



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 265 049**

(51) Int. Cl.:
G21C 3/62 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02758528 .0**

(86) Fecha de presentación : **01.07.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1417687**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2004**

(54) Título: **Procedimiento de sulfuración de un polvo de UO_2 y procedimiento de fabricación de pastillas de combustible nuclear a base de UO_2 o de óxido mixto (U, Pu) O_2 con adición de azufre.**

(30) Prioridad: **04.07.2001 FR 01 08870**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2007

(73) Titular/es:
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
31/33, rue de la Fédération
75752 Paris 15ème, FR
COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES
NUCLEAIRES**

(72) Inventor/es: **Caranoni, Laurent y
Dubois, Sylvie**

(74) Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 265 049 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de sulfuración de un polvo de UO_2 y procedimiento de fabricación de pastillas de combustible nuclear a base de UO_2 de óxido mixto (U, Pu) O_2 con adición de azufre.

La presente invención se refiere a un procedimiento de sulfuración de un polvo de UO_2 .

La presente invención tiene por objeto además un procedimiento de fabricación de pastillas de combustible nuclear basado en dióxido de uranio o óxidos mixtos de uranio y plutonio, de tipo MOX, basado en un óxido mixto (U, Pu) O_2 utilizables en cualquier tipo de reactor, particularmente en reactores nucleares de agua, en particular en reactores de agua presurizada.

De forma más precisa, la invención se refiere a un procedimiento que permite obtener, por adición de azufre, pastillas sinterizadas de combustible nuclear que presentan propiedades mejoradas en lo que se refiere a la microestructura de la pastilla, en particular con el aumento del tamaño de los granos del material, con respecto a los tamaños habituales.

Entre los procedimientos utilizados hasta ahora para la fabricación de pastillas de combustibles nucleares basadas en un óxido mixto (U, Pu) O_2 , se conoce por el documento "Techniques de l'Ingenieur - Genie Nucléaire - B3630-1 A 3630-10" un procedimiento en el que se parte de una mezcla de polvos de UO_2 y PuO_2 que se somete a una trituration, compactación y granulacion seguidas de empastillado y sinterización (figura 1).

En este procedimiento, denominado procedimiento de "co-trituración directa", que se representa de forma esquemática en la figura 1, se parte de polvos de UO_2 y de PuO_2 que se mezclan en las proporciones deseadas para obtener la proporción de plutonio deseada, teniendo en cuenta las características isotópicas y las relaciones de metal-óxido de las diferentes tandas de polvos utilizados. Por tanto, en la primera etapa de dosificación, se mezclan las cantidades deseadas de polvos de UO_2 y PuO_2 para obtener la proporción de plutonio especificada. Se realiza seguidamente la segunda etapa, que es una etapa de trituración en recipientes cilíndricos que contienen bolas de un material duro para destruir los aglomerados de polvos, mezclar íntimamente los constituyentes y fragmentar las partículas de polvos, aumentando así su capacidad de sinterización. Se realiza seguidamente la tercera etapa de granulacion que consiste en compactar los polvos anteriormente obtenidos, y seguidamente fraccionar los materiales compactos obtenidos en un triturador y tamizarlos para obtener la granulometría deseada y transformar el polvo en un producto más denso y groseramente esférico. Después de esta operación, se realiza la etapa de lubricación que consiste en añadir un lubricante como estearato de zinc o de calcio a los granulados. Se realiza seguidamente el empastillado por compresión a una presión constante del granulado en prensas alternativas o rotatorias, seguidamente se procede al sinterizado para densificar las pastillas y obtener las características finales.

Este procedimiento presenta el inconveniente principal de proporcionar pastillas de combustible nuclear cuya estructura interna no le confiere una capacidad satisfactoria de rectificación debido a la formación de fisuras y defectos de su aspecto.

Además, las pastillas sinterizadas así obtenidas, aunque responden a las especificaciones exigidas,

plantean siempre ciertos problemas para obtener seguidamente la disolución completa del plutonio durante las operaciones de regeneración de las pastillas irradiadas. En efecto, en un reactor nuclear, estas pastillas son sometidas a temperaturas elevadas, lo que conduce a la obtención de óxido de plutonio refractario difícil de disolver.

La patente FR-A-2.622.343 describe un procedimiento denominado "procedimiento de doble co-trituración" que constituye una evolución del procedimiento precedente y que está representado de forma esquemática en la figura 2, y en el que una pastilla es sometida, a continuación de una sinterización, a una carga de polvos de UO_2 y PuO_2 constituidos por partículas que tienen granulometrías inferiores o iguales a $250\text{ }\mu\text{m}$ que es preparada de la forma siguiente: dosificación de una primera mezcla de polvos (mezcla madre) que tiene un contenido de plutonio superior al contenido específico y compuesto de UO_2 , PuO_2 eventualmente polvos de reciclado que son sometidos a una primera trituración, seguidamente la dosificación de una segunda mezcla de polvos mediante la adición de UO_2 y eventualmente de polvos de reciclado. Esta segunda mezcla es sometida a una trituración durante un período limitado y un tamizado a través de un tamiz que tiene aberturas de dimensiones inferiores o iguales a $250\text{ }\mu\text{m}$.

En una variante de este procedimiento la segunda trituración es sustituida por una mezcla sencilla.

No obstante, las pastillas obtenidas tanto mediante el procedimiento de co-trituración directa como mediante el procedimiento de doble co-trituración que satisface las especificaciones exigidas, no presentan las características óptimas con relación a la liberación de los gases de fisión y a las elevadas tasas de combustión.

Sin embargo, se ha puesto de manifiesto, en el documento FR-A-2.424.231, que la microestructura de las pastillas sinterizadas y particularmente el tamaño de los granos, tiene un efecto considerable sobre la velocidad de escape de los productos de fisión, en particular de los productos gaseosos durante la irradiación de los combustibles. En efecto, un tamaño de los granos comprendido entre 20 y $40\text{ }\mu\text{m}$ (micrómetros) parece favorable para la retención de los gases de fisión, conservando siempre en el material un comportamiento de deformación satisfactorio.

Por otra parte, es conocido por la patente GB-A-2.019.824, correspondiente a la patente FR-A-2.424.231, que es posible preparar pastillas de dióxido de uranio sinterizado constituido por granos gruesos. En la primera etapa del procedimiento se hace reaccionar un nitrato de uranio con una fuente de azufre en forma líquida, de la que solo se cita el ácido sulfúrico, a una temperatura elevada para formar un tritóxido de uranio que contiene azufre. El polvo de UO_2 obtenido por precipitación y tratamiento térmico del diuranato de amonio permite elaborar pastillas de combustible que presentan tamaños que van de 50 a $1.000\text{ }\mu\text{m}$. Los contenidos de azufre elemental en el UO_2 pueden alcanzar 300 ppm en peso.

En este procedimiento, la introducción del azufre se realiza por vía líquida, en dirección ascendente de la preparación del polvo de UO_2 . Aunque este documento pone de manifiesto la influencia de un compuesto sulfurado sobre el crecimiento cristalino, el hecho de realizar la incorporación del azufre en forma líquida no puede ser conveniente para la fabricación

de combustible MOX, habida cuenta de los problemas de carácter crítico.

Además, la introducción de azufre en una etapa muy temprana de la preparación de UO_2 precursor, multiplica el número de etapas en que está presente el azufre, aumentando así los riesgos de contaminación, corrosión, etc.

La patente japonesa JP-A-62.115.398. describe la preparación de un combustible nuclear, en el que se incorpora azufre en estado pulverulento en un polvo de un solo óxido escogido entre UO_2 , ThO_2 , PuO_2 y Gd_2O_3 .

La operación se realiza por mezclado del polvo con 0,1% a 1% en peso de azufre puro o un compuesto orgánico sulfurado como sulfato de amonio, sulfonato de naftilamina o ácido xilenosulfónico.

Los comprimidos elaborados son previamente calentados hasta el punto de fusión del aditivo sulfurado, seguidamente son sinterizados a 1.500-1.800°C durante 1 a 10 horas en una atmósfera reductora de H_2 . En este documento no se precisa ningún tamaño de granos precisos.

En este documento es necesario pasar por una etapa de fusión de los aditivos sulfurados, previamente a la operación de sinterización.

El producto orgánico sulfurado tiene como objetivo mejorar la retención de los gases de fisión y la interacción entre la pastilla y la funda.

La pastilla obtenida presenta una estructura heterogénea con granos de diámetros pequeños en la superficie y granos gruesos en el núcleo de la pastilla.

El documento FR-A-2.738.076 describe un procedimiento de fabricación de pastillas de combustible MOX mediante la incorporación el polvo inicial de una cera orgánica de composición $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{S}$, habitualmente utilizada por sus propiedades antiaglomerantes. La mezcla que contiene generalmente 0,6% en peso de aditivo se efectúa por co-trituración seguida de conformación y sinterización. Los tamaños de granos observados para las pastillas finales están comprendidos entre 20 y 40 μm , es decir, son mayores en un factor de 2 a 5 que los tamaños habituales. Los autores indican que la cera, que tiene un peso molecular aproximadamente 10 veces superior al del azufre puro, permitiría mezclar íntimamente cantidades pequeñas de azufre.

Existe una necesidad de un procedimiento que permita la obtención de un combustible basado en un óxido mixto o dióxido de uranio con un tamaño de granos elevado, que responda al conjunto de las especificaciones exigidas además para estas pastillas.

Existe todavía una necesidad de un procedimiento de fabricación de pastillas que no presente las limitaciones, defectos y desventajas de los procedimientos de la técnica anterior, en los que se utiliza un aditivo sulfurado en forma líquida o sólida.

La presente invención tiene particularmente por objeto suministrar un procedimiento de sulfuración y un procedimiento de fabricación de pastillas de combustible nuclear que incluyen este tratamiento de sulfuración, que permita responder entre otras, a las necesidades definidas con anterioridad.

Este objetivo y otros más son conseguidos según la invención mediante un procedimiento de sulfuración de un polvo de UO_2 en el que dicho polvo es sulfurado poniéndolo en contacto con un agente de sulfuración gaseoso.

Por tanto, de manera fundamental, la presente in-

vención introduce la obtención por vía gaseosa de especies sulfuradas en el polvo de UO_2 y PuO_2 .

El agente de sulfuración puede ser ventajosamente escogido entre sulfuro de carbono CS_2 y sulfuro de hidrógeno H_2S .

El agente de sulfuración preferido es el hidrógeno H_2S .

Ventajosamente, el agente de sulfuración gaseoso es mezclado con hidrógeno y un gas neutro, como argón o nitrógeno.

Ventajosamente, la mezcla gaseosa comprende generalmente un volumen de 2,5 a 25% de agente de sulfuración, como H_2S , de 37,5% a 72,5% de hidrógeno y de 60% a 2,5% de gas neutro como argón.

El caudal gaseoso total de la mezcla de gas utilizado para la sulfuración es generalmente de 1 a 500 ml/min, y es de aproximadamente 200 ml/min, por ejemplo.

La puesta en contacto del agente de sulfuración gaseoso se realiza generalmente a una temperatura de 800°C a 1.200°C y preferentemente de 970°C a 980°C durante un periodo de 1 a 11 horas.

Este intervalo de temperaturas preferido es escogido por razones cinéticas, pero convendrían temperaturas más bajas.

Este tratamiento conduce a la obtención de polvo que contiene azufre en la estructura de UO_2 o en adsorción, así como en forma de fases cristalinas, particularmente UOS.

El procedimiento de sulfuración según la invención se diferencia fundamentalmente de los procedimientos de sulfuración de la técnica anterior por el hecho de que la especie sulfurada que, en el procedimiento de fabricación de pastillas, es favorable al engrosamiento de los granos, es introducida mediante un procedimiento en vía gaseosa en el transcurso del cual el polvo de UO_2 es puesto en contacto con el agente de sulfuración, como H_2S , que se encuentra en estado gaseoso.

Dicho de otro modo, la sulfuración del dióxido de uranio tiene lugar bajo una corriente gaseosa, por ejemplo sulfuro de hidrógeno, y el agente de sulfuración, por tanto, no es introducido ni en forma líquida ni en forma sólida.

El modo de sulfuración por vía gaseosa con un agente de sulfuración en estado gaseoso, como H_2S , no es descrito ni sugerido en los documentos de la técnica anterior.

El procedimiento según la invención, en el que el aditivo sulfurado o agente de sulfuración es utilizado en forma gaseosa, es de una gran seguridad y permite evitar los riesgos críticos asociados a la adición del aditivo por vía líquida, en particular, en la fabricación de mezclas de UO_2 - PuO_2 . En efecto, los productos hidrogenados, como el agua, tienen un efecto moderador, es decir, pueden favorecer una reacción de fisión en cadena no controlada (accidente crítico).

Otra diferencia consiste en la fase en que interviene la sulfuración durante la preparación del polvo de UO_2 para el procedimiento por vía líquida, o durante la fabricación del combustible para el procedimiento de esta invención.

Con relación a los procedimientos que utilizan el aditivo sulfurado en vía sólida, las ventajas de la utilización de un agente en estado gaseoso son un mejor control del contenido medio de azufre, en particular los bajos contenidos, gracias a la adaptación del ciclo térmico (duración, concentración de H_2S , temperatu-

ra) y una mejor dispersión del azufre en el conjunto del polvo.

El polvo sulfurado obtenido presenta un contenido de azufre bien definido, y que puede ser fácilmente ajustado.

El contenido de azufre del polvo final es función en particular de las condiciones termodinámicas y cinéticas de la sulfuración, que pueden ser fácilmente reguladas para alcanzar el contenido deseado. Generalmente, el contenido de azufre del polvo de UO_2 es de 100 ppm a diversos valores del %.

La invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de pastillas de combustible nuclear basadas en óxidos de uranio, u óxido mixto de uranio y plutonio, a partir de una carga total o parcialmente sulfurada de UO_2 o de polvo de UO_2 y PuO_2 , por lubricación, empastillado y sinterización, en el que la carga de polvo sometida a lubricación, empastillado y sinterización es preparada mediante las etapas sucesivas siguientes:

- se realiza la sulfuración de un polvo de UO_2 mediante el procedimiento que ha sido descrito con anterioridad,

- se mezcla eventualmente dicho polvo sulfurado en una matriz constituida por un polvo de UO_2 , o un polvo de UO_2 y un polvo de PuO_2 ;

- y se somete dicha carga, formada por dicho polvo sulfurado o dicha mezcla, a operaciones de lubricación, empastillado y sinterización.

Este procedimiento de fabricación presenta todas las ventajas inherentes a la utilización, durante el procedimiento de sulfuración del polvo de UO_2 , y conforme a la invención, de un agente de sulfuración gaseoso.

En efecto, debido a la utilización de un agente de sulfuración gaseoso para la sulfuración del polvo de UO_2 , se obtiene así un polvo sulfurado cuya sinterización, sola, o incorporada en una matriz de UO_2 o de UO_2 y PuO_2 , conduce de manera sorprendente en las pastillas finales a una microestructura de granos gruesos.

Sin deseos de estar asociada a ninguna consideración teórica, la invención utiliza la presencia provisional de sulfuro o de oxisulfuro de uranio en la estructura de UO_2 o MOX durante la sinterización.

La sulfuración de dióxido de uranio conforme a la invención conduce, a continuación de la sinterización, a pastillas que satisfacen todas las exigencias relativas a éstas.

En particular, las pastillas preparadas mediante el procedimiento según la invención con la sulfuración del polvo de UO_2 por vía gaseosa tienen, por ejemplo, una microestructura generalmente caracterizada por un gradiente de tamaño entre el borde y el centro, y la presencia de granos gruesos en el núcleo de las pastillas, una densidad de aproximadamente 97 a 98% de la densidad teórica, y finalmente un contenido de azufre residual extremadamente pequeño, generalmente inferior a 20 ppm, incluso de 10 ppm.

En efecto, gracias a la incorporación de azufre por vía gaseosa, según la invención, la cantidad de especies resultantes de la sulfuración que han de ser eliminadas durante la sinterización se limita al dióxido de azufre SO_2 , contrariamente al procedimiento de incorporación por vía sólida, que introduce especies orgánicas.

Esta eliminación casi completa del azufre repercute de manera ventajosa sobre las propiedades finales

de las pastillas.

El polvo de UO_2 sulfurado es incorporado preferentemente en la matriz de UO_2 o de UO_2 y PuO_2 por simple mezcladura, de manera extremadamente fácil, y se obtiene así fácilmente una carga de polvo perfectamente homogéneo.

El contenido de azufre de la carga sometida a las operaciones de lubricación, empastillado y sinterización es generalmente de 50 ppm al 1%, preferentemente de 100 ppm a 1.000 ppm (0,1%).

Preferentemente, la totalidad o parte del polvo de UO_2 o de la mezcla de polvos de UO_2 y PuO_2 que constituyen la matriz, previamente a la lubricación ha sido sometida a una operación de trituración, preferentemente en un triturador de bolas.

La totalidad o parte del polvo de UO_2 que entra en la constitución de la carga puede ser un polvo que ha sido sometido, previamente a la trituración, a un tratamiento de reducción, por ejemplo bajo una atmósfera de argón hidrogenado, con el fin de que presente una relación atómica O/U de 2,00 a 2,04, por ejemplo, 2,04.

Puede ser incorporado un agente formador de poros a la carga de polvos durante la lubricación.

El empastillado puede ser realizado particularmente por medio de una prensa hidráulica.

Ventajosamente, la sinterización es realizada a una temperatura, por ejemplo, de 1.650 a 1.750°C, preferentemente de aproximadamente 1.700°C en una atmósfera hidrogenada, por ejemplo, de argón hidrogenado. Preferentemente, la atmósfera de sinterización está humidificada.

Finalmente, se pueden someter las pastillas sinterizadas a una rectificación en seco.

Otras características y ventajas de la invención se apreciarán mejor mediante la lectura de la descripción que sigue, proporcionada con carácter ilustrativo y no limitativo, en referencia a los dibujos anejos, en los cuales:

- las figuras 1 y 2 ya descritas son diagramas que representan las etapas de procedimientos clásicos de fabricación de pastillas, según la técnica anterior;

- la figura 3 es un gráfico que muestra la evolución de la concentración C de azufre (en ppm) en función de la temperatura T de sinterización expresada en °C;

- la figura 4 es una observación microestructural, o una micrografía, de una pastilla sinterizada procedente de una mezcla sulfurada de 270 ppm de S, constituida por UO_2 y UOS. La referencia indicada representa 200 μm ;

- la figura 5 es una observación microestructural, o micrografía, de una pastilla sinterizada procedente de una mezcla sulfurada de 270 ppm de S, constituida por UO_2 y UOS. La referencia indicada representa 50 μm ;

- la figura 6 es una observación microestructural, o micrografía, de una pastilla sinterizada, procedente de un polvo de UO_2 en azufre. La referencia indicada representa 50 μm ;

- la figura 7 es una observación microestructural, o micrografía, de una pastilla sinterizada procedente de un polvo de UO_2 sulfurado que contiene 1.900 ppm de S. La referencia indicada representa 50 μm ;

- la figura 8 es una observación microestructural, o micrografía, de una pastilla sinterizada, o micrografía, de una pastilla sinterizada procedente de una mezcla sulfurada de 270 ppm de S, constituida por UO_2 y

un polvo sulfurado de 1900 ppm de S. La referencia indicada representa 50 μm ;

- la figura 9 es una observación microestructural, o micrografía, de una pastilla sinterizada procedente de una mezcla de UO_2 y PuO_2 sulfurada de 270 ppm de S, constituida por UO_2 , PuO_2 y UOS. La referencia indicada representa 50 μm ;

- la figura 10 es una observación microestructural, o micrografía, de una pastilla sinterizada procedente de una mezcla de UO_2 y PuO_2 sin azufre. La referencia representa 50 μm .

El procedimiento de sulfuración, según la invención, de un polvo de UO_2 consiste en poner en contacto dicho polvo con un agente de sulfuración gaseosos.

El polvo de dióxido de uranio tiene generalmente una relación atómica (O/U) de 2,0 a 2,04.

Si el polvo de dióxido de uranio del que se dispone una superestequiometría demasiado elevada, es decir que tiene una relación O/U superior, por ejemplo de 2,04 a 2,25, se le somete a un tratamiento de reducción generalmente bajo una atmósfera de argón hidrogenado, a una temperatura, por ejemplo, de 600°C a 1.000°C que puede llevar la relación atómica O/U al intervalo adecuado definido con anterioridad.

El agente de sulfuración según la invención es un agente de sulfuración gaseoso en las condiciones de tratamiento.

El agente de sulfuración será generalmente escogido entre sulfuro de carbono CS_2 y sulfuro de hidrógeno H_2S .

El agente de sulfuración preferido es el sulfuro de hidrógeno H_2S ya que el H_2S es gaseoso a temperatura ambiente, a diferencia de CS_2 que es líquido.

Preferentemente, para realizar el tratamiento el agente de sulfuración es mezclado con hidrógeno y/o un gas neutro como argón o nitrógeno.

La proporción en volumen de agente de sulfuración es generalmente de 1% a 100% en volumen de la mezcla gaseosa.

En el caso de una mezcla gaseosa compuesta por hidrógeno, un gas neutro como argón y H_2S como agente de sulfuración, la composición en volumen de la mezcla será generalmente de 2,5 a 25% de H_2S , de 37,5% a 72,5% de H_2 y de 60% a 2,5% de argón.

La operación de sulfuración es realizada, por ejemplo, en un reactor tubular de cuarzo calentado por medio de una resistencia enrollada de intensidad regulada, en el que se dispone el polvo que va a ser sulfurado.

El reactor está provisto de medios de regulación que permiten hacer circular un caudal gaseoso total de 1 a 500 ml/minuto, por ejemplo, de 200 ml/min, así como modificar eventualmente las proporciones de cada uno de los gases de la mezcla.

La sulfuración se realiza generalmente a una temperatura de 800 a 1.200°C. Preferentemente, la temperatura es de 970°C a 980°C. Se ha comprobado que desde un punto de vista cinético era particularmente interesante situarse en este intervalo de temperaturas, pero son igualmente convenientes temperaturas mas bajas, por ejemplo, de 800°C a 950°C.

La duración del tratamiento es generalmente es de 1 a 11 horas, por ejemplo, de 2h30.

El tratamiento de sulfuración conduce a la obtención de un polvo que contiene azufre en contenidos variables y que depende de las condiciones termodinámicas y cinéticas de la sulfuración. La cantidad del azufre según la invención puede ser fácilmente ajusta-

da, durante el tratamiento, realizada preferentemente bajo un gas vector controlado actuando sobre los diversos parámetros que rigen la sulfuración, como la temperatura, el caudal y la composición del gas de barrido y la duración del tratamiento.

La concentración o contenido de azufre en el polvo final sulfurado es variable pero generalmente desde 100 ppm a 12% de azufre.

El azufre está presente en la estructura del UO_2 o en la adsorción, pero puede aparecer en la forma de fases cristalinas como UOS, US o US_2 .

La proporción y la naturaleza de las fases que están asociadas al contenido de azufre, durante la sulfuración, se escogerán para evitar la formación de US y US_2 , previendo concentraciones bajas de azufre, pero suficientes para obtener el efecto deseado, mediante el ajuste de los parámetros de sulfuración citados con anterioridad.

La invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de pastillas de combustible nuclear, basadas en óxido de uranio o en óxido mixto de uranio y plutonio (MOX) a partir de un polvo de UO_2 o de un polvo de UO_2 y PuO_2 total o parcialmente sulfurado, seguido de etapas que comprenden esencialmente un empastillado y una sinterización.

Este procedimiento de preparación de pastillas de combustibles nucleares se caracteriza porque la totalidad o parte de dicho polvo de UO_2 que entra en el procedimiento de fabricación de las pastillas, es previamente sulfurado mediante el procedimiento de sulfuración que ha sido descrito en detalle con anterioridad.

Mediante la expresión "totalidad o parte del polvo de UO_2 es previamente sulfurado" se entiende que el polvo sulfurado puede ser empastillado y sinterizado solo, es decir, constituir la totalidad de la carga de polvo sometido a empastillado y seguidamente a sinterización, o bien ser introducido en una matriz de UO_2 o de una mezcla de UO_2 y PuO_2 .

Debe apreciarse que el polvo de dióxido de uranio, que entra en la composición de la matriz, es generalmente definido en la presente descripción mediante la fórmula UO_2 por motivos de simplificación, independientemente de una desviación eventual de la estequiometría.

No obstante, este polvo de dióxido de uranio presenta generalmente una sobreestequiometría y, por tanto, tiene de hecho la fórmula UO_{2+x} en la que $x = 0$ a 0,25.

Sé vera mas adelante que, preferentemente, la sobreestequiometría de dióxido de uranio debe ser pequeña, por ejemplo, con un valor x de 0 a 0,04 y que, en su caso, se somete el polvo de UO_2 en bruto a un tratamiento de reducción para llevar la sobreestequiometría a este intervalo.

La incorporación en esta matriz se hace en estado sólido preferentemente por simple mezcladura, en general en un mezclador suave, por ejemplo, un mezclador de tipo de movimiento oscilo-rotatorio a una velocidad de rotación generalmente de 15 a 90 rpm y durante un periodo de 15 a 60 min.

Puede ser utilizado cualquier otro tipo de mezclador, particularmente un mezclador cónico de tornillo o un mezclador de cuchillas.

Esta etapa de mezcla consiste de hecho en una simple mezcladura mecánica que se manifiesta suficiente para obtener, tras un empastillado y sinterización, pastillas de combustible que responden a las es-

pecificaciones exigidas y que presentan todas las propiedades características mejoradas de las pastillas de la invención. La sulfuración de la totalidad o parte del polvo de UO_2 mejora particularmente en el caso de la preparación de pastillas de óxido mixto la homogeneidad del reparto de plutonio en el seno de la mezcla.

La sulfuración conserva la morfología de los granos de UO_2 y la totalidad de la carga destinada al empastillado permanece fluida, facilitando el relleno de las matrices durante la etapa posterior de compresión.

El porcentaje en peso de polvo de UO_2 sulfurado con respecto al conjunto a la mezcla de polvos depende de la naturaleza del polvo sulfurado que puede estar constituido por UOS y/o US y/o UO_2 .

Por tanto, en el caso de un polvo de UO_2 sulfurado, constituido esencialmente por una monofase de UOS, el contenido de polvo sulfurado será generalmente de 0,1 a 10% en peso.

En cualquier caso, la mezcla se realiza de forma que el contenido en peso global de azufre elemental sea generalmente de 270 ppm a 1% en la carga final (con una matriz de UO_2 o $\text{U}_2 + \text{PuO}_2$). No obstante es igualmente posible prever contenidos más bajos, por ejemplo, de 10 ppm a 270 ppm.

En el caso de una matriz constituida únicamente por polvo de dióxido de uranio UO_2 , se utiliza para la matriz un polvo UO_2 que es análogo al que se utilizó anteriormente como producto de partida para la sulfuración.

El polvo de uranio incorporado a la matriz tiene generalmente una relación atómica (O/U) de 2,00 a 2,04.

Si el polvo de dióxido de uranio del que se dispone tiene una estequiometría demasiado elevada, es decir, con una relación O/U superior, por ejemplo, de 2,04 a 2,25, se le puede someter a un tratamiento de reducción para conservar la relación atómica O/U en el intervalo adecuado definido con anterioridad.

La totalidad o parte de la matriz UO_2 puede igualmente estar constituida ventajosamente por un polvo de UO_2 triturado, previamente a la incorporación del polvo de dióxido de uranio sulfurado.

Por tanto, se utiliza preferentemente como polvo de partida un polvo de UO_2 que tenga una relación O/U elevada, por ejemplo de 2,04 a 2,25, y se le somete a una etapa de trituración para obtener un polvo más fino y conservar la relación O/U de 2,04 a 2,25.

Esta operación de trituración conocida por un experto en la técnica es realizada generalmente en un triturador de bolas de un material duro o cualquier otro tipo de triturador, por ejemplo, un triturador de cilindros (trituración por desgaste) o un triturador de chorro de gas.

En el caso de una matriz constituida por una mezcla de polvos de UO_2 y PuO_2 , la totalidad o parte del dióxido de uranio puede ser un polvo que tenga en el origen una sobreestequiometría demasiado elevada y que haya sido sometido a un tratamiento de reducción para llevar la relación atómica O/U al intervalo adecuado anteriormente definido.

Además, la totalidad o parte de la mezcla del polvo de UO_2 y PuO_2 que forma la matriz puede haber sido sometida previamente y de forma ventajosa a una trituración en las condiciones ya descritas anteriormente para una matriz constituida únicamente por UO_2 .

Por ejemplo, un parte de UO_2 mezclado con polvo

de UO_2 sulfurado podrá ser un polvo de UO_2 reducido en las condiciones mencionadas anteriormente, mientras que la matriz podrá estar constituida por una mezcla de polvos de UO_2 y PuO_2 que haya sido sometida a una trituración.

En su caso, los polvos a PuO_2 pueden ser calcinados antes de ser introducidos en la mezcla.

Los polvos UO_2 sulfurados y no sulfurados, por una parte, y el polvo de PuO_2 , deben ser dosificados muy precisamente con el fin de obtener en la mezcla sometida a empastillado el contenido exacto de plutonio, especificado en las pastillas finales de óxido mixto. Este contenido de plutonio es generalmente de 2 a 15% en peso.

La matriz de $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$ puede ser preparada, por ejemplo, como en el documento FR-A-2.738.076, en particular como en las etapas a) a e) de la reivindicación 1 o a) y b) de la reivindicación 2.

Las etapas siguientes de lubricación con la adición eventual de un agente formador de poros, realizada por compresión o empastillado, sinterización y eventualmente rectificación, son realizadas de una manera conocida como, por ejemplo, en las patentes anteriores citadas con anterioridad.

La etapa de lubricación puede ser realizada utilizando como lubricante, por ejemplo, estearato zinc o de calcio.

En el caso de que la densidad de las pastillas sintetizadas obtenidas a partir de esta carga de polvos sea demasiado elevada con respecto a las especificaciones requeridas, se añade al polvo un agente formador de poros, por ejemplo, azodicarbonamida, al mismo tiempo que el lubricante.

La etapa de empastillado o conformación por compresión puede ser efectuada, por ejemplo, utilizando una prensa hidráulica.

En esta etapa previa a la sinterización, la densidad de la pastilla es generalmente de 50 a 60% de la densidad teórica que es de 10,96 a 11,46.

La etapa de sinterización es realizada en el mejor plazo después del empastillado, de forma que se limiten los efectos de la descomposición por la radiación del lubricante y eventualmente del agente formador de poros sobre las pastillas crecidas.

La sinterización se realiza generalmente como en la técnica anterior, a una temperatura generalmente de 1.650 a 1.750°C, preferentemente de aproximadamente 1.700°C, en una atmósfera de un gas reductor, por ejemplo, en una mezcla de hidrógeno-argón.

Preferentemente, la atmósfera de sinterización está humidificada.

La invención se aprovecha de la presencia provisional de sulfuro u oxisulfuro de uranio en la estructura de UO_2 o MOX durante la sinterización. La degradación del azufre, por la humedad local o por la de la atmósfera de sinterización a bajas temperaturas, pasa por la formación de óxido de azufre gaseoso que se elimina fácilmente, y simultáneamente por la formación UO_2 .

Se aprecia en la figura 3 que la concentración de azufre (ppm) disminuye con la temperatura de sinterización.

Pasa de 270 ppm en el polvo inicial de sinterizaciones (0°C) a aproximadamente 10 ppm a 1.700°C después de un tramo de 4 horas.

Después de la sinterización, las pastillas pueden ser sometidas a una rectificación que puede ser efectuada en una rectificadora sin centro y en seco con el

fin de obtener pastillas que satisfagan la especificación sobre el diámetro.

Las pastillas obtenidas mediante el procedimiento según la invención presentan generalmente las características siguientes:

- una densidad de aproximadamente 97 a 98% de la densidad teórica,

- un gradiente del tamaño de los granos entre la zona periférica de aproximadamente 50 a 300 μm de grosor y el núcleo de la pastilla sinterizada (figura 4). El tamaño de los granos es medido sobre micrografías obtenidas mediante microscopía óptica de las pastillas previamente troceadas, pulidas y sometidas a un ataque químico. Este tipo de microestructura es favorable a la disminución de las interacciones mecánicas entre las pastillas y las fundas en las que seguidamente serán introducidas las pastillas. En el borde de las pastillas, los granos tienen un tamaño medio de aproximadamente 10 micrómetros. La zona principal es de granos gruesos,

- un tamaño de granos elevado, en el núcleo de las pastillas y cuyo valor medio alcanza 25 a 30 μm (figura 5) frente a los 8 a 10 μm para un combustible sin azufre (figura 6). Algunos granos pueden medir varias decenas de micrómetros (80 μm) o incluso centenas de micrómetros (hasta 600 μm),

- una buena homogeneidad de reparto del tamaño de los granos,

- un contenido residual de azufre de 10 ppm en peso a 20 ppm para las pastillas con un elevado contenido inicial de azufre. La mayoría del azufre ya no está en la estructura antes del comienzo del cierre de la porosidad del combustible, es decir, aproximadamente 1.100°C (figura 4),

- el aporte de agua ya sea por la atmósfera de sinterización o bien por la reducción sobreestequiometría de las matrices, en particular de UO_{2+x} , permite oxidar el azufre presente en SO_2 .

Los ejemplos siguientes, proporcionados con carácter ilustrativo y no limitativo, ilustran el procedimiento de sulfuración así como el procedimiento de fabricación de pastillas de combustible nuclear según la invención. Los ejemplos comparativos ilustran la preparación de pastillas a partir de polvos que no han sido sometidos al tratamiento de sulfuración por vía gaseosa según la invención.

Ejemplo 1

a) Tratamiento de sulfuración

En una primera fase, se somete un polvo de dióxido de uranio a un tratamiento térmico a 970°C durante 2 h 30 minutos bajo flujo gaseoso con una composición en volumen de 5% H_2S - 35% H_2 - 60% Ar.

A la salida de este tratamiento, el polvo está constituido por una fase de UO_2 y restos de una fase de UOS. La dosificación química del azufre elemental en este polvo indica un contenido global medio de 1.900 ppm en peso de azufre (equivalente a 1,7% en peso de UOS en el polvo).

b) Preparación de las pastillas

El polvo es seguidamente conformado utilizando una prensa hidráulica bajo una presión de 300 MPa. Durante esta etapa, la matriz es lubricada por medio de estearato de zinc. Los comprimidos o pastillas crecidos tienen una geometría cilíndrica caracterizada por una altura y un diámetro próximos a 6 mm.

Las pastillas obtenidas son sometidas a una sinterización a 1.700°C bajo atmósfera de argón hidrogenado al 5% y una humedad de 1.000 ppm de agua.

Las pastillas sinterizadas se caracterizan por:

- un gradiente de tamaños de granos entre el borde y el centro de las pastillas;

- un tamaño medio de granos en el núcleo de las pastillas de 25 μm y en la periferia de 10 μm . Esta microestructura es presentada en la figura 7. El tamaño de los granos gruesos puede alcanzar 60 μm ;

- un contenido de azufre residual comprendido entre 10 y 20 ppm.

Ejemplo 1A

(Comparativo)

Se preparan patillas de la misma manera que en el ejemplo 1 pero a partir de un polvo de dióxido de uranio que no ha sido sometido a tratamiento de sulfuración.

Las pastillas de polvo así preparadas que no han sido sometidas a tratamiento de sulfuración gaseoso presentan un tamaño medio de granos netamente inferior de 11 μm , como se ilustra en la figura 6.

Ejemplo 2

a) Tratamiento de sulfuración

Se somete un polvo de dióxido de uranio a un tratamiento térmico a 980°C durante 11 horas bajo un flujo gaseoso con una composición en volumen de 25% de H_2S - 72,5% de H_2S - 2,5% de Ar. A la salida de este tratamiento, el polvo está constituido por una monofase de UOS. El contenido teórico de azufre elemental es de 11,2%.

b) Preparación del polvo que va a ser empastillado

Se someten 402 g de un polvo de dióxido de uranio, que presenta una relación atómica O/U de 2,18, a una trituration en un dispositivo de bolas, durante un periodo de 3 h.

A la salida de esta trituration el polvo de UO_{2+x} es mezclado con 0,24% en peso de UOS anteriormente obtenido, en un mezclador de tipo Turbula®, a 62 rpm durante 45 minutos. El contenido global de azufre elemental en esta mezcla es de 270 ppm en peso.

c) Preparación de las pastillas

La mezcla es conformada utilizando una prensa hidráulica bajo una presión de 300 MPa. Durante esta etapa, la matriz es lubricada por medio de estearato de zinc. Los comprimidos crecidos tienen una geometría cilíndrica caracterizada por una altura y un diámetro de aproximadamente 6 mm.

Las pastillas obtenidas son sometidas a una sinterización a 1.700°C bajo una atmósfera de argón hidrogenado a 5°C y una humedad de 1.000 ppm de agua.

Las pastillas sinterizadas se caracterizan por:

- un tamaño medio de granos en el núcleo de las pastillas de 27 μm y en la periferia de 10 μm . El tamaño de los granos gruesos puede alcanzar 80 μm . Esta microestructura es presentada en la figura 5;
- un contenido de azufre residual de 10 ppm.

Ejemplo 3

a) Preparación del polvo que va a ser empastillado

Se somete un polvo de dióxido de uranio, que presenta una relación atómica O/U de 2,18 a un tratamiento de reducción bajo atmósfera de argón hidrogenado, llevando la relación atómica O/U final a 2,04.

A la salida de este tratamiento, el polvo de $\text{UO}_{2,04}$ es mezclado con el polvo procedente del tratamiento de sulfuración del ejemplo 1, con un contenido de azufre elemental de 1.900 ppm en peso, de forma que la mezcla final tenga un contenido de azufre elemental de 270 ppm en peso. La etapa de mezcladura tiene lugar en un mezclador de tipo Turbula® a 62 rpm durante 45 minutos. La carga está constituida por 85,8%

en peso del polvo de dióxido de uranio y 14,2% en peso del polvo sulfurado.

b) *Preparación de las pastillas*

La mezcla es conformada utilizando una prensa hidráulica bajo una presión de 300 MPa. Durante esta etapa, la matriz es lubricada por medio de estearato de zinc. Los comprimidos crecidos tienen una geometría cilíndrica caracterizada por una altura y un diámetro de aproximadamente 6 mm.

Las pastillas obtenidas son sometidas a una sinterización a 1.700°C bajo atmósfera de argón hidrogenado al 5% y con una humedad de 1.000 ppm de agua.

Las pastillas sinterizadas se caracterizan por un tamaño medio de granos en el núcleo de las pastillas de 27 μm (figura 8) y en la periferia de 10 μm . El tamaño de los granos gruesos puede alcanzar 80 μm .

Además, una microestructura que presente un gradiente de tamaños entre el borde y el centro, además de la presencia de granos gruesos en el núcleo de las pastillas, el procedimiento permite igualmente obtener pastillas con unas densidades de aproximadamente 97%-98% de la densidad teórica (10,96).

Esta última consideración se aplica también a los ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4

Ilustración con PuO_2

a) *Preparación del polvo que va a ser empastillado*

Se someten 367 g de una mezcla constituida por 327 g de un polvo de dióxido de uranio (O/U de 2,18) y 40 g de un polvo de dióxido de plutonio, a una trituration en un dispositivo de bolas, durante un período de 2 horas.

A la salida de esta trituration, la mezcla de los dos óxidos de uranio y plutonio es tamizada a través de un

tamiz con una abertura de $\leq 250 \mu\text{m}$, seguidamente es mezclada con el polvo procedente del tratamiento de sulfuración del ejemplo 2, con un contenido de azufre elemental de 11,2% en peso, de forma que la mezcla final tenga un contenido de azufre elemental de 270 ppm en peso. La etapa de mezclado tiene lugar en un mezclador de movimiento rotatorio sencillo a 60 rpm durante 60 minutos. La carga está constituida por 99,76% en peso de la mezcla de los dos óxidos de uranio y plutonio y 0,24% en peso de UOS obtenido según el ejemplo 2.

b) *Preparación de las pastillas*

La mezcla es conformada utilizando una prensa hidráulica bajo una presión de 300 MPa. Durante esta etapa, la matriz es lubricada por medio de estearato de zinc. Los comprimidos crecidos tienen una geometría cilíndrica caracterizada por una altura y un diámetro de aproximadamente 6 mm.

Las pastillas obtenidas son sometidas a una sinterización de 1.700°C bajo una atmósfera de argón hidrogenado al 5% y una humedad de 1.000 ppm de agua.

Las pastillas sinterizadas se caracterizan por un tamaño medio de granos en el núcleo de las pastillas de 20 μm (figura 9) y en la periferia de aproximadamente 5 μm . El tamaño de los granos gruesos puede alcanzar 60 μm .

Ejemplo 4A

(Comparativo)

Por comparación, las pastillas de la mezcla ($\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$) que no ha sido sometida a la mezclado con UOS, conducen a la microestructura presentada en la figura 10. El tamaño medio de los granos es medido a 6 μm .

Las pastillas sinterizadas tienen una densidad de aproximadamente 96% de la densidad teórica (11,01).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de sulfuración de un polvo de UO_2 , en el que dicho polvo es sulfurado poniéndolo en contacto con un agente de sulfuración gaseoso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de sulfuración gaseoso es escogido entre sulfuro de hidrógeno H_2S y sulfuro de carbono CS_2 , preferentemente el agente de sulfuración gaseoso es H_2S .

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el agente de sulfuración gaseoso es mezclado con hidrógeno y/o un gas neutro, como argón o nitrógeno.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la mezcla gaseosa comprende en volumen de 2,5 a 25% de agente de sulfuración, como H_2S , de 37,5% a 72,5% de hidrógeno y de 60% a 2,5% de gas neutro.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, en el que el caudal gaseoso total es de 1 a 500 ml/min, por ejemplo, aproximadamente 200 ml/min.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la puesta en contacto es realizada a una temperatura de 800 a 1.200°C, preferentemente de 970 a 980°C durante un período de 1 a 11 horas.

7. Procedimiento de fabricación de pastillas de combustible nuclear basado en óxido de uranio, o óxido mixto de uranio y plutonio, a partir de una carga total o parcialmente sulfurada de polvo de UO_2 o polvo de UO_2 y PuO_2 , por lubricación, empastillado y sinterización, en el cual: la carga de polvo sometida a lubricación, empastillado y sinterización es preparada mediante las etapas sucesivas siguientes:

- se realiza la sulfuración de un polvo de UO_2 mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,

- se mezcla eventualmente dicho polvo sulfurado en una matriz constituida por un polvo de UO_2 , o un polvo de UO_2 y un polvo de PuO_2 ;

y se somete dicha carga, formada por dicho polvo sulfurado o dicha mezcla, a las operaciones de lubricación, empastillado y sinterización.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el polvo sulfurado es incorporado en la matriz por simple mezcla.

9. Procedimiento según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que el contenido de azufre de la carga sometida a las operaciones de lubricación, empastillado y sinterización es de 50 ppm al 1%, preferentemente de 100 ppm a 1.000 ppm.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la totalidad o parte de la matriz, previamente a la lubricación, es sometida a una operación de trituración, preferentemente en un triturador de bolas.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en la que la totalidad o parte del polvo de UO_2 que entra en la constitución de la carga, es un polvo que ha sido sometido a un tratamiento de reducción previamente a la trituración, por ejemplo, bajo una atmósfera de argón hidrogenado, con el fin de que presente una relación atómica O/U de 2,00 a 2,04.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que un agente formador de poros es incorporado a la carga de polvos durante la lubricación.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el que el empastillado se realiza por medio de una prensa hidráulica.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que la sinterización se realiza a una temperatura de 1.650 a 1.750°C, por ejemplo a 1.700°C, en una atmósfera hidrogenada.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en la que la atmósfera de sinterización está humidificada.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15, en el que se someten las pastillas sinterizadas a una rectificación en seco.

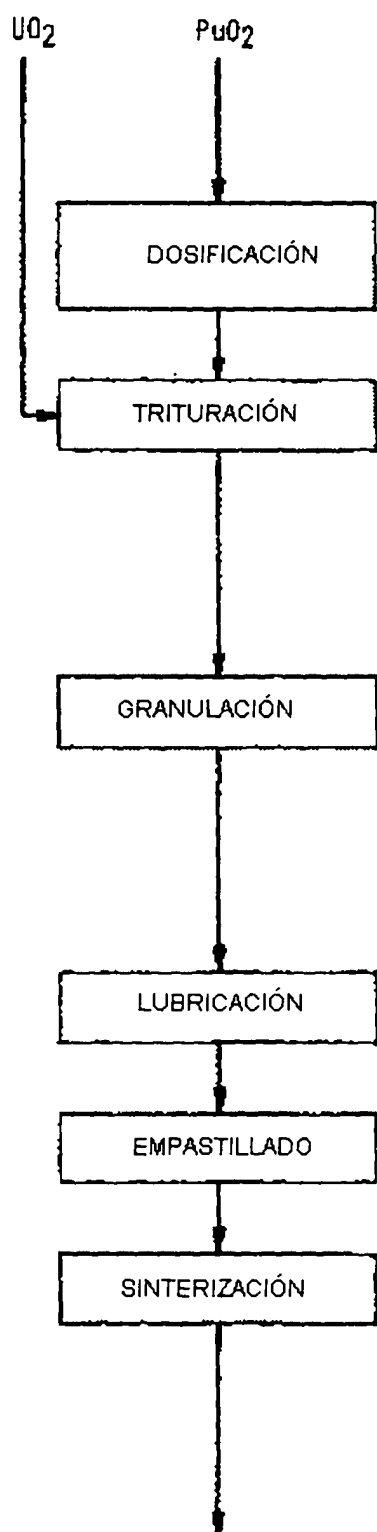


FIG. 1

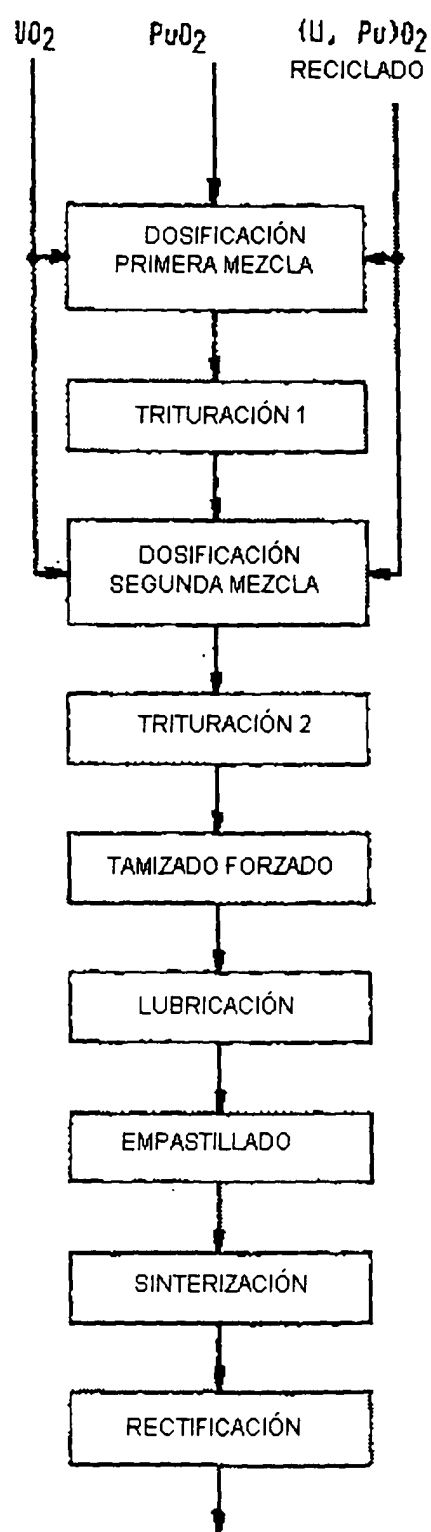


FIG. 2

FIG. 3

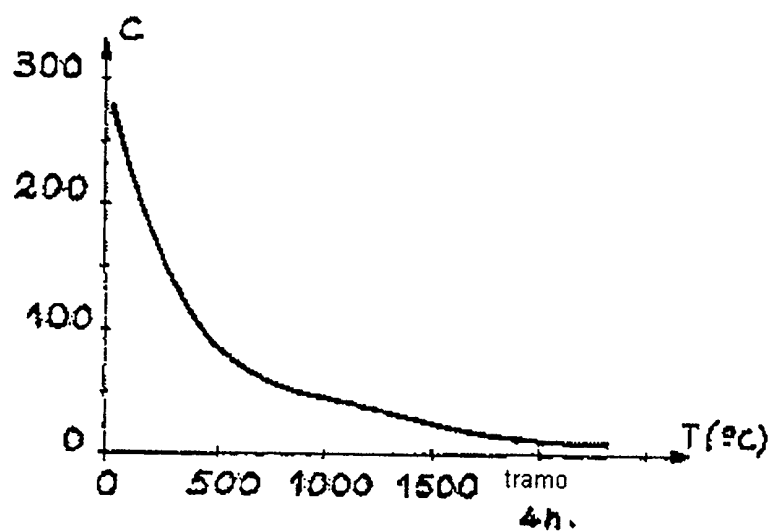


FIG. 4

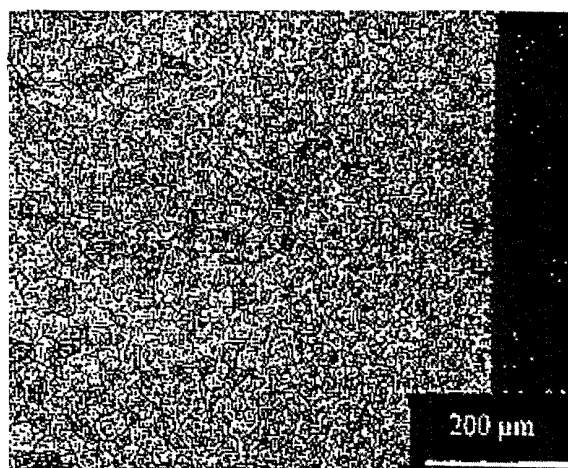


FIG. 5

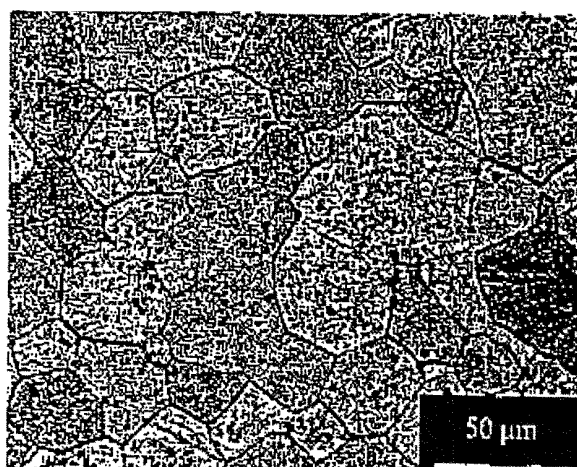


FIG. 6

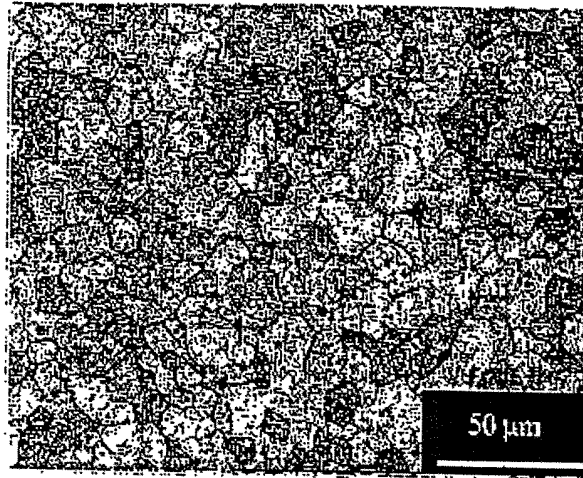


FIG. 7

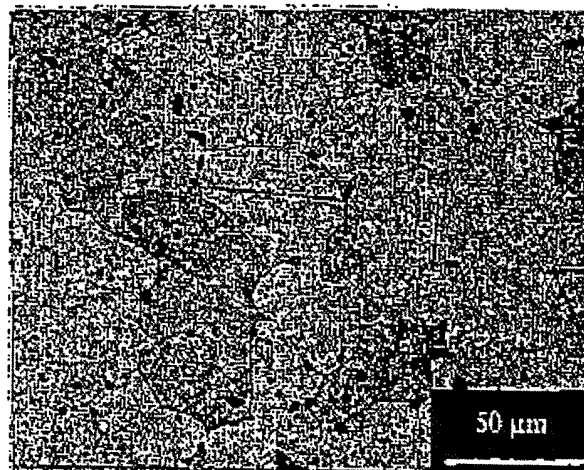


FIG. 8

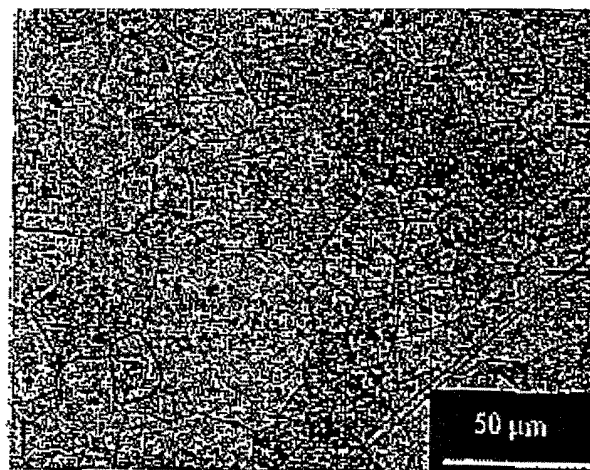


FIG. 9

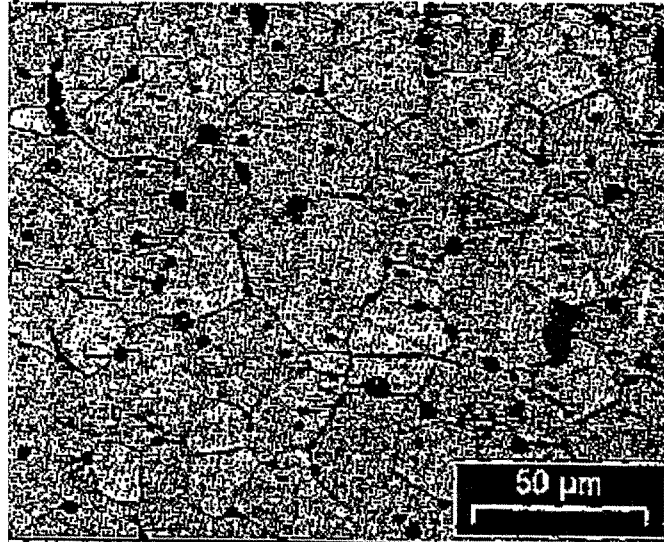


FIG. 10

