

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034523**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.17

(51) Int. Cl. *G21C 3/58* (2006.01)

(21) Номер заявки
201600213

(22) Дата подачи заявки
2014.11.21

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТАБЛЕТКИ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ

(31) 2013152247

(56) JPH-A-01253694

(32) 2013.11.26

RU-C2-2323912

(33) RU

RU-C1-2469427

(43) 2016.08.31

US-A1-20120183116

(86) PCT/RU2014/000882

(87) WO 2015/080626 2015.06.04

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "АКМЭ-
ИНЖИНИРИНГ" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Курина Ирина Семеновна, Попов
Вячеслав Васильевич, Румянцев
Владимир Николаевич, Русанов
Александр Евгеньевич, Рогов Степан
Сергеевич, Шарикпулов Саид
Мирфаисович (RU)**

(74) Представитель:

Поплевина Н.В. (RU)

(57) Изобретение относится к ядерной физике, а именно к реакторным топливным элементам и их блокам, в частности к составу твердых керамических топливных элементов на основе диоксида урана, предназначенных и обладающих свойствами для их использования в ядерных реакторах различного назначения. Результатом является более надёжная особая структура и простой состав диоксида урана без инородных добавок топливной таблетки, приближённой к свойствам монокристалла, имеющей повышенную, а именно выше справочных данных, теплопроводность с ростом температуры, и простой способ её получения. Указанный результат достигается тем, что в таблетке ядерного топлива в микроструктуре каждого металлокластера поры размером 1-5 мкм распределены по границам зёрен, а внутри зёрен расположены преимущественно поры наноразмеров. Кроме того, металлокластеры составляют от 0,01 до 1,0 мас.%. Согласно изобретению предусмотрен способ изготовления таблетки ядерного топлива, включающий осаждение гидроксидов металла в две стадии, имеющих разный pH. При этом металлический уран расплавляют при температуре выше 1150°C, осуществляют спекание в незначительном количестве жидкой фазы при температуре от 1600 до 2200°C в водородной среде до образования диоксида урана, в структуре которого диспергированы металлокластеры. Выявляют посредством рентгеновского фотонного спектроскопа новую структуру таблетки UO₂ и дополнительную химическую связь U-U.

B1**034523****034523****B1**

Изобретение относится к атомной энергетике, а именно к реакторным топливным элементам и их блокам, в частности к составу твердых керамических топливных элементов на основе диоксида урана, предназначенных и обладающих свойствами, необходимыми для их использования в ядерных реакторах различного назначения.

Известна таблетка наноструктурированного ядерного топлива (варианты), которая содержит спрессованный и спеченный порошок смеси однородных по эффективному размеру и плотности частиц соединения U и наноалмаза, кроме того, она может содержать спрессованный и спеченный порошок смеси частиц соединения (U, Pu) и наноалмаза (патент № 2467411 RU, опубл. 20.11.2012).

Однако несмотря на повышенную прочность и термостойкость известной таблетки она имеет невысокую теплопроводность, кроме того, введение более 1% наноалмаза в UO_2 или (U, Pu) O_2 приводит к снижению эффективной плотности ядерного топлива и может создать аварийную ситуацию при работе реактора, т.к. при нагреве до 2000°C без доступа воздуха алмаз спонтанно переходит в графит и взрывообразно разрушается на мелкие части.

Известны таблетка ядерного топлива высокого выгорания и способ ее изготовления (варианты), в которых таблетка на основе диоксида урана содержит оксиды алюминия и кремния, равномерно распределенные по всему объему таблетки, причем по отношению к урану содержание алюминия составляет от 0,005 до 0,03 мас.%, кремния - от 0,003 до 0,02 мас.%, массовое отношение алюминия к кремнию составляет от 1,5 до 4, размер зерна диоксида урана изменяется в пределах от 20 до 45 мкм. Таблетка может дополнительно содержать оксид гадолиния, который в виде твердого раствора с диоксидом урана равномерно распределен по всему объему таблетки, причем содержание оксида гадолиния по отношению к урану составляет от 0,3 до 10,0 мас.% или содержать оксид эрбия, который в виде твердого раствора с диоксидом урана равномерно распределен по всему объему таблетки, причем содержание оксида эрбия по отношению к урану составляет от 0,3 до 0,8 мас.% (патент № 2376665 RU, опубл. 20.12.2009).

Однако несмотря на то что результатом известной таблетки является повышение глубины выгорания топлива при его эксплуатации до 70-100 МВт-сут/кг U, она не обладает простой структурой, составом и повышенной теплопроводностью. Кроме того, она не предназначена для использования работы реактора в маневренном режиме. Способ ее производства имеет высокую себестоимость.

Известна таблетка ядерного топлива на основе диоксида урана, содержащая спрессованный и спеченный порошок смеси диоксида урана с добавкой оксида эрбия (Er_2O_3), содержание которого в ядерном топливе составляет от 0,46 до 0,64 вес. % по эрбию при условной массовой доле U-235 в ядерном топливе от 2,6 до 2,8 мас.%. Причем открытая пористость спрессованной и спеченной смеси диоксида урана (UO_2) с добавкой оксида эрбия не превышает 1 мас.% (патент № 2157568 RU, опубл. 10.10.2000).

Несмотря на то что добавка оксида эрбия повышает глубину выгорания топлива, она приводит к понижению теплопроводности топлива, а следовательно, к увеличению градиента температуры по радиусу таблетки и не способствует устойчивой работе реактора в маневренном режиме.

Известна топливная композиция 40 мас.% UO_2 +60 мас.% MgO с теплопроводностью 5,7 Вт/м-град. при температуре 1000°C (в ~1,5 раза выше расчетной теплопроводности) (I.S. Kurina, V.N. Lopatinsky, N.P. Yermolayev, N.N. Shevchenko. Research and Development of MgO based matrix fuel. - Proceedings of a Technical Committee meeting held in Moscow, 1-4 October 1996. IAEA-TECDOC-970, 1997, p. 169-181).

Однако известная топливная композиция UO_2 +MgO содержит значительное количество разбавителя - MgO (60 мас.%). В реакторах существующих типов полная загрузка топливом такого состава невозможна. Для использования в существующих быстрых или тепловых реакторах потребуется увеличение концентрации ^{235}U в топливе UO_2 +MgO. Следовательно, требуются значительные экономические затраты, связанные с повышением обогащения топлива по ^{235}U и изменением аппаратного оформления процесса производства топлива в соответствии с ядерной безопасностью.

Известна таблетка ядерного топлива, которая является композитной и представляет собой урандиоксидную матрицу с расположенной в ней особым образом теплопроводящей фазой. Направление теплового потока в топливе совпадает с ориентацией теплопроводной фазы. Тепло передается монокристаллическими частицами оксида бериллия игольчатой либо пластинчатой формы размерами 40-200 мкм, оптически прозрачными, диспергированными в урандиоксидной матрице (патент № 2481657, опубл. 10.05.2013).

Однако несмотря на то что известная таблетка позволяет повысить теплопроводность ее материала, за счет композитной структуры топлива, она не обладает особой структурой, имеющей нанопоры внутри зерен и металлокластеры.

Известна таблетка ядерного топлива (варианты), содержащая спрессованный и спеченный порошок смеси однородных по плотности и эффективному размеру частиц соединения урана и углеродных каркасных структур. Вариантом является зонированная таблетка, при этом центральная цилиндрическая зона таблетки имеет более низкое, а внешняя кольцевая зона - более высокое объемное содержание углеродных каркасных структур. В частных случаях исполнения содержание углеродных каркасных структур (фуллеренов, углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон) в порошке смеси составляет 1,5-12,5 об.% для смеси с UO_2 и 1,2-10,4 об.% для смеси с UN (патент № 2469427 RU, опубл. 10.12.2012).

Однако несмотря на то что известная таблетка имеет повышенную прочность, термостойкость, замедление процессов возникновения и развития в ней трещин, снижение вероятности ее разрушения, она не обеспечивает достаточно высокую теплопроводность с повышением температур, вытекающую из ее надежной особой структуры, и простого состава диоксида урана.

Известна смоделированная композитная таблетка ядерного топлива, содержащая в своем составе до 3 мас.% частиц упорядоченного графита или карбида кремния с высокой теплопроводностью, что позволяет повысить теплопроводность таблетки. В известном техническом решении композитная гранула ядерного топлива содержит композитное тело, включающее матрицу UO_2 и множество частиц высоких пропорций, диспергированных в ней, где эти частицы высоких пропорций имеют теплопроводность выше, чем таковая у матрицы UO_2 (Заявка № РСТ/US 2010/043307; номер международной публикации WO 2011/014476, опубл. 03.02.2011).

Однако высокотеплопроводные частицы в объеме известной таблетки представляют собой волокна длиной от 0,25 до 1,25 см и шириной (диаметром) от 5 до 15 мкм, которые при смешивании и прессовании разрушаются (разламываются, скручиваются и т.д.), теряя свою функцию повышения теплопроводности таблетки. Кроме того, введение до 3 мас.% упорядоченного графита или карбида кремния в UO_2 приводит к снижению ураноемкости ядерного топлива, а добавка графита может создать аварийную ситуацию при работе реактора.

Известен метод для производства топливных гранул, топливных сборок, метод для производства тепловыделяющих сборок, и урансодержащий порошок для этого. Среди топливных стержней (13, 14, 15, 16, 17, 18, 19), входящих в состав ТВС, топливные стержни (16, 17, 18) - с небольшой добавкой гадолиния, каждый из которых содержит оксид урана, имеющий степень обогащения более 5%, и композицию оксида Gd. Композиция оксида гадолиния - это оксид, содержащий гадолиний и редкоземельный элемент A, отличный от гадолиния, композиция представлена химической формулой $\text{A}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-0,5x}$ или $\text{A}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,5x}$. Редкоземельный элемент A может быть церий (Ce), лантан (La), эрбий (Er) или тому подобное. (Номер международной заявки РСТ/JP 2009/001708, дата подачи 14.04.2009; номер международной публикации WO 2009/128250, дата публикации 22.10.2009).

Известен способ получения топливной композиции для реакторов на быстрых нейтронах, заключающийся в приготовлении растворов делящихся материалов, осаждении аммиаком, термической обработке порошка до оксидов делящихся материалов, с последующим прессованием и спеканием таблеток, в котором на стадии приготовления растворов дополнительно вводят растворы магния и железа, а железо восстанавливают до металлического состояния (патент № 2098870 RU, опубл. 10.12.1997 г.).

Однако известный способ не позволяет получить более надежную особую структуру и простой состав топливной таблетки диоксида урана, обладающей повышенной, а именно выше справочных данных, теплопроводности топлива с ростом температуры.

Известен способ получения изделий из керамики, включающий операции осаждения карбоната, гидроксида, оксалата металла и т.д. из раствора, термической обработки осадка, формования и спекания, причем нижний предел температуры термической обработки осадка ограничивается температурой перекристаллизации, т.е. морфологического изменения формы частиц (патент № 2135429 RU, опубл. 27.08.1999 г.).

Однако известный способ не позволяет получить таблетку диоксида урана, обладающую повышенной, а именно выше справочных данных, теплопроводностью топлива при увеличении температуры.

Известен способ получения таблеток ядерного топлива на основе диоксида урана, заключающийся в добавлении к исходному мелкодисперсному диоксиду урана нанодисперсного гидрида урана, тщательном перемешивании компонентов, высушивании смеси в вакууме при 300-330°C, в результате чего происходит реакция разложения гидрида урана до металла, прессовании из высушенного продукта таблеток и спекании их в динамическом вакууме при 1500-1550°C (патент № 2459289 RU, опубл. 20.08.2012).

Однако известный способ не позволяет получить надежную особую структуру таблетки топлива и простого состава диоксида урана, результат которых проявляется в повышении, а именно выше справочных данных, теплопроводности топлива с ростом температуры.

Известны модификация топливных таблеток из диоксида урана, включающая введение в стандартный порошок UO_2 добавок, содержащих аммиак, и усовершенствование технологии изготовления этих таблеток, а также способ изготовления оксидных керамических материалов, включающий получение осадка, содержащего одновременно частицы разных размеров, в том числе наночастицы, с последующим прокаливанием при оптимальной температуре, прессование и спеканием (Курина И.С. Усовершенствование технологий изготовления топлива диоксида урана для улучшения эксплуатационных характеристик // Сборник материалов 1-й Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети "Функциональные наноматериалы для энергетики". - М: НИЯУ МИФИ, 2011, с. 117-146).

В известной публикации описаны общие подходы модификации топливных таблеток из диоксида урана, которые без их творческой проработки не позволяют получить надежную особую структуру и простого состава таблетки топлива диоксида урана, обладающей повышенной, а именно выше справочных данных, теплопроводностью топлива с ростом температуры.

Наиболее близким техническим решением являются свойства таблетки ядерного топлива, которая является композитной и представляет собой урандиоксидную матрицу, с расположенной в ней особым образом теплопроводящей фазой из BeO. Направление теплового потока в топливе совпадает с ориентацией теплопроводной фазы. Тепло передается диспергированными в урандиоксидной матрице оптически прозрачными монокристаллическими частицами оксида бериллия игольчатой либо пластинчатой формы, размерами 40-200 мкм, содержание которых в топливе составляет 1-10 мас.%. Расчетом показано, что при 1000°C повышение теплопроводности при содержании BeO 3 мас.% по сравнению с топливом в виде UO_2 будет не менее 21% (патент № 2481657, опубл. 10.05.2013).

Однако повышенная теплопроводность в известной таблетке достигается только при условии совпадения теплового потока с ориентацией теплопроводной фазы, чего практически невозможно добиться при изготовлении (перемешивании, прессовании) таблетки. Кроме того, изготовление такой теплопроводной фазы монокристаллического оксида бериллия является сложным объемным производством, что значительно удорожает изготовление ядерного топлива, а введение достаточно большого количества BeO в UO_2 приводит к снижению ураноемкости топлива. Кроме того, оксид бериллия является отражателем и замедлителем нейтронов и его добавка изменит физику реактора.

Наиболее близким к заявляемому способу изготовления таблетки ядерного топлива является способ изготовления изделий из оксидной керамики с повышенной теплопроводностью, включающий операции приготовления кислотного раствора, содержащего не менее одного катиона металла, в том числе делящегося, осаждения соли или гидроксида металла, термической обработки осадка при температуре не ниже температуры морфологического изменения формы частиц осадка, формования изделий и их спекания, в котором осаждение проводят двумя способами:

гидроксид металла осаждают аммиаком в две стадии, причем pH на первой стадии ниже pH полного осаждения металла не менее чем на 0,5, а pH на второй стадии составляет 9,5-10,5;

соль в виде оксалата металла осаждают концентрированным раствором щавелевой кислоты с избытком от стехиометрии не менее 20%.

При этом в осадке обеспечивают образование крупных частиц размером не менее 0,1 мкм и 0,05-2,0 мас.% наночастиц размером не более 30 нм (патент № 2323912 RU, опубл. 10.05.2008).

Однако известный способ не позволяет получить таблетку ядерного топлива диоксида урана без каких-либо инородных добавок с особой структурой и повышенной, а именно выше справочных данных, теплопроводностью при повышении температуры.

Задачей настоящего изобретения является разработка более надежной особой структуры и простого состава диоксида урана без инородных добавок топливной таблетки, и простого способа ее получения, результат которых проявляется в приближении к свойствам монокристалла и в повышении, а именно выше справочных данных, теплопроводности топлива с ростом температуры.

При реализации изобретения достигаются следующие технические результаты.

Предлагаемая таблетка и способы ее изготовления просты в исполнении, имеют низкую себестоимость.

Предлагаемая таблетка имеет более надежную особую структуру и простой состав диоксида урана без инородных добавок.

Предлагаемая таблетка, изготовленная предлагаемыми способами, приближена к свойствам монокристалла, практически не имеет пористости внутри зерен. Кроме того, имеет повышенную, а именно выше справочных данных, теплопроводность с ростом температуры.

Предлагаемая таблетка имеет повышенную пластичность за счет образования металлокластеров и позволяет устойчиво работать реактору в маневренном режиме.

На достижение указанных технических результатов оказывают влияние следующие существенные признаки. Поставленная задача решается тем, что в таблетке ядерного топлива с повышенной теплопроводностью, содержащей спрессованный и спеченный порошок диоксида урана, структура выполнена

из равномерно распределенных по границам зерен и внутри зерен пор, при этом внутри зерен расположены нанопоры размером от ≤ 3 до 200 нм, составляющие не менее 50% общей пористости;

из равномерно распределенных в материале таблетки металлокластеров в виде химических соединений U_2 и U_2^{2+} , окруженных UO_2 , при этом общее содержание металлокластеров составляет от 0,01 до 2 мас.%.

Для получения таблетки ядерного топлива с повышенной теплопроводностью используют способ ее изготовления, включающий осаждение полиураната аммония, прокаливание, восстановление, прессование и спекание смеси порошка диоксида урана, в котором осаждение проводят одновременным сливанием растворов уранилнитрата и аммиака в пульпу при температуре 55-60°C в две стадии: на первой стадии поддерживают pH от 6,5 до 6,7, на второй стадии проводят доосаждение полиураната аммония при pH от 9,0 до 10,5, прокаливание осуществляют при температуре 600-650°C, восстановление до UO_2 проводят в водороде при 680-700°C, затем проводят прессование, спекание при температуре от 1600 до 2200°C в водородно-азотной среде. Процесс спекания проводят в незначительном количестве жидкой фазы, образующейся за счет восстановления локальных участков в UO_2 с образованием металлокластеров и их расплавления при температуре выше 1150°C, что позволяет сформировать особую структуру

диоксида урана с наличием металлокластеров в виде химических соединений U_2 и U_2^{2+} , а также нанопор в зернах таблетки.

В варианте расширения диапазона использования способа осаждение полиураната аммония проводить одновременным сливанием азотнокислого раствора, который содержит уран и добавку металла, и раствора аммиака в пульпу при температуре 55-60°C в две стадии: на первой стадии поддерживают значение pH от 7,0 до 7,2, на второй стадии проводят доосаждение при значении pH от 8,0 до 8,5, при этом в качестве добавки в раствор использовать растворимую соль, содержащую один из катионов металла, такого как хром, олово, титан, алюминий и др.

Для получения таблетки ядерного топлива с повышенной теплопроводностью используют также способ ее изготовления, включающий введение путем механического смешивания в порошок UO_2 добавки в количестве от 0,01 до 0,5 мас.%, содержащей аммиак, при этом в качестве добавки использовать: бикарбонат аммония, парафенилендиамин, триазол. При этом в процессе спекания добавка разлагается, выделяется водород, способствующий частичному восстановлению прилегающих к добавке локальных участков диоксида урана в объеме таблетки с образованием металлокластеров, которые расплавляются при температуре выше 1150°C, в результате чего спекание осуществляют в незначительном количестве жидкой фазы при температуре от 1600 до 2200°C в водородсодержащей среде.

Настоящее изобретение поясняют подробным описанием, примерами выполнения и иллюстративным материалом, на котором

фиг. 1 - микроструктура предлагаемой таблетки ядерного топлива согласно изобретению.

фиг. 2 - микроструктура предлагаемой таблетки ядерного топлива диоксида урана с размерами пор от ≤ 3 до 200 нм, составляющими $\geq 50\%$ всего объема пор таблетки.

фиг. 3 - микроструктура стандартной таблетки ядерного топлива диоксида урана.

фиг. 4 - график температурной зависимости теплопроводности таблеток ядерного топлива диоксида урана.

фиг. 5 - таблица температурной зависимости теплопроводности различных таблеток диоксида урана.

Таблетка ядерного топлива с повышенной теплопроводностью (далее таблетка) содержит структуру из спрессованного и спеченного порошка диоксида урана (фиг. 1). Структура таблетки выполнена из равномерно распределенных по границам зерен пор размером 1-5 мкм, а внутри зерен расположены нанопоры, размеры которых измерены и составляют от ≤ 3 до 200 нм (фиг. 2). Количество последних составляет не менее 50% общей пористости. При этом металлокластеры в виде химических соединений U_2 и U_2^{2+} окружены UO_2 . Общее содержание металлокластеров в виде смеси химических соединений U_2 и U_2^{2+} , имеющих химическую связь U-U, составляет от 0,01 до 2 мас.%. Микротвердость таких металлокластеров в 1,5 и более раз ниже справочных данных. Благодаря металлокластерам снижено общее отношение O/U до 1,995-1,999 внутри материала таблетки, а на ее поверхности отношение O/U равно 2,000-2,002 вследствие окисления при хранении на воздухе. В связи с тем, что внутри таблетки UO_2 имеются локальные участки с отношением O/U < 2,00 за счет наличия металлокластеров в виде смеси химических соединений U_2 и U_2^{2+} , повышается теплопроводность таблетки. На фиг. 3, для сравнения, приведена структура стандартной таблетки ядерного топлива диоксида урана, в которой отсутствуют металлокластеры и зерна содержат поры преимущественно 2-5 мкм.

Теплопроводность таблетки после 500-600°C с увеличением температуры повышается и при 1000°C имеет значения, в 1,5-3 раза превышающие справочные и расчетные данные (фиг. 4, 5). Объяснить это можно следующим. Характер температурной зависимости теплопроводности, измеренной классическим методом осевого теплового потока, для предлагаемой таблетки UO_2 очень схож с характером температурной зависимости теплопроводности для монокристаллического UO_2 (Котельников Р.Б. и др. Высоко-температурное ядерное топливо. - М.: Атомиздат, 1978, 432 с.), который выращивается из расплавленной массы и содержит металлокластеры. Для монокристалла теплопроводность не зависит от его размера или ориентации. При 700°C теплопроводность монокристалла на 60% больше средней теплопроводности спеченного поликристаллического UO_2 . При 1000°C теплопроводность монокристалла составляет ~5,9 Вт/м·град., что в ~2,4 раза выше теплопроводности спеченного поликристаллического диоксида урана. Причиной является то, что в монокристаллах значительное количество тепла передается излучением благодаря низкому значению коэффициента поглощения (~ в 10 раз меньше поликристаллического стандартного UO_2). Самое важное совпадение одного из отличий монокристаллического диоксида урана с предлагаемой таблеткой UO_2 - это наличие центров с отношением O/U < 2,00, причем некоторые из этих центров являются включениями металлического урана (Amelinckx C.K. Physical Properties of UO_2 Single Crystals. Euratom Quarterly Report No. 2, 1962, 21 p.; Bates J.L. Thermal Conductivity of UO_2 Improves at High Temperatures. -Nucleonics, 1961, vol. 19, No. 6, p. 83-87).

Пример 1.

Таблетку ядерного топлива с повышенной теплопроводностью изготовили следующим образом.

Осаждение провели одновременным сливанием растворов уранилнитрата и аммиака в пульпу при температуре 55-60°C в две стадии. На первой стадии поддерживали значение pH от 6,5 до 6,7, на второй стадии провели доосаждение при pH, равном 9,5. Прокаливание осуществили при температуре 650°C,

восстановление в водороде до UO_2 - при 680°C . Из полученного порошка UO_2 спрессовали таблетки, которые спекали при температуре 1750°C в водородно-азотной среде. Спекание в жидкой фазе, образующейся за счет восстановления локальных участков в UO_2 с образованием металлокластеров и их расплавления при температуре выше 1150°C , формировало необходимую пористость и структуру таблетки. Новую структуру таблетки UO_2 и дополнительную химическую связь U-U выявили посредством использования метода фотоэлектронной спектроскопии. Структура таблетки имела равномерно распределенные по границам зерен поры размером 1-2 мкм, а внутри зерен - нанопоры размером от ≤ 3 до 200 нм, которые составили не менее 50% общей пористости. При этом спеченные таблетки имели фазовый состав UO_2 и отношение O/U - на 2,001 поверхности таблетки и 1,995 - внутри материала таблетки. В структуре диоксида урана были выявлены диспергированные металлокластеры в виде смеси химических соединений U_2 и U_2^{2+} с химической связью U-U, окруженные UO_2 . Такие металлокластеры смеси U_2 и U_2^{2+} в объеме таблетки составили до 0,2 мас. %.

Пример 2.

Таблетку ядерного топлива с повышенной теплопроводностью изготовили следующим образом.

Осуществили осаждение одновременным сливанием азотнокислого раствора, который содержал уран и добавку металла, а также раствора аммиака в пульпу при температуре $55-60^\circ\text{C}$ тоже в две стадии. При этом на первой стадии поддерживали значение pH от 7,0 до 7,2, а на второй стадии провели доосаждение при pH, равном 8,0. В качестве добавки металла использовали оксид хрома. В процессе осаждения гидроксид хрома осаждался в виде наночастиц, которые являлись катализаторами для образования уран-содержащих металлокластеров. Спекание в жидкой фазе, образующейся за счет восстановления локальных участков в UO_2 с образованием металлокластеров и их расплавления при температуре выше 1150°C , формировало необходимую пористость и структуру таблетки.

Новую структуру таблетки UO_2 и дополнительную химическую связь U-U выявили с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии. Структура таблетки имела равномерно распределенные по границам зерен поры размером 1-2 мкм, а внутри зерен - нанопоры размером от ≤ 3 до 200 нм, которые составили не менее 50% общей пористости. При этом спеченные таблетки имели фазовый состав UO_2 и отношение O/U 2,002 - на поверхности таблетки и 1,998 - внутри материала таблетки. В структуре диоксида урана были выявлены диспергированные металлокластеры в виде смеси химических соединений U_2 и U_2^{2+} с химической связью U-U, окруженные UO_2 . Такие металлокластеры смеси U_2 и U_2^{2+} в объеме таблетки составили до 0,1 мас. %.

Пример 3.

В порошок диоксида урана, изготовленный по стандартной технологии, добавили 0,5 мас. % порошка 4-амино-1,2,4-триазола (далее - триазола), механически перемешали. Спрессовали таблетки, которые спекли при температуре 1750°C в водородсодержащей среде. При спекании аммиак, содержащий радикал триазола, разложился, выделяя водород, способствующий частичному восстановлению прилегающих к триазолу локальных участков диоксида урана в объеме таблетки с образованием металлокластеров. Спекание проводили при температуре 1750°C . При температуре выше 1150°C металлокластеры расплавились, в результате чего спекание осуществляли в незначительном количестве жидкой фазы в водородсодержащей среде, что сформировало образование необходимой пористости и структуры таблетки. Новую структуру таблетки UO_2 и дополнительную химическую связь U-U выявили с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии. Структура таблетки имела равномерно распределенные по границам зерен поры размером 1-3 мкм, а внутри зерен - нанопоры размером от ≤ 3 до 200 нм, которые составили не менее 50% общей пористости. При этом спеченные таблетки имели фазовый состав UO_2 и отношение O/U 2,002 - на поверхности таблетки и 1,999 - внутри материала таблетки. В структуре диоксида урана были выявлены диспергированные металлокластеры в виде смеси химических соединений U_2 и U_2^{2+} с химической связью U-U, окруженные UO_2 . Такие металлокластеры смеси U_2 и U_2^{2+} в объеме таблетки составили до 0,05 мас. %.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

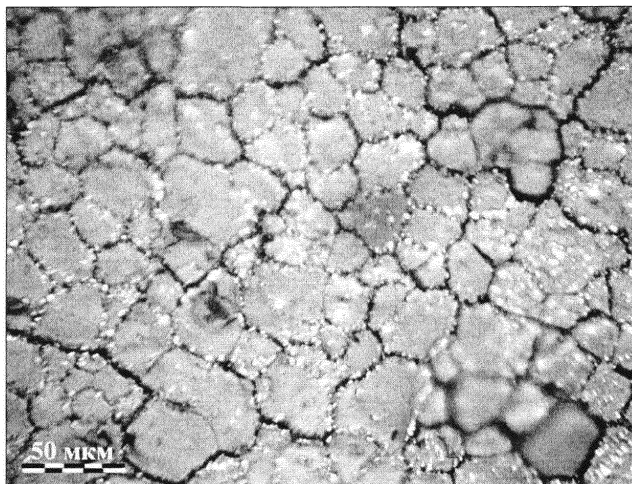
1. Способ изготовления таблетки ядерного топлива из спрессованного и спеченного порошка диоксида урана, включающий осаждение полиураната аммония в две стадии, прокаливание, восстановление, прессование и спекание порошка смеси диоксида урана, отличающийся тем, что осаждение проводят одновременным сливанием растворов уранилнитрата и аммиака при температуре $55-60^\circ\text{C}$ в две стадии: на первой стадии поддерживают pH от 6,5 до 6,7, на второй стадии проводят доосаждение полиураната аммония при pH от 9,0 до 10,5; спекание проводят при температуре от 1600 до 2200°C в водородно-азотной среде в незначительном количестве жидкой фазы, образующейся за счет восстановления локальных участков в UO_2 с образованием металлокластеров и их расплавления при температуре выше 1150°C , с образованием в структуре UO_2 металлокластеров в виде химических соединений U_2 и U_2^{2+} , а также нанопор в зернах таблетки.

2. Способ изготовления таблетки ядерного топлива из спрессованного и спеченного порошка диоксида урана, включающий осаждение полиураната аммония в две стадии, прокаливание, восстановление,

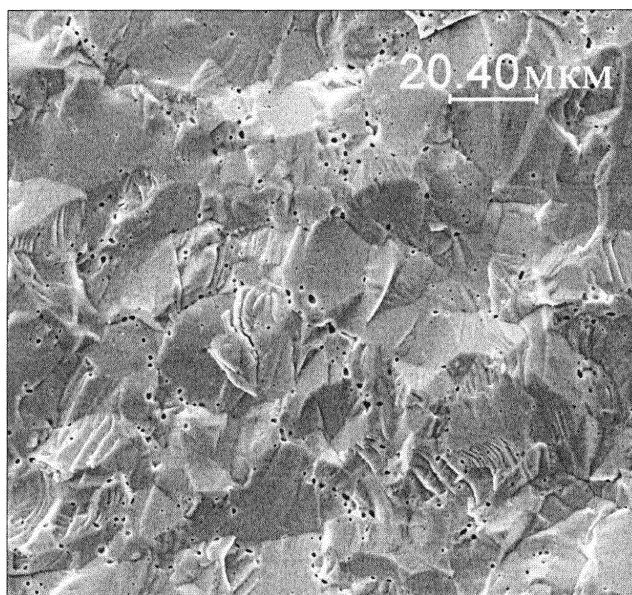
прессование и спекание порошка смеси диоксида урана, отличающийся тем, что осаждение полиураната аммония проводят одновременным сливанием азотнокислого раствора, который содержит уран и добавку металла, и раствора аммиака при температуре 55-60°C в две стадии: на первой стадии поддерживают pH от 7,0 до 7,2, на второй стадии проводят доосаждение при pH от 8,0 до 8,5; спекание проводят при температуре от 1600 до 2200°C в водородно-азотной среде в незначительном количестве жидкой фазы, образующейся за счет восстановления локальных участков в UO_2 с образованием металлокластеров и их расплавления при температуре выше 1150°C, с образованием в структуре UO_2 металлокластеров химических соединений U_2 и U_2^{2+} , а также нанопор в зернах таблетки.

3. Способ по пп.1, 2, отличающийся тем, что вводят механическим смешиванием в порошок UO_2 добавку в количестве от 0,01 до 0,5%, содержащую аммиак.

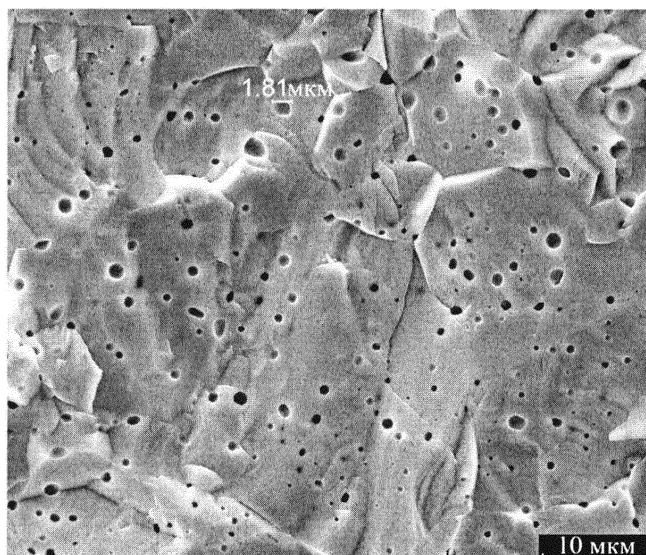
4. Способ по п.3, отличающийся тем, что в качестве добавки, содержащей аммиак, используют бикарбонат аммония, триазол, парафенилендиамин.



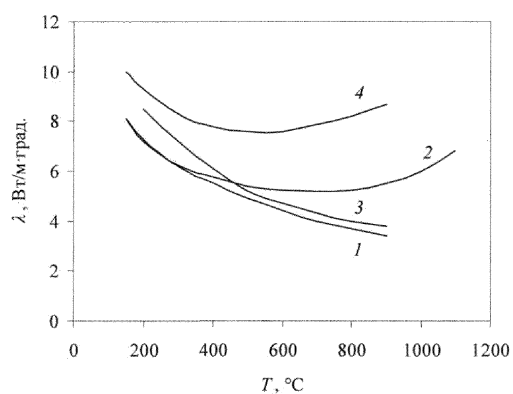
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



- 1 – поликристаллический UO_2 по данным (J.H. Fink and M.C. Petry. Thermophysical Properties of Uranium Dioxide. ANL/Re-97/2).
 2 – монокристаллический UO_2 по данным (Котельников Р.Б. и др. Высокотемпературное ядерное топливо. – М.: Атомиздат, 1978, 432с.);
 3 – стандартная таблетка UO_2 ;
 4 – предлагаемая таблетка UO_2 , согласно изобретению.

Фиг. 4

Темпе- ратура, °C	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·град., таблеток UO ₂			
	Литературные данные		стандартной	предлагаемой
	поликристал- лической *)	монокристал- лической **)		
150	8,1	8,1		10
200	7,3	7,2	8,5	9,3
300	6,2	6,25	7,2	8,3
400	5,5	5,75	6,1	7,8
500	4,9	5,4	5,2	7,6
600	4,4	5,25	4,7	7,6
700	4	5,2	4,3	7,85
800	3,7	5,25	4	8,2
900	3,4	5,5	3,8	8,7
1000		6		

*) по данным (J.H. Fink and M.C. Petry. Thermophysical Properties of Uranium Dioxide. ANL/Re.- 97/2).

**) по данным (Котельников Р.Б. и др. Высокотемпературное ядерное топливо. – М.: Атомиздат, 1978, 432с).

Фиг. 5



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2