



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006115577/06, 05.10.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.10.2004(30) Конвенционный приоритет:
06.10.2003 FR 0311683

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2007

(45) Опубликовано: 10.04.2009 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2172030 C2, 10.08.2001. RU 2068202 C1,
20.10.1996. RU 2001123429 A, 20.04.2003. FR
2827071 A, 10.01.2003. US 6235223 B1,
22.05.2001.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 06.05.2006(86) Заявка РСТ:
FR 2004/050483 (05.10.2004)(87) Публикация РСТ:
WO 2005/034138 (14.04.2005)Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. Т.С.Фомичевой

(72) Автор(ы):

ДЮБУА Сильви (FR),
СЕСИЛЬЯ Жиль (FR)

(73) Патентообладатель(и):

КОММИССАРИАТ А Л'ЭНЕРЖИ
АТОМИК (FR),
КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕ МАТЬЕР
НЮКЛЕЭР (FR)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТАБЛЕТОК ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ
СМЕШАННОГО ОКСИДА (U, Pu)O₂ ИЛИ (U, Th)O₂

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения таблеток ядерного топлива на основе смешанного оксида (U, Pu)O₂ или (U, Th)O₂. Способ включает в себя: а) приготовление начальной смеси порошков посредством совместного измельчения порошка P1 из UO₂ и порошка P2 из PuO₂ или ThO₂, б) просеивание полученной смеси, в) приготовление конечной смеси порошков смешиванием подрешетного продукта с порошком P3 из UO₂, г) таблетирование

полученной конечной смеси, д) спекание таблеток, причем, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из оксидов Cr, Al, Ti, Mg и Va, Nb, их предшественников и неорганических соединений, способных привнести серу на этапе д), вводят, по меньшей мере, в один из порошков P1, P2, P3 и/или, по меньшей мере, в начальную или конечную смесь порошков. Применение предложенного способа позволит получать таблетки ядерного топлива с большей однородностью и с более равномерным распределением плутонийсодержащих скоплений (U/Pu)O₂ в

RU 2 3 5 2 0 0 4 C 2

RU 2 3 5 2 0 0 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006115577/06, 05.10.2004**(24) Effective date for property rights:
05.10.2004(30) Priority:
06.10.2003 FR 0311683(43) Application published: **20.11.2007**(45) Date of publication: **10.04.2009 Bull. 10**(85) Commencement of national phase: **06.05.2006**(86) PCT application:
FR 2004/050483 (05.10.2004)(87) PCT publication:
WO 2005/034138 (14.04.2005)Mail address:
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. T.S.Fomichevoj**(72) Inventor(s):
**DJuBUA Sil'vi (FR),
SESIL'Ja Zhil' (FR)**(73) Proprietor(s):
**KOMMISSARIAT A L'EhNERZhi ATOMIK
(FR),
KOMPANI ZhENERAL' DE MAT'ER
NJUKLEEHr (FR)**(54) **METHOD OF OBTAINING OF NUCLEAR FUEL TABLETS ON BASIS OF IMMIXED OXIDE (U, Pu)O₂ OR (U, Th)O₂**

(57) Abstract:

FIELD: physics; nuclear power.

SUBSTANCE: invention concerns method of obtaining of nuclear fuel tablets on the basis of immixed oxide (U, Pu)O₂ or (U, Th)O₂. Method includes: preparation of initial intermixture of powders by means of joint crushing of powder P1 from UO₂ and powder P2 from PuO₂ or ThO₂, sifting of the gained intermixture, preparation of a terminating intermixture of powders by mixing of the undersize product with powder P3 from UO₂,

pelletisation of the gained terminating intermixture, sintering of tablets, and, at least, one linking chosen from oxides Cr, Al, Ti, Mg, and Va, Nb, their predecessors and the inorganic linkings, capable to introduce sulphur at a stage, enter, at least, into one of powders P1, P2, P3 and-or, at least, in an initial or terminating intermixture of powders.

EFFECT: major homogeneity of nuclear fuel tablets and more uniform distribution of plutonium-containing aggregations(U/Pu)O₂ in the matrix UO₂.

17 cl, 5 dwg, 6 ex, 1 tbl

Область техники

Изобретение относится к способу получения таблеток ядерного топлива на основе смешанного оксида урана и плутония или урана и тория.

В частности, изобретение касается способа получения таблеток ядерного топлива на основе смешанного оксида (U, Pu)O₂ - ядерное топливо MOX, имеющих гетерогенную микроструктуру, т.е. состоящую, по меньшей мере, из двух разных фаз, из которых одна фаза, урансодержащая, так как она практически не содержит плутоний, а другая - плутонийсодержащая, т.к. в ней присутствует большое количество плутония, и характеризующихся одновременно объемным увеличением плутонийсодержащей фазы и увеличением размера зерен этой фазы по сравнению с топливными таблетками MOX с гетерогенной микроструктурой, производимыми до настоящего времени.

Такие таблетки представляют собой большой интерес для производства топливных стержней для разных типов ядерных реакторов, в частности для легководных.

Уровень техники

Применяемое в активной зоне ядерного реактора топливо служит для производства энергии в виде тепла, образующегося в результате деления содержащихся в нем нуклеидов (урана, плутония, тория и пр.) под действием нейтронов.

При любом режиме эксплуатации такое топливо должно одновременно удовлетворять нескольким критериям, из которых наиболее значительными являются:

1. Отвод выделившейся во время деления тепловой энергии в теплоноситель, который, в свою очередь, обеспечивает ее отвод за пределы активной зоны реактора.

2. Стойкость к возможным колебаниям мощности реактора без нарушения своей целостности.

3. Удерживание продуктов деления: действительно, ядерное топливо разработано и изготовлено таким образом, чтобы исключалась утечка из активной зоны реактора продуктов распада или захвата при ядерных реакциях.

Для этой цели активное вещество помещают в герметичный кожух, называемый оболочкой, которая, по выражению специалистов в области ядерной безопасности, является «первым барьером» безопасности. Целостность этой оболочки должна быть безупречной и сохраняться таковой на протяжении всего периода нахождения топлива в реакторе.

Это требование непосредственно связано с приведенным выше критерием, так как при некоторых переходных режимах, действительно, происходят взаимодействия между таблетками ядерного топлива и оболочкой, называемые также по-английски (Pellet Cladding Mechanical Interaction), вызванные расширением таблеток, что может привести в определенных случаях к разрыву оболочки и, следовательно, к попаданию продуктов деления в жидкий теплоноситель.

Следовательно, этот критерий, касающийся удерживания продуктов деления и ядерной безопасности, необходимо обеспечивать в первую очередь.

4. Ограничение выделения газообразных продуктов деления: действительно, выделение газов, которое представляет собой неизбежное явление, должно быть сведено к минимуму с тем, чтобы по возможности замедлить повышение давления внутри оболочки, причем слишком большое повышение этого давления может привести к разрушению оболочки и вызвать попадание продуктов деления в теплоноситель.

Четвертый критерий является определяющим в отношении экономической рентабельности, и одной из задач ядерной промышленности является повышение

глубины выгорания топлива за счет оптимизации управления.

Способы приготовления ядерного топлива МОХ, т.е. топлива на основе смешанного оксида $(U, Pu)O_2$, предложенные до настоящего времени, делятся на две большие группы:

5 - первая группа, содержащая так называемые «способы непосредственного совместного измельчения», при которых порошки UO_2 и PuO_2 смешиваются и сразу совместно измельчаются в требуемых пропорциях для получения точно заданного содержания плутония, т.е. содержания плутония в топливе в конце его приготовления, 10 полученную смесь таблетуют и затем спекают, и

- вторая группа, содержащая так называемые «способы измельчение-смешение», при которых сначала образуют начальную смесь порошков с «избыточной концентрацией» плутония по отношению к точно заданному содержанию плутония, 15 которую повторно смешивают с добавкой диоксида урана для получения целевой порошковой смеси; именно эту целевую смесь таблетуют и спекают.

Во второй группе способов эталонным является способ MIMAS (MICronized MASTer Blend), при котором таблетированию и последующему спеканию подвергают порошковую дозу, приготовленную следующим образом:

20 - получают начальную порошковую смесь с содержанием плутония, превышающим его точно заданное содержание, путем совместного измельчения порошков UO_2 и PuO_2 , а также при необходимости шамота (т.е. порошок из смешанного оксида урана и плутония, полученный переработкой производственных отходов) до получения 25 тщательно перемешанного порошка с частицами микронного размера;

- получение целевой смеси порошков с точно заданным содержанием плутония путем смешения порошка с частицами микронного размера с порошком UO_2 и при 30 необходимости шамотом, введение в него добавок для упрощения таблетирования конечной смеси (смазочный материал) и/или для образования определенной пористости при спекании (порообразователь).

Описанные выше обе группы способов позволяют получать разные виды топлива МОХ с очень разными микроструктурами.

35 Так виды топлива МОХ, приготовленные способами непосредственного совместного измельчения, характеризуются равномерным распределением урана и плутония в виде единой фазы $(U, Pu)O_2$ при содержании плутония, близком к точно заданному, такая равномерность распределения является следствием взаимной химической диффузии катионов урана и плутония под действием температуры 40 спекания ($\approx 1700^\circ C$).

Напротив, в способах «измельчение-смешение» коэффициенты взаимной диффузии катионов урана и плутония являются низкими, вследствие чего после спекания конечная порошковая смесь присутствует в топливе в виде скоплений $(U, Pu)O_2$ с 45 большим содержанием плутония (эти скопления соответствуют агломератам, образующимся в процессе измельчения), распределенных в матрице UO_2 . Отсюда следует, что топливо МОХ, полученное способами «измельчение-смешение», имеет типичную микроструктуру, состоящую из следующих трех фаз:

50 - преобладающая урансодержащая фаза UO_2 без содержания плутония,
- фаза, состоящая из плутонийсодержащих скоплений $(U, Pu)O_2$ с большим содержанием плутония, являющихся следствием избыточной концентрации плутония в начальной смеси; при этом массовое содержание плутония составляет, например,

около 30%;

- поверхностная фаза $(U, Pu)O_2$ с промежуточным содержанием плутония, например, около 10%.

5 На первый взгляд может показаться бессмысленным предпочтение способов типа «измельчение-смешение», так как они приводят к гомогенизации смеси порошков после таблетирования и спекания и, следовательно, топлива, которая меньше гомогенизации при использовании способов непосредственного совместного
10 измельчения и которая сопровождается местной избыточной концентрацией плутония, вызывающей увеличенное выделение газообразных продуктов деления по сравнению с их выделением в топливе MOX со средним, равномерно распределенным содержанием плутония.

В действительности же, как это было установлено проверкой, дело обстоит иначе, а
15 именно при колебаниях мощности реактора никакого разрушения оболочки из-за возможного взаимодействия таблеток с оболочкой при использовании топлива MOX, приготовленного способом «измельчение-смешение», не происходит, что является определяющим фактором в вопросах безопасности.

Кроме того, топливо MOX, полученное способами «измельчение-смешение», проще
20 перерабатывается после своего выгорания по сравнению с топливом, полученным способами непосредственного совместного измельчения, при этом их производственные отходы также проще утилизируются.

Вместе с тем существует реальная потребность в топливе MOX, которое, будучи
25 приготовлено способом «измельчение-смешение», обладает более высокой однородностью, чем топливо MOX, получаемое до настоящего времени способами такого типа, в частности лучшим распределением скоплений плутония $(U/Pu)O_2$ внутри матрицы UO_2 , в результате чего снижается выделение газов, в частности, на переходных режимах мощности, и таким образом оптимизируется его использование.

30 В заявке на патент EP-A-1081716 предлагается для достижения более равномерного распределения плутония в таблетках топлива MOX, произведенного способом типа MIMAS, примешивать к начальной смеси UO_2/PuO_2 шарики из UO_2 диаметром от 20 до 50 мкм, которые получают осаждением в аммиачной ванне небольших
35 капелек водного раствора нитрата уранила с содержанием 0,5-2% органических загустителей типа эфиров целлюлозы или декстрана, затем полученные шарики после промывки и сушки азеотропной перегонкой подвергают термообработке сначала в окислительной среде для превращения в полупрозрачный оксид урана (U_3O_8), затем в
40 восстановительной среде для превращения в UO_2 .

В заявке на патент EP-A-1081716 также предложено в качестве варианта
приготавливать начальную смесь UO_2/PuO_2 с применением шариков, полученных аналогичным способом, но из нитрата уранила-плутония.

45 Следует отметить, что в этом документе не содержится никаких указаний относительно преимуществ реально изготавливаемых материалов с равномерно распределенным плутонием.

В заявке на патент Франции FR-A-2738076, аналогичной патенту США
US-A-5,841,200, описан способ типа MIMAS, который позволяет изготавливать
50 таблетки из топлива MOX с более крупным размером зерен, которые обладают способностью, с одной стороны, к сухой шлифовке и, с другой стороны, растворяться в азотнокислых растворах, традиционно применяемых при переработке выгоревшего ядерного топлива.

В этом способе в начальную смесь UO_2/PuO_2 добавляют органический воск формулы $C_{17}H_{37}NO_3S$ при массовой концентрации 0,1-1%.

Добавка указанного воска способствует распределению порошка PuO_2 в начальной смеси порошков UO_2/PuO_2 , что приводит к улучшенному распределению плутония в его скоплениях $(U, Pu)O_2$, образующихся из начальной смеси порошков. Также добавка уменьшает образование агломератов во время совместного измельчения этих порошков, повышает текучесть конечной смеси и увеличивает размер зерен в зонах с большим содержанием плутония.

Однако в данном документе не сообщается о возможном влиянии воска на распределение плутонийсодержащих скоплений $(U/Pu)O_2$ в матрице UO_2 .

Авторы изобретения поставили своей целью создание способа «измельчение-смешение» для получения таблеток ядерного топлива на основе смешанного оксида урана и плутония, который позволяет получать таблетки с большей однородностью и, в частности, с более равномерным распределением плутонийсодержащих скоплений $(U/Pu)O_2$ в матрице UO_2 , чем в таблетках топлива MOX, получаемых до настоящего времени традиционным способом MIMAS.

Раскрытие изобретения

Поставленная цель достигается с помощью настоящего изобретения, в котором предложен способ получения таблеток ядерного топлива на основе смешанного оксида $(U, Pu)O_2$ или $(U, Th)O_2$ с точно заданным содержанием плутония или тория, включающий в себя следующие этапы:

а) приготовление начальной смеси порошков с содержанием плутония или тория выше их точного заданного содержания в топливе путем совместного измельчения порошка P1 из UO_2 и порошка P2 из PuO_2 или ThO_2 ,

б) просеивание начальной смеси порошков,

в) приготовление конечной смеси порошков с точно заданным содержанием плутония или тория в топливе смешиванием подрешетного продукта, полученного на этапе б), с порошком P3 из UO_2 и при необходимости с одной или несколькими добавками,

г) таблетирование полученной конечной смеси порошков и

д) спекание полученных таблеток,

отличающийся тем, что, по меньшей мере, в один из порошков P1, P2 и P3 и/или, по меньшей мере, в одну начальную или конечную смесь порошков вводят, по меньшей мере, одно соединение, выбираемое из группы, состоящей из оксидов хрома, алюминия, титана, магния, ванадия и ниобия, предшественников этих оксидов и неорганических соединений, способных привнести серу на этапе д).

Следовательно, способ согласно изобретению содержит основные признаки способа MIMAS, но в нем смесь порошков, предназначенная для таблетирования и спекания, содержит, по меньшей мере, один оксид хрома, алюминия, титана, магния, ванадия или ниобия или же предшественник одного из этих оксидов или же неорганическое вещество, способное привнести серу в таблетки при спекании. Авторы изобретения действительно установили, что присутствие одного такого соединения в смеси порошков неожиданно приводит к более значительному объемному распределению плутония в таблетках после спекания, обеспечивает большую однородность таблеток и, в частности, более равномерное распределение плутонийсодержащих скоплений $(U, Pu)O_2$ в матрице UO_2 .

Авторы изобретения также отметили, что схожий положительный эффект достигается в отношении объемного распределения тория в топливных таблетках на основе смешанного оксида ((U, Th)O₂).

5 В смысле настоящего изобретения под предшественником оксида хрома, алюминия, титана, магния, ванадия или ниобия понимается любое соединение, способное образовать такой оксид в таблетках при их спекании, т.е. на этапе д) способа.

10 Необходимо отметить, что применение оксидов металлов и серосодержащих соединений для приготовления таблеток ядерного топлива не является само по себе новым.

15 Так, применение оксидов металлов уже было предложено в патенте US 6, 235, 223 для улучшения задержки газообразных продуктов деления в топливных таблетках из смешанного оксида (U, Pu)O₂, приготовленных способом непосредственного совместного измельчения. Также в международной заявке PCT WO-A-00/49621 было предложено добавлять в топливо на основе UO₂, ThO₂ или PuO₂ хром в виде Cr₂O₃ для

20 увеличения времени задержки газообразных продуктов деления в топливе. В то же время в заявке на патент Франции FR-A-2827071 описан способ получения ядерного топлива на основе UO₂ или смешанного оксида (U, Pu)O₂, который также предназначен для повышения задержки газообразных продуктов деления и в котором применяемый порошок UO₂, полностью или частично, предварительно обрабатывается серосодержащим газом, таким как CS₂ или H₂S, для введения серы, в частности, в виде оксисульфида урана.

25 В заявленном способе новым является то, что в способе типа MIMAS применяют оксиды металлов и неорганические серосодержащие соединения, а также то, что при таком применении происходит совершенно неожиданное, более значительное объемное распределение плутония или тория, сопровождающееся увеличением размера зерен.

30 Согласно первому предпочтительному варианту осуществления способа согласно изобретению указанным соединением является оксид хрома (III) (Cr₂O₃) или его предшественник, например хромат аммония формулы (NH₄)₂CrO₄, хромацетат формулы Cr(CH₃COO)₃ или нитрат хрома формулы Cr(NO₃)₃.

35 Если этим соединением является Cr₂O₃, то оно присутствует преимущественно в конечной смеси порошков в массовом количестве от 500 до 5000 ч./млн., предпочтительно от 1500 до 3000 ч./млн. Если же речь идет о предшественнике этого оксида, то количество предшественника в конечной смеси порошков задается таким образом, чтобы массовое количество Cr₂O₃ в таблетках на этапе д) точно соответствовало заданным диапазонам.

40 В качестве варианта соединением могут также служить триоксид алюминия Al₂O₃, или диоксид титана TiO₂, или триоксид титана Ti₂O₃, оксид магния MgO, пентоксид ванадия V₂O₅ или пентоксид ниобия Nb₂O₅.

45 Согласно другому предпочтительному варианту осуществления способа согласно изобретению указанным соединением является неорганическое соединение, способное привнести серу на этапе д) способа.

50 Согласно изобретению указанным соединением является преимущественно оксисульфид урана (UOS), но им может быть и другое соединение тройной системы U-O-S, например UO₂SO₃ или серосодержащее соединение, не относящееся к этой

системе, например US_2 или $(NH_4)_2N(SO_3NH_4)_2$.

Если упомянутым соединением является соединение, способное привести серу, то оно присутствует преимущественно в конечной смеси порошков в таком массовом количестве, которое позволяет ввести в таблетки от 50 до 2000 ч./млн. элементарной серы, предпочтительно от 50 до 1000 ч./млн. Следовательно, если, например, этим соединением является UOS, то его массовое количество в конечной смеси порошков составит преимущественно от 440 до 18000 ч./млн. (0,044-1,8%), предпочтительно от 440 до 9000 ч./млн. (0,044-0,9%).

Как уже упоминалось выше, соединение может вводиться в один или несколько порошков P1 (UO_2), P2 (PuO_2 или ThO_2) и P3 (UO_2), применяемых для приготовления начальной и конечной смесей порошков. Однако в целях упрощения применения предпочтительно вводить соединение непосредственно в одну из этих смесей или, как вариант, в обе смеси.

В том случае, когда все количество или часть соединения вводится в начальную смесь порошков, то это проводится либо на этапе а), на котором соединение измельчается совместно с порошками P1 и P2, либо между этапами а) и б) способа, в этом случае речь идет уже о дополнительном этапе, на котором производится смешивание начальной смеси, полученной на этапе а), с соединением до получения однородного состава.

Такая операция смешивания проводится преимущественно в мощном смесителе, таком как смеситель с турбинной мешалкой или ножевая дробилка.

Если все количество или часть соединения вводится в конечную смесь порошков, то такое введение проводится преимущественно на этапе в), на котором полученный на этапе б) подрешетный продукт смешивают с соединением и одним или несколькими возможными добавками до получения гомогенной смеси.

Эту операцию по смешиванию проводят преимущественно в шадящем смесителе, например в смесителе типа Turbula с колебательно-вращательными движениями, для предупреждения разрушения агломератов в порошке, являющемся подрешетным продуктом.

В любом случае соединение применяется преимущественно в порошкообразном виде.

Согласно изобретению приготовление начальной смеси порошков на этапе а) проводится, например, в шаровой мельнице при совместном измельчении с порошками P1 (UO_2) и P2 (PuO_2 или ThO_2), при необходимости в присутствии соединения, при таком соотношении, чтобы массовое содержание плутония или тория в этой смеси составляло от 25 до 35%.

Такое совместное измельчение, которое может проводиться и в мельнице другого типа, например в истирающей мельнице или газоструйной дробилке, длится, как правило, от 3 до 6 часов. При этом образуются агломераты порошка, обеспечивающие очень широкий диапазон размеров частиц смеси, образующейся в дробилке, составляющий от нескольких микрон до более чем 1 мм.

Этап б) просеивания начальной смеси порошков для ее сортировки осуществляется с помощью сита, например, из нержавеющей стали, преимущественно с ячейками менее или равными 250 мкм, обеспечивающими получение только агломератов порошка, максимальный размер которых равен размеру этой ячейки.

Этап в) проводится для обеспечения массового содержания плутония или тория в конечной смеси порошков, равного от 3 до 12%.

Согласно изобретению может быть использована добавка шамота, полученного

после утилизации производственных отходов либо в начальной смеси порошков, либо в конечной, либо в них обеих.

Одна или несколько добавок, которые могут быть введены в конечную смесь порошков на этапе в), представляют собой главным образом одно или несколько смазывающих веществ для облегчения таблетирования этой смеси, таких как стеарат цинка или стеарат алюминия, и/или одно или несколько порообразующих веществ для уменьшения и контроля за плотностью таблеток, таких как азодикарбонамид, известный под торговой маркой AZB, при этом указанные смазывающие вещества (или вещество) и порообразующие вещества (вещество) вводятся преимущественно в количестве не более 0,5 вес.% от общей массы конечной смеси порошков.

Этап г) таблетирования конечной смеси порошков проводится с помощью пресса, например гидравлического, параметры которого оптимизированы и контролируются с учетом геометрических характеристик и внешнего вида получаемых таблеток периодическим отбором проб. Оптимальное давление составляет при этом, например, 500 МПа.

Этап д) спекания проводится преимущественно при температуре 1700°C или близкой к ней при давлении газа, обеспечивающем потенциал кислорода ΔGO_2 от - 476 до - 372 кДж/моль при температуре спекания. Таким образом, может применяться увлажненная смесь из аргона и водорода с содержанием последнего 5% и с содержанием воды от 100 до 2500 ч./млн., при этом содержание воды составляет преимущественно около 850 ч./млн. в том случае, когда таблетки содержат в себе Cr_2O_3 , и около 1000 ч./млн., если они содержат UOS.

После спекания таблетки могут быть подвергнуты шлифованию, которое может проводиться на бесцентровом шлифовальном станке в сухом виде, для получения таблеток с заданным диаметром. Таблетки, полученные способом согласно изобретению, обладают следующими свойствами:

- гидростатическая плотность составляет около 95-97% от расчетной плотности,
- микроструктура характеризуется - на основе оптических анализов (оптический микроскоп) - вумя разными фазами: урансодержащей фазой с низким содержанием плутония или без него и плутоний- или торийсодержащей фазой с содержанием плутония или тория в значительном количестве;
- микроструктура характеризуется - на основе электронного анализа (электронный микроскоп, электронный микрозонд или микрозонд Castaing) - наличием от двух до четырех разных фаз в зависимости от точности измерения и концентрации плутония или тория;
- плутоний- или торийсодержащая фаза составляет - на основе оптических анализов - по меньшей мере, 50%, как правило, более 60% и может достигать 70% и даже 80% от общего объема таблеток и - на основе электронных анализов - более 70% и может достигать 95% от общего объема таблеток.

Для сравнения следует отметить, что плутонийсодержащая фаза топлива MOX, полученного традиционным способом MIMAS, может составлять - на основе оптических анализов - не более 45% от общего объема таблеток и - на основе электронных анализов - не более 64% от этого объема.

Кроме того, проведенные с помощью микрозонда анализы показали, что в таблетках, изготовленных способом согласно изобретению, уменьшение объема урансодержащей фазы сопровождается уменьшением объема плутоний- или торийсодержащих скоплений, что благоприятно сказывается на поверхностной фазе с промежуточным содержанием плутония или тория, которое возрастает, по меньшей

мере, в 1,5 раза, как правило, от 1,6 до 2 раз, обеспечивая более высокую однородность этих таблеток, в частности более равномерное распределение плутоний- или торийсодержащих скоплений в матрице UO_2 .

5 Однако химическое травление каждой из фаз, образующих таблетку после спекания, показало, что размер зерен составляет приблизительно 5-6 мкм для урансодержащей фазы и, как правило, 10-20 мкм и может достигать 40, даже 50 мкм для плутоний- или торийсодержащей фазы.

10 Для сравнения следует отметить, что размер зерен в плутонийсодержащей фазе топлива МОХ, приготовленного традиционным способом MIMAS, составляет 5-6 мкм и такой же размер имеют зерна в урансодержащей фазе.

15 Таким образом, при более равномерном распределении плутония или тория таблетки, полученные способом согласно изобретению, содержат в плутоний- или торийсодержащей фазе крупные зерна, что позволяет прогнозировать значительное улучшение рабочих характеристик топлива в реакторе благодаря уменьшению степени местного выгорания и, следовательно, снижению выделения газообразных продуктов деления.

20 Необходимо отметить, что одновременное обеспечение обоих явлений, а именно более равномерного распределения плутония или тория и увеличения размера зерен в плутоний- или торийсодержащей фазе, происходит независимо от этапа, на котором вводится соединение.

25 Объектом изобретения являются также таблетки ядерного топлива на основе смешанного оксида урана и плутония или смешанного оксида урана и тория, получаемые описанным выше способом.

30 Другие признаки и преимущества изобретения подробнее поясняются ниже в описании со ссылкой на примеры изготовления таблеток ядерного топлива на основе смешанного оксида $(U, Pu)O_2$ способом согласно изобретению и на приложенные чертежи.

Само собой разумеется, что ниже приводятся примеры в порядке иллюстрации объекта изобретения, и они ни в коем случае его не ограничивают.

Краткое описание чертежей

35 На фиг.1 приведена фотография, выполненная под оптическим микроскопом, на которой изображена микроструктура топливных таблеток на основе смешанного оксида $(U, Pu)O_2$, изготовленных в первом примере осуществления способа согласно изобретению с применением Cr_2O_3 в качестве добавки.

40 На фиг.2 приведены две фотографии А и В, выполненные под оптическим микроскопом с двумя разными степенями увеличения, на которых изображена микроструктура топливных таблеток на основе смешанного оксида $(U, Pu)O_2$, изготовленных способом, аналогичным способу изготовления таблеток, микроструктура которых показана на фиг.1, но без добавки Cr_2O_3 .

45 На фиг.3 приведена фотография, выполненная под оптическим микроскопом и изображающая микроструктуру топливных таблеток на основе смешанного оксида $(U, Pu)O_2$, изготовленных во втором примере осуществления способа согласно изобретению с применением Cr_2O_3 в качестве добавки.

50 На фиг.4 приведена фотография, выполненная под оптическим микроскопом и изображающая микроструктуру топливных таблеток на основе смешанного оксида $(U, Pu)O_2$, изготовленных в третьем примере осуществления способа согласно

изобретению с применением Cr_2O_3 в качестве добавки.

На фиг.5 приведены две фотографии А и В, выполненные под оптическим микроскопом с двумя разными степенями увеличения и изображающие микроструктуру топливных таблеток на основе смешанного оксида $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, изготовленных в четвертом примере осуществления способа согласно изобретению с применением UOS в качестве добавки.

На фиг.6 приведена фотография, выполненная под оптическим микроскопом и изображающая микроструктуру топливных таблеток на основе смешанного оксида $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, изготовленных в пятом примере осуществления способа согласно изобретению с применением UOS в качестве добавки.

Осуществление изобретения

Пример 1

Приготовили начальную смесь порошков ии смесь МР1 в количестве 748,3 г при массовом содержании плутония 25% совместным измельчением 543,7 г порошка UO_2 ($\text{U}/\text{O} \sim 2,18$) и 204,6 г порошка PuO_2 в шаровой фарфоровой мельнице в течение 4 часов.

После измельчения смешивали 8 г смеси МР1 с 0,04 г Cr_2O_3 (что соответствует массовому количеству 5000 ч./млн.) в смесителе с турбинной мешалкой (скорость вращения емкости: 10 об/мин; скорость вращения турбины: 3000 об/мин) в течение трех циклов по 10 минут каждый.

Полученную смесь просеяли через сито с отверстиями 80 мкм для получения только агломератов порошка класса крупности менее или равного 80 мкм.

8,04 г подрешетного продукта смешали затем с 12 г порошка UO_2 , идентичного порошку, использованному для приготовления смеси МР1, при содержании 0,06 г стеарата цинка (StZn) для получения конечной смеси порошков с массовым содержанием плутония 11%.

Эту конечную смесь перемешивали в смесителе Turbula в течение 30 минут при скорости 60 об/мин. Ее массовый состав: 88,5% UO_2 , 11% PuO_2 , 0,2% Cr_2O_3 и 0,3% StZn .

После этого смесь таблетировали на гидравлическом прессе при давлении 500 МПа. Полученным таблеткам придали цилиндрическую форму при высоте и диаметре около 6 мм.

Таблетки спекали при 1700°C в атмосфере аргона, содержащего водород (95% Ar /5% H_2) и увлажнили водой в количестве 850 ч./млн. ($p\text{H}_2 / p\text{H}_2 \sim 60$), что обеспечивает кислородный потенциал ΔG_{O_2} около - 410 кДж/моль, благоприятный в термодинамическом отношении для образования жидкой фазы, способствующей росту зерен.

После спекания таблетки имели следующие свойства:

- гидростатическая плотность составила 96,3% от расчетной плотности 11,02;
- микроструктура, показанная на фиг.1, содержала скопления с высоким содержанием UO_2 (урансодержащая фаза), распределенные в матрице с содержанием плутония (плутонийсодержащая фаза);
- объемная доля составила 40% для урансодержащей фазы и 60% для плутонийсодержащей фазы и была получена в виде оптической микроскопии;
- средний размер зерен составил 5 мкм в урансодержащей фазе и 17 мкм в плутонийсодержащей фазе.

Для сравнения, контрольные таблетки, изготовленные тем же способом, но без

добавки Cr_2O_3 имели следующие свойства:

- микроструктура, показанная на фиг.2, участки А и В, содержала скопления с большим содержанием PuO_2 (плутонийсодержащая фаза), распределенные в матрице с большим содержанием урана (урансодержащая фаза);
- объемная доля, которую определили на основе оптического анализа, составила 55% для урансодержащей фазы и 45% для плутонийсодержащей фазы;
- в урансодержащей и плутонийсодержащей фазах присутствовали зерна со средним размером от 5 до 6 мкм.

Таким образом, присутствие хрома в таблетках, изготовленных согласно изобретению, способствовало резкому уменьшению объема урансодержащей фазы и скоплений $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ и было благоприятным для поверхностной фазы с промежуточным содержанием плутония, которая возросла в два раза.

Пример 2

Часть смеси МР1, приготовленной в примере 1, отобрали и просеяли через сито с размером ячеек 250 мкм для получения только агломератов порошка размером менее или равным 250 мкм.

Затем 8 г подрешетного продукта смешали с 12 г порошка UO_2 , идентичного порошку, использованному для получения смеси МР1, при содержании 0,04 г Cr_2O_3 (что соответствует массовому количеству 2000 ч./млн.) и 0,06 г StZn для получения конечной смеси порошков с массовым содержанием плутония 11%.

Эту конечную смесь получали в тех же условиях, что и описанные в примере 1. Ее массовый состав: 88,5% UO_2 , 11% PuO_2 , 0,2% Cr_2O_3 и 0,3% StZn .

После этого смесь таблетировали, и таблетки спекали, как описано в примере 1.

После спекания таблетки имели следующие свойства:

- гидростатическая плотность составила 96,7% от расчетной плотности 11,02;
- микроструктура, показанная на фиг.3, содержала скопления с высоким содержанием UO_2 (урансодержащая фаза), распределенные в матрице с высоким содержанием плутония (плутонийсодержащая фаза);
- объемная доля, которую определяли оптическим анализом, составила 50% для урансодержащей фазы и 50% для плутонийсодержащей фазы;
- средний размер зерен составил 5 мкм в урансодержащей фазе и 15 мкм в плутонийсодержащей фазе.

Присутствие хрома в таблетках, изготовленных согласно изобретению, способствовало резкому уменьшению объема урансодержащей фазы и скоплений $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ и благоприятно сказалось на поверхностной фазе с промежуточным содержанием плутония, которое возросло в 1,8 раза.

Также были изготовлены таблетки в соответствии с тем же технологическим протоколом, что и описанный выше, но за исключением того, что долю смеси МР1 просеяли на сите с размером ячеек 80 мкм для получения только агломератов порошка с размером зерен менее или равным этой величине. Такая разница при просеивании выразилась в незначительном увеличении объемной доли плутонийсодержащей фазы, в таблетках составившей 56%.

Пример 3

8 г смеси МР1, приготовленной в примере 1, смешивали с 0,016 г Cr_2O_3 (что соответствует массовому количеству 2000 ч./млн.) в смесителе с турбинной мешалкой (скорость вращения емкости: 10 об/мин; скорость вращения турбины: 3000 об/мин) в течение трех циклов по 10 минут каждый.

Полученную смесь просеяли через сито с размером ячеек 80 мкм для получения только агломерата порошка с размером зерен менее или равным 80 мкм.

Затем 8,016 г подрешетного продукта смешали с 12 г порошка UO_2 , идентичного порошку, использованному для приготовления смеси МР1, при содержании 0,024 г Cr_2O_3 и 0,06 г StZn для получения конечной смеси порошков с массовым содержанием плутония 11%.

Эту смесь получили в тех же условиях, что и описанные в примере 1. Ее конечный массовый состав был следующий: 88,5% UO_2 , 11% PuO_2 , 0,2% Cr_2O_3 и 0,3% StZn.

После этого смесь таблетировали, и таблетки спекали, как описано в примере 1.

После спекания таблетки имели следующие свойства:

- гидростатическая плотность составила 95,9% от расчетной плотности (11,02);
- микроструктура, показанная на фиг.4, содержала скопления с высоким содержанием UO_2 (урансодержащая фаза), распределенные в матрице с высоким содержанием плутония (плутонийсодержащая фаза);
- объемная доля, которую определяли оптическим анализом, составила 30% для урансодержащей фазы и 70% для плутонийсодержащей фазы;
- средний размер зерен составил 5 мкм в урансодержащей фазе и 16 мкм в плутонийсодержащей фазе.

Таким образом, присутствие хрома в таблетках способствовало резкому уменьшению объема урансодержащей фазы и было благоприятным для плутонийсодержащей фазы, возросшей в 1,6 раза.

Пример 4

Долю смеси МР1, приготовленной в примере 1, отобрали и просеяли через сито с размером ячеек 250 мкм для получения только агломератов порошка с размером менее или равным 250 мкм.

8 г подрешетного продукта смешали с 12 г порошка UO_2 , идентичного порошку, использованному для получения смеси МР1, при содержании 0,048 г UOS (что соответствует массовому количеству 2400 ч./млн. или 270 ч./млн. элементарной серы) и 0,04 г StZn для получения конечной смеси порошков с массовым содержанием плутония 11%.

Эту смесь получали в смесителе с турбинной мешалкой в течение 30 минут при скорости 60 об/мин.

Ее конечный массовый состав был следующий: 88,56% UO_2 , 11% PuO_2 , 0,24% UOS и 0,2% StZn.

После этого смесь таблетировали на гидравлическом прессе при давлении 500 МПа. Полученные таблетки имели цилиндрическую форму, высота и диаметр которых составили около 6 мм.

Таблетки спекали при 1700°C в атмосфере аргона, содержащего водород (95% Ar/5% H_2), увлажненного 1000 ч./млн. воды ($pH_2/pH_2O \sim 50$).

После спекания таблетки имели следующие свойства:

- гидростатическая плотность составила 96,4% от расчетной плотности (11,02);
- микроструктура, показанная на фиг.5, содержала скопления с высоким содержанием UO_2 (урансодержащая фаза), распределенные в матрице с высоким содержанием плутония (плутонийсодержащая фаза);
- объемная доля, которую определяли оптическим анализом, составила 30% для урансодержащей фазы и 70% для плутонийсодержащей фазы;
- средний размер зерен составил 5 мкм в урансодержащей фазе и 15 мкм в

плутонийсодержащей фазе.

Присутствие серы в таблетках также способствовало резкому уменьшению объема урансодержащей фазы и было благоприятным для плутонийсодержащей фазы, которая возросла в 1,6-1,8 раза.

5 Также были изготовлены таблетки в соответствии с тем же технологическим протоколом, что и описанный выше, за исключением того, что долю смеси МР1 просеяли на сите с размером ячеек 80 мкм для получения только агломератов порошка с размером зерен менее или равным этой величине. Такая разница при
10 просеивании выразилась в увеличении объемной доли плутонийсодержащей фазы, составившей 80%, в таблетках.

Пример 5

15 Отобрали 8 г смеси МР1, приготовленной в примере 1, и смешивали с 0,019 г UOS (что соответствует массовому количеству 2400 ч./млн.) в смесителе с турбинной мешалкой в течение 10 минут при скорости вращения емкости 60 об/мин.

Полученную смесь просеяли через сито с размером ячеек 80 мкм для получения только агломератов порошка с размером зерен менее или равным 80 мкм.

20 После этого 8,019 г подрешетного продукта смешали с 12 г порошка UO_2 , идентичного порошку, использованному для приготовления смеси МР1, при содержании 0,029 г UOS и 0,04 г StZn для получения конечной смеси порошков с массовым содержанием плутония 11%.

25 Эту смесь перемешали в тех же условиях, что и описанные в примере 4. Ее массовый состав был следующий: 88,56% UO_2 , 11% PuO_2 , 0,24% UOS и 0,2% StZn.

После этого смесь таблетировали, и таблетки спекали, как описано в примере 4.

После спекания таблетки имели следующие свойства:

- гидростатическая плотность составила 96,4% от расчетной плотности (11,02);
- микроструктура, показанная на фиг.6, содержала скопления с высоким
30 содержанием UO_2 (урансодержащая фаза), распределенные в матрице с высоким содержанием плутония (плутонийсодержащая фаза);
- объемная доля, которую определяли оптическим анализом, составила 25% для урансодержащей фазы и 75% для плутонийсодержащей фазы;
- 35 - средний размер зерен составил 5 мкм в урансодержащей фазе и 10 мкм в плутонийсодержащей фазе.

Таким образом, присутствие серы в таблетках способствовало резкому уменьшению объема урансодержащей фазы и было благоприятным для плутонийсодержащей фазы, которая возросла в 1,7 раза.

40 В приведенной ниже таблице указаны упомянутые выше значения объемных долей уран- и плутонийсодержащих фаз, которые определяли на основе оптических анализов - этот вид анализов является эталонным методом - в таблетках, изготовленных согласно изобретению в примерах 1-5 и в контрольных таблетках,
45 описанных в примере 1.

В этой же таблице приводятся значения объемных долей в фазах, которые были получены на основе электронных анализов, точнее на основе анализов, проведенных электронным микронзондом, для таблеток, изготовленных согласно изобретению в примерах 1, 2 и 4, и для контрольных таблеток.

50 Последние значения существенно отличаются от предыдущих значений, так как анализы с помощью электронного микронзонда позволили в действительности определить объемные доли разных основных фаз в таблетках точнее, чем оптические контрольные анализы, принимая во внимание концентрацию каждого элемента.

Таблетки	Объемные доли, %, оптический анализ		Объемные доли, %, электронный анализ	
	Урансодержащая фаза	Плутоний содержащая фаза	Урансодержащая фаза	Плутоний содержащая фаза
Пример 1	40	60	21	79
Пример 2:				
- просеивание, класс крупности 250 мкм,	50	50	23	77
- просеивание, класс крупности 80 мкм	44	56	-	-
Пример 3:	30	70	-	-
Пример 4:				
- просеивание, класс крупности 250 мкм	30	70	-	-
- просеивание, класс крупности 80 мкм	20	80	5	95
Пример 5	25	75	-	-
Контрольные образцы	55	45	36	64

Формула изобретения

1. Способ получения таблеток ядерного топлива на основе смешанного оксида урана и плутония или смешанного оксида урана и тория с точно заданным содержанием плутония или тория, который включает в себя следующие этапы:

а) приготовление начальной смеси порошков с содержанием плутония или тория выше точного заданного содержания в топливе путем совместного измельчения порошка P1 из UO_2 и порошка P2 из PuO_2 или ThO_2 ,

б) просеивание начальной смеси порошков,

в) приготовление конечной смеси порошков с точно заданным содержанием плутония или тория в топливе смешением подрешетного продукта, полученного на этапе б), с порошком P3 из UO_2 и при необходимости с одной или несколькими добавками,

г) таблетирование полученной конечной смеси порошков,

д) спекание полученных таблеток,

отличающийся тем, что, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы оксидов хрома, алюминия, титана, магния, ванадия и ниобия, их предшественников и неорганических соединений, способных привести серу на этапе д), вводят, по меньшей мере, в один из порошков P1, P2, P3 и/или, по меньшей мере, в начальную или конечную смесь порошков.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение представляет собой оксид (III) хрома (Cr_2O_3) или его предшественник.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в том случае, когда соединением является Cr_2O_3 , то его массовое содержание в конечной смеси порошков составляет от 500 до 5000 ч./млн, предпочтительно от 1500 до 3000 ч./млн.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединением является неорганическое соединение, способное привести серу на этапе д).

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что массовое содержание конечной смеси порошков таково, что оно позволяет привести от 50 до 2000 ч./млн элементарной серы, предпочтительно от 50 до 1000 ч./млн.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединением является оксисульфид урана (UOS).

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что массовое содержание UOS в конечной смеси порошков составляет от 440 до 18000 ч./млн, предпочтительно от 440 до 9000 ч./млн.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение вводят полностью или частично в начальную смесь порошков на этапе а) или между этапами а) и б).

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение вводят полностью или частично в конечную смесь порошков на этапе в).

5

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение применяют в порошкообразном виде.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что массовое содержание плутония или тория в конечной смеси порошков составляет от 25 до 35%.

10

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что массовое содержание плутония или тория в конечной смеси порошков составляет от 3 до 12%.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что в начальную и/или конечную смесь порошков вводят шамот.

15

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что добавка или добавки, смешиваемые с подрешетным продуктом на этапе в), выбирают из смазывающих веществ и порообразующих веществ.

15

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что спекание таблеток проводят при температуре около 1700°C в атмосфере газа с кислородным потенциалом ΔGO_2 ,

20

равным от - 476 до - 372 кДж/моль при температуре спекания.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что газовая атмосфера представляет собой смесь аргона и увлажненного водорода при содержании 5%-ного водорода и содержании воды от 100 до 2500 ч./млн.

25

17. Таблетка ядерного топлива на основе смешанного оксида урана и плутония или смешанного оксида урана и тория, получаемая способом согласно изобретению по п.1.

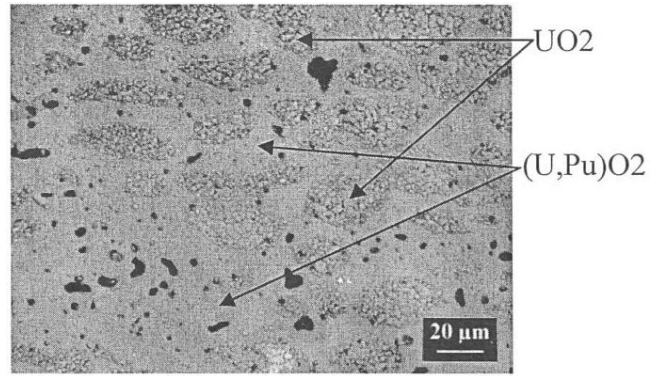
30

35

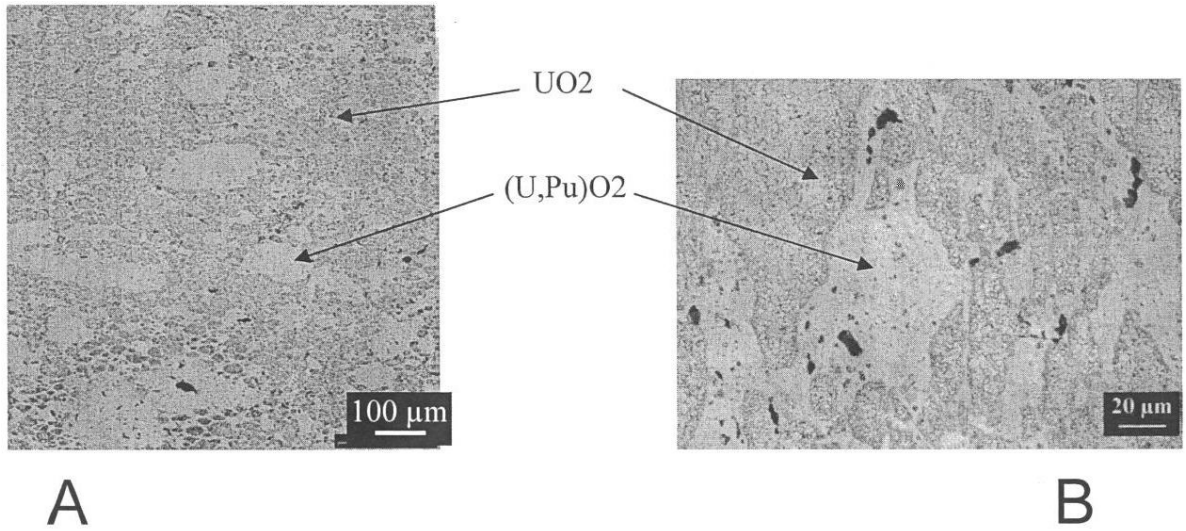
40

45

50

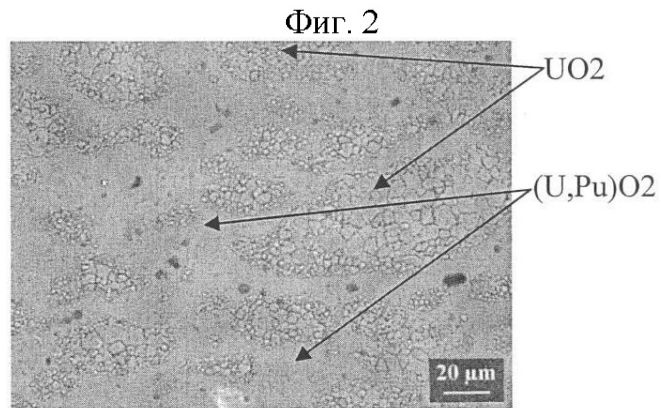


Фиг. 1

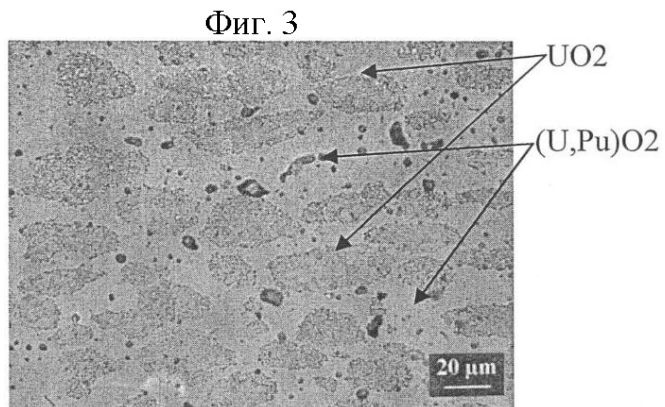


A

B

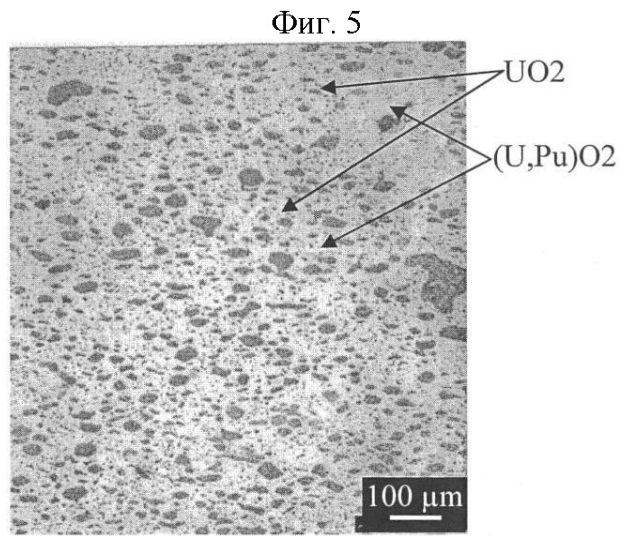
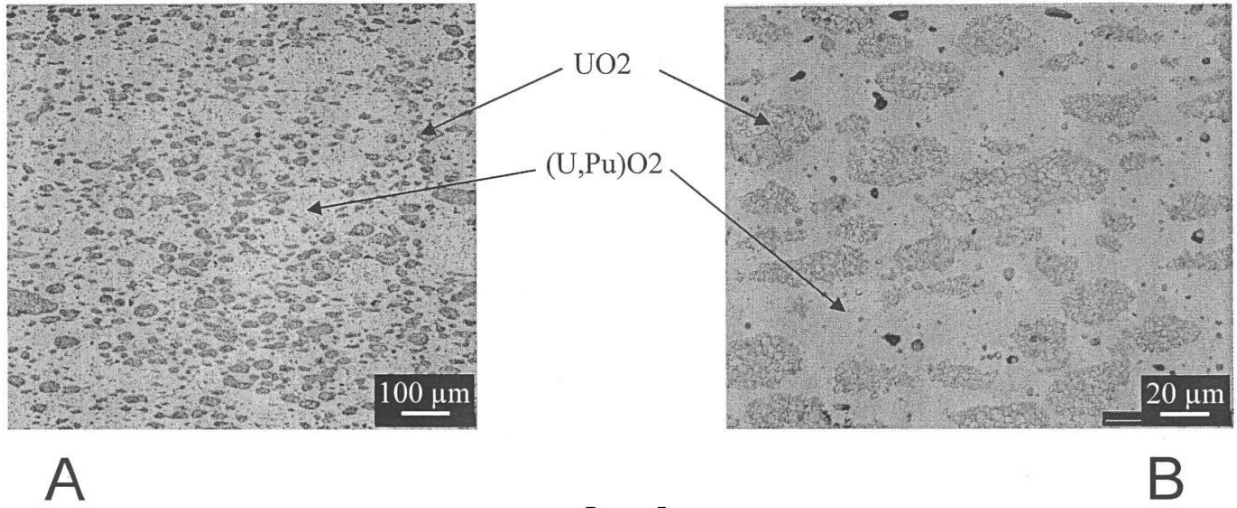


Фиг. 2



Фиг. 3

Фиг. 4



Фиг. 6