



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013100367/02, 09.01.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.01.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.01.2013

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ШАТАЛОВ В.В. и др., Разработка безопасной технологии водородной обработки различных функциональных материалов, Альтернативная энергетика и экология, N 7(39), 2006, стр.48. RU 2293060 С2, 10.02.2007. US 20100180727 А1, 22.07.2010. US 7192466 В2, 20.03.2007

Адрес для переписки:

142100, Московская обл., г. Подольск, ул.
Железнодорожная, 24, Генеральному директору
ФГУП "НИИ НПО "ЛУЧ" С.В. Алексееву

(72) Автор(ы):

Вишневский Вячеслав Юрьевич (RU),
Дьяков Евгений Константинович (RU),
Котов Александр Юрьевич (RU),
Репников Владимир Михайлович (RU),
Черкасов Александр Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Российская Федерация, от имени которой
выступает Государственная корпорация по
атомной энергии "Росатом" (Госкорпорация
"Росатом") (RU),
Федеральное государственное унитарное
предприятие "Научно-исследовательский
институт Научно-производственное
объединение "ЛУЧ" (ФГУП "НИИ НПО
"ЛУЧ") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НИТРИДА УРАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии и может быть использовано для получения исходного сырья для изготовления нитридного ядерного топлива. Способ получения порошка нитрида урана включает нагрев металлического урана, который осуществляют в вакуумируемой реакционной емкости при остаточном давлении $10^{-1} \div 10^{-2}$ мм рт.ст. и температуре $250 \div 300^\circ\text{C}$, с последующим напуском водорода до давления $750 \div 800$ мм рт.ст. Гидрирование урана проводят в течение времени, которое определяют по заданной формуле. Реакционную емкость с полученным порошком гидрида урана подвергают повторному

вакуумированию при температуре, не превышающей 220°C , до достижения остаточного давления в реакционной емкости $10^{-1} \div 10^{-2}$ мм рт.ст. Азотирование полученного порошка гидрида урана осуществляют в протоке азота при температуре $250 \div 300^\circ\text{C}$, при этом регулируют давление в реакционной емкости от 1 до 800 мм рт.ст. в зависимости от изменения площади реакционной поверхности порошка гидрида урана. Обеспечивается увеличение дисперсности порошков нитрида урана и снижение длительности процесса их получения. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B22F 9/16 (2006.01)
C01G 43/025 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013100367/02, 09.01.2013**(24) Effective date for property rights:
09.01.2013

Priority:

(22) Date of filing: **09.01.2013**(45) Date of publication: **20.07.2014** Bull. № 20

Mail address:

142100, Moskovskaja obl., g. Podol'sk, ul.
Zheleznodorozhnaja, 24, General'nou direktoru
FGUP "NII NPO "LUCh" S.V. Alekseevu

(72) Inventor(s):

**Vishnevskij Vjacheslav Jur'evich (RU),
D'jakov Evgenij Konstantinovich (RU),
Kotov Aleksandr Jur'evich (RU),
Repnikov Vladimir Mikhajlovich (RU),
Cherkasov Aleksandr Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj
vystupaet Gosudarstvennaja korporatsija po
atomnoj ehnergii "Rosatom" (Goskorporatsija
"Rosatom") (RU),
Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predprijatje "Nauchno-issledovatel'skij institut
Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie "LUCh"
(FGUP "NII NPO "LUCh") (RU)**

(54) **PRODUCTION OF URANIUM NITRIDE POWDERS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: proposed method comprises heating of metal uranium in evacuated reaction vessel at residual pressure of 10-1-10-2 mmHg and 250-300°C with subsequent feed of hydrogen to 750-800 mmHg. Uranium hydration is performed for time interval defined by preset formula. Reaction vessel with produced uranium hydride powder is subjected to evacuation another time

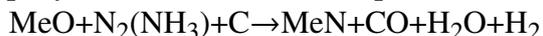
at 220°C to residual pressure in reaction vessel of 10-1-10-2 mmHg. Nitration of produced uranium hydride is made in nitrogen flow at 250-300°C Pressure in reaction vessel is adjusted from 1 to 800 mmHg depending upon the change in area of powder reaction surface.

EFFECT: increased dispersion of uranium nitride powder, accelerated powder production.

2 cl, 1 tbl, 1 ex

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к способу получения ультрадисперсных порошков нитрида урана, используемых в качестве исходного сырья для изготовления нитридного ядерного топлива.

Известны способы получения порошков тугоплавких соединений (карбидов, боридов, гидридов, силицидов, нитридов) методом восстановления окислов. Нитриды можно получать путем совмещения процессов восстановления окислов и азотирования образующегося металла по реакции:



Процесс получения нитридов металлов в атмосфере азота и аммиака протекает в зависимости от получаемого нитрида металла в интервале температур 900-1000°C.

Порошок нитрида металла может быть получен прямым азотированием металлических порошков в атмосфере азота или аммиака при температуре около 1000°C. (И.М. Федорченко, Р.А. Андриевский. Основы порошковой металлургии. Изд-во Академии наук УССР. Киев - 1963, стр.45-49).

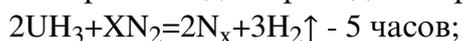
Недостатком известного способа получения порошков нитридов металлов является крупность получаемых порошков, составляющая десятки и сотни мкм, поэтому для последующего их использования при получении спеченных изделий требуется операция дополнительного измельчения. Измельчение проводят в шаровых или вибрационных мельницах в течение нескольких десятков часов. Процесс измельчения очень энергоемок, затрачиваемая энергия расходуется на упругие и пластические деформации, на теплоту и образование новых поверхностей. Коэффициент полезного действия измельчающих устройств очень низок. Кроме того, в процессе измельчения происходит дополнительное загрязнение продукта вследствие намола истирающихся элементов мелющих устройств.

Известны различные способы получения порошков нитридов урана. Одним из перспективным методов является получение порошков нитридов урана путем взаимодействия металлического урана с очищенным азотом при 850°C и давлении 0,1 МПа с образованием нитрида урана. Получаемый порошок нитрида урана представляет собой смесь фракций размером от 10 до 100 мкм и спекшийся конгломерат частиц с размером до 1000 мкм (А.Г. Самойлов, В.С. Волков, М.И. Солонин. Тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. Москва, Энергоатомиздат, 1996 г., стр.141-143).

Недостатком указанного способа получения порошков нитрида урана является крупность порошков, составляющая десятки мкм, необходимость дополнительной активации - механического измельчения, сопряженного с длительностью и энергоемкостью процесса, загрязнением примесями материалов помойного оборудования.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому изобретению - прототипом, является способ получения порошков нитрида урана, заключающийся в нагреве металлического урана в вакууме до температуры 500°C, выдержке в течение 30 минут, охлаждении до 200°C, напуске водорода до давления 800 мм рт.ст., циклическом гидрировании урана при изменении давления водорода от 400 до 800 мм рт.ст. в течение 6 часов - 15 циклов, повторном нагреве до температуры 600°C с целью дегидрирования урана в течение 3 часов, охлаждении до 200°C и повторном гидрировании в течение 2 часов при 200°C и давлении водорода 800 мм рт.ст., вакуумировании, напуске газообразного азота до давления 800 мм рт.ст. и повышении температуры до 600°C.

Азотирование проходит 2 стадии;
на первой стадии проходит по реакции:



на второй стадии по реакции:



Полученный порошок нитрида урана имеет следующие характеристики:

- удельная поверхность, m^2/g - 0,56;
- фракционный состав - от 0,1 мкм до 1,4 мкм - 2%;
- от 1,4 мкм до 14 мкм - 65%;
- от 30 мкм до 100 мкм - 30%;
- от 14 мкм до 30 мкм - остальное.

(Шаталов В.В., Мельников С.А., Никонов В.И., Паршин А.П., Разработка безопасной технологии водородной обработки различных функциональных материалов, «Альтернативная энергетика и экология», №7(39), 2006 г. с.25-29).

Недостатком известного способа получения порошков нитрида металлов является низкая дисперсность (большое содержание крупной фракции) и, соответственно малая удельная поверхность получаемого порошка, что негативно сказывается на спекании спрессованных таблеток при получении ядерного топлива для твэлов ядерных реакторов, а так же длительность процесса, составляющая более 20 часов.

Задачей данного изобретения является повышение дисперсности порошков нитрида урана и сокращение длительности процесса их получения.

Указанная задача достигается тем, что в способе получения порошков нитрида урана, включающем нагрев металлического урана в вакуумированной реакционной емкости, напуск водорода и гидрирование в течение определенного времени, повторное вакуумирование реакционной емкости с гидридом урана при температуре не более $220^\circ C$ и его азотирование газообразным азотом, согласно изобретению нагрев металлического урана осуществляют в вакуумируемой реакционной емкости при остаточном давлении $10^{-1} \div 10^{-2}$ мм рт.ст. и температуре $250 \div 300^\circ C$ с последующим напуском водорода до давления $750 \div 800$ мм рт.ст., гидрирование урана проводят в течение времени, которое определяют по формуле:

$$\tau = \frac{\Delta h}{2V} \text{ (час), где}$$

τ - время гидрирования, час;

Δh - толщина гидрируемого образца урана, мм;

V - скорость гидрирования $4 \pm 0,5$, мм/час,

повторное вакуумирование проводят до достижения остаточного давления в реакционной емкости $10^{-1} \div 10^{-2}$ мм рт.ст., а азотирование полученного порошка гидрида урана осуществляют в протоке азота при температуре $250 \div 300^\circ C$, регулируя при этом давление азота в реакционной емкости от 1 до 800 мм рт.ст. в зависимости от изменения площади реакционной поверхности порошка гидрида урана.

Давление азота в реакционной емкости можно регулировать путем изменения его расхода на входе в реакционную емкость и на выходе из нее в вакуумную систему.

Причинно-следственная связь между параметрами заявленного способа получения порошков нитридов урана и решаемой задачей заключается в следующем. Заявляемые температуры азотирования ($250 \div 300^\circ C$) значительно ниже температуры указанного процесса в известном способе ($600^\circ C$). При этом образующийся в процессе гидрирования мелкодисперсный порошок гидрида урана сохраняет свою дисперсность и не образует на стадии низкотемпературного азотирования спекшихся конгломератов, что не требует дополнительного измельчения перед процессами прессования и спекания топливных

таблеток.

Параметры процесса получения порошков нитрида урана установлены экспериментально и обеспечивают достижение технического результата в заявленном изобретении - снижение крупности порошков нитрида урана и сокращение длительности

5

процесса их получения.

Пример осуществления изобретения.

Металлический уран в виде пластины 100×50×10 мм нагревали в вакуумируемой реакционной емкости при остаточном давлении 5×10^{-1} мм рт.ст. до температуры 275°C с последующем напуском водорода до давления 800 мм рт.ст. При указанной

10

температуре и давлении водорода 750-800 мм рт.ст. проводили гидрирование урана в течение времени, определенном по формуле:

$$\tau = \frac{\Delta h}{2V} \text{ (час), где}$$

15

τ - время гидрирования, час;

Δh - толщина гидрируемого образца урана, мм;

V - скорость гидрирования - $4 \pm 0,5$ мм/час.

Время гидрирования составляло 1,3 часа. Реакционную емкость с полученным при гидрировании порошком гидрида урана подвергали повторному вакуумированию при

20

температуре 200÷220°C в течение времени достаточного до достижения остаточного давления $10^{-1} \div 10^{-2}$ мм рт.ст. Порошок гидрида урана подвергали азотированию газообразным азотом при следующих параметрах процесса:

- давление азота 1÷2 мм рт.ст. и температура в реакторе, установившаяся при этом давлении, - выдержка 10÷15 мин.;

25

- давление азота 5÷6 мм рт.ст. и установившаяся температура при этом давлении - выдержка 10÷15 мин.;

- давление азота 10÷15 мм рт.ст. и установившаяся температура при этом давлении - выдержка 30÷45 мин.;

- подъем давления азота до 750 мм рт.ст. со скоростью 10÷15 мм рт.ст./мин.;

30

- выдержка в течение 30÷40 мин. при установившейся температуре.

Полученный порошок нитрида урана охлаждали совместно с реакционной емкостью в среде азота до комнатной температуры. Длительность процесса получения порошка нитрида урана составила 5 часов.

Полученный в данном примере порошок нитрида урана имел следующие

35

характеристики:

- удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ - 1,38;

- фракционный состав - от 0,1 мкм до 1,4 мкм - 45%;

- от 3 мкм до 10 мкм - 12%;

- от 1,4 мкм до 3 мкм - остальное.

40

В таблице приведены примеры осуществления заявленного способа получения порошков нитрида урана на граничные и промежуточные значения параметров способа в сопоставлении с известным способом - прототипом.

Как следует из приведенной таблицы предложенный способ получения порошков нитрида урана (примеры 1-3) обеспечивает в сравнении с известным способом (пример

45

4) повышение дисперсности порошков нитрида урана и сокращение длительности процесса его получения.

№ примеров	Параметры процессов получения порошков нитрида урана											
	Гидрирование урана			Вакуумирование (1-3) Дегидрирование урана (4)			Азотирование урана			Характеристики порошков нитрида урана		
	Т гидрирования, °С	Давление водорода, мм рт.ст.	Длительность, ч	Т дегидрирования, °С	Давление водорода, мм рт.ст.	Длительность, ч	Т азотирования, °С	Давление азота, мм рт.ст.	Длительность, ч	Фракционный состав, %	Удельная поверхность, м ² /г	Длительность процесса, ч
1	250	750	2,0	200	10 ⁻¹	0,2	Равновесная давлению	Ступенчато от 1 до 750	2,5	0,1-1,4 мкм - 51 3-10 мкм - 11 1,4-3 мкм - остальное	1,43	4,7
2	275	775	2,1	210	5×10 ⁻²	0,3	Равновесная давлению	Ступенчато от 1 до 775	2,6	0,1-1,4 мкм - 45 3-10 мкм - 12 1,4-3 мкм - остальное	1,38	5,0
3	300	800	2,2	220	10 ⁻²	0,4	Равновесная давлению	Ступенчато от 1 до 800	3,0	0,1-1,4 мкм - 41 3-10 мкм - 15 1,4-3 мкм - остальное	1,12	5,6
4 известный способ	200	400-800	2 цикла Σ16 часов	200-600	300-400	3,0	600	800	3,0	0,1-1,4 мкм - 0,5 3-10 мкм - 70 1-3 мкм - остальное	0,56	22

Формула изобретения

1. Способ получения порошка нитрида урана, включающий нагрев металлического урана в вакуумируемой реакционной емкости, напуск водорода и гидрирование урана в течение определенного времени, повторное вакуумирование реакционной емкости с гидридом урана при температуре не более 220°С и его азотирование газообразным азотом, отличающийся тем, что нагрев металлического урана осуществляют в вакуумируемой реакционной емкости при остаточном давлении 10⁻¹÷10⁻² мм рт.ст. и температуре 250÷300°С с последующим напуском водорода до давления 750÷800 мм рт.ст., гидрирование урана проводят в течение времени, определяемого по формуле:

$$\tau = \frac{\Delta h}{2V} \text{ (час)}, \text{ где } \tau - \text{ время гидрирования, час, } \Delta h - \text{ толщина гидрируемого образца}$$

урана, мм, V - скорость гидрирования 4±0,5, мм/час, повторное вакуумирование проводят до достижения остаточного давления в реакционной емкости 10⁻¹÷10⁻² мм рт.ст., а азотирование полученного порошка гидрида урана осуществляют в проточке азота при температуре 250-300°С, при этом регулируют давление азота в реакционной емкости от 1 до 800 мм рт.ст. в зависимости от изменения площади реакционной поверхности порошка гидрида урана.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что давление азота в реакционной емкости регулируют путем изменения его расхода на входе в реакционную емкость и на выходе из нее в вакуумную систему.