(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0059725
(43) 공개일자 2022년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G21C 3/58 (2006.01) *C04B 35/515* (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01) *G21C 21/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G21C 3/58 (2013.01)
C04B 35/5158 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0145248
(22) 출원일자 2020년11월03일
심사청구일자 2020년11월03일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
안상준
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
안정수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
김용희
대전광역시 유성구 대학로 291
(74) 대리인
특허법인지원

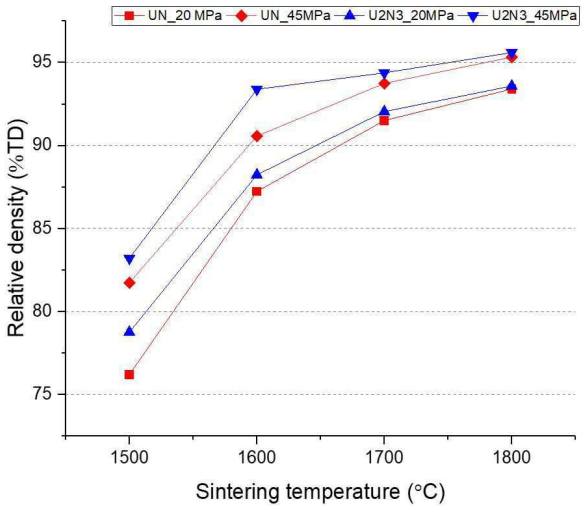
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **스파크 플라즈마 소결을 이용한 고밀도 핵연료 소결체 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 스파크 플라즈마 소결을 이용한 고밀도 핵연료 소결체 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 우라늄 금속을 수소 환경에서 반응시켜 우라늄수소화합물(UH_3)을 수득하는 단계; 상기 우라늄수소화합물(UH_3)을 질소 환경에서 반응시켜 질화우라늄(U_2N_3)을 수득하는 단계; 상기 수득된 질화 우라늄(U_2N_3)을 스파크 플라즈마 소결하여 일질화우라늄(UN) 소결체를 수득하는 단계를 포함하는 핵연료 소결체 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법은 U_2N_3 분말 → UN 분말 제조 단계를 생략하고, U_2N_3 분말을 스파크 플라즈마 소결을 통하여 UN 소결체를 제조함으로써, 장비의 부담 감소, 소결체 제조에 소비되는 에너지를 줄일 수 있어 산업적으로 경제적 이득이 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C04B 35/64 (2013.01)
G21C 21/00 (2013.01)
C04B 2235/666 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105032
과제번호	2016R1A5A1013919
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	자율운전 소형모듈형 원자로 연구센터
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

우라늄 금속을 수소 환경에서 반응시켜 우라늄수소화합물(UH_3)을 수득하는 단계;

상기 우라늄수소화합물(UH_3)을 질소 환경에서 반응시켜 질화우라늄(U_2N_3)을 수득하는 단계;

상기 수득된 질화 우라늄(U_2N_3)을 스파크 플라즈마 소결하여 일질화우라늄(UN) 소결체를 수득하는 단계를 포함하는 핵연료 소결체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 우라늄수소화합물(UH_3)을 수득하는 단계는 200 ~ 250℃로 4 ~ 8 시간동안 수행되는 핵연료 소결체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 질화우라늄(U_2N_3)을 수득하는 단계는 700 ~ 900℃로 30분 ~ 1시간동안 수행되는 핵연료 소결체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 일질화우라늄(UN) 소결체는 UN 분말을 소결하여 수득한 소결체에 비하여 상대 밀도가 큰 것을 특징으로 하는 핵연료 소결체 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 스파크 플라즈마 소결시 소결온도는 1500 ~ 1800℃인 핵연료 소결체 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 스파크 플라즈마 소결시 압력은 15 ~ 50 Mpa인 핵연료 소결체 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한항에 따른 제조방법에 의하여 제조된 일질화우라늄(UN) 소결체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 스파크 플라즈마 소결을 이용한 고밀도 핵연료 소결체 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 우라늄 금속을 수소 환경에서 반응시켜 우라늄수소화합물(UH_3)을 수득하는 단계; 상기 우라늄수소화합물(UH_3)을 질소 환경에서 반응시켜 질화우라늄(U_2N_3)을 수득하는 단계; 상기 수득된 질화 우라늄(U_2N_3)을 스파크 플라즈마 소결하여 일질화우라늄(UN) 소결체를 수득하는 단계를 포함하는 핵연료 소결체 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 원자력발전은 과거 반세기가 넘는 기간 동안 주요 산업국가에서 중요한 에너지원으로 자리 매김하였으며, 현재는 세계적으로 400여기의 원자력발전소가 운영되고 있다. 원자력발전소의 증가와 함께 원자력안전과 규제에 대한 관심과 중요성도 더욱 커지고 있으며, 원자력 사고 이후, 원자로 및 핵연료의 안전성 문제가 보다 중요시 되고 있다.

[0003] 원자력 발전은 우라늄의 핵분열에 의해 발생되는 열을 이용하는 방식의 발전이다. 원자력 발전에 사용되는 핵연료는 통상 산화 우라늄(UO_2) 소결체를 사용한다. 산화 우라늄 소결체는 우라늄 산화물 분말을 압축 성형하여 얻은 성형체(green pellet)를 환원성 기체 분위기에서 약 1700~1800℃의 온도로 2~8 시간 동안 소결함으로써 제조될 수 있다. 이러한 기존의 방법을 사용하여, 약 95.5% TD(이론밀도)의 밀도와, 약 6~10㎛의 결정립 크기를 갖는 산화 우라늄 소결체를 제조할 수 있다.

[0004] 최근 연구자들은 핵연료의 경제성을 높이고 사용 후 핵연료의 양을 줄이기 위하여 핵연료를 오랫동안 연소시키는 고연소도 핵연료를 개발하고 있다. 큰 결정립을 가지는 핵연료 소결체는, 기체상이나 부식성을 가지는 핵분열 생성물이 소결체의 외부로 방출되는 것을 억제하여 고연소도에서의 핵연료 봉의 건전성을 향상시킬 수 있다. 또한 결정립 크기가 증가되면, 고온에서의 변형 특성이 향상되어 운전 중 소결체가 피복관에 인가하는 응력을 효과적으로 감소시켜 핵연료봉의 안전성을 향상시킬 수 있다. 이러한 이유로 고연소도 혹은 초 고연소도용 핵연료봉의 소결체로 큰 결정립 크기를 가지는 우라늄계 소결체를 제조하는 연구들이 진행되고 있다.

[0005] 질화우라늄(Uranium mononitride, UN)은 핵연료의 핵심원소인 우라늄을 질소와 반응시켜 안정한 구조적 형태로 제조된 소결체로 상용 소결체인 이산화우라늄 소결체에 비해 우라늄 장전량이 높아, 같은 부피의 이산화우라늄 소결체 사용 시보다 우라늄의 농축도를 낮출 수 있으며 열전도도가 우수하여 핵연료 온도 저감이 가능하다.

[0006] 그러나 이산화우라늄은 1600℃에서 8시간 소결시 95%의 상대밀도를 획득하는 반면, 질화우라늄(Uranium mononitride, UN)은 1800℃에서도 이산화우라늄과 동일한 정도의 상대밀도 획득이 어렵다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1622569호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 스파크 플라즈마 소결 방법을 사용하여, 비슷한 온도에서도 이산화우라늄과 동일한 정도의 밀도를 획득할 수 있는 핵연료 소결체 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시 예에서, 우라늄 금속을 수소 환경에서 반응시켜 우라늄수소화합물(UH_3)을 수득하는 단계; 상기 우라늄수소화합물(UH_3)을 질소 환경에서 반응시켜 질화우라늄(U_2N_3)을 수득하는 단계; 상기 수득된 질화 우라늄(U_2N_3)을 스파크 플라즈마 소결하여 일질화우라늄(UN) 소결체를 수득하는 단계를 포함하는 핵연료 소결체 제조

방법을 제공한다.

[0010] 스파크 플라즈마 소결법(SPS: Spark plasma sintering)이란 압분체의 입자간극에 직접 펄스(pulse)상의 전기에너지를 투입하여, 불꽃 방전에 의해 순식간에 발생하는 방전플라즈마의 고에너지를 열확산, 전기장의 작용 등에 의해 효과적으로 응용하는 공정이다. 급속한 승온이 가능하기 때문에 입자의 성장을 제어할 수 있고, 단시간에 고밀도의 소결체를 얻을 수 있으며, 난소결재료라도 용이하게 소결가능하다는 장점이 있다.

[0011] 이는 기존 제조방법에서 U_2N_3 분말을 제조한 후 이를 1200℃ 진공 환경에서 6 ~ 8시간 가열하여 UN 분말을 제조하고, 상기 제조된 UN 분말을 다시 1600 ~ 1700℃ 온도에서 소결하여 UN 소결체를 제조하였다.

[0012] 그러나 본 발명의 제조방법은 U_2N_3 분말 → UN 분말 제조 단계를 생략하고, U_2N_3 분말을 스파크 플라즈마 소결을 통하여 UN 소결체를 제조함으로써, 장비의 부담 감소, 소결체 제조에 소비되는 에너지를 줄일 수 있어 산업적으로 경제적 이득이 있다.

[0013] 상기 우라늄수소화합물(UH_3)을 수득하는 단계는 200 ~ 250℃로 4 ~ 8 시간동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 230℃에서 수행될 수 있다.

[0014] 상기 질화우라늄(U_2N_3)을 수득하는 단계는 700 ~ 900℃로 30분 ~ 1시간동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 800℃에서 수행될 수 있다.

[0015] 상기 일질화우라늄(UN) 소결체는 UN 분말을 소결하여 수득한 소결체에 비하여 상대 밀도가 큰 것을 특징으로 하며, 본 발명의 제조방법에 의하면, 45Mpa의 압력으로 1600℃ 온도로 소결시 90%이상의 상대밀도를 획득할 수 있는 것을 확인하였다. 따라서 기존 UN 소결체 제조방법에 비하여 저온 소결이 가능하며, 장비 부담 감소 및 제조에 들어가는 에너지를 줄여 경제적 이득을 얻을 수 있다.

[0016] 상기 스파크 플라즈마 소결시 소결온도는 1500 ~ 1800℃이며, 더욱 바람직하게는 1600 ~ 1700℃이다. 하기의 실험예를 참고하면, 소결시 온도가 증가할수록 UN 소결체의 상대밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0017] 상기 스파크 플라즈마 소결시 압력은 15 ~ 50 Mpa이며, 더욱 바람직하게는 20 ~ 45 Mpa이다. 하기의 실험예를 참고하면, 소결시 압력이 증가할수록 UN 소결체의 상대밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0018] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 상기 제조방법에 의하여 제조된 일질화우라늄(UN) 소결체를 제공한다. 상기 제조된 UN 소결체는 UN 분말에 의하여 제조된 소결체에 비하여 상대밀도가 높고, 현재 사용되고 있는 이산화우라늄과 동일한 정도의 상대밀도를 나타냄으로써, 이산화우라늄을 대체할 수 있고, 낮은 온도에서 소결이 가능하므로, 제조 비용을 줄일 수 있을 것으로 예상된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 제조방법은 U_2N_3 분말 → UN 분말 제조 단계를 생략하고, U_2N_3 분말을 스파크 플라즈마 소결을 통하여 UN 소결체를 제조함으로써, 장비의 부담 감소, 소결체 제조에 소비되는 에너지를 줄일 수 있어 산업적으로 경제적 이득이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 UN 소결체의 이미지이다; 좌- U_2N_3 분말, 우-UN 분말, 1500℃.

도 2는 온도와 압력에 따른 상대밀도 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 UN 소결체의 XRD 상 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 U_2N_3 분말과 UN 분말을 사용한 스파크 플라즈마 소결 그래프를 나타낸다; A) U_2N_3 분말, B) UN 분말.

도 5는 시작 물질 (U_2N_3, UN) 분말 SEM 이미지를 나타낸다; A) U_2N_3 분말, B) UN 분말.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0022] 본 발명의 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0023] 본 발명의 명세서 전체에서, 어떤 단계가 다른 단계와 "상에" 또는 "전에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 단계가 다른 단계와 직접적 시계열적인 관계에 있는 경우뿐만 아니라, 각 단계 후의 혼합하는 단계와 같이 두 단계의 순서에 시계열적 순서가 바뀔 수 있는 간접적 시계열적 관계에 있는 경우와 동일한 권리를 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 "~ (하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0026] **<실시예> 스파크 플라즈마 소결(SPS)을 통한 UN 소결체 제조**

[0027] 우라늄 금속(Uranium metal)을 수소(H_2) 환경에서 230℃로 4 ~ 8 시간 반응시켜 UH_3를 수득하였다. 상기 수득된 UH_3를 질소(N_2) 환경에서 800℃로 30분 ~ 1 시간 반응시켜 U_2N_3를 수득하였다. 상기 수득된 U_2N_3를 UN으로 변환하지 않고 SPS 소결하여 UN 소결체를 제조하였다. SPS 소결 조건은 아래와 같고, 비교 실험을 위하여 UN 분말을 이용하여 동일한 조건에서 UN 소결체를 제조하였다(도 1).

[0028] - 소결온도: 1500, 1600, 1700, 1800℃

[0029] - 승온속도: 50 ℃/min

[0030] - 온도 유지 시간: 20 min

[0031] - 압력: 20, 45 MPa

[0032] - 분말 입도: UN과 U_2N_3 분말 모두 1~10 μm

[0034] **<실험예>**

[0035] **1. 상대밀도 측정 결과**

[0036] 상기 실시예에서 제조된 UN 소결체를 Archimedes' immersion method (ASTM B962)로 상대밀도를 측정하였다.

[0037] 도 2를 참조하면, 모든 온도/압력 조건에서 U_2N_3-소결체가 UN-소결체 보다 높은 상대밀도를 나타내었으며, 1700 ℃ 이상에서는 분말에 따른 밀도차이가 크게 나타나지 않았다. 따라서 본 발명의 소결체 제조방법은 한정된 소결 조건 내에서 더 높은 밀도를 갖는 소결체를 제조할 수 있다.

[0038] 이는 기존 제조방법에서 U_2N_3 → UN 제조 단계를 생략할 수 있고, 저온 소결이 가능하므로, 장비의 부담 감소, 소결체 제조에 소비되는 에너지를 줄일 수 있어 산업적으로 경제적 이득이 있다.

[0040] **2. 소결체 상 분석 (XRD)**

[0041] U_2N_3 분말을 이용하여 SPS 소결 후, XRD 상 분석을 통해 실제로 UN 분말을 사용하였을 때와 동일한 UN 소결체가 제조되었는지 확인하였다. 도 3을 참조하면, 실시예의 모든 온도 범위에서 UN 분말을 사용하였을 때와 동일한 UN 소결체가 제조된 것을 확인할 수 있었다.

[0043] **3. 스파크 플라즈마 소결 그래프 분석**

[0044] U_2N_3 분말의 스파크 플라즈마 소결 그래프(도 4A)를 참고하면, 900℃ 부근에서 진공도가 하락하고 이는 N_2 기체

형성을 의미하며, 이는 아래와 같은 반응식으로 표시될 수 있다.

[0045] [반응식 1]

[0046] $U_2N_3 \rightarrow UN + 0.5N_2$

[0047] 즉, U_2N_3 분말을 이용한 스파크 플라즈마 소결의 경우 저밀도 U_2N_3(11.3 g/cm^3)이 고밀도 UN(14.32 g/cm^3)으로 상변이가 일어나고 부피가 감소하게 된다(Z-axis 증가). 또한 UN 소결은 1300℃ 부근에서 시작되는 것을 관찰할 수 있으며, 총 2번에 걸쳐서 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0048] 이와 달리 UN 분말의 스파크 플라즈마 소결 그래프(도 4B)를 참고하면, U_2N_3 분말과 유사하게 1300℃에서 UN 소결이 시작되지만, 1300℃까지 Z-axis가 감소하는 것으로 보아 1300℃ 이하에서는 온도 증가에 따른 분말의 부피가 증가(lattice parameter 증가)하는 것을 확인할 수 있다.

[0050] **4. 소결 물질(U_2N_3, UN) 분말 SEM 이미지**

[0051] 도 5는 소결 물질인 U_2N_3 및 UN 분말의 SEM 이미지를 나타내는 것으로, 이를 참고하면, 두 분말의 입자 크기는 대체적으로 유사한 것을 확인할 수 있다.

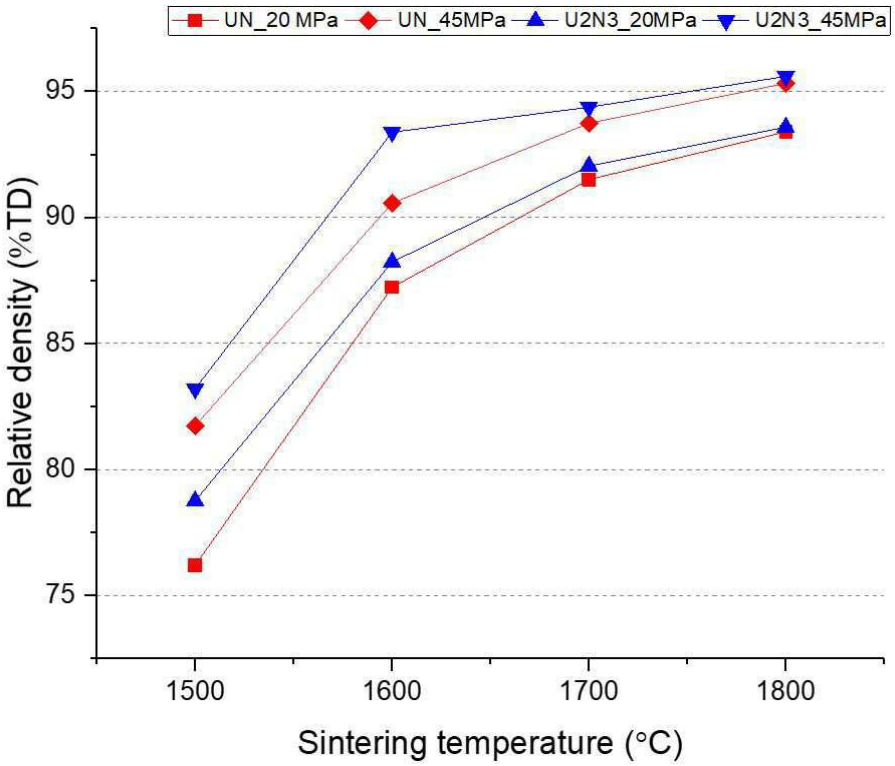
[0052] 소결체 제조시 분말의 크기는 소결체의 물리화학적 특성에 영향을 미치지만, 두 분말의 입자 크기가 유사함에도, 동일한 조건에서 소결체를 제조하였을 때 U_2N_3 분말을 사용하여 제조된 UN 소결체의 상대밀도가 UN 분말을 사용하여 제조된 UN 소결체의 상대밀도 보다 큰 것을 확인할 수 있었다.

도면

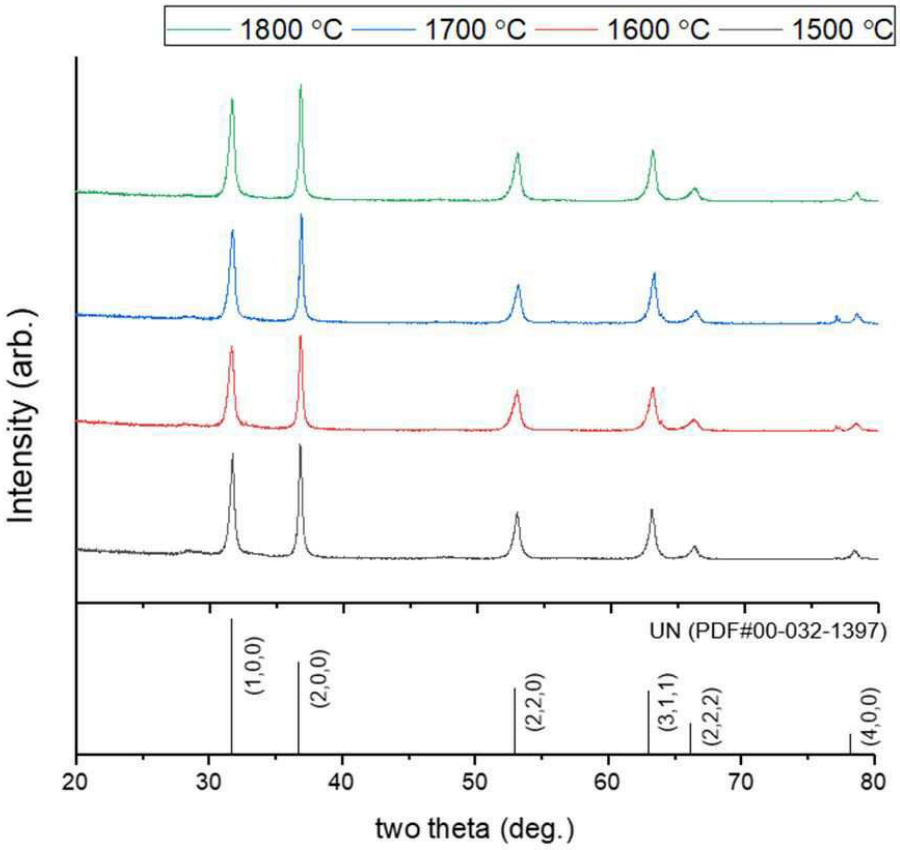
도면1



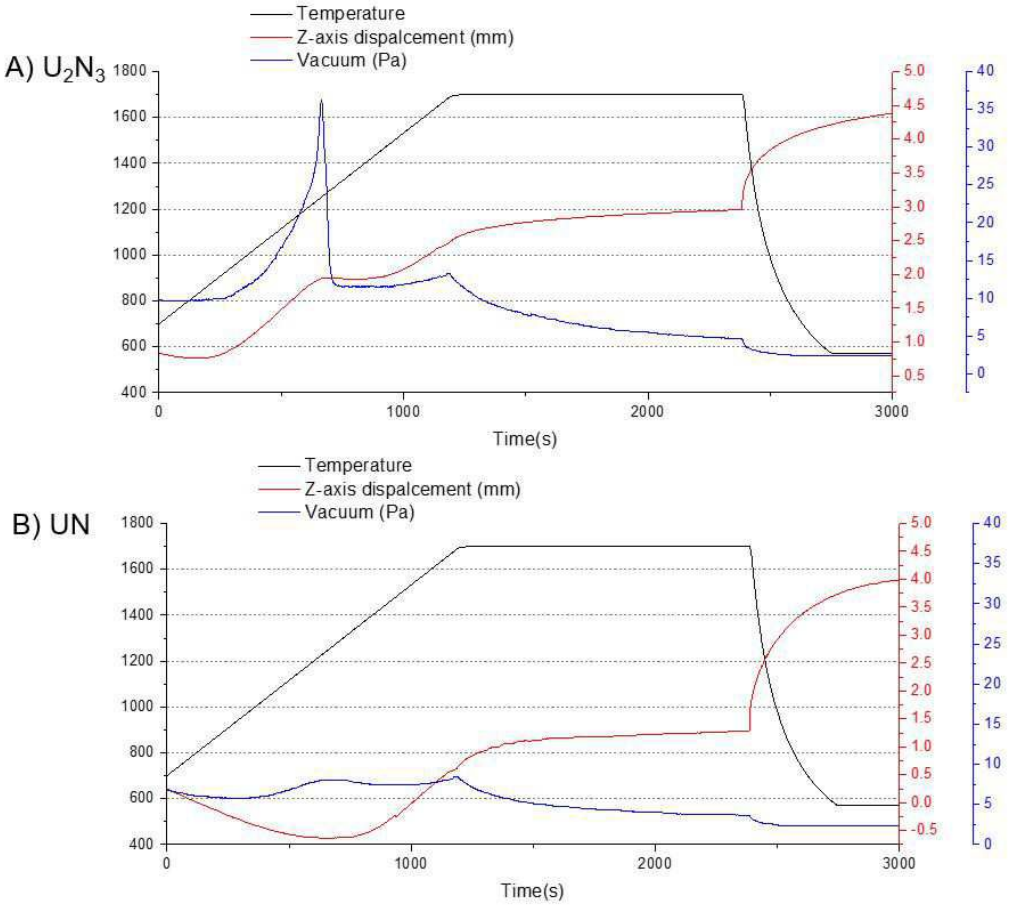
도면2


UN_20 MPa
UN_45MPa
U2N3_20MPa
U2N3_45MPa
Relative density (%TD)
95
90
85
80
75
1500
1600
1700
1800
Sintering temperature (°C)

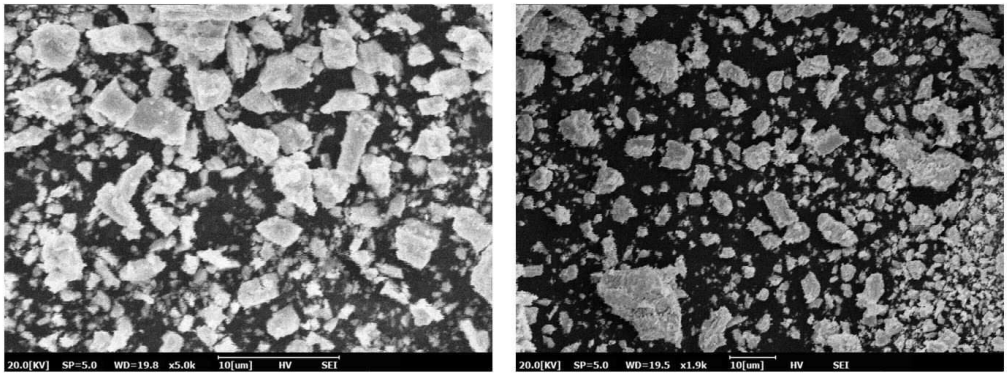
도면3


1800 °C
1700 °C
1600 °C
1500 °C
Intensity (arb.)
UN (PDF#00-032-1397)
(1,0,0)
(2,0,0)
(2,2,0)
(3,1,1)
(2,2,2)
(4,0,0)
20
30
40
50
60
70
80
two theta (deg.)

도면4



도면5



A) U_2N_3 B) UN