

10 MW 高温气冷堆球形燃料元件制造

贺俊, 邹彦文, 邱学良, 梁彤翔

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

摘要: 10 MW 高温气冷实验堆球形燃料元件的制造使用橡胶模具冷态等静压工艺。制造了 44 批, 约 20 540 个燃料元件。燃料元件的冷态性能符合设计指标, 44 批燃料元件的平均自由铀含量为 4.57×10^{-5} , 正品率为 99%。

关键词: 高温气冷堆; 球形燃料元件; 冷态等静压

中图分类号: TL352.2; TL424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2003)S0-0040-05

Fabrication of Spherical Fuel Element for 10 MW High Temperature Gas-cooled Reactor

HE Jun, ZOU Yan-wen, QIU Xue-liang, LIANG Tong-xiang

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

Abstract: Cold quasi-isostatic molding with a silicon rubber die was used for manufacturing the spherical fuel elements of 10 MW high temperature gas-cooled reactor. 44 batches of fuel elements, about 20 540 of the fuel elements, were produced. The cold properties of the graphite matrix materials satisfies the design specifications. The mean free uranium fraction in spherical fuel element from 44 batches is 4.57×10^{-5} , certified products is 99%.

Key words: 10 MW high temperature gas-cooled reactor; spherical fuel elements; quasi-isostatic molding

我国 10 MW 高温气冷实验堆(HTR-10)使用球形全陶瓷型燃料元件, 燃料元件直径为 60 mm, 由直径 50 mm 的燃料区和厚度 5 mm 的无燃料外壳组成。TRISO 燃料颗粒均匀弥散在燃料区的石墨基体中。石墨基体作为慢化材料和结构材料, 必须具有如下物理化学性能:

1) 核纯;

2) 足够的密度, HTR-10 燃料元件石墨基体的密度设计指标 $\rho \geq 1.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

3) 高热导率, 以便能有效地将包覆燃料颗粒产生的裂变热传递到燃料元件外表面;

4) 高机械强度, 以使燃料元件在反应堆运行过程中承受住各种外部机械载荷、辐照应力和热应力, 并保证元件的完整性;

收稿日期: 2003-01-22; 修回日期: 2003-03-17

基金项目: 国家“863”能源重点项目(863-614-02)

作者简介: 贺俊(1946—), 女, 江苏苏州人, 副研究员, 核材料专业

5) 良好的耐蚀性,以抗御冷却剂 He 中存在的杂质 H_2O 、 O_2 、 CO 、 CO_2 等以及在水和空气进入回路的事故条件下对石墨基体的氧化;

6) 良好的辐照性能。

HTR-10 燃料元件的结构示于图 1。

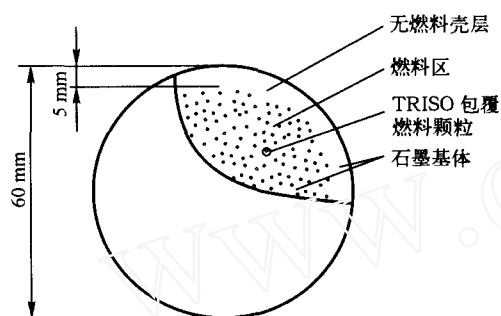


图 1 HTR-10 球形燃料元件的结构

Fig.1 Structure of HTR-10 spherical fuel element

1 HTR-10 燃料元件制造技术

石墨基体材料的辐照性能与其各向异性、晶粒尺寸和石墨化程度有关。用传统的模压工艺制造球形燃料元件,基体材料的各向异性度大,辐照性能差。为减小各向异性程度,必须采用等静压或准等静压工艺。德国 M. Hrovat 等在钢模内用橡胶模具压制球形燃料元件取得了成功。HTR-10 燃料元件采用冷准等静压工艺。这种工艺特别适合球形、多层体的制造,成型尺寸精确,工艺流程简练。图 2 为 HTR-10 球形燃料元件的工艺流程(不涉及包覆燃料颗粒的制造)。流程主要分 3 个步骤:1) 石墨基

体粉制备;2) 球芯预压和元件的终压成型;3) 碳化和高温除气纯化处理。

1.1 石墨基体粉制备

传统的石墨制造工艺用焦炭作骨料,最后的石墨化温度高达 $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。受颗粒燃料核芯和碳之间的反应和扩散的限制,球形燃料元件的最高处理温度不能超过 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[1],远低于石墨化温度。若用焦炭作骨料在 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下处理,基体材料则不能石墨化,将造成辐照性能和其它性能(热导率、强度、耐蚀等)的降低。选用天然石墨或人造石墨作骨料可避免高温石墨化工序,而基体材料仍能获得较高的石墨化程度。

我们研究了天然石墨和人造石墨两种材料不同混合比的压制特性。结果表明:纯人造石墨的压制特性差,压制压力很高也得不到高密度坯体;纯天然石墨的压制特性较好,但密度过高给后续碳化工序造成困难(易产生裂纹)。为得到设计要求的密度值($\rho \geq 1.70\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),人造石墨和天然石墨的比例应控制在 $1:4\sim 1:6$ 之间。HTR-10 球形燃料元件基体的原材料配比最终确定为 64%天然石墨、16%人造石墨和 20%树脂粘结剂。

在对国产石墨矿进行了大范围调查分析和比较了各矿点样品之后,选用山东北墅生产的 +150 目天然鳞片石墨作为 HTR-10 燃料元件基体的天然石墨原材料。为了满足核纯要求,采用 HF、HCl 和 H_2SO_4 作浸出剂的新的水法化学工艺进行天然石墨的提纯。该工艺比传统工艺简单有效。

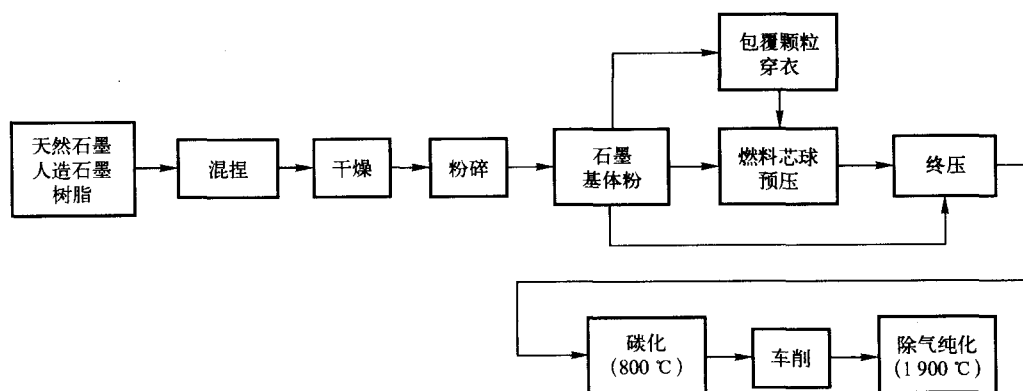


图 2 HTR-10 球形燃料元件制造的工艺流程图

Fig.2 Schematic diagram of HTR-10 spherical fuel element fabrication

所选人造石墨为上海碳素厂生产的核纯人造石墨。

骨料粒度大小及分布直接影响制品的压制性能。因此,制备燃料元件石墨基体的天然石墨和人造石墨经过了粉碎并达到一定粒度尺寸分布。采用机械粉碎制备的两种骨料的粉碎后

粒度分布列于表 1。

两种骨料粉碎后,按一定的比例混合,加入一定比例的酚醛树脂粘结剂后混捏,挤条,经 100 ℃ 真空下干燥后,在带有 1 mm 筛网的锤击式粉碎机中粉碎得到燃料元件的石墨基体粉。

表 1 HTR-10 基体用石墨原料粉碎后的粒度分布
Table 1 Size of the graphites powder used for HTR-10 fuel element matrix

种类	粒度(μm)分布/%				比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
	63~32	32~25	25~12.5	<12.5	
天然石墨	16.70	12.10	30.99	40.21	5.55
人造石墨	47.04	16.93	20.55	15.48	5.20

1.2 包覆颗粒的穿衣

在燃料元件压制过程中,由于压力较高,包覆颗粒间的直接接触易造成颗粒破碎。压制前,应在包覆颗粒外涂覆一层石墨基体粉,俗称“穿衣”。

HTR-10 燃料元件包覆颗粒的穿衣在德国产直径 800 mm 的糖衣机中进行,穿衣厚度约为 200 μm 。一次穿衣的包覆颗粒总量约为 5 kg,可压制 500 个燃料元件球。

通过控制穿衣鼓的角度、转速以及加入基体粉料的速度、喷洒酒精速度等来控制颗粒的穿衣质量。

1.3 压制

燃料元件的压制工艺分两步:预压球芯和终压成型。

1) 预压球芯

在约 3 MPa 的低压制压力下预压燃料球芯。

2) 终压成型

在预压球芯的外面压制石墨基体球壳,压制压力为 300 MPa。终压成型的示意图示于图 3。

1.4 热处理

热处理过程分碳化和除气纯化两步。碳化在 800 ℃ Ar 气中进行,除气纯化在 1 800~1 950 ℃ 真空中进行。

从加热过程中树脂热重分析曲线(图 4)可以看到:

<200 ℃,挥发物很少;

>200 ℃,开始出现裂解物;340~600 ℃,释放出大量气体;

>600 ℃,放气量逐渐减少。

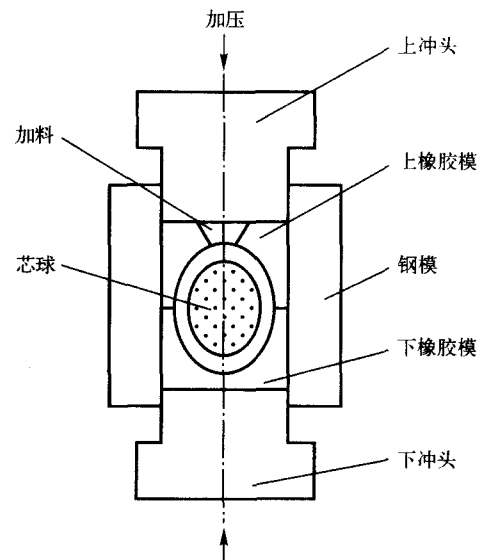


图 3 球形燃料元件终压成型示意图

Fig. 3 Schematic diagram of final pressure molding of the spherical fuel elements

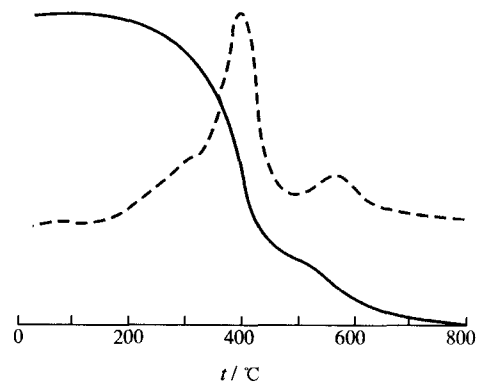


图 4 酚醛树脂热重分析

Fig. 4 Thermogravimetric analysis of the phenolic resin
实线——失重曲线;虚线——微分曲线

在热重分析微分曲线上,约 385 °C 和约 560 °C 处有两个裂解峰。

裂解色谱(图 5)表明:

<200 °C,挥发物主要是树脂溶剂酒精;

>200 °C,产生大量水;

约 400 °C,除水外,还产生 CO、CO₂、CH₄、C₆H₅OH、C₆H₅ 等气体;

>700 °C,主要释放 H₂。

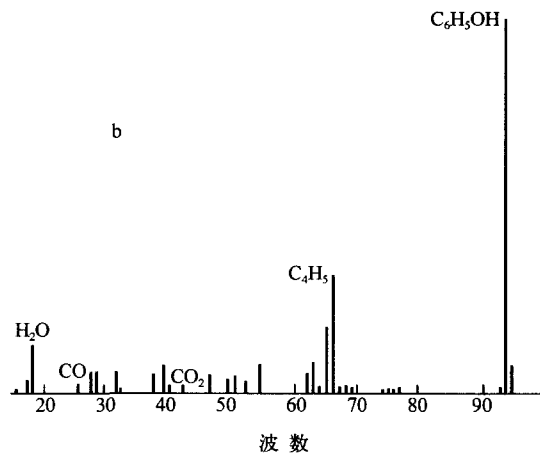
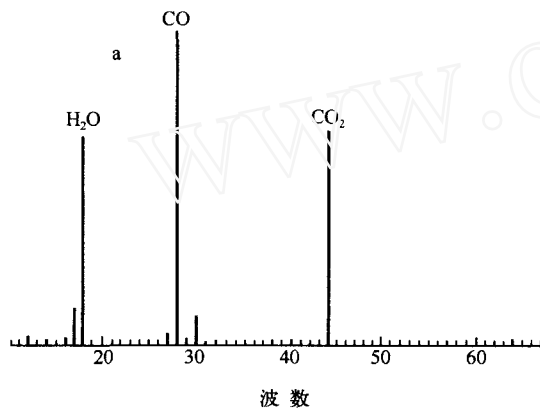


图 5 250 °C(a)和 600 °C(b)下的裂解色谱
Fig. 5 Pyrolytic-chromatograph spectra of the resin at 250 °C(a) and 600 °C(b)

对碳化过程中坯体膨胀的研究表明:在碳化过程中,坯体体积先膨胀,然后随温度升高而收缩(图 6)。

根据上述结果制定了碳化的时间-温度曲线。

在 1 900 °C 真空条件下纯化是为了改善石墨基体材料的耐腐蚀性能。HTR-10 燃料元件的纯化在碳管炉中进行。

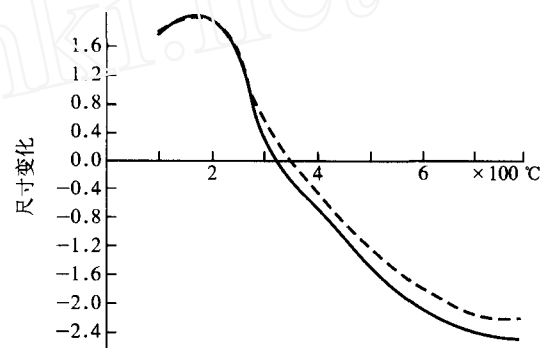


图 6 碳化过程中基体球坯的尺寸变化
Fig. 6 Dimension variation of matrix sphere during the carbonization
实线——平行压制方向;虚线——垂直压制方向

2 HTR-10 球形燃料元件制造

使用合格的 TRISO 包覆燃料颗粒^[2](表 2),生产了 44 批、约 20 540 个燃料元件。

元件直径、壳层厚度和外观经 100% 检测,其他性能采用统计抽样法检测。检测结果列于表 3。

检测后的结果表明:石墨基体材料冷态性能全部达到设计指标^[3],平均自由铀含量为 4.57×10^{-5} (表 3),正品率 99%,1% 的不合格品主要是个别包覆燃料颗粒落在无燃料区内。

表 2 TRISO 包覆颗粒的性能参数
Table 2 Properties of TRISO coated particles

燃料颗粒镀层	密度/(g · cm ⁻³)	厚度±标准差/μm	光学各向异性	自由铀含量
疏松层	1.05	84.7±13.4		
内致密层	1.80	43.0±4.2	1.02	
SiC 层	3.20	40.2±1.7		3×10 ⁻⁶
外致密层	1.82	38.5±3.7	1.02	

表3 HTR-10球形燃料元件的性能指标
Table 3 Properties of HTR-10 fuel elements

装铀量/ mm	球径/ mm	壳层厚/ mm	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	热导率 ¹⁾ / ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	腐蚀率 ²⁾ / ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	单球磨损率/ ($\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$)
5.016	59.6~60.2	4~6	1.75	\perp 29 //29	0.89	2.75
落球强度 ³⁾	压碎载荷/ kN	各向异性 $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$	灰分 ⁴⁾ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Li含量 ⁴⁾ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	硼当量 ⁴⁾ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	自由铀含量 ⁵⁾
>300	\perp 24 //25	1.07	82.7	<0.02	0.899	4.57×10^{-5}

注:1) 1 000 °C

2) 1 000 °C, He气中水含量为1%

3) 4 m高处落入球床不破损的次数

4) 以每克碳计

5) 自由铀量与总铀量之比

球形燃料元件的辐照试验正在俄罗斯 IVV-2M 反应堆中进行, 辐射温度为 1 000 °C, 最大快中子注量达 $8.59 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ 、最大燃耗(以金属铀计)约为 77 700 MW · d/t 时, 无包覆颗粒因辐照而破损。

参考文献:

[1] Mehner AW, Heit W, Rollig K. Spherical Fuel Elements for Advanced HTR Manufacture and

Qualification by Irradiation Testing[J]. J Nucl Mater, 1990, 171:9~18.

[2] 朱钧国, 杨冰. 在 $\phi 150 \text{ mm}$ 流体床沉积炉中包覆燃料颗粒的化学气相沉积[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 6(增刊 1):139~141.

[3] Tang Chunhe, Xu Shijiang, Xu Zhichang, et al. Spherical Fuel Elements for 10 MW HTGR[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 1994, 34(ES2):84~90.