

**ÚSTAV JADERNÉHO VÝZKUMU**  
**ŘEŽ**

ÚJV 8653-T

L. JAKEŠOVÁ, S. HAVELKA, M. HRON

Palivo vysokoteplotních reaktorů

Studie VP VTR

Řež, leden 1989

**informační středisko**

# **NUCLEAR RESEARCH INSTITUTE**

**ŘEŽ – CZECHOSLOVAKIA**

**INFORMATION CENTRE**

ÚJV 8653-T

L. JAKEŠOVÁ, S. HAVELKA, M. HRON

Palivo vysokoteplotních reaktorů

Studie VP VTR

Řež, leden 1989

DC: 621.C39.524.2:621.C39.51

## PALIVO VYSOKOTEPLŮTNÍCH REAKTORŮ

### A n o t a c e

Zpráva kriticky shrnuje současný stav znalostí o fyzikálně-chemických a neutronických vlastnostech palivových materiálů a palivových článků, vyvinutých pro aplikaci ve vysokoteplotních, plynem chlazených reaktorech. Jsou popsány rovněž způsoby přípravy různých typů povlečených mikročástic a článků pro HTGR, kontrola jejich kvality, radiační chování a možnosti recyklace plodivých a štěpných materiálů z vyhořelého paliva.

HTGR FUEL

### A b s t r a c t

Report summarizes data on physical, chemical and other relevant properties of fuel materials and fuel elements for HTGR's applications. Available technologies for coated particles and fuel elements fabrication and appropriate quality control are described. In-core fuel behaviour, as well as fission products retention is mentioned. Basic information about uranium and thorium fuel cycles is included.

O b s a h

Str.

1.	ÚVOD	3
2.	PALIVO PRO VYSOKOTEPLTNÍ REAKTORY	4
3.	FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI PALIVOVÝCH MATERIÁLŮ HTGR	6
3.1.	Oxidické palivo	6
3.1.1.	Kysličník thoričitý	5
3.1.2.	Směsné oxidy U a Th	7
3.2.	Karbidické palivo	9
3.2.1.	Karbidy uranu	9
3.2.2.	Dikarbid thoria	11
3.2.3.	Směsné karbidy U a Th	12
4.	VÝROBA PALIVA PRO HTGR	12
4.1.	Příprava mikročástic	12
4.1.1.	Postupy na suché cestě	13
4.1.2.	Postupy na mokré cestě	14
4.2.	Příprava mikročlánků	19
4.2.1.	Povlaky typu BISO	22
4.2.2.	Povlaky typu TRISO	22
4.2.3.	Třídění	24
4.3.	Výroba palivových článků	24
4.3.1.	Příprava metričního grafitu	24
4.3.2.	Obalování mikročlánků	26
4.3.3.	Formování článků	26
4.4.	Kontrola kvality palivových článků	28
5.	RADIAČNÍ CHOVÁNÍ PALIVA	32
6.	ZPRACOVÁNÍ VYHOŘELÉHO PALIVA	37
7.	ZÁVĚR	38
	LITERATURA	41

## 1. ÚVOD

Hlavním cílem současné světové jaderné energetiky je bezesporu zvýšení její bezpečnosti, hospodárnosti a použitelnosti pro přímou výrobu komunálního i technologického tepla. Splnění těchto cílů je spojováno nejen s pokrokem ve vývoji jaderných reaktorů již zvládnutého typu, ale i s nasazením jaderně-energetických zdrojů nové generace, z nichž nejvíce slibují vysokoteplotní plynem chlazené reaktory - HTGR. Vývoj HTGR probíhá především v USA, NSR, Japonsku, Anglii, SSSR, Francii a Švýcarsku.

K vysoké inherentní bezpečnosti HTGR přispívá především jejich řádově menší výkon na jednotku objemu aktivní zóny ve srovnání s vodou chlazenými reaktory, velká tepelná kapacita grafitové aktivní zóny a konstrukce jaderného paliva vytvářející několik bariér proti úniku štěpných spodin. Tepelná účinnost jaderných zdrojů s HTGR využívající parní cyklus se blíží 40 %, při přímém cyklu s plynovou turbinou může dosáhnout 45-50 %. Ještě vyšší účinnosti se dosáhne při kombinované výrobě elektřiny a tepla. Reaktory tohoto typu se jeví přitom jako nejvýhodnější reálné použitelné zdroje energie pro budoucí jaderně-technologické komplexy, které budou využívat vysokopotenciálové teplo HTGR (kolem 1000 °C), páru a elektrickou energii.

Současné i plánované vysokoteplotní plynem chlazené reaktory lze považovat za logický vývojový stupeň plynem chlazených reaktorů s grafitovým moderátorem typu Magnox a AGR. Logickým důsledkem přechodu HTGR od dosavadního chladicího média (oxidu uhličitého) k heliu byla řada změn jak v celkové konstrukci aktivní zóny, tak i v konstrukci palivových článků. U nejbližšího příbuzného vysokoteplotního reaktoru - zdokonaleného plynem chlazeného reaktoru (AGR) je rovněž použit grafitový moderátor a aktivní zóna je složena ze sloupců grafitových bloků s vertikálními kanály pro palivové články. Nicméně chladivo AGR - CO<sub>2</sub> - má vůči uhlíku při vyšších teplotách silný oxidační účinek, který limituje provozní teplotu a zároveň vyžaduje povlečení paliva trubkami z nerezavějící oceli, která s CO<sub>2</sub> nereaguje. Použití helia, inertního vůči všem materiálům tato omezení provozní teploty odstraňuje. Z tohoto důvodu všechny návrhy aktivních zón HTGR zahrnují palivové články obsahující i grafitový moderátor. Konkrétní strukturu palivových článků mohou pak představovat velké grafitové bloky nebo grafitové koule s více méně homogenně rozptýleným palivem, či spíše tzv. palivovými mikročlánky.

Souhrnem lze říci, že vysokoteplotní plynem chlazený reaktor byl koncipován jako zařízení, jehož charakteristiky musí umožnit zlepšení konkurenční schopnosti jaderného zdroje energie vůči fosilním zdrojům. K tomu je nutné zajistit dostatečný specifický výkon aktivní zóny, dosáhnout vysoké výstupní teploty chladiva a dobré ekonomie neutronů. Splnění těchto požadavků umožňuje:

- heliové chladivo,
- palivo bez kovového povlaku,
- včlenění grafitového moderátoru do struktury palivového článku.

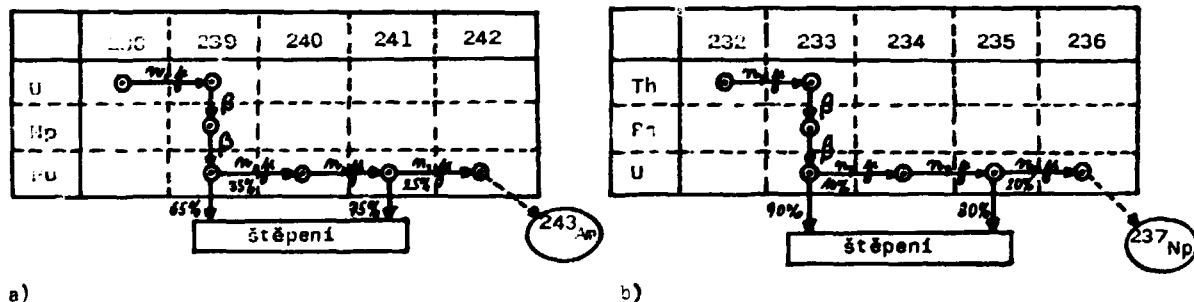
Tyto prvky jsou společné u všech verzí vysokoteplotních reaktorů. Je pozoruhodné, že koncepce povlečených mikrokuliček, přetrvávající i v nejmodernějších pojetích HTGR, byla přijata již v roce 1957, přibližně rok po založení projektu Dragon. Kovový povlak byl odmítnut ve prospěch grafitového ještě dříve, tj. během prvních několika měsíců koncepčních prací. V následujícím období se jednak optimalizovala technologie výroby palivového jádra, jednak zdokonaloval povlak (spíše povlekové vrstvy) s cílem minimalizovat únik štěpných spodin. Jinými slovy, zatímco u lehkovodních a rychlých reaktorů tvoří základ palivových článků více či méně hutné tablety z uranové keramiky (převážně UO<sub>2</sub>) v kovovém povlaku, u vysokoteplotních reaktorů jsou tímto základem více či méně hutné mikrokuličky (<1 mm) uranové nebo uran-thoriové keramiky, povlečené několika vrstvami keramického materiálu. Tvar a rozměry vlastního paliva HTGR je přitom dán podmínkami odvodu tepla a nutností vyloučit možnost roztevení palivové částice, což by mělo za následek nepřijatelné uvolňování štěpných produktů.

Charakteristickým rysem vysokoteplotních reaktorů je skutečnost, že jedině v nich bylo ve velkém měřítku uplatněno jiné než oxidické palivo a jiný než uran-plutoniový palivový cyklus, byť bez přímého ověření přepracování vyhořelého paliva. Thoriový cyklus, jehož klady a záporné jsou známy, je přitom schopen více než zdvojnásobit existující zásoby štěpné uranové suroviny.

Ve světě dnes existují poměrně rozsáhlé zkušenosti s vlastním provozem vysokoteplotních experimentálních a prototypových reaktorů a současně i s výrobou jejich paliva. Dostupné údaje týkající se technologických procesů uplatňovaných při výrobě různých typů paliva HTGR se pokusíme kriticky shrnout v dalších kapitolách.

## 2. PALIVO PRO VYSOKOTEPLNÍ REAKTORY

Pro reaktory s tepelnými neutrony je jediným primárním (tj. přírodním) štěpitelným izotopem  $^{235}\text{U}$ . Další štěpitelné izotopy -  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  - vznikají z plodivého izotopu uranu  $^{238}\text{U}$  v důsledku postupného zachytu neutronů (tzv. U-Pu cyklus). Jediný v přírodě existující izotop thorie  $^{232}\text{Th}$ , se obdobně jako  $^{238}\text{U}$  neštěpí tepelnými neutrony přímo, ale je plodivým materiálem pro vznik štěpitelného izotopu  $^{233}\text{U}$  (tzv. Th-U cyklus). Na obr. 1 uvádíme sled základních jaderných reakcí, spojených s uranovým a thoriovým cyklem /1/.



Obr. 1: Štěpná řada uranu (a) a thorie (b)

Použití thorie místo uranu- $^{238}$  značně rozšiřuje surovinovou bázi jaderné energetiky a vysokoteplotní reaktory jsou k tomuto účelu zvláště vhodné. Teoreticky z hlediska reaktorové fyziky a neutroniky může libovolný typ reaktoru fungovat s libovolným štěpitelným materiálem. Optimalizace reaktoru zahrnuje však výběr rozteče palivové mříže, obohacení, typ moderátoru a je také samozřejmě závislá na fyzikálních parametrech paliva. Změna typu paliva však vyvolá nutnost velkých změn v geometrii aktivní zóny, což z ekonomických důvodů nepřichází většinou v úvahu. Vysokoteplotní reaktory, u nichž štěpitelný materiál je rozptýlen v grafitovém moderátoru, mohou neopak velmi různě využívat ten štěpitelný izotop, který je ekonomicky momentálně nejdostupnější. Přesto, že v současné době neexistuje závod na přepracování jaderného paliva na bázi thorie, byla tato technologie vyzkoušena (viz dále); lze předpokládat, že v příštím století bude thorium a tudíž  $^{233}\text{U}$  ve vysokoteplotních reaktorech komerčně aplikováno. Prozatím se v těchto reaktorech používá buď thorium-uranové palivo s vysokým stupněm obohacení uranu izotopem  $^{235}\text{U}$  (převážně 93 % - viz tab. 1), nebo relativně nízkoobohacené uranové palivo (převážně < 10 %  $^{235}\text{U}$ ). Uvažuje se i o palivu se středním stupněm obohacení; např. pro modulový vysokoteplotní reaktor společného programu Ministerstva energetiky USA (DOE) a General Atomic Technologies Inc. bylo přijato obohacení 19,9 %  $^{235}\text{U}$  /2/. Přejít od vysoce obohaceného uranu, jehož použití vylučuje interferenci uran-plutoniového cyklu se základním uran-thoriovým cyklem, je ve všech případech motivován především obavami z možného zneužití jaderného paliva pro vojenské účely (proliferation resistance). V Německé spol-

kové republice, která je jednou z vedoucích zemí v oblasti vývoje vysokoteplotních reaktorů, se pro reaktory, které mají následovat za THTR (HTR-500, HTR-100 a HTR-Modul) zkouší rovněž nízkoobohacené oxidické palivo.

Tabulka 1  
Základní parametry původních typů paliva použitých  
ve vývojových typech HTGR

Parametr	Dragon	AVR	THTR	Peach Bottom	Fort St. Vrain
Složení paliva	(U,Th)C <sub>2</sub> [UC <sub>2</sub> +ThC <sub>2</sub> ]	(U,Th)C <sub>2</sub>	(U,Th)O <sub>2</sub>	(U,Th)C <sub>2</sub>	UC <sub>2</sub> + ThC <sub>2</sub>
Průměrné obohacení 235-U, %	93	93	93	93	93
Poměr Th/U	~ 10	~ 5 - korbidy ~ 10 - oxidy	~ 10	~ 7,6	~ 5
Průměrné vyhoření MWtdn/t(U+Th)		130 000	113 000		100 000

Atraktivita využití thorie ve vysokoteplotních reaktorech spočívá v neutronických charakteristikách 233-U, které jsou výrazně lepší, než 235-U (viz tab. 2); tak výtěžek neutronů na 1 absorpci je u 233-U vyšší asi o 10 %, než u 235-U; kromě toho prakticky odpadá nárůst obsahu 236-U, který je neutronovým jedem. U HTGR využívajících uzavřený thorium-uranový cyklus s přepracováním se obsah 236-U omezí tím, že se limituje recyklace štěpitelného uranu, zůstávajícího ve vyhořelém palivu. Toto omezení je velice usnadněno, pokud štěpitelný a plodivý materiál jsou obsaženy v samostatných mikročásticích s různým typem pokrytí /5/.

Není bez zajímavosti, že ve vysokoteplotních reaktorech může být místo vysoce obohaceného uranu použito plutonie, přičemž HTGR v tomto případě jsou efektivnější než lehkovodní reaktory, kde plutonium nahrazuje nízkoobohacený uran /6/.

Tabulka 2  
Základní neutronické charakteristiky štěpitelných  
izotopů uranu a plutonia pro tepelné neutrony /7,8/

Izotop	$\sigma_a$	$\sigma_f$	$\nu_0$	$\nu$
233-U	590	529	2,49	2,23
235-U	695	583	2,42	2,03
239-Pu	1020	742	2,86	2,08

Význam symbolů:

- $\sigma_a$  - účinný průřez záchytu
- $\sigma_f$  - účinný průřez štěpení
- $\nu_0$  - střední počet neutronů vznikajících při štěpení 1 jádra
- $\nu$  - střední počet neutronů na 1 pohlcený neutron ( $\nu = \nu_0 \frac{f}{a}$ )

Thorium-uranový cyklus vykazuje ovšem v termálních systémech při stejné hustotě vyhoření obecně nižší využití vznikajících štěpných izotopů in-situ, než uran-plutoniový cyklus. Potřeba recyklace štěpných izotopů cestou přepracování vyhořelého paliva je tedy urgentnější.



### 3. FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI PALIVOVÝCH MATERIÁLŮ HTGR

#### 3.1. Oxidické palivo

Vzhledem k tomu, že přehled vlastností kysličníku uranického jsme nedávno publikovali v práci [9], budeme se zde věnovat pouze oxidu thoriumu a směsnému oxidu (U,Th)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

##### 3.1.1. Kysličník thoričitý

Přírodní thorium obsahuje jediný izotop <sup>232</sup>Th, který je prvním členem radioaktivní řady končící izotopem olova <sup>208</sup>Pb. Poločas α-rozpadu <sup>232</sup>Th je 1,39.10<sup>10</sup> roků. S čerstvým thoriovým palivem lze tedy pracovat bez speciální ochrany obdobně jako s nízkoobohaceným uranovým palivem.

Oxid je nejstabilnější sloučeninou thoriumu a jednou z nejstabilnějších chemických sloučenin vůbec, zvláště po předchozím vysokoteplotním žhání. Tento vliv žhání na pokles rozpustnosti a obecné reaktivity se projevuje i u dalších keramických oxidů, ale je nejvýraznější právě u ThO<sub>2</sub>. Protože maximální mocnost Th je rovno čtyřem, odpadájí u čistého ThO<sub>2</sub> veškeré problémy spojené s odchylkami od kyslíkové stechiometrie, jak je to běžné v případě UO<sub>2</sub>. Oxid thoriumu vystavený dlouhodobému působení vzdušné vlhkosti sorbuje pouze malé množství vody.

Z hlediska přepracování vyhořelého paliva je nepříjemná špatná rozpustnost ThO<sub>2</sub> v anorganických kyselinách. Oxid, který nebyl vystaven působení vysokých teplot, se velmi pomalu rozpouští v horké koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nejsnadněji se ThO<sub>2</sub> převádí do roztoku kyselinou dusičnou obsahující určitou množství fluoridových iontů.

Podobně jako UO<sub>2</sub> má ThO<sub>2</sub> plošně centrovanou kubickou mřížku typu CaF<sub>2</sub>, prostorová grupa O<sub>h</sub><sup>5</sup> - Fm3m; hodnoty mřížkového parametru podle různých autorů se blíží 0,5596 ± 0,0001 nm [8,10,11]. Větší rozdíly existují mezi publikovanými hodnotami bodu tání, což není udivující vzhledem k obtížnosti správného měření tak vysokých teplot. V tabulce 3 uvádíme některé z údajů o bodu tání ThO<sub>2</sub>. Jak je z tab. 3 vidět, je ThO<sub>2</sub> předěpodobně nejvyšší teplotně odolným oxidem vůbec. Z toho rezultuje jeho extrémně nízká těkavost, což je důležité z hlediska jeho chování v reaktoru. Je tím totiž prakticky vyloučena jeho redistribuce podél teplotního gradientu mechanismem vypařování - kondenzace.

Hodnota sumárního tlaku nad ThO<sub>2</sub> činí pro teplotu ~1000°C pouze 133.10<sup>-15</sup> Pa/10%. Výpočet pro teplotu 2500°C podle empirické rovnice (1), platné pro teplotní interval

$$\lg p = 12,991 - 34890/T \quad (1)$$

2500-2900 K, dává hodnotu 6,3 Pa ve srovnání s ~105 Pa pro UO<sub>2,00</sub>. ThO<sub>2</sub> se zároveň vyznačuje velmi vysokou termodynamickou stabilitou (viz tab. 5). Jeho měrné teplo (C<sub>p</sub>) lze, obdobně jako měrné teplo UO<sub>2</sub>, počítat v teplotním intervalu 298-1500 K dle empirické rovnice (2). Konstanty a, b, c jsou jak pro ThO<sub>2</sub>, tak pro UO<sub>2</sub> uvedeny v tab. 4.

$$C_p = 4,1862(a + 10^{-3} bT + 10^5 \cdot cT^{-2}) \text{ J/K.mol} \quad (2)$$

Tabulka 3

Publikované body tání ThO<sub>2</sub>

Hodnota °C	3050	3390	3300	3000
Přeměn	10	12	8	13

Tabulka 4

Konstanty a, b a c pro výpočet měrného tepla ThO<sub>2</sub> a UO<sub>2</sub> /<sup>1</sup>/

Oxid	a	b	c	Teplotní interval
ThO <sub>2</sub>	16,65	2,13	-2,24	298-2500 K
UO <sub>2</sub>	19,20	1,62	-3,96	298-1500 K

Tepelná vodivost ThO<sub>2</sub> je předěpodobně o něco málo vyšší než u stechiometrického UO<sub>2</sub>, přičemž u slinutých vzorků se uplatňuje známá závislost na celkové porositě a tvaru pórů.

Tabulka 5

Enthalpie (v kJ/mol), standardní entropie (v J/K.mol) a volná energie tvorby (v kJ/mol) pro  $\text{ThO}_2$  a  $\text{UO}_2$  /8,14/

Oxid	$-\Delta H_{298}$	$S_{298}$	$-\Delta G_{300}$	$-\Delta G_{500}$	$-\Delta G_{1000}$	$-\Delta G_{1500}$
$\text{ThO}_2$	1227,6	$65,3 \cdot 10^{-6}$	1173,6	1135,0	1048,8	960,9
$\text{UO}_2$	1085,2	$77,9 \cdot 10^{-6}$	1032,0	996,9	913,6	827,7

Pro  $100^\circ\text{C}$  se uvádí /15/ tepelná vodivost  $\text{ThO}_2$ , korigovaná na nulovou porozitu hodnotou  $\lambda \sim 10,3$  W/m.K, tepelná vodivost  $\text{UO}_2$  hodnotou  $\sim 9,8$  W/m.K. S růstem teploty tepelná vodivost  $\text{ThO}_2$  klesá stejným trendem jako tepelná vodivost  $\text{UO}_2$ ; tak například pro 1270 K se uvádí /12/ hodnota  $\lambda_{\text{ThO}_2} \sim 3$  W/m.K. Závislost tepelné roztažnosti  $\text{ThO}_2$  na teplotě je lineární /13/; nejpravděpodobnější hodnota koeficientu tepelné roztažnosti je pro interval do  $1000^\circ\text{C}$   $9,3-9,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  /10,12/.

### 3.1.2. Směsné oxidy U a Th

Oxidy thorie a čtyřmocného uranu tvoří nepřetržitou řadu pevných roztoků. Jak  $\text{ThO}_2$ , tak  $\text{UO}_2$  krystalizují totiž v plošně centrované kubické soustavě typu  $\text{CaF}_2$  a iontové poloměry  $\text{U}^{4+}$  a  $\text{Th}^{4+}$  jsou si velmi blízké (0,097 nm a 0,102 nm). Vznik pevného roztoku je podmíněn teplem zpracováním směsi individuálních oxidů, přičemž teplota a také čas při dané teplotě, nutné k vytvoření společné mřížky  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  nebo  $(\text{Th,U})\text{O}_{2+x}$ , závisí na vlastnostech výchozích materiálů a intimitě jejich styku ve směsi. Tyto závislosti byly v sedmdesátých letech studovány i v ÚJV v rámci programu modelování systému  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  /16,17/.

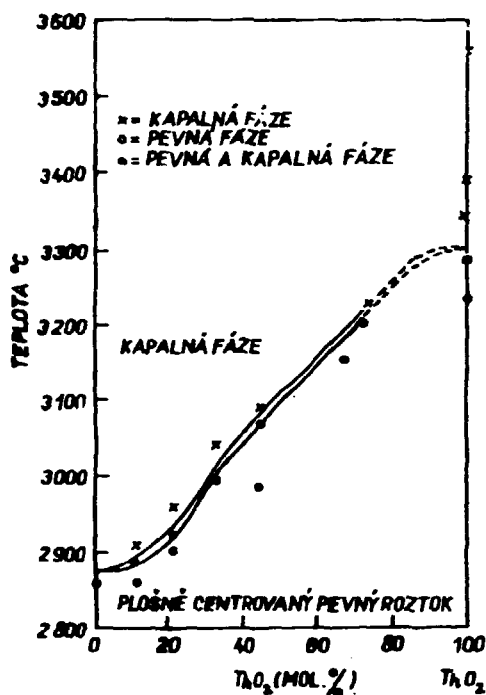
Stechiometrický pevný roztok  $(\text{U}_y\text{Th}_{1-y})\text{O}_2$  je ideální v celém rozsahu "y". Neideální chování (negativní odchylka) v systému  $(\text{U}_y\text{Th}_{1-y})\text{O}_{2+x}$  se projevuje jenom při vysokých koncentracích thorie. Parametry mřížky splňují minimálně do obsahu 2 mol %  $\text{ThO}_2$  ve směsném oxidu velmi přesně Vegardovo pravidlo (hodnoty parametrů v celém rozsahu viz tab. 6).

Tabulka 6

Mřížkové konstanty pevných roztoků  $(\text{U,Th})\text{O}_{2,00}$  /11/

mol. %		$a_0$ nm
$\text{UO}_2$	$\text{ThO}_2$	
100	0	$0,54708 \pm 0,00002$
88,8	11,2	$0,54864 \pm 0,00004$
88,0	12,0	$0,54888 \pm 0,00002$
78,7	21,3	$0,54964 \pm 0,00004$
78,7	21,3	$0,54980 \pm 0,00004$
65,1	34,9	$0,55130 \pm 0,00005$
56,5	43,5	$0,55234 \pm 0,00001$
49,0	51,0	$0,55365 \pm 0,00004$
40,35	59,65	$0,55466 \pm 0,00002$
26,3	73,7	$0,55653 \pm 0,00001$
20,2	79,8	$0,55720 \pm 0,00002$
19,1	80,9	$0,55732 \pm 0,00002$
9,1	90,9	$0,55860 \pm 0,00002$
0	100	$0,55961 \pm 0,00001$

Podle /18/ křivky liquidus-solidus systému  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  se odchylují od tvaru, který je předpovězen teorií ideálních roztoků (obr. 2).



Obr. 3: Liquidus - solidus  
v systému  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$

Existuje celá řada prací věnovaných měření termodynamických funkcí pevných roztoků  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ . To odpovídá důležitosti těchto dat pro pochopení a predikci chování uran-thoriového paliva při ozářování. Vzhledem k tomu, že podrobný výklad této problematiky by vyžadoval mnohem širší prostor než může poskytnout daná studie, omezíme se jen na některé nejdůležitější údaje. Aronson a Clayton ve své již klasické práci /20/ demonstrovali srovnání v průběhu termodynamických funkcí  $\text{UO}_2$  a pevných roztoků  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  až do minimálního obsahu  $\text{UO}_2 \sim 20$  mol. %. Pro všechna složení pevných roztoků hodnoty  $-\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$  a  $-\Delta\bar{H}_{\text{O}_2}$  vzrůstaly s rostoucí koncentrací nadstechiometrického kyslíku obdobně jako se tomu u  $\text{UO}_{2+x}$ . Základním parametrem je tedy i zde poměr kyslíku k uranu. Tento závěr potvrzují i relativně nová měření japonských autorů /21-23/. Závislost kyslíkového potenciálu  $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$  pevného roztoku  $\text{Th}_{0,80}\text{U}_{0,20}\text{O}_{2+x}$  na poměru  $\text{O}/(\text{U}+\text{Th})$  shrnuje obr. 3. Zajímavý je fakt, že kyslíkový potenciál tohoto materiálu je vyšší než potenciál pevného roztoku  $(\text{U,Th})\text{O}_{2+x}$  obdobného složení, vyšší jsou i hodnoty  $-\Delta\bar{H}_{\text{O}_2}$ . Výpočet tenze par nad  $\text{Th}_{0,80}\text{U}_{0,20}\text{O}_{2+x}$  provedený podle /24/, vedl k závěru, že při složení  $\text{Th}_{0,80}\text{U}_{0,20}\text{O}_2$  převládá v plynné fázi  $\text{UO}_2(\text{g})$ , zatímco v případě  $\text{UO}_2$  převládá  $\text{UO}_2(\text{g})$ . S růstem poměru  $\text{O}/\text{U}$  rychle roste tlak  $\text{UO}_2(\text{g})$ , přičemž tenze par  $\text{ThO}_2(\text{g})$  zůstává extrémně nízká. Tento fakt ilustruje obr. 4 předstevující závislost parciálních tlaků jednotlivých látek nad pevným roztokem uvedeného složení. Tyto údaje přispívají k vysvětlení pozorované redistribuce uranu a thorie v hluboce ozářených palivových článcích, kde dochází převážně k pohybu uranové složky směrem k chladnějším oblastem.

Počet prací, zabývajících se difúzními pochody ve směsných uran-thoriových oxidech, je více než omezený, přestože difúzní mechanismy hraje důležitou roli v řadě procesů probíhajících v průběhu přípravy a vyhořívání paliva (vytváření pevného roztoku, zhuťování, redistribuce atd.). Podle Hawkinsa a Alcocka /4/ je koeficient samodifúze thorie v čistém  $\text{ThO}_2$  ( $D_1$ ) dán výrazem (4).

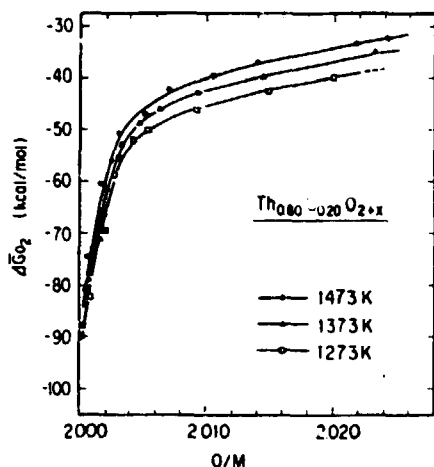
$$D_1 = 1,0 \cdot 10^{-7} \exp(-98800/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (4)$$

Aktivační energie (98800 kal.) je zřejmě nižší, než odpovídající hodnota pro samodifúzi uranu ve stochiometrickém  $\text{UO}_2$ . Jak bylo možno očekávat, nezávisle difúze v  $\text{ThO}_2$  v roztoku

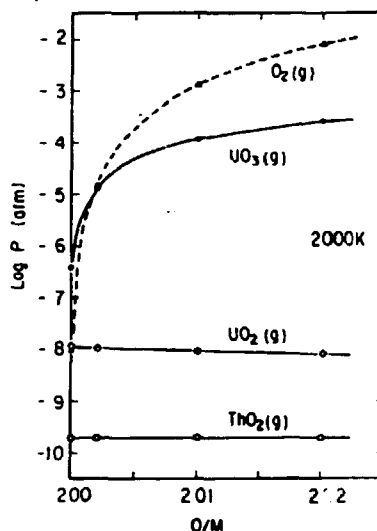
Pevné roztoky  $(\text{U,Th})\text{O}_2$ , ve kterých molární podíl  $\text{UO}_2$  převyšuje  $\sim 15\%$ , jsou při zvýšených teplotách schopny rozpouštět přebytek kyslíku. Z tohoto hlediska chování fází  $(\text{U,Th})\text{O}_{2+x}$  je obdobné chování  $\text{UO}_{2+x}$ ; v obou případech dochází ke stejné relativní kontrakci mřížky při stejných hodnotách střední valence uranu. Kompozice, obsahující intersticiální kyslík jsou shora limitovány složením  $\text{UO}_{2,2}$ , nezávisle na poměru  $\text{U}/\text{Th}$  /19/. Z pevného roztoku, který je zahříván na vzduchu nad  $1300^\circ\text{C}$ , precipituje při poměru  $\text{U}/\text{Th} > 0,57$   $\text{U}_3\text{O}_8$ . V nadstechiometrickém pevném roztoku  $(\text{U,Th})\text{O}_{2+x}$  se oxid thoričitý chová jako inertní ředidlo. Při vysokých podílech  $\text{ThO}_2$  ( $y = 0,10-0,50$ , což je oblast zajímavá z hlediska směsných palivových částic), vede zahřívání na vzduchu k nasycení kyslíkem do maximální saturační hodnoty  $x$ , která je v první řadě určena atomovým podílem uranu  $y$ . Pro fázi  $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ , kde  $y$  se pohybuje v intervalu od nuly do 0,5, je možno mřížkový parametr  $a_0$  v první přiblížení popsat vztahem (3)

$$a_0 = 0,35375 - 0,009x - 0,0127y - 0,31xy \quad (3)$$

Při hodnotách  $x$  blízkých maximálnímu nasycení a vysokých  $y$  byly ovšem skutečné hodnoty  $a_0$  vyšší než vypočtené.



Obr. 3:  
Závislost kyslíkového potenciálu na obsahu nadstechiometrického kyslíku pro pevný roztok  $\text{Th}_{0,8}\text{U}_{0,2}\text{O}_{2+x}$



Obr. 4:  
Parciální tlaky hlavních složek plynné fáze nad  $\text{Th}_{0,8}\text{U}_{0,2}\text{O}_{2+x}$  při 2000 K

$10^{-20}$  -  $10^{-0,7}$  at. na tlaku kyslíku. Koeficienty difuze uranu v  $\text{ThO}_2$  při teplotách 1800-2000°C a v pevném roztoku  $\text{UO}_2$ - $\text{ThO}_2$  při teplotách 1800-2300°C a poměru U/Th = 1, jsou dle [26] dány výrazy (5), (6).

$$D(\text{U v ThO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-4} \exp(-76400 \pm 6000/RT) \text{ cm}^2/\text{sek} \quad (5)$$

$$D(\text{U v UO}_2\text{-ThO}_2) = 7,59 \cdot 10^{-4} \exp(-85900 \pm 6000/RT) \text{ cm}^2/\text{sek} \quad (6).$$

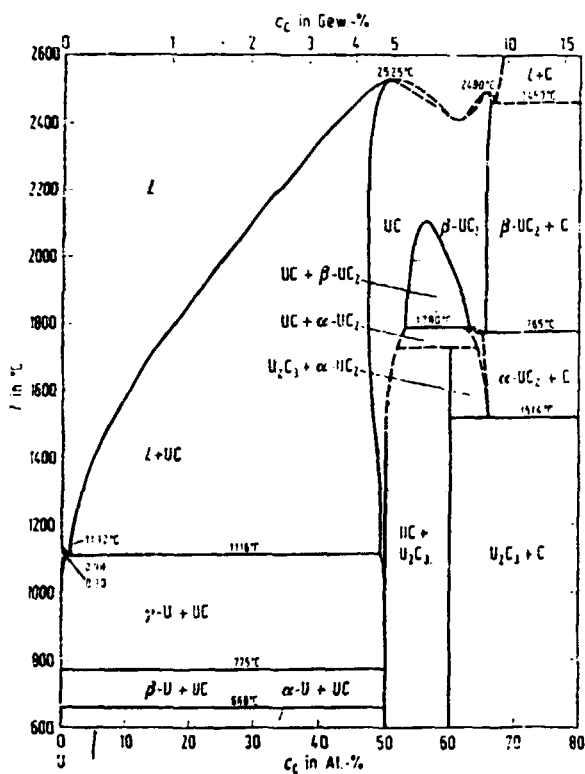
Aktivační energie difuze uranu v  $\text{ThO}_2$  je tedy nižší než stejná veličina pro pevný roztok  $\text{UO}_2$ - $\text{ThO}_2$ . Tento fakt velmi dobře souhlasí s rozdílným mřížkovým parametrem  $\text{ThO}_2$  a  $\text{ThO}_2$ - $\text{UO}_2$ . Se zvýšením koncentrace  $\text{UO}_2$  v pevném roztoku klesá vzdálenost mezi sousedními mřížkovými polohami a tím se zvyšuje potenciální bariéra při vakuačním mechanismu difuze. Obdobný poměr aktivačních energií byl konstatován při studiu difuze protaktinia v čistém  $\text{ThO}_2$  a v pevném roztoku  $\text{UO}_2$ - $\text{ThO}_2$ . Nestechiometrie pevného roztoku bude pravděpodobně ovlivňovat difuzní koeficient uranu i jeho teplotní závislost podobným způsobem jak tomu je v případě  $\text{UO}_2$ . Je ovšem třeba, aby koncentrace  $\text{UO}_2$  v pevném roztoku překročila jistý limit [27]. Dá se předpokládat, že nadstechiometrický kyslík, který je vázán na uranové ionty, vliv na samodifuzi thorie mít nebude.

### 3.2. Kerbidické palivo

#### 3.2.1 Kerbidy uranu

V systému U-C (viz obr. 5) existují tři individuální sloučeniny [28]: UC,  $\text{U}_2\text{C}_3$  a  $\text{UC}_2$ . UC a  $\text{UC}_2$  jsou chemicky velmi aktivními sloučeninami. V práškovém stavu jsou na vzduchu pyroforické a pohlcují dokonce kyslík a vlhkost i z ochranné atmosféry inertního plynu. Afinita kerbidů uranu vůči vodě a kyslíku se pochopitelně promítá do technologie jejich přípravy a zpracování, které vyžaduje dokonale suchou atmosféru inertních plynů zvláště ve stadiích, kde se vyskytují práškové materiály. Jak monokerbid, tak i dikerbid se snadno hydrolyzují, přičemž reakce s  $\text{UC}_2$  je rychlejší, dikerbid se také snadněji oxiduje v přítomnosti  $\text{CO}_2$ . I lehce zředěné kyseliny kerbidy rozpouštějí. Jak monokerbid, tak i dikerbid mají silnou tendenci k nestechiometrii. Převažuje přitom trend k deficitu uhlíku. Vzhledem k velké afinitě ke kyslíku a při vyšších teplotách i k dusíku, vytváří zvláště monokerbid jednofázové struktury typu  $\text{U}(\text{C},\text{O})$ ,  $\text{U}(\text{C},\text{N})$  a  $\text{U}(\text{C},\text{N},\text{O})$ , tj. oxikerbidy, karbonitridy a

## Uran



Obr. 5: Systém U - C

Monokarbid uranu má plošně centrovanou kubickou strukturu typu NaCl s parametrem mřížky  $a_0 = 0,4955 \text{ nm} / 14,8/$ , která je stabilní od teploty místnosti do bodu tání. Literatura udává hodnotu bodu tání pro  $UC_{0,98}$   $2525 \pm 30^\circ\text{C}$  a pro UC  $2560 \pm 50^\circ\text{C}$ , vyskytují se však i údaje, které se od uvedených teplot liší o  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  nahoru i dolů (např. /28,29/). Tyto velké odchylky lze vysvětlit rozdílnou stochiometrií vzorku, obsahem příměsí (O, N, event. materiál kelímku) a obtížností přesného měření vysokých teplot. Oblast homogenity jednofázového UC vzniklého schlazením z vysokých teplot, je rovněž značně kontroverzní. Nejpravděpodobnější dolní hranici poměru C/U je  $0,96\text{--}0,98$ , horní hranici pak (při rychlém schlazení) je hodnota 1,1. Sesquikarbid ( $U_2C_3$ ) je z technologického hlediska nezájímavý a jeho vznik v systému UC- $UC_2$  je podmíněn tepelnou historií materiálu, obsahem příměsí a pod. Dikarbid uranu má dvě krystalické modifikace. Při teplotách do  $1750^\circ\text{C}$  existuje nízkoteplotní  $\alpha$ - $UC_2$ ; ten je tetragonální - typu  $CaC_2$  s parametry mřížky blízkými  $a = 0,352 \text{ nm}$ ,  $c = 0,5987 / 8/$ . Rozptyl publikovaných hodnot parametrů mřížky lze vysvětlit různým složením měřených vzorků. Vysokoteplotní,  $\beta$  modifikace  $UC_2$  začíná vznikat za přítomnosti volného uhlíku již při překročení teploty kolem  $1500^\circ\text{C}$ . Má kubickou strukturu pravděpodobně typu  $CaF_2$  s parametrem  $a_0 = 0,5472$ .  $UC_2$  nemá nikdy přesné stochiometrické složení a jeho limitní nasycení uhlíkem závisí jak na předchozím tepelném zpracování, tak na přítomnosti přebytečného uhlíku. Pravděpodobná hodnota poměru C/U v dikarbidu pro  $\beta$  modifikaci je  $1,88\text{--}1,95$  a pro  $\alpha$  modifikaci  $1,86\text{--}1,96$  /29/. Bod tání  $UC_2$  je podle většiny údajů blízký  $2500^\circ\text{C}$ . Základní termodynamické hodnoty pro nominální mono- a dikarbid uranu a pro mononitrid uranu jsou v tab.7.

Podobně jako u oxidu lze měrné teplo karbidů U a Th spočítat dle empirické rovnice (2), jejíž koeficienty jsou uvedeny v tab. 8. Tepelná vodivost dikarbidů uranu je 5-8krát vyšší než tepelná vodivost dioxidu, což je vlastně jedním z důvodů jeho atraktivnosti jako plodivého materiálu; druhým důvodem je poněkud vyšší obsah těžkého kovu. Konkrétní hodnoty tepelné vodivosti uváděné v literatuře mají značný rozptyl, který lze jako obvykle vysvětlit nestochiometrickým složením vzorků, jejich různou porozitou a pod., pouze orientačně je možno např. uvést /12/ hodnotu  $0,35 \text{ W/cmK}$ , která platí v intervalu od pokojové teploty do  $1000^\circ\text{C}$ .

oxikarbonit-idy. Tyto fáze mají řadu výhodných vlastností (např. větší stabilitu) a proto se uvažovalo i o jejich využití jako specifických palivových materiálů. Mono- a dikarbid uranu ( $UC$ ,  $UC_2$ ) se připravují tavením kovového uranu se stochiometrickým množstvím grafitu nebo reakcí s plynnými uhlovodíky při teplotách  $\sim 650$ , resp.  $\sim 900^\circ\text{C}$ .

Pokud nám nezáleží na absolutním vyloučení příměsí kyslíku, mohou být oba karbidy i bez přípravy redukcí oxidu uranitého uhlíkem (grafit, saze). Reakce se pak musí vést buď ve vakuu nebo v proudu inertního a redukčního plynu vysušeného a zbaveného kyslíku tek, aby se odváděl plynný produkt reakce ( $CO_2$ ) a rovnováha se posunula směrem k méně termodynamicky stabilní sloučenině - karbidu. Teplota karbotermické redukce závisí na morfologii výchozích materiálů (velikost částic, měrný povrch, předchozí tepelné zpracování) a intimitě styku částic ve směsi. O tomto způsobu výroby karbidu uranu (i thoria) budeme podrobněji hovořit v následující kapitole.

Tabulka 7  
Enthalpie (kJ/mol), standardní entropie (J/Kmol) a volná energie (kJ/mol)  
tvorby UC, UC<sub>2</sub> a UN /14/

Sloučenina	-ΔH <sub>298</sub>	S	-ΔG <sub>300</sub>	-ΔG <sub>500</sub>	-ΔG <sub>1000</sub>	-ΔG <sub>1500</sub>	-ΔG <sub>2000</sub>
UC	90,9	59,5	92,1	93,4	96,7	95,5	92,5
UC <sub>2</sub>	96,3	67,8	98,4	100,0	101,7	99,6	93,8
ThC <sub>2</sub>	117,2	70,3	-	124,3	117,2	-	-
UN	294,7	62,7	260,0	242,0	196,8	152,0	106,7

Tabulka 8  
Koefficienty empirické rovnice (2) pro výpočet měrného tepla  
UC, UC<sub>2</sub> a ThC

Sloučenina	a	b	c	Teplotní interval (K)
UC	13,40	1,02	-1,46	298-2073
UC <sub>2</sub>	16,5	2,04	-2,25	298-2050
ThC <sub>1,94</sub>	15,17	2,89	-2,21	298-1700

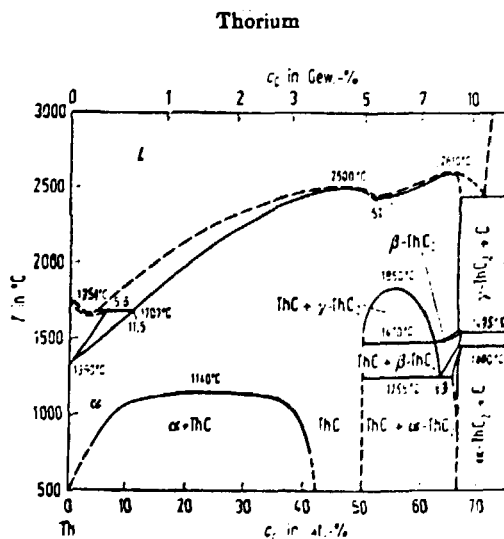
Větší překvapení vyvolává rozptyl hodnot teoretické hustoty karbidů U (a tudíž i specifické hustoty uranu), které se pro UC pohybují v rozmezí od ~ 13,0 g/cm<sup>3</sup> /30/ do 13,6 /12/ a pro UC<sub>2</sub> od 11,0g/cm<sup>3</sup>/30/ přes 11,28 g/cm<sup>3</sup> /8/ do 12,86 g/cm<sup>3</sup> /12/.

### 3.2.2 Dikarbid thorie

V systému Th-C (obr. 6 /28/) existují dvě individuální sloučeniny: kubická fáze ThC a ThC<sub>2</sub>. Z těchto dvou sloučenin má faktický význam pouze dikarbid. Jeho α-fáze má při nízkých teplotách monoklinickou strukturu, která při vyšších teplotách přechází na tetragonální β-ThC<sub>2</sub>. Nad 1400°C-1500°C dochází k polymorfní transformaci β-γ, přičemž γ-ThC<sub>2</sub> má kubickou strukturu, která je izomorfní s β-UC<sub>2</sub>. Parametr mřížky γ-ThC<sub>2</sub> je a<sub>0</sub> = 0,5808±0,003 /29/. Sloučenina typu M<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, která je charakteristická pro systémy U-C a Pu-C není pro thorium známá. Na rozdíl od UC<sub>2</sub> má ThC<sub>2</sub> velmi často stechiometrické složení; poměr C/Th se pohybuje v poměrně úzkém rozmezí 1,82-2,01.

Oba karbidy thorie se snadno hydrolyzují vodou, přičemž se uvolňují uhlovodíky, obdobně jako při reakci UC<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Dikarbid se vlhkem vzduchu oxiduje přitom 10krát rychleji než UC<sub>2</sub>. K úplné oxidaci na ThO<sub>2</sub> dochází i při pokojové teplotě. Dikarbid Th se rozpouští v anorganických i některých organických kyselinách za vzniku odpovídajících solí, v nichž thorium vystupuje pouze jako čtyřmocný kation. Reakce dikarbidu thorie s kyslíkem je silně exotermická a probíhá velmi rychle i při slabém ohřevu. K přípravě ThC<sub>2</sub> mohou být použity stejné chemické procesy jako v případě UC<sub>2</sub>. Technologicky významnou je však pouze redukce oxidu thoričitého uhlíkem.

Termodynamická stabilita dikarbidu thorie může být oceněna na základě údajů o enthalpii, entropii a volné energii tvorby (tab. 9) a měrném teple (koefficienty empirické rovnice (1) viz tab. 10).



Obr. 6: Systém Th - C

V obou případech jsme dali přednost hodnotám z monografie /14/, která uvádí veličiny přijaté komisí IUPAC. Porovnání údajů tab. 7, 8, 9 a 10 ukazuje, že dikarbidy uranu a thorie jsou velmi podobnými sloučeninami a v jejich pevném roztoku nebude tedy asi docházet k preferenčnímu chování jedné z komponent.

Tabulka 9

Enthalpie (v kJ/mol), entropie (v J/K.mol) a volná energie tvorby (v kJ/mol) pro ThC<sub>2</sub>

Sloučenina	-ΔH <sub>298</sub>	S	-ΔG <sub>500</sub>	-ΔG <sub>1000</sub>
ThC <sub>2</sub>	117,2	70,3	124,3	117,2

Tabulka 10

Koeficienty rovnice (1) pro výpočet měrného tepla ThC<sub>2</sub>

Sloučenina	a	b	c	Teplotní interval K
ThC <sub>1,94</sub>	15,17	2,89	- 2,21	298 - 1700

Tepelná vodivost  $\lambda$ -ThC<sub>2</sub> je pravděpodobně velmi blízká tepelné vodivosti vysoko-teplotní modifikace UC<sub>2</sub>. Přesto, že konkrétní hodnoty jsou obsaženy jen v poměrně starých publikacích, můžeme je díky jejich výborné shodě považovat za dostatečně spolehlivé (viz tab. 11).

Tabulka 11

Tepelná vodivost ThC<sub>2</sub> dle různých pramenů (ve W/cm.K)

Vodivost	0,23	0,24	0,21
Teplota	650	170	350
Pramen	/39/	/31/	/31/

### 3.2.3 Směsné karbidy uranu a thorie

Tyto karbidy tvoří pevné roztoky, které existují i při nízkých teplotách, kdy obě komponenty mají rozdílnou krystalickou strukturu /31/. Současné údaje o fázovém diagramu UC<sub>2</sub>-ThC<sub>2</sub> jsou ovšem dosti nekompletní. Oblast homogenity má pravděpodobně v centrální části složení UC<sub>2</sub>-ThC<sub>2</sub> mezeru, kde se vyskytují individuální karbidy, ale nemáme k dispozici přesné údaje o její šířce (20-30 %). Přidání 20-30 % UC<sub>2</sub> k ThC<sub>2</sub> nebo obráceně způsobuje znatelné snížení teplot fázových transformací, až do hodnot běžných v reaktorovém palivu při provozu. Pokud by se o karbidickém palivu mělo znovu začít uvažovat jako o perspektivním palivu, bylo by nutno fázový diagram U-Th-C znovu v relevantním teplotním intervalu důkladně probrat.

## 4. VÝROBA PALIVA PRO HTGR

### 4.1. Příprava mikročástic

Jak již bylo řečeno, bylo vlastní palivo (a také plodící složka, pokud je oddělena od paliva) vždy uvažováno ve formě mikročástic sférického tvaru o průměru původně 400-1200 μm, později 200-800 μm. Jako první krok přípravy palivových či plodivých článků se vždy počítalo s přípravou mikročástic o rozměru 0,400-1,2 mm, později 0,2-0,8 mm. Nejdůležitější typy palivových materiálů, které byly použity v existujících reaktorech, jsou shrnuty v tab. 1. Pro úplnost možno dodat, že v reaktoru AVR byla rovněž vyzkoušena i jiná složení, např. UC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, nebo oddělené částice UC<sub>2</sub> a ThO<sub>2</sub>. Jistě pozornost byla věnována i tzv. dopovaným mikročásticím, obsahujícím Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a NiO<sub>2</sub>. Tyto případy brzdí zvolňování štěpných nuklidů Ba, Sr a Cs o 1-2 řády.

Technologie přípravy paliva je v první řadě závislá na jeho chemickém složení a musí vždy respektovat požadavky vysoké kvality, odpovídající plánuovanému vysokému výkonu. K těmto základním požadavkům patří především:

- pevnost a odolnost mikročástic na otěr,
- malý rozptyl průměru od zadané hodnoty,
- prakticky ideální sférická forma (důležité z hlediska optimálního mechanického chování povlaku),
- identická struktura a porozita u všech individuálních mikročástic.

Surovinou pro přípravu uranových (nebo uran obsahujících) mikročástic, je hexafluorid uranu z obohacovacího závodu, nebo roztok uranyl-nitrátu z přepracovatelského závodu. Existuje více možností rekonverze  $UF_6$  na práškový kysličník uraničitý, známých z přípravy paliva pro lehkovodní reaktory (např. /32,33/). Jedná se buď o mokré procesy, vycházející ze srážení diuranátu amonného (ADU) nebo amoniumuranyl carbonátu (ACU) a pokračující tepelným zpracováním těchto sloučenin na  $UO_2$ , nebo o suchý proces - přímou pyrohydrolyzu  $UF_6$  na  $UO_2$  v atmosféře  $H_2O+H_2$ . Pokud je to nutné pro další postup, rozpouští se kysličník uraničitý v kyselině dusičné. Surovinou pro mikročástice obsahující Th je nitrát thorie. Jestliže je Th požadováno ve formě práškového  $ThO_2$ , může být  $Th(NO_3)_4$  denitrován pomocí vodní páry. Častěji se ovšem používá srážení nerozpustného oxalátu thorie a jeho následný tepelný rozklad při teplotách kolem  $500^\circ C$ . K vlastní přípravě mikročástic byla v laboratorních podmínkách použita celá řada metod, které lze v podstatě rozdělit do dvou skupin: na technologie využívající práškové metalurgie a obvykle následného tavení a na postupy na mokré cestě.

#### 4.1.1 Postupy na suché cestě

Základním článkem suchých metod je aglomerace práškového materiálu, použité zejména pro přípravu paliva v rámci projektu Dragon /34-36/. Tato metoda byla postupně optimalizována a ve své době měla řadu výhod oproti alternativním postupům. Dovolovala poměrně snadnou změnu složení částic v širokém intervalu, dávala vysoký výtěžek a poskytovala možnost řídit porozitu. Podstata tohoto postupu spočívá v nabalování zvlhčeného prášku do částic sférického tvaru rotačním pohybem síte nebo speciální nádoby planetového mlýna. Výsledky procesu aglomerace, tj. tvar a uniformita částic, jsou ve velké míře závislé na povaze vlhčící kapaliny. Požaduje se pochopitelně vysoké povrcnové napětí a dobrá smáčivost, kromě toho nesmí se tato látka při následném tepelném zpracování rozkládat tak, aby produkty mohly mít karbonizační účinek. Musí být splněny i další podmínky, jako nízká tenze par při teplotě místnosti (aby se neměnilo složení navlhčené směsi), inertnost vůči komponentám palivových částic i při vysokých teplotách atd. Pro výrobu karbidového paliva byl na základě rozsáhlých experimentů vybrán jeden z tekutých parafinů firmy British Petroleum, jehož měrná hmotnost se pohybovala v rozmezí 0,865-0,89. Vlastní dikarbid uranu byl zpočátku připravován reakčním slinováním práškového kovu (93 % obohacení) s uhlíkem (saze). Částečně slinuté tablety byly drceny, prášek prosát a po přidání parafinu následovala výroba tzv. "zelených" mikročástic. Veškeré popsané operace, včetně vstupních materiálů probíhaly v rukavicových boxech s inertní atmosférou. Po vyčerpání zásob obohaceného kovového uranu byly dikarbidy uranu i thorie připravovány karbotermickou redukcí práškových oxidů. Další postup přípravy mikročástic byl v podstatě stejný. Zelené částice (obdobu slinovaných tablet vznikajících při výrobě paliva pro lehkovodní nebo rychlé reaktory) se dále slinovaly nebo tavily v podmínkách vylučujících jejich vzájemné spojení; konečná hustota (porozita) byla řízena jednak teplotou, jednak eventuálními přísadami. Nominální rozměry částic ležely v rozmezí 353-500  $\mu m$ . Planetový mlýn měl kapacitu 2,5 kg sférických mikročástic/hod.

Proces aglomerace jemných krásků byl s úspěchem vyzkoušen rovněž na oxidech uranu a thorie. Jako přísady byly v malém množství používány saze, pojivo a voda, eventuálně organické rozpouštědlo. Po usušení sférických částic vytvořených nabalováním na sítu následoval termický rozklad pojiva kalcinací. Proces končil spalováním uhlíku a slinováním. Porozita hotových oxidických částic byla určena množstvím spalitelné přísady.



technologie využívající práškovou metalurgie a následného tavení byly jak v Evropě, tak i v Americe použity v relativně velkém měřítku. Tak např. firma NUKEM vyvinula v poloprovozním měřítku pro výrobu karbidového paliva pro reaktor AVR technologii vycházející z aglomerace práškové stechiometrické směsi oxidů uranu a thorie a sazí. Sférické částice obsahující redukční směs se pak ještě obalovaly  $\sim 100$  mikronovou vrstvou sazí. Takto izolované mikrokuličky byly taveny v grafitové nádobě při  $2500^{\circ}\text{C}$ , aniž došlo k jejich spékání /37/.

Velmi podobné postupy byly při výrobě směsného karbidového paliva použity i firmou General Atomic. V první etapě byla buď nejprve uskutečněna karbotermická redukce kyslíčnicků a pak teprve zformovány mikrokuličky, nebo bylo pořadí operací obrácené. V každém případě bylo pak ke ztuhnutí mikrokuliček použito tavení, aby bylo dosaženo požadované vysoké hustoty a pokud možno dokonalého sférického tvaru částic. Např. k výrobě paliva pro reaktor Peach Bottom byly aglomerované (zelené) částice, obsahující stechiometrickou směs práškovitého  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  a uhlíku, promíchány s velmi jemným grafitovým práškem. Takto vzniklá suspenze mikročástic v grafitovém ležní byla v grafitovém kontejneru nejdříve ohřata ve vakuu na teplotu 2100-2300. Po ukončení konverze oxidů na dikarbidy byla teplota zvýšena nad bod tání směsného  $(\text{U,Th})\text{C}_2$ . Hotové přetavené mikrokuličky byly pak sítím odděleny od práškového grafitu, který zabránil jejich vzájemnému spékání. Proces je velmi podobný klasickému procesu NUKEM. Z výchozích zelených částic o velikosti 300-420  $\mu\text{m}$  byly tak připravovány hutné karbidové mikrosféry, jejichž průměr ležel z 80  $\mu\text{m}$  v rozmezí 175-250  $\mu\text{m}$ , a z 95  $\mu\text{m}$  pak v rozmezí 175-300  $\mu\text{m}$ .

Vlastní metoda tavení mikročástic jak karbidových, tak i oxidových, byla vyzkoušena i v několika dalších variantách /34/. Např. hutné sférické částice, připravené z hrubého prášku  $(\text{U,Th})\text{C}_2$  vzniklého drčením sliťných tablet, propadávaly plamenem třífázové obloukové pece. Přitom se částice prášku tavily a zaoklovaly. Po průchodu plamenem docházelo k solidifikaci kuliček. S menším úspěchem byl použit k tavení i plazmatický hořák.

#### 4.1.2. Postupy na mokré cestě

Postupy na suché cestě umožnily úspěšně vyrobit palivové částice, které byly použity jako základ prvních palivových článků experimentálních HTGR (Dragon, Peach Bottom, AVR a Fort St. Vrain). Nicméně metody spojené s aglomerací prášků měly (a mají) řadu nevýhod, jmenovitě:

- přesnost (bezpečnostní hledisko),
- relativně malá kapacita jednotkového zařízení, která komplikuje eventuelní požadavky průmyslové výroby,
- poměrně široké spektrum velikostí mikrokuliček,
- velmi přísné požadavky na výchozí prášky s hlediska jemnosti (velmi vysoké měrné povrchy, což komplikuje manipulaci) a sliťovatelnosti,
- relativně nízké hustoty dosažované při sliťování (max. 90 %),
- relativně špatná sféricita mikrokuliček.

Z těchto důvodů se pozornost obrátila k vodním chemickým procesům, schopným poskytnout prakticky dokonalé sférické částice s velmi malou odchylkou od zadaného průměru; částice jsou dobře sliťovatelné při podstatně nižších teplotách a mají velmi hladký povrch. "Mokré" procesy umožňují rovněž použít zařízení o velké jednotkové kapacitě, které může být snadno přizpůsobeno k dálkovému ovládní. Další nezanedbatelnou předností všech vodních procesů je možnost koprecipitace uranu a thorie, což je základem vzniku skutečných pevných roztoků s dokonalou homogenní distribucí obojí komponent. Nelze opominout ani značnou průdatnost mokřých procesů z hlediska přípravy mikrokuliček. Přiděného chemického složení a průměru (v širokém intervalu od 10  $\mu\text{m}$  až do  $\sim 1000 \mu\text{m}$ ).

Příprava malých sférických částic metodou, která jim připomíná později vyvinuté postupy sol-gel, byla patentována v roce 1961. První postup sol-gel pro výrobu jaderného paliva byl vypracován v Oak Ridge /38/.

Podstatou všech vodných procesů výroby mikrokuliček je převedení kapeček vodné fáze obsahující ionty uranu, thorie či plutonia, do formy gelu, tj. tuhého koloidního disperzního systému se spojitou síťovou strukturou. Tento chemický proces je aparaturně uspořádán tak, že původní kapky současně nabývají sférického tvaru.

Procesy vedoucí ke vzniku pevné fáze lze klasifikovat ze tří hledisek:

a) Podle složení výchozího roztoku určeného k želatinaci lze rozlišovat metody používající převý roztok nitrátových solí U, Th, Pu, ev. jejich směsi a metody používající koloidní roztok (sol), který obsahuje ve vodném kyselém prostředí pevné částice oxidů příslušných kovů o velikosti 1-100 nm. Kovy ve výchozím roztoku mohou být jak šestimocné, tak i čtyřmocné (v případě uranu vždy ve formě solů);

b) Podle způsobu provedení želatinace můžeme rozlišovat:

- vnitřní želatinaci, tj. chemickou reakcí uvnitř kapky roztoku či solů,
- vnější želatinaci, tj. extrakci vody nebo nitrátových iontů, tzv. proces gelového srážení.

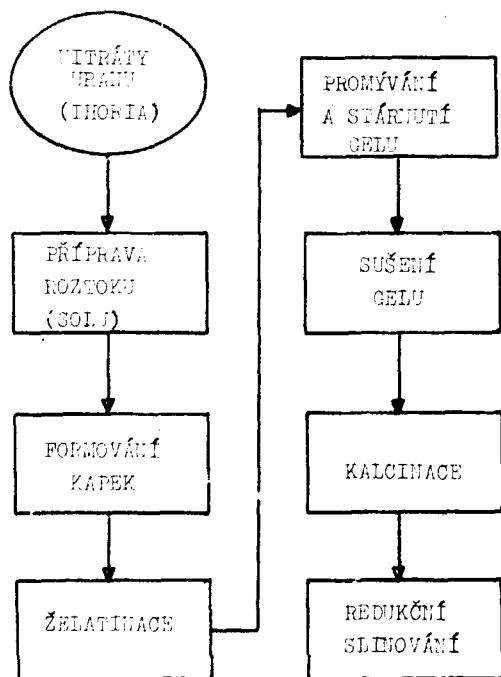
Všechny tyto metody byly rozpracovány až do průmyslového měřítko včetně aparaturního vybavení.

c) Podle doby existence koloidního roztoku, tj. zda je sol připravován ve zvláštním stupni před želatinací, nebo koloidní částice vznikají v průběhu želatinace.

Uvedená třídění jsou ovšem dosti teoretická, protože ve skutečnosti lze většinu náhodných procesů zařadit současně do několika kategorií. Dává však určitou představu o průběhu prvního stupně vytváření pevné sférické fáze.

Delší zpracování gelových částic, připravených podle různých postupů a jejich variant je v podstatě stejné. Hrubé blokové schéma všech vodných (sol-gelových) procesů přípravy palivových mikročástic je znázorněno na obr. 7. Více méně společné pro všechny

postupy je inženýrské řešení operace formování kapek roztoku (solu), i když se bere v úvahu chemismus této operace. Prakticky ve všech případech se používá kapalinová tryska, přičemž proud vytékající kapaliny se rozbíjí na ideálně identické kapky pomocí jejího vibračního pohybu. Tryska může být umístěna i nad želatinační lázní, pokud má výchozí roztok vysokou viskozitu. V opačném případě vznikají nesférické částice. K dosažení potřebné viskozity se běžně používají přísady polyvinilalkoholu. Bezprostředně do kapalinové lázně se může umístit i dvou-látková tryska, čímž je vyloučeno riziko jejího popálení. Rovněž zařízení, používaná k vlastní želatinaci jsou si velmi podobná. Jejich základ tvoří většinou kolony naplněné želatinační lázní.



Obr. 7:

Zjednodušené schéma přípravy mikročástic paliva HTR na základě procesu sol-gel

### Vnější želatínace

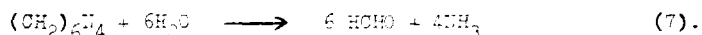
Prvním procesem vnější želatínace byl proces ORNL. Veškeré, i později vypracované varianty tohoto procesu byly založeny na extrakci vody z kapiček solí o velmi nízkém obsahu kyseliny dusičné. V této spojitosti byly dovedeny do poloprovodního měřítka metody přípravy kyselinodeficitních solí. V případě solí  $\text{ThO}_2$  byla vybrána denitrace hydrátu  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  vodní parou při  $500^\circ\text{C}$ ; vznikající prášek  $\text{ThO}_2$  s velmi nízkým poměrem  $\text{NO}_3^-/\text{Th}$  se lehce peptizoval vodou. Směsné soly  $\text{ThO}_2-\text{UO}_3$  se připravovaly extrakcí iontů  $\text{NO}_3^-$  z roztoků  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  kapalným anexem Amberlite LA-2.

Příprava solí  $\text{UO}_2$  se uskutečňovala buď metodou srážení - peptizace nebo kapalinové extrakce, přičemž v obou případech byla první operací redukce šestimocného uranu vodíkem v přítomnosti platinového katalyzátoru. Soly byly stabilizovány přísadou kyseliny dusičné a mravenčí a byly stabilní po řadu hodin nebo i dní.

Želatínace se ve všech případech uskutečňovala v prostředí 2-ethylhexanolu, který je velmi účinným dehydratačním činidlem.

### Vnitřní želatínace

Typickým příkladem vnitřní želatínace je proces vyvinutý holandskou firmou KEMA /40/, která spolupracovala i na Dragon Projectu. Proces je vhodný pro přípravu jak oxidových, tak i karbidových směsných mikročástic paliva. Z výchozího roztoku nitrátových solí uranu a thoria se v první fázi procesu většinou vyrábí sol vyrážením hydroxidu thoria nebo směsí hydroxidů uranu a thoria. Sráženína sepek peptizuje v průběhu zehřívání s přidávkou kyseliny dusičné. Vnitřní želatínace však může vycházet i z pravého roztoku odpovídajících nitrátů. K výchozímu roztoku (nebo solu) se přidá organická komplexotvorná směs - např. močovina a hexamethylentetramin, který je při zahřátí na cca  $60^\circ\text{C}$  schopen se rozkládat dle rovnice (7).



Výsledná směs se vnaší po kapkách do organické kapaliny nemísitelné s vodou, zehřáté na teplotu do  $\sim 90^\circ\text{C}$  (tetrachlorethylen, silikonový olej a jiné). Uvolněný špevek v přítomnosti močoviny vede ke vzniku transparentních gelových kuliček. Proces želatínace probíhá prakticky okamžitě, což je předností tohoto postupu. Gelové částice mají velmi komplexní složení, tj. obsahují kromě uranové složky také výchozí organické molekuly a jejich deriváty. K eliminaci těchto nežádoucích látek dochází postupně v průběhu dalších operací (promývání, sušení, kalcinace).

### Gelové srážení

Vývojem jednotlivých variant procesů sol-gel se zabývala celá řada národních a mezinárodních výzkumných středisek, často i za účasti průmyslových firem. Jedním z takových příkladů je rozpracování západoněmeckého postupu tzv. speciální precipitace gelu, na kterém se podílel Institut pro chemickou technologii v Jülichu /1/, KFA Jülich /42-44/, HOBEG-Hochtemperaturreaktor-Brennelement GmbH /37,43/ a Gelsenberg AG /45/. Proces byl propracován především pro přípravu směsného uran-thoriového paliva  $\text{Th/U} > 4$  v oxidové nebo karbidové formě a vzhledem k tomu, že poměr  $\text{U}/\text{Th}$  měl být  $> 4$ , byl proces založen převážně na chemickém chování thoria. Roztok  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  se smísil s roztokem  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  (pH 3,5-4), polyvinylalkoholem, dalšími přísadami a s vodou. Tato časově stabilní směs s přesným pH, koncentracemi  $(\text{UO}_2)^{2+}$  a  $\text{Th}^{4+}$ , viskozitou, atd. se protlačuje řadou trysek. Jejich elektromagnetický vibrační systém zajišťuje rozbití proudů kapaliny na stejné kapky. Kapičky padají z trysky do horní části kolony, naplněné plynným amoniakem, kde dochází k jejich "předželatinaci". Želatínace (ztvrdnutí) se dokončuje v roztoku  $(\text{NH}_4)\text{OH}$ . Želatinové kuličky se promytím špevkovou vodou zbavují  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a dehydratují izopropanolem. Sušení se provádí při teplotě  $80^\circ\text{C}$  v podtlakové destilační aparatuře, takže isopropanol může být vrácen do procesu. Vyušnění částice se kalcinují ve vzduchu při teplotě  $300^\circ\text{C}$ , kdy dochází k rozkladu

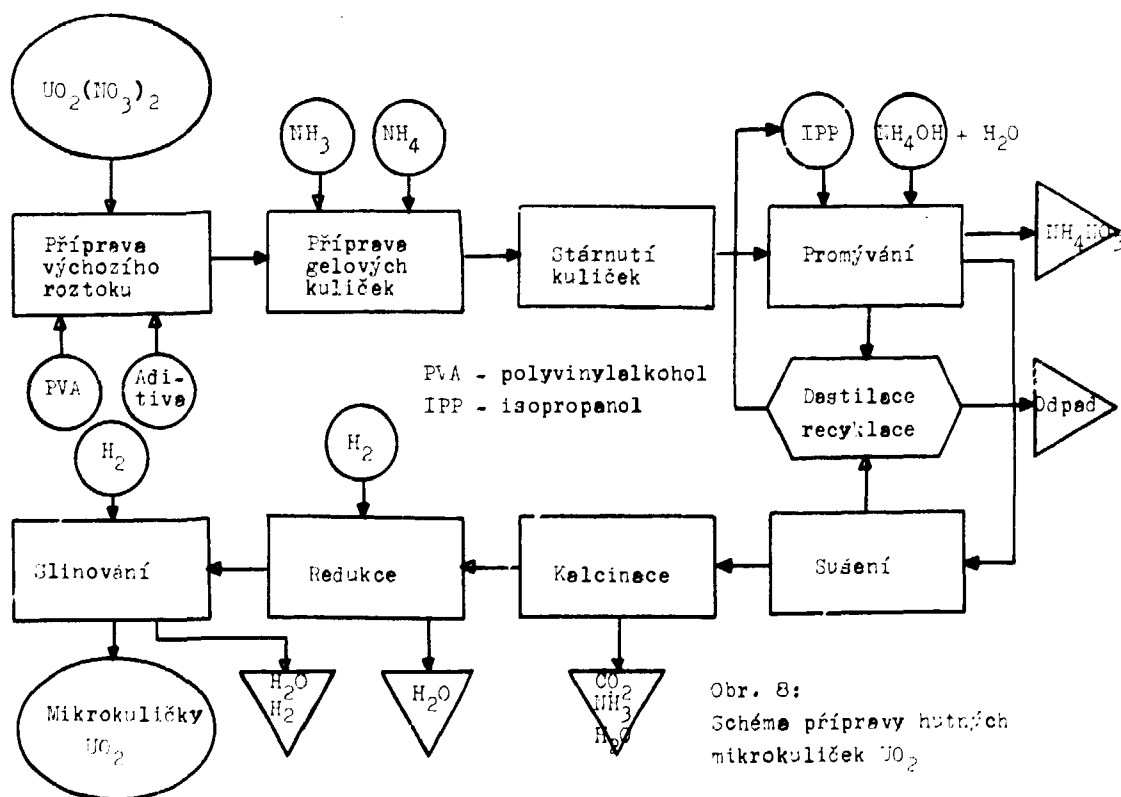
jek hydroxidu thoría, diurenátu amonného, tek i polyvinilalkoholu. Vzniklé kuličky, tzv. xerogelu se pak slinují v atmosféře vodíku při teplotě 1600-1700°C. Výsledkem jsou vysoce hutné sférické částice pevného roztoku (Th,U)O<sub>2</sub> o hustotě 97-99 % teor. Finální operací je sítování a třídění na vibračním stole, kde se oddělují poškozené částice (odchylky od sférického tvaru). Jejich množství prakticky nikdy nepřekročilo 1 %.

Na základě tohoto schématu bylo konstruováno prototypové technologické zařízení, na němž k roku 1976 bylo vyrobeno přibližně 10 t mikrokuliček (Th,U)O<sub>2</sub> s poměrem Th/U pohybujícím se v rozmezí 4-40. (Většinou činil tento poměr 10, což odpovídá palivu THTR).

Na stejném zařízení (pouze s výměnou trysek) byly připraveny palivové kuličky různých průměrů a to 200, 400, 500, 600 a 800 μm (po slinutí). Kromě toho byla zajištěna výroba cca 2 t mikrokuliček ThO<sub>2</sub> s průměrem 500 a 600 μm a přibližně 100 kg UO<sub>2</sub> (finální operace - tavení). Výtěžek částic normované velikosti (standardní odchylka 3-4 %) činil kolem 95 %. Hustota částic pro směsné uran-thoriové palivo byla v rozmezí 96 - téměř 100 % a výkyvy v poměru Th/U nepřekračovaly ± 0,3 %. Sféricita, vyjádřená poměrem maximálního průměru k minimálnímu průměru, nepřesahoval u 90 % kuliček /42/ hodnotu 1,1.

Když v roce 1980 přistoupil NUKEM k vývoji nízkoobohaceného paliva, tj. mikrokuliček oxidu uranitého, bylo nutno poněkud upravit jednotlivé operace a přizpůsobit je chemickému chování uranu. Jednalo se převážně o předběžnou neutralizaci roztoku uranyl-nitrátu, určitou změnu aditiv pro želatinaci, zavedení operace stárnutí gelových kuliček a o redukci produktu kalcinace, tj. kuliček xerogelu UO<sub>3</sub>, na UO<sub>2</sub> před slinováním.

Obr. 8 schématicky znázorňuje proces přípravy nízkoobohacených mikrokuliček UO<sub>2</sub>, které mají být využívány v modulových vysokoteplotních reaktorech příští generace, a u nichž se požaduje vysoká hustota a nominální průměr 500 μm. Prozatím bylo vyrobeno přibližně 700 kg mikrokuliček UO<sub>2</sub> pro palivové články reaktoru AVR /44/. Proces, a hlavně jeho aparaturní uspořádání, není zatím považován za průmyslově zpracovaný, odpovídající vývojové práce proto pokračují. Přesto nevyvolává pochybnosti možnost jeho eventuálního umístění v horkých komorách, dojde-li k využití štěpitelných materiálů z reprocessingu.



Obr. 8:  
Schéma přípravy hutných mikrokuliček UO<sub>2</sub>

Většina procesů sol-gel je vhodná i pro výrobu karbidového nebo oxikarbidového paliva. Uhlík nutný ke karbotermické redukci a vytvoření karbidu se přidává v stechiometrickém množství do východního roztoku ve formě sazí. Přítomnost sazí může vyvolat možnost změny typu, či množství aditiv, avšak principiální schéma zůstává nezměněno.

Jak vlastní reakce karbidizace, tak i zhuštění mohou být uskutečňovány buď v průběhu tevení (podobně, jako v případě aglomerovaných mikročástic) nebo slinování, které ovšem dává finální kuličky s relativně nízké hustotě - o něco více než 80 %.

#### Práce v ČSSR a SSSR

V ústavu jaderného výzkumu byla podrobně rozpracována varianta procesu vnitřní želatinace, založená na principu homogenizace hydrolyzy kationtů  $UO_2^{2+}$  z roztoku  $UO_2(NO_3)_2$  a močoviny, do kterého je přidáván pevný krotropin (hexametylantetramin). Rostop je v zahraniční literatuře obvykle označován jako "H-Process". Attraktivita tohoto procesu spočívala v tom, že při přípravě východního roztoku není požadována denitrace dusičnanu uranu, jak je tomu u procesu KEMA. Další výhodou je, že východní roztok je dostatečně stabilní i při teplotách okolo  $15^{\circ}C$  (amés v KEMA-procesu musí být ochlazena na teplotu  $-5^{\circ}C$ ). Určitou nevýhodou je relativně obtížná zpracovatelnost gelových částic na venekel. Kolektiv pracovníků ÚJV se věnoval jak teoretickým základům procesu, tak i laboratorním aparaturním uspořádání výrobní linky. Díky dobrému teoretickému vniknutí do chemie a morfologie jednotlivých operací se podařilo zvládnout standardní přípravu mikro kuliček  $UO_2$  o požadovaných velikostech a vysoké hustotě. Výzkumné práce na tomto úkolu, spočívající převážně s palivovým cyklem rychlých reaktorů, byly zahájeny v roce 1971 a zastaveny v polovině roku 1978. Výsledky byly publikovány jak ve formě zpráv ÚJV, časopiseckých publikací, tak i v referátech na mezinárodních konferencích (např. /46-54/). V určitém období spolupracoval ÚJV na tomto tématu s Institutem I.V. Kurchatova.

Vzhledem k současnému zájmu SSSR o vysokoteplotní reaktory, se obnovily sovětské práce věnované výrobě paliva pro úlohy VVA-23 a VVA-000. V nejnovější publikaci /55/ jsou uvedeny výsledky a porovnání základních charakteristik mikro kuliček  $UO_2$ , připravených metodou aglomerace glycerinové termoplastické pasty obsahující práškový  $UO_2$  a proces sol-gel, označovaných jako analog H-procesu firmy KEMA. Kvalita mikro kuliček je opět porovnávána jako soubor údajů o hustotě, průměru a odchylce od kulového tvaru, o pevnosti v tlaku, velikosti zrna a pórů, o distribuci poranosti, chemickém složení atd. Odchylky se 10 %-ní odchylka od nominálního průměru  $D_{max}/D_{min}$ , a 10 % odchylka od kulovitosti ( $D_{max}/D_{min} = 1,05$ ). Rovnění experimentálních parametrů mikro kuliček  $UO_2$  připravených na suché a na mokré cestě označily tab. 1.

tabulka 1

Základní charakteristiky několika řadů mikro kuličkového oxidového paliva podle /55/

Charakteristika	Aglomerace prášku			Proces sol-gel		
	$\bar{D}$	$\sigma_{\bar{D}}$	$\sigma_x$	$\bar{D}$	$\sigma_{\bar{D}}$	$\sigma_x$
Průměr, $\mu m$	1,0	-	4	4,07	3	14
$D_{max}/D_{min}$	1,0	-	-	1,0	-	-
Koef. částic, $\sigma$	-	-	-	1,0	-	-
$\sigma_{D_{max}/D_{min}} > 1,05$	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{D_{max}/D_{min}} > 1,10$	-	-	-	-	-	-
Hustota, $g/cm^3$	-	-	-	-	-	-
geometrická	1,0	-	-	10,0	10,0	-
pyknometrická	1,0	-	-	10,0	10,0	-
Hmotnost 1 kuličky	-	-	-	-	-	-
hmotnost / $\mu m^3$	-	-	-	10,0	-	-
hmotnost / $\mu m^3$	-	-	-	10,0	-	-
hmotnost / $\mu m^3$	-	-	-	10,0	-	-

Lze konstatovat, že sférické částice, připravené oběma způsoby, vyhovují z hlediska rozměrové a tvarové uniformity.

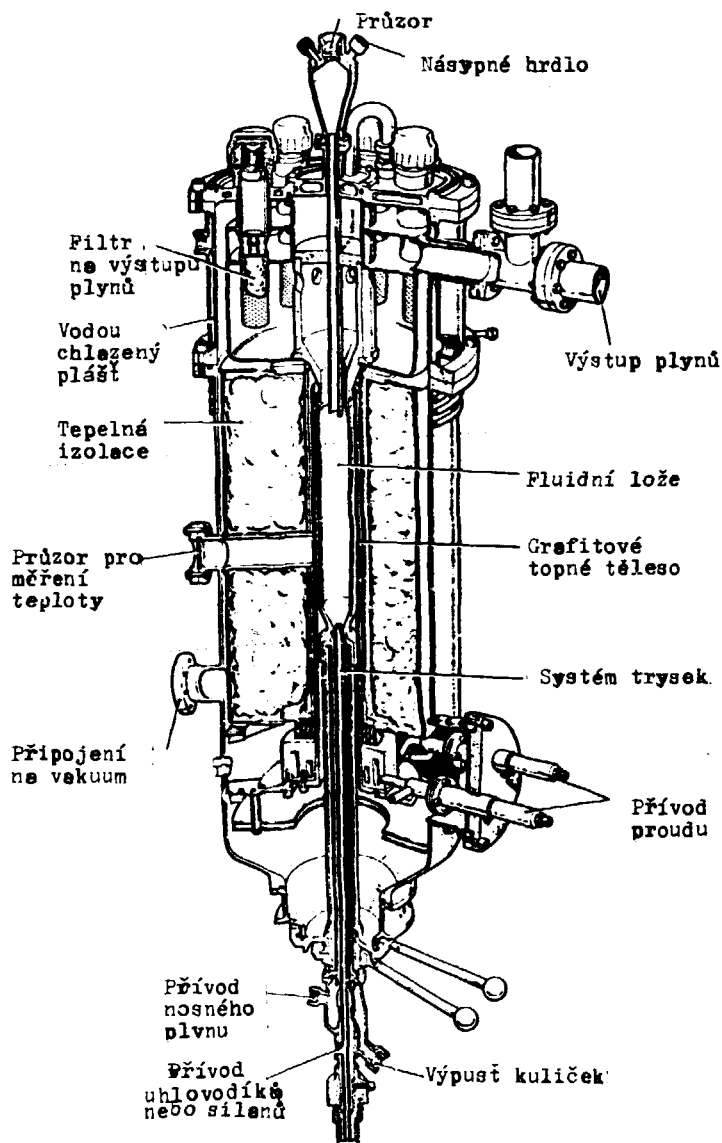
Na závěr popisu přípravy palivových částic na mokré cestě je nutno poznamenat, že přes svou zdánlivou jednoduchost jsou procesy sol-gel mimořádně náročné na přesné dodržení jejich parametrů. Vzhledem ke komplikovanosti gelové struktury pevné fáze jsou dosahované výsledky, tj. kvalita částic velmi citlivé na podmínky jednotlivých stupňů, zvláště pak na parametry operací promývání a sušení. To se týká všech známých procesů a je asi jedním z důvodů, proč bylo vlastně vypracováno tak mnoho variant metody přípravy sférických částic na mokré cestě.

#### 4.2. Příprava mikročlánků

Základním kritériem použitelnosti libovolného palivového článku, je jeho schopnost zabránit uvolňování štěpných produktů vznikajících v průběhu vyhořívání. U původního řešení palivových článků HTGR (Dragon Reactor Experiment a Peach Bottom reaktor) se předpokládalo zadržování štěpných produktů dvěma bariérami, a to grafitovou maticí a integrálním trubkovým grafitovým povlakem. Ukázalo se však, že standardní grafit s relativní velkou permeabilitou nezabraňuje úniku plyných štěpných zplodin. To vedlo k vývoji jemnozrnného pyrolitického grafitu. Jeho vrstva na povlakové trubce měla zabránit její prostupnosti. Dalším logickým krokem bylo nanesení pyrolytického uhlíku bezprostředně na palivové mikrokuličky. Tak byly vytvořeny palivové mikročlánky (patent na "coated particles" byl vydán v Anglii v roce 1961 podle přihlášky z r. 1957). Vlastní technologie povlákání částic vznikla vzápětí jak v USA, tak i v rámci Dragon projektu. Opírala se o použití techniky fluidní vrstvy, což umožnilo dosáhnout stejnoměrné tloušťky povlaku na jednotlivých palivových kuličkách. Obr. 9 představuje typickou pec, která se používala pro nanesení libovolných povlaků na částice udržované ve fluidním loži inertním plynem. Charakter povlaku (hustota, textura, přilnavost, atd.) je dán typem uhlovodíkového plynu, jeho koncentrací, teplotou a podmínkami proudění. Pece mají několikacentimetrový průměr reakčního prostoru, což umožňuje zpracovávat vsázky do 1 kg. Vzhledem k tomu, že proces termického rozkladu uhlovodíků a usazování uhlíku na povrchu částic je relativně velmi rychlý, lze pec této velikosti považovat za poloprovozní model. Před několika lety KFA vyvinula průmyslový prototyp moderního zařízení pro 10ti kilogramové vsázky palivových kuliček s vnitřním průměrem 40 cm /43/. Toto zařízení je již plně vyzkoušené a pro materiál s 10 %-ním obohacením představuje z hlediska kritičnosti vlastně provozní maximum /85/.

Nejdůležitější komponentou fluidní pece je difuzor uhlovodíkového plynu, který svou konstrukcí musí zajišťovat celou řadu rozdílných podmínek - zaplnění celého reakčního prostoru, dostatečnou mechanickou stabilitu, možnost rychlého vyprázdnění pece, možnost nanášení kvalitních povlaků jak pyrolitického grafitu, tak i SiC ve smyslu požadované hustoty, orientace zrn a jiných vlastností. Nejběžnějším typem difuzoru jsou trysky navazující na konické grafitové těleso tvořící dolní část fluidního prostoru /86/. ORNL dosáhla výborných výsledků v povlákání palivových částic záměnou trysek za speciálně upravenou grafitovou desku vyrobenou z porézního grafitu. Na základě takto upravené pece byl rovněž navržen dálkově ovládaný okruh pro povlákání vysoce obohaceného sekundárního paliva /64/.

Povlak palivové kuličky musí tvořit difuzní bariéru schopnou odolat narůstajícímu tlaku štěpných plynů vznikajících v průběhu vyhořívání. Kromě toho by měl povlak být schopen absorbovat bez poškození fragmenty štěpení. Snaha splnit tyto požadavky vedla k postupnému vývoji od původně jednoduché husté vrstvy pyrolytického grafitu ke složité struktuře s několika vrstvami, přičemž každá z těchto vrstev má odlišné charakteristiky a plní odlišnou funkci. Rozsáhlé výzkumné práce vedly k následujícím hlavním závěrům, které umožnily optimalizovat jednotlivé vrstvy mikropovlaku a jsou využívány i v současné době:



Obr. 9: Fluidní pec pro povlákání mikrokuliček

e) pro minimalizaci napětí vyvolávaných radiačně indukovaným smrštěním, je nutno volit pyrolytický grafit s maximální možnou hustotou a maximálně možným stupněm izotropie. Napětí vznikající za těchto podmínek budou pak záviset na radiačním creepu. Je tudíž vhodné dosáhnout výrazné grafické krystalické struktury.

b) Je vhodné vložit mezi vrstvu hutného grafitu a mikrokuličku paliva porézní vrstvu, která jedněm kompenzuje zbytkové napětí vyvíjené hutnou vrstvou, jedněm ji chrání před štěpnými fragmenty.

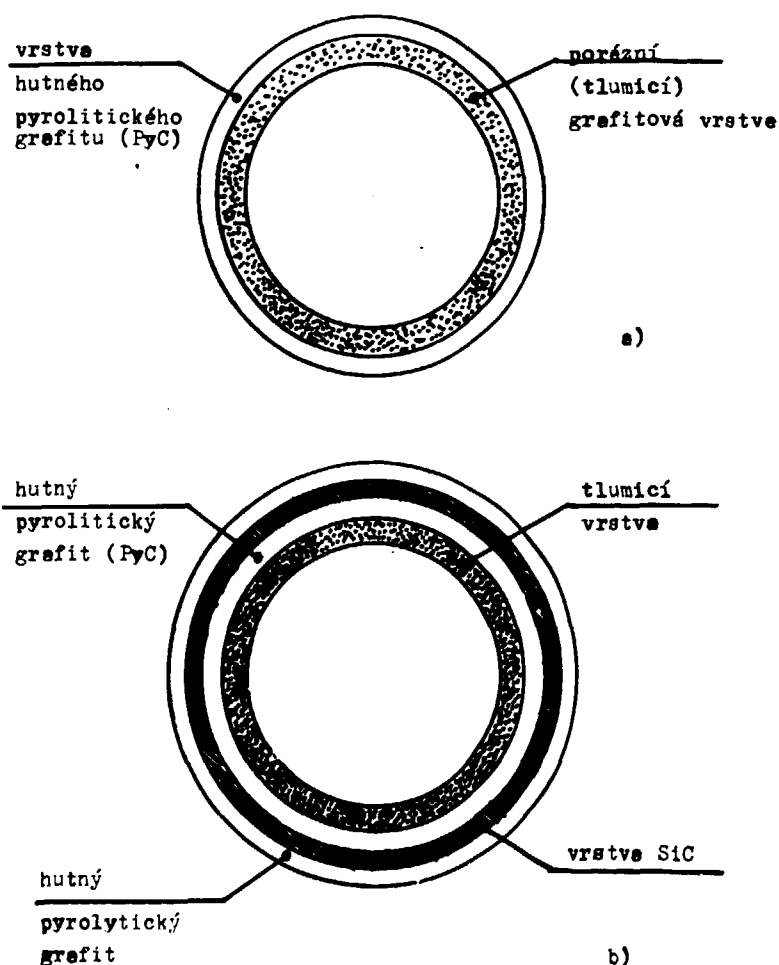
c) Výbornou bariérou proti difuzi pevných štěpných zplodin, zvláště prvků 1 a 2 skupiny, je vrstva karbidu křemíku. Tu lze také poměrně snadno připravit termickým rozkladem plyných chlorsilanů. Karbid křemíku jako difuzní překážka a HCl, vznikající jako vedlejší produkt reakce rozkladu chlorsilanů, efektivně brání obávané povrchové kontaminaci mikročástic štěpným či plodivým materiálem. To přispívá k extrémně nízkému zamoření chladiva.

Další důležitou vlastností SiC je jeho vysoká radiační stálost v podmínkách ozáření rychlými neutrony. Lineární roztažení při teplotách blízkých k provozním teplotám HTGR klesá prakticky k nule. Maxime roztažení se dosahuje již při dávce rychlých neutronů  $3 \cdot 10^{20}$  neutronů/cm<sup>2</sup>, což znamená, že kerbid křemíku stabilizuje průměr mikročástice v daleko větší míře než by dokázalo pokrytí pouze pyrolytickým uhlíkem.

Tloušťka povlakových vrstev se v zásadě vypočítává na základě difuzních koeficientů významných štěpných zplodin při maximální provozní teplotě a to tak, že tloušťka hutných grafitových vrstev a tloušťka vrstvy SiC musí za daných podmínek převyšovat relevantní difuzní délky. Tak například difuzní koeficient xenonu v pyrolytickém uhlíku při 1250°C činí přibližně  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> a proto vrstva  $\sim 100$  μm jako difuzní bariéra je dostatečně efektivní. Z podobné úvahy pro nejdéletrvající izotop Sr-90 vychází tloušťka vrstvy SiC  $\sim 35$  μm.

Dalšími faktory, ovlivňujícími vlastní konstrukci mikropovlaku, tj. složení a tloušťku, jsou např. tlak vyvíjený plynnými štěpnými zplodinami, koeficienty tepelné roztažnosti, teplota při ozáření, dávka rychlých neutronů, termické napětí atd.

V současné době převažují tři typy povlaků: dvě alternativy typu BISO, označované BISO HTI a BISO LTI a typ TRISO LTI. Bylo prokázáno, že u těchto typů pokrytí dochází i při vysokém vyhoření k velmi nízkému stupni poškození, (obr. 10).



Obr. 10: Schématické znázornění palivových mikrokuliček typů BISO (a) a TRISO (b)



#### 4.2.1 Povlaky typu BISO

Termín BISO se vztahuje na pyrolytické grafitové (PyC) pokrytí skládající se ze dvou vrstev. První je porézní, tzv. tlumicí vrstva. Nanáší se rozkladem acetylenu při teplotě 250-1400°C (např. /42, 56, 57/), rychlost nanášení se mění v rozsahu 6-10  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Při průměrné tloušťce vrstvy 90-95  $\mu\text{m}$  je tato fáze procesu povlékání mikrokuliček ukončena za 10-15 minut. Jak tato tlumicí vrstva, tak i způsob jejího nanášení jsou společné pro všechny typy pokrytí. Kvalita tlumicí vrstvy, zvláště rovnoměrnost porozity, rovnoměrnost hutoty, malý rozptyl její tloušťky (což jsou vzájemně závislé parametry) má velký vliv na stabilitu celého povlaku při ozařování. V případě BISO HTI (High-temperature isotropic coating) se druhá izotropní hutná vrstva PyC, (tj. vlastní pevný povlak) nanáší rozkladem metanu při vysoké teplotě (1900-2000°C). Rychlost usazování je podstatně menší, přibližně 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Při průměrné tloušťce vrstvy trvá tato fáze 40-45 min.

Alternativním typem je BISO LTI (Low-temperature isotropic coating), u něhož je druhý povlak nanášen rozkladem propylenu nebo propanu, eventuálně směsí s acetylenem, při teplotě 1250-1400°C. Proces je podstatně rychlejší (4-6  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) a je zajímavý právě z tohoto hlediska. Díky nižším teplotám je proces ekonomičtější. Další jeho výhodou je menší radiální gradient hustoty snížení anizotropie. V důsledku potlačení difuzního pronikání uranu z pali-  
vové částice vede použití povlaku LTI i ke snížení vnějšího zamoření uranem.

Vrstvy jak vysokoteplotního, tak i nízkoteplotního pyrolytického uhlíku mají rovnosá zrna, krystalická struktura je popisována jako "podobná grafitu" (hexagonální, v mřížce není pozorována uspořádanost na velké vzdálenosti). Zrna PyC jsou tvořena krystality o velikosti do 0,03  $\mu\text{m}$ , jejichž počet a orientace určují formu a rozměr zrn /55/. Krystality nízkoteplotního PyC jsou 5-10krát menší a vzdálenost mezi krystalickými rovinami větší, než u vysokoteplotního PyC.

Jak již bylo řečeno dříve, kvalita pyrolytického pokrytí závisí na řadě parametrů, především na rychlosti proudění a složení plynu, jehož tepelným rozkladem vzniká vrstva PyC a na teplotním režimu procesu. Vzhledem k tomu, že velikost povlékaných částic se v průběhu usazování PyC mění, musí se také průběžně měnit uvedené parametry. Kromě toho musí být kriticky vypočtená a experimentálně ověřená velikost svásky. Jinak dochází k odchýlkám od sféricity. Dnes již existuje experimentálně ověřený teoretický model procesu povlékání mikročástic /86/, což usnadňuje jeho optimalizaci při změně podmínek.

Pokrytí BISO (HTI i LTI) bylo vyzkoušeno v reaktoru AVR pro směrné palivo  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  a  $(\text{Th,U})\text{C}_2$ , v reaktoru THTR pro  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  a pochopitelně i v rámci Dragon Projectu. Pokud bude realizován thoriový cyklus, zvláště ve variantě s odděleným štěpným a plodivým materiálem, lze pro plodivé mikrokuličky (např.  $\text{ThO}_2$ ) využít pokrytí BISO, pro štěpné mikrokuličky pak pokrytí TRISO. Po vyjmutí vyhořelých palivových článků z reaktoru bude možno plodivé mikrokuličky obsahující vzniklý štěpný izotop  $^{233}\text{U}$  oddělit od vyhořelých štěpných mikrokuliček s nežádoucím  $^{236}\text{U}$  již v první fázi přepracování paliva. Vrstva karbidu křemíku, zebrání totiž současnému rozpuštění štěpných částic s částicemi plodivými (viz kap. 6).

#### 4.2.2 Povlaky typu TRISO

Termín TRISO LTI znamená, že komplexní povlak obsahuje minimálně 4 vrstvy v tomto pořadí: tlumicí vrstva PyC, vrstva PyC typu LTI, vrstva SiC a znovu vrstva PyC typu LTI (viz obr. 10).

Vrstva karbidu křemíku (kubický  $\beta$ -SiC) se připravuje rozkladem chlorsilanů. Pře-  
vážně se využívají dva systémy:  $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$  a  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$  (metyltrichlorsilanu dávají přednost HOBEG a KFA). Proces vzniku vrstvy  $\beta$ -SiC je pochopitelně ještě složitější, než v případě usazování PyC. Podmínky musí být voleny tak, aby nedošlo k vytvoření druhé fáze, ať již volného křemíku, nebo uhlíku. To by narušila funkci této vrstvy jakožto difuzní bariéry pro kovové štěpné produkty. Důležitou roli hraje přizpůsobení koncentrace vodíku zvolené teplotě. Vznik SiC je totiž podmíněn řadou postupných reakcí. Jednou z nich je re-

dukce chloridů křemíku vodíkem na elementární křemík, který ve finální fázi reaguje s uhlíkem za vzniku SiC. Příliš vysoká koncentrace H<sub>2</sub> vede k vytvoření samostatné fáze Si, příliš malá k vytvoření samostatné fáze uhlíkové. Výsledné fázové složení a potřebné teplotní a koncentrační parametry není nutno hledat experimentálně, ale je možno je i namodelovat na základě rovnovážných termodynamických výpočtů pro příslušné chemické systémy /58/. Udávané teploty rozkladu chlorsilanů leží v rozmezí 1500°C-1600°C, rychlost růstu vrstvy se pohybuje okolo 0,2 μm/min. Karbidická vrstva musí být přitom tvořena malými rovnoosými zrny. Bylo prokázáno, že při zvýšení rychlosti tvorby vrstvy klesá její hustota pod požadované minimum.

V tab. 13 uvádíme podmínky nanášení jednotlivých vrstev pokrytí /55/ pro pelivové kuličky oxidu uraničitého (hustota 95 % teor.). Tabulka 14 obsahuje požadavky na základní vlastnosti těchto vrstev. Pro srovnání jsou také uvedeny tloušťky pokrytí TRISO pro referenční vysoceobohacený (U,Th)O<sub>2</sub> a projektované HTGR s nízkoobohaceným UO<sub>2</sub>.

Tabulka 13  
Podmínky tvorby pokrytí typu TRISO pelivových částic UO<sub>2</sub>, jejichž charakteristiky obsahuje tab. 12

Typ vrstvy	Složení plynné fáze	Objemové % reagující složky ve směsi	Teplota procesu, (°C)
Tlumící porézní (PyC)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - Ar	40-60	1500-1550
Hutné izotropní (PyC <sub>2</sub> , PyC <sub>4</sub> )			
HTI	CH <sub>4</sub> - Ar	10-20	1900-2000
LTI	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> - Ar	15-30	1250-1400
SiC	SiCl <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> -Ar	1,0-2,5(SiCl <sub>4</sub> )	1450-1550
		1,0-2,0(CH <sub>4</sub> )	1450-1550
		1,0-2,0(Si/C)	1450-1550
	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> -Ar	2,5-3,5(CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> )	1500-1600

Tabulka 14  
Požadavky na pokrytí typu TRISO mikročástic projektovaných reaktorů  
(VGR-50, UO<sub>2</sub> obohacený na 21 % a VG 400, UO<sub>2</sub> obohacený na 6,5 %)  
a německých (HTR - referenční vysoceobohacený a HTR - nízkoobohacený)

Číslo vrstvy	Složení	Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	Tloušťka, (μm)		
			VGR-50 VGR-400	HTR vysoce obohacený	HTGR(HOBEG) nízkoobohacený
1	PyC	1,0	90	95	95
2	PyC (LTI)	1,8-1,9	30	40	40
3	SiC	3,2	50	35	35 (50)(+)
4	PyC (LTI)	1,8-1,9	50	35	35

(+) Poznámka:

V případě využití cyklu s plynovou turbinou se vrstva SiC zesiluje, aby se snížil únik izotopů Ag; jeho štěpný výtěžek se totiž při použití nízkoobohaceného U zvyšuje

HOBEG považuje vývoj procesu povlákání mikrokuliček  $UO_2$  (typ TRISO) z hlediska hlavních parametrů (teplota, koncentrace reagentu, rychlost růstu vrstvy) za ukončený /85/. Vzhledem k tomu, že vrstva karbidu křemíku je hlavní bariérou proti úniku štěpných produktů, zvláště při eventuálním dalším zvýšení provozních teplot, posuzoval HOBEG kvalitu technologie na základě podílu částic s defektní vrstvou SiC. Tento podíl nepřesáhl  $10^{-5}$ , což představuje výborný výsledek odpovídající 1 poškozené částici na 10 kulových palivových článků (v 1 palivovém článku je přibližně  $10^4$  mikrokuliček).

Nejnovější sovětské údaje /55/ nesvědčují tomu, že povlak typu TRISO byl úspěšně zvládnut i v SSSR. Povlaky mikročásteček snášejí bez poškození dlouhodobé žíhání při teplotě  $1300^\circ C$  a po dobu 5 hodin vydrží i teplotu  $2100^\circ C$ .

Tak jako v případě technologie sol-gel, je nutno upozornit, že technologie vrstveného pokrytí je výsledkem dlouhodobého vývoje, který se u většiny výrobců opíral o zkušenosti z příbuzných procesů. Vzhledem k minimálním přípustným tolerancím smí být odchylky od provozních parametrů pouze velmi nízké. Jinak klesá nejen kvalita výroby, ale i její výdělek a celková ekonomika.

#### 4.2.3 Třídění

Současný proces výroby palivových mikrokuliček zahrnuje jako finální operaci třídění, jejímž účelem je co nejučinněji oddělit veškeré částice nesférického tvaru. Třídění se opakuje i po prvním kroku následující etapy (výroby palivových článků), tj. po obalení povlčených mikrokuliček ochrannou vrstvou grafitu před lisováním vlastních palivových koulí. Smysl a důležitost tohoto dvojího třídění spočívá v tom, že nesférické částice typu TRISO nemohou odolat lisovacímu tlaku používanému při výrobě palivových článků. V obou případech využívá HOBEG třídící vibrační zařízení s přesným a reprodukovatelným nastavením frekvence a amplitudy kmitů. Mikrokuličkové palivo s povlakem typu TRISO, u něhož chybí velice účinná, ale bohužel relativně křehká vrstva karbidu křemíku, není tak snadno "drtitelná" a proto minimálně jedno třídění může být vynecháno.

#### 4.3. Výroba palivových článků

Palivový článek HTGR, jak jsme již zdůrazňovali dříve, je v ideálním případě homogenní disperzí palivových (a ev. plodivých) mikrokuliček v grafitové matici, která může mít kulový tvar (německé a projektované sovětské reaktory), nebo tvar prizmatický (Dragon, Fort St. Vrain).

Vzhledem k relativně malému objemovému podílu palivových částic v grafitové matici (maximum  $\sim 20\%$ ) závisí řada vlastností palivových článků na typu použitého grafitu.

##### 4.3.1. Příprava matričního grafitu

Od matričního grafitu se požaduje zejména:

- vysoká hustota;
- dobré mechanické (pevnostní) vlastnosti;
- maximálně vysoká odolnost vůči koroznímu účinku plynů ( $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ );
- nízký modul pružnosti;
- malá tepelná roztažnost;
- dobrá tepelná vodivost;
- vysoká stabilita při ozařování v reaktoru.

Současný optimální grafitový materiál, přesněji směs umělého grafitu s pojivy (uhlovodíkové látky) je finálním produktem materiálového výzkumu, jak nezávislého, tak i uskutečněného v rámci rozvíjejících programů HTGR s prioritou britských prací.

Grafitový materiál pro výrobu matrice palivových článků, (tzv. "matriční grafit") vzniká chemickým zpracováním směsi různých typů syntetického grafitu, pojiva, plastifikátoru a případně organických rozpouštědel. Syntetický grafit se připravuje ve většině případů grafitem či ronného koksu s nízkým obsahem neutronových ječů (převážně boru), minerálních nečistot a s vhodným granulometrickým složením. Pro zkušební palivo jeponského VHTR se používá

např. vysoce přečištěný jemnozrnný grafit IG-110 s hustotou  $1,76 \text{ g/cm}^3$ , připravený z ropného koksu /59/. Velmi podobnou kvalitu má grafit používaný firmou General Atomic /60/. Sovětské práce referují o využití dvou typů grafitu na základě kalcinovaného (grafit 30PG) a nekalcinovaného (grafit MPG-6) ropného koksu. Jejich vlastnosti a vlastnosti výsledného metričního grafitu uvádí tab. 15.

Tabulka 15

Některé vlastnosti výchozího grafitu, metričního grafitu a výsledného kulového palivového článku

Vlastnost	Metriční grafit		Výchozí grafit	
	na základě grafitu 30 PG	na základě grafitu MPG-6	30 PG	MPG-6
Hustota, $\text{g/cm}^3$	1,89	1,92	1,80	1,83
Specifický el. odpor při $20^\circ\text{C}$ , $\mu \text{ Ohm.cm}$	<u>1580</u> 1370	<u>1240</u> 1150	<u>930</u> 750	<u>1430</u>
Koef. tepelné roztažnosti (20-1000°C) $10^6/\text{K}$	<u>5,8</u> 5,0	<u>6,5</u> 6,2	<u>5,1</u> 4,5	<u>7,9</u> 7,2
Mez pružnosti E při $20^\circ\text{C}$ , $10^4 \text{ MPa}$	<u>0,99</u> 0,93	<u>1,07</u> 1,01	<u>0,89</u> 0,70	<u>1,05</u>
Mez pevnosti v ohybu při $20^\circ\text{C}$ , MPa	<u>24</u> 28	<u>38</u> 42	— 22	<u>48</u> 45
Efektivní tepelná vodivost kulového paliv. čl. ef při $250^\circ\text{C}$ , W/m.K	74	78	110	73
Síla nutná k rozdrčení kulového pal. článku při $20^\circ\text{C}$ , kN	2.	39		60
Opotřebením po standardních zkouškách, g	9,8	4,2		
Poznámka: Pokud jsou hodnoty uvedeny ve formě zlomku, vztahuje se číselník ke vzorku vyříznutému ve směru osy lisování, jmenovatel pak hodnotu ve směru kolném na osu lisování.				

Z tabulky 15 je patrné, že kritéria kvality lépe splňuje grafit MPG-6. Zvláště důležitá je menší anizotropie vlastností, která např. pro tepelné roztažnosti je u tohoto grafitu  $\sim 1,05$  oproti 1,16 u grafitu 30 PG.

NUKEM-HOBEG používá pro standardní proces výroby palivových koulí, tj. izostatické lisování při normální teplotě, směs syntetického a přírodního grafitu /61,62/, pro horké lisování pak syntetický grafit z ropného koksu. Pojivem může být kamenouhelná smola, asfaltová smola, směs fenolů s hexamethylentetraminem (fenolová pryskyřice) atd. Příkladem úspěšné grafitové směsi používané KFA, je prášek A3, který se skládá ze 64 hm. % přírodního grafitu s maximálním zastoupením zrn v oblasti 0,025 mm, 16 hm. % ropného koksu a 20 % pryskyřice. V tab. 16 uvádíme některé vlastnosti tohoto grafitu /63/.

Tento grafit má rovněž dobrou radiočinnou odolnost. Změny jeho fyzikálních a mechanických vlastností po dlouhodobém ozařování při teplotách kolem  $1250^\circ\text{C}$  jsou považovány za přípustné.

Tabulka 16  
Některé vlastnosti grafitu A-3 (NSR)

Vlastnost	Velikost (e)
Hustota, g/cm <sup>3</sup>	1,70
Mez pevnosti v tlaku, MPa	<u>44,7</u> 45,7
Mez pevnosti v ohybu, MPa	<u>20,4</u> 18,6
Dynamický modul pružnosti E, 10 <sup>4</sup> MPa	<u>0,99</u> 1,03
Specifický el. odpor $\mu$ Ohm.cm	<u>1730</u> 1960
Tepelná vodivost při 20°C W/mK	<u>71,2</u> 58,6
Koef. tepelné roztažnosti (20-1000°C).10 <sup>-6</sup> /K	<u>3,59</u> 3,92
Rychlost oxidace při 2000°C (mg/cm <sup>2</sup> .hod)	1,24

Poznámka: (e) význam činitele e jmenovatele viz pozn. v tab. 15.

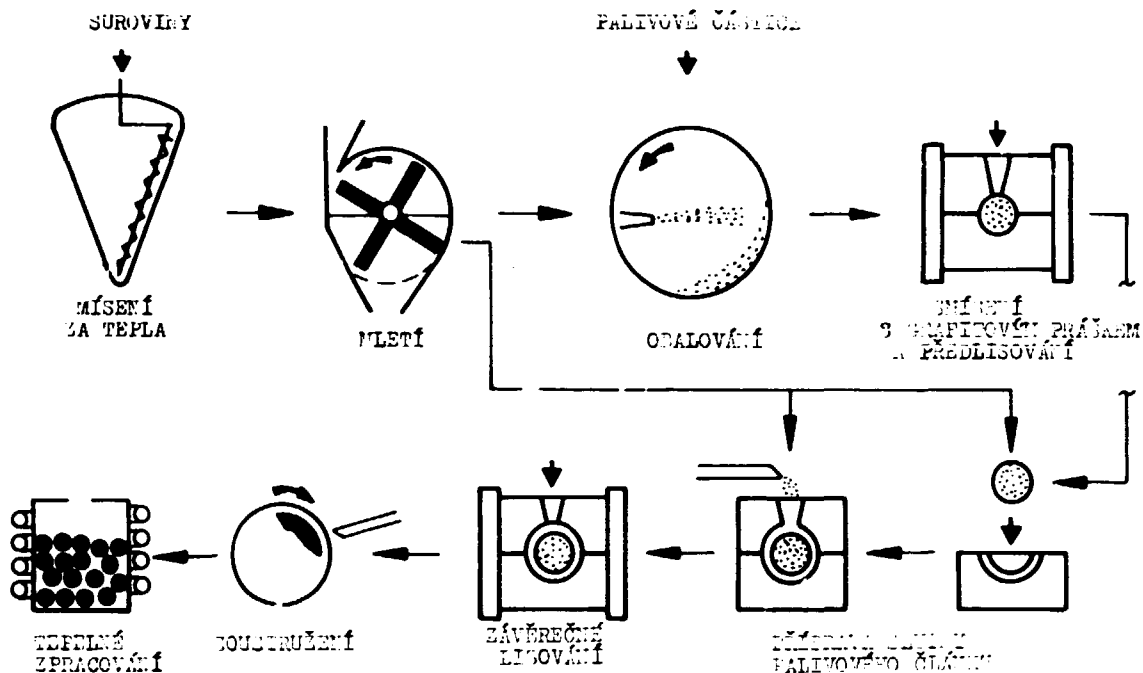
#### 4.3.2 Obalování mikročlánků

Důležitou vstupní operací před vlastní výrobou palivových těles libovolného tvaru (koule, prstence, tyčky) je obalení palivových mikročlánků vrstvou metričního grafitu, která má zabránit jejich případnému doteku a tudíž i poškození při následujícím lisování. Tato operace je nezbytná i pro palivové částice s pokrytím BISO, tím spíše pak pro pokrytí TRISO s vrstvou křehkého SiC.

Při přechodu od paliva THTR k nízkoobohacenému palivu s povlakem TRISO, zaznamenala firma HOBEG značný vzestup poškozených částic v palivovém článku. K udržení standardu kvality si nový typ paliva vyžádal zvětšení tloušťky grafitového obalu z původních 100 na 200  $\mu$ m, zúžení statistického rozptylu hodnot této tloušťky jak pro jednu, tak i pro celý soubor částic a zařazení druhé operace vytrídování nesférických částic. Splnit tyto zdánlivě jednoduché požadavky se podařilo díky úspěšnému dlouhodobému vývoji unikátního plně automatického zařízení, které je považováno za prvořadou inovaci. Tloušťka obalové vrstvy, vznikající v nekloněném otočném granulátoru, se reguluje podle údajů dvou sond, kontrolujících mezní hodnoty přírůstku grafitové vrstvy na radioaktivním materiálu. Sonda řídí frekvenci otáček a sklon talíře.

#### 4.3.3 Tvarování palivových koulí

Zjednodušené schéma výroby kulových palivových článků pro německé HTGR /43/ představuje obr. 11. Palivový článek má průměr 6 cm a skládá se z jádra o průměru 5 cm, obsahujícího palivové mikročástice o průměru 5  $\mu$ m a z grafitové slupky o síle 0,5 cm, identické s grafitovou maticí jádra. Grafitová slupka slouží jako další bariéra proti úniku štěpných zplodin a hlavně chrání jádro a mikropalivem proti mechanickému poškození. Výhodou této koncepce palivových článků je mimo jiné výborný prakticky prostorově symetrický odvod tepla z každé individuální palivové částice. Dále je to zlepšený odvod tepla z palivových článků do chladiva, protože mezi jádrem a posledním povlakem - grafitovou slupkou - není mezera, jako je tomu u LWR.



Obr. 11: Schéma výroby kulových palivových článků

Celý výrobní proces je založen na běžných postupech práškové metalurgie. Prvním krokem je vždy příprava směsi grafitu s pojivem (viz kap.4.3.1) Na obr. 11 je ukázána operace mísení za tepla při použití umělé pryskyřice, která se tvoří právě v průběhu mísení.

Přípravený matriční grafit se pak rozemílá na požadovanou velikost částic a vzniklý prášek se větví:

- na operaci obelování povlečených mikročástic (kap. 4.3.2).
- na operaci výroby jádra obsahujícího mikročástice (mísení obelovaných mikročástic s grafitovým práškem a bezprostředně navazující první lisování nízkým tlakem asi 3 MPa /63/ nebo 30 MPa /42/) a
- na operaci výroby kulových palivových článků, tj. formování grafitové slupky a finální prakticky izostatické lisování tlakem  $\sim 300$  MPa při normální teplotě.

Při prvním lisování se používá lisovací formy ze silikonové gumy, přičemž obelžené částice a matriční grafit se znovu promíchávají. Druhé lisování probíhá tak, že do dolní části lisovací formy je nasypán matriční grafit a vloženo předlisované palivové jádro; pak se přiloží horní část formy a dosype se matriční grafit. Po ucpání násypného otvoru v horní části formy následuje vlastní lisování.

Podle schématu na obr. 11 jsou výlisky obráběny na požadovaný průměr (soustruženy) před tepelným zpracováním. Podle jiných prací /63,42/ je obrábění finální operací procesu. Poslední dostupný německý materiál /85/, jakož i sovětská práce /55/ se o mechanickém obrábění nezmiňují vůbec.

Tepelné zpracování lisovaných kulových článků je opět dvoufázovou operací. První stupeň se uskutečňuje při teplotě 800-900°C /42/ v inertní atmosféře. Vzestup teploty musí být pozvolný. Cílem této operace je karbonizace pojiva a odstranění většiny jeho těkavých složek (Práce /55/ uvádí teplotní interval 600-800°C). Následuje vysokoteplotní slinování ve vakuu při teplotách 1800-1950°C /42, 85/ nebo 1600-1900 /55/, kdy dochází k úniku zbytku organických látek a k vyrovnání vlastností grafitové matrice s vlastnostmi výchozího grafitu.

Veškeré palivové články pro AVR a THTR byly tepelně zpracovány v běžných diskontinuálních pecích. Současným cílem společnosti HOBEG je přechod na plně automatizovaný provoz. Byly již provedeny první úspěšné zkoušky průmyslové varianty kontinuální karbonizační pece firmy Heraeus /85/. Pec je horizontálního typu a speciální nosný pas ve spojení s odpovídajícím teplotním gradientem a dostatečnou délkou pece umožňuje obejít nepříjemný účinek měknutí termoplastického pojiva.

Je známo, že po ukončení prvního žhání neovlivňuje již další ohřev tvar palivových článků, dokonce ani při určitém mechanickém zatížení. Předpokládá se proto, že pro kontinuální slinování by mohla být vyvinuta vertikální pec, ve které by se sloupec kulových článků pomalu posouval přes zónu maximální teploty.

Proces výroby prizmatických palivových článků je pochopitelně odlišný, zůstávají však zachovány základní operace - obelování povlčených mikročástic vrstvou matričního grafitu, lisování a slinování hotových prizmatických článků. Ve větší míře se využívá lisování za tepla, které je výhodné pro tělesa větších rozměrů.

#### 4.4. Kontrola kvality palivových článků

Z technologického hlediska jsou procesy výroby všech komponent palivových článků ukončeny. Jako u všech takových procesů lze kvalitu jednotlivých produktů zajistit především přesným dodržením relevantních parametrů technologických postupů a kontrola kvality se proto u výrobce soustřeďuje především na kontrolu těchto parametrů. Kontrola kvality výsledného produktu se tak stává do značné míry záležitostí uživatele (JE) a schvalovacích orgánů.

Představu o komplexnosti schématu a šíři metod kontroly kvality dává systém (obr. 12), použitý již v Dragon Projektu /85/. Současný systém kontroly kvality se od tohoto více než 20 let starého systému zřetelně neliší. Zůstává nezměněna většina kritérií a také řada kontrolních metod.

Kontrolované vlastnosti a kontrolní metody pro vstupní palivový materiál jsou stejné jako pro suroviny paliva LWR a uvedli jsme je již podrobně v naší dřívější práci /33/. Specifika kontroly kvality paliva HTGR je dána faktem existence mikropalivových částic, jejichž souhrnný počet v aktivní zóně je o 4-5 řádů větší, než počet palivových tablet v aktivní zóně lehkovodního reaktoru podobného výkonu. Tento fakt spolu s prozatím diskontinuální a relativně malokapacitní výrobou má za následek velký význam správného odběru reprezentativních vzorků a statistického přístupu k hodnocení výsledků kontrolních operací. Pro rozptýl vlastností jednotlivých šarží palivových mikrokuliček a většinu vlastností jednotlivých vrstev pokrytí platí normální (Gaussovské) rozdělení. Pokud se dodržují parametry technologického procesu, budou mít homogenizované šarže stejné rozdělení i vlastnosti jako základní šarže, jejichž spojením vznikly. To umožňuje provádět kontrolu náhodných reprezentativních vzorků odebraných ze složených šarží pomocí speciálního automatického zařízení. To také rozděluje odebraný 10-20 gramový vzorek na několik reprezentativních částí pro různé testy - viz např. zařízení ORNL /65/.

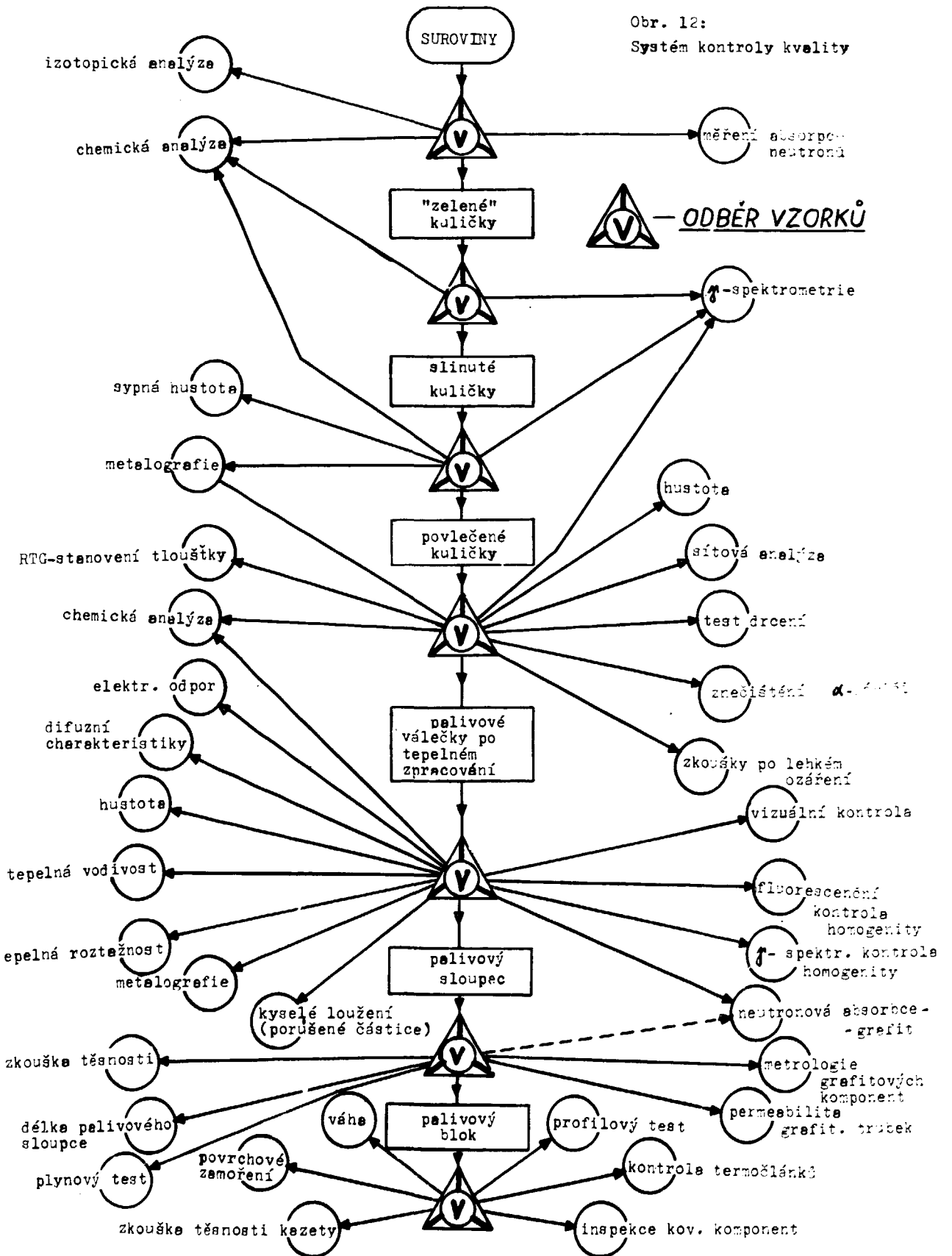
U palivových mikročástic se rutinně kontroluje:

- chemické složení,
- průměr (střední a standardní odchylka),
- tvar (ovalita),
- hustota.

V určitých časových intervalech se provádí navíc běžné metalografické zkoušky, event. se kontroluje rentgenovou nebo elektronovou mikroanalýzou fázové složení. Chemické složení se kontroluje obdobně jako u jiných druhů paliva, včetně stanovení poměru O/U. Používají se přitom klasické metody na mokré cestě.

Geometrické vlastnosti (průměr, ovalita) palivových mikrokuliček se stanovují pomocí rozměrových analyzátorů, hustota částic pak pomocí imerancí nebo porozimetrických metod.

Obr. 12:  
 Systém kontroly kvality





V současné době jsou tyto procedury již automatizovány a jsou řízeny počítačem. V Seibersdorfu byl vyvinut rychlý systém sběru optických impulsů, který umožňuje s velkou přesností stanovit všechna požadovaná rozměrová kritéria. Tak např. speciální jednotka tohoto automatického zařízení kontrolující ovalitu umožňuje změřit 50 až 100 různých průměrů každé palivové částice za sekundu. Zařízení je rovněž vhodné pro stanovení tloušťek jednotlivých vrstev pokrytí. Rychlost měření je přitom 100 částic/sekundu. Připojený počítač ukládá do paměti měřené veličiny zkontrolovaných částic, průměr, standardní odchylku, limitní hodnoty průměru, střední objem a povrch částic a položení ovality v absolutních i relativních hodnotách /66/. Standardně dosažené výsledky kontroly kvality mikročástic nízkoobohaceného  $UO_2$  z rutinní výroby jsou uvedeny v tab. 17 /43/.

Tabulka 17  
Hlavní kontrolované vlastnosti mikročástic  $UO_2$  dle /43/

Vlastnost	Střední hodnota	Standardní odchylka
Průměr, $\mu m$	500	11
Hustota, $g/cm^3$	10,9	0,08
Ovalita, $d_{max}/d_{min}$	1,07	není gaussovská distribuce
Podíl nesférických částic před tříděním po třídění	$5 \cdot 10^{-4}$ $10^{-4}$	

Všechny hodnoty uvedené v tabulce odpovídají specifikaci pro projektované HR.

V složených šaržích povlečených částic se povinně kontrolují tyto parametry:

- tloušťka jednotlivých vrstev povlaku (střední hodnota a směrodatná odchylka),
- hustota jednotlivých vrstev (střední hodnota a směrodatná odchylka),
- anizotropie grafitových vrstev (střední hodnota a směrodatná odchylka),
- podíl částic s poškozeným pokrytím (převážně vrstvy SiC),
- kontaminace povrchu částic těžkým kovem (U).

Geometrie vrstev pokrytí může být kontrolována několika způsoby. Je zcela aplikovatelný optický systém popsany pro měření průměrů částic. dále se používá rentgenová projekční nebo kontaktní mikroradiografie, kapalinová pyknometrie a pro kontrolní zkoušky obvyklá měření keramografických výbrusů.

Hustota se stanoví na základě plynové či rtuťové pyknometrie, nebo hydrostatickými metodami na základě rychlosti klesání částice v těžké kapalině.

Stupeň anizotropie se většinou kontroluje pomocí měření intenzity lineární polarizovaného světla po jeho odrazu od povrchu grafitové vrstvy. Měření se provádí buď ve vzduchu nebo v oleji a různým uspořádáním zdroje a vzorků. Jsou aplikovatelné i metody založené na automatickém měření rychlosti oxidace /67/.

Podíl částic s poškozeným pokrytím se stanovuje chemicky pomocí vyluhovatelnosti uranu. Kontaminace povrchu se kontroluje rovněž běžnými analytickými způsoby.

Tento stručný výčet ukazuje, že prakticky všechny kontrolní metody pracují a odběrem vzorků a že jsou časově značně náročné. Nejrychlejší měření průměru částic pomocí rozměrových analyzátorů (štarbinový typ) trvá 5 minut a udává střední hodnotu z 200 kuliček a přesností  $1 \mu m$ . Jedno měření projekční nebo kontaktní rentgenové mikroradiografie zabírá asi 30 minut a jeho přesnost je  $3 \mu m$ .

Podstatně déle (několik hodin) trvají zkoušky anizotropie, měření porozity, meze pevnosti atd. jsou rovněž otázkou celého pracovního dne. Je proto snahou snížit počet kontrolovaných vlastností a v maximální míře využívat automatizovaná zařízení spojená s počítačem.

Typické výsledky kontroly kvality povlaků mikrokuliček  $UO_2$ , jejichž charakteristiky jsme uvedli v tab. 17, obsahuje tab. 18 /43/.

Tabulka 18

Kontrolované vlastnosti TRISO povlaků mikročástic  $UO_2$  dle /43/

Vlastnost	Střední hodnota	Standardní odchylka
<u>Tloušťka vrstvy, <math>\mu m</math></u>		
Porézní vrstva	92	14
Vnitřní PyC	39	4
SiC	35	2,5
Vnější PyC	40	3
<u>Hustoty vrstev, <math>g/cm^3</math></u>		
Porézní vrstva	0,97	-
Vnitřní PyC	1,91	0,02
SiC	3,20	0,003
Vnější PyC	1,91	0,02
<u>Anisotropie</u>		
Vnitřní PyC	1,054	0,012
Vnější PyC	1,024	0,005
Podíl poškozených vrstev SiC	$9 \cdot 10^{-6}$	není gaussovská distribuce

Tab. 19 pak uzavírá seznam vlastností podléhajících kontrole a uvádí výsledky kontroly kvality hotových kulových palivových článků z těchto mikročástic vyrobených /43/. Toto palivo bylo použito pro AVR.

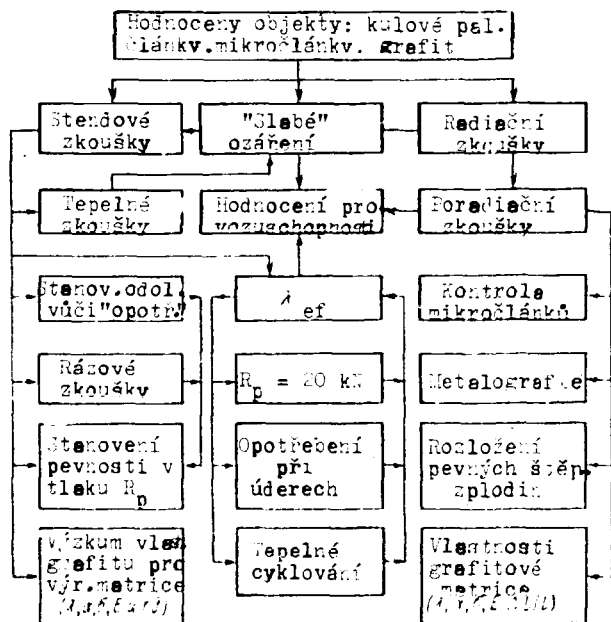
Tabulka 19

Kontrolované vlastnosti kulových palivových článků dle /43/

Vlastnost	Střední hodnota	Standardní odchylka
Vlastnosti metričního grafitu		
Zdánlivá hustota	1,750	0,004
Tepelná vodivost při 1273 (W/mK) měřena		
paralelně k ose orientace zrn	39	3
kolmo k ose orientace zrn	40	
Obsah popele, ppm	40	-
Standardní rychlost koroze, $mg/cm^2 \cdot h$	0,32	0,08
Pevnost v tlaku, kN měřeno		
paralelně k ose orientace zrn	23,7	0,3
kolmo k ose orientace zrn	26,3	0,4
Opotřebení po standardní korozní zkoušce (a) $mg/cm^2 \cdot hod$	2,9	0,7
Podíl částic s defektní vrstvou SiC (po třídění)	$1,5 \cdot 10^{-6}$	není gaussovská distribuce

(a) Korozní zkouška většinou spočívá v působení helia s 1 %-ním obsahem  $H_2O$  při  $1000^\circ C$ .

Je přirozené, že v těch případech, kdy bude probíhat inovace technologických postupů, bude nutno při kontrole kvality věnovat větší pozornost kontrole kvality meziproduktů i konečného produktu a zvýšit frekvenci příslušných kontrolních měření. Standardní zkoušky jsou v takových případech střídány měřeními pevnosti, tepelné vodivosti a hermetičnosti mikročlánků. Typický příklad kontroly kvality v této fázi vývoje technologie uvádí obr. 13. Systém kontroly zahrnuje jak stendové (mimoreaktorové), tak i radiační a poradiační zkoušky palivových článků, mikročlánků a vzorků matričného grafitu. Velkou roli zde hraje radiační stanovení podílu částic s poškozeným pokrytím. Měří se únik plynných štěpných zplodin při žíhání palivových článků nebo mikročástic ozářených slabým neutronovým tokem  $\sim 1.10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Další testy (na oděr a na náraz) souvisí s reálným namáháním palivových článků při provozu.



Obr. 13:  
Schéma experimentálního odlašení konstrukce kulových palivových článků

## 2. RADIAČNÍ CHOVÁNÍ PALIVA

Radiační chování paliva a palivových článků HTGR bylo předmětem rozsáhlého výzkumného programu, zahájeného zčástkem šedesátých let, který pokračuje i v současné době. Sledované vzorky tvořily škálu od několika mikročástic (ampulové experimenty) až po kompletní reaktorové vsázky. Velký význam měly experimenty uskutečněné v rámci Dragon projektu, které díky "proplechovému" systému umožnily sledovat za provozu uvolňování štěpných inertních plynů a vzácnost takto monitorované hodnoty k výsledkům poradiačního výzkumu. Pro testování paliva byly použity mimo vlastních HTGR i reaktory s vysokým tokem rychlých neutronů, hlavně v USA. V posledním desetiletí, kdy z hlediska reálné situace přechodu k nízkoohacenému, event. středně obohacenému uranu, byly zintenzivněny práce na výběru optimálního typu paliva, prováděly se ozářovací experimenty v evropských reaktorech BR-2, BFR-Jetten, B2 (Stedavik), Silos a FRG-2. Zároveň byly do r. 1975 průběžně vyhodnocovány vzorky z reaktoru Dragon. Velkou roli sehrál pochopitelně testovací program, založený na reaktoru AVR. V materiálových reaktorech se zkoušely palivové částice a jednotlivé palivové elementy v normálních a přechodových provozních režimech. V AVR se uskutečňovaly statistické zkoušky (3000 kulových palivových článků každé varianty paliva). Bylo přitom dosaženo vyhoření 180 000 MWt účinného kovu bez významného poškození.

Je samozřejmé, že radiačními zkouškami prošly všechny uvažované typy paliva HTGR, převládá však výnosem obohacené palivo oxidového a karbidového typu thorium-uranové i uranové.

Paralelně bylo studováno i chování oddělené plodivé složky  $\text{ThC}_2$  a  $\text{ThO}_2$ . Ve větší míře, než u konvenčního tabletovaného paliva bylo použito kombinace teplotních a radiačních testů a širokou variací teplot, doby a fluence neutronů.

Jak jsme se již zmínili dříve, byl komplexní vícevrstvý povlak palivových mikročástic vlastně výsledkem hodnocení integrálního radiačního chování paliva. Konkrétní výsledky jednotlivých radiačních a poradiačních zkoušek, jakož i souhrn poznatků z plánovaných testů byly dosti podrobně publikovány (např. /34, 38, 56/, řada reportů General Atomic, např. /60, 68/ a jiné). Jednalo se opět převážně o vysokoobohacené uranthoriové karbidové a oxidové palivo typu Fort St. Vrain a THTR-300. Lze říci, že palivo žádného jiného typu reaktoru nebylo a ani nemohlo být podrobeno tak tvrdým ozařovacím zkouškám. Projektové požadavky na hustotu výkonu, teplotu a vyhoření byly většinou překročeny, aniž by přitom došlo k většímu poškození paliva. Lze tedy globálně konstatovat, že radiační chování všech typů vysoce obohaceného paliva HTGR je více než uspokojivé. Toto tvrzení platí i pro relativně mladé nízkoobohacené TRISO- $\text{UO}_2$  palivo, jehož radiační chování se začalo podrobně studovat až od roku 1982 /44, 56, 43, 69 a další/. Jak bylo předneseno na semináři v květnu 1987 /44/ vyplynulo z pětiletých testů, že v průběhu ozařování nebyla až do cílového vyhoření a fluence neutronů poškozena jediná mikročástice.

Nicméně vzhledem k dlouhodobému charakteru radiačního a poradiačního výzkumu zůstává stále nedostatečně ověřena řada vlastností nízkoobohaceného paliva, zvláště pro podmínky přechodových režimů, projektových a nadprojektových havárií.

Dobré radiační chování předpokládá především zachování integrity povlaku mikropaliva po celou dobu jeho pobytu v aktivní zóně a při všech provozních a havarijních režimech.

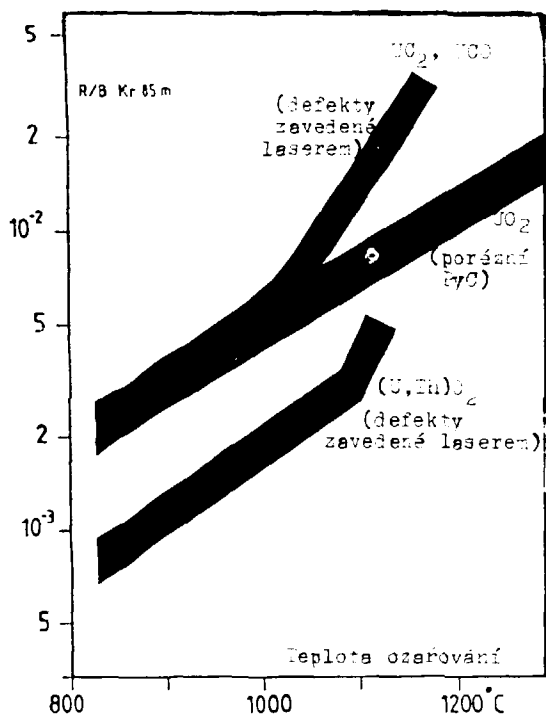
Obecně byla navržena řada potenciálních mechanismů poškození povlaku palivových mikročlánků, z nichž jsou za nejdůležitější považovány následující:

- a) Poškození povlakových vrstev (prasknutí) v důsledku rozměrových změn v pyrolytickém grafitu, vyvolaných ozářeními rychlými neutrony nebo radiačním poškozením vrstvy SiC;
- b) Porušení integrálního povlaku v důsledku vnitřního přetlaku;
- c) Chemické reakce mezi povlakem a kuličkou paliva, způsobující zdánlivou migraci palivové kuličky ve směru teplotního gradientu a tudíž i poškození povlaku (tzv. amébový efekt - viz 3.4)
- d) Chemické reakce mezi štěpnými produkty a karbidem křemíku vedoucí k porušení této vrstvy (pouze u povlaků TRISO).

Všechny tyto mechanismy teoreticky vedou k uvolnění štěpných produktů z mikropalivových článků do grafitové matrice a v důsledku toho i do chladivé primárního okruhu. Nelze pochopitelně zapomínat na další dva zdroje kontaminace primáru, nezávislé na poškození povlakových vrstev, a to:

- e) Difuze štěpných zplodin přes neporušený povlak. Tento mechanismus nepřimo odráží i schopnost vlastní palivové částice udržet štěpné zplodiny a je tudíž závislý na typu paliva (oxid, karbid), jeho struktuře, charakteru a objemu porozity atd. Například  $\text{UO}_2$  má horší retenční vlastnosti vzhledem ke štěpným plynům,  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ , než  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ . Proto při jakémkoliv poškození povlaku je nutno u uranového paliva počítat s větším únikem štěpných plynů. Obr. 14 /87/ ukazuje ilustrativně teplotní závislost uvolnění štěpných plynů ze souborů palivových částic obsahujících 1 % uměle zavedených defektů;

- f) Vznik štěpných zplodin z uranu přítomného na vnějším povrchu povlaku nebo v grafitové matrici. Kontaminace vnější povlakové vrstvy a pak i grafitové matrice palivového článku těžkým kovem hrála značnou negativní roli v počátečních fázích výroby povlakových částic. Zdokonalení procesů nanášení povlakových vrstev a hlavně přechod k povlaku TRISO snížil např. podíl volného uranu v kulovém palivovém článku (počítáno na celkové množství těžkého kovu) 5-10krát, tj. z hodnoty  $3 \cdot 10^{-4}$  typické pro BISO-HTI  $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$  (THTR-300), na hodnotu  $6 \cdot 10^{-5}$  pro nízkoobohacené TRISO palivo /44/. Limitně nízká kontaminace povrchu je vlastně jedním z ukazatelů kontroly kvality. Proto při interpretaci experimentálních hodnot uvolnění štěpných zplodin se tento zdroj prakticky neuvažuje.



Str. 14:

Vyvolání štěpných plynů z "defektních" částic v závislosti na teplotě ozařování (vyhoření B<sup>235</sup> PIMA)

Experimentální a výpočetní údaje (např. /33, 74-76/) naznačují, že mechanismus amébového efektu, tj. transport uhlíku přes plyvnou fázi nebo napříč palivovou částicí, je ovlivněn typem paliva. Například v nízkobohacených částicích  $^{235}\text{U}$  je teoreticky vždy větší tlak  $\text{CO}_2$  vzhledem k vyššímu podílu volného kyslíku způsobujícímu po štěpení plutonia. Ve všech případech je však prokázána silná závislost na dosaženém stupni vyhoření. Dále je známo, že nejdůležitějším faktorem vyvolávajícím amébový efekt, není vlastní teplota, ale velikost teplotního gradientu podél částice. Tento gradient může vzniknout např. v důsledku asymetrie přenosu tepla z mikročástičky do matrice, v důsledku teplotního gradientu v aktivní zóně, extrémních provozních podmínek atd. Vytvářející modely se opírají prozatím spíše o empirické závislosti, umožňující nicméně předpovídat výskyt amébového poškození a uvažovat je při zpracování projektu aktivní zóny. V souvislosti s HTK, zvláště v palivu kulového typu, jsou ovšem teplotní gradienty příliš malé, aby způsobily podobné chemické poškození mikročástic. Proto zde nebyl amébový efekt pozorován ani po vyhoření do 17% PIMA.

Korozní napažení vrstvy SiC je za normálních provozních podmínek rovněž málo pravděpodobné. Při vysokých vyhořeních bylo v přítomnosti výrazného teplotního gradientu pozorováno narušení vrstvy SiC v důsledku reakcí s prvky paladiové skupiny. Tyto reakce mohou být významné i jen tehdy, jestliže při vyhořívání paliva je výrazně zastopeno štěpení plutonia (tj. u nízkobohaceného  $^{235}\text{U}$  nebo  $^{239}\text{Pu}$ ). Výtěžek Pd, Rh, Ru ze štěpení  $^{235}\text{U}$  a  $^{239}\text{Pu}$  je totiž podstatně nízký. Vrstva SiC může při vysokých teplotách narušovat rovněž poměrně laganost, přitomně v palivových částicích z vysocebohaceného  $^{235}\text{U}$ . Byla experimentálně potvrzena hypotéza, že se tento typ porušení povrchu vyskytuje pouze za přítomnosti přímého chloru, vznikajícího z chlorafluoridů. Chloridy lanthanoidních prvků a  $\text{UCl}_4$  migrují podél teplotního gradientu a reagují s SiC na studenéjší straně mikročástičky. Protože se nepodařilo stanovit limitní koncentraci chloru, bylo navrženo zahrnout do systému kontroly kvality empirický test účinnosti mikropaliva v teplotním gradientu. Ten by umožnil předpovídat chování HTK povlaku, zvláště v havarijních podmínkách.

Kromě posledně jmenovaného mají všechny mechanismy výraznou teplotní závislost. Proto pro vysoké teploty chladiwa mohou být v pokročilých verzích HTK nebo pro havarijní situace limitujícími faktorem.

Poškození fluencí rychlých neutronů za provozních podmínek (tab. 30) závisí především na rozložení stupně anizotropie pyrolytického povrchu a v menší míře na variacích jeho hustoty. Pravděpodobnost poškození izotropního povrchu je i pro fluence, překračující nominální 2-3krát, zanedbatelně malá /77/. Sekundární efekt anizotropie povrchu - větší smrštění a tudíž i stlačení a zmenšení objemu fluencí vrstvy - má za následek zvýšení tlaku štěpných plynů a větší napětí v celém povlaku. Anizotropie vyvolaná radiací vede však jen k malým objemovým změnám (2-3%) /55,71/. To spolu s prakticky nezměněnou mechanickou pevností umožňuje optimistický odhad, že maximální podíl poškozených částic nepřesáhne hodnotu  $2 \cdot 10^{-4}$ . Ta byla prokázána pro vysocebohacené směsné palivo.

Poškození povlaku palivové mikročástice v důsledku přenosu uhlíku z horké strany vnitřní uhlíkové vrstvy ke studené, projevující se jako zdánlivý pohyb palivové kuličky ve směru stoupající teploty (amébový efekt). Bylo v původních hranových i hran-tvorivých oxidových a keramických mikročástic poměrně častým jevem.

Tabulka 20

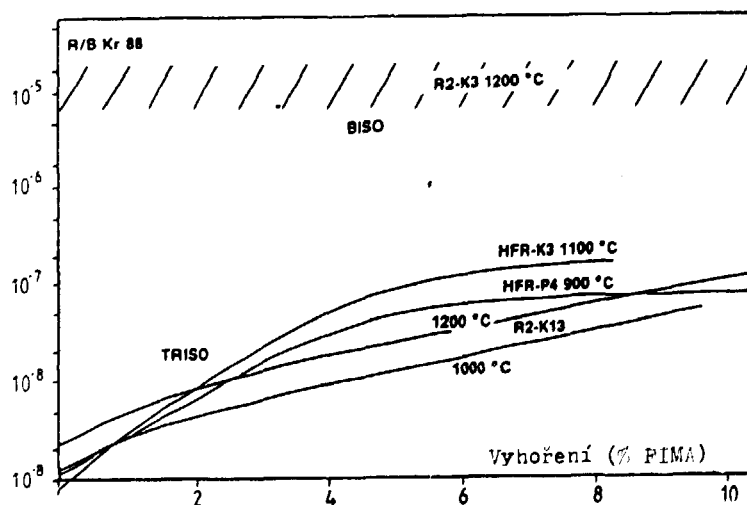
Uvolňování štěpných produktů z kulových palivových článků s mikropalivem BISO a TRISO v podmínkách simulované havárie /44,69/

Typ palivového článku	Uvolněné podíly (a)						
	100 h, 1600°C			50 h, 1900°C		do 2500°C	
	85-Kr	90-Sr	137-Cs	85-Kr	137-Cs	85-Kr	137-Cs
(U,Th)O <sub>2</sub> -BISO (IHTR)	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-1</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	1
(U,Th)O <sub>2</sub> /UO <sub>2</sub> -TRISO (AVR)	10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-5</sup>	5.10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-1</sup>

(a) Předchozí vyhoření 8-10 % FIMA, fluence rychlých neutronů 0.1 až 6.10<sup>25</sup> m<sup>-2</sup>

Neporušené povlakové vrstvy PyC a SiC jsou při normálních provozních podmínkách (teplota paliva do 1000°C) velmi efektivní bariérou proti úniku štěpných zplodin. Přesto při vysokém vyhoření a dlouhé provozní době se musí počítat s určitým uvolněním převážně plyných štěpných zplodin do grafitové matrice v důsledku difuze a odrazu při štěpení. Modely sloužící pro bezpečnostní výpočty pracují pouze s vybranými izotopy - např. 133-Xe, 135-Xe, 88-Kr, 87-Kr, 85m-Kr, 134-Cs, 137-Cs a 110m-Ag. Tyto izotopy jsou vybírány tak, aby z hlediska výtěžku, stability, těkavosti a rizikovosti reprezentovaly celou reálnou směs produktů štěpení.

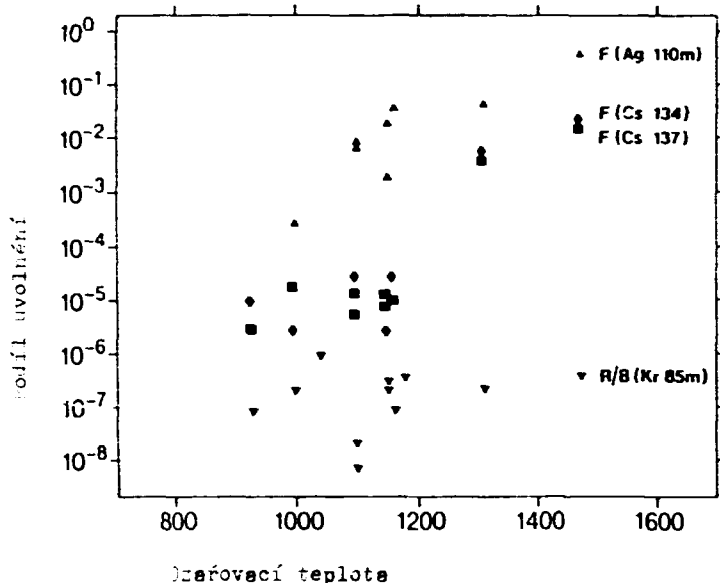
Pro krátkodobé izotopy se uvolnění popisuje pro rovnovážný stav výrazem R/B - kde R je rychlost úniku a B rychlost vzniku daného izotopu. Pro dlouhodobé a stabilní izotopy je užívána časově závislá relativní hodnota F, popisující poměr uvolněného množství v čase t k celkovému množství daného izotopu ve stejném čase. Pro krátkodobé izotopy při nízkých teplotách je považován za řídicí mechanismus proces odrazu následovaný objemovou difuzí v matrici. Vliv fluence neutronů na uvolnění štěpných plynů není pravděpodobně podstatný /77/. V intervalu provozních teplot do 1000°C je pro palivové články s neporušenými mikročásticemi pro únik štěpných plynů charakteristická hodnota K/B ≤ 10<sup>-5</sup>, což je z bezpečnostního hlediska bezvýznamné. Stejně hodnoty R/B potvrzují při vyhořeních ~10 % FIMA a fluenci rychlých neutronů ~2.10<sup>25</sup> m<sup>-2</sup> pro všechny provozní režimy do teploty 1400°C sovětské práce. Při teplotních režimech charakteristických pro HTGR (800-1000°C) nepřesahovalo relativní uvolnění plyných štěpných zplodin při vyhoření nad 15 % FIMA hodnotu 10<sup>-7</sup>-10<sup>-6</sup> /55/. Výsledky experimentů srovnávejících uvolnění štěpných plynů v závislosti na vyhoření při různých teplotách ukazují obr. 15 /87/.



Obr. 15:  
Uvolnění 88-Kr v závislosti na vyhoření

Obr. 16:

Uvolnění štěpných produktů z TRISO mikročástic v průběhu ozařování

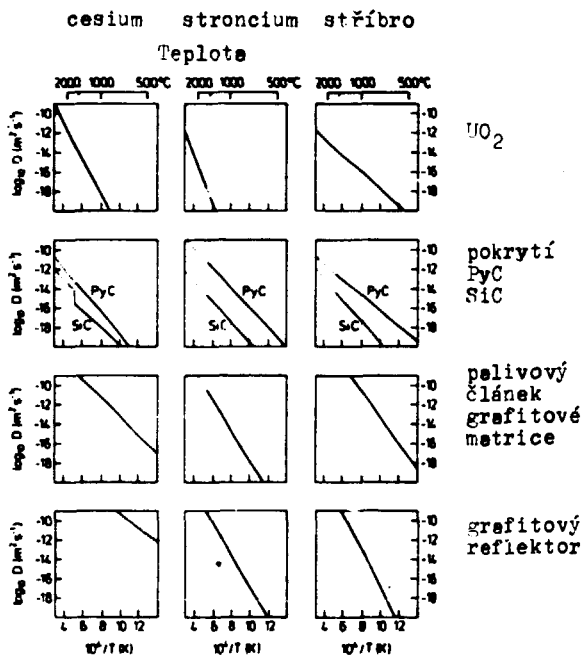


Obr. 16 pak dává představu o schopnosti kompozitního povlaku mikropaliva  $^{132}\text{I}$  zabraňovat při různých ozařovacích teplotách uvolnění pevných štěpných zplodin. Je patrné, že proniká pouze  $^{110m}\text{Ag}$ , zatímco Cs a Sr jsou efektivně zadržovány.

Jak již bylo řečeno, podíl  $^{110m}\text{Ag}$  se zvyšuje u nízkoobohaceného paliva v důsledku štěpení Pu. Izotop  $^{110m}\text{Ag}$  s poločasem rozpadu 389 dní vzniká ze stabilního štěpného produktu  $^{139}\text{Ag}$ , jehož výtěžek dosahuje při štěpení  $^{239}\text{Pu}$  hodnoty 1,2 %, ale při štěpení  $^{235}\text{U}$  a  $^{238}\text{U}$  pouze hodnoty 0,03 % a 0,04 %. Typický stupeň konverze  $^{139}\text{Ag}$  na  $^{110m}\text{Ag}$  je 0,1 %, což znamená, že koncentrace  $^{110m}\text{Ag}$  je ve štěpných zplodinách relativně nízká. Protože však sávková rychlost  $\beta$ -záření tohoto izotopu je třikrát vyšší, než u  $^{137}\text{Cs}$ , považují se eventuelní usazeniny  $^{110m}\text{Ag}$  (spolu s  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  a  $^{137}\text{Cs}$ ) za limitující faktor možnosti lidského zásahu při údržbě a opravách zařízení primárního okruhu /78/.

Uvolnění pevných štěpných zplodin z palivových článků roste v zásadě s časem a teplotou. Proto lze tento proces charakterizovat difúzním modelem a efektivním difúzním koeficientem a teplotní závislostí Arrheniovského typu. Hodnoty difúzních koeficientů Cs, Sr a Ag z práce /86/ ukazují obr. 17 pro vlastní palivo, vratvy povlaku a grafitový reflektor. Stojí za povšimnutí výborná retence Sr v oxidu urančitém. Odečtené hodnoty D v SiC vratvé povlaku TRISO se pro Cs a Ag podstatně neliší v celém rozsahu teplot. Vyvážení zvýšené pohyblivosti stříbra lze sledovat /79/ v nekvalitnosti vrstvy SiC, zejména tím, že na hranicích s touto vrstvou je přítomen volný Si. Ten vytváří nepatrné, ale z hlediska přenosu Ag důležité množství kapalné fáze. Znovu je tím potvrzena důležitost dodržovat a imalizované parametry procesu pokrývání paliva.

Výsledky německých výzkumných prací zaměřených na studium chování kulových palivových článků v hepariálních podmínkách (viz tab. 20), dosažené na souboru 22 ozářených článků a speciálně zkonstruovaném zařízení, potvrdily, že se při teplotách 1200-1600°C ani po dobu 100 hodin neuvolňuje jiný izotop než  $^{110m}\text{Ag}$ . Rychlost jeho uvolňování odpovídá difúzi neporušenou vrstvou SiC. Uvolnění Cs, I a Sr při teplotách do 1600°C nepřevyšovalo hodnoty, odpovídající různým typům kontaminace. Při teplotách 1700-1800°C byla pozorována zřetelná koroze vrstvy SiC, následovaná uvolněním většiny štěpných zplodin. V výjimečných případech, kdy ke korozi došlo působením chloru, bylo porušení karbidového pokrytí zřetelně závislé na dosaženém vyhoření, fluenci rychlých neutronů a na teplotě. Stupeň důležitosti jednotlivých faktorů nelze zatím atenuovat. Při teplotách nad 2000°C docházelo k rozkladu vrstvy SiC, ale vrstvy pyrolytického uhlíku zůstávaly neporušené. Z výsledků uvedených v tab. 20 je zřetelně lepší retence moderního povlaku TRISO, neobalujícího ve vrstvě SiC přímo chloru.



Obr. 17:

Difuzní koeficienty  $D$   $^{137}\text{-Cs}$ ,  
 $^{90}\text{-Sr}$  a  $^{110\text{m}}\text{-Ag}$  v různých  
komponentech palivových článků  
HTGR.

## 6. ZPRACOVÁNÍ VYHOŘELÉHO PALIVA

Koncepce palivového cyklu vysokoteplotních reaktorů byla, jak jsme již řekli v prvních kapitolách, založena na využití sekundárně plozením vzniklého štěpitelného  $^{233}\text{Th}$  a počítala tedy s přepracováním vyhořelého paliva. Z čistě chemického hlediska byla příslušná technologie (proces Thorex) vypracována do stupně, který umožňoval minimálně oddělit uran a thorium od štěpných zplodin a pak je vzájemně v dostatečné míře rozdělit. Pozitivní zkušenosti, získané v USA, NSR, Itálii a v laboratořích některých dalších států, se týkaly nejen pouze uran-thoriového paliva o relativně malém vyhoření. Koncem sedmdesátých let, bezprostředně před rozhodnutím USA odložit přepracování jaderného paliva na neurčito, byly v USA a NSR k dispozici laboratorní zařízení a návrhy poloprovozních zařízení pro vstupní fáze reproprocessingu (spalování grafitu, rozpouštění paliva, extrakci uranu a thorie). V Jülichu bylo dokončováno zařízení JUPITER pro zpracování kulových palivových článků s kapacitou odpovídající 2 kg (U+Th)/den. Zařízení, které je dnes pravděpodobně zakonzervováno, umožňovalo následující operace, z nichž část byla vyzkoušena v modelovém neaktivním a část v aktivním provozu:

- 1) Drcení kulových palivových článků v kladivovém mlýnu.
- 2) Spalování grafitové matrice a pyrolytického grafitu kyslíkem v peci s fluidním ložem.
- 3) Rozpouštění uranu a thorie ve směsi reagentů Thorex procesu.
- 4) Úprava roztoku před extrakcí.
- 5) Separace U a Th od štěpných zplodin pomocí extrakce roztokem tribu tylfosfátu v dodekkanu.

Na toto zařízení mělo navazovat čištění odpadních plynů včetně zachytu  $^{220}\text{Rn}$  a zpracování vysoceaktivních odpadů. Příslušná zařízení byla úspěšně provozována v laboratorním měřítku.

V KFA byla rovněž v neaktivních podmínkách vyzkoušena laboratorní operature na výrobu sekundárních miročástic včetně komplexního povlaku. Předpokládalo se, že výroba paliva na bázi  $^{233}\text{Th}$  bude aktuální asi k roku 2010 /61/.

Změna amerického postoje k přepracování paliva vedla i další státy, včetně NSR, k přehodnocení původního záměru. Příмым důsledkem byl např. přechod od vysoceobohaceného uran-thoriového paliva k relativně nízkobohacenému  $\text{UO}_2$ . V současné době platí v NSR Atomový zákon, podle něhož stav znalostí a techniky, nutných k přepracování vysoce vyhořelého paliva, je neadekvátní a pro palivo AVR, THTR a plánovaných HTR-100, HTR-500 a MODUL je tudíž uve-



žován jako jediná alternativa jednorázové využití paliva s jeho definitivním uložením /83, 84/. K roku 2000 se v NSR nahromadí z AVR a THTR přibližně 3,5 milionů palivových článků (asi 25 t  $UO_2 + ThO_2$ ). Pro toto omezené množství paliva se uvažuje se skladováním v budoucím federálním uložišti. Vyhořelé palivo bude pokládáno za odpad se střední hodnotou uvolňovaného tepla. Vzhledem ke specifickým vlastnostem vyhořelého paliva HTGR je jeho skladování považováno za jednodušší, než skladování vyhořelého paliva LWR. Toto hodnocení se opírá o následující skutečnosti /84/:

- malé rozměry palivových článků umožňují použít snadno manévrovatelný obal;
- malý výkon zbytkového tepla umožňuje převzít techniku existující pro odpady příslušné kategorie;
- velmi efektivní udržení štěpných zplodin v palivových článcích může vlastně nahradit techniku dodatečných bariér proti úniku těchto produktů (fixace, speciální obaly) a tudíž snížit náklady na tuto operaci;
- vysoká korozní odolnost nekovových materiálů palivových článků vůči nasyceným roztokům solí umožňuje vypustit dodatečnou korozní ochranu ukládaných schránek s palivem i v případech, kdy jako uložišť slouží solný důl.

Přesto do ukončení všech ověřovacích zkoušek nutných pro kompletní bezpečnostní analýzu bude vyhořelé palivo ukládáno pouze provizorně. Uvažují se přitom dvě varianty:

- a) ukládání schránek s palivem obsahujícím 1000 pal. článků do mělkého podzemního uložště;
- b) skladování ve speciálních transportních kontejnerech, jejichž prototypy již byly vyzkoušeny.

## 7. ZÁVĚR

Výjimečné vlastnosti vysokoteplotního plynem chlazeného reaktoru jsou výsledkem použití paliva ve formě jednotlivých mikročástic s vícenásobným povlakem, skládajícím se z vrstev pyrolytického grafitu a karbidu křemíku. Za hlavní rys HTGR lze považovat skutečnost, že palivová vsázka je tvořena  $10^{10}$ - $10^{11}$  mikročástic, přičemž každá z nich představuje uzavřený zdroj jaderného tepla. Zároveň tyto částice mají v podmínkách odpovídajících provozním a částečně i havarijním režimům výbornou schopnost zadržet štěpné zplodiny.

Tento typ paliva je vhodný jak pro uzavřený palivový cyklus s relativně nízkoobohaceným uranem, preferovaný v současné době, tak i pro eventuelní návrat k původní koncepci uzavřeného thorium-uranového cyklu. Určitý difuzní únik Cs, Sr a Ag je charakteristický pro palivo BISO. Proto tento typ povlaku může být použit pouze v případech, kdy je teplota paliva relativně nízká, anebo pro oxidové palivo s požadovaným nízkým vyhořením. Samotné oxidy jsou pak schopné štěpné produkty zadržovat. Z hlediska používaných technologií je výroba paliva HTGR složitější, než tabletovaného paliva LWR nebo i rychlých reaktorů. Byla však úspěšně zvládnuta v několika zemích. Tyto skutečnosti jsou základem při úvahách o eventuelním přístupu k palivu HTGR, u něž by se počítalo s uzavřeným thoriovým palivovým cyklem. Podle řady amerických studií /4, 80-82 a j./ je ekonomicky nejvýhodnějším snadno separovatelné palivo thoriového cyklu. Nejenže využitím štěpitelného  $^{233}Th$  šetří uranovou surovinu, ale umožňuje prakticky úplnou separaci  $^{233}Th$  vzniklého v plodivých částicích od neutronového jedu  $^{236}U$ , obsaženého v palivových mikročásticích. Optimalizované schéma počítá s TRISO- $^{235}U$  palivem (obohacení  $^{235}U$  93 %) a BISO- $^{233}Th$  plodivým materiálem.

Jokud dojde k rozhodnutí o využití thoriového cyklu, stane se převděpodobně opět zajímavým směsné  $(Th,U)O_2$  palivo (93 % obohacení  $^{235}U$ ), které bylo vyvinuto pro THTR a bylo dlouhou dobu používáno a testováno v AVR. I když toto palivo není optimální z hlediska využití zdrojů, je jeho velkou výhodou jednoduchost výroby a reprocessingu. Základní projektové parametry t.j. referenčního paliva FRC s vysokým a nízkým obohacením, jsou shrnuty v tab. 21. Tyto typy paliva byly již dostatečně prostudovány a jsou pro daný palivový cyklus považovány za optimální.

Tabulka 21

Základní parametry palivových článků (Th,U)O<sub>2</sub> TRISO  
 • UO<sub>2</sub> TRISO

Parametr	Typ paliva	
	Vysocoobohacené	Nízkoobohacené
<b>Palivové mikročlánky:</b>		
Složení paliva	(Th,U)O <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>
Průměr palivové kuličky, μm	500	500
Tloušťka povlakových vrstev	95/40/35/35	95/40/35/35
Složení povlakových vrstev	tlumicí PyC/ PyC/SiC/PyC	tlumicí PyC/PyC/ SiC/PyC
<b>Palivový článek:</b>		
Obsah těžkého kovu, g/pel.čl.	11	8-12
Obohacení 235-U, %	93	7-13
Počet mikročlánků v 1. pel.čl.	19 000	13 000-20 000
Relativní objem mikročlánků v palivovém článku, %	13	10-15
<b>Provozní požadavky:</b>		
Průměrná doba provozu, dny	1100-1500	700
Maximální vyhoření, MWd/t těžkého kovu	120 000	90 000
Max. fluence neutronů (E 0,1 MeV), 10 <sup>25</sup> m <sup>-2</sup>	4,5	3,3
Max. teplota paliva, °C	1020	1030
Max. zatížení 1 paliv. článku, KW	2,7	4.1

Závažný inovační trend vysokoteplotních reaktorů vychází ze snahy použít přímý cyklus ať již pro výrobu elektřiny (heliová turbína), nebo pro výrobu technologického tepla. Pro dosažení tohoto cíle je nutno dosáhnout dalšího snížení kontaminace primárního okruhu. Tuto možnost má poskytnout tzv. zlepšené palivo, které musí být provozuschopné při vyšších teplotách i z hlediska úniku štěpných zplodin. Z tohoto hlediska je perspektivnější oxidové nebo oxikarbidové palivo, jehož vysoký kyslíkový potenciál přispívá k retenci většiny kovových štěpných zplodin díky vytvoření jejich stabilních oxidů. Další zlepšení v tomto směru slioují přísady materiálů, které tvoří se štěpnými zplodinami ještě pevnější sloučeniny než oxidy. Z řady západoněmeckých prací vyplývá, že nejslibnějšími editivy jsou SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, které stabilizují Cs a Sr ve formě komplexních aluminosilikátů.

Je poměrně jasný i směr vývoje zlepšeného pokrytí:

- zlepšení pevnosti a integrity mikrokuliček;
- zmenšení tloušťky pokrytí, zvláště pro palivo HTGR s vysokým konverzním poměrem;
- zlepšení celkové chemické a tepelné stability částic.

Tyto požadavky nejlépe splňuje koprecipitované pokrytí PyC - SiC nebo ZrC, které by mohlo zaměnit povlak TRISO, nebo ZrC nahrazující SiC v povlaku TRISO.

Podle údajů General Atomic /3/ mají největší naději na úspěch mikročástice UO<sub>2</sub> typu TRISO s dodatečnou tenkou povlakovou vrstvou ZrC umístěnou bezprostředně u palivové kuličky. Jak vyplývá z velké série ozařovacích experimentů, tento typ pokrytí má největší schopnost zadržet velmi pohyblivé izotopy stříbra a europia i při vysokých teplotách a v dlouhých časových intervalech. Proto se předpokládá, že tyto typy povlaků najdou uplatnění v pokročilých MTR.

V oblasti technologie výroby současných i budoucích typů paliva bude vývoj sledovat cestu zjednodušení všech technologických procesů při maximální automatizaci a robotizaci operací. To znamená, že je zde cesta inovacím plně otevřená. V neoslední míře pak lze rovněž očekávat vývoj zdokonalených výpočtových kódů pro predikci chování mikročástic paliva a palivových článků v provozních a havarijních podmínkách. Další pokrok výrobních procesů a další zdokonalování vlastností paliva bude ovšem závislé na tempě výstavby komerčních vysokoteplotních reaktorů, eventuálně na tempě přechodu k dalšímu vývojovému stupni - výstavbě energo-technologických komplexů na bázi HTGR.

Y X X

LITERATURA

- /1/ M.S.T. Price, L.R. Shepherd: Phys. Technol., Vol. 10, (1979), 110.
- /2/ A.J. Neylan, Gas-Cooled Reactors and their Application Proc. of a Technical Committee Meeting on Gas Cooled Reactors and their Application, Jülich 20-23 Oct 1986. IAEA. Vienna 1983, 123.
- /3/ Atomnaja promyšlennost' zarubežnych stran. Moskva, Atomizdat, 1980.
- /4/ K.J. Notz, ORNL-TM-4747, January, 1976.
- /5/ R.C. Dahlberg et al. Nucl. Engn. and Design. 26, (1974), 58.
- /6/ R.C. Dahlberg: GA-10069, 22 april 1970.
- /7/ Voprosy atomnoj nauki i tehniki, Serija Jaděrnnye konstanty, 1984, vyp. 5 (59).
- /8/ CRC Handbook of Chemistry and Physics, 68th Edition, 1987-1988, CRC Press, Inc.
- /9/ L. Jekěšová, S. Havelka, M. Hron; Studie ÚJV 8311-CH,T, 1987.
- /10/ Fyziko-chimičeskie svojstva okislov, red. G.V. Semsonov, Moskva "Metallurgija", 1978.
- /11/ I. Cohen, R.M. Berman, J. Nucl. Mat., 18 (1966), 77.
- /12/ B.R.T. Frost: Nuclear Fuel Elements. Pergamon Press, 1982.
- /13/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie., System-Nummer 44, Thorium. 1955.
- /14/ Smithels Metals Reference Book, E.A. Brandes (editor), Butterworth and Co., 1983.
- /15/ W.D. Kingery et al.: J. Am. Ceram. Soc. 37, 2 (1954), 107.
- /16/ L. Jekěšová: Zpráva ÚJV 2853-M, 1972.
- /17/ L. Jekěšová, J. Bezucha, A. Padevět: Zpráva ÚJV-3714, 1974.
- /18/ W.A. Lambertson, M.H. Mueller, F.H. Gunzel, Jz. J. Am. Cer. Soc. 36. 12. (1953) 397.
- /19/ E.A. Aitken, J.A. Edwards, R.A. Joseph, J. Phys. Chem. 70, (1966), 1048
- /20/ S. Aronson, J.C. Clayton. J. Chem. Phys 32 (1960), 749.
- /21/ M. Ugejin: J. Nucl. Sci. Technology 20, (1983), 228.
- /22/ M. Ugejin: J. Nucl. Mat. 110 (1982), 140.
- /23/ M. Ugejin, T. Shiratori, K. Shibe: J. Nucl. Mat. 116 , (1983), 172.
- /24/ M. H. Rand, T.L. Merkin: Thermodynamics of Nuclear Materials 1967 (IAEA, Vienna)
- /25/ R.J. Hawkins, C.B. Alcock: J. Nucl. Mat. 26 (1968), IIZ.
- /26/ H. Furuya: J. Nucl. Mat. 26, (1968), 123.
- /27/ H.M. Lee: Soukromé sdělení.
- /28/ E. Fromm, E. Gebhardt: Gase und Kohlenstoff in Metallen Springer-Verleg. Berlin. Heidelber, New York, 1976.
- /29/ E.K. Storms; The Refractory Carbides, Academic Press, New York and London. 1967.
- /30/ D.J. Wilson: Report AAEC/E 526, April 1982.
- /31/ S. Lenger v Materials and Fuels for High Temperature Nuclear Energy Applications. Ed. by M.T. Simnad, L.R. Zumwalt, M.I.T. Press, 1964. 242.

- /32/ S. Havelka, L. Jakešová: Zpráva ÚJV 5867-Ch,T,E, 1981.
- /33/ L. Jakešová, S. Havelka: Zpráva ÚJV 7152-M, 1984.
- /34/ R.A.U. Huddle, J.P.G. Condé, L.W. Graham; J. Brit. Nucl. Energy Soc. 5, (1966), 345.
- /35/ M.S.T. Price, J.R.G. Gough, G.W. Horsley, *tamtéž*, 361.
- /36/ N. Williams: Report AERE-M-888 (July 1961).
- /37/ M. Keßner, J. Baier: Kerntechnik, 18 (1976), n. 10, 413.
- /38/ W. Goeddel v Materials and Fuels for High Temperature Nuclear Energy Applications. Ed. by M.T. Simnad, L.R. Zumwalt, M.I.T. Press, 1964, 130.
- /39/ D.E. Ferguson, O.C. Dean, P.A. Haas: CEND-153. vol. 1, 22 (1961)
- /40/ R. Förthmann, A. Neumidis, H. Nickel: Report JÜ1-583-RW, März, 1969.
- /41/ E. Zimmer, P. Neefe, H. Ringel: Radiochimica Acta, 25, (1978), 161.
- /42/ L. Wolf, G. Bellensiefen, W. Fröhling: Nucl. Engn. Des. 34, (1975), 93.
- /43/ W. Heit e j.: Nuclear Technology, v. 69 (1985), 44.
- /44/ Statusseminar, Hochtemperaturreaktor - Brennstoffkreislauf, Jülich, 12. May 1987. Report JÜ1-Conf. 61, August 1987.
- /45/ H. Lahr: Kerntechnik 19 (1977), n. 4, 159.
- /46/ V. Baran e j.: Report ÚJV 2809 M,A (1972).
- /47/ V. Urbánek, V. Baran: Jaderná energie 21, 2 (1975), 51.
- /48/ V. Urbánek: J. Nucl. Mat. 62, (1976), 240.
- /49/ V. Baran e j.: Zpráva ÚJV 3054-M, A (1973).
- /50/ L. Jakešová, A. Pečevět: Pokroky práškové metalurgie č. 1-2 (1978).
- /51/ A. Beňadik, L. Jakešová; F. Škvor: *tamtéž*, str. 19.
- /52/ A. Beňadik, L. Jakešová: *tamtéž*, str. 41.
- /53/ L. Jakešová e j.: Proc. of Water Reactor Fuel Elements. Proc. of a Symposium. Prague, 6-10 November 1978, IAEA, Vienna 1979, 269.
- /54/ V. Urbánek - Rukopis kandidátské disertace.
- /55/ A.S. Černikov: Atomnaja energija 65, vyp. 1, červenec 1988, 32.
- /56/ H. Nebielek e j.: Nucl. Engns. Des. 78, (1984), 155.
- /57/ H. Huchka, P. Vygen: Nuclear Technology, 35, Sept. 1977, 238.
- /58/ K. Minato, K. Fukuda, S. Nucl. Mat. 142 (1978), 233.
- /59/ K. Hayashi e j.: J. Nucl. Mat. 143 (1987), 57.
- /60/ Report GA-A-17369. HTR Fuel Technology Program. Nov. 1983.
- /61/ H.J. Becker, W. Heit: Trans. Am. Nucl. Soc. V.31 (1979), 189.
- /62/ HBK-Projekt Vierteljahresbericht. 1. Quartal 1986.
- /63/ M. Hrovat, H. Nickel, K. Koizlik: Report JÜ1-969-RW, Juni 1973, KFA Jülich GmbH.
- /64/ W.J. Lackey, D.P. Stinton, J.D. Sesse: Nuclear Technology, 35, (1977), 227.
- /65/ D.R. Johnson e j.: Trans. Am. Nucl. Soc. 30, (1978), 316.
- /66/ K. Wallisch, P. Koss: Nuclear Technology, 35, 2 (1977), 279.
- /67/ W. Delle e j.: *tamtéž*, 284.

- /68/ T.B. Scott, D.P. Hermon: Nuclear Technology, 35, 2 (1977), 442.
- /69/ W. Schenk, D. Pitzer, H. Nabilek. JÜ1-2091. Oktober 1986, KFA Jülich GmbH.
- /70/ J.L. Kase e j.: Nuclear Technology, 35, 2 (1977), 368.
- /71/ W. Burck, H. Nabilek, G. Pott: J. Am. Nucl. Soc. 31 (1979), 195.
- /72/ M. Wagner-Löffler: Nuclear Technology 35, n. 2 (1977), 392.
- /73/ C.L. Smith: tamtéž, 403.
- /74/ C.A. Balankin, E.A. Rybakova: Atomnaja Energija 58, vyp. 2 (1985), 101.
- /75/ E. Glücksauf: Report AERE-R 7829, Harwell (1984).
- /76/ H. Grübmeier, A. Neoumidis, B.A. Thiele: Nuclear Technology 35, n. 2 (1977), 413.
- /77/ B.F. Myers, N.L. Baldwin, W.E. Bell: tamtéž, 501.
- /78/ A.S. Chernikov e j.: Gas-Cooled Reactors and their Applications. IAEA-TECDOC-436. IAEA Vienna (1987). 445.
- /79/ H. Nabilek, P.E. Brown, P. Offermann: tamtéž, 483.
- /80/ T.D. Gulden, J.L. Scott, C. Moreau: Proc. ANS Topl. Meeting on Gas-Cooled Reactors. HTGR or GCDBR. May 7-10, 1974, Gatlinburg, Tennessee, CONF-740501. US AEC (1974), 176.
- /81/ T.D. Gulden, H. Nickel: Nuclear Technology 35, n. 2 (1977), 206.
- /82/ R.E. Bullock, J.L. Kase: J. Nucl. Mat. 115 (1983), 69.
- /83/ G. Kaiser, K. Hackstein: Gas-Cooled Reactors and their Applications IAEA-TECDOC-436. Vienna (1987), 429.
- /84/ K. Röllig e j.: Statusseminar, Hochtemperaturreaktor-Brennstoffkreislauf, Jülich. 12. May 1987, Report JÜ1-Conf-61, August 1987, 109.
- /85/ W. Heit, M. Huschke, tamtéž, 28.
- /86/ R.L.R. Lefevre, M.S.T. Price Nuclear Technology 35, Sept. 1977, 263.
- /87/ G. Pott e j.: Statusseminar, Hochtemperaturreaktor-Brennstoffkreislauf, Jülich. 12. May 1987, Report JÜ1/Conf-61, August 1987, 47.