

10 MW 高温气冷堆首次装料的包覆燃料颗粒研制

朱钧国, 杨冰, 张秉忠, 邵友林, 梁彤翔, 孙利峰, 吕庆军

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

摘要: 10 MW 高温气冷堆采用全陶瓷 TRISO 型包覆颗粒燃料元件。TRISO 型包覆燃料颗粒由燃料核芯、疏松热解炭层、内致密热解炭层、碳化硅层和外致密热解炭层组成。本工作研究用于生产包覆燃料颗粒的具有多气体入口的新型喷动流化床和 4 层连续包覆工艺。采用化学气相沉积方法在 150 mm 直径流化床沉积炉中生产出 10 MW 高温气冷堆的包覆燃料颗粒。用扫描电镜观察研究了包覆燃料颗粒的微观结构。包覆燃料颗粒的制造破损率为 3.4×10^{-6} 。包覆燃料颗粒的辐照考验结果(包覆燃料颗粒的裂变产物 $^{85}\text{Kr}^m$ 释放率为 10^{-6})表明, 包覆燃料颗粒的性能可以满足我国 10 MW 高温气冷堆的设计要求。

关键词: 高温气冷堆; 包覆燃料颗粒; 流化床; 化学气相沉积

中图分类号: TL352.2; TQ127.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2003)S0-0045-05

Research and Development on the First-loading Coated Fuel Particles for the 10 MW High Temperature Gas-cooled Reactor

ZHU Jun-guo, YANG Bing, ZHANG Bing-zhong, SHAO You-lin,
LIANG Tong-xiang, SUN Li-feng, LU Qing-jun

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The 10 MW high temperature gas-cooled reactor (HTR-10) project uses spherical fuel elements with all ceramic TRISO type coated particles. The TRISO type coated fuel particle consists of a microspherical fuel kernel and coating layers of porous pyrolytic carbon, inner dense pyrolytic carbon, pyrolytic silicon carbide and outer dense pyrolytic carbon. A new type of spouted bed with multiple gas inlets and the successive four-layer coating processes were investigated for fabrication coated fuel particles. The first-loading coated fuel particles for HTR-10 project were fabricated in a 150 mm diameter fluidized bed coater by chemical vapor deposition. The microstructure of coated fuel particles was observed using scanning electron microscope. The failure rate of as-fabricated coated fuel particles is 3.4×10^{-6} . The result of irradiated experiments for coated fuel particles, the R/B ratio of the fission product $^{85}\text{Kr}^m$ is in the range of 10^{-6} , shows that the properties of coated fuel particles can meet the design specification of

收稿日期: 2003-01-22; 修回日期: 2003-03-14

基金项目: 国家“863”能源重点项目(863-614-02)

作者简介: 朱钧国(1941—), 男, 江苏宜兴人, 研究员, 核材料专业

THR-10.

Key words: high temperature gas-cooled reactor; coated fuel particles; fluidized bed; chemical vapor deposition

高温气冷堆是一种采用全陶瓷型包覆颗粒燃料元件、氦气作冷却剂、石墨作为慢化剂和堆芯结构材料、具有良好安全性和经济性、有着广泛用途的先进核反应堆,正受到世界各国的重视,是下一代核电站的候选反应堆型之一^[1]。2000年12月,我国建成了10 MW高温氦冷球床堆,它需装载27 000多个燃料元件球,每个燃料元件球中含有约8 300个TRISO型包覆燃料颗粒,共计2亿多个包覆燃料颗粒。TRISO型包覆燃料颗粒由燃料核芯、疏松热解炭层、内致密热解炭层、碳化硅层和外致密热解炭层组成,其结构示于图1。包覆燃料颗粒的镀层构成了微球形的复合压力容器,能够包容燃料和裂变产物,是阻挡裂变产物释放的最主要屏障,其性能直接关系到核反应堆的安全运行^[2]。10 MW高温气冷堆包覆燃料颗粒的设计技术指标列于表1^[3]。

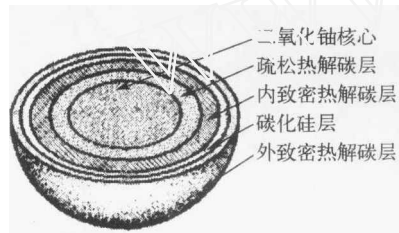


图1 包覆燃料颗粒结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the structure of coated fuel particle

表1 10 MW高温气冷堆包覆燃料颗粒设计技术指标

Table 1 Design values for HTR-10 coated fuel particle

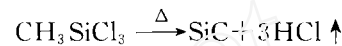
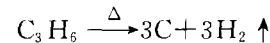
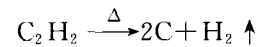
| 包覆燃料颗粒镀层 | 密度/(g·cm ⁻³) | 厚度/μm | 光学各向异性度 |
|----------|--------------------------|-----------|---------|
| 疏松热解炭层 | ≤1.10 | 95.0±22.5 | |
| 内致密热解炭层 | 1.9±0.1 | 40±10 | ≤1.03 |
| 碳化硅层 | ≥3.18 | 35±5 | |
| 外致密热解炭层 | 1.9±0.1 | 40±10 | ≤1.03 |

1 试验

采用化学气相沉积法在流化床沉积炉中制备包覆燃料颗粒。制备工艺流程分为疏松热解

炭层沉积、内致密热解炭层沉积、碳化硅层沉积、外致密热解炭层沉积、振动筛选和性能检验等工序。制备疏松热解炭层、致密热解炭层和碳化硅层所用原料分别为乙炔(C₂H₂)、丙烯(C₃H₆)和甲基三氯硅烷(CH₃SiCl₃,简称MTS),氦气起稀释和载带气体作用。制备碳化硅层时,还采用氢气。

在流化床沉积炉内的高温下,C₂H₂、C₃H₆和CH₃SiCl₃分别发生如下化学反应:



化学反应的固相产物在流态化的二氧化铀核芯表面依次沉积为疏松热解炭层、致密热解炭层和碳化硅层,制备出TRISO型包覆燃料颗粒。

图2是流化床沉积炉系统示意图。流化床为直径150 mm的锥形石墨床,用低电压大电流的管式炉加热,由R24型红外光电高温仪、温度控制系统测量和调控沉积温度;CH₃SiCl₃由专门研制的恒温供给系统提供;用9A型质量流量计测量和控制反应气体流量,反应气体浓度由气体流量控制系统进行调节。试验时,气体从流化床沉积炉底部的喷嘴送入,燃料核芯从流化床沉积炉的装料器中放入。

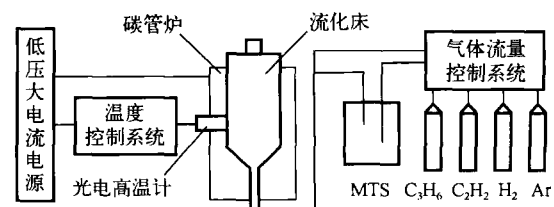


图2 流化床沉积炉系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the fluidized bed coater system

包覆燃料颗粒的燃料核芯是用溶胶-凝胶方法制备的二氧化铀核芯,其直径约为500 μm,密度大于10.40 g/cm³,²³⁵U富集度为17%。

2 试验结果和讨论

影响包覆燃料颗粒性能和镀层结构的主要因素可以分为颗粒的流化状态和化学气相沉积工艺条件两类。只有在合适的颗粒流化状态和最佳的化学气相沉积工艺条件下才能制备出满足 10 MW 高温气冷堆设计要求的包覆燃料颗粒。

2.1 制备包覆燃料颗粒的多气体入口喷动流化床

为在流化床沉积炉中制备包覆燃料颗粒,需先确定流化床的结构,建造流化床沉积炉系统。为此,设计、建造了不同床体结构和多气体入口喷嘴系统的有机玻璃流化床,分别有二维床、半圆柱床和全床结构;建立了流化床冷态模拟试验系统,用专门设计加工的静压探针和微压计测量流化床内的压降,用 CCD 摄像头和记录系统观察记录流化床中颗粒的流化状态,研究流化床的动力学问题,探讨了流化床内颗粒的运动规律、喷动高度、最小喷动速度和死区问题。试验表明:流化床气体入口结构和气体流量分配不同,颗粒在流化床中的运动状态各异,会呈现出大气泡床、鼓风式床、沟流式的固定床和喷动床等^[5]。

经过冷态模拟试验、数值计算和热态模拟试验及分析研究,研究出一种如图 3 所示的适用于制备包覆燃料颗粒的具有多气体入口的喷动床,其气流可分成中心孔气流、内环孔气流和外环孔气流三类,因而在流化床中形成喷管区、环形区和喷泉区等,使化学气相沉积反应区向颗粒稀疏的喷管区收缩,颗粒在流化床中正常喷动,流化状态良好,在合适的工艺条件下,化学气相沉积得到的热解镀层均匀,制备出来的包覆燃料颗粒性能符合 10 MW 高温气冷堆的设计要求。

2.2 首次装料用包覆燃料颗粒生产

流化床沉积炉大小和结构不同,包覆燃料颗粒的工艺条件随之有异。根据我国 10 MW 高温气冷堆建设的需要,选定了用 C_2H_2 和 C_3H_6 混合气体制备致密热解炭层及 4 层连续包覆的新工艺生产包覆燃料颗粒。其生产工艺流程示于图 4。

生产工艺过程如下:将燃料核芯放入流化床沉积炉,根据生产不同热解镀层的工艺条件

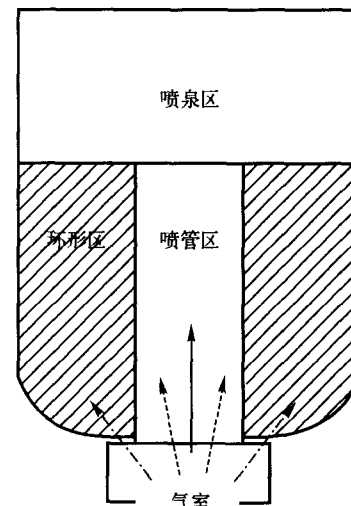


图 3 多气体入口喷动床结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the spouted bed with multiple gas inlets

实线——经由中心孔的气流;虚线——经由内环孔的气流;
点划线——经由外环孔的气流

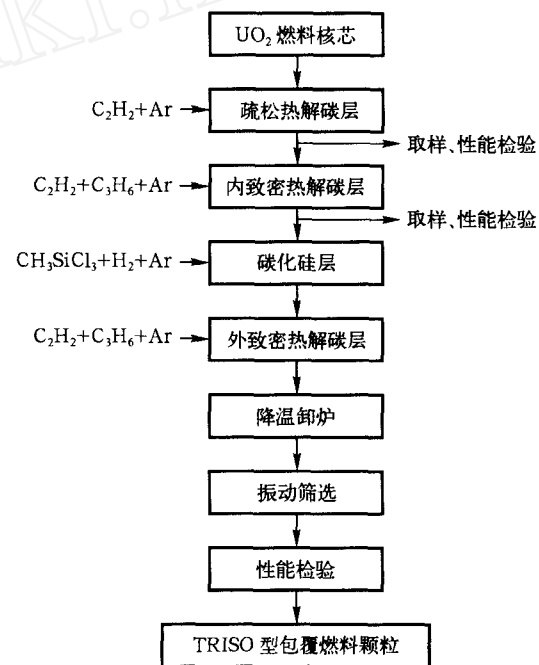


图 4 生产工艺流程图

Fig. 4 Production process flow diagram

调整沉积温度,依次通入和切换不同的反应气体,高温下进行化学气相沉积,在燃料核芯外面依次沉积疏松热解炭层、内致密热解炭层、碳化硅层和外致密热解炭层;待流化床沉积炉降温冷却后,卸出包覆燃料颗粒;进行振动筛选处理

和性能检验,最终生产出 TRISO 型包覆燃料颗粒。

本工艺在依次沉积 4 层热解镀层的过程中间省去了常规的分层包覆工艺流程中间的 3 次降温、升温和装卸过程,既提高了生产效率,又可避免分层包覆工艺中因包覆燃料颗粒多次装卸受到机械碰撞引起的破损,降低了包覆燃料的破损率,提高了包覆燃料颗粒的质量。但 4 层连续包覆工艺操作技术难度大,在反应气体切换时,既需保持燃料颗粒在沉积炉中流化状态,又应避免燃料核芯(UO_2)对热解镀层的沾污。经过反复的工艺试验研究后,制定出详细的工艺操作规程,掌握了 4 层连续包覆的新工艺。按此工艺生产的 10 MW 高温气冷堆包覆燃料颗粒的制造破损率可达到 10^{-6} 量级,优于设计技术指标。

在 $\phi 150$ mm 多气体入口流化床沉积炉系统中进行了几十炉包覆燃料颗粒生产工艺条件试验,系统研究了沉积温度、反应气体浓度、燃料颗粒流化状态、气体流量和沉积时间等工艺条件与包覆燃料颗粒镀层性能之间的关系,摸索出疏松热解炭层、内致密热解炭层、碳化硅层和外致密热解炭层的最佳生产工艺条件,编制出《包覆燃料颗粒生产工艺规程》,在 $1\ 200 \sim 1\ 650$ °C 沉积温度下,分别采用 C_2H_2 、 C_3H_2 与 C_3H_6 混合气体和 CH_3SiCl_3 等反应气体,用化学气相沉积方法批量生产出我国 10 MW 高温气冷堆所需要的包覆燃料颗粒,测定了产品镀层的性能和包覆燃料颗粒的破损率,并对包覆燃料颗粒的微观结构进行了瓷相和扫描电镜的观察分析(图 5)。图 5 的瓷相照片示出了包覆燃料颗粒的 4 层热解镀层结构。从图 5 可看到:疏松热解炭层中有许多孔洞,镀层较疏松;

内致密热解炭层中的孔洞少而细小,镀层致密且呈团粒结构,是各向同性热解碳;碳化硅镀层致密,呈细柱状结构^[5]。

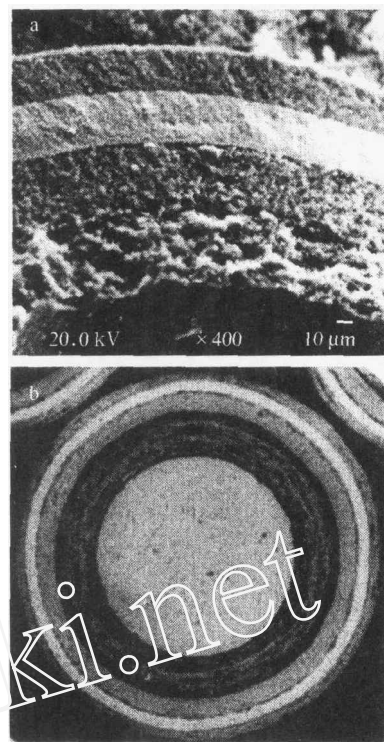


图 5 包覆燃料颗粒扫描电镜(a)和瓷相(b)照片
Fig. 5 Scanning electron microscope (SEM) photograph(a) and ceramographic photograph(b) of the coated fuel particle

表 2 列出了批量生产的 10 MW 高温气冷堆首次装料的包覆燃料颗粒性能。

由表 2 可知,批量生产的包覆燃料颗粒产品性能已达到我国 10 MW 高温气冷堆的设计技术要求,其中,包覆燃料颗粒的制造破损率为 3.4×10^{-6} ,表明生产的包覆燃料颗粒性能优良且质量可靠。

表 2 批量生产包覆燃料颗粒的性能

Table 2 Properties of the coated fuel particles for the production scale

| 包覆燃料颗粒镀层 | 密度/($g \cdot cm^{-3}$) | 厚度/ μm | 厚度偏差/ μm | 光学各向异性度 | 制造破损率 |
|----------|--------------------------|-------------|---------------|---------|----------------------|
| 疏松热解炭层 | 0.98 | 94.5 | 11.3 | | |
| 内致密热解炭层 | 1.86 | 41.4 | 4.2 | 1.03 | |
| 碳化硅层 | 3.20 | 36.6 | 2.5 | | 3.4×10^{-6} |
| 外致密热解炭层 | 1.87 | 41.8 | 5.0 | 1.02 | |

2.3 包覆燃料颗粒辐照

为了保证 10 MW 高温气冷堆的安全运行,包覆燃料颗粒的性能经冷态检验合格后,又进行了包覆燃料颗粒的辐照考验。

我国 10 MW 高温气冷堆包覆燃料颗粒的首次辐照考验在中国原子能科学研究院的重水研究堆中进行,辐照温度约 300 °C, 燃料(以金属铀计)为 7.3 GW·d/t, 在 1 100 °C 下进行高温退火, 裂变产物¹³³Xe 和¹³¹I 释放率(R/B 比)处在 10⁻⁶~10⁻⁷ 范围内。另有 4 批包覆燃料颗粒在德国于利希(Juelich)研究中心的 FRJ-2 重水反应堆中进行辐照考验, 热中子通量密度为 0.35×10¹⁴ cm⁻²·s⁻¹, 快中子通量密度为 2×10¹⁰ cm⁻²·s⁻¹ (E_n>0.1 MeV), 辐照温度为 400~500 °C, 辐照考验 300 余天, 燃料为 45 GW·d/t。辐照后, 经宏观检查、瓷相检验和用 γ 探测器测量, 确认这 4 批包覆燃料颗粒完好, 无一粒破损^[6]。

包覆燃料颗粒的最终辐照考验现正在俄罗斯动力工程研究和发展研究所的 IVV-2M 核反应堆中进行。辐照温度为 1 000 °C, 燃料为 100 GW·d/t, 快中子注量为 1.0×10²⁵ m⁻²。目前, 包覆燃料颗粒已入堆辐照考验 620 余天, 燃料达到 56.1 GW·d/t, 包覆燃料颗粒的裂变产物⁸⁵Kr^m 释放率(R/B 比)约为 1×10⁻⁶, 表明包覆燃料颗粒辐照性能良好, 能有效阻挡放射性裂变产物的释放, 可满足我国 10 MW 高温气冷堆安全运行的要求。

3 结论

1) 多气体入口的喷动床能使化学气相沉积反应区向颗粒稀疏的喷管区收缩, 颗粒的流化状态良好, 沉积的热解镀层均匀, 可制备出性能优良的包覆燃料颗粒。

2) 采用丙烯和乙炔混合气体制备致密热解炭层以及 4 层连续包覆的新工艺, 在生产规模流化床沉积炉中用化学气相沉积方法批量生产出了 10 MW 高温气冷堆首次装料所需包覆燃料颗粒, 其性能达到了我国 10 MW 高温气冷堆的设计要求。

参考文献:

- [1] 高文. 高温气冷堆[M]. 北京: 原子能出版社, 1982.7~10.
- [2] Huschka H, Vygen P. Coated Fuel Particles: Requirements and Status of Fabrication Technology[J]. Nucl Technol, 1977, 35:238~245.
- [3] 徐世江, 程碧华, 金磊. 高温气冷堆燃料元件设计[J]. 核科学与工程, 1993, 13(4):37~43.
- [4] 徐小平, 朱钧国, 杨冰, 等. 燃料颗粒包覆过程冷态模拟的压强研究[J]. 清华大学学报, 1988, 38(7):24~27.
- [5] 朱钧国, 杨冰, 张秉忠, 等. 高温气冷堆包覆燃料颗粒的化学气相沉积工艺[J]. 清华大学学报, 1996, 36(11):65~71.
- [6] 杨冰, 朱钧国, 徐世江, 等. 高温气冷堆包覆燃料颗粒初步辐照考验[J]. 清华大学学报, 2000, 40(11):79~97.