(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월10일
(11) 등록번호 10-1927276
(24) 등록일자 2018년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G21C 3/58 (2006.01) *G21C 3/04* (2006.01)
G21C 3/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G21C 3/58 (2013.01)
G21C 3/044 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7006958
(22) 출원일자(국제) 2014년11월21일
심사청구일자 2016년11월23일
(85) 번역문제출일자 2016년03월16일
(65) 공개번호 10-2016-0090281
(43) 공개일자 2016년07월29일
(86) 국제출원번호 PCT/RU2014/000882
(87) 국제공개번호 WO 2015/080626
국제공개일자 2015년06월04일
(30) 우선권주장
2013152247 2013년11월26일 러시아(RU)
(56) 선행기술조사문헌
JP2737350 B2*
KR1020040047522 A*
KR1020150059893 A
US20120183116 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
조인트 스탁 컴퍼니 " 아크메-엔지니어링"
러시아 115035 모스크바 스트릿 1 13 퍄트니츠카야 유엘.
(72) 발명자
쿠리나 이리나 세묘노브나
러시아 249035 칼루츠카야 오블. 오브닌스크 8-70 프로스펙트 마르크사
포포브 뱌체슬라브 바실예비치
러시아 249034 칼루츠카야 오블. 오브닌스크 24-193 울. 잉겔'사
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 이용호

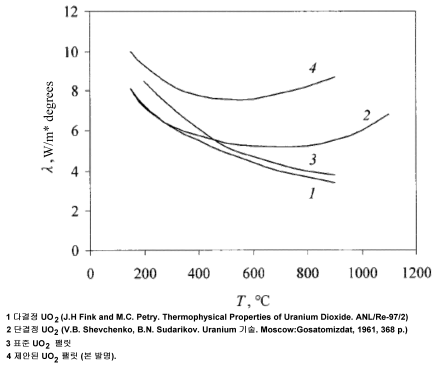
(54) 발명의 명칭 **개선된 열전도율을 갖는 핵 연료 펠릿 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 핵 물리학, 구체적으로는 원자로 연료 요소 및 그 유닛, 특히 다목적 원자로에서 사용되기 위한 특성을 발휘하는 우라늄 이산화물에 기초한 고체 세라믹 연료 요소의 조성에 관한 것이다. 결과는 불균질한 연료 펠릿 첨가제를 포함하지 않는 더욱 신뢰할 수 있는 특수 구조 및 단순 조성의 우라늄 이산화물이고, 이것은 온도

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4



1 다결정 UO_2 (J.H Fink and M.C. Petry. Thermophysical Properties of Uranium Dioxide. ANL/Re-97/2)
2 단결정 UO_2 (V.B. Shevchenko, B.N. Sudarikov. Uranium 기술. Moscow:Gosatomizdat, 1961, 368 p.)
3 표준 UO_2 펠릿
4 제안된 UO_2 펠릿 (본 발명).

증가 시에 특히 기준 데이터를 초과하는 개선된 열전도율을 갖는 단결정의 특성에 접근한다. 이 결과는 1 내지 5 마이크론 크기의 기공이 핵 연료 펠릿 내의 각각의 금속 클러스터의 미세구조 내에서 결정립의 주위를 따라 분산되어 있고, 결정립 내에는 주로 나노 크기인 기공이 위치되는 것에 의해 달성된다. 또한, 이 금속 클러스터는 0.01 내지 1.0 질량%를 포함한다. 본 발명은 2 개의 단계로 상이한 pH 레벨을 갖는 금속 수산화물을 석출시키는 단계를 포함하는 핵 연료 펠릿을 제조하는 방법을 제공한다. 우라늄 금속은 1150℃를 초과하는 온도에서 용융되고, 내부에 금속 클러스터가 분산되어 있는 구조의 우라늄 이산화물이 형성될 때까지 수소 매체 내에서 1600 내지 2200℃의 범위의 온도에서 소량의 액체 상 내에서 소결단계가 실행된다. UO_2 펠릿의 새로운 구조 및 추가의 U-U 화학 결합을 확인하기 위해 X선 광자 분광기가 사용된다.

(52) CPC특허분류
G21C 3/623 (2013.01)
G21C 2003/045 (2013.01)
Y02E 30/38 (2013.01)

(72) 발명자
루미안체브 블라디미르 니콜라에비치
러시아 249033 칼루츠카야 오블. 오브닌스크 11-24 울. 블로킨체바
루사노브 알렉산더 에브게니비치
러시아 249032 칼루츠카야 오블. 오브닌스크 8-7 울. 츠베츠나야
로고브 스테판 게르기비치
러시아 249034 칼루츠카야 오블. 오브닌스크 34-30 울. 가가리나
샤릭폴로브 새드 미르패소비치
러시아 143083 모스코브스카야 오블. 오딘초브스키 알-엔 31-39 포스. 산. "발비카"

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

압축 및 소결된 우라늄 이산화물 분말의 구조물을 포함하는 개선된 열전도율을 갖는 핵 연료 펠릿의 제조 방법으로서, 상기 펠릿의 구조는 결정립계를 따라 그리고 결정립의 내부에 균일하게 분포된 기공으로 구성되고, 0 및 2^{+}의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 나노기공 및 금속 클러스터가 상기 결정립의 내부에 위치되며, 상기 나노기공은 1 내지 200 ㎚의 크기를 갖고, 총 공극률의 적어도 50%를 구성하고,

상기 핵 연료 펠릿의 제조 방법은, 상기 제조 방법은 2 개의 단계로 pH를 갖는 금속 수산화물을 침착하는 단계, 소각하는 단계, 우라늄 이산화물 혼합물 분말을 소결하고 압축하는 단계, X선 광자 분광계를 적용하는 단계를 포함하고, 상기 침착하는 단계는 2 개의 단계로 55-60±2℃에서 우라닐 질산염 및 암모니아 용액을 버퍼로 동시에 드레이닝(draining)함으로써 수행되고, 상기 2 개의 단계 중 제 1 단계에서 pH는 6.5 내지 6.7에 유지되고, 상기 2 개의 단계 중 제 2 단계에서 폴리우라네이트 암모니아(PUA)의 최종 침착은 9.0 내지 10.5의 pH 레벨에서 수행되고, 상기 소각하는 단계는 UO_2가 환원될 때까지 600 내지 680℃의 온도에서 수행되고, 우라늄 금속은 1150℃를 초과하는 온도에서 용융되고, 상기 소결하는 단계는 금속 클러스터가 형성될 때까지 1600 내지 2200℃의 온도에서 수소-질소 매체 내에서 소량의 액체상 내에서 수행되는, 핵 연료 펠릿의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 침착하는 단계는 2 개의 단계로 55-60±2℃에서 우라늄을 포함하는 질산 용액 및 첨가되는 금속 및 암모니아를 상기 버퍼로 동시에 드레이닝함으로써 수행되고, 상기 제 1 단계에서 pH는 7.0 내지 7.2에 유지되고, 상기 제 2 단계에서 폴리우라네이트 암모니아(PUA)의 최종 침착은 8.0 내지 8.5의 pH 레벨에서 수행되는, 핵 연료 펠릿의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

0.01 내지 0.5%의 양의 암모니아-함유 첨가제가 교반에 의해 UO_2 분말 내에 첨가되는, 핵 연료 펠릿의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

암모니아-함유 첨가제로서 암모니아 탄산염 또는 중탄산염, 파라페닐렌디아민, 트리아졸 등이 사용되는, 핵 연

료 펠릿의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 원자력 산업, 특히 그 원자로 연료 요소 및 유닛, 특히 다목적 원자로에서의 용도를 위한 특성을 발휘하는 우라늄 이산화물에 기초한 고체 세라믹 연료 요소의 조성에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노-구조의 핵 연료의 펠릿(그것의 실시형태)은 효과적 크기 및 밀도로 균일한 U 화합물의 입자와 나노다이아몬드의 혼합물의 압축 및 소결된 분말을 포함하는 것으로 알려져 있고, 또한 이것은 화합물 (U, Pu)의 입자 및 나노다이아몬드의 혼합물의 압축 및 소결된 분말을 포함할 수 있다(특허 번호 2467411RU. 2012년 11월 20일 공개됨).

[0003] 그러나, 공지된 펠릿은 개선된 강도 및 내열성에도 불구하고, 낮은 열전도율을 갖고, 더욱이 UO_2 또는 $(U,Pu)O_2$ 내에 1%를 초과하는 나노다이아몬드의 도입은 핵 연료의 효과적인 밀도를 감소시키고, 다이아몬드가 공기와의 접촉 없이 2000℃까지 가열되는 경우에 반응하여 자발적으로 흑연을 형성하고, 작은 파편으로 폭발하므로 원자로 가동 중에 사고를 초래할 수 있다.

[0004] 고연소도의 핵 연료 펠릿 및 그 제조 방법(실시형태)은 공지되어 있고, 여기서 우라늄 이산화물에 기초한 펠릿은 알루미늄 및 이 펠릿 체적 내에 균일하게 분산된 실리콘 산화물을 포함하고, 여기서 우라늄에 대한 알루미늄의 함량은 0.005 내지 0.03 중량%, 실리콘의 함량은 0.003 내지 0.02 중량%이고, 알루미늄 대 실리콘의 중량비는 1.5 내지 4, 우라늄 이산화물 결정립의 크기는 20 내지 45 μm이다. 또한, 이 펠릿은 우라늄 이산화물과의 고용체로서 펠릿 체적 내에 균일하게 분산된 가돌리늄 산화물을 포함할 수 있고, 여기서 우라늄에 대한 가돌리늄 산화물의 함량은 0.3 내지 10.0 중량%이고, 또는 우라늄 이산화물과의 고용체로서 펠릿 체적 내에 균일하게 분산된 에르븀 산화물을 포함하고, 여기서, 우라늄에 대한 에르븀 산화물의 함량은 0.3 내지 0.8 중량%이다(특허 번호 2376665RU, 2009년 12월 20일에 공개됨).

[0005] 그러나, 공지된 펠릿은 그 가동 중에 최대 70 내지 100 MW·일/kg U의 증가된 연료 연소도를 유발함에도 불구하고, 이것은 단순한 구조, 조성, 또는 향상된 열전도율을 소유하지 않는다. 더욱이, 이것은 원자로의 가동 후의 장하(load)를 목적으로 하지 않는다. 그 제조 방법은 높은 생산 비용을 특징으로 한다.

[0006] 에르븀 산화물(Er_2O_3)과 우라늄 이산화물의 혼합물의 압축 및 소결된 분말을 함유하는 우라늄 이산화물에 기초한 핵 연료 펠릿은 공지되어 있고, 핵 연료 내에서의 에르븀 산화물의 함량은 2.6 내지 2.8 중량%의 핵 연료 내의 U-235의 공칭 중량 백분율에서 에르븀에 의해 0.46 내지 0.64 중량%이다. 에르븀 산화물과 우라늄 이산화물(UO_2)의 압축 및 소결된 혼합물의 효과적인 공극률은 1%를 초과하지 않는다(특허 번호 2157568RU. 2000년 10월 10일에 공개됨).

[0007] 연료 연소도는 에르븀 산화물을 첨가함으로써 증가되지만, 이것은 연료의 열전도율을 감소시키므로, 펠릿의 반경방향의 온도 구배를 증가시키고, 원자로의 가동 후의 안정된 장하에 기여하지 않는다.

[0008] 40 중량%의 UO_2 + 60 중량%의 MgO의 연료 조성은 1000℃에서 5.7 W/m·도의 열전도율(설계 열전도율보다 약 1.5배 더 높음)을 가지는 것으로 알려져 있다(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).

[0009] 그러나, 공지된 UO_2+MgO의 연료 조성은 상당한 양의 희석제(60 중량%의 MgO)를 포함한다. 기존의 원자로를 이와 같은 조성의 연료로 완전히 장전하는 것이 가능하지 않다. 고속 원자로 또는 열중성자 원자로에서의 사용을 위해 UO_2+MgO 연료 내의 ^{235}U의 농도는 증가되어야 한다. 이것은 ^{235}U 내에서 연료의 농축의 증대 및 원자력 안전성에 기초한 연료 생산 공정 기기장치의 개조와 관련되어 상당한 비용을 필요로 한다.

[0010] 특수한 방식으로 내재되는 열-전도성 상을 포함하는 복합재 우라늄 이산화물 매트릭스인 핵 연료 펠릿이 공지되어 있다. 이 연료의 열유속 방향은 열-전도성 상의 배향과 일치된다. 열은 우라늄 이산화물 매트릭스 내에 분산

된 광학적으로 투명한 40 내지 200 μm 크기의 침상 또는 플레이트리트(platelet) 형상의 베릴륨 산화물의 단결정 입자에 의해 전달된다(특허 번호 2481657. 2013년 5월 10일에 공개됨).

[0011] 그러나, 공지된 펠릿은 연료의 복합 구조에 기인되어 자체의 재료의 열전도율을 향상시킬 수 있으나, 이것은 우라늄의 결정립과 금속 클러스터 내에 나노기공을 갖는 특수 구조를 보유하지 않는다.

[0012] 균일한 밀도 및 효과적 입자 크기를 갖는 프레임(frame) 탄소 구조와 우라늄 화합물 입자의 혼합물의 압축 및 소결된 분말을 함유하는 핵 연료 펠릿(실시형태)이 공지되어 있다. 이것의 하나의 실시형태는 구역화(zoned) 펠릿으로서, 여기서 펠릿의 중심의 원통상 구역은 보다 낮은 체적 함량의 프레임 탄소 구조를 갖고, 외부의 환상 구역은 더 높은 체적 함량을 갖는다. 특별한 경우에, 혼합물 분말 내의 프레임 탄소 구조(플러렌, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유)의 함량은 UO_2와의 혼합물의 경우에는 1.5 내지 12.5 체적%이고, UN과의 혼합물의 경우에는 1.2 내지 10.4 체적%이다(특허 번호 2469427RU. 1012년 12월 10일 공개됨).

[0013] 그러나, 이 공지된 펠릿은 개선된 강도, 내열성, 균열 발생 및 발달속도의 감속, 감소된 파괴 확률을 가지지만, 우라늄 이산화물의 확실한 특수 구조 및 단순한 조성으로 인해 증가된 온도에서 충분한 열전도율을 제공할 수 없다.

[0014] 최대 3 중량%의 규칙화 흑연 또는 펠릿의 열전도율을 향상시킬 수 있는 높은 열전도율을 갖는 실리콘 탄화물의 입자를 포함하는 모델화된 복합재 핵 연료 펠릿이 공지되어 있다. 공지된 기술적 해결책에서, 핵 연료의 복합재 결정립은 UO_2 매트릭스와 이 매트릭스 내에 분산된 높은 비율의 많은 입자를 포함하는 복합재 바디를 포함하고, 여기서 높은 비율의 이들 입자는 UO_2 매트릭스의 열전도율보다 높은 열전도율을 갖는다(출원번호 PCT/US2010/043307; 국제공개번호 WO/2011/014476. 2011년 2월 3일에 공개됨).

[0015] 그러나, 공지된 펠릿 내의 높은 열전도율의 입자는 0.25 내지 1.25 cm의 길이 및 5 내지 15 μm의 폭(직경)을 갖는 섬유이고, 이 섬유는 혼합 및 압축될 때 파괴(절단, 비틀림 등)되므로 펠릿의 열전도율 향상의 기능을 상실한다. 또한, UO_2 내에 최대 3%의 규칙화 흑연 또는 실리콘 탄화물을 도입하면 핵 연료의 우라늄 능력이 감소되고, 흑연을 첨가하면 원자로 가동 중에 비상사태를 초래할 수 있다.

[0016] 연료 펠릿, 연료 집합체, 및 이를 위해 적용되는 우라늄 분말의 제조 방법은 공지되어 있다. 연료 집합체를 구성하는 연료봉(13, 14, 15, 16, 17, 18, 19) 중에서 각각 5%를 초과하는 응축율을 갖는 우라늄 산화물을 포함하는 연료봉(16, 17, 18)이 추가되고, Gd 복합재 산화물을 포함한다.

[0017] Gd 복합재 산화물은 가돌리늄 및 가돌리늄 이외의 희토류 원소 B를 함유하는 산화물이고, 화학식 A1-XGdXO_2-0, 5X 또는 A1-XGdXO1.5로 표시된다. 이 희토류 원소는 세륨(Ce), 란타넘(La), 에르븀(Er)일 수 있다(국제출원번호: 국제출원번호: PCT/JP2009/001708, 국제출원일: 4/14/2009; 국제공개번호: WO/2009/128250, 공개일: 10/22/2009년 10월 22일).

[0018] 핵분열성 재료의 핵분열성 재료 용액의 제조, 암모니아로 침착, 핵분열성 재료 산화물의 분말 열처리, 펠릿의 압축 및 소결로 이루어지는 고속 중성자로를 위한 연료 조성의 제조 방법이 공지되어 있고, 여기서 마그네슘 및 철의 용액은 용액 제조 단계에서 첨가되고, 철은 금속 상태로 복원된다(특허 번호 2098870RU. 1997년 12월 10일에 공개됨).

[0019] 그러나, 공지된 방법은 온도 증가 시에 기준 데이터를 초과하는 연료의 개선된 열전도율을 갖는 연료 펠릿의 우라늄 이산화물의 더욱 신뢰할 수 있는 특수 구조 및 단순한 조성을 생산할 수 없다.

[0020] 용액으로부터 금속 탄산염, 수산화물, 옥살산염 등의 침착 작업, 잔류물 열처리, 압축 및 소결을 포함하는 세라믹 생성물의 제조 방법이 공지되어 있고, 여기서 잔류물 열처리의 온도 하한은 재결정화 온도, 즉, 입자 형상의 형태학적 변화의 온도이다(특허 번호 2135429 RU. 1999년 8월 27일에 공개됨).

[0021] 그러나, 공지된 방법은 온도 증가 시에 기준 데이터를 초과하는 연료의 개선된 열전도율을 갖는 연료 펠릿의 우라늄 이산화물의 더욱 신뢰할 수 있는 특수 구조 및 단순한 조성을 생산할 수 없다.

[0022] 초기의 고도로 분산된 우라늄 이산화물에 나노분산된 우라늄 수소화물의 첨가, 성분들의 철저한 혼합, 300 내지 330℃에서 혼합물의 진공 건조 - 여기서 우라늄 수소화물은 금속으로 분해됨 -, 건조 생성물로부터 펠릿의 압축 성형, 1500 내지 1550℃에서 동적 진공 소결하는 것으로 이루어지는 우라늄 이산화물에 기초한 핵연료 펠릿의 제조 방법이 공지되어 있다(특허 번호 2459289RU. 2012년 8월 20일에 공개됨).

[0023] 그러나, 공지된 방법은 온도 증가 시에 기준 데이터를 초과하는 연료의 개선된 열전도율에 기인되는 우라늄 이산화물의 더욱 신뢰할 수 있는 특수 구조 및 단순한 조성을 생산할 수 없다.

[0024] 표준 UO_2 분말에 암모니아-함유 첨가제의 첨가 및 그 생산 공정의 향상, 나노입자를 포함하는 다양한 크기의 입자를 동시에 포함하는 잔류물을 얻는 단계를 포함하는 산화물 세라믹 재료의 제조, 최적 온도에서 소각을 포함하는 우라늄 이산화물의 연료 펠릿의 개질이 공지되어 있다(Kurina I.S. Improvement of Uranium Dioxide Fuel Preparation Technology for Improved Performance // Digest of the 1st All-Russian Workshop of Undergraduate, Post-Graduate Students, Young Researchers in Topical Areas of Activities of the Functional Nanomaterials for Energy National Network for Nanotechnology. Moscow, National Research Nuclear University MEPhI, 2011. PP. 117-146).

[0025] 상기 공보는 구조적 가공 없이 온도 증가 시에 기준 데이터를 초과하는 연료의 개선된 열전도율을 갖는 우라늄 이산화물의 단순한 조성 및 연료 펠릿의 신뢰할 수 있는 특수 구조를 얻을 수 없는 우라늄 이산화물 연료 펠릿의 개질에 대한 일반적 접근방법을 기재하고 있다.

[0026] 가장 근접한 유사한 기술적 해결책은 특수한 방식으로 내재되는 열-전도성 BeO 상을 포함하는 복합재 우라늄 이산화물 매트릭스인 핵 연료 펠릿의 특성에 기초한다. 이 연료의 열유속 방향은 열-전도성 상의 배향과 일치된다. 열은 40 내지 200 μm의 크기의 우라늄 이산화물 매트릭스 내에 분산된 침상 또는 플레이트리트 형상의 베릴륨 산화물의 광학적으로 투명한 단결정 입자에 의해 전달되고, 이것의 연료 내의 함량은 1 내지 10 중량%이다. 계산은 1000 ℃ 및 UO_2의 형태의 연료에 비교되는 3 중량%의 BeO 함량에서의 열전도율의 증가는 21% 미만이 된다는 것을 보여준다(특허 번호 2481657. 2013년 5월 10일에 공개됨).

[0027] 그러나, 공지된 펠릿에서 개선된 전도율은 열 유량이 열-전도성 상의 배향과 일치되는 경우에만 달성되고, 이것은 펠릿의 제조(혼합, 압축) 중에 실제적으로 달성될 수 없다. 또한, 단결정 베릴륨 산화물의 이러한 열전도성 상의 제조는 핵 연료의 생산 비용을 상당히 증가시키는 복잡한 대량 생산 공정이고, 충분히 다량의 BeO를 UO_2에 도입하면 연료 우라늄의 능력의 감소를 초래한다. 더욱이, 베릴륨 산화물은 중성자의 반사체 및 감속제이고, 이것의 첨가는 원자로의 물리특성을 개질시킨다.

[0028] 제안된 것에 가장 근접한 핵 연료 펠릿의 제조 방법은, 핵분열성 양이온을 포함하는 적어도 하나의 금속 양이온을 포함하는 산 용액의 제조 작업, 이 용액으로부터 적어도 하나의 금속의 염 또는 수산화물의 침전, 잔류물 입자 형상의 형태학적 변화의 온도와 적어도 동등한 온도에서 잔류물의 열처리, 생성물의 압축 및 소결 - 여기서 금속 수산화물은 2 개의 단계에서 암모니아에 의해 침천됨 -을 포함하고, 여기서 제 1 단계의 pH값은 완전한 금속 침전의 pH에 비해 적어도 0.5 만큼 낮고, 제 2 단계의 pH는 9.5 내지 10.5이고, 금속 옥살산염의 형태의 염은 적어도 20%의 화학양론 잉여분에 의해 농축된 옥살산 용액에 의해 침전되고, 여기서 적어도 0.1 μm의 큰 입자 및 최대 30 nm의 크기를 갖는 0.05 내지 2.0 중량%의 나노입자가 잔류물 내에서 생성되는, 개선된 열전도율을 갖는 산화물 세라믹 생성물의 제조 방법이다(특허 번호 2323912RU. 2008년 5월 10일에 공개됨).

[0029] 그러나, 이 공지된 방법은 온도 증가 시에 기준 데이터를 초과하는 연료의 개선된 열전도율을 갖는 우라늄 이산화물의 더욱 신뢰할 수 있는 특수 구조 및 단순한 조성의 핵 연료 펠릿을 생산할 수 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0030] 본 발명의 목적은 연료 펠릿 내에 불균질 첨가제를 포함하지 않고 더욱 신뢰할 수 있는 특수 구조 및 단순 조성의 우라늄 이산화물 및 이것의 단순한 제조 방법을 개발하는 것이고, 양자 모두는 온도 증가 시에 기준 데이터를 초과하는 연료의 단결정 특성 및 개선된 열전도율에 접근하게 된다.

과제의 해결 수단

[0031] 본 발명의 구현형태는 다음의 기술적 결과를 낳는다.

[0032] 제안된 펠릿 및 이것의 제조 방법은 단순하고 저렴하다.

[0033] 제안된 펠릿은 불균질한 첨가제를 포함하지 않고 더 신뢰할 수 있는 특수 구조 및 단순 조성의 우라늄 이산화물을 갖는다.

[0034] 제안된 방법을 이용하여 제조된 제안된 펠릿은 단결정 특성에 근접하고, 거의 0의 공극률을 보인다. 또한, 이것은 온도 증가 시에 기준 데이터를 초과하는 개선된 열전도율을 갖는다.

[0035] 제안된 펠릿은 금속 클러스터의 형성에 기인되어 개선된 가소성을 갖고, 원자로의 가동 후에 안정된 장하를 제공한다.

[0036] 또한, 그 제조 방법은 우라늄 금속 형성을 위한 조건이 제공되는 경우에 상당히 저비용이다.

[0037] 다음의 본질적인 특징은 상기 기술적 결과의 달성에 영향을 준다. 문제에 대한 해결책은 압축 및 소결된 우라늄 이산화물 분말의 구조물을 포함하는 개선된 열전도율을 갖는 핵 연료 펠릿은 결정립계를 따라 그리고 결정립계 내에 균일하게 분포된 기공으로 구성된 자체의 구조를 갖는 것이고, 여기서 0 및 2^{+}의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 나노기공 및 금속 클러스터는 결정립계의 내부에 위치되고, 나노기공은 1 내지 200 ㎚의 크기를 갖고, 총 공극률의 적어도 50%를 구성하고, 0 및 2^{+}의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 혼합물의 금속 클러스터는 UO_2에 의해 둘러싸여 있고, 또한 0 및 2^{+}의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 혼합물의 형태의 금속 클러스터의 총 함량은 0.01 내지 2 중량%이다. 개선된 열전도율을 갖는 핵 연료 펠릿을 제조하기 위해, 2 개의 단계로 pH를 갖는 금속 수산화물을 침착하는 단계, 소각하는 단계, 우라늄 이산화물 혼합물 분말을 소결하고 압축하는 단계, X선 광자 분광계를 적용하는 단계를 포함하고, 상기 침착은 2 개의 단계로 55-60±2℃에서 우라닐 질산염 및 암모니아 용액을 버퍼(buffer)로 동시에 드레이닝(draining)함으로써 수행되고, 제 1 단계에서 pH는 6.5 내지 6.7에 유지되고, 제 2 단계에서 폴리우라네이트 암모니아(PUA)의 최종 침착은 9.0 내지 10.5의 pH 레벨에서 수행되고, 상기 소각단계는 UO_2가 환원될 때까지 600 내지 680℃의 온도에서 수행되고, 우라늄 금속은 1150℃를 초과하는 온도에서 용융되고, 상기 소결단계는 금속 클러스터가 형성될 때까지 1600 내지 2200℃의 온도에서 수소-질소 매체 내에서 소량의 액체상 내에서 수행되는, 핵 연료 펠릿의 제조 방법이 적용된다.

[0038] 확장된 방법 적용의 범위를 갖는 일 실시형태에서, 상기 침착은 2 개의 단계로 55-60±2℃에서 우라늄을 포함하는 질산 용액 및 첨가되는 금속 및 암모니아를 버퍼로 동시에 드레이닝함으로써 수행되고, 상기 제 1 단계에서 pH는 7.0 내지 7.2에 유지되고, 상기 제 2 단계에서 폴리우라네이트 암모니아(PUA)의 최종 침착은 8.0 내지 8.5의 pH 레벨에서 수행되고, 첨가되는 금속으로서 크로뮴, 주석, 타이타늄, 알루미늄 등이 사용된다.

[0039] 표준 기술을 적용하는 경우, UO_2 분말에 기계적 교반에 의해 0.01 내지 0.5%의 양으로 암모니아-함유 첨가제를 첨가하는 것이 합리적이고, 이와 같은 암모니아-함유 첨가제로서 암모니아 탄산염 또는 중탄산염, 파라페닐렌디아민, 트리아졸 등이 사용된다.

[0040] 본 발명은 구현형태 및 예시의 일례로서 상세한 설명에 의해 설명된다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 본 발명에 따라 제안된 핵 연료 펠릿의 미세구조를 도시하고;

도 2는 50%에 이르는 총 펠릿 공극률을 구성하는 1 내지 200 ㎚의 기공 직경을 갖는 우라늄 이산화물의 제안된 핵 연료 펠릿의 미세구조를 도시하고;

도 3은 표준 우라늄 이산화물 핵 연료 펠릿의 미세구조를 도시하고;

도 4는 우라늄 이산화물 핵 연료 펠릿 열전도율의 온도-의존성 플롯을 도시하고;

도 5는 다양한 우라늄 이산화물 펠릿의 열전도율의 온도-의존성 표를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 개선된 열전도율을 갖는 핵 연료 펠릿(이하 "펠릿"이라 함)은 압축 및 소결된 우라늄 이산화물 분말의 구조(도 1)를 갖는다. 이 펠릿 구조는 결정립계를 따라 균일하게 분산된 1 내지 5 ㎛의 크기의 기공, 및 결정립의 내부에 위치되는 1 내지 200 ㎚의 크기의 나노기공으로 구성된다(도 2). 후자는 총 공극률의 적어도 50%를 구성한다. 0 및 2^{+}의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 금속 클러스터는 UO_2에 의해 둘러싸여 있다. 0 및 2^{+}의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 혼합물의 형태의 금속 클러스터(클러스터)의 총 함량은 0.01 내지 2 중량%이고, 화학적으로 결합된 우라늄 양이온(화학 결합 U-U)을 나타낸다. 이러한 금속 클러스터의 미소경도는 기

준 데이터보다 적어도 1.5 배 낮다. 금속 클러스터로 인해, O/U 비는 결정립 내에서 1.996-1.999로 감소되고, 외기 중에서의 저장 중의 산화에 기인되어 결정립계를 따라 O/U 비는 2.000 내지 2.002이다. 이것은 펠릿 열전도율을 향상시킨다. 도 3은 비교를 위해 금속 클러스터를 포함하지 않는 표준 우라늄 이산화물 핵 연료 펠릿의 구조를 도시한다.

[0043] 펠릿 열전도율은 온도가 500-600℃를 초과하여 증가함에 따라 증가하고, 1000℃에서는 기준 및 설계 데이터를 1.5 내지 3 배만큼 초과한다(도 4, 5). 이것은 다음에 기인한다. 제안된 UO_2 펠릿을 위한 종래의 축방향 열 유속 방법을 사용하여 측정되는 열전도율의 온도 의존 특성은 단결정 UO_2를 위한 열전도율의 온도 의존 특성과 매우 유사하다. 단결정의 경우, 열전도율은 자체의 크기 또는 배향에 의존하지 않는다. 700℃에서, 단결정 열전도율은 소결된 다결정 UO_2의 평균 열전도율보다 60% 높다. 1000℃에서, 단결정 열전도율은 5.9 W/m.도이고, 이것은 소결된 다결정 우라늄 이산화물의 열전도율보다 2.4 배 높다.

[0044] 개선된 열전도율을 갖는 핵 연료 펠릿을 제조하기 위해, 2 개의 단계로 pH를 갖는 금속 수산화물을 침착하는 단계, 소각단계, 우라늄 이산화물 혼합물 분말의 소결단계, 압축단계, 및 X선 광자 분광계를 적용하는 단계를 포함하는 방법이 적용된다. 이 방법 구현형태의 경우, 침착은 2 개의 단계로 55-60±2℃에서 우라닐 질산염 용액과 암모니아를 버퍼로 동시에 드레이닝함으로써 수행된다. 제 1 단계에서, pH는 6.5 내지 6.7에 유지되고, 제 2 단계에서 폴리우라네이트 암모니아(PUA)의 최종 침착은 9.0 내지 10.5의 pH 레벨에서 수행된다. 소각단계는 UO_2가 환원 될 때까지 600 내지 680℃의 온도에서 수행된다. 우라늄 금속은 1150℃를 초과하는 온도에서 용융되고, 소결단계는 금속 클러스터가 형성될 때까지 수소-질소 매체 내에서 1600 내지 2200℃의 온도에서 소량의 액체상 내에서 실행된다. 액체상 내에서의 소결에 의해 요구되는 공극률 및 펠릿 구조가 얻어진다. 1 내지 5 μm의 크기를 갖는 기공은 결정립계를 따라 형성되고, 1 내지 200 nm의 크기를 갖는 나노기공은 결정립계의 내부에 형성되고, 이것은 총 공극률의 적어도 50%를 구성한다. O/U 비는 UO_2-U 시스템에서 1.996-1.999으로 감소된다. UO_2에 의해 둘러싸여 있는 O^{-2}의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 분산된 금속 클러스터를 갖는 우라늄 이산화물이 형성된다. UO_2 펠릿의 새로운 구조 및 추가의 U-U 화학 결합은 X선 광자 분광계에 의해 확인되고, 이것은 이러한 금속 클러스터가 펠릿 내에서 0.01 내지 2 중량%의 양을 갖는 것을 보여준다.

[0045] 확대된 방법 적용의 범위 및 촉매 제조의 실시형태에서, 침착은 마찬가지로 2 개의 단계로 55-60±2℃에서 우라늄을 포함하는 질산 용액과 첨가되는 금속 및 암모니아를 상기 버퍼로 동시에 드레이닝함으로써 수행된다. 제 1 단계에서, pH는7.0 내지 7.2에 유지되고, 제 2 단계에서 폴리우라네이트 암모니아(PUA)의 최종 침착은 8.0 내지 8.5의 pH 레벨에서 수행된다. 크로뮴, 주석, 타이타늄,알루미늄 등이 금속 첨가제로서 사용된다. 첨가제는 펠릿 소결 중에 이 첨가제의 부근의 영역에서 우라늄 이산화물 나노입자를 우라늄 금속으로 부분적으로 환원시키는데 기여하는 촉매이다.

[0046] 표준 기술을 적용하는 경우, 0.01 내지 0.5%의 양의 암모니아-함유 첨가제가 기계적 교반에 의해 UO_2 분말 내에 첨가되고, 여기서 암모니아-함유 첨가제로서 암모니아 탄산염 또는 중탄산염, 파라페닐렌디아민, 트리아졸 등이 사용된다.

[0047] 실시예 1

[0048] 개선된 열전도율을 갖는 핵 연료 필릿(fillet)이 다음과 같이 제조되었다.

[0049] 침착이 2 개의 단계로 55-60±2℃에서 우라닐 질산염 용액과 암모니아를 버퍼로 동시에 드레이닝함으로써 수행되었다. 암모늄 용액이 암모늄 폴리우라네이트 침전물 보울(bowl)에 공급되었다. 제 1 단계에서, pH는 6.5 내지 6.7에 유지되었고, 제 2 단계에서 9.0 내지 10.5의 pH 레벨에서 폴리우라네이트 암모니아(PUA)의 최종 침착이 수행되었다. 소각단계는 UO_2가 환원될 때까지 600 내지 680℃의 온도에서 수행되었다. 우라늄 금속은 1150℃를 초과하는 온도에서 용융되었고, 소결은 금속 클러스터가 형성될 때까지 수소-질소 매체 내에서 1750℃에서 소량의 액체상 내에서 실행되었다. 액체상 내에서의 소결에 의해 요구되는 공극률 및 펠릿 구조가 얻어졌다. UO_2 펠릿의 새로운 구조 및 추가의 U-U 화학 결합이 X선 광자 분광계를 사용하여 확인되었다. 펠릿 구조는 결정립계를 따라 그리고 결정립계의 내부에 균일하게 분포된 기공을 갖는다. 1 내지 5 μm의 크기를 갖는 기공은 결정립계를 따라 확인되었고, 1 내지 200 nm의 나노기공은 결정립의 내부에서 확인되었고, 이것은 총 공극률의 적어도 50%를 구성하였다. 또한, 나노기공의 크기는 현미경 해상도보다 훨씬 작은, 즉 1 nm 미만임이 알려졌다. 동시에, UO_2-U 시스템에서 소결된 펠릿은 UO_2 상 조성, 결정립계에서 2.002의 O/U 비, 및 결정립 내에서 1.998

의 O/U 비를 가졌다. 우라늄 이산화물 구조 내에서 UO_2에 의해 둘러싸여 있는 $O-2^+$의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 분산된 금속 클러스터가 확인되었다. 이러한 O 및 2^+의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 혼합물의 금속 클러스터는 펠릿의 0.01-2 중량%의 양을 가졌다.

[0050] 실시예 2.

[0051] 개선된 열전도율을 갖는 핵 연료 필릿(fillet)이 다음과 같이 제조되었다.

[0052] 침착은 마찬가지로 2 개의 단계로 55-60±2℃에서 우라늄을 포함하는 질산 용액과 첨가되는 금속 및 암모니아를 상기 버퍼로 동시에 드레이닝함으로써 수행된다. 제 1 단계에서, pH는 7.0 내지 7.2에 유지되었고, 제 2 단계에서 8.0 내지 8.5의 pH 레벨에서 폴리우라네이트 암모니아(PUA)의 최종 침착이 수행되었다. 크롬이 금속에의 첨가제로서 사용되었다. 첨가제는 펠릿 소결 중에 이 첨가제의 부근의 영역에서 우라늄 이산화물 나노입자를 우라늄 금속으로 부분적으로 환원시키는데 기여하였다. 다음에 우라늄 금속은 1150℃를 초과하는 온도에서 용융되었고, 소결은 금속 클러스터가 형성될 때까지 수소-질소 매체 내에서 1750℃에서 소량의 액체상 내에서 실행되었다. 액체상 내에서의 소결에 의해 요구되는 공극률 및 펠릿 구조가 얻어졌다. UO_2 펠릿의 새로운 구조 및 추가의 U-U 화학 결합이 X선 광자 분광계를 사용하여 확인되었다. 펠릿 구조는 결정립계를 따라 그리고 결정립계의 내부에 균일하게 분포된 기공을 갖는다. 1 내지 5 μm의 크기를 갖는 기공은 결정립계를 따라 확인되었고, 1 내지 200 nm의 나노기공은 결정립의 내부에서 확인되었고, 이것은 총 공극률의 적어도 50%를 구성하였다. 또한, 나노기공의 크기는 현미경 해상도보다 훨씬 작은, 즉 1 nm 미만임이 알려졌다. 동시에, UO_2-U 시스템에서 소결된 펠릿은 UO_2 상 조성, 결정립계에서 2.002의 O/U 비, 및 결정립 내에서 1.998의 O/U 비를 가졌다. 우라늄 이산화물 구조 내에서 UO_2에 의해 둘러싸여 있는 $O-2^+$의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 분산된 금속 클러스터가 확인되었다. 이러한 O 및 2^+의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 혼합물의 금속 클러스터는 펠릿의 0.01-2 중량%의 양을 가졌다.

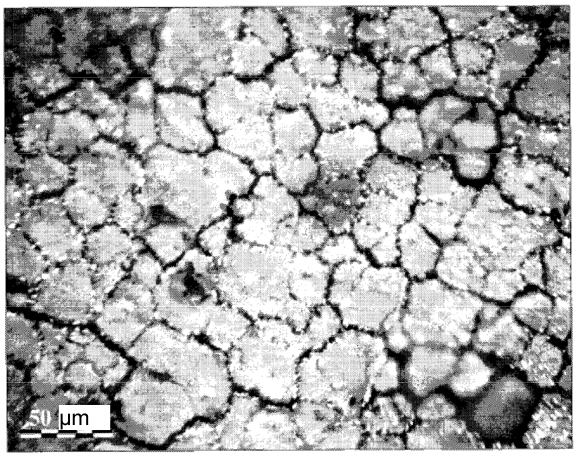
[0053] 실시예 3

[0054] 표준 방법에 의해 제조된 우라늄 이산화물 분말 내에, 0.5 중량%의 4-아미노-1,2,4-트리아졸 분말(트리아졸)이 기계적 교반에 의해 첨가되었다. 펠릿은 1750℃에서 수소 매체 내에서 압축 및 소결되었다. 소결 중에, 암모늄-함유 트리아졸 라디칼 이온이 분해되어 수소를 방출하였고, 이것은 펠릿 체적 내에서 우라늄 이산화물의 인접하는 영역의 환원에 기여하였다. 그 결과, 금속 클러스터 및 준화학양론적 조성이 펠릿의 내부에서 형성되었다.

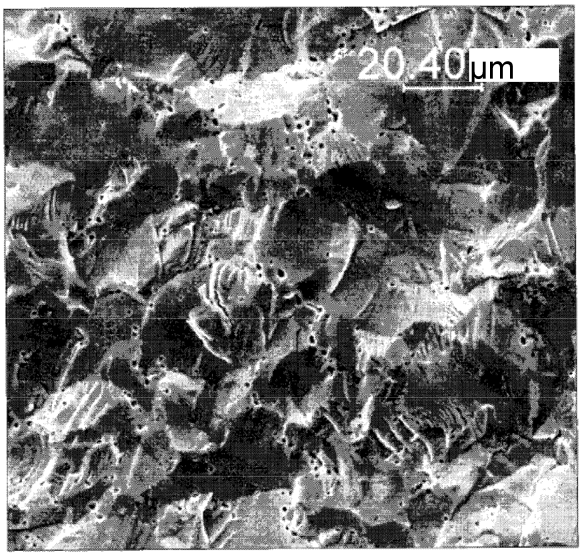
[0055] 다음에 우라늄 금속은 1150℃를 초과하는 온도에서 용융되었고, 소결은 금속 클러스터가 형성될 때까지 수소-질소 매체 내에서 1750℃에서 소량의 액체상 내에서 실행되었다. 액체상 내에서의 소결에 의해 요구되는 공극률 및 펠릿 구조가 얻어졌다. UO_2 펠릿의 새로운 구조 및 추가의 U-U 화학 결합이 X선 광자 분광계를 사용하여 확인되었다. 펠릿 구조는 결정립계를 따라 그리고 결정립계의 내부에 균일하게 분포된 기공을 갖는다. 1 내지 5 μm의 크기를 갖는 기공은 결정립계를 따라 확인되었고, 1 내지 200 nm의 나노기공은 결정립의 내부에서 확인되었고, 이것은 총 공극률의 적어도 50%를 구성하였다. 또한, 나노기공의 크기는 현미경 해상도보다 훨씬 작은, 즉 1 nm 미만임이 알려졌다. 동시에, UO_2-U 시스템에서 소결된 펠릿은 UO_2 상 조성, 결정립계에서 2.001의 O/U 비, 및 결정립 내에서 1.999의 O/U 비를 가졌다. 우라늄 이산화물 구조 내에서 UO_2에 의해 둘러싸여 있는 $O-2^+$의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 분산된 금속 클러스터가 확인되었다. 이러한 O 및 2^+의 원자가를 갖는 우라늄 화학적 화합물의 혼합물의 금속 클러스터는 펠릿의 0.01-2 중량%의 양을 가졌다.

도면

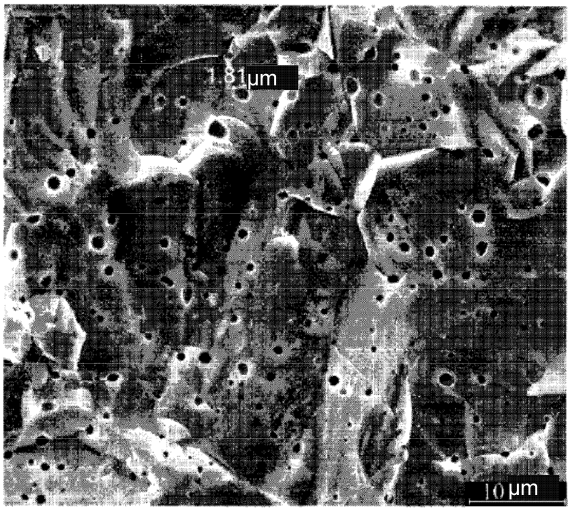
도면1



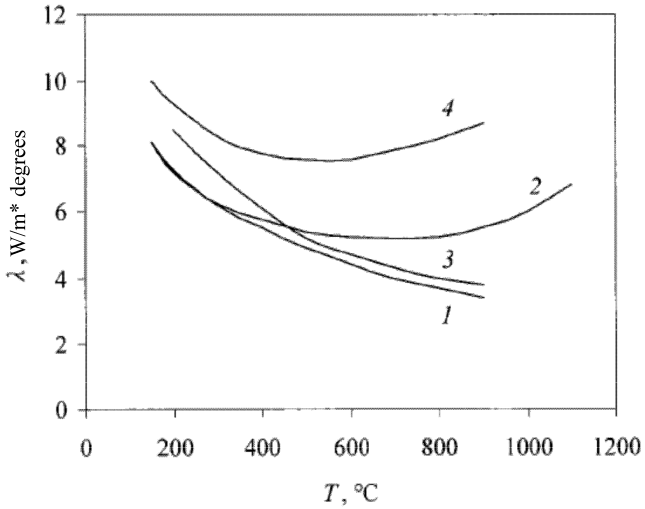
도면2



도면3



도면4



1 다결정 UO_2 (J.H Fink and M.C. Petry. Thermophysical Properties of Uranium Dioxide. ANL/Re-97/2)
2 단결정 UO_2 (V.B. Shevchenko, B.N. Sudarikov. Uranium 기술. Moscow:Gosatomizdat, 1961, 368 p.)
3 표준 UO_2 펠릿
4 제안된 UO_2 펠릿 (본 발명).

도면5

온도, ℃	열전도율 인자, W/m·도, UO_2 펠릿			
	기준 데이터		표준	제안
	다결정 *)	단결정 *)		
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		

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

**) V.B. Shevchenko, B.N. Sudarikov. Uranium Technology. Moscow: Gosatomizdat, 1961, 368 p.