(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0057778
(43) 공개일자 2014년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*G21C 3/62* (2006.01) *G21C 21/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0123955
(22) 출원일자 2012년11월05일
심사청구일자 2012년11월05일

(71) 출원인
**한국원자력연구원**
대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)
(72) 발명자
**이영우**
대전 유성구 왕가봉로 23, 1110동 1203호 (노은동, 열매마을11단지)
**김동주**
대전 유성구 배울2로 42, 502동 1707호 (관평동, 신동아파밀리에)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**이원희**

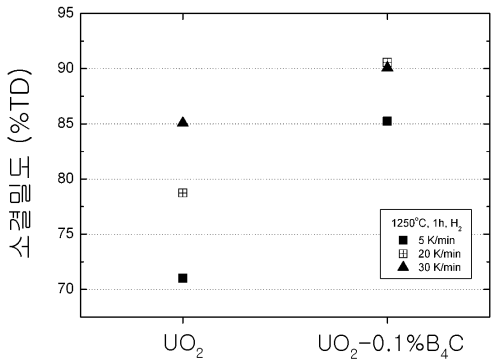
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **급속소결을 통한 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 가연성 흡수 핵연료 소결체**

## (57) 요 약

본 발명은 급속소결을 통한 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 가연성 흡수 핵연료 소결체에 관한 것으로, 상세하게는 이산화우라늄($UO_2$), 이산화플루토늄($PuO_2$) 및 이산화토륨($ThO_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 핵연료 분말에 보론화합물을 첨가하고 혼합하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 혼합된 혼합분말을 성형하여 성형체를 제조하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 제조된 성형체를 가열로 내에 장입한 후, 수소분위기하에서 15 내지 60 ℃/분의 승온속도로 가열로를 승온시키는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에 이어서 가열로 내에 장입된 성형체를 소결하는 단계(단계 4);를 포함하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 급속소결을 통한 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법은 소결을 수행하기 위한 소결온도까지 온도를 급격히 승온시킴으로써, 기존의 제조공정과 비교하여 현저히 낮은 저온에서도 소결을 수행할 수 있으며, 종래보다 낮은 저온에서 소결이 수행되었음에도 보론이 휘발되는 것을 억제하고 90% 이상의 소결밀도를 가지는 소결체를 제조할 수 있다.

*대 표 도* - 도1



(72) 발명자

**김종헌**

대전 유성구 노은서로 124, 106동 404호 (노은동, 노은카운티스)

**양재호**

대전 유성구 엑스포로 448, 210동 1401호 (전민동, 엑스포아파트)

**김건식**

대전 유성구 배울2로 19, 906동 1202호 (관평동, 대덕테크노밸리9단지아파트)

**구양현**

대전 유성구 엑스포로 448, 402동 502호 (전민동, 엑스포아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 79014-11 |
| 부처명 | 교육과학기술부 |
| 연구사업명 | 자체연구개발사업 |
| 연구과제명 | 희토류 수급 불안정 대비 신개념 독봉 소결체 제조 타당성 연구 |
| 주관기관 | 한국원자력연구원 |
| 연구기간 | 2011.02.01 ~ 2011.12.31 |

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

이산화우라늄($UO_2$), 이산화플루토늄($PuO_2$) 및 이산화토륨($ThO_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 핵연료 분말에 보론화합물을 첨가하고 혼합하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 혼합된 혼합분말을 성형하여 성형체를 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 제조된 성형체를 가열로 내에 장입한 후, 수소분위기하에서 15 내지 60 ℃/분의 승온속도로 가열로를 승온시키는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에 이어서 가열로 내에 장입된 성형체를 소결하는 단계(단계 4);를 포함하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 보론화합물은 보론카바이드($B_4C$), 티타늄디보라이드($TiB_2$), 지르코늄디보라이드($ZrB_2$) 및 보론나이트라이드(BN)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 보론화합물은 보론나이트라이드(BN)인 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 보론화합물은 핵연료 분말에 대하여 0.01 내지 5 중량%로 첨가되고 혼합되는 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 성형체는 1 내지 5 $ton/cm^2$의 압력을 가하여 제조되는 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 수소분위기는 아르곤, 질소, 이산화탄소 및 수증기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 기체를 더 포함하는 수소분위기인 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 단계 3에서 승온된 온도는 1000 내지 1500 ℃인 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 단계 3에서 승온된 온도는 1000 내지 1400 ℃인 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 단계 3에서 승온된 온도는 1000 내지 1300 ℃인 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 소결은 1000 내지 1500 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 소결은 1000 내지 1400 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 소결은 1000 내지 1300 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법을 통해 제조되어 보론 화합물이 균질하게 분산된 가연성 흡수 핵연료 소결체.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 가연성 흡수 핵연료 소결체의 밀도는 90 % 이론밀도(TD, Theoretical density) 이상인 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체.

**청구항 15**

제13항에 있어서, 상기 가연성 흡수 핵연료 소결체의 밀도는 95 % 이론밀도(TD, Theoretical density) 이상인 것을 특징으로 하는 가연성 흡수 핵연료 소결체.

# *명 세 서*

## *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 급속소결을 통한 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 가연성 흡수 핵연료 소결체에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 이산화우라늄($UO_2$) 소결체(sintered pellet)는 핵연료로서 가장 널리 사용되는 소결체로서, 이산화우라늄 소결체는 $U^{235}$를 1 내지 5 중량% 포함하며, $U^{235}$가 중성자에 의해서 붕괴되면서 핵분열 에너지를 발생한다. 원자로심의 운전주기가 길어질수록 원자로심의 가동률이 높아져서 경제적인 이득이 된다. 원자로심의 운전주기를 늘리기 위해서는 노심 안에 핵분열성 물질을 가능한한 많이 장전하는 것이 유리하지만 핵분열성 물질이 많아지면 주기초에 반응도가 너무 높아져서 원자로심의 안전성에 나쁜 영향을 준다. 따라서 상기 이산화우라늄 소결체 외에도, 중성자의 조절을 위해서 가돌리늄(Gd) 또는 어븀(Er)과 같이 중성자의 흡수력이 매우 큰 가연성 흡수물질을 포함하는 가연성 흡수 소결체가 사용될 수 있으며, 가연성 흡수물질이 독성을 나타냄에 따라 상기 가연성 흡수 소결체를 가연성 독봉(poison rod)라고도 한다.

[0003] 이러한, 가연성 흡수 소결체(또는 가연성 독봉)에 있어서, 가연성 흡수물질로써 $B_4C$ 등의 보론(B) 화합물을 이산화우라늄에 균질하게 첨가하여 가연성 흡수 소결체를 제조하려는 연구가 미국의 Combustion Eng. LTD에 의하여 1960년대 말에 시도된 바 있으나, 소결 중 $UO_2$ 분말의 잉여 산소가 보론과 반응하여 녹는점, 끓는점이 낮은 $B_2O_3$를 형성하여 휘발하는 문제가 있으며, $^{10}B + {}^{1}n \rightarrow {}^{11}B(\text{excited state}) \rightarrow {}^{4}He + {}^{7}Li$ 반응시 생성되는 헬륨으로 인한 내압 상승 문제가 있다.

[0004] 한편, 상기 Combustion Eng. LTD의 연구에서는 $UO_2$-$B_4C$ 성형체의 산화 거동을 325 ℃ - 1600 ℃ 범위에서 관찰하였다. 이때, $B_4C$의 $UO_2$ 내 잉여 산소와의 산화 반응은 시험온도 전 구간에서 일어나는 것으로 확인되었으며, 생성된 $B_2O_3$는 1200 ℃ 이하에서는 거의 휘발하지 않는 것으로 보고되었다. 또한, 휘발하지 않고 남은 잔류 보론 화합물은 1250 ℃에서 1300 ℃ 사이의 온도에서 $UB_4$ 상을 형성하여 $UO_2$ 내에 존재한다고 보고되었다. 하지만, 소결 중 휘발율이 매우 크기 때문에 가연성 흡수 소결체로 역할을 할 수 있을 정도의 보론양을 소결체 내에 잔류시키기 위해서는, 휘발량을 고려하여 과량의 잉여 보론 화합물을 초기에 첨가하여야 하였다. 그러나, 이 경우에도 과량의 보론 휘발에 의한 소결체 밀도가 심각하게 저하되는 문제가 있어 1600 ℃의 온도에서 소결하더라도 90 %TD(이론밀도) 이상의 소결 밀도를 얻을 수 없었다.

[0005] 이후, 독일의 Kraftwerk Union Aktiengesellschaft는 미국 등록특허 제4774051호에서 나타낸 바와 같이, 2 - 100 μm 크기의 $UB_x$ (X=2, 4, 12) 및 $B_4C$ 분말 각각을 15 μm 크기의 $UO_2$ 분말과 혼합한 후, 이들 각각을 환원 분위기 및 약산화성 분위기에서 소결하여 보론이 균질하게 분산된 소결체를 제조하였음을 보고한 바 있다. $UB_x$(X=2, 4, 12) 분말을 미리 합성하여 $UO_2$ 분말과 혼합한 후, 수소 기체 등의 환원 분위기를 이용하여 기존의 소결체 생산온도와 유사한 1700 ℃에서 소결하여 95%TD 이상의 소결밀도를 가지는 소결체를 제조하였다고 보고하였지만, $UB_x$ 분말을 미리 합성해야하는 문제점이 있어 기존의 핵연료 소결체 제조 공정상 이를 적용하기 어려운 문제가 있었다.

[0006] 또한, $CO_2$ 기체를 이용한 약산화성 분위기에서 1150 ℃의 저온으로 소결을 수행하는 경우, 소결 밀도가 95 %TD (이론밀도) 이상인 보론이 균질하게 분산된 소결체를 제조할 수 있음이 보고된 바 있으며, 이는 $UO_2$를 약산화성 분위기에서 소결할 때 일어나는 하기의 2가지 전형적인 현상에 기인하는 것으로 판단된다.

[0007] 약산화성 분위기 소결 중에는, AUC-$UO_2$에서 일어나는 매우 빠른 속도의 결정립 입계 이동(비정상 입자성장) 현상으로 인하여 저온에서 $B_4C$가 결정립 내부로 포획되는 효과가 있을 수 있다. 또한, $CO_2$ 기체 분위기는 환원성 기체 분위기보다 산소 분압이 높기 때문에 $UO_2$의 산소/금속원소(O/U)비가 높아지고, U 확산 계수를 증가시킴에 따라 $B_2O_3$의 휘발이 현저하지 않은 저온(1150 ℃)에서도 $UO_2$ 성형체를 고밀도로 치밀화 시킬 수 있다. 이에 따라, 개기공율을 감소시킬 수 있고 $B_2O_3$가 휘발하여 소결체를 빠져나갈 수 있는 통로를 제거하기 때문에, 보론이 휘발되는 것을 효과적으로 억제할 수 있는 것으로 파악되고 있다.

[0008] 하지만, 이는 AUC 공정(습식공정)으로 제조된 $UO_2$ 분말 특유의 현상으로 현재 국내에서 사용하고 있는 DC-$UO_2$ 분말에는 적용이 어렵다. 또한, 제조 측면에서 $CO_2$ 기체를 소결 분위기 기체로 사용하므로 수소기체를 사용하여 환원성 분위기 소결을 이용하는 기존 핵연료 소결체 제조 공정과의 양립성 문제가 있으며, 확산도가 낮은 $CO_2$ 기체가 소결체의 기공 내에 포획됨으로 인하여 핵연료 연소중 팽윤이 심각해지는 문제가 있다.

[0009] 이와 같은 이유로 보론이 균질하게 분산된 가연성 흡수 소결체가 상용 경수로에서 사용된 사실이 보고된 바가 없으며, 현재 상용 경수로에서는 보론을 표면에 코팅한 형태의 소결체만 사용되고 있는 실정이며, 국내에서는 $UO_2$에 $SiB_4$를 균질하게 첨가하여 일체형 독봉 소결체를 제조하려는 연구가 시도된 바 있으나 이를 상용화하려는 시도는 없는 상태이다.

[0010] 또한, 현재 가연성 흡수 소결체에 가장 보편적으로 사용되고 있는 가돌리늄(Gd)은 최근 가격 급등으로 인하여 수급이 불안정한 실정으로, 이를 대비하기 위한 방안이 요구되고 있는 실정이다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0011] 본 발명의 목적은 수급이 불안정한 가돌리늄을 대체하여 보론화합물을 첨가하여 가연성 흡수 소결체를 제조하되, 보론의 휘발이 현저히 일어나지 않도록 저온의 수소분위기에서 소결을 수행하여 90 %TD 이상의 높은 소결 밀도를 나타내는 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하는 제조방법 및 이에 따라 제조되는 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제공하는 데 있다.

### *과제의 해결 수단*

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0013] 이산화우라늄($UO_2$), 이산화플루토늄($PuO_2$) 및 이산화토륨($ThO_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 핵연료 분말에 보론화합물을 첨가하고 혼합하는 단계(단계 1);

[0014] 상기 단계 1에서 혼합된 혼합분말을 성형하여 성형체를 제조하는 단계(단계 2);

[0015] 상기 단계 2에서 제조된 성형체를 가열로 내에 장입한 후, 수소분위기하에서 15 내지 60 ℃/분의 승온속도로 가열로를 승온시키는 단계(단계 3); 및

[0016] 상기 단계 3에 이어서 가열로 내에 장입된 성형체를 소결하는 단계(단계 4);를 포함하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 제조방법을 통해 제조되어 보론 화합물이 균질하게 분산된 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제공한다.

### *발명의 효과*

[0018] 본 발명에 따른 급속소결을 통한 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법은 소결을 수행하기 위한 소결온도까지 온도를 급격히 승온시킴으로써, 기존의 제조공정과 비교하여 현저히 낮은 저온에서도 소결을 수행할 수 있으며, 종래보다 낮은 저온에서 소결이 수행됨에 따라 보론이 휘발되는 것을 억제하고, 종래의 높은 소결온도에서 제조되는 소결체와 같이 90% 이상의 소결밀도를 가지는 소결체를 제조할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 승온속도에 따른 가연성 흡수 핵연료 소결체의 소결밀도를 비교한 그래프이고;

도 2는 보론화합물의 첨가에 따른 소결밀도 변화를 나타낸 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은

[0021] 이산화우라늄($UO_2$), 이산화플루토늄($PuO_2$) 및 이산화토륨($ThO_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 핵연료 분말에 보론화합물을 첨가하고 혼합하는 단계(단계 1);

[0022] 상기 단계 1에서 혼합된 혼합분말을 성형하여 성형체를 제조하는 단계(단계 2);

[0023] 상기 단계 2에서 제조된 성형체를 가열로 내에 장입한 후, 수소분위기하에서 15 내지 60 ℃/분의 승온속도로 가열로를 승온시키는 단계(단계 3); 및

[0024] 상기 단계 3에 이어서 가열로 내에 장입된 성형체를 소결하는 단계(단계 4);를 포함하는 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0025] 이하, 본 발명에 따른 가연성 흡수핵연료 소결체의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명에 따른 가연성 흡수 핵연료 소결체 제조방법에 있어서, 단계 1은 이산화우라늄($UO_2$), 이산화플루토늄($PuO_2$) 및 이산화토륨($ThO_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 핵연료 분말에 보론화합물을 첨가하고 혼합하는 단계이다.

[0027] 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조함에 있어서, 현재 가장 보편적으로 사용되고 있는 가연성 중성자 흡수물질은 가돌리늄(Gd)이다. 그러나, 가돌리늄은 최근 가격이 급등하고 있는 희토류 금속 중 하나로써, 다양한 산업분야에서 가돌리늄이 요구됨에 가격이 더욱 높아질 것으로 예상되며 이에 따라 점차 가돌리늄의 수급이 어려워 질 것으로 예측된다. 따라서, 현재의 가돌리늄을 대체하여 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하는 방안이 요구되고 있다.

[0028] 이에, 본 발명에 따른 상기 단계 1에서는 가돌리늄과 비교하여 저가이며, 구입하기 용이한 보론화합물을 핵연료 분말에 첨가하고 이를 혼합함으로써 원료분말을 제조한다.

[0029] 상기 보론화합물은 소결 중 $UO_2$ 내의 잉여 산소, 수분 등과 반응하여 $B_2O_3$를 형성하며, 종래 기술에 따르면 높은 소결 밀도를 얻기 위하여 약산화성 분위기에서 소결하는 경우, 기존의 소결체 양산 공정과 양립성이 없는 문제가 있었다. 아울러, 수소 분위기와 같은 환원성 분위기에서 고온으로 소결하는 경우에는 보론의 휘발이 가속되는 문제가 있었다. 즉, 환원성 분위기 소결에 있어서, 종래기술에 따르면 보론 화합물을 첨가한 $UO_2$ 소결체의 소결 밀도는 같은 조건에서 소결한 $UO_2$ 소결체의 소결 밀도보다 현저히 낮았다.

[0030] 반면, 본 발명에 따른 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조방법에서는 기존 소결체 양산 공정인 수소분위기 소결을 이용하면서 $B_2O_3$ 휘발이 현저하지 않은 저온에서 보론 화합물이 첨가된 $UO_2$를 치밀화시켜 소결체를 제조하며, 이 경우 보론 화합물이 첨가된 $UO_2$의 소결이 보론 화합물을 첨가하지 않은 순수한 $UO_2$의 소결보다 촉진될 수 있음을 발견하였다. 이는 $B_2O_3$가 액상 형태로 존재함에 따라, 더 빠른 물질이동 통로를 제공할 수 있는 액상 소결이 수행되고, 상기 액상 소결이 수행됨에 따라 $UO_2$의 치밀화가 이루어지기 때문이다.

[0031] 따라서, 상기 단계 1의 보론 화합물로는 $UO_2$ 내의 잉여 산소, 수분 등과 반응하여 $B_2O_3$를 형성할 수 있는 보론카바이드($B_4C$), 티타늄디보라이드($TiB_2$), 지르코늄디보라이드($ZrB_2$), 보론나이트라이드(BN) 등을 사용할 수 있고, 보론나이트라이트를 사용하는 것이 바람직하나 이에 제한되지 않으며, 소결 중 $UO_2$의 잉여산소와 반응하여 $B_2O_3$를 형성할 수 있는 모든 보론 화합물을 사용할 수 있다.

[0032] 한편, 상기 단계 1에서 핵연료 분말로 사용될 수 있는 이산화우라늄($UO_2$), 이산화플루토늄($PuO_2$), 이산화토륨($ThO_2$)은 동일한 격자구조를 가지는 핵연료 물질들로써, 이들을 적절히 혼합하여 사용하거나, 1종의 핵연료 물질을 단독으로 사용할 수 있다.

[0033] 또한, 보론카바이드($B_4C$), 티타늄디보라이드($TiB_2$), 지르코늄디보라이드($ZrB_2$), 보론나이트라이드(BN) 등이 사용되는 상기 단계 1의 보론화합물은 핵연료 분말에 대하여 0.01 내지 5 중량%의 함량으로 첨가되는 것이 바람직하다. 보론화합물이 핵연료 분말에 대하여 0.01 중량% 미만의 함량으로 첨가되는 경우에는 보론에 의한 중성자 흡수능을 나타내기 어려운 문제가 있고, 보론화합물이 핵연료 분말에 대하여 5 중량%를 초과하는 함량으로 첨가되는 경우에는 과량의 보론화합물이 첨가됨에 따라 소결체의 연소 중 팽윤에 따른 봉내압 상승이 심각한 수준까지 도달할 수 있는 문제가 있다.

[0034] 상기 단계 1의 혼합은 터뷸러 믹서(tubular mixer), V형 믹서(V-mixer), 아트릭션 밀, 볼밀 등의 장치를 통해 수행될 수 있으며, 균질한 혼합분말을 제조할 수 있는 장치라면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본 발명에 따른 가연성 흡수 핵연료 소결체 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 혼합된 혼합분말을 성형하여 성형체를 제조하는 단계로, 단계 2의 성형을 통해 보론 화합물이 균질하게 분산된 성형체를 제조할 수 있다.

[0036] 이때, 상기 성형은 1 내지 5 ton/$cm^2$의 압력을 가하여 수행될 수 있다. 상기 성형압력이 1 ton/$cm^2$ 미만인 경우에는, 혼합분말이 충분히 압축되지 않아 건전성이 취약하며 성형체를 취급하기 어려운 문제가 있다. 상기 성형압력이 5 ton/$cm^2$를 초과하는 경우에는, 과도한 압력으로 압축함에 따라 최종 소결 밀도에 큰 영향을 미치지 못하면서 성형 몰드의 마모만을 심화시키는 문제가 발생할 수 있다.

[0037] 또한, 상기 성형을 수행하는 온도는 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 상온에서 수행될 수 있으며, 성형체의 건전성 및 소결밀도에 큰 영향을 미치지 않는 범위 내에서 적절한 온도로 수행될 수 있다.

[0038] 나아가, 상기 성형은 압축성형과 같은 통상적인 방법으로 수행될 수 있으며, 성형을 통해 제조된 성형체는 후속 공정에 적합한 원통형인 것이 일반적이다. 이때, 원통형 이외에도 성형체 형태는 연료봉내 압력 상승을 억제하기 위하여 여러가지 형태로 제작될 수 있으며, 연료봉내 압력 상승을 억제하기 위해서는 원통형(환형의 원기둥 형태)가 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본 발명에 따른 가연성 흡수 핵연료 소결체 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 성형체를 가열로 내에 장입한 후, 수소분위기하에서 15 내지 60 ℃/분의 승온속도로 가열로를 승온시키는 단계로, 상기 수소분위기는 순수한 수소가스만을 이용하여 조성될 수 있으며, 아르곤, 질소, 이산화탄소, 수증기 등의 기체를 더 포함할 수 있다.

[0040] 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하는 종래 방법에서는 첨가된 가돌리늄(Gd)의 첨가량에 따라 3 내지 10 ℃/분의 승온속도로 소결체를 가열하고, 1700 내지 1800 ℃의 소결온도에서 4 내지 8시간 동안 소결을 수행하는 것이 일반적이었다. 즉, 소결체를 제조하는 생산성 측면에서는 빠른 승온속도로 소결체를 가열하여야 하지만, 종래 방법과 같이 1700 내지 1800 ℃의 고온에서 소결을 수행하는 경우, 빠른 승온속도로 인하여 소결체가 파손되는 문제가 발생할 수 있으며, 첨가된 가돌리늄의 고용도 및 결정립 크기 등을 고려하여 3 내지 10 ℃/분의 승온속도로 소결체를 제조하였다.

[0041] 반면, 상기 단계 3에서는 성형체를 가열로 내에 장입한 후, 15 내지 60 ℃/분, 바람직하게는 20 내지 45 ℃/분, 더욱 바람직하게는 20 내지 30 ℃/분의 승온속도로 빠르게 가열로를 승온시킨다. 이는 종래 방법보다 빠른 승온속도로 성형체를 가열하는 것으로, 이를 통해 소결공정을 빠르게 수행할 수 있어 생산성을 향상시키는 효과가 있다.

[0042] 이때, 상기 단계 3에서 승온되는 온도는 1000 내지 1500 ℃, 바람직하게는 1000 내지 1400 ℃, 더욱 바람직하게

는 1000 내지 1300 ℃이다. 상기 온도범위는 종래 수소분위기에서 소결을 수행하였던 온도인 1700 내지 1800 ℃보다 낮은 온도이며, 이를 통해 고온에서 소결이 수행되는 경우 보론화합물이 급격히 휘발되는 문제가 있었던 것을 방지할 수 있다. 또한, 상대적으로 낮은 1000 내지 1500 ℃까지 승온함으로써, 승온속도가 빠름에도 불구하고 소결체가 파손되는 문제가 나타나지 않는다.

[0043] 단계 3에서 승온되는 온도는 첨가된 보론화합물의 양에 따라 적절히 선택하여 설정할 수 있으며, 보론 화합물의 첨가량이 많을 경우 일정량의 $B_2O_3$를 형성하고 남은 보론 화합물이 많아지므로 치밀화를 방해하는 힘이 커져 높은 소결온도가 요구된다. 이때, 상기 단계 3에서 승온되는 온도가 1000 ℃ 미만인 경우에는 소결을 통해 제조되는 소결체의 밀도가 저하되는 문제가 있으며, 상기 단계 3에서 승온되는 온도가 1500 ℃를 초과하는 경우에는 소결 시 첨가된 보론이 휘발되는 문제가 있다.

[0044] 본 발명에 따른 가연성 흡수 핵연료 소결체 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에 이어서 가열로 내에 장입된 성형체를 소결하는 단계이다.

[0045] 보론을 첨가하여 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하는 종래의 기술에서는 약 1600 ℃ 이상의 온도에서 소결을 수행함에 따라 첨가된 보론이 휘발되는 문제가 있었다. 또한, 보론이 휘발되는 것을 방지하기 위하여 소결온도를 낮추는 경우에는 소결체의 밀도가 저하되는 문제가 있었으며, 보론의 휘발 및 밀도 저하를 방지하기 위해 휘발성이 약한 보론 화합물을 $UB_x$ 등으로 미리 합성하여 첨가하거나, 이산화탄소 분위기의 저온에서 소결을 수행하는 기술이 개시된 바 있으나, 기존의 생산 공정에 $UB_x$ 합성 공정이 추가되어야하는 문제가 있었다. 나아가, 분위기 가스로 이산화탄소가 사용되는 경우, 분위기 가스로 사용된 이산화탄소가 소결체 내에 잔류하여 핵연료 연소 시 팽윤이 발생하는 문제점이 있었다.

[0046] 반면, 상기 단계 4는 단계 3의 성형체를 소결하여 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하는 단계로써, 종래보다 낮은 온도에서 소결을 수행하여 보론이 휘발되는 것을 방지함과 동시에, 빠른 승온속도로 온도를 승온시킴에 따라 낮은 소결온도에서도 소결체가 높은 소결밀도를 나타내도록 한다. 즉, 본 발명에 따른 제조방법은 기존의 소결체 생산 공정을 그대로 이용하면서, 빠른 승온속도로 온도를 승온시키는 것만으로 상대적으로 저온의 수소분위기에서 소결을 수행하는 것이 가능하며, 보론이 휘발되는 것을 방지함과 동시에 높은 소결밀도를 나타내는 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조할 수 있다. 또한, 이산화탄소보다 원자크기가 작아 소결체에서 빠져나오기 용이한 수소분위기에서 소결을 수행함에 따라, 핵연료 연소 중 팽윤이 심화되는 것을 방지할 수 있다.

[0047] 이때, 상기 단계 4의 소결은 1000 내지 1500 ℃, 바람직하게는 1000 내지 1400 ℃, 더욱 바람직하게는 1000 내지 1300 ℃에서 수행될 수 있다. 상기 소결온도는 종래 수소분위기에서 소결을 수행하였던 온도인 1700 내지 1800 ℃보다 낮은 온도로써, 보론화합물이 급격히 휘발되는 문제를 방지할 수 있다.

[0048] 한편, 상기 소결온도는 상기 단계 3에서 빠른속도로 승온이 수행됨에 따라 달성된 온도와 동일한 온도일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 소결체에 첨가된 보론화합물의 양, 승온속도 등을 고려하여 상기 소결온도 범위 내에서 적절한 온도를 선택하여 수행될 수 있다.

[0049] 또한, 상기 단계 4의 소결은 단계 3에서 승온된 온도를 1 내지 4시간 동안 유지함으로써 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 보론화합물의 첨가량 및 승온속도에 따라 적절한 시간 동안 온도를 유지하여 수행될 수 있다.

[0050] 본 발명은

[0051] 상기 제조방법에 의해 제조되는 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제공한다.

[0052] 본 발명에 따른 상기 가연성 흡수 핵연료 소결체는 종래기술보다 상대적으로 저온에서 소결이 수행됨에 따라 보론이 휘발되는 것을 방지할 수 있고, 이에 따라 이산화우라늄, 이산화플루토늄, 이산화토륨 등의 핵연료 물질에 보론카바이드($B_4C$), 티타늄디보라이드($TiB_2$), 지르코늄디보라이드($ZrB_2$), 보론나이트라이드(BN)와 같은 보론화합물이 균질하게 분산되어 있다. 또한, 상대적으로 저온의 소결온도에서 제조됨에도 불구하고 소결온도까지 온도를 빠르게 승온시켜 높은 소결밀도를 나타낼 수 있다. 나아가, 수소분위기에서 소결이 수행됨에 따라 기존 소결

체 생산 공정과의 양립성이 우수하다.

[0053] 이때, 본 발명에 따른 상기 가연성 흡수 핵연료 소결체는 90 %TD 이상, 바람직하게는 95 %TD 이상의 소결밀도를 나타낼 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 핵연료 소결체는 저온의 수소분위기에서 소결이 수행됨에도 높은 소결밀도를 나타낼 수 있다.

[0054] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0055] <실시예 1> 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조 1

[0056] 단계 1 : 이산화우라늄 분말에 보론카바이드를 첨가하여 혼합하여 혼합분말을 제조하였다. 이때, 상기 보론카바이드는 이산화우라늄 분말에 대하여 0.1 중량%의 함량으로 첨가되어 혼합되었다.

[0057] 단계 2 : 상기 단계 1에서 제조된 혼합분말에 3 $ton/cm^2$의 압력을 가하여 가압성형함으로써 성형체를 제조하였다.

[0058] 단계 3 : 상기 단계 2에서 제조된 성형체를 수소분위기의 가열로 내에 장입한 후, 20 ℃/분의 승온속도로 1250 ℃까지 급속히 가열하였다.

[0059] 단계 4 : 1250 ℃의 온도를 1시간 동안 유지함으로써 상기 단계 3에서 급속히 가열된 성형체를 소결하였고, 이를 통해 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하였다.

[0060] <실시예 2> 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조 2

[0061] 상기 실시예 1의 단계 3에서 1250 ℃의 온도까지 30 ℃/분의 승온속도로 가열한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하였다.

[0062] <실시예 3> 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조 3

[0063] 상기 실시예 2의 단계 4에서 1250 ℃의 온도를 2시간 동안 유지하여 성형체를 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하였다.

[0064] <실시예 4> 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조 4

[0065] 상기 실시예 2의 단계 4에서 1250 ℃의 온도를 4시간 동안 유지하여 성형체를 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하였다.

[0066] <실시예 5> 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조 5

[0067] 단계 1 : 이산화우라늄 분말에 보론나이트라이드를 첨가하여 혼합하여 혼합분말을 제조하였다. 이때, 상기 보론나이트라이드는 이산화우라늄 분말에 대하여 0.1 중량%의 함량으로 첨가되되어 혼합되었다.

[0068] 단계 2 : 상기 단계 1에서 제조된 혼합분말에 3 $ton/cm^2$의 압력을 가하여 가압성형함으로써 성형체를

제조하였다.

[0069] 단계 3 : 상기 단계 2에서 제조된 성형체를 수소분위기의 가열로 내에 장입한 후, 30 ℃/분의 승온속도로 1250 ℃까지 급속히 가열하였다.

[0070] 단계 4 : 1250 ℃의 온도를 2시간 동안 유지함으로써 상기 단계 3에서 급속히 가열된 성형체를 소결하였고, 이를 통해 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하였다.

[0071] <실시예 6> 가연성 흡수 핵연료 소결체의 제조 6

[0072] 상기 실시예 4의 단계 4에서 1250 ℃의 온도를 4시간 동안 유지하여 성형체를 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 수행하여 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하였다.

[0073] <비교예 1>

[0074] 이산화우라늄 분말에 3 $ton/cm^2$의 압력을 가하여 가압성형함으로써 성형체를 제조하였으며, 제조된 성형체를 수소분위기의 가열로 내에 장입한 후, 5 ℃/분의 승온속도로 1250 ℃까지 가열하였다. 이후, 1250 ℃의 온도를 1시간 동안 유지함으로써 상기 단계 3에서 급속히 가열된 성형체를 소결하였고, 이를 통해 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하였다.

[0075] <비교예 2>

[0076] 상기 비교예 1에서 20 ℃/분의 승온속도로 1250 ℃까지 가열한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 수행하여 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하였다.

[0077] <비교예 3>

[0078] 상기 비교예 1에서 30 ℃/분의 승온속도로 1250 ℃까지 가열한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 수행하여 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하였다.

[0079] <비교예 4>

[0080] 상기 실시예 1의 단계 3에서 1250 ℃의 온도까지 5 ℃/분의 승온속도로 가열한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 가연성 흡수 핵연료 소결체를 제조하였다.

[0081] <실험예 1> 가연성 흡수 핵연료 소결체의 소결밀도 분석

[0082] 본 발명에 따른 상기 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 가연성 흡수 핵연료 소결체의 소결밀도를 수침법(immersion method)을 사용하여 분석하였고, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0083] 도 1에 나타낸 바와 같이, 비교예 1 내지 4와, 실시예 1 및 2에서 제조된 핵연료 소결체는 승온속도가 빠를수록 더욱 높은 소결밀도를 가지는 것을 알 수 있다. 이때, 비교예 1 내지 3에서 보론화합물이 첨가되지 않은 경우에는 최대 85 %TD 수준에 머무르는 것을 알 수 있다. 그러나, 실시예 1 및 2에서 제조된 핵연료 소결체는 90 %TD를 초과하는 소결밀도를 가지는 것을 알 수 있으며, 이는 승온속도가 5 ℃/분으로 느린 비교예 4와 비교하여 5% 이상 높은 수치임을 알 수 있다.

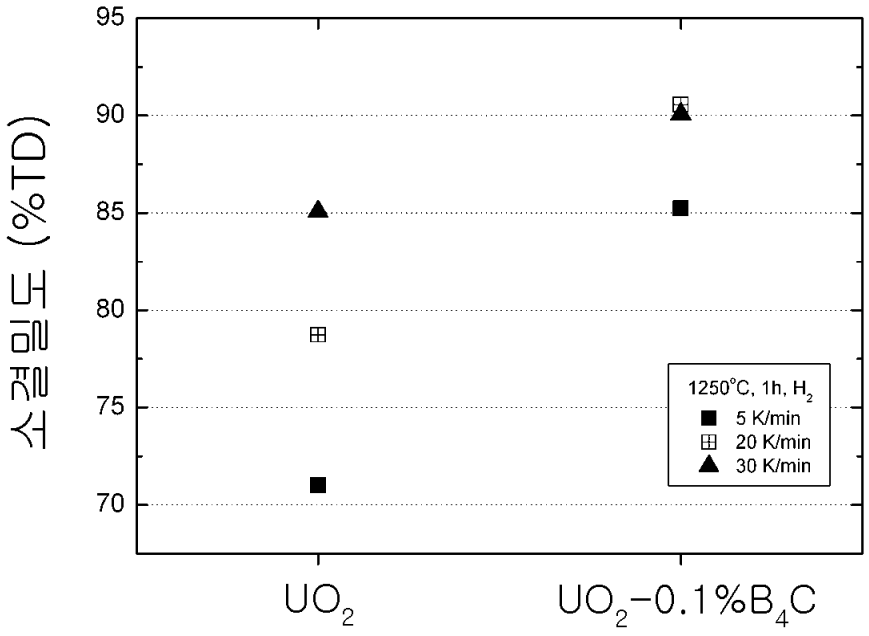
[0084] 또한, 도 2에 나타낸 바와 같이, 소결이 수행된 시간이 증가함에 따라 소결밀도 또한 높아지는 것을 알 수 있다. 그러나, 소결을 4시간 이상 수행하는 경우에는 소결시간에 따른 소결밀도의 향상 효과가 미미할 것으로

예측되므로, 소결은 1 내지 4시간 동안 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있다. 나아가, 보론화합물로 보론나이트라이드를 첨가한 실시예 5 및 실시예 6의 경우 95 %TD 이상의 높은 소결밀도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

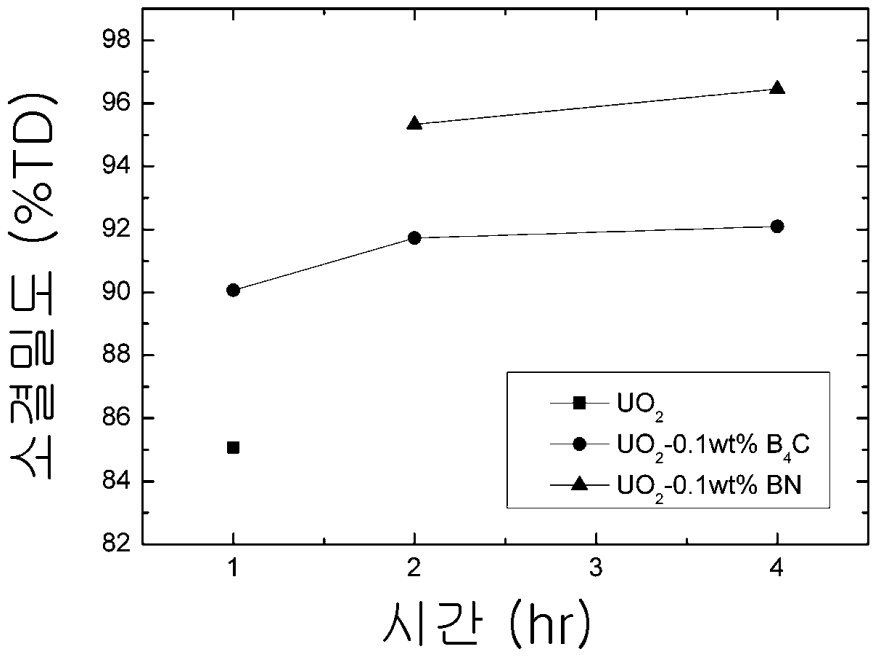
[0085] 상기 분석결과를 통해, 본 발명에 따른 가연성 흡수 핵연료 소결체 제조방법에서 보론화합물을 첨가하고, 소결온도까지 급속하게 온도를 승온시킴에 따라 소결밀도를 더욱 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

## 도면

### 도면1



도면2


98
96
94
92
90
88
86
84
82
1
2
3
4
소결밀도 (%TD)
시간 (hr)
UO2
UO2-0.1wt% B4C
UO2-0.1wt% BN