu) \sim 1,98$  má závažný praktický význam, vzhledem k tomu, že právě toto složení je velmi často specifikováno pro reálná Uran-plutoniová paliva. Podobné minimum bylo prokázáno (jak bude uvedeno níže) i pro chemickou difuzi nebo interdifuzi  $O$  a  $U$ . To ovšem znamená, že při sliňování v atmosféře s parciálním tlakem kyslíku, od povíhacího poměr  $O/(U+Pu) = 1,98$ , dojde k zpomalení homogenizace mechanické směsi  $UO_2$  a  $PuO_2$ . Tento prokázání může být vyřešen nastavením takové hodnoty  $p_{O_2}$ , při které se očekává rychlejší difuze, resp. interdifuze.

Difuzní homogenizaci v průběhu sliňování tablet připravených z práškových  $UO_2$  a  $PuO_2$  studoval Verma /46/. Východní preparáty měly následující charakteristiky: měrný povrch:  $UO_2 - 3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $PuO_2 - 13,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , resp.  $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ; velikost částic:  $UO_2 - 2,3 \mu\text{m}$ ,  $PuO_2 - 3,2 \mu\text{m}$ ; teploty sliňování ležely v intervalu  $1200-1600^\circ\text{C}$ . Sliňuté tablety byly vždy sliňovány v atmosféře s parciálním tlakem kyslíku zajišťujícím hodnoty stechiometrie  $O/(U+Pu) = 2,00$ . Za nejzávažnější považovat zjištění, že v případě velmi aktivního práškového  $PuO_2$  (vysoký měrný povrch) byla pozorována přednostní asimilace  $UO_2$  v  $PuO_2$  až do úplného vytvoření pevného roztoku. Pokud měrné povrchy obou komponent byly stejné, toto asymetrické chování se nevykytovalo. Teplotní závislost interdifuze kationtů odpovídala vztahu (13)

$$\tilde{D} = 2,55 \cdot 10^{-11} \exp(-2,22 \cdot 10^5/RT) / \text{m}^2/\text{sek} \quad (13),$$

který relativně dobře souhlasí s výsledky práce /47/; z ní uvádíme v tabulce 11 průměrné difuzní koeficienty stanovené na základě koncentračních profilů.

Tabulka 11  
Koeficienty interdifuze  $D$   $(U,Pu)O_2$

$T$ $^\circ\text{C}$	$O/(U+Pu)$	$\tilde{D}(\text{m}^2/\text{sek})$	Pu at. %
1600	1,95	$1,3 \cdot 10^{-13}$	15
1675	1,98	$3,1 \cdot 10^{-14}$	15
1675	1,97	$3,0 \cdot 10^{-13}$	15
1750	1,97	$4,3 \cdot 10^{-13}$	15
1800	1,998	$4,2 \cdot 10^{-13}$	2,5

Z tabulky je zřetelný výrazný vliv kyslíkového potenciálu, který se projevuje minimem difuzních rychlostí při  $O/(U+Pu) \sim 1,98$ .

V provozovaném jaderném palivu oxidového typu, které se vyznačuje malou tepelnou vodivostí, vznikají velké teplotní gradienty mezi centrem a povrchem tablet. Teplotní gradient je potenciální silou pro pohyb atomů homogenní vícekomponentní fáze  $(U,Pu)O_{2+x}$ , který může mít za důsledek i segregaci, pokud jedna z komponent přednostně difunduje k horké (nebo studené) části. Difuzní tok pod vlivem teplotního gradientu je vždy úměrný  $D$  (nebo  $\tilde{D}$ ) a  $Q$  - transportnímu teplu. Existuje řada prací věnovaných studiu termodifuze kyslíku a kationtů  $(U,Pu)O_2$  v ozářeném a neozářeném palivu /32,41, 48-54 a jiné/. Podobně jako v případě chemické termodifuze se modelové představy a kvantitativní hodnoty difuzních koeficientů a  $Q$  prozatím zcela neshodují, zvláště pro termodifuzi kovů v podstechiometrických oxidech.

Termodifuze kyslíku v  $UO_{2+x}$  a  $PuO_{2-x}$  je velmi výrazná. V podstechiometrickém palivu kyslík migruje směrem k nižším teplotám (tj. k povlaku), v nadstechiometrických oxidech je směr opačný (střed tablet), což mluví o záporné hodnotě  $Q$  jak pro pohyb kyslíkových vakencí, tak i intersticiálních iontů. Hodnota  $Q$  při malých odchylkách od stechiometrie se rovná přibližně  $-10^4 \text{ kJ/mol}$  a s růstem  $x$  ( $0,06-0,16$ ) se blíží k nule; tak vyjadřuje závislost na mocnosti uranu a plutonia. Bari a Schmecher /49/ zjistili, že vliv podílu plutonia na velikost  $Q$  je velmi malý. Redistribuce kyslíku v palivu při ozařování je důležitým faktorem změny chemického stavu paliva a proto musí být brána v úvahu při ocenění jeho celkového chování. Nedávno Leasmann /55/ navrhl výpočetní model, který predikuje radiální změny poměru  $O/(U+Pu)$  při stechiometrických a přechodových stavech nad- a podstechiometrického paliva v závislosti na



průměrné vyhoření, radiální tepelní gradienty a šase. Model UNKAD (oxygen redistribution) je již integrován do globálního programu pro výpočet chování paliva v provozních podmínkách.

Ve směsném palivu, jehož složení je typické pro rychlé reaktory a za podmínek provozu tohoto paliva, bylo pozorováno sráživé zvýšení koncentrace plutonia v centrální horké části současně s migrací pórů a vytvářením centrální dutiny. Obecně proces termální redistribuce plutonia je velmi komplexní a nejčastěji se výrazněji projevuje až po dlouhodobém ozařování (více než 10 000 hodin) a velmi vysokých teplotách v centru tablet ( $1300^{\circ}\text{C}$ ). K vyjasnění rozsahu eventuální termální denonogenizace směsného paliva lehkovodních reaktorů jsou nutné další experimentální práce. Pro redistribuci uranu a zvláště plutonia není vyloučen mechanismus vypařování a kondenzace, kdy se opět projevuje silná závislost na poměru  $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu})$  a tím na koncentraci plutonia. Pro palivo rychlých reaktorů uvádějí autoři práce /56/ jako optimální hodnotu  $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu}) \sim 1,075$ , při níž je vypařování kongruentní.

## 5. Výroba směsného uran-plutoniového paliva

### 5.1. Technologie výroby

Proces výroby směsného oxidového paliva se v zásadě neliší od procesu výroby  $\text{UO}_2$ . Oba typy paliv se vyrábí postupy práškové metalurgie, tj. lisování a sítování tablet, které se pak plní do zircalovových povlaků. Jediným rozdílem je způsob přípravy výchozích práškových materiálů: obohacený práškový  $\text{UO}_2$  se zpravidla připravuje konverzí  $\text{UF}_6$ , práškový  $\text{PuO}_2$  nebo práškový  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  jsou získávány z odpovídajících nitratových roztoků.

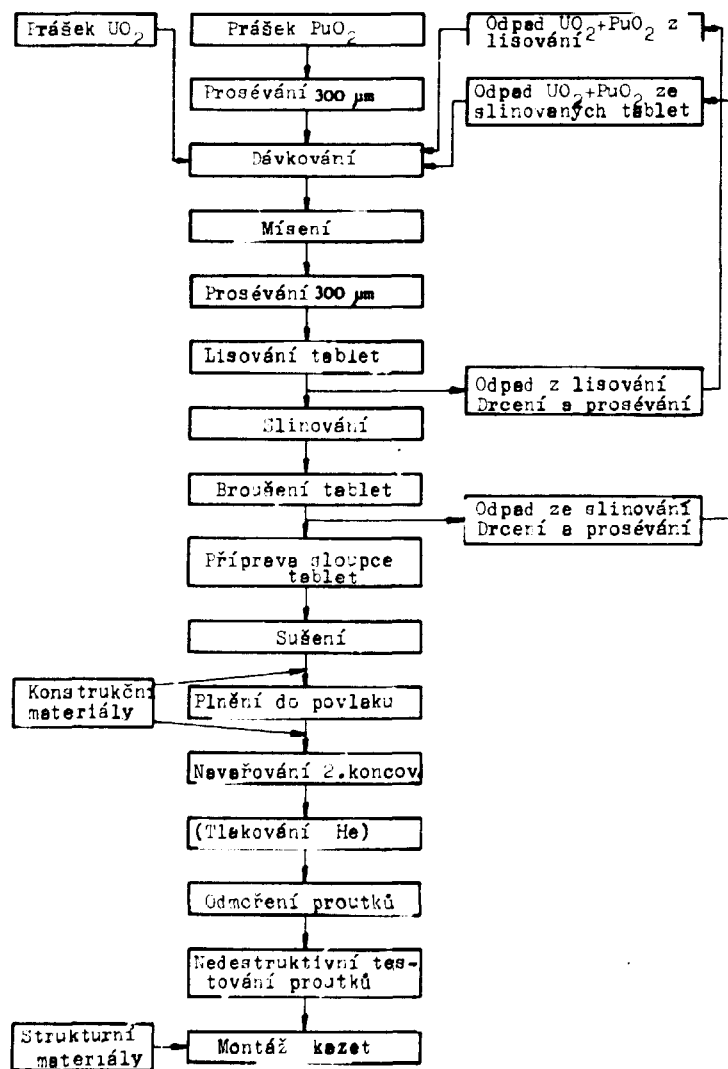
O základních požadavcích na průmyslovou technologii výroby paliva, specifických pro přítomnost plutoniové komponenty, jsme se již zmínili v předchozích kapitolách. Lze je shrnout do 3 kritérií:

- 1) Veškerý oxid plutonia musí být úplně rozpustný v koncentrované kyselině dusičné, což znamená omezit na minimum podíl individuální fáze  $\text{PuO}_2$  v palivu.
- 2) Výchozí práškové materiály, obsahující plutonium, musí být v maximální možné míře bezprašné.
- 3) Je nutno omezit počet, zjednodušit a automatizovat technologické operace, při kterých se manipuluje s práškovými materiály.

Tato kritéria vyplynula ze zkušeností, získaných především v Belgii, NSR, Francii a Japonsku v průběhu poloprůmyslové výroby a přepracování směsného paliva LWR. Proto standardní původní technologie, které přesně sledovaly osvědčené postupy výroby  $\text{UO}_2$  (a v zásadě i technologická zařízení, jen s umístěním v rukavicových boxech) byly modifikovány jak s ohledem na požadavky přepracování (rozpustnost plutonia), tak i na požadavky zvýšené radiační ochrany personálu.

Průmyslové používané varianty technologie přípravy práškového  $\text{UO}_2$  jsou dostatečně známé; jsou detailně popsány např. v naší dřívější práci /57/. Příprava druhé komponenty výchozí suroviny směsného paliva -  $\text{PuO}_2$  - začíná srážením některé z nerozpustných sloučenin plutonia (oxalátu, peroxidu nebo hydroxidu) z jeho nitratového roztoku po odtrenění hlavního podílu uranu a štěpných zplodin (proces PUREX). Srážení se provádí za podmínek, které zajišťují jednak úplnost reakce, jednak vznik dobře filtrovatelných krystalů. Podobně jako v případě  $\text{UO}_2$ , se morfologické charakteristiky výchozí sráženiny promítají do vlastností prášku  $\text{PuO}_2$ , který je produktem následující termické dissociace. Aktivita práškového  $\text{PuO}_2$ , tj. velikost a porozitě částic a měrný povrch, závisí pochopitelně i na teplotě a době kalcinace. Maximální hodnoty měrného povrchu práškového  $\text{PuO}_2$  odpovídá teplotě zihání  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  kolem  $400^{\circ}\text{C}$  /13/. Ve francouzském závodě na přepracování ozařovaného paliva v Le Hague se používá srážení oxalátu plutonia, který po promytí a sušení se kalcinuje při teplotě  $450^{\circ}\text{C}$ .

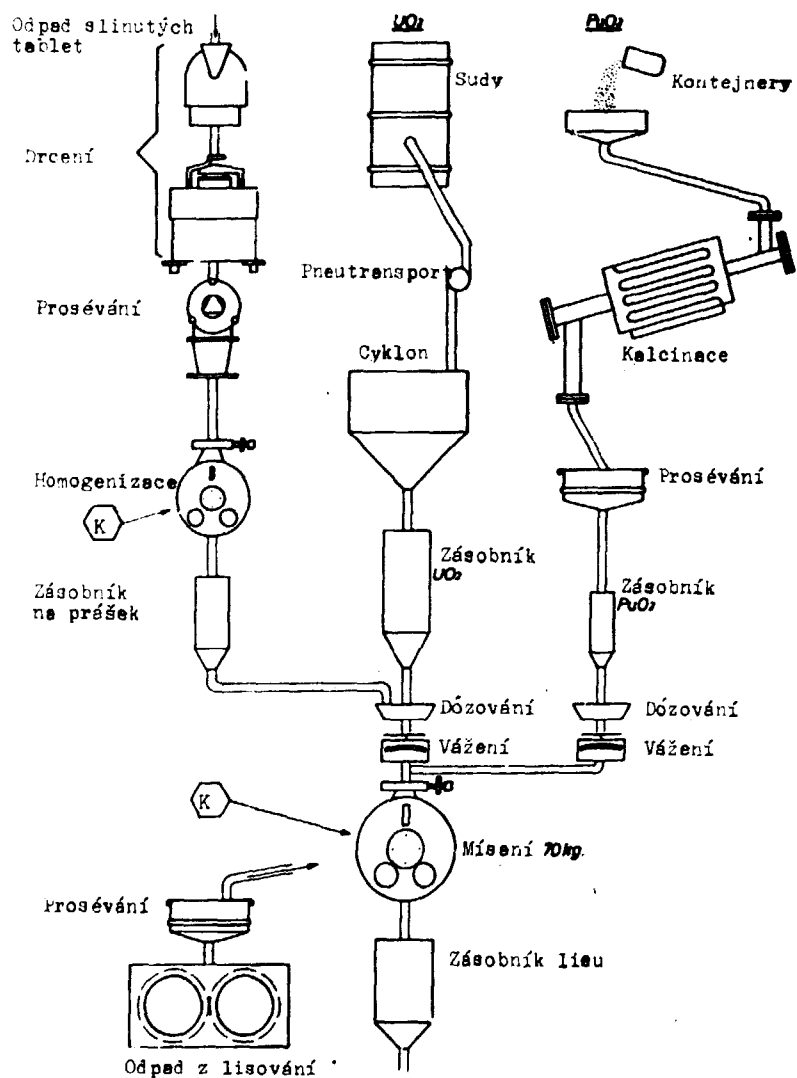
Blokové schéma tradičního způsobu přípravy tablet směsného paliva je znázorněno na obrázku 21. Uvedený technologický proces byl používán v poloprovozním závodě Belgonucléaire v Molu /58/.



Obrázek 20

Blokové schéma klasické výroby smíšeného paliva (Belgonucléaire).

Obrázek 21 ukazuje podrobněji přípravu výchozí směsi práškových  $UO_2 + PuO_2$  (jsou také vyznačena místa odběrů vzorků na kontrolu kvality).



Obrázek 21

Referenční technologie přípravy směsi práškových  $UO_2 + PuO_2$ .

Používá se volně tekoucí práškový  $UO_2$ , umožňující přidání až 30 hm. % netekoucích prášků, aniž by se ovlivnilo plnění lisovacích matic. Tak je možno vypustit granulaci. Prášek  $PuO_2$  se upravuje kalcinací na požadovanou velikost měrného povrchu a pak prochází 300  $\mu m$  sítí, přestože specifikace a kritéria přijatelnosti vyžadují, aby 100 % práškových částic mělo rozměry menší 100  $\mu m$ . Práškové odpady z lisování a slinování tablet se přidávají k základní směsi v množstvích do 10, resp. 5 %. Velmi důležitá operace mísení (homogenizace) se provádí v cylindrickém rotačním zařízení, jehož pracovní objem se postupně zvětšuje z 1 na 50 l. Po ukončení homogenizace a sítování se před lisováním ke směsi přidává 0,3 hm. % stearátu Zn. K lisování se používá tlaku 3 t/cm<sup>2</sup>. Čtyřhodinové slinování při teplotě cca 1700°C (s předslinováním při 900°C se uskutečňuje ve zvlhčené atmosféře Ar nebo dusíku s 5 obj. % H<sub>2</sub>). Koncentrace H<sub>2</sub>O nastavuje žádaný parciální tlak kyslíku. Díky standardním vlastnostem výchozích práškových materiálů, dodržení stanovených limitů technologických faktorů a uplatnění systému kontroly kvality, zaručuje proces automaticky dosažení specifikovaných parametrů výsledních tablet. Závod Belgonucléaire v Desselu byl uveden do komerčního provozu v r. 1973 po 10letém vývoji a 2letém poloproduktu. Jeho kapacita může dosáhnout 35 t (U+Pu)/rok. Prakticky identický technologický proces je využíván v sesterském závodě CEA v Cadarache ve Francii, který pracuje od roku 1970 a má stejnou výrobní kapacitu. Směsné palivo vyrobené v obou závodech bylo použito jako část vsázek pro následující termální energetické a experimentální reaktory: BR-3 a Venus (Belgie), CNA-Chooz, BOLE (Francie), Gergliano (Itálie), Dodewaard (Holandsko), Oskarshem (Švédsko) a NPD (Kanada). Celkově bylo k roku 1985 zpracováno kolem 8000 kg (U+Pu) a vyrobeno přes 6300 proutků směsného paliva pro PWR a BWR /59/. Přes výborné provozní výsledky se však ukázelo, že jak čerstvé palivo, tak i palivo ozářené do 34 Gwd/t (max. lineární zatížení 340 W/cm) je nevhovující vzhledem k velkému podílu plutonia, které se nerozpouští v kyselině dusičnané (45 % celkového množství /59/). Tento fakt a vlastní technologické zkušenosti vedly k modifikaci procesu a zdokonalení automatizace jednotlivých operací do stavu "hands-off". Nová automatická zařízení umožnila rovněž urychlit proces výroby a tak snížit profesionální dávky.

Hlavní změna samotné technologie (zkušebně od r. 1983, plný provoz od r. 1985), spočívá v zavedení operace přípravy základní směsi  $UO_2 + 30$  %  $PuO_2$  společným mletím výchozích práškových  $UO_2$  a  $PuO_2$ , i odpadních směsných materiálů ze stupňů lisování a slinování. Tato základní směs se při následující operaci mísení ředí práškovým  $UO_2$  do potřebné koncentrace oxidu plutonia. Další postup (obrázek 20) zůstává beze změny, pouze se vypouští operace prosévání. Proces pojmenovaný MIMAS zajišťuje při přepracování paliva prakticky úplný převod plutonia do nitrátového roztoku a zvýšenou homogenitu distribuce plutonia v palivových tabletech. Ve francouzském závodě v Cadarache pokračují současně i práce na zdokonalení přímého postupu výroby bez přípravy základní směsi, který se opírá o zkušenosti získané při výrobě paliva pro rychlé reaktory.

V r. 1985 Belgonucléaire a francouzské COGEMA uzavřely smlouvu na rozšíření kooperace v oblasti plutoniového paliva pro termální reaktory, zahrnující obsáhlý program výzkumu a vývoje s cílem zlepšit jak kvalitu paliva, tak i provozní zařízení /60/. Byla vytvořena nová firma COMMOX, která bude komercionalizovat směsné palivo. Ve stejném roce EdF oznámila své rozhodnutí recyklovat plutonium ve svých 900 MW reaktorech. Protože podle současných odhadů existující výrobní kapacity nebudou po r. 1995 schopny pokrýt poptávku, začne tato firma provozovat v letech 1993-1994 závod MELOX (100-120 t (U+Pu)/rok) v lokalitě Marcoule. Jeho výstavba začala v letošním roce.

Západoněmecká společnost ALKEM rovněž začátkem sedmdesátých let zahájila výrobu většího množství směsného paliva, přičemž byl adaptován osvědčený postup přípravy tablet  $UO_2 - RBU$ . Bylo vyrobeno více než 8000 palivových proutků, hlavně pro reaktory Gundremmingen (BWR) a Obrigheim (PWR). Toto palivo dosáhlo úspěšně maximálního lokálního vyhoření 20 000, respekt. 41 000 Mwd/t (U+Pu) /61/. Ukázalo se však, že palivo nespĺňuje nový požadavek rozpustnosti plutonia a to vedlo ALKEM k rozpracování dvou nových technologických procesů a jejich zavedení od r. 1981. První z nich, OCOM (pro zpracování výchozího  $PuO_2$  z Le Hague), vznikl optimalizací klasické technologie. Schéma celého procesu je stejné jako v případě postupu MIMAS a používá se rovněž koncepce základní směsi. Hlavní podíl  $UO_2$  (z procesu AUC) se k nastavení žádané koncentrace Pu přidává v druhé operaci po ukončení společného mletí základní směsi.

Prásto, že rozemletá směs 70 %  $\text{UO}_2$  + 30 %  $\text{PuO}_2$  přestává být volně tekoucí, při mísení asi v měrného množství volně tekoucího  $\text{UO}_2$  vytváří materiál vhodný pro přímé lisování. Mletí a zvláště následující mísení jsou klíčovými operacemi pro dosažení homogenní distribuce plutonia. Velmi jemnozrnný materiál základní směsi má totiž vysokou tendenci k vytváření aglomerátů, což může vést k segregaci  $\text{PuO}_2$ . Pro přípravu základní směsi byl vyvinut speciální kulový mlyn /67/. Jeho byl i schématický popis je v dostupné literatuře ojedinelý. V převážné většině se pouze konstatuje vysoká nebo zvýšená úroveň mechanizace a automatizace jednotlivých operací s použitím stínění a dálkového ovládní bez bližšího popisu. Tak v referátu /63/ lze najít nástin směru vývoje robotizace operací předávání zásobníků a  $\text{PuO}_2$ , odtírání vzorků a třídění tablet. Závod společnosti ALKEM v Hameau má kapacitu 18 t (U+Pu)/rok s plánovaným nárůstem do 40 t/rok k roku 1990. Rukavicové boxy, ve kterých je umístěna plutoniová technologie, se nacházejí v ocelovém ochranném krytu rovněž podtlakovaném vůči atmosféře výrobní haly (podtlaková). Mezi boxy a krytem, krytem a halou a konečně i mezi halou a vnější atmosférou jsou použity absolutní filtry, přičemž tlak postupně klesá a v bo-  
 xech je nejnižší.

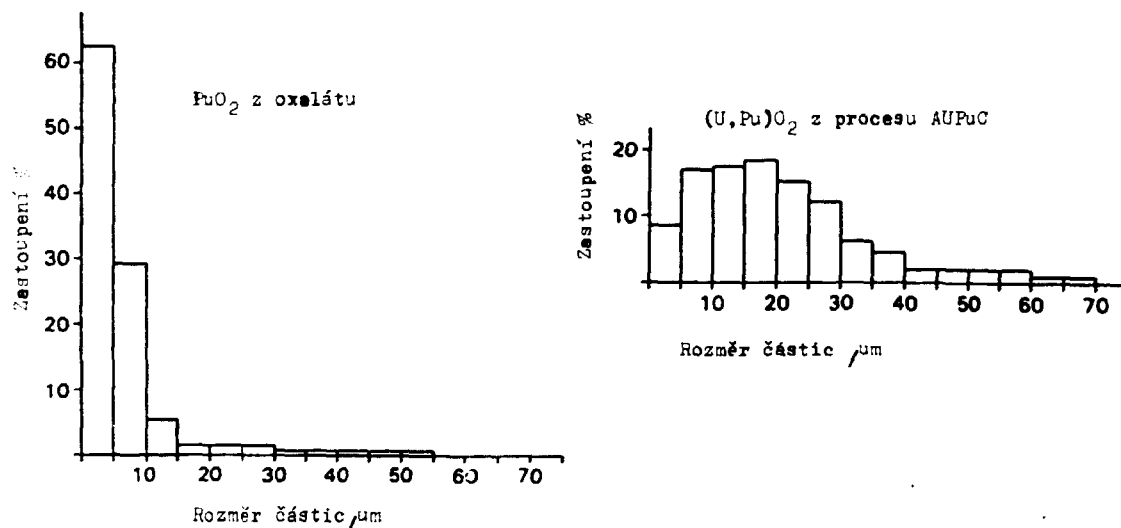
Přes veškeré bezpečnostní opatření zahrnují popsané postupy inherentní riziko, vyplývající z prakticky nevyhnutelného uzezení částic  $\text{PuO}_2$  na stěnách rukavicových boxů a zařízení. Z tohoto hlediska jsou výhodnější technologie, u kterých je vyloučena manipulace s individuálním práškovým  $\text{PuO}_2$ , mísení i mletí a které vycházejí ze společného roztoku obsahujícího plutonium a Uran. Příkladem úspěšné technologie spolusrážení je proces AUFUC (Ammonium-Uranyl-Plutonyl-Carbonate) - vyvinutý společností ALKEM na základě procesu AUC. Po uvedení přepracovatelského závodu ve Wackersdorfu má tento proces zajistit perspektivní dlouhodobou recyklaci plutonia v reaktorech MSR. I zde je využívána přednost přípravy základní směsi s vysokou koncentrací plutonia, tj. omezení objemů, zpracovávaných v plutoniové větvi. V případě AUFUC základní směs obsahuje do 40 % Pu. Proces začíná smísením potřebných množství nitrátových roztoků U(VI) a Pu(IV) v nádobě s bezpečnou geometrií. Výsledná koncentrace (U+Pu) dosahuje cca 400 g/l. Přidáním koncentrované  $\text{HNO}_3$  oxiduje čtyřmocné plutonium na šestimocný plutonyl, který se spolu s uranylovými ionty sráží jako srážná fáze tetraammonium-trikarbonato-dioxouranat-plutonatu  $(\text{NH}_4)_4(\text{U,Pu})\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ . Ke srážení se používá plynného  $\text{NH}_3$  a  $\text{CO}_2$ , podobně jako při AUC. Po ukončení srážení dané šarže se hrubozrnný AUFUC bezproblémově filtruje, promývá a pak se jednostupňově kalcinuje i redukuje na  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  ve směsi  $\text{H}_2/\text{N}_2$  při teplotě kolem 750°C (např. /61, 62, 64-66/). Výsledný prášek srážného oxidu má základní vlastnosti (tvar částic, porozita, měrný povrch, obsah  $\text{F}^-$ , atd.) velmi podobné vlastnostem  $\text{UO}_2$  z procesu AUC. Velmi důležitým faktem je, že jak práškový AUFUC, tak i  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  jsou volně tekoucí a mohou být transportovány pneumaticky. Přitom jsou dostatečně bezpečné. Charakteristiky typického směsného oxidu z AUFUC uvádí tabulka 12 podle /62/.

Tabulka 12

Základní vlastnosti práškového  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$   
 z procesu AUFUC

Měrný povrch (BET)	5 - 7 $\text{m}^2/\text{g}$
Stechiometrie O/(U+Pu)	2,07 - 2,12
Typná hustota	2 $\text{g}/\text{cm}^3$
Setřepná hustota	3 $\text{g}/\text{cm}^3$
Tekutost	dobrá
Hustota tablet po standardním lisování a sfinování	10,25 - 10,55 $\text{g}/\text{cm}^3$
Rozpusťnost v $\text{HNO}_3$	99,5 %

Obrázek 22 demonstruje přednost spolusrážení oxidů oproti přípravě z oxalátu z hlediska výskytu jemné frakce 5 μm, která by při hypotetické havárii mohla proniknout do lidského organismu přes plíce /61/. Práškový (U,Pu)O<sub>2</sub> z procesu AUPuC se dále zpracovává obdobně, jako materiál z postupu OCOM s přihlédnutím k optimalizaci vztahu mezi hustotou tablet po lisování a elinování.



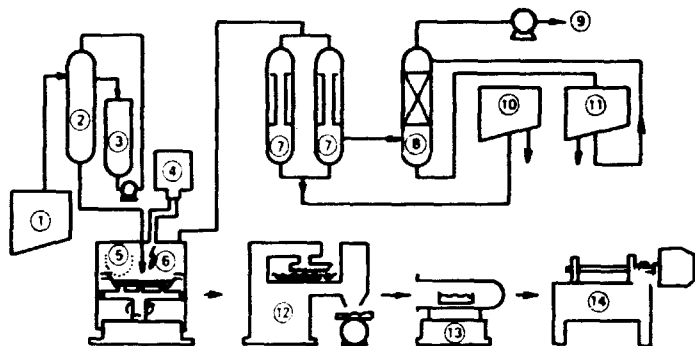
Obrázek 22  
Rozložení velikostí částic PuO<sub>2</sub> a (U,Pu)O<sub>2</sub>

Tabulka 13 shrnuje k prosinci roku 1986 zkušenosti KWU/ALKEM se směsným U-Pu palivem zdokonalenými postupy.

Tabulka 13  
Provozní zkušenosti NSR se směsným palivem

Elektrárna (typ)	Rok vsázky kazet se směsným oxidem	Počet kazet se směsným palivem (all-MOX)	Počet palivových proutků	Maximální lokální vyhoření MWd/kg(U+Pu)
MZFR, Karlsruhe (PWR)	1972	8	296	14
KWO, Obrigheim (PWR)	po 1972	33	5940	41
		13	2282 (OCOM) 58 (AUPuC)	44
GKN, Neckarwesthe (PWR)	po 1982	20	4100 (OCOM)	46
KKU, Unterweser (PWR)	po 1984	12	1883 (OCOM)	33
			949 (AUPuC)	33
BZN-2, Beznau-2 (PWR)	po 1984	16	2864 (OCOM)	31
KKG/BAG, Grafenrheinfeld (PWR)	po 1985	16	3264 (OCOM)	27
			512 (AUPuC)	27

Japonské organizace Plutonium Fuel Development Facility a Plutonium Fuel Fabrication Facility (PFPP) se od roku 1966, resp. 1972 podílely na vývoji technologie výroby směšného paliva pro rychlý reaktor a pokročilé termální reaktory ATR - prototyp Fugen. Recyklace plutonia v komerčních LWR je v současné době považována v Japonsku za velmi perspektivní a opírá se o zkušenosti, získané při výrobě více než 58 t paliva pro Fugen (konec r. 1984 /67/). Japonsko disponuje originálním postupem přímé konverze směsi nitrátových roztoků uranu a plutonia na směšný oxid s libovolnou koncentrací Pu pomocí mikrovlnového ohřevu. Schéma polo-provozního zařízení pro tento proces o kapacitě 2 kg (U,Pu)O<sub>2</sub>/den reprodukuje obrázek 23 /68,69/.



- |                                  |  |
|----------------------------------|--|
| 1) Násobník směšného roztoku     | 8) Skrubber                                |
| 2) Násobník s přesným objemem    | 9) Plynová výpust                          |
| 3) Přepačová nádržka             | 10) Náčoba pro HNO <sub>3</sub>            |
| 4) Jednotky mikrovlnového ohřevu | 11) Náčoba pro HNO <sub>3</sub> ze skrubru |
| 5) Denitrační aparatura          | 12) Oškrabovací zařízení                   |
| 6) Denitrační náčoba             | 13) Kalcinačně-redukční pec                |
| 7) Kondenzátor                   | 14) Kulový mlýn                            |

Obrázek 23

Schéma konverzní linky (2 kg MOX/den.) na základě mikrovlnového ohřevu roztoků U a Pu.

Připravená směs roztoků Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> a UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se zavádí z tanku o přesném objemu do denitrační jednotky, kde se ohřívá pomocí mikrovlnového zdroje. Zde dochází při teplotách do 400°C k vypařování HNO<sub>3</sub> a termálnímu rozkladu směsi nitrátů na PuO<sub>2</sub>-UO<sub>3</sub>. Vlastnosti produktu denitrace závisí hlavně na výkonu mikrovlnového zdroje. Směs PuO<sub>2</sub>-UO<sub>3</sub> se lehce oškrabuje z denitrační náčoby a postupuje na z hodinovou kalcinaci na vzduchu při ~800°C; kalcinací se odstraní zbytkové oxidy dusíku a UO<sub>2</sub> přechází na U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Podmínky kalcinace a následující redukce (4 hodiny při cca 700°C v N<sub>2</sub> s 5 % H<sub>2</sub>) mají jako u všech podobných procesů zásadní vliv na vlastnosti výsledného směšného oxidu. Práškový směšný oxid získaný tímto postupem je plně rozpustný v HNO<sub>3</sub>, má stabilní kvalitu, je dobře slinovatelný. Výhodou je i malé množství technologických odpadů. V lokalitě přepracovatelského závodu v Tokai je dokorčována nová provozní linka Plutonium Fuel Production Facility, obsahující 2 samostatné větve pro rychlé palivo a palivo ATR s počáteční kapacitou 5, resp. 40 t (U,Pu)O<sub>2</sub>/rok. Obě větve jsou prakticky plně automatizovány a dálkově ovládný, takže jsou považovány za demonstrační prototyp budoucího průmyslového závodu.

V USA firma Kerr-McGee rozpracovala a společnost General Electric zdokonalila proces COPRECAL, zahrnující spolusrážení uranu a plutonia čpavkem, který poskytuje rovněž plně rozpustný směšný oxid /70-72/. Srážení se provádí při vysokých hodnotách pH, což zajišťuje dobrou filtrovatelnost sraženiny a vylučuje selektivní srážení jedné z komponent. Směs poly-ururétu amonného a Pu(OH)<sub>4</sub> se dvoustupňově kalcinuje (max. teplota 700°C) a následně redukuje při 700-800°C ve fluidním loži. Existující zařízení má kapacitu 0,5 kg práškového (U,Pu)O<sub>2</sub>/hod.

## 2.2. Kontrola kvality

Kvalita směrného Uran-plutoniového paliva, tj. stupeň shody charakteristik produktu s předem specifikovanými požadavky, je zajišťována podobně jako v případě běžného paliva pomocí komplexní kontroly všech technologických operací, meziproductů a konečného produktu - palivových proutků, resp. kazet. Systém kontroly kvality vychází z konkrétní technologie a dosaženého stupně jejího zvládnutí. Tento systém stanovuje přípustné odchylky od nominálních parametrů jednotlivých technologických operací, meziproductů i productů, jakož i typ a frekvence kontrolních měření. Rozsah kontrolních operací se logicky redukuje směrem od před-provozní etapy výroby k náběhové a rutinní výrobě. Podrobněji jsme tento proces popsali v naší práci /57/, kde lze rovněž najít popis řady kontrolních metod, které jsou vhodné pro oba typy paliv -  $UO_2$  a  $(U,Pu)O_2$ . Proto se zde omezíme jen na velmi stručný obecný výklad a metody specifické pro kontrolu kvality směrného paliva.

Typický systém kontroly kvality, používaný Belgonucléaire /58/ zahrnuje:

- in-line: 100%-ní nedestruktivní kontrola (např. vizuální kontrola průměru tablet, délky sloupce tablet, hotových proutků)
- on-line: statistická nedestruktivní kontrola (např. rozměr tablet, obsah vlhkosti, složení reakčních plynů)
- off-line: statistická destruktivní kontrola (chemické analýzy obsahu Pu a nečistot, stanovení poměru  $O/(U+Pu)$ , keramografie, metalografie).

Maximální rozměr částic  $PuO_2$  je obsažen v certifikátu výrobce, kromě toho veškerý práškový  $PuO_2$  je síťován před operací mísení s  $UO_2$ . Finální kontrola se provádí statisticky na základě keramografie a  $\alpha$ -autoradiografie slinutých tablet. V případech jakýchkoli odchylek technologických parametrů od normy, se používá statistická nebo 100%-ní neutronoradiografie hotových proutků.

Nominální obsah Pu, definovaný jako  $Pu_{celk.}/U + Pu_{celk.}$ ,  $Pu_{\text{štep.}}/U + Pu_{celk.}$  nebo  $^{239}Pu_{ekv.}/U + Pu_{celk.}$  atd., se nastavuje přesným vážením vypočtených množství obou surovin před mísením na základě známého izotopického složení plutonia a poměrů  $Pu/PuO_2$  a  $U/UO_2$ . Pokud se ke směsi přidává odpad z lisování nebo slinování tablet, bere se do úvahy izotopické složení a poměr  $U,Pu/(U,Pu)O_2$ . Na tyto výpočty existují výpočetní programy, rovněž jsou programovatelná dózovací zařízení váh. Kromě toho se provádí statistický odběr vzorků směsi prášků po mísení (cca 5 g) pro coulometrické stanovení obsahu Pu. Jestliže nalezená relativní odchylka mezi vypočtenou a specifikovanou koncentrací Pu převyšuje 0,5 %, přidává se ke směsi odpovídající množství  $PuO_2$  nebo  $UO_2$  a operace mísení se opakuje. V postupech spolusrážení je nominální obsah plutonia zajišťován přesným dózováním roztoků a přesně stanovenou koncentrací Pu a U. Statisticky se kontroluje koncentrace Pu ve směrném roztoku.

Homogenita rozložení plutonia je v podstatě daná ověřenou efektivitou mísícího zařízení, proto se homogenita připravené směsi ověřuje opět pouze statisticky, stejnou metodou jako v případě kontroly obsahu plutonia. Základní charakteristika palivových proutků ( $^{239}Pu_{ekv.}/cm$ ) je opět zajišťována nepřetržitým monitorováním všech technologických parametrů a faktorů, ovlivňujících reprodukovatelnost této veličiny (izotopické složení, nominální obsah Pu, velikost částic  $PuO_2$ , makrohomogenita a hustota tablet). Přesto se tato charakteristika ještě kontroluje pomocí aktivního  $\gamma$ -scanningu všech finálních palivových proutků. Zdrojem záření je buď  $^{252}Cf$  nebo vlastní  $\gamma$ -záření. Gamma-scanningový test podává nutnou informaci na základě integrace údajů o izotopickém složení výchozích materiálů, mikro- a makrohomogenitě uvnitř tablet, hustotě a průměru tablet, mezerách mezi tabletami a o geometrických vadách tablet. Počítač zároveň zaznamenává celkové množství štěpitelného plutonia přítomného v každém palivovém proutku, čímž se pro danou šarži výchozí průřezové směsi bilancuje materiál, který prošel celým technologickým procesem.

Alfa-kontaminace na povrchu proutků smí dosáhnout pro celý povrch maximálně úrovně 10 000 rozpadů/min. Při eventuálním překročení této hodnoty se provede dekontaminace acetonem a jemnozrnným ( $1\mu m$ ) práškem  $Al_2O_3$ . Ostatní testy a specifikace se pro směrné palivo prakticky neliší od přijatých pro komerčně vyráběné palivo LWR /57/.



### 5.3. Skladování a manipulace se smíšeným palivem

Z hlediska kritičnosti nevyvolává skladování kazet s  $(U,Pu)O_2$ , ať již čerstvých nebo vyhořelých, problémy odlišné od uranového paliva. Čerstvé kazety mají zpravidla v libovolných podmínkách skladování  $K_{eff}$  o něco menší než ekvivalentní kazety  $UO_2$ .

Vzhledem k neutronové emisi izotopů plutonia a  $\gamma$ -záření  $^{241}Am$  a  $^{247}U$  (dceřinné prvky  $^{241}Pu$ ) musí být při skladování a manipulaci s čerstvými kazetami respektovány stejné zásady jako ve výrobním závodě.

Při transportu vyhořelých kazet obsahujících smíšený oxid je nutno počítat s následujícími fakty /73/:

- neutronové dávky na vnějším povrchu kontejneru je přibližně dvojnásobná, což může ovlivnit kapacitu existujících transportních kontejnerů,  $\gamma$ -aktivita je zhruba identická;

- zbytkové energie smíšeného paliva je přibližně o 20 % vyšší, než u uranového paliva při stejné hloubce a průběhu vyhoření. Tento rozdíl je o mnoho menší než ty, které se vyskytují mezi běžnými kazetami s rozdílnou hloubkou vyhoření nebo dobou chlazení; existující transportní kontejnery jsou proto vyhovující.

Předchozí údaje o výrobě smíšeného paliva dávají představu o rozsahu transportních operací od výrobců k reaktorům, které již byly uskutečněny.

## 6. Chování paliva v reaktoru

### 6.1. Radiační chování

V předchozím textu jsme se již zmínili, v jakém objemu bylo smíšené palivo pokusně použito v experimentálních a energetických reaktorech (převážně Belgie, NSR, Japonsko). Jak v průběhu ozařování, tak i při poradičních hodnocení byly získány zkušenosti, které dávají určitou představu o podobnosti či odlišnosti chování smíšeného paliva a paliva  $UO_2$ . Poradiční hodnocení ozařovaných proutků pokrečuje přirozeně i v současné době. Je ovšem nutno podotknout, že většina poradičních experimentálních výsledků byla prozatím získána na palivu, vyrobeném klasickou (tj. nezdokonalenou) technologií mísení práškových surovin a tudíž nutně obsahující velkou množství čisté plutoniové fáze.

Publikované výsledky /60, 73-78/ dovolují určit několik předběžných závěrů:

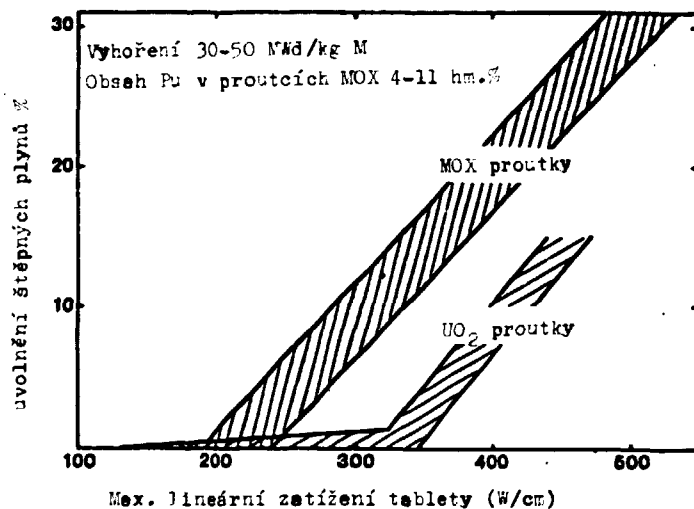
- obecné chování palivových proutků (resp. kazet) se smíšeným palivem je nejen vyhovující, ale z hlediska výskytu poruch je dokonce lepší, než chování uranového paliva;

- v nominálních provozních podmínkách smíšené palivo vykazuje menší mechanickou interakci s povlaskem (PCMI).

Nejrozsáhlejší belgický program studie chování smíšeného paliva při vysokých vyhořeních (do 65 MWd/kg v BR-3 a DODEWAARDu), ukázal, že umístění tablet  $(U,Pu)O_2$  do daného povlasku neovlivňuje prodloužení proutku. Radiační růst zircaloyového povlasku zůstává klíčovým parametrem. Na druhé straně poněkud odlišné vlastnosti tablet  $(U,Pu)O_2$  (zhuštění, swelling, creep) hrají významnou roli v průběhu změn průměru proutku po uzavření mezery mezi palivem a povlaskem. Vlastnosti povlasku přetvářejí být tudíž jediným rozhodujícím parametrem. Protože práškový  $UO_2$  použitý pro výrobu smíšeného paliva nebyl totožným s materiálem standardního uranového paliva, lišili se i jiné parametry tablet (hustota, tvrdost, mezera), nejsou tyto výsledky jednoznačné. U řady proutků bylo zaznamenáno větší relativní zmenšení průměru než u proutku  $UO_2$ ; v jiné ozařovací sérii tyto hodnoty byly srovnatelné /75/. Swelling  $(U,Pu)O_2$  je považován za menší než u uranového paliva a hodnoty creepu jsou větší, což autoři vysvětlují odlišnostmi kyslíkových potenciálů, jakož i rozdíly v distribucích štěpení a teploty v obou typech tablet při daném výkonu a vyhoření. Podle KWU/ALKEM /78,79/, které posuzovaly smíšené palivo s maximálním středním vyhořením kazety 35 MWd/kg svědčí výsledky poradičního výzkumu vzhledem ke změně průměru proutku (cladding creep down) o identickém chování smíšeného a uranového paliva.

Shodně s belgickými údaji byly při daném vyhoření konstatovány menší integrální změny objemu směsného paliva, vyvolávané zpočátku doslinováním a později swellingem.

Podíl štěpných plynů uvolňovaných ze směsného paliva vyrobeného klasickou technologií je obecně větší (obrázek 24). Podobné výsledky byly zaznamenány také jak u francouzského, tak i německého nezdokonaleného paliva. Za převládající příčinu je považována poněkud nižší hustota směsných tablet, odlišná mikrostruktura, která vede k mikroskopicky nebo lokálnímu štěpení a především přítomnost diskretních částic  $\text{PuO}_2$ . Lokální vyhoření částice  $\text{PuO}_2$  může totiž dosáhnout až 300 MWd/kg Pu. Tato zjištění potvrzují výrazný vliv mikrostruktury výchozího paliva včetně homogenity distribuce plutonia na uvolňování štěpných plynů při ozeřování. Modelové výpočty provedené Belgonucléaire pomocí doplněného kódu COMETHE, ukázaly jednoznačný dopad zvýšeného lokálního štěpení a poklesu tepelné vodivosti na aglomerátech Pu při heterogenním rozložení plutonia.



Obrázek 24

Uvolnění štěpných plynů z paliva BR-3.

V současné době se shromažďují údaje o chování paliva z procesů MIMAS, OCOM, AUPuC, které se podle prvních sdělení ukazuje velmi nedějným. Demonstrční proutky s palivem MIMAS byly ozářeny do extrémně vysokých hodnot vyhoření (80 MWd/kg u špičkové tablety). Kontrola prvních kazet s palivem AUPuC a OCOM po vyhoření 34 MWd/kg, resp. 26 MWd/kg rovněž přinesla výborné výsledky. Uvolnění štěpných plynů, změřené na dvou proutkách paliva AUPuC, bylo totožné s hodnotou pro  $\text{UO}_2$ . Tyto nové typy uran-plutoniového paliva jsou z hlediska rozložení plutonia dostatečně homogenní, nicméně i zde je nutné k zamezení nečistého lokálního vývinu tepla specifikovat maximální přípustnou velikost eventuálních částic obohacených plutoniem. Podle /79/ závisí tato velikost na obsahu štěpitelného plutonia v dané částici podle vztahu (14), kde  $d$  je přípustný průměr v  $\mu\text{m}$ ,  $c_{\text{Pu}_{238}\text{O}_2}$  je koncentrace  $\text{Pu}_{238}\text{O}_2$  v %.

$$d \leq \frac{10^4}{c_{\text{Pu}_{238}\text{O}_2}} \quad (14)$$

Tak pro teoreticky maximální 100 % obohacení štěpitelným plutoniem vychází průměr částice rovný 100  $\mu\text{m}$ . Podrobný model vlivu přítomnosti částic obohacených plutoniem na uvolnění štěpných plynů, zahrnující vliv mikrostruktury matrice, byl vypracován v Belgonucléaire /80/. Srovnání difuzních výpočtů (COMETHE III) s výsledky poradičního hodnocení paliva s různými velkými aglomeráty  $\text{PuO}_2$  ukázalo, že pouze v případě 6-ti mikronových částic bude uvolnění štěpných plynů podobné jako u  $\text{UO}_2$ . Pokud plutonium je koncentrováno v aglomerátech  $\approx 100 \mu\text{m}$ , uvolnění štěpných plynů probíhá o mnoho rychleji v důsledku velmi vysokého vyhoření v centrální oblasti částice. Komplikovanější model umožňuje predikovat chování paliva s aglomeráty o rozměrech 6-100  $\mu\text{m}$ .

Při vysokých vyhořeních přispívá směsného paliva k ověření vnitřního tlaku plynu v proutkách helium, které se generuje v důsledku trojčlenné štěpení a  $\alpha$ -rozpadu transuránových prvků (hlavně  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ). Experimenty na HPR a proutky s počátečním tlakem He 1 atm. byly následujícího kolobry (tabulka 14).

Tabulka 14  
Směry otevu helia ve směsném paliv v závislosti na vyhoření

Střední vyhoření proutky MWd/t	Množství He po ukončení kampaně v počáteč- ního množství
48	100
58	113
65	116

byly dále ozářeny při proměnném zatížení do 60, resp. 77 MWd/kg bez jakýchkoliv negativních důsledků. KWO/ALKEM /78/ provedla 27 rampových zkoušek zkrácených proutků se "standardním" a AUPUC palivem, jejichž podmínky uvádí tab. 15 a tab. 16.

často uvedené proutky byly úspěšně provozovány až do vyhoření MWd/kg a tak demonstrovaly schopnost směsného paliva splnit požadované kritérium na protlak.

Shovrní směsného paliva při přechodových stavech a rampach se ověřoval prozatím na omezeném počtu proutků, avšak s velmi pozitivními výsledky. Na HPR-3 byl proveden experiment s výrazně proměnným zatížením, který vedl k počtení proutků  $\text{UO}_2$ , přičemž veškeré proutky  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  zůstaly neporušené. Dva z těchto proutků s vyhořením 47 MWd/kg

Tabulka 15  
Charakteristiky proutků použitých k rampovým experimentům

3,2 hm. $^{238}\text{Pu}$ v přírodním U			
Průměr tablet	9,08 mm	Celková délka	385 mm
Hustota tablet "standardní"	10,2 g/cm <sup>3</sup>	Délka palivového sloupce	310 mm
AUPUC	10,35 g/cm <sup>3</sup>	Mezere po průměru	0,2 mm
Zry-4 povlek. po odstranění prutí		Tlak He	22,5 bar.
Rozměry povleku	10,7 x 9,20 mm		

Tabulka 16  
Parametry rampových experimentů s proutky směsného paliva na KWO a HPR Petten

	KWO (U,Pu) $\text{O}_2$ standardní	HPR Petten	
		(U,Pu) $\text{O}_2$ standardní	(U,Pu) $\text{O}_2$ AJPuC
Počet proutků	14	10	3
Rozsah vyhoření (MWd/kg)	9 - 21,8	9,3 - 32,1	27
Lineární zatížení před rampou (W/cm)	160 - 360	290	265
po rampu (W/cm)	270 - 420	480 - 560	420 - 480
Rychlost zvýšení zatížení (W/cm min)	70 - 100	100	100 - 120

lábní z těchto proutků nebyl porušen, přestože dosažené hodnoty lineárního zatížení po zvýšení výkonu značně přesahovaly limitní hodnoty pro proutky s kyslíčkem proubitým o stejném vyhoření. Poradiční hodnocení dále ukázalo, že po rampách nastaly rozměrové změny v režim běžných pro palivo  $UO_2$ , ovšem množství uvolněných štěpných plynů bylo poněkud vyšší. Programy kvantifikace odolnosti směsného paliva k rampovému zvýšení výkonu po předchozím dlouhodobém stabilním ozebování pokračují ve všech výše zmíněných režimích. Rovněž pokračují studie chemického stavu směsného paliva po vyhoření s důrazem na složení vrstvy uzavírající mezeru a na oxidaci povlaku. Prozatím výsledky reaktorového vybití směsného paliva jsou tedy pozitivní; rozšíření experimentálních údajů, které je očekáváno v blízké budoucnosti, umožní verifikovat příslušné výpočetní modely chování tohoto paliva a zvolit optimální varianty jeho aplikace jak z hlediska fyziky reaktorů, tak i z hlediska materiálových vlastností.

#### 6.3. Radiologické důsledky vybití směsného paliva

Podrobný rozbor radiologického zatížení personálu jednotlivých provozů palivového cyklu směsného paliva uskutečnila Komise evropského společenství, jejíž výsledný report /81/ se opírá o 10 nezávislých prací provedených Belgoclésaire, ORA, DOE atd. Jako tzv. referenční technologie bylo uvažováno: skladování 4 t  $UO_2$ , výroba 150 t paliva ročně (mísení  $UO_2$  -  $PO_2$ ), provoz 3000 MW<sub>tep</sub> reaktoru s 33 t směsného paliva v zóně (obohacení Pu 4,2%), vyhoření 33 MWd/kg a přepracování vyhořelého paliva obsahujícího plutonium 1. a 2. generace s produkcí  $PO_2$ .

Profesionální expozice byly vypočteny pomocí deterministické metody zahrnující veškeré činnosti daného provozu, typy personálu, časové snímky jednotlivých činností a také ozební radiologických podmínek. Tabulka 17 shrnuje absolutní a diferenciální expozice pro 2 palivové cykly - a palivovou zónou bez Pu a obsahující 10 t štěpitelného plutonia. Jak je patrné, vybití plutonia vede jen k malému zvýšení kolektivního dávkového ekvivalentu - maximálně o 10 %.

Tabulka 17

Kolektivní profesionální expozice dvou referenčních palivových cyklů

Operace	Celotělový kolektivní dávkový ekvivalent manSv		
	Cyklus bez Pu	Recyklace 10 t št. Pu	Rozdíl
Skladování $PO_2$	považován za 0	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
Výroba $(U, Pu)O_2$	považován za 0	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
Provoz FWR	$6,3 \cdot 10^1$	$5,5 \cdot 10^1$	- 8,0
Přepracování vyhoř. paliva	2,4	3,4	1,0
Výroba $PO_2$	2,5	4,1	1,6
Transport	považován za 0	1,2	1,2
Celkem	$7,7 \cdot 10^1$	$8,6 \cdot 10^1$	8,7

Tento výsledek, jakož i dílčí výsledky, jsou v dobrém souladu s údaji nezávislého programu NSR "Alternative Entsorgung" /82/, který udává maximálně 15%-ní zvýšení kolektivního dávkového ekvivalentu. Vypočtené individuální profesionální dávky a dávky vyplývající pro obyvatelstvo z recyklace plutonia, jsou výrazně pod hranicí povolené normy.

#### 4.3. Vícenásobné recyklování plutonia

Při opakovaném recyklování plutonia v LWR dochází logicky ke změně zastoupení jednotlivých izotopů. Spolehlivost výpočtů tohoto zastoupení závisí na kvalitě používaných vstupních údajů (štěpné průřezy) a na výpočetním programu pro vyhořívání paliva. Autor práce /6/ měl k dispozici databanku NEPAK, programy HAMMOR a KORIGEN. Výsledky jeho modelových výpočtů ukazují, že po 5. recyklování plutonia se usazuje přibližně rovnovážné složení, pokud k výrobě směrného paliva je vždy použit přírodní uran a plutonium se generuje v průběhu každé reaktorové kampaně z daného množství paliva.

Relativní podíly izotopů plutonia po 1. a 5. reaktorové kampani (v obou případech po přepracování a celkem po 7 letech od vyjmutí z reaktoru) uvádí tabulka 18.

Tabulka 18

Zastoupení izotopů plutonia po 1. a 5. cyklu  
paliva 1300 MW LWR;  
původní obohacení 3,2 %  $^{235}\text{U}$ , vyhoření 33 MWd/kg

	$\text{Pu}^{(0)}/\text{Pu}_{\text{celk}}^{(0)}$ %	$\text{Pu}^{(5)}/\text{Pu}_{\text{celk}}^{(5)}$ %
$^{236}\text{-Pu}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$
$^{238}\text{-Pu}$	1,50	2,13
$^{239}\text{-Pu}$	59,5	43,6
$^{240}\text{-Pu}$	21,3	28,6
$^{241}\text{-Pu}$	9,4	11,0
$^{242}\text{-Pu}$	5,3	14,7
$\text{Pu}_{\text{štěp}}$	68,9	54,6
$\text{Pu}_{\text{celk}}$ kg/t(U+Pu)	9,19	19,4

Pro pětinasobnou recyklaci je nejvýznamnější pokles podílu  $^{239}\text{-Pu}$  z cca 60 % na cca 44 % a nárůst podílu  $^{242}\text{-Pu}$  z 5 na 15 %. Relativně malý vzestup obsahu  $^{241}\text{-Pu}$  je dán 7letým odstupem od vyjmutí paliva z reaktoru, při kterém dochází k rozpadu asi 30 % jeho původního množství. Tím podíl štěpitelného plutonia limituje k dostatečně vysoké úrovni cca 55 %. Velmi důležité je, že obsah  $^{238}\text{-Pu}$ , které vyvolává problémy při přepracování (jeho vysokenergetické  $\alpha$ -záření degraduje tributylfosfát) nerůstá jen nepatrně. Výhodný je i pokles koncentrace krátkodobého  $^{236}\text{-Pu}$ , jehož dceřinný prvek  $^{208}\text{-Tl}$  je zdrojem tvrdého  $\gamma$ -záření a vyvolává problémy při fabrikaci, skladování a transportu palivových kezet.

Podobné výpočty pro recyklování plutonia vlastní proveniencí pro 1000 MW LWR (obohecení 3,34 % a vyhoření 30 MWd/kg) byly provedeny i za poněkud změněného předpokladu /5/: časový odstup jednotlivých kampaní byl stanoven na 6let a zmenšující se hodnota štěpitelného plutonia byla v každé následující kampani kompenzována zvýšením obohacení uranem  $^{235}\text{U}$ . V výpočtům byl použit modifikovaný program LEOPARD společnosti Westinghouse a její databanka. Hodnota každého izotopu je stanovena, jako množství  $^{235}\text{-U}$ , které nahrazuje 1 g daného izotopu, např. 1 g  $^{239}\text{-Pu}$  = 1,08 g  $^{235}\text{U}$ ; 1 g  $^{240}\text{-Pu}$  = 0,07 g  $^{235}\text{-U}$ , 1 g  $^{241}\text{-Pu}$  = 1,40 g  $^{235}\text{-U}$  a 1 g  $^{242}\text{-Pu}$  = 0,48 g  $^{235}\text{-U}$ . Představu o vlivu opakovaného využití plutonia na jeho izotopické složení a hodnotu dává tabulka 19.

Tabulka 19  
Vliv recyklování na složení plutonia

Kampaň	Hodily izotopů plutonia				Hodnota plutonia
	239-Pu	240-Pu	241-Pu	242-Pu	
0	0,4308	0,3173	0,1329	0,0590	0,824
1	0,5047	0,2191	0,1634	0,1128	0,727
2	0,4698	0,2093	0,1688	0,1611	0,660
3	0,4445	0,2007	0,1584	0,1969	0,613
4	0,4226	0,1940	0,1543	0,2220	0,581

Podobně jako v předešlém případě, vede recyklování k markantnímu posuvu směrem k těžším izotopům. Hodily štěpitelných 239-Pu a 241-Pu se blíží po 3-4 recyklicích k asymptotické hodnotě. Stejně asymptoticky klesá i celková hodnota plutonia, především v souladu s jeho deaktivací. Určitý vliv má také zvětšení samostinění, vyvolané zvýšením množství plutonia v palivu. Celkové množství plutonia, vznikajícího v palivu při postupných reaktorových kampaňích, se rovněž stabilizuje po 3-4 cyklu v důsledku konkurence mezi jeho produkcí a vyšším vyhořením, zvláště když podíl plutonia je vysoký už v počátku reaktorové kampaně.

Praktické použití plutonia, znamenající nárůst jeho celkového množství v palivu na přibližně dvojnásobek po 5. recyklici, změnu jeho izotopického složení a konečně i zvětšení koncentrace vyšších aktinidů (241-Am, 243-Am, 242-Cm, 244-Cm), to vše je spojeno s vyšší aktivitou, zbytkovým teplem a neutronovou emisí tohoto paliva ve srovnání s uranovým palivem. Aktivita a zbytkové teplo ovšem nedosáhnou hodnot vyhořelého plutoniového paliva rychlých reaktorů. Tabulka 20 /6/ obsahuje porovnání charakteristik uran-plutoniového paliva LWR po 5. recyklici (7 let po vyjmutí z reaktoru) a paliva rychlého reaktoru SNR-300 (1 rok po vyjmutí z reaktoru po vyhoření 30,7 MWd/kg).

Tabulka 20  
Relativní hodnoty aktivity, tepla a neutronové emise vyhořelého paliva před přepracováním

Parametr	5. recyklice Pu uranové palivo	SNR-300
Aktivita:		
Aktinidů	6,4	1,78
Štěpných produktů	0,86	9,18
Celková	1,9	2,28
Zbytkové teplo:		
Aktinidů	14,2	1,02
Štěpných produktů	0,86	11,7
Celková	2,7	3,77
Neutronová emise:	35	0,12

Priznivější výsledek zaznamenáváme u rychlého paliva jen v případě neutronového záření, se kterým u směsného recyklovaného paliva LWR musíme počítat při skladování a transportu. Z hlediska reprocessingu je tudíž opakované využívání plutonia v LWR výhodnější než jeho využívání v rychlém reaktoru.

## Další vývoj uran-plutoniového paliva

Pro prokázané aplikovatelnosti v současných LWR bude směsné palivo sledovat pravděpodobně vývojovou tendenci uranového paliva směřující k vyšším vyhořelím a tudíž k vyšším obsahům plutonia (do 4,1 %). Palivové kazety by pak mohly obsahovat pouze 2 typy proutků s rozdílným obohacením plutonia /61/.

Uvažuje se pochopitelně o recyklaci nejen plutonia, ale i uranu. Plutonium získané z ozářeného paliva LWR 1. generace postačí k výrobě takového množství kazet  $(U,Pu)O_2$ , které nahradí přibližně 20 % původní vsázky (např. /64,66/). Při reprocessingu současně oddělený uran by měl být separátně obohacen a použit k výrobě samostatných kazet bez přidání čerstvého uranu. Tak by celkové množství ušetřeného uranu dosáhlo po prvním přepracování asi 30 %. Tento cyklus může být opakován, přičemž jako zdroje plutonia slouží čerstvé palivo, uranové palivo z přepracování a směsné palivo. Kazety s  $MO_2$ , který byl vyroben z recyklovaného U, se zpracovávají zvlášť. Pak budou po třetím cyklu využiti a přepracování celkové úspory uranu tvořit kolem 48 %. Skutečné množství plutonia vráceného k výrobě směsného paliva je vždy závislé na předchozím vyhoření. Tato strategie umožňuje:

- snížit radiologické riziko pocházející z rozpadových řad 239-U a 234-U,
- snížit množství 236-U v palivovém cyklu,
- využít veškerý potenciál přírodního uranu.

KWU již zahájila pokusné využívání recyklovaného uranu. Jedna tona  $MO_2$  po úpravě obsahu 235-U na přírodní koncentraci, byla použita k výrobě směsného paliva, které bylo v r.1973 umístěno v zóně KWO. 108 palivových proutků zhotovených z obohaceného uranu (do 3,5 hm. % 235-U), obsahujícího 0,11 ppm 232-U (vztaheno na 235-U), byly ozařovány v zóně KWO v letech 1983-1986. V r. 1986 byly v zóně KWO zavezeny 4 kompletní kazety z tohoto uranu a bylo prokázáno, že jediné omezení při využití sekundárního uranového paliva představuje nutnost kompenzovat obsah 236-Pu odpovídajícím zvýšením koncentrace 235-U.

Ekonomie recyklace plutonia a uranu může být oceněna na základě srovnání úspory nákladů na přírodní uran a na obohacovací práci a zvýšení nákladů na přepracování a náklady na "otevřený" palivový cyklus s ukládáním vyhořelého paliva. Ekonomické analýzy musí brát v úvahu rozdíly v cenách fabricace uranových a směsných kazet, jejich transportu a ukládání odpadů. Podobné srovnání trpí v současné době velkou nejistotou v kvantifikaci řady důležitých parametrů. Zdá se však /83/, že obě cesty jsou ekonomicky přibližně ekvivalentní. Strategie uzavřeného palivového cyklu má nadto potenciálně možnosti dalšího ekonomického zlepšení vzhledem k pravděpodobnému snížení nákladů na reprocessing, na rekonverzi uranu a na výrobu směsného paliva v důsledku zvětšení měřítka a stupně využití odpovídajících závodů. Nezanedbatelným momentem je i předpokládaný nárůst cen přírodního uranu v středně- nebo dlouhodobé perspektivě.

Příklad výpočtů základních ekonomických parametrů uzavřeného a otevřeného palivového cyklu podle metodiky amerického DOE uvádí práce /84/, obsahující i citlivostní analýzu. Výpočet se týká palivových cyklů vztahených na provoz LWR 1000 MW. Vstupní hodnoty pro referenční případ jsou obsaženy v tabulce 21 a výsledky citlivostní analýzy v tabulce 22.

Výsledky této citlivostní analýzy ukazují, že hlavními faktory ovlivňujícími ekonomickou konkurenční schopnost uzavřeného palivového cyklu, jsou ceny za přepracování, skladování vyhořelého paliva a rozdíl mezi náklady na trvalé uložení vyhořelého paliva a odpadů z reprocessingu. V souladu s jinými pracemi /5,83/ se zde ukazuje přibližně stejná ekonomická náročnost obou strategií. Lze tedy konstatovat, že v současné době ekonomická stránka není hlavním faktorem v rozhodnutí řady států přistoupit k recyklaci uranu a využití plutonia.

Tabulka 21

Vstupní předpoklady pro výpočet nákladů referenčního palivového cyklu

Parametr	Hodnota v dolarech
$U_3O_8$	30/litra $U_3O_8$
Korverze	6 kg/U
Obohacovací práce	140/kg JSF
Patřikace $UO_2$	200/kg U
Patřikace $(U,Pu)O_2$	600/kg (U,Pu)
Skladování vyhořelého paliva	172/kg (U,Pu)
Přepřecování	450/kg (U,Pu)
Konečné uložení vyhor. paliva	400/kg (U,Pu)
Konečné uložení odpadů z přepracování	280/kg (U,Pu)

Tabulka 22

Citlivostní analýza vkladu jednotlivých fází palivového cyklu do ceny 1 kWh (mills/kwh)

Varianta	Bez přepracování	S recyklací U a Pu
Referenční cyklus	7,58	7,46
$U_3O_8$ \$/lt.		
25	7,23	7,23
50	8,27	8,38
Obohacovací práce \$/kg JSF		
80	6,47	6,54
180	8,32	8,05
Skladování ozářeného paliva \$/kg (U,Pu)		
130	7,41	7,46
250	7,89	7,46
Přepracování \$/kg (U,Pu)		
300	7,58	6,87
600	7,58	8,04
Konečné uložení vyhořelého paliva \$/kg (U,Pu)		
300	7,27	7,46
500	7,89	7,46
Konečné uložení odpadů z přeprac. \$/kg (U,Pu)		
200	7,58	7,21
400	7,58	7,82



b. U s t a v ě  
-----

Možnosti využití směsí uran-plutoniového kyslíčnatého paliva v současných tv-  
pech tlakovodních reaktorů byly úspěšně demonstrovány řadou reaktorových experimentů v  
několika státech. Další vývoj aplikace tohoto paliva bude záviset hlavně na zkušenostech,  
které se v několika příštích letech podaří získat z jeho velkootěnové výroby, a na uplat-  
nění těchto získaných zkušeností pro zdokonalování technologických postupů a zařízení, ja-  
kož i na zkušenostech, které se získají z reaktorových aplikací tohoto paliva. Pokud bude  
pokračovat současný trend vývoje, lze očekávat, že náklady na  $(U, Pu)O_2$  podstatně klesnou  
a uzavřený palivový cyklus zahrnující reprocessing a refabrikaci, nízká i ekonomická  
přednost před strategií jednorázového využití uranu. Již dnes se ovšem jeví recyklace jako  
atraktivní ze tří závažných hledisek:

- umožňuje spotřebovat Pu, vytvářené při hoření paliva ve všech dosavadních typech  
reaktorů; zvažuje tak státy rozvíjející jadernou energetiku možnost akumulovat velké  
množství tohoto nepřijatelného odpadu a zamezit jeho případnému úniku;
- umožňuje zajistit ekonomicky přijatelné palivo i pro pokročilé typy termálních reak-  
torů;
- šetří uranovou rezervu.

Všechny tři uvedené aspekty budou nřejmě v postupu česť rážvat na závažnosti jak  
z celonárodního hlediska, tak i (byť v různé míře) pro všechny státy rozvíjející jadernou  
energetiku.

## 9. Literature

- /1/ R.J. Allio, R.S. Miller: Plutonium as a Reactor Fuel Proc. of a Symposium, Brussels, 13.-17. March 1967, IAEA,(1967) 595.
- /2/ ICFE, Reprocessing, Plutonium Handling, Recycle; Report of Working Group 4, IAEA, (1980).
- /3/ J.M. Leblanc, E. Vanden Benden, Radiochimica Acta 25, (1978), 149.
- /4/ A.E. Walter, A.B. Reynolds. Reaktorj-razmnožiteli na bystrych neutronach. Moskva, Energoatomizdat,(1986) 178.
- /5/ N.V. Mirza, A. Parvez: Nucl. Techn., 78, aug.(1987) 191.
- /6/ U. Fischer: Atomwirtschaft, 31, Nov.(1986) 548.
- /7/ W. Stoll: Kernprobleme: Uran, Plutonium, Aufarbeitung N 5 der Reihe :Kerneenergie und Umwelt, ATW(1975).
- /8/ Guidebook on the Introduction of Nuclear Power Technical Report Series N 217, IAEA, Vienna,(1982).
- /9/ B.V. Gromov, B.I. Seveljeva, V.B. Ševčenko: Chimičeskoje tehnologije oblučennogo jaderogo toplive. Moskva, Energoatomizdat,(1983).
- /10/ Decay Data of the Transactinium Nuclides. Technical Report Series No 261, IAEA Vienna, (1986).
- /11/ Evaluation of Actinide Partitioning and Transmutation, Technical Report Series No 214, IAEA Vienna,(1982).
- /12/ A.D. Galenin: Teoria jadernych reaktorov na teplovych neutronach Atomizdat, Moskva(1957).
- /13/ O.J. Wick: Plutonium Handbook. A Guide to the Technology v. 1, Gordon and Breach,(1967).
- /14/ G. Nash et al.: ABEW-R-120 Control Rod Requirements with Plutonium Recycle in a PWR, UKAE, March(1979).
- /15/ A. Bernet et al.: Intern. Symposium on the Back-End of the Nuclear Fuel Cycle - Strategies and Options., Vienna, Austria, 11-15 May(1987),IAEA-SM-294/75.
- /16/ The Plutonium-Oxygen and Uranium-Plutonium-Oxygen Systems: A Thermochemical Assessment. Technical Report Series No 79, IAEA, Vienna,(1967).
- /17/ J. D.H. Donnan, H.M. Ondik: J. Am. Chem. Soc. 80, 2023,(1958).
- /18/ Crystal Data. Determinative Tables, 2,(1973).
- /19/ R.J. Ackermann, R.L. Peircloth, M.H. Rand: J. Phys. Chem., Ithaca 70 (1966), 3698.
- /20/ Smithells Metals Reference Book, E.A. Brandes (editor), Butterworth and Co., Itol London etc. (1983).
- /21/ G.V. Semsonov (red.): Spravočnik Fiziko-chimičeskije svojstva okislov, Moskva, "Metallurgije" (1978).
- /22/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, B. 4 Transurane, Teil C,(1972).
- /23/ C. Seri, U. Benedict, H. Blank: J. Nucl. Mater. 35 (1970) 267.
- /24/ R.E. Woodley, M.G. Adamson: J. Nucl. Mater. 82 (1979), 65.
- /25/ R.E. Woodley: J. Nucl. Mater. 26 (1981), 5.
- /26/ M.G. Adamson, R.F.A. Carney: J. Nucl. Mater. 54 (1974), 121.
- /27/ G.R. Chilton, J. Edwards: Thermodynamics of Nuclear Materials Proc. of a Symposium, Jülich, 29 January - 2 February 1979, IAEA Vienna,(1980), 357.
- /28/ J.H. Harding, R. Pendey: J. Nucl. Mater. 125 (1984), 125.
- /29/ R. Eichler et al.: J. Nucl. Mater. 124 (1984), 9.
- /30/ J.H. Davies, E.T. Swert: J. Nucl. Mater. 41 (1971), 143.

- /31/ R.E. Woodley: J. Nucl. Mater. 74 (1978), 290.
- /32/ F. Ewart et al.: J. Nucl. Mater. 124 (1984), 44.
- /33/ F. Fezders: Soukromé sdělení z 8. zasedání IWGFPT, MAAE, 23.-29.9. 1987.
- /34/ J.C. Van Craeynest, J.C. Weillbacher: J. Nucl. Mater. 26 (1968), 132.
- /35/ A.E. Walter, A.B. Reynolds: Reaktory-razmnožitelé na bystrých neutronach. Moskva, Energoatomizdat, (1986).
- /36/ S. Fukushima et al.: J. Nucl. Mat., 105 (1982), 201.
- /37/ R. Castelli et al.: Pragma MOX Fuel in PWR. International Symposium on the Back-End of the Nuclear Fuel Cycle, Vienna, 11-15 May 1987. Paper IAEA-SM-294.
- /38/ C.N. Creig, W.E. Beily: GEAP-5556 (1967).
- /39/ J.C. Van Craeynest, J.P. Store: J. Nucl. Mat. 37 (170), 153.
- /40/ W. Breitung: J. Nucl. Mat. 74 (1978), 10.
- /41/ H.J. Matzke: J. Less-Common Metals, 121 (1986), 537.
- /42/ R. Theisen, D. Vollath: Plutonium as a Reactor Fuel. Proc. of a Symposium, Brussels, 13.-17. March 1967, IAEA, (1967), 253.
- /43/ C.E. Alcock et al.: Thermodynamics of Nuclear Materials II, IAEA Vienna (1966), 57.
- /44/ R. Lindner, D. Reimann, F. Schmitz: Plutonium as a Reactor Fuel. Proc. of a Symposium, Brussels, 13.-17. March 1967, IAEA, (1967), 265.
- /45/ H.J. Matzke: J. Nucl. Mat. 114 (1983), 121.
- /46/ R. Verme: J. Nucl. Mat. 120 (1984), 65.
- /47/ H.J. Matzke, R.A. Lambert: J. Nucl. Mater. 49 (1973/74-), 325.
- /48/ M. Sugisaki, S. Sato, H. Furuya: J. Nucl. Mater. 97 (1981), 73.
- /49/ C. Seri, G. Schumacher: J. Nucl. Mater. 61 (1976), 192.
- /50/ M. Bober, G. Schumacher: Advances in Nucl. Sci and Techn. 7, (1973), 121.
- /51/ C.F. Clement, M.W. Finnis: J. Nucl. Mater. 75 (1978), 193.
- /52/ H. Beisswenger, M. Bober, G. Schumacher: Plutonium as a Reactor Fuel. Proc. of a Symposium, Brussels 13-17. March 1967, IAEA (1967), 273.
- /53/ M.G. Adamsor, R.F.A. Carney: J. Nucl. Mater. 54 (1974), 121.
- /54/ D.I.R. Norris: J. Nucl. Mater. 79 (1979), 118.
- /55/ K. Lessmann: J. Nucl. Mater. 150 (1987), 10.
- /56/ W.K. Biermann et al.: Nuclear Technology 78, Sept. 1987, 278.
- /57/ L. Jakešová, S. Havelka: Problémy výroby paliva LWR. Zpráva ÚJV 7152-M, (1986).
- /58/ J. Vanhellemont: Fabrication of Water Reactor Fuel Elements Proc. of a Symposium, Prague, 6-10 Nov. 1978, IAEA, Vienna 1979, 225.
- /59/ G. Lebestard: Revue Gener. Nucl. N.6, Nov.-Dec. 1985, 535.
- /60/ H. Barriot et al.: Nuclear Europe N. 5, (1985), 25.
- /61/ H. Roepeneck, F.U. Schlemmer, G.J. Schlosser: Nucl. Technology 77, May 1987, 175.
- /62/ K. Ennerst, J. Krellmann, H. Vietzke: Atomkernenergie-Kerntechnik, 47 (1985) N.2, 68.
- /63/ J. Krellmann, R. GÜldner: Intern. Symposium on Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization, Stockholm, Sweden, 15-19. September 1986, IAEA-SM-288/35.
- /64/ G.J. Schlorer, S. Winnik: Intern. Symposium on the Back-End of the Nuclear Fuel Cycle - Strategies and Options, Vienna, Austria, 11-15 May 1987, IAEA-SM-294/33.
- /65/ H. Aasmann: J. Nucl. Mat. 106 (1982), 15.

- /66/ O. Beer, G. Schlosser, F. Spielvogel: *Trans. Am. Nucl. Soc.* 49, Suppl. 1 (1985), 224.
- /67/ J. Komatsu: *Advanced Fuel Technology and Performance Proc. of an Advisory Group Meeting 4-6 Dec. 1984, Würenlingen, Switzerland, IAEA, 1985, 65.*
- /68/ K. Neruki et al.: *Nuclear Power Experience*, 3, Proc. of an Intern. Conference, Vienna 13-17. Sept. 1982, IAEA (1983), 711.
- /69/ M. Koizumi et al.: *Nucl. Technology* 61, April 1983, 55.
- /70/ C. Kincaid et al.: *Trans. Am. Nucl. Soc.* 33, (1979), 470.
- /71/ V.A. Machova et al.: *At. technika za rubežom* N. 2 (1983), 16.
- /72/ V.A. Machova, Ju. V. Smirnov, I.D. Sokolova: *At. technika za rubežom*, N. 8 (1983), 3.
- /73/ F. Deramsix, A. Charlier: *Intern. Symposium on Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization, Stockholm, Sweden, 15-19 September 1986. IAEA-SMI 288/65 P.*
- /74/ Report Eur. 7936 EN: *Programme of Research and Development on Plutonium Recycling in Light-Water Reactors. Indirect Nuclear Action, (1982), Contract 003-75-2 RFUC Belgo-nucléaire.*
- /75/ H. Beiriot et al.: *Intern. Symposium on Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization, Stockholm, Sweden, 15-19 September 1986, IAEA-SM-288/38.*
- /76/ D. Haas, M. Lippens, J.M. Thomson: *Specialists' Meeting on Pellet-Cladding Interaction in Water Reactors, Risø, Denmark, 22-26 Sept. 1980, IAEA, 1981, 92.*
- /77/ H. Kaneko et al.: *tamtéž*, 103.
- /78/ M. Röpenack, P. Schlemmer, G. Schlosser: *Specialists' Meeting on Improved Utilization of Water Reactor Fuel with Special Emphasis on Extended Burnups and Plutonium Recycling. Mol. Belgium, 7-11 May 1984, IAEA, (1984) 208.*
- /79/ G. Schlosser, P. Schlemmer, F. Wunderlich: *Stand und Weiterführung des Plutonium-einsatzes in Leichtwasserreaktoren. Report INIS-mf/10/97 (1981).*
- /80/ M. Billsaux, J. Van Vliet: *Report IWGPPT-19, Proc. of Specialists' Meeting on Water Reactor Fuel Elements Performance Computer Modelling, Bowness-on Windermere, UK, 9-13. Apr. 1984, IAEA (1984) 441.*
- /81/ I.F. White, G.N. Kelly: *EUR-8189: L'impact radiologique du recyclage du plutonium dans le cycle du combustible des reactors à eau legere (LWR): Commission of the European Communities, Luxembourg, (1983).*
- /82/ R. Pepp, K.D. Closs: *Nuclear Technology* 72, March 1986, 312.
- /83/ K. D. Closs et al.: *Systemstudie Andere Entsorgungstechniken, Karlsruhe KWA 2190/1 (1984), citováno podle /66/.*
- /84/ Poong-Eil Juhn: *Trans. Am. Nucl. Soc.* 49, Suppl. 1 (1985), 218.