



(43) Дата международной публикации
04 июня 2015 (04.06.2015)

WIPO IPCT

- (51) Международная патентная классификация :
G21C 3/58 (2006.01)
- (21) Номер международной заявки : PCT/RU20 14/000882
- (22) Дата международной подачи :
21 ноября 2014 (21.11.2014)
- (25) Язык подачи : Русский
- (26) Язык публикации : Русский
- (30) Данные о приоритете :
2013 152247 26 ноября 2013 (26.11.2013) RU
- (71) Заявитель : ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "АКМЭ -ИНЖИНИРИНГ " (JOINT
STOCK COMPANY "AKME-ENGINEERING")
[RU/RTJJ; ул. Пятницкая, 13/1, Москва, 115035, Moscow
(RU).
- (72) Изобретатели : КУРИНА, Ирина Семёновна (KUR-
INA, Irina Semyonovna); проспект Маркса, 8-70,

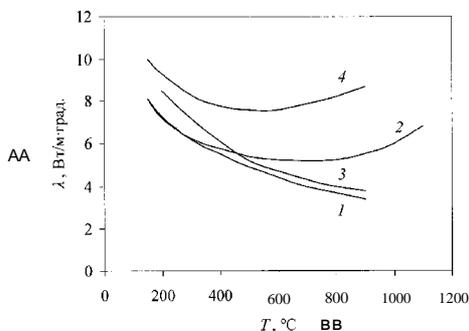
Обнинск, Калужская обл., 249035, Obninsk (RU).
ПОПОВ, Вячеслав Васильевич (POPOV, Vjacheslav
Vasilyevich); ул. Энгельса, 24-193, Обнинск, Калужская
обл., 249034, Obninsk (RU). РУМЯНЦЕВ, Владимир
Николаевич (RUMYANTSEV, Vladimir Nikolaevich);
ул. Блохинцева, 11-24, Обнинск, Калужская обл.,
249033, Obninsk (RU). РУСАНОВ, Александр
Евгеньевич (RUSANOV, Aleksander Evgenievich); ул.
Звездная, 8-7, Обнинск, Калужская обл., 249032, Obn-
insk (RU). РОГОВ, Степан Сергеевич (ROGOV,
Stepan Sergeevich); ул. Гагарина, 34-30, Обнинск,
Калужская обл., 249034, Obninsk (RU).
ШАРИКПУЛОВ, Сайд Мирфайсович (SHARIKPU-
LOV, Said Mirfaisovich); пос. сан. "Барвиха", 31-39,
Одинцовский р-н, Московская обл., 143083, pos. san.
"Barvikha" (RU).

- (81) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны): АЕ, АG, АL, АM,
АO, АТ, АU, АZ, ВA, ВB, ВG, ВH, ВN, ВR, ВW, ВY,

[продолжение на следующей странице]

(54) Title: NUCLEAR FUEL PELLETT HAVING ENHANCED THERMAL CONDUCTIVITY, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) Название изобретения : ТАБЛЕТКА ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ И СПОСОБ ЕЁ ИЗГОТОВЛЕНИЯ



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 В.В. Шевченко, Б.Н. Сударников. Технология урана. М.: Госатомиздат. 1961, 368 с.
3 - стандартная таблетка UO_2 .
4 - предлагаемая таблетка UO_2 , согласно изобретению.

Фиг. 4

AA...W/m*degrees
BB...T, °C

1. Polycrystalline UO_2 according to data of J.H. Fink and M.C. Petry. Thermophysical Properties of Uranium Dioxide. ANL/Re-97/2.
2. Monocrystalline UO_2 according to data of V.B. Shevchenko and B.N. Sudarnikov. Uranium technology. M.: Gosatomizdat. 1961, pg. 368.
3. Standard UO_2 pellet.
4. Proposed UO_2 pellet, according to the invention.

includes metal clusters dispersed therein. An X-ray photon spectroscopy is used for identifying the new structure of the UO_2 pellet and the additional U-U chemical bond.

(57) Реферат:

(57) Abstract: The invention relates to nuclear physics, and specifically to reactor fuel elements and units thereof, and particularly to the composition of solid ceramic fuel elements based on uranium dioxide, intended for and exhibiting characteristics for being used in variously-purposed nuclear reactors. The result consists in a more reliable, special structure and a simple composition of uranium dioxide without heterogeneous fuel pellet additives, approaching the characteristics of a monocrystal having enhanced, and specifically exceeding reference data, thermal conductivity as temperature increases, and a simple production method thereof. The result is achieved in that pores of between 1 and 5 microns in size are distributed along the perimeters of grains in the micro-structure of each metal cluster in a nuclear fuel pellet, and in that located within the grains are pores which are predominantly nano-sized. In addition, the metal clusters comprise between 0.01 and 1.0 percent by mass. The invention provides for a method of preparing a nuclear fuel pellet, including precipitating metal hydroxides, in two stages, having different pH levels. Uranium metal is melted at a temperature exceeding 1150°C, sintering is carried out in an insignificant amount of liquid phase at a temperature ranging between 1600 and 2200°C in a hydrogen medium until forming uranium dioxide, the structure of which

[продолжение на следующей странице]

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW,

Опубликована :
— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

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 надежная особая структура и простой состав диоксида урана без инородных добавок топливной таблетки, приближенной к свойствам монокристалла, имеющей повышенную, а именно выше справочных данных, теплопроводность с ростом температуры, и простой способ ее получения. Указанный результат достигается тем, что в таблетке ядерного топлива в микроструктуре каждого металлокластера поры размером 1-5 мкм распределены по границам зерен, а внутри зерен 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 рН. 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 спектрометра новую структуру таблетки UO₂ и дополнительную химическую связь U-U.

Таблетка ядерного топлива с повышенной теплопроводностью и способ её изготовления

5

Описание изобретения

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, 10 предназначенных и обладающих свойствами 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 15 наноалмаза, кроме того она может содержать спрессованный и спеченный порошок смеси частиц соединения (U,Pu) и наноалмаза (Патент № 246741 1RU. Оpubл. 20.11.2012).

Однако, несмотря на повышенную прочность и термостойкость известной таблетки, она имеет невысокую теплопроводность, кроме того, 20 введение более 1% наноалмаза в UO_2 или $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ 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 25 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 5 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 № 2376665RU. Оpubл. 20. 12. 2009).

10 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 её производства имеет 15 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 20 в ядерном топливе от 2,6 до 2,8 вес.%. Причем открытая пористость спрессованной и спеченной смеси двуокиси урана (UO_2) с добавкой окиси эрбия не превышает 1% (Патент № 2157568RU. Оpubл. 10.10.2000).

Несмотря на то, что добавка оксида эрбия повышает глубину выгорания топлива, она приводит к понижению теплопроводности топлива, 25 а, следовательно, к увеличению градиента температуры по радиусу таблетки и не способствует устойчивой работе реактора в маневренном режиме.

Известна топливная композиция $40\text{Мас.}\% \text{UO}_2 + 60\text{Мас.}\% \text{MgO}$ с теплопроводностью $5,7 \text{ Вт/м}\cdot\text{град}$. при температуре 1000°C (в $-1,5$ раза выше расчётной теплопроводности) (I.S. Kurina, V.N. Lopatinsky, N.P. 30 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 аппаратурного 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 Оpubл. 10.05.2013).

Однако, не смотря на то, что известная таблетка позволяет повысить теплопроводность её материала, за счёт композитной структуры топлива, она не обладает особой структурой, имеющей нано поры внутри зёрен и металлокластерами урана.

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 № 2469427RU. Оpubл . 10.12.2012).

Однако , не смотря на то, что известная таблетка имеет повышенную
5 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 её надёжной особой структуры , и простого состава диоксида урана .

Известна смоделированная композитная таблетка ядерного топлива ,
содержащая в своём составе до 3 мас.% частиц упорядоченного графита или карбида кремния с высокой теплопроводностью , что позволяет повысить её теплопроводность . В известном техническом решении композитная гранула
15 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 № PCT/US20 10/043 307; номер международной публикации WO/201 1/014476. Оpubл . 03.02.201 1).

Однако высокотеплопроводные частицы в объёме известной таблетки
20 представляют собой волокна длиной от 0,25 см до 1,25 см и шириной (диаметром) от 5 мкм 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 % упорядоченного графита или карбида кремния в UO_2 приводит к снижению
25 ураноёмкости ядерного топлива , а добавка графита может создать аварийную ситуацию при работе реактора .

Известны метод для производства топливных гранул , топливных
сборок , метод для производства тепловыделяющихборок , и урановый порошок для этого . Среди топливных стержней (13, 14, 15, 16, 17, 18, 19)
30 которые составляют топливные сборки , добавляются топливные стержни (16,

17, 18), каждый из которых содержит окись урана, имеющий степень конденсации более чем на 5% содержат Gd композитных азота. Gd композитных азота, содержащий оксид гадолиния и редкоземельных элементов В другие, чем гадолиния и в лице химическая формула $A_{1-5}XGdXO_{2-0}, 5X$ или $Al-XGdXOI$. 5. Редкоземельных элементов может быть церия (Ce), лантана (La), эрбий (Er) (Номер международной заявки : Номер международной заявки : PCT/JP2009/001708, Дата международной подачи : 14.04.2009; Номер международной публикации : WO/2009/128250, Дата публикации : 22.10.2009).

ю 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 № 2098870RU. Оpubл .10.12.1997 г.).

Однако известный способ не позволяет получить более надёжной особой структуры и простого состава диоксида урана топливной таблетки, обладающей повышенной, а именно выше справочных данных, 20 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 25 температурой перекристаллизации, т.е. морфологического изменения формы частиц (Патент № 2135429 RU. Оpubл .27.08.1999г.).

Однако известный способ не позволяет получить более надёжной особой структуры и простого состава диоксида урана топливной таблетки, обладающей повышенной, а именно выше справочных данных, 30 теплопроводности топлива с ростом 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
5 при 300-330°C, при котором происходит реакция разложения гидрида урана до металла, прессовании из высушенного продукта таблеток и спекании их в динамическом вакууме при 1500-1550°C (Патент № 2459289RU. Опубл. 20.08.2012).

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

Известна модификация топливных таблеток из диоксида урана, включающая введение в штатный порошок UO_2 добавок, содержащих
15 аммиак, и усовершенствование технологии их изготовления, получения оксидных керамических материалов, включающая получение осадка, содержащего одновременно частицы разных размеров, в том числе наночастицы, с последующим прокаливанием при оптимальной температуре (Курина И.С. Усовершенствование технологий изготовления топлива
20 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
25 топливных таблеток из диоксида урана, которые без их творческой проработки не позволят получить надёжную особую структуру таблетки топлива и простого состава диоксида урана, обладающих повышенной, а именно выше справочных данных, теплопроводностью топлива с ростом
30 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.%. Расчётом показано, что при 1000 °C повышение теплопроводности при содержании BeO 3 мас.% по сравнению с топливом в виде UO₂ будет не менее 21%. (Патент № 2481657 Оpubл. 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 объёмным производством, что значительно удорожает изготовление ядерного топлива, а введение достаточно большого количества BeO в UO₂ приводит к снижению ураноёмкости 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 по меньшей мере одного металла из раствора, термической обработки осадка при температуре не ниже температуры морфологического изменения формы частиц осадка, формования изделий и их спекания, в котором, 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%**, причем в осадке обеспечивают образование
5 крупных частиц размером не менее **0,1** мкм и **0,05-2,0** мас.% наночастиц размером не более **30** нм (Патент № **2323912RU**. Опубл. **10.05.2008**).

Однако известный способ не позволяет получить таблетку ядерного топлива, более надёжной особой структуры и простого состава диоксида урана, обладающих повышенной, а именно выше справочных данных,
10 теплопроводностью топлива с ростом температуры.

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

При реализации изобретения достигаются следующие технические результаты.

Предлагаемая таблетка и способ её изготовления просты в исполнении,
20 имеют низкую себестоимость.

Предлагаемая таблетка имеет более надёжную особую структуры и простой состав диоксида урана без инородных добавок.

Предлагаемая таблетка, изготовленная предложенным способом, приближена к свойствам монокристалла, практически не имеет пористости.
25 Кроме того имеет повышенную, а именно выше справочных данных, теплопроводность с ростом температуры.

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

Кроме того способ её изготовления имеет достаточно низкую себестоимость при создании условий для образования металлического урана .

На достижение указанных технических результатов оказывают влияние следующие существенные признаки . Поставленная задача решается тем , что

5 в таблетке ядерного топлива с повышенной теплопроводностью , содержащей структуру из спрессованного и спеченного порошка диоксида урана , структура таблетки выполнена из равномерно распределённых по границам зёрен и внутри зерен порам , при этом внутри зёрен расположены нано поры , а также металлокластеры химических соединений урана с валентностью 0 и

ю 2^+ , при этом нано поры выполнены размером от 1 до 200 нм и составляют не менее 50 % общей пористости , а металлокластеры смеси химических соединений урана с валентностью 0 и 2^+ окружены UO_2 , кроме того общее содержание металлокластеров в виде смеси химических соединений урана с валентностью 0 и 2^+ составляет от 0,01 до 2 мас. % . Для получения таблетки

15 ядерного топлива с повышенной теплопроводностью используют способ её изготовления , включающий осаждение гидроксидов металла в две стадии , имеющих рН, прокаливание , спекание порошка смеси диоксида урана и прессование , использование рентгеновского фотонного спектроскопа , в котором , осаждение проводят одновременным сливанием растворов

20 уранилнитрата и аммиака в буфер при температуре $55-60 \pm 2^\circ C$ в две стадии : на первой стадии поддерживают уровень рН равном от 6,5 до 6,7 единиц , на второй стадии проводят осаждение полиураната аммония (ПУА) при уровне рН равном от 9,0 до 10,5 единиц , прокаливание осуществляют при температуре от 600 до $680^\circ C$ до восстановления UO_2 , металлический уран

25 расплавляют при температуре выше $1150^\circ C$, осуществляют спекание в незначительном количестве жидкой фазы при температуре от 1600 до $2200^\circ C$ в водородно -азотной среде , до образования металлокластеров .

В варианте расширения диапазона использования способа осаждение проводить одновременным сливанием азотнокислого раствора , который

30 содержит уран и добавку металла , и аммиака в буфер при температуре 55-

$60 \pm 2^\circ\text{C}$ в две стадии : на первой стадии поддерживают уровень pH равном от 7,0 до 7,2 единиц , на второй стадии проводят досаждение полиураната аммония (ПУА) при уровне pH равном от 8,0 до 8,5 единиц , при этом в качестве добавки металла использовать хром , олово , титан , алюминий и др .

5 Целесообразно при использовании штатной технологии вводить механическим смешиванием в порошок UO_2 добавку в количестве от 0,01 до 0,5%, содержащую аммиак , при этом в качестве добавки , содержащей аммиак , использовать : карбонат или бикарбонат аммония , парафенилендиамин , триазол и др .

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

Фиг . 1 - характеризует микроструктуру предлагаемой таблетки ядерного топлива , согласно изобретению ;

Фиг . 2 - микроструктура предлагаемой таблетки ядерного топлива диоксида урана с размерами пор от 1 до 200 нм , составляющими -50% всего объёма пор таблетки ;

Фиг . 3 - микроструктура стандартной таблетки ядерного топлива диоксида урана ;

Фиг . 4 - изображён график температурной зависимость 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 распределённых по границам зёрен порам размером 1-5 мкм , а внутри зерен расположены nano поры , размеры которых измерены и равны от 1 до 200 нм (Фиг . 2). Количество последних составляет не менее 50 % общей пористости . При этом металлокластеры химических соединений урана с валентностью 0 и 2^+ окружены UO_2 . Общее содержание металлокластеров

(далее кластеров) в виде смеси химических соединений урана с валентностью 0 и 2⁺ составляет от 0,01 до 2 мае . % и представляющих химически связанные катионы урана (химическая связь U-U). Микротвёрдость таких металлокластеров в 1,5 и более раз ниже справочных данных . Благодаря 5 металлокластеров снижено отношение O/U до 1,996-1,999 внутри зёрен , а по границам зёрен оно имеет отношение O/U 2,000-2,002 за счёт окисления при хранении на воздухе . За счет этого повышается теплопроводность таблетки . На фиг . 3, для сравнения , приведена структура стандартной таблетки ядерного топлива диоксида урана , в которой отсутствует наличие 10 металлокластеров .

Теплопроводность таблетки после 500-600° С с увеличением температуры повышается и при 1000°С имеет значения , в 1,5-3 раза превышающие справочные и расчётные данные (Фиг . 4, 5). Объяснить это можно следующим . Характер температурной зависимости теплопроводности , 15 измеренной классическим методом осевого теплового потока , для предлагаемой таблетки UO₂ очень схож с характером температурной зависимости теплопроводности для монокристаллического UO₂. Для монокристалла теплопроводность не зависит от его размера или ориентации . При 700°С теплопроводность монокристалла на 60 % больше средней 20 теплопроводности спечённого поликристаллического UO₂. При 1000°С теплопроводность монокристалла составляет -5,9 Вт/м·град ., что в ~2,4 раза выше теплопроводности спечённого поликристаллического диоксида урана .

Для изготовления таблетки ядерного топлива с повышенной теплопроводностью используют способ , который включает осаждение 25 гидроксидов металла в две стадии , имеющих рН, прокаливание , спекание порошка смеси диоксида урана , прессование и использование рентгеновского фотонного спектрографа . При выполнении способа осаждение проводят одновременным сливанием растворов уранилнитрата и аммиака в буфер при температуре 55-60±2° С в две стадии . На первой стадии 30 поддерживают уровень рН равном от 6,5 до 6,7 единиц , на второй стадии

проводят досаждение полиураната аммония (ПУА) при уровне рН равном от 9,0 до 10,5 единиц. Прокаливание осуществляют при температуре от 600 до 680°С до восстановления UO_2 . Металлический уран расплавляют при температуре выше 1150°С, осуществляют спекание в незначительном

5 количестве жидкой фазы при температуре от 1600 до 2200°С в водородно - азотной среде, до образования металлокластеров. Спекание в жидкой фазе формирует образование необходимой пористости и структуры таблетки. По границам зёрен образуются поры размером 1-5 мкм, а внутри зёрен формируются нано поры размером от ≤ 1 до 200 нм. которые составляют не

10 ю менее 50% общей пористости. При этом в системе UO_2 -U отношение O/U снижается до 1,996-1,999. Образуется диоксид урана, в структуру которого диспергированы металлокластеры химических соединений урана с валентностью 0-2⁺ окружённые UO_2 . Новую структуру таблетки UO_2 и дополнительную химическую связь U-U выявляют посредством

15 использования рентгеновского фотонного спектроскопа, показавшего, что такие металлокластеры в объеме таблетки составляют от 0,01 - 2 мас. %.

В варианте расширения диапазона использования способа и получения катализаторов осуществляют осаждение одновременным сливанием азотнокислого раствора, который содержит уран и добавку металла и

20 аммиака в буфер при температуре 55-60±2°С в тоже две стадии. При этом на первой стадии поддерживают уровень рН равном от 7,0 до 7,2 единиц, а на второй стадии проводят досаждение полиураната аммония (ПУА) при уровне рН равном от 8,0 до 8,5 единиц. В качестве добавки металла используют хром, олово, титан, алюминий и др. Добавки являются катализаторами,

25 способствующими частичному, в прилегающих к добавке участкам, восстановлению нано частиц диоксида урана до металлического урана в процессе спекания таблеток.

При использовании штатной технологии в порошок UO_2 вводят, механическим смешиванием, добавку в количестве от 0,01 до 0,5%,

30 содержащую аммиак, при этом в качестве добавки, содержащей аммиак,

используют : карбонат или бикарбонат аммония , парафенилендиамин , триазол и др .

ПРИМЕР 1

5 Таблетку ядерного топлива с повышенной теплопроводностью изготовили следующим образом .

Осаждение провели одновременным сливанием растворов уранилнитрата и аммиака в буфер при температуре $55-60\pm 2^\circ\text{C}$ в две стадии . Раствор аммиака подавали в стакан осаждения ПУА . На первой стадии поддерживали уровень pH равном от 6,5 до 6,7 единиц , на второй стадии 10 провели досаждение полиураната аммония (ПУА) при уровне pH равном от 9,0 до 10,5 единиц . Прокаливание осуществили при температуре от 600 до 680°C до восстановления UO_2 . Металлический уран расплавляли при температуре выше 1150°C и , затем , осуществляли спекание в незначительном количестве жидкой фазы при температуре от 1750°C в водородно -азотной 15 среде , до образования металлокластеров . Спекание в жидкой фазе формировало образование необходимой пористости и структуры таблетки . Новую структуру таблетки UO_2 и дополнительную химическую связь U-U выявили посредством использования рентгеновского фотонного спектрографа . Структура таблетки имеет равномерно распределённые по 20 границам зёрен и внутри зёрен поры . По границам зёрен обнаружили поры размером 1-5 мкм , а внутри зёрен nano поры размером от ≤ 1 до 200 нм , которые составили не менее 50% общей пористости . Кроме того отметили , что размер nano пор составляет даже менее уровня разрешения микроскопа , т.е. менее 1 нм. При этом в системе UO_2 -U спечённые таблетки имели 25 фазовый состав UO_2 и отношение O/U на границах зёрен 2,002 и 1,998 внутри зёрен . В структуре диоксид урана были выявлены диспергированные металлокластеры химических соединений урана с валентностью $0-2^+$ окружённые UO_2 . Такие металлокластеры смеси химических соединений урана валентностью 0 и 2^+ в объеме таблетки составили от 0,01 —2 мас . % .

30 ПРИМЕР 2.

Таблетку ядерного топлива с повышенной теплопроводностью изготовили следующим образом .

Осуществили осаждение одновременным сливанием азотнокислого раствора , который содержит уран и добавку металла и аммиака в буфер при 5 температуре $55-60\pm 2^\circ\text{C}$ тоже в две стадии . При этом на первой стадии поддерживали уровень pH равном от 7,0 до 7,2 единиц , а на второй стадии провели досаждение полиураната аммония (ПУА) при уровне pH равном от 8,0 до 8,5 единиц . В качестве добавки металла использовали хром . Добавки способствовали частичному , в прилегающих к добавке участкам , ю восстановлению nano частиц диоксида урана до металлического урана в процессе спекания таблеток . Затем металлический уран расплавляли при температуре выше 1150°C и , затем , осуществляли спекание в незначительном количестве жидкой фазы при температуре от 1750°C в водородно -азотной среде , до образования металлокластеров . Спекание в жидкой фазе 15 формировало образование необходимой пористости и структуры таблетки . Новую структуру таблетки UO_2 и дополнительную химическую связь U-U выявили посредством использования рентгеновского фотонного спектроскопа . Структура таблетки имеет равномерно распределённые по границам зёрен и внутри зерён поры . По границам зёрен обнаружили поры 20 размером 1-5 мкм , а внутри зёрен nano поры размером от ≤ 1 до 200 нм , которые составили не менее 50% общей пористости . Кроме того отметили , что размер nano пор составляет даже менее уровня разрешения микроскопа , т.е. менее 1 нм . При этом в системе UO_2 -U спечённые таблетки имели фазовый состав UO_2 и отношение O/U на границах зёрен 2,002 и 1,998 внутри 25 зёрен . В структуре диоксид урана были выявлены диспергированные металлокластеры химических соединений урана с валентностью 0-2⁺ окружённые UO_2 . Такие металлокластеры смеси химических соединений урана валентностью 0 и 2⁺ в объеме таблетки составили от 0,01 — 2 мае . % .

ПРИМЕР 3

30 В порошок диоксида урана , изготовленный по штатной 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 водородной среде. При спекании аммиакосодержащий радикал триазола разлагался, выделяя водород, который способствовал
5 восстановлению прилегающих участков диоксида урана в объеме таблетки. В результате образовались металлокластеры и достехиометрический состав во внутренней части таблеток.

Затем металлический уран расплавляли при температуре выше 1150°C и, затем, осуществляли спекание в незначительном количестве жидкой фазы
10 при температуре от 1750°C в водородно-азотной среде, до образования металлокластеров. Спекание в жидкой фазе формировало образование необходимой пористости и структуры таблетки. Новую структуру таблетки UO₂ и дополнительную химическую связь U-U выявили посредством использования рентгеновского фотонного спектроскопа. Структура таблетки
15 имеет равномерно распределённые по границам зёрен и внутри зёрен поры. По границам зёрен обнаружили поры размером 1-5 мкм, а внутри зёрен нанопоры размером от ≤ 1 до 200 нм, которые составили не менее 50% общей пористости. Кроме того, отметили, что размер нанопор составляет даже менее уровня разрешения микроскопа, т.е. менее 1 нм. При этом в системе
20 UO₂-U спечённые таблетки имели фазовый состав UO₂ и отношение O/U на границах зёрен 2,001 и 1,999 внутри зёрен. В структуре диоксида урана были выявлены диспергированные металлокластеры химических соединений урана с валентностью 0-2⁺ окружённые UO₂. Такие металлокластеры смеси химических соединений урана валентностью 0 и 2⁺ в объеме таблетки
25 составили от 0,01 - 2 мас. %.

Таблетка ядерного топлива с повышенной теплопроводностью и способ её изготовления

Формула изобретения

5

1. Таблетка ядерного топлива с повышенной теплопроводностью, содержащая структуру из спрессованного и спеченного порошка диоксида урана, отличающаяся тем, что структура таблетки выполнена из равномерно распределённых по границам зёрен и внутри зерен порам, при этом внутри зёрен расположены нано поры, а также металлокластеры химических соединений урана с валентностью 0 и 2⁺.

2. Таблетка по п.1, отличающаяся тем, что нано поры выполнены размером от 1 до 200 нм и составляют не менее 50 % общей пористости.

3. Таблетка по п.1, отличающаяся тем, что металлокластеры смеси химических соединений урана с валентностью 0 и 2⁺ окружены UO₂.

4. Таблетка по п. 1, отличающаяся тем, что общее содержание металлокластеров в виде смеси химических соединений урана с валентностью 0 и 2⁺ составляет от 0,01 до 2 мае. %.

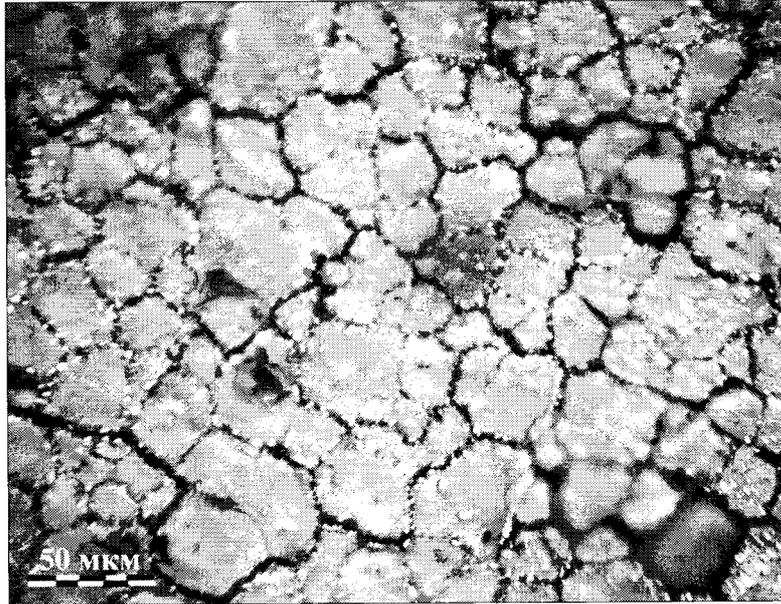
5. Способ изготовления таблетки ядерного топлива с повышенной теплопроводностью по п. 1, включающий осаждение гидроксидов металла в две стадии, имеющих рН, прокаливание, спекание порошка смеси диоксида урана и прессование, использование рентгеновского фотонного спектроскопа, отличающийся тем, что, осаждение проводят одновременным сливанием растворов уранилнитрата и аммиака в буфер при температуре 55-60±2° С в две стадии: на первой стадии поддерживают уровень рН равном от 6,5 до 6,7 единиц, на второй стадии проводят досаждение полиураната аммония (ПУА) при уровне рН равном от 9,0 до 10,5 единиц, прокаливание осуществляют при температуре от 600 до 680° С до восстановления UO₂, металлический уран расплавляют при температуре выше 1150° С, осуществляют спекание в незначительном количестве жидкой

фазы при температуре от 1600 до 2200°С в водородно-азотной среде, до образования металлокластеров .

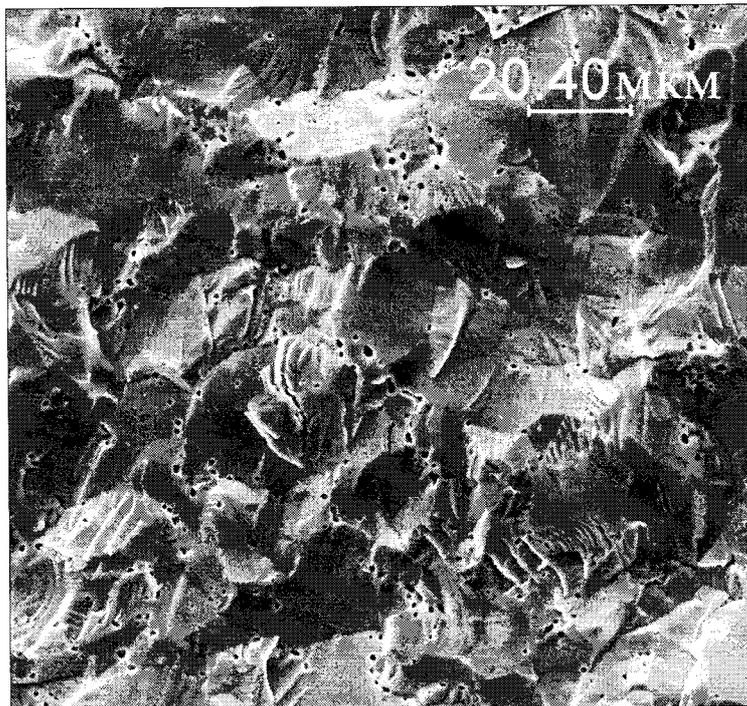
6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что, осаждение проводят одновременным сливанием азотнокислого раствора, который
5 содержит уран и добавку металла, и аммиака в буфер при температуре 55-60±2°С в две стадии: на первой стадии поддерживают уровень pH равном от 7,0 до 7,2 единиц, на второй стадии проводят досаждение полиураната аммония (ПУА) при уровне pH равном от 8,0 до 8,5 единиц .

7. Способ по п. 5, отличающийся тем, что вводят
ю механическим смешиванием в порошок UO₂ добавку в количестве от 0,01 до 0,5%, содержащую аммиак .

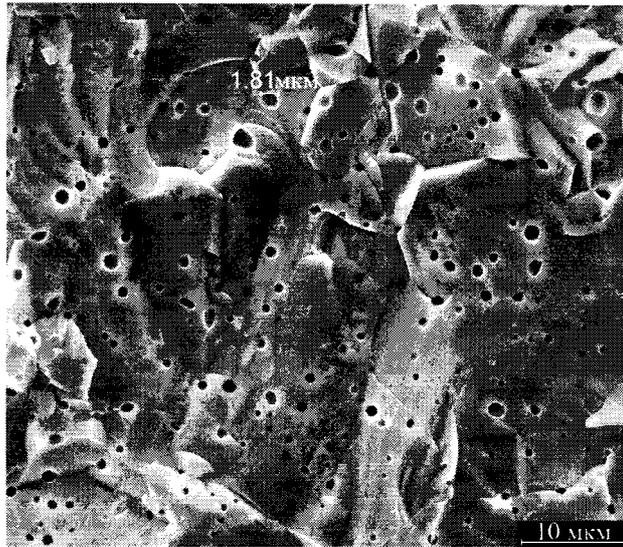
8. Способ по п. 5, отличающийся тем, что в качестве добавки, содержащей аммиак, используют: карбонат или бикарбонат аммония, парафенилендиамин, триазол, и др.



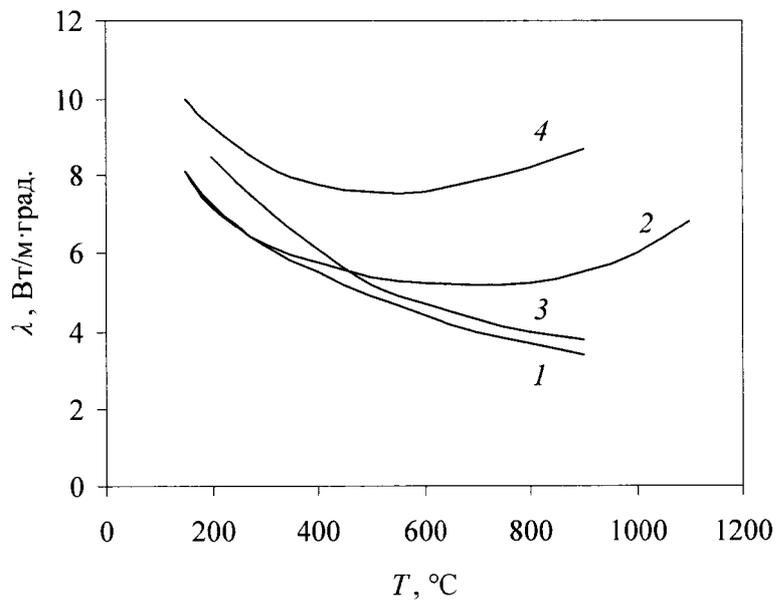
Фиг. 1



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 В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. Технология урана. М.: Госатомиздат, 1961, 368 с.;
 3 – стандартная таблетка UO_2 ;
 4 – предлагаемая таблетка UO_2 , согласно изобретению.

Фиг. 4

Темпе- ратура, °С	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 В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. Технология урана. М.: Госатомиздат.- 1961.- 368 с.

Фиг. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2014/000882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G21C 3/58 (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
G21 C 3/00, 3/42, 3/58, 3/60, 3/62, 21/00, 21/02, C04B 35/00, 35/01 , 35/51 , 35/626, 35/64, 35/653		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, Information Retrieval System of FIPS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JPH 01253694 A (NIPPON NUCLEAR FUEL DEV CO) 09.1 0.1 989, the abstract, fig. 1	1-8
A,D	RU 2323912 C2 (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE UNITARNOE PREDPRIYATIE "GOSUDARSTVENNY NAUCHNY TSENTR ROSSIISKOI FEDERATSII-FIZIKO-ENERGETICHESKY INSTITUT IMENI A.I. LEIPUNSKOGO) 10.05.2008, p.3 p.49 - p.4. p.23, p.6, p.15-17, p.7 p.21-25	1-8
A	RU 2469427 C1 (SKRIPNIK ANASTASIYA ANDREEVNA) 10.12.2012, the abstract	1-8
A	US 2012/018316 A1 (DANIEL F. HOLLENBACH et al) 19.07.2012, the abstract	1-8
<p>II Further documents are listed in the continuation of Box C. D See patent family annex.</p>		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
24 February 2015 (24.02.2015)	27 February 2015 (27.02.2015)	
Name and mailing address of the ISA/ RU	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ
G21C 3/58 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации МПК

B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА

Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)

G21C 3/00, 3/42, 3/58, 3/60, 3/62, 21/00, 21/02, с04В 35/00, 35/01, 35/51, 35/626, 35/64, 35/653

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, Information Retrieval System of FIPS

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ :

Категория *	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	JPH 01253694 A (NIPPON NUCLEAR FUEL DEV CO) 09. 10. 1989, реферат, фиг. 1	1-8
A, D	RU 2323912 C2 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ -ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ А.И. ЛЕЙПУНСКОГО) 10.05.2008, с. 3 стр. 49 - с. 4. стр. 23, с. 6 стр. 15-17, с. 7 стр. 21-25	1-8
A	RU 2469427 C1 (СКРИГШИК АНАСТАСИЯ АНДРЕЕВНА) 10. 12.2012, реферат	1-8
A	US 2012/0183 116 A 1 (DANIEL F. HOLLENBACH et al) 19.07.2012, реферат	1-8

последующие документы указаны в продолжении графы C.

данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* "A" "E" "L" "O" "P"	Особые категории ссылаемых документов : документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее документ, подвергающий сомнению притязание (я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылаемого документа, а также в других целях (как указано) документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	"Г" "X" "γ" "&"	более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста документ, являющийся патентом-аналогом
--------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Дата действительного завершения международного поиска 24 февраля 2015 (24.02.2015)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 27 февраля 2015 (27.02.2015)
---------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------

Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП -3, Россия, 125993 Факс : (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37	Уполномоченное лицо : Бадюль А.А. Телефон № 8 (499) 240-25-91
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------