



(51) МПК
B22F 9/20 (2006.01)
C22C 43/00 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
G21C 3/60 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013134009/02, 23.12.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.12.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.12.2010 FR 1061320

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2015 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 10.06.2016 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5978432 A, 02.11.1999. RU 89904 U1, 20.12.2009. RU 2317599 C2, 20.02.2008. JP 06-258477 A, 16.09.1994. DE 1433120 A, 14.05.1969.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 19.07.2013

(86) Заявка РСТ:
EP 2011/074009 (23.12.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/089687 (05.07.2012)Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОРОШКА СПЛАВА НА ОСНОВЕ УРАНА И МОЛИБДЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, а именно к способу изготовления порошка сплава на основе урана, и может быть использовано при производстве ядерного топлива. Способ изготовления порошка сплава на основе урана, содержащего молибден, с метастабильной γ фазой включает приведение по меньшей мере одного первого реагента, выбранного из оксидов урана и их смесей и фторидов урана и их смесей, в контакт со вторым реагентом, состоящим из молибдена или сплава молибдена, и с третьим реагентом, состоящим из металла восстановителя, при этом первый, второй и третий реагенты находятся в измельченной

(72) Автор(ы):

АЛЛЕНУ, Жером (FR),
 БРОТЬЕР, Мерил (FR),
 ШАРОЛЛЕ, Франсуа (FR),
 ИЛТИ, Ксавье (FR),
 ТУГЭ, Оливье (FR),
 ПАСТИОРЛЬ, Матьё (FR),
 НОЭЛЬ, Анри (FR)

(73) Патентообладатель(и):

КОММИССАРИАТ А Л'ЭНЕРЖИ
 АТОМИК Э ОЗ ЭНЕРЖИ
 АЛЬТЕРНАТИВ (FR),
 ЮНИВЕРСИТЕ ДЕ РЕНН 1 (FR),
 САНТР НАСЬОНАЛЬ ДЕ ЛЯ РЕШЕРШ
 СЬЕНТИФИК (FR)

R U 2 5 8 6 3 7 3 C 2

R U 2 5 8 6 3 7 3 C 2

форме; взаимодействие приведенных в контакт реагентов в инертной атмосфере при температуре, по меньшей мере равной температуре плавления третьего реагента, с образованием сплава на основе урана, содержащего молибден, в форме порошка, частицы которого покрыты слоем оксида или фторида металла восстановителя; охлаждение образованного порошка со скоростью, равной по меньшей мере 450°C/час; и удаление оксида или фторида металла восстановителя, покрывающего частицы порошка сплава. Облегчается производство ядерного топлива, оптимизируется поведение топлива в условиях облучения. 2 н. и 26 з.п. ф-лы, 2 пр.



(51) Int. Cl.
B22F 9/20 (2006.01)
C22C 43/00 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
G21C 3/60 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013134009/02, 23.12.2011

(24) Effective date for property rights:
23.12.2011

Priority:

(30) Convention priority:
28.12.2010 FR 1061320

(43) Application published: 27.01.2015 Bull. № 3

(45) Date of publication: 10.06.2016 Bull. № 16

(85) Commencement of national phase: 19.07.2013

(86) PCT application:
EP 2011/074009 (23.12.2011)

(87) PCT publication:
WO 2012/089687 (05.07.2012)

Mail address:
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):

ALLEN, ZHerom (FR),
BROTER, Meril (FR),
SHAROLLE, Fransua (FR),
ILTI, Ksave (FR),
TUGE, Olive (FR),
PASTYUREL, Mate (FR),
NOEL, Anri (FR)

(73) Proprietor(s):

KOMMISSARIAT A L'ENERZHI ATOMIK
E OZ ENERZHI ALTERNATIV (FR),
YUNIVERSITE DE RENN 1 (FR),
SANTR NASONAL DE LYA RESHERSH
SENTIFIK (FR)

R U
2 5 8 6 3 7 3
C 2

(54) METHOD OF PRODUCING POWDER OF URANIUM AND MOLYBDENUM-BASED ALLOY

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, namely to production of uranium-based alloy powder, and can be used in production of nuclear fuel. Method of producing uranium-based alloy powder containing molybdenum, with metastable γ phase involves bringing at least one first reagent selected from uranium oxides and mixtures thereof and uranium fluorides and mixtures thereof, in contact with second reagent consisting of molybdenum or molybdenum alloy, and with third reagent consisting of metal of reducing agent, wherein first, second and third reagents are in crushed

form; interaction of reduced contact reagents in inert atmosphere at temperature at least equal to melting point of third reagent to form uranium-based alloy containing molybdenum in form of powder particles of which are coated with layer of oxide or metal fluoride reducing agent; cooling of formed powder with speed equal to at least of 450 °C/h; and removal of oxide or metal fluoride reducing agent, covering particles of powder alloy.

EFFECT: ease of production of nuclear fuel, optimized behaviour of fuel in conditions of exposure.

28 cl, 2 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу изготовления порошка сплава на основе урана, содержащего молибден, с метастабильной γ фазой, в частности бинарного сплава UMо или трехкомпонентного сплава UMоХ, где Х представляет собой металл, отличный от урана и молибдена.

Изобретение относится также к применению такого порошка для производства ядерного топлива.

Такой порошок сплава действительно может быть включен в производство ядерного топлива и особенно топлива для экспериментальных ядерных реакторов, более известных как MTR («Реактор для тестирования материалов Material Testing Reactor»), таких как the Jules Horowitz Reactor (JHR) из CEA в Cadarache, Реактор Высокого Потока (HFR) Института Laue-Langevin или реактор с самым высоким потоком нейтронов BR-2 of the site of Mol in Belgium.

Уровень техники

Вплоть до 1950-х годов топливо для экспериментальных ядерных реакторов по существу состояло из сплавов урана и алюминия, причем массовое содержание урана 235 составляло 93% при удельной загрузке 1,2 г урана на cm^3 .

С 1977 по инициативе США на международном уровне была принята программа, направленная на снижение рисков распространения ядерных вооружений и соответственно на снижение уровня уранового обогащения топлива для реакторов MTRs. Эта программа называется RERTR («Сниженное обогащение для исследовательских и тестовых реакторов» Reduced Enrichment for Research and Test Reactor).

Поэтому во многих исследованиях усилилась разработка новых урановых сплавов, в которых массовое содержание урана 235 не превышает 20% и которые можно было бы использовать в качестве ядерного топлива в MTR.

Таким образом, интенсивно исследовались сплавы на основе урана и кремния и сплавы на основе урана и молибдена. Последний тип сплава имеет наиболее интересные свойства, поскольку он дает возможность достижения удельной загрузки 8,5 г урана на cm^3 топливного сердечника, в то время как для силицидов урана эта загрузка составляет в лучшем случае 4,8 г урана на cm^3 .

Для изготовления порошков сплавов урана и молибдена в метастабильной γ фазе на сегодняшний день было предложено определенное количество способов, которые могут быть сгруппированы в три больших типа. Способы первого типа называются «распылением расплава» и включают расплавление металлов урана и молибдена при температуре выше 1150°C в огнеупорном тигле, помещенном в вакуумную камеру, а затем наливание расплавленной массы на включенный в камеру врачающийся диск при одновременном введении в камеру охлаждающего газа (аргона или гелия).

Под действием центробежных сил со стороны врачающегося диска расплавленная масса разлетается в форме капель на стенки камеры. Эти капли немедленно затвердевают под действием охлаждающего газа в метастабильной γ фазе, причем эта γ фаза - единственная из трех аллотропных фаз урана (то есть α , β и γ), которая удовлетворительно ведет себя при облучении с весьма хорошей способностью к растворению газообразных продуктов деления.

Эти способы, описанные, в частности, в патентной заявке из Франции №. 2777688 [1], US Patent №. 5978432 [2] и в патентной заявке из Японии №. 55-054508 [3], не позволяют регулировать ни форму частиц полученного порошка, ни межчастичную

пористость этих порошков. Таким образом частицы являются обязательно сферическими или квазисферическими (то есть отношение между их максимальными размерами (D_{max}) и их минимальными размерами (D_{min}) меньше 1,1), в то время как внутренняя пористость по существу отсутствует.

В настоящее время считают нежелательным, чтобы частицы порошка сплава были сферическими или квазисферическими, поскольку это могло бы вызвать сегрегацию делящихся частиц при прокатке, которой подвергаются топливные элементы при их производстве, так же, как нежелательно, чтобы эти частицы совсем не имели пористости, поскольку пористость является необходимой для присутствия в топливе буферных резервуаров для газообразных продуктов деления и для соответствующей задержки распускания топлива при облучении.

Кроме того, частицы порошков сплава, полученные этими способами, состоят из зерен, в которых содержание молибдена различно в центре и на периферии этих зерен.

Способы второго типа называются «механическое измельчение-плавление» и заключаются в формировании из металлического урана и молибдена слитков сплава UMo путем расплавления/затвердения, чтобы перевести этот сплав в метастабильную γ фазу и затем превратить эти слитки в порошок либо путем их измельчения (например, с помощью криогенного размалывания), либо путем превращения их в опилки, которые затем размалывают.

Эти способы не позволяют регулировать или обеспечивать воспроизводимость определенного числа характеристик частиц полученных порошков сплава, в том числе форму, размер и внутреннюю пористость частиц.

Кроме того, частицы этих порошков состоят из зерен, обладающих микроструктурой с высоким показателем деформационного упрочнения, которая поэтому *a priori* нестабильна и может существенно изменяться при облучении.

Наконец, механическое измельчение затвердевшего металлического сплава - это такая операция, которую трудно осуществить в промышленном масштабе тем более, что она вызывает повышенную реакционную способность сплава с риском окисления и/или загрязнения этого сплава под действием используемого для измельчения оборудования (например, шаровой мельницы). Обычно этот способ второго типа считают не имеющим промышленного будущего.

Способы третьего типа называются «химическое измельчение-плавление» и отличаются от способов второго типа, поскольку доведение до состояния порошка слитков сплава урана и молибдена достигается путем химической, а не механической обработки.

Эта химическая обработка, которая была подробно описана Chen et al. в Journal of Nuclear Materials, 400(1), 62-72, 2010 [4], прежде всего заключается в удалении поверхностного слоя оксида, покрывающего слитки, или в нагревании слитков до температуры от 500 до 650°C, чтобы превратить метастабильную γ фазу в α фазу и затем подвергнуть эти слитки воздействию нескольких циклов, каждый из которых содержит стадию гидрирования и затем дегидрирования, и последующему размалыванию в атмосфере аргона. В конце размалывания частицы, имеющие слишком большой размер, удаляют и осуществляют гомогенизацию путем тепловой обработки при температуре выше 900°C, чтобы рестабилизировать метастабильную γ фазу порошка сплава.

Эти способы также не позволяют регулировать и обеспечивать воспроизведение формы, размеров и внутренней пористости частиц полученных порошков. Эти способы являются более ограничивающими в смысле безопасности из-за использования водорода

на стадиях гидрирования. Кроме того, они имеют тот недостаток, что содержат значительное число стадий и необходимых операций, проводимых в атмосфере, полностью лишенной кислорода.

С учетом приведенных выше данных авторы изобретения ставили целью разработку

способы, позволяющего изготовление порошка сплава на основе урана, содержащего молибден, с метастабильной γ фазой, лишенного ряда недостатков, характерных для существующих способов изготовления таких порошков.

Более конкретно, авторы ставят целью обеспечение способа, который позволяет получить воспроизводимый способ изготовления порошка сплава на основе урана,

содержащего молибден, с метастабильной γ фазой, частицы которого имеют такие характеристики, в частности форму, размер и внутреннюю пористость и гомогенное распределение молибдена, которые способны облегчить производство ядерного топлива из этого порошка и оптимизировать поведение этого топлива в условиях облучения и, в частности, его способность удерживать газообразные продукты деления.

Целью является также создание способа, который соответствовал бы специальным ограничениям, для применения к расщепляющимся материалам, что существенно ограничивает по меньшей мере риск достижения критического режима, а также производство жидких отходящих потоков, загрязненных делящимися материалами, и, следовательно, необходимость повторной обработки.

Кроме того, целью авторов является создание способа, который, несмотря на указанные выше преимущества, был бы относительно простым в применении и имел стоимость, подходящую для его использования в промышленном масштабе.

Раскрытие изобретения

Эти задачи, а также другие достигаются настоящим изобретением, которое предлагает способ изготовления порошка сплава на основе урана, содержащего молибден, с метастабильной γ фазой, который включает:

а) приведение по меньшей мере одного первого реагента, выбранного из оксидов урана и их смесей, фторидов урана и их смесей, в контакт со вторым реагентом, состоящим из молибдена или сплава молибдена, и третьим реагентом, состоящим из металла восстановителя, при этом первый, второй и третий реагенты находятся в измельченном виде;

б) взаимодействие приведенных в контакт реагентов в инертной атмосфере при температуре, по меньшей мере равной температуре плавления третьего реагента, с образованием сплава на основе урана, содержащего молибден, в форме порошка,

частицы которого покрыты слоем оксида или фторида металла восстановителя;

с) охлаждение образованного порошка со скоростью, по меньшей мере равной 450°C/час; и

д) удаление оксидного или фторидного слоя металла восстановителя, который покрывает частицы порошка сплава.

Согласно изобретению первый реагент предпочтительно представляет собой оксид урана, в котором степень окисления урана варьирует от 4 до 6, то есть диоксид урана (UO_2), триоксид урана (UO_3), полуторный оксид урана (U_3O_8), тетраоксид урана (U_4O_9), или их смесь, которые используются в форме порошка.

Однако это может быть также фторид урана, такой как тетрафторид урана или смесь фторидов урана также в форме порошка.

Имея в виду, что размеры частиц первого реагента влияют на размер зерен порошка сплава, который формируется на стадии б), и что предпочтительно, чтобы частицы этого порошка сплава имели размеры (определенные с помощью лазерной дифракции)

от 20 до 100 мкм, предпочтительно используют порошок оксида урана, частицы которого имеют размеры (определенные с помощью лазерной дифракции) от 1 до 100 мкм, а еще лучше, от 5 до 50 мкм.

Для этого порошок оксида урана можно подвергнуть перед использованием одному

или нескольким отсевам, позволяющим удалить слишком мелкие или слишком крупные частицы.

Кроме того, оксид урана может быть также подвергнут перед использованием обработке типа сушки для очистки его от возможных химических примесей (вода, оксигидраты и т.п.), которые могут находиться на поверхности частиц этого порошка, 10 и/или тепловой обработке, например нагреванию при температуре от 600 до 1000°C, в восстановительной атмосфере, например в атмосфере, состоящей из смеси аргона и водорода, чтобы вернуть содержание кислорода в порошке к стехиометрическому относительно урана.

Более предпочтительно, первый реагент представляет собой порошок диоксида

урана, в котором содержание урана 235 составляет предпочтительно от 1 до 20 атомных % от общего содержания урана в данном порошке и который был обработан таким образом, что стехиометрическое отношение U/O равно 2 или по существу равно 2.

Второй реагент, то есть молибден или сплав молибдена, также предпочтительно используют в форме порошка.

20 Аналогичным образом, поскольку размеры частиц этого порошка оказывают влияние на размер зерен порошка сплава, который образуется на стадии b), молибденовый порошок предпочтительно образован из частиц, для которых размеры (определенные методом лазерной дифракции) составляют не более 250 мкм и, даже еще лучше, находятся в интервале от 5 до 150 мкм.

25 Что касается третьего реагента, то есть металла-восстановителя, его предпочтительно выбирают из щелочных металлов (лития, натрия, калия, рубидия, цезия и франция) и щелочноземельных металлов (бериллия, кальция, магния, стронция, бария и радия).

Более конкретно, предпочтительно, чтобы третий реагент был щелочноземельным металлом и особенно, магнием или кальцием, которые используются либо в форме 30 порошка, либо в форме опилок или стружек.

Согласно изобретению стадия a) может быть осуществлена путем простого смешивания первого, второго и третьего реагентов и последующего введения этой смеси в реакционную камеру, предназначенную для выполнения стадии b). В этом случае смешивание трех реагентов предпочтительно осуществляют в порошковом 35 смесителе типа Turbula™, позволяющем осуществлять глубокое смешивание порошков с разной плотностью и разными размерами зерен, не вызывая агломерации частиц, образующих эти порошки и, таким образом, не вызывая модификации размеров их зерен.

В альтернативном варианте стадия a) может быть также осуществлена путем 40 размещения в реакционной камере по меньшей мере одного слоя гранул, состоящих из гомогенной смеси реагентов (которые были приготовлены заранее, например, путем смешивания двух из этих реагентов в порошковом смесителе типа Turbula™ и затем путем одноосного сжатия полученной смеси), и размещения по меньшей мере двух слоев третьего реагента, причем слой гранул размещают между двумя слоями третьего 45 реагента.

Во всех случаях первый, второй и третий реагенты предпочтительно приводят в контакт в пропорциях, позволяющих получать в конце стадии b) порошок сплава, содержащий количество молибдена, соответствующее желаемому, но в котором больше

нет урана в форме оксида или фторида.

Таким образом, например, в случае, когда первый реагент представляет собой диоксид урана, а третий реагент представляет собой магний, реакцию, проходящую в ходе стадии b), можно записать в виде следующей упрощенной схемы:



Чтобы получить порошок сплава, содержащий 10% молибдена по массе, будет использовано 1,22 г диоксида урана, 0,12 г молибдена и количество магния, по меньшей мере эквивалентное теоретическому количеству магния, необходимому для восстановления всего диоксида урана (то есть в случае приведенной выше реакции 2 моля магния на 1 моль диоксида урана).

Чтобы обеспечить запас надежности и обеспечить полное восстановление диоксида урана, можно использовать соответствующий избыток магния, но не более чем двойной по сравнению с теоретическим количеством требуемого магния. В предыдущем примере может использоваться масса магния, равная 0,4391 г.

¹⁵ Согласно изобретению стадию b) предпочтительно осуществляют в реакционной камере из молибдена, чтобы избежать загрязнения изготовленного порошка сплава элементами, особенно металлическими элементами из материала этой камеры.

Как отмечено раньше, стадию b) осуществляют при температуре, равной или большей, чем температура плавления третьего реагента, что означает, что эта температура будет, ²⁰ например, по меньшей мере, 650°C, если третий реагент представляет собой магний, и по меньшей мере 842°C, если третий реагент представляет собой кальций.

На самом деле, в рамках изобретения предпочтительно, чтобы стадия b) осуществлялась при температуре, равной или большей чем 900°C, но меньшей, чем температура плавления сплава, содержащего уран и молибден.

²⁵ Как правило, температура, используемая на стадии b), находится между 950 и 1150°C, идеальная температура, например, составляет 1100°C.

Кроме того, предпочтительно, чтобы эта температура достигалась постепенно. Стадия b) включает повышение температуры предпочтительно от 50 до 200°C/час.

³⁰ Также предпочтительно, чтобы стадия b) осуществлялась как правило под давлением не более 1 бар инертного газа или смеси инертных газов, таких как, например, аргон или смесь азота и аргона.

Продолжительность стадии b) зависит от используемой на этой стадии температуры и от скорости, с которой эта температура достигается. Так, например, при эквивалентном времени роста температуры требуется 48 часов для проведения реакции при 950°C, в ³⁵ то время как для проведения реакции при 1100°C достаточно 24 часов.

Как отмечалось ранее, стадия c), предназначенная для перевода сплава на основе урана, содержащего молибден, в метастабильную γ фазу осуществляется при скорости охлаждения, равной или большей чем 450°C/час.

⁴⁰ Для этого реакционную камеру предпочтительно охлаждают путем погружения в теплопроводящую жидкость, например в водяную баню или в масляную баню из силиконового масла, поддерживаемую при комнатной или более низкой температуре.

Согласно изобретению стадию d) можно осуществлять разными способами.

Таким образом, вполне возможно удалить слой, покрывающий частицы порошка сплава, который был образован на стадии b) (так же, как избыток металла восстановителя, если последний используется в избытке), путем растворения этого слоя, например, обрабатывая порошок сплава кислой водной фазой, такой как раствор соляной кислоты, или органической фазой, содержащей один или несколько растворителей, содержащих гидрированные группы.

Однако очевидно, что этот способ производства при применении в промышленном масштабе способен не только вызывать проблемы, связанные с риском достижения критических условий, но также приводить к образованию значительных объемов жидких отходящих потоков, требующих переработки, стадия d) предпочтительно осуществляется 5 путем размалывания в псевдоожиженном слое частиц порошка сплава, полученных к концу стадии c).

Такое измельчение делает возможным обеспечение отсоединения слоя, покрывающего частицы сплава, измельчения этого слоя на мелкие частицы в результате истирания и отделения воздушной сортировкой образующихся мелких частиц от частиц порошка 10 сплава (причем упомянутые мелкие частицы имеют существенно в 3-4 раза или даже более низкую плотность, чем частицы сплава) и это без использования какой-либо жидкой фазы.

Согласно данному изобретению измельчение в псевдоожиженном слое является 15 предпочтительным, особенно в случае, когда слой, покрывающий частицы порошка сплава представляет собой слой оксида, причем реакционное размалывание осуществляется вместе с химической реакцией.

В этом случае газ, способный вступать в реакцию со слоем, покрывающим частицы, и способный поэтому индуцировать набухание этого слоя, его отделение от нижележащего сплава и его истирание, используют как псевдоожижающий газ.

20 Полезно, если данная химическая реакция представляет собой реакцию карбонизации, проходящую при температуре, находящейся предпочтительно в интервале от 150 до 475°C, и использующая в качестве псевдоожижающего газа углекислый газ или смесь углекислого газа и инертного газа и/или пара, причем присутствие пара фактически способствует ускорению реакции карбонизации.

25 Однако, поскольку пар может способствовать при конденсировании риску критического режима, предпочтительно, чтобы этот пар не составлял более 10% объема псевдоожижающего газа. Как правило, содержание пара в псевдоожижающем газе варьирует от 0,03% до 5% объема.

Псевдоожижающий газ предпочтительно используют под давлением, равным или 30 большем чем 1 бар и, даже лучше, под давлением приблизительно 10 бар, причем использование такого давления действительно способствует ускорению химической реакции между газом и слоем, покрывающим частицы порошка сплава, и отделению этого слоя от нижележащего сплава.

Кроме того, псевдоожижающий газ предпочтительно используют при так называемой 35 поверхностной скорости, которая должна позволить превысить так называемую конечную скорость свободного падения мелких частиц, которые должны быть удалены без достижения так называемой конечной скорости свободного падения частиц сплава. Конечная скорость свободного падения данной частицы соответствует максимальной скорости псевдоожижающего газа, позволяющей этой частице поддерживаться в 40 равновесии на установленном вертикальном уровне в случае восходящего вертикального потока частиц. Эта скорость зависит от размера частицы, от ее плотности и морфологии.

В рамках данного изобретения такая поверхностная скорость составляет обычно от 3 до 20 см/сек.

Чтобы промотировать декогезию и отсоединение слоя, покрывающего частицы 45 порошка сплава, можно прибегнуть к вибрациям в псевдоожиженном слое, например, путем снабжения реактора, в котором образуется этот псевдоожиженный слой, вибрирующими стержнями или волноводами.

Действительно, по определению, псевдоожиженный слой макроскопически ведет

себя, как жидкость, и измельчение частиц порошка сплава не будет нарушено в присутствии средств, генерирующих вибрации, в этом слое, и может даже давать некоторый выигрыш от дополнительного источника энергии, способствующей повышению хрупкости этого слоя, покрывающего частицы порошка сплава, не изменяя

5 однако характеристики этих частиц.

Более того, чтобы вызвать декогезию и отсоединение слоя, покрывающего частицы порошка сплава, можно также подвергнуть псевдоожиженный слой термическому шоку, например, добавляя к псевдоожиженному слою псевдоожижающий газ согласно последовательности циклов, каждый из которых включает первый период, в течение

10 которого псевдоожижающий газ находится при температуре от 250 до 400°C, сменяемый вторым периодом меньшей длительности, в течение которого псевдоожижающий газ находится при температуре, на 100°C меньшей, чем температура в течение первого периода. Существенно, что, как правило, псевдоожиженный слой является прекрасным теплообменником между газовой и твердой фазами.

15 Согласно данному изобретению псевдоожиженный слой предпочтительно представляет собой струйный слой. Действительно, этот тип псевдоожиженного слоя особенно хорошо подходит для псевдоожижения порошков с высокой кажущейся плотностью, которые с трудом поддаются псевдоожижению и в дальнейшем позволяют оптимизировать процессы отсоединения, истирания и отделения путем воздушной

20 сортировки слоя, покрывающего частицы порошка сплава.

Следует отметить, что измельчение в псевдоожиженном слое соответствует относительно мягкому способу измельчения и поэтому позволяет очень эффективно удалять слой, который покрывает частицы порошка сплава, полностью сохраняя морфологию и размер зерен этих частиц.

25 Согласно данному изобретению порошок сплава на основе урана, содержащего молибден, предпочтительно представляет собой:

- порошок бинарного сплава UMо, то есть сплава, состоящего только из урана и молибдена, причем молибден предпочтительно составляет от 5 до 15% массы и, даже лучше, от 7 до 10% массы этого сплава; или

30 - порошок трехкомпонентного сплава UMоШ, где X представляет собой металл, отличный от урана и молибдена, способный к дополнительному улучшению поведения ядерного топлива при облучении, причем молибден предпочтительно составляет от 5 до 15% массы и, даже лучше, от 7 до 10% массы этого сплава, в то время как X, который может, в частности, представлять собой титан, цирконий, хром, кремний, ниобий,

35 платину, олово, висмут, рутений или палладий, обычно составляет не более 6% массы сплава и, даже лучше, не более 4% массы упомянутого сплава.

Чтобы создать порошок трехкомпонентного сплава UMоШ по способу настоящего изобретения, достаточно добавить металл X в измельченной форме к реагентам, используемым на стадии а), причем это добавление может, в частности, выполняться

40 путем использования металла в форме уже готового сплава с молибденом.

Способ по настоящему изобретению имеет много преимуществ.

Действительно, в первую очередь, он приводит к получению порошка сплава, который характеризуется частицами:

45 - в которых 100% сплава имеет объемно-центрированную кубическую структуру, то есть находится в метастабильной фазе γ с параметром решетки 3,417 Å;

- для которых размеры (определенные методом лазерной дифракции) варьируют от 20 до 100 мкм;

- которые имеют коэффициент или параметр вытянутости (то есть отношение

максимального диаметра Фере (*Féret*) к минимальному диаметру Фере, определяемыми по изображениям, полученным с помощью электронного или оптического микроскопа по способу, описанному C. Souchier в «Analyse d'images», (Image Analysis), в Techniques de l'Ingénieur *Traité Analyse Chimique et Caractérisation*, P855, 1-18, 1998 [5]),
⁵ составляющий от 1,1 до 2; и

- которые имеют значение закрытой пористости (определенное из изображений с помощью сканирующего электронного микроскопа на шлифах в соответствии со стандартом ASTM E1245-03), не равное нулю, и составляющее не более 5% (об/об)
¹⁰ частиц, причем указанная пористость состоит из пор, для которых размер (то есть эквивалентный диаметр, определенный по изображениям, полученным с помощью электронного или оптического микроскопа, как описано в предыдущей ссылке [5]), равен не более 3 мкм.

Кроме того, анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа в сочетании с анализом на основе спектрометрии рассеяния энергии показывают, что молибден гомогенно распределен в зернах, образующих эти частицы, поскольку вариации содержания молибдена в одном и том же зерне не превышают 1% масс.
¹⁵

Результат заключается в том, что эти порошки сплава имеют характеристики, способные облегчить производство из этих порошков ядерного топлива и
²⁰ оптимизировать поведение этого топлива в условиях облучения и, в частности, их способность удерживать газообразные продукты деления.

Кроме того, этот способ:

- позволяет использовать в качестве предшественников урана, входящего в композицию сплава, порошки оксидов урана или фторидов урана, являющиеся порошками, обычно производимыми в ядерной промышленности, и таким образом, для увеличения ценности этих порошков;
²⁵

- позволяет осуществлять стадию b), которая приводит к образованию порошка сплава при температуре, меньшей, чем температура плавления сплава, с которой можно сохранить характеристики, главным образом форму, размеры и внутреннюю пористость полученного порошка;
³⁰

- позволяет осуществлять стадию d), которая направлена на удаление слоя оксида или фторида металла восстановителя, покрывающего частицы порошка сплава, при температуре, меньшей 500°C, при которой можно сохранить метастабильную γ фазу, в которой находится сплав, и это без значительной модификации морфологии и размера зерен частиц порошка сплава, полученного в конце стадии b);
³⁵

- в лучшем случае позволяет ограничить риск достижения критического режима, главным образом, благодаря тому, что стадия d) выполняется без использования водной или органической жидкой фазы; и

- позволяет не производить жидких отходящих потоков, загрязненных делящимися материалами.
⁴⁰

Таким образом, способ по данному изобретению особенно подходит для изготовления порошков сплавов на основе урана, содержащих молибден, предназначенных для участия в производстве ядерного топлива, в частности топлива для экспериментальных ядерных реакторов (MTRs).

Соответственно объектом изобретения также является применение порошка сплава на основе урана, содержащего молибден, с метастабильной γ фазой в качестве порошка для изготовления ядерного топлива, как указано ранее.
⁴⁵

Как правило, в рамках этого производства, как хорошо известно специалистам в данной области, порошок сплава на основе урана, содержащего молибден, с

метастабильной γ фазой смешивают с алюминиевым порошком или со сплавом на основе алюминия, чтобы сформировать топливное ядро, и затем подвергают эту смесь прокатке, что позволяет придать ей форму пластин и плакировать их.

Другие характеристики и преимущества изобретения станут очевидными из

⁵ последующего дополнительного описания, относящегося к примерам применения способа по данному изобретению для изготовления порошков бинарного сплава UMo и трехкомпонентного сплава UMоТi.

Очевидно, что эти примеры даны только для иллюстрирования объекта данного изобретения и ни в коем случае не ограничивают этот объект.

¹⁰ Примеры осуществления изобретения

Пример 1. Изготовление порошка бинарного сплава UMo

100 г порошка бинарного сплава UMo, содержащего 10% по массе молибдена, готовят следующим образом.

Прежде всего готовят гранулы 12 мм в диаметре и 2 мм толщиной из гомогенной смеси U/Mo.

Для этого 102,1 г смеси порошка UO_2 ($U/O \sim 2$), частицы которого имеют размеры (определенные с помощью лазерной дифракции) от 1 до 50 мкм, смешивают с 10 г молибденового порошка, частицы которого (определенные с помощью лазерной дифракции) имеют размеры от 1 до 150 микрон, в течение 20 минут в смесителе TurbulaTM ²⁰ со скоростью 45 оборотов/минуту и затем эту смесь подвергают одностороннему сжатию путем приложения давления 100 МПа.

После чего слои гранул $UO_2/МО$ и слои опилок магния, максимальный размер которых составляет от 1 до 3 мм, размещают в молибденовом тигле, чтобы сформировать стопку, в которой каждый слой гранул $UO_2/МО$ помещен между двумя слоями магниевых опилок. Количество магния, вводимого таким образом в тигель, составляет около 37 г.

Этот тигель, герметично закрытый под небольшим давлением меньше 1 бара аргона, затем помещают в печь, нагреваемую со скоростью 150°C/ час, чтобы получить температуру 1100°C. Затем тигель оставляют в печи при этой температуре на 24 часа.

³⁰ В конце этой обработки тигель охлаждают со скоростью 1000°C/час, погружая его в водянную баню, поддерживаемую при комнатной температуре.

Порошок, содержащийся в тигле, извлекают и подвергают реакционному помолу в мельнице с помощью струйного псевдоожженного слоя, используя в качестве псевдоожижающего газа смесь CO_2 и водяного пара (98/2 по объему) при температуре реакции 450°C и давлении 5 бар. Скорость газовой смеси $CO_2/пар$ на выходе мельницы составляет 12 см/сек.

Таким образом, получается 100 г порошка UMo сплава с 10% по массе молибдена, частицы которого полностью очищены от магния и оксида магния.

⁴⁰ Пример 2. Изготовление порошка трехкомпонентного сплава UMоТi

Готовят 100 г порошка трехкомпонентного сплава UMоТi с 9% по массе молибдена и 1% по массе титана, следуя тому же технологическому процессу, который ранее был описан в примере 1, за исключением того, что использовали 9 г молибдена и 1 г титана, а магний использовали в избытке (приблизительно 37 г).

⁴⁵ Цитированные ссылки

[1] FR 2 777 688.

[2] US 5,978,432.

[3] JP 55-054508.

[4] Chen et al., Journal of Nuclear Materials, 400(1), 62-72, 2010.

[5] C. Souchier, «Analyse d'images », in Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse Chimique et Caractérisation, P855, 1-18, 1998.

5

Формула изобретения

1. Способ изготовления порошка сплава на основе урана, содержащего молибден, с метастабильной γ фазой, включающий:

а) приведение по меньшей мере одного первого реагента, выбранного из оксидов урана и их смесей и фторидов урана и их смесей, в контакт со вторым реагентом, состоящим из молибдена или сплава молибдена, и с третьим реагентом, состоящим из металла восстановителя, при этом первый, второй и третий реагенты находятся в измельченной форме;

б) взаимодействие приведенных в контакт реагентов в инертной атмосфере при температуре, по меньшей мере равной температуре плавления третьего реагента, с образованием сплава на основе урана, содержащего молибден, в форме порошка, частицы которого покрыты слоем оксида или фторида металла восстановителя;

с) охлаждение образованного порошка со скоростью, равной по меньшей мере 450°C/час; и

д) удаление оксида или фторида металла восстановителя, покрывающего частицы порошка сплава.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что первый реагент представляет собой порошок оксида урана, выбранного из диоксида урана UO_2 , триоксида урана UO_3 , полуторного оксида урана U_3O_8 , тетраоксида урана U_4O_9 и их смесей.

25 3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что порошок оксида урана образован из частиц, размер которых составляет от 1 до 100 мкм.

4. Способ по п. 2, отличающийся тем, что порошок оксида урана представляет собой порошок диоксида урана со стехиометрическим отношением U/O, равным 2 или, по существу, равным 2.

30 5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что второй реагент представляет собой порошок, размер частиц которого составляет менее 250 мкм.

6. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что третий реагент выбран из щелочных металлов и щелочноземельных металлов.

35 7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что третий реагент представляет собой щелочноземельный металл в виде порошка, опилок или стружек.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что третий реагент представляет собой магний или кальций.

9. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что приведение в контакт реагентов осуществляют размещением в реакторе по меньшей мере одного слоя гранул, состоящих из гомогенной смеси первого и второго реагентов, и по меньшей мере двух слоев третьего реагента, при этом слой гранул находится между двумя слоями третьего реагента.

40 10. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что взаимодействие приведенных в контакт реагентов проводят при температуре, равной или превышающей 900°C и которая ниже температуры плавления сплава на основе урана, содержащего молибден.

45 11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что взаимодействие приведенных в контакт реагентов проводят при температуре 950-1150°C.

12. Способ по п. 10, отличающийся тем, что взаимодействие приведенных в контакт реагентов проводят при повышении температуры со скоростью 50-200°C/час.

13. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что удаление оксида или фторида металла восстановителя осуществляют путем размалывания частиц порошка сплава, полученных к концу стадии охлаждения порошка, в псевдоожженном слое.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что размалывание в псевдоожженном слое осуществляют одновременно с химической реакцией.

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что химическая реакция представляет собой реакцию карбонизации.

16. Способ по п. 15, отличающийся тем, что реакцию карбонизации проводят при температуре от 150 до 475°C и осуществляют путем использования в качестве псевдоожжающего газа газообразного диоксида углерода или смеси диоксида углерода с инертным газом и/или водяным паром.

17. Способ по п. 16, отличающийся тем, что водяной пар составляет не более 10% объема псевдоожжающего газа.

18. Способ по п. 16, отличающийся тем, что псевдоожжающий газ подают под абсолютным давлением, большим чем 1 бар, и со скоростью от 3 до 20 см/сек.

19. Способ по п. 13, отличающийся тем, что псевдоожженный слой создают в реакторе, снабженном средствами для генерирования вибрации в указанном слое.

20. Способ по п. 19, отличающийся тем, что средства для генерирования вибрации в псевдоожженном слое представляют собой вибрирующие стержни или волноводы.

21. Способ по п. 13, отличающийся тем, что удаления оксида или фторида металла восстановителя осуществляют с помощью псевдоожжающего газа, подаваемого в последовательности циклов, каждый из которых включает первый период, в течение которого псевдоожжающий газ находится при температуре от 250 до 400°C, сменяемый вторым более коротким периодом, в течение которого псевдоожжающий газ находится при температуре, по меньшей мере на 100°C меньшей, чем температура в течение первого периода.

22. Способ по п. 13, отличающийся тем, что удаление оксида или фторида металла восстановителя осуществляют в струйном псевдоожженном слое.

23. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что порошок сплава на основе урана, содержащего молибден, представляет собой порошок бинарного сплава UMo.

24. Способ по п. 23, отличающийся тем, что содержание молибдена в бинарном сплаве UMo составляет 5-15 мас. %.

25. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что порошок сплава на основе урана, содержащего молибден, представляет собой порошок трехкомпонентного сплава UMoX, где X представляет собой металл, отличный от урана и молибдена.

26. Способ по п. 25, отличающийся тем, что металл X выбран из титана, циркония, хрома, кремния, ниобия, платины, олова, висмута, рутения и палладия.

27. Способ по п. 25, отличающийся тем, что содержание молибдена составляет 5-15 мас. %, а содержание металла X составляет не более 6 мас. %.

28. Применение порошка сплава на основе урана, содержащего молибден, с метастабильной γ фазой, полученного способом по п. 1, в качестве порошка для изготовления ядерного топлива.