

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31.10.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 07.05.93 Bulletin 93/18.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : URANIUM PECHINEY — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Bastide Bernard, Morel Bertrand et
Allibert Michel.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Maurice Daniel Péchiney.

⑤4 Eléments combustibles nucléaires comportant un piège à produits de fission à base d'oxyde.

⑤7 Elément combustible nucléaire comprenant des pastil-
les frittées à base d'oxyde uranifère entourées d'une gaine
métallique et permettant de piéger les produits de fission
apparaissant en cours d'irradiation caractérisé en ce que
les pastilles contiennent ou sont revêtues par, ou que la
gaine est revêtue intérieurement par, un agent piégeant
lesdits produits de fission.

FR 2 683 373 - A1



ELEMENTS COMBUSTIBLES NUCLEAIRES COMPORTANT UN PIEGE A PRODUITS DE FISSION A BASE D'OXYDE

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne des éléments combustibles nucléaires, à base d'oxyde ou d'oxyde mixte uranifère fritté et comportant un piège ou
5 capteur de produits de fissions à base de composés oxygénés métalliques. Un tel piège est surtout adapté aux produits de fission à longue durée de vie comme Cs, Sr ... générés en cours d'irradiation dans un réacteur nucléaire.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE

Les réacteurs du type PWR, BWR, à neutrons rapides, utilisant des pastilles combustibles à base d'oxyde fritté UO_2 ou d'oxydes mixtes
15 génèrent "in situ" des produits de fissions dont certains sont non spécifiquement gazeux dans le coeur du réacteur. En fonctionnement normal, ces produits de fission solides restent généralement en place dans les pastilles, bien qu'il puisse se produire, pour certains d'entre eux, des migrations, dues aux écarts de température entre le coeur et la périphérie d'une pastille, vers l'extérieur de ladite pastille. Mais, même dans ce
20 cas, la majeure partie d'entre eux reste confinée dans les pastilles combustibles.

Les produits de fissions apparaissent dans les pastilles sous forme élémentaire et peuvent former des composés, relativement stables à la
25 température du coeur du réacteur (300-900°C), avec les oxydes combustibles constituant lesdites pastilles.

Cependant en cas d'accident majeur provoquant une élévation de température excessive du coeur d'un réacteur suivi d'un endommagement voire de la
30 fusion dudit coeur, de tels composés sont insuffisamment stables et les produits de fission se voient alors libérés avec des risques importants de dissémination dans, et de contamination de, l'environnement; le risque est d'autant plus grand que ces produits de fission ont des durées de vie longues (quelques dizaines d'années). C'est le cas par exemple de Cs 137

et Sr 90.

Un dispositif permettant de piéger le césium, en fonctionnement normal, dans un réacteur à neutrons rapides a été proposé dans le brevet FR 5 2438319 (Westinghouse); il consiste à intercaler entre les pastilles combustibles fissiles et fertiles des capteurs de Cs formés de pastilles, de faible densité et de forme particulière, constituées de TiO_2 ou Nb_2O_5 . Ces oxydes fixent Cs à la température habituelle du coeur du réacteur et la forme des pastilles permet d'éviter toute contrainte, due à un 10 gonflement apparaissant en cours de fonctionnement normal du réacteur, sur le gainage du combustible. Dans ce dispositif, il apparaît que le césium doit atteindre les pastilles de capteurs pour être piégé et que seul le Cs ayant suffisamment migré est effectivement piégé.

15 Par ailleurs en cas d'accident majeur un tel dispositif se révélerait insuffisamment efficace pour éviter toute dissémination du Cs; en effet tout le Cs, non encore piégé, présent dans les pastilles combustibles, pourrait s'échapper hors du gainage et contaminer l'environnement, la vitesse de piégeage n'étant pas assez rapide.

20

C'est pourquoi la demanderesse a recherché un moyen de piéger les produits de fissions les plus dangereux, le plus possible dès leur apparition en cours d'irradiation, en particulier dans la masse des pastilles combustibles.

25

Elle a également recherché un piège suffisamment stable et efficace pour que les produits de fission ne soient pas relargués aux températures élevées pouvant atteindre ou dépasser $1600^{\circ}C$ ou en cas de fusion du coeur.

30

Elle a également recherché un piège qui n'entraîne pas une fusion ou un début de fusion prématuré des pastilles combustibles en cas d'accident majeur, autrement dit un piège qui ne joue pas un rôle de fondant vis à vis des pastilles qui conserveront ainsi une réfractarité suffisante.

35

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention concerne un élément combustible nucléaire permettant de piéger les produits de fission apparaissant en cours d'irradiation, comprenant
5 des pastilles d'oxyde fritté uranifère entourées d'une gaine métallique et caractérisé en ce que lesdites pastilles contiennent un agent piégeant lesdits produits de fission.

Une deuxième variante de l'invention consiste à revêtir les pastilles
10 d'oxyde fritté avec l'agent piégeant.

Une troisième variante consiste à revêtir intérieurement la gaine avec l'agent piégeant.

15 Les trois modes de réalisation peuvent être combinés pour améliorer les résultats; cependant il est préférable d'utiliser au moins le premier.

Les pastilles frittées concernées par l'invention sont généralement contenues dans une gaine métallique pour former un crayon combustible et
20 conviennent à tous types de réacteur utilisant des céramiques combustibles. Elles contiennent au moins UO_2 , éventuellement additionné d'autres matières combustibles comme PuO_2 (combustibles mixtes), ThO_2 , ou d'autres éléments permettant d'agir sur la structure (par exemple densité, taille de grain...) de la pastille lors du frittage ou concernant la
25 neutronique (présence d'agent neutrophage par exemple).

Les produits de fission sont piégés sous forme d'un composé chimique avec l'agent piégeant, ledit composé se formant in situ.

30 Les agents piégeant utilisés sont généralement un mélange, ou de préférence un composé constitué, de deux au moins des oxydes suivants: Al_2O_3 , CeO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , UO_{2+x} , V_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , et de préférence Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , UO_{2+x} , ZrO_2 .

35 L'agent piégeant, qui est un mélange ou un composé constitué, doit présenter les propriétés suivantes : être non volatil et inerte lors du frittage des pastilles combustibles, avoir une faible section de capture

et donner un composé stable et non volatil avec le produit de fission à piéger. Ainsi un agent piégeant qui comprendrait un seul des oxydes cités ci-dessus n'est pas envisageable; et en outre, parmi l'ensemble des agents piégeants possibles avec les oxydes précédemment cités, seulement un choix
5 restreint peut répondre à l'ensemble des contraintes ci-dessus.

Ainsi des couples d'oxydes les plus intéressants sont ceux des métaux du type : Al/Si (silico-aluminate), Zr/Si (silico-zirconate), Al/Ti (titano-aluminate), Ti/Nb (titanoniobate), U/Zr (urano-zirconate) etc...

10

En particulier la combinaison de ces oxydes peut amener à utiliser des agents piégeants conduisant après piégeage à des composés du type :

- . pollucite (de formule approchée $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)
- . ou zéolite contenant Cs dénommée Cs-F (de formule approchée CsAlSiO_4),
- 15 . ou silico-aluminate de Cs riches en alumine,
- . ou silico-zirconate, titano-aluminate (ayant par exemple des structures du type hollandite) de Cs,
- . titano-niobate, urano-zirconate de Cs.

On peut utiliser des solutions équivalentes pour piéger le strontium.

20

Habituellement l'agent piégeant est de préférence ternaire ou mieux quaternaire.

Il peut être intéressant, pour favoriser le piégeage par un effet de
25 dilution, d'ajouter à l'agent piégeant au moins un composé oxygéné stable d'alcalin (par exemple Rb_2O , Na_2O , K_2O) et /ou d'alcalino-terreux (ou similaire) (par exemple CaO , BaO , SrO , MgO).

Une telle addition permet de disposer d'un agent piégeant ayant une
30 structure voisine de celle qu'il formerait in situ lors du piégeage du produit de fission (Cs ou Sr).

Ainsi, on est assuré que le composé final contenant le produit de fission piégé se formera, avec sa structure propre, voisine de celle de l'agent
35 piégeant, en minimisant les contraintes dimensionnelles pouvant apparaître au sein du combustible.

L'alcalin et/ou l'alcalino-terreux ajouté est en général différent du produit de fission à piéger. Par exemple, à un agent piégeant du type silico-aluminate, on peut ajouter Rb à l'aide d'un composé RbAlSiO_4 , sous forme de zéolite contenant Rb et dénommée Rb-F; ce composé est quasi isomorphe du composé que l'on cherche à obtenir lors du piégeage de Cs sous la forme CsAlSiO_4 (à l'aide par exemple d'un agent piégeant du type silico-aluminate) : les réseaux des composés contenant Rb et Cs étant de structure voisine, on voit que Cs généré lors de la fission s'insérera sans difficulté dans le réseau contenant Rb initialement présent.

10

Le composé alcalin peut aussi être de l'analcite de formule approchée $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$; le composé alcalino-terreux peut être pour sa part à base de hollandite du type $\text{Ba}_x(\text{Al,Ti})_8\text{O}_{16}$.

15 Quand l'agent piégeant est un composé constitué, il est généralement préparé préalablement à son utilisation dans l'élément combustible, par tous moyens connus (par exemple fusion, frittage, coprécipitation et calcination, etc...).

20 Les mélanges d'oxydes ou les composés constitués servant d'agent piégeant sont en général mélangés, à l'état de poudre, à la poudre d'oxyde combustible avant pressage sous forme de pastille et frittage. En ce qui concerne les 2° et 3° variantes, ils peuvent être appliqués sur la surface de la pastille ou à l'intérieur de la gaine par tous moyens connus de l'homme de l'art, par exemple poteyage, projection à chaud, etc...

25

Quand on introduit l'agent piégeant dans la pastille, on veille à ce que sa dispersion dans le combustible soit très intime afin que les produits de fission puissent former le composé stable dès leur apparition en limitant ainsi leur migration. Pour cela, on introduit l'agent piégeant, dans la poudre d'oxyde combustible avant mise en forme et frittage, sous forme de poudre très fine.

30

La quantité d'agent piégeant utilisée est généralement comprise entre 0,3% et 5% (poids) rapporté au poids de combustible contenu dans l'élément combustible, et de préférence entre 0,5% et 2% par exemple pour les réacteurs PWR.

35

Dans toutes les variantes, il va de soi que la quantité d'agent piégeant utilisée est compatible avec les caractéristiques neutroniques que doit posséder l'élément combustible final.

5 Dans tous les cas, les produits de fission sont piégés en cours de fonctionnement normal du réacteur en formant des composés oxygénés stables à haute température (y compris en milieu fondu), plus ou moins complexes, avec l'agent piégeant.

10 Pour illustrer l'invention, on a formé un composé avec un produit de fission (Cs) non radioactif et testé sa stabilité.

Dans des creusets en alumine, on a ajouté à du carbonate de césium, d'une part un mélange intime de deux oxydes $ZrO_2 + SiO_2$, de granulométrie très fine, d'autre part des composés déjà formés puis broyés ($ZrSiO_4$, Al_2TiO_5 ,
15 $TiNb_2O_7$).

A titre de comparaison, on a également préparé des creusets contenant du carbonate de césium et un seul oxyde (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5).

20 On a porté le creuset à 630°C sous air sec, plusieurs heures pour décomposer le carbonate, ce qui conduit à dégager CO_2 , fondre l'oxyde de césium et obtenir un composé avec l'agent piégeant. Le mélange a été alors homogénéisé, on a fermé le creuset à l'aide d'un couvercle et on a porté l'ensemble à 750°C pendant 3 jours. Le produit a été alors homogénéisé
25 puis porté à 900°C (pendant 5 h), 1200°C (pendant 5 h) et 1600°C (pendant 5 h). Alors que dans le cas des oxydes simples (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5), on ne relève plus que des traces de césium après 1600°C, il est apparu qu'avec les mélanges d'oxydes, il y en avait des quantités importantes, en particulier dans le cas des mélanges à base de zircon
30 ($ZrO_2 + SiO_2$), ou de ($Al_2O_3 + TiO_2$).

Ainsi selon l'invention les produits de fission solides sont piégés sous forme d'un composé chimique formé in situ, stable à très haute température (supérieure à 1600°C voire 2000°C ou plus), ayant une faible volatilité,
35 compatible avec la neutronique du réacteur; de plus l'agent piégeant, est efficace à la température de fonctionnement du réacteur, à une température

de fusion compatible avec la température de frittage de la pastille combustible uranifère, est stable vis à vis du combustible uranifère, et ne présente qu'une faible variation dimensionnelle lors du piégeage.

REVENDEICATIONS

1. Elément combustible nucléaire comprenant des pastilles frittées à base d'oxyde uranifère entourées d'une gaine métallique et permettant de piéger les produits de fission apparaissant en cours d'irradiation caractérisé en ce que les pastilles contiennent un agent piégeant
5 lesdits produits de fission.
2. Elément combustible nucléaire comprenant des pastilles frittées à base d'oxyde uranifère entourées d'une gaine métallique et permettant de piéger les produits de fission apparaissant en cours d'irradiation
10 caractérisé en ce que les pastilles sont revêtues d'un agent piégeant lesdits produits de fission.
3. Elément combustible nucléaire comprenant des pastilles frittées à base d'oxyde uranifère entourées d'une gaine métallique et permettant de
15 piéger les produits de fission apparaissant en cours d'irradiation caractérisé en ce que la gaine est revêtue intérieurement d'un agent piégeant lesdits produits de fission.
4. Elément combustible nucléaire selon l'une quelconque des revendications
20 1 à 3 caractérisé en ce que l'agent piégeant contient deux au moins des oxydes suivants : Al_2O_3 , CeO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , UO_{2+x} , V_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 .
5. Elément combustible selon la revendication 4 caractérisé en ce que les
25 oxydes sont utilisés sous forme de mélange ou de composé constitué.
6. Elément combustible selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5 caractérisé en ce que l'agent piégeant est choisi parmi les composés du type silico-aluminate, silico-zirconate, titano-aluminate,
30 titano-niobate, urano-zirconate.
7. Elément combustible selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'agent piégeant est tel qu'il conduit à de la zéolite Cs-F, un silico-zirconate de césium ou un alumino-titanate de

césium (ce dernier ayant une structure voisine de la hollandite).

8. Élément combustible selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que l'agent piégeant contient également au moins un composé oxygéné stable d'alcalin ou d'alcalino-terreux, y compris MgO.
9. Élément combustible selon la revendication 8 caractérisé en ce que le composé oxygéné alcalin est de la zéolite Rb-F ou de l'analcite $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, et le composé oxygéné alcalino-terreux est de la hollandite $\text{Ba}_x(\text{AlTi})_8\text{O}_{16}$.
10. Élément combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que l'agent piégeant représente 0,3% à 5%, de préférence 0,5% à 1%, du poids de combustible.
11. Élément combustible selon l'une quelconque des revendications 1, 4 à 10 caractérisé en ce que l'agent piégeant et ses éventuels additifs sont ajoutés sous forme de poudre très fine à la poudre d'oxyde combustible pour obtenir un mélange très intime qui est ensuite mis en forme et fritté pour obtenir la pastille combustible.
12. Élément combustible selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent piégeant comporte plusieurs constituants qui sont fondus, homogénéisés, solidifiés, réduits à l'état de poudre très fine, puis mélangée à la poudre d'oxyde combustible avant mise en forme et frittage pour obtenir la pastille combustible.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9113713
FA 465657
Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 142 030 (GENERAL ELECTRIC) * page 4, ligne 36 - page 5, ligne 26 * * page 6, ligne 11 - page 8, ligne 38 * * page 9, ligne 4 - page 10, ligne 5 * * revendications 4-6,11-15 * ---	1-6,8 10-12
Y	WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 8339, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C, AN 83-773945 & JP-A-58 140 676 (GENSHI NENRYO KOGYO) 20 Août 1983 * abrégé * ---	1,3-5,8
Y	WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 8843, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C, AN 88-302774 & JP-A-63 221 285 (NIPPON KAKUNENRYO) 14 Septembre 1988 * abrégé * ---	1,3-5,8
Y	US-A-3 784 384 (R.W. WEBB) * colonne 1, ligne 3 - ligne 6 * * colonne 2, ligne 65 - colonne 3, ligne 20 * * colonne 4, ligne 29 - ligne 31 * ---	3-5,8
A	FR-A-2 118 920 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JULICH) * page 2, ligne 5 - ligne 35 * * revendication 1 * ---	1
A	WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 8135, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C, AN 81-634140 & JP-A-56 087 427 (KAGAKU GIJUTSU-CHO KINZ) 16 Juillet 1981 * abrégé * ---	7
Date d'achèvement de la recherche 02 JUILLET 1992		Examineur CAPOSTAGNO E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		