

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 987 488

②1 N° d'enregistrement national : 13 50625

⑤1 Int Cl⁸ : G 21 C 21/04 (2013.01), G 21 C 3/62

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.01.13.

③0 Priorité : 28.02.12 KR 1020120020277.

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.08.13 Bulletin 13/35.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE — KR.

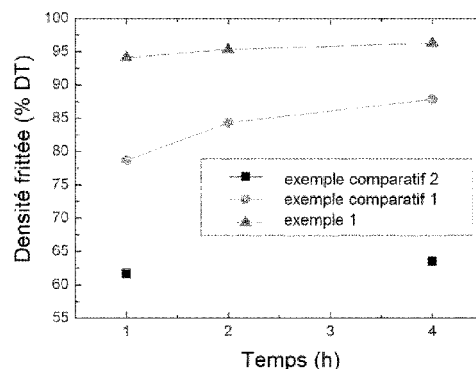
⑦2 Inventeur(s) : RHEE YOUNG WOO, KIM DONG-JOO, KIM JONG-HUN, YANG JAE-HO, KIM KEON-SIK et KOO YANG-HYUN.

⑦3 Titulaire(s) : KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET ORES.

⑤4 PROCÉDE DE FABRICATION DE PASTILLES DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE A ABSORBEUR CONSOMMABLE ET PASTILLES DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE A ABSORBEUR CONSOMMABLE OBTENUES GRACE A CE PROCÉDE.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable et les pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable ainsi obtenues. Le procédé de fabrication comprend l'ajout d'un composé de bore et d'un composé de manganèse à un ou plusieurs types de combustibles nucléaires pulvérulents choisis parmi le dioxyde d'uranium (UO₂), le dioxyde de plutonium (PuO₂) et le dioxyde de thorium (ThO₂), et leur mélange (étape a); le compactage du mélange pulvérulent de l'étape a) pour obtenir des comprimés (étape b); et le frittage des comprimés de l'étape b) sous une atmosphère d'hydrogène (étape c). Selon le procédé, le frittage peut être réalisé sous une atmosphère d'hydrogène à une température inférieure à celle classiquement utilisée lors de la production en masse de pastilles frittées de combustible nucléaire, grâce à l'ajout d'additifs de frittage comme l'oxyde de manganèse ou un composé équivalent.



FR 2 987 488 - A1



La présente invention concerne un procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable et les pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable obtenues grâce à ce
5 procédé.

Les pastilles frittées à base de dioxyde d'uranium (UO₂) sont les combustibles nucléaires les plus fréquemment utilisés, lesquelles contiennent 1 % à 5 % en poids d'U²³⁵. Quand l'U²³⁵ se désintègre à cause des
10 neutrons, de l'énergie est générée par fission nucléaire. Il est davantage bénéfique sur le plan économique si le cycle de fonctionnement du cœur du réacteur nucléaire est prolongé, pour ainsi augmenter son efficacité opérationnelle. Il est donc bénéfique de
15 charger autant que possible de matière nucléaire fissile dans le cœur du réacteur pour augmenter le cycle de fonctionnement du cœur du réacteur nucléaire. Cependant, quand la quantité de matière nucléaire fissile est trop élevée, la réactivité est trop élevée
20 dans le stade initial du cycle, ce qui affecte la sécurité du cœur de réacteur nucléaire. Par conséquent, afin de réguler les neutrons, des pastilles frittées à absorbeur consommable contenant un matériau d'absorbeur consommable à section efficace d'absorption élevée, tel
25 que le gadolinium (Gd) ou l'erbium (Er), peuvent être utilisées. Ces crayons de pastilles frittées à absorbeur consommable sont parfois appelés « crayons de poison » en raison de leur propriété d'empoisonnement.

Il a été tenté en 1960 par la Combustion
30 Engineering Inc. (USA) de fabriquer des pastilles

frittées à absorbeur consommable (ou « crayons de poison ») en ajoutant uniformément des composés de bore (B), notamment du B_4C , jouant le rôle de matériaux d'absorbeur consommable. Cependant, des problèmes ont
5 été identifiés, comme la formation de B_2O_3 ayant un point de fusion bas et un point d'ébullition bas par la réaction entre un excès d'oxygène provenant de la poudre d' UO_2 avec le bore lors du frittage, qui se volatilise facilement, et une augmentation de la
10 pression interne en raison de la génération d'hélium lors de la réaction suivante : $^{10}B + ^1_0n \rightarrow ^{11}B$ (état excité) $\rightarrow ^4He + ^7Li$.

Par ailleurs, les chercheurs de l'Irradiation Engineering Inc. ont observé un comportement
15 d'oxydation du mélange UO_2-B_4C dans une plage de températures allant de 325 °C à 1600 °C. L'observation a confirmé que la réaction d'oxydation de B_4C avec l'excès d'oxygène provenant d' UO_2 se produit sur la totalité de la plage de températures testée et que le
20 B_2O_3 formé se volatilise rarement sous 1200 °C. Il a également été rapporté que les composés de bore restant après la volatilisation forment une phase d' UB_4 à une température située entre 1250 °C et 1300 °C, lesquels étaient donc présents dans UO_2 . Cependant, pour trouver
25 une solution à la volatilité relativement élevée lors du frittage, il a été nécessaire d'ajouter une quantité en excès de composés de bore à un stade initial, en prenant en compte la quantité de volatilisation, pour s'assurer que le bore reste dans les pastilles frittées
30 en une quantité suffisante pour jouer le rôle de pastilles d'absorbeur consommable. Cependant, la

quantité excessive de bore volatilisé à provoquer une dégradation importante de la densité des pastilles frittées. Par conséquent, la densité frittée n'a pas dépassé 90 % DT (densité théorique), même quand le
5 frittage a été réalisé à une température de 1600 °C.

Le Kraftwerk Union Aktiengesellschaft (Allemagne, US Letters brevet No. 4 774 051) a rapporté ensuite la production de comprimés frittés dans lesquels du bore est dispersé uniformément, par le mélange d' UB_x de 2 μ
10 à 100 μ ($X = 2, 4, 12$) et d'une poudre de B_4C avec une poudre d' UO_2 de 15 μ m, respectivement, et le frittage des mélanges respectifs sous des atmosphères réductrices et légèrement oxydantes. Bien qu'il soit rapporté que des comprimés frittés ayant une densité
15 frittée dépassant 95 % DT ont été produits en synthétisant à l'avance une poudre d' UB_x ($X = 2, 4, 12$) avec une poudre d' UO_2 , et en effectuant un frittage à 1700 °C, la température étant similaire à la température classiquement utilisée pour produire des
20 comprimés frittés par l'utilisation d'une atmosphère réductrice, telle que de l'hydrogène gazeux, il était difficile de mettre en œuvre le procédé dans le procédé classique de production de pastilles frittées car il était nécessaire de synthétiser préalablement une
25 poudre d' UB_x .

Il a également été rapporté que des comprimés frittés, contenant du bore dispersé de manière homogène à une densité frittée de 95 % DT (densité théorique), peuvent être fabriqués quand le frittage est réalisé à
30 une température basse de 1150 °C sous une atmosphère légèrement oxydante au moyen de CO_2 gazeux, et on pense

que ceci peut être attribué aux deux phénomènes typiques suivants qui se produisent quand de l' UO_2 est fritté sous une atmosphère légèrement oxydante.

Certains frittages sous atmosphère légèrement oxydante ont pour effet que du B_4C est capturé dans les grains en raison d'une migration rapide des limites des grains (croissance anormale des grains) dans AUC- UO_2 . En outre, à cause de la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère de CO_2 gazeux plus élevée que dans l'atmosphère de gaz réducteur, le rapport oxygène/métal (O/U) d' UO_2 augmente, et comme le coefficient de diffusion de l'U augmente, il est possible de densifier des comprimés d' UO_2 même à une température aussi basse que $1150\text{ }^\circ\text{C}$ qui n'est pas suffisante pour volatiliser le B_2O_3 . Par conséquent, il est possible de réduire la porosité ouverte et la volatilisation du bore peut être efficacement supprimée car les passages permettant au B_2O_3 volatilisé de sortir des comprimés frittés sont éliminés.

Cependant, comme les phénomènes susmentionnés s'observent seulement dans la poudre d' UO_2 préparée par le procédé AUC (humide), il est difficile à mettre en œuvre pour préparer les autres poudres d' UO_2 , telles que les poudres d' UO_2 obtenues par les voies DC, IDR et ADU. En outre, en termes de fabrication, comme l'atmosphère de frittage est du CO_2 gazeux, le procédé est difficilement compatible avec le procédé classique de fabrication de comprimés frittés de combustible nucléaire qui fait appel à un frittage sous atmosphère réductrice, et la capture du CO_2 gazeux ayant une faible capacité de diffusion dans la porosité des

pastilles frittées provoque un gonflement beaucoup plus important du combustible nucléaire qui s'aggrave lors de l'irradiation dans le réacteur nucléaire. Les gaz, tels que le CO et le CO₂, ne s'échappent normalement pas des pores fermés de la pastille frittée d'UO₂ à cause de leur solubilité inférieure à celle du H₂ et de l'O₂.

En raison des problèmes susmentionnés, il n'a jamais été rapporté l'utilisation dans un réacteur à eau légère commercial de pastilles frittées à absorbeur consommable dans lesquelles du bore est dispersé uniformément. En effet, le réacteur à eau légère actuellement disponible utilise des pastilles frittées dont les surfaces sont recouvertes de bore. Des études ont été menées pour fabriquer des pastilles frittées à poison consommable intégré en ajoutant du SiB₄ à l'UO₂, mais aucune commercialisation n'a été tentée jusqu'à présent.

Afin d'atteindre les objets susmentionnés, un objectif technique consiste à proposer un procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable qui peut comprendre l'ajout d'un composé de bore et d'un composé de manganèse à un ou plusieurs types de combustibles nucléaires pulvérulents choisis dans le groupe constitué du dioxyde d'uranium (UO₂), du dioxyde de plutonium (PuO₂) et du dioxyde de thorium (ThO₂) et leur mélange (étape a), le compactage du mélange pulvérulent de l'étape a) pour obtenir des comprimés (étape b) et le frittage des comprimés de l'étape b) sous une atmosphère d'hydrogène (étape c).

Selon des caractéristiques particulières du procédé de l'invention, le composé de bore de l'étape a) est un ou plusieurs types de composés choisis dans le groupe constitué du carbure de bore (B_4C), du diborure de titane (TiB_2), du diborure de zirconium (ZrB_2) et du nitrure de bore (BN). Il est de préférence le nitrure de bore (BN).

Selon d'autres caractéristiques du procédé de l'invention, le composé de manganèse de l'étape a) est un ou plusieurs types de composés choisis dans le groupe constitué de l'oxyde de manganèse (MnO), du dioxyde de manganèse (MnO_2), du sulfure de manganèse, du fluorure de manganèse et du chlorure de manganèse. Il est de préférence l'oxyde de manganèse (MnO).

Selon encore d'autres caractéristiques, le composé de bore à l'étape a) est ajouté en une quantité de 0,01 % à 5 % en poids par combustible nucléaire pulvérulent, et le composé de manganèse de l'étape a) est ajouté en une quantité de 0,01 % à 1 % en poids par combustible nucléaire pulvérulent, et mélangés dedans.

En outre, les comprimées de l'étape b) sont formées sous une pression de 1 tonne/cm² à 5 tonnes/cm².

De plus, le composé de bore et le composé de manganèse sont dispersés uniformément dans les pastilles de l'étape b).

Selon une autre caractéristique du procédé de l'invention, le frittage de l'étape c) est réalisé à une température située dans la plage allant de 1000 °C à 1500 °C, de préférence à une température située dans la plage allant de 1000 °C à 1200 °C.

Dans le procédé de l'invention, l'atmosphère d'hydrogène comprend en outre un ou plusieurs types de gaz choisis dans le groupe constitué de l'argon, de l'azote, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

5 En outre, un autre objet technique est de proposer des pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable fabriquées par ledit procédé de fabrication, dans lesquelles le composé de bore est uniformément dispersé.

10 En outre, les pastilles selon l'invention possèdent une densité supérieure ou égale à 90% DT (densité théorique).

Selon le procédé de fabrication, le frittage peut être réalisé sous une atmosphère d'hydrogène à une
15 température inférieure à celle qui est habituellement utilisée pour effectuer un frittage sous atmosphère d'hydrogène lors de la production en masse de pastilles frittées de combustible nucléaire, grâce à l'ajout d'additifs de frittage tels que l'oxyde de manganèse ou
20 équivalents. Ainsi, une densification suffisante de l' UO_2 se produit à une température à laquelle la volatilisation du bore n'est pas apparente, ce qui diminue ainsi la porosité ouverte, supprime les passages de sortie pour le bore volatilisé et minimise
25 la volatilisation du bore. En outre, comme des composés de bore produits en masse, tels que le carbure de bore (B_4C), le diborure de titane (TiB_2), le diborure de zirconium (ZrB_2) ou le nitrure de bore (BN), peuvent être utilisés, un procédé supplémentaire de synthèse
30 d' UB_x n'est pas nécessaire. De plus, bien qu'un problème de gonflement lors de l'irradiation soit

observé avec les pastilles frittées fabriquées par le procédé classique utilisant du CO_2 gazeux, les pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable selon la présente invention empêchent le gonflement dû au dioxyde de carbone et possèdent une densité frittée élevée qui est supérieure ou égale à 90 % DT.

Les aspects précédemment mentionnés et/ou d'autres aspects de la présente invention seront davantage apparents à la lecture de la description de certains exemples de modes de réalisation, en se référant aux dessins joints, sur lesquels :

la figure 1 est une représentation graphique des variations de la densité frittée de pastilles frittées de combustible nucléaire à base d' UO_2 et de pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable pendant la durée du frittage ; et

les figures 2 et 3 sont des images prises au microscope optique des pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable.

Ci-dessous dans le présent document, un procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable selon un mode de réalisation de la présente invention va être expliqué en se référant aux étapes respectives.

Un procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable, selon un mode de réalisation, comprend une étape a) consistant à ajouter des composés de bore et des composés de manganèse à un ou plusieurs types de combustibles nucléaires pulvérulents choisis dans le groupe

constitué du dioxyde d'uranium (UO_2), du dioxyde de plutonium (PuO_2) et du dioxyde de thorium (ThO_2) et à les mélanger.

Actuellement, le gadolinium (Gd) est l'absorbeur
5 consommable de neutrons le plus fréquemment utilisé
lors de la fabrication des pastilles de combustible
nucléaire à absorbeur consommable. Cependant, comme le
gadolinium est un lanthanide, son prix a subi une
augmentation importante qui devrait se poursuivre en
10 raison de son utilisation dans diverses industries.
Comme une pénurie en gadolinium est pratiquement
certaine, il est nécessaire d'avoir un procédé
permettant de fabriquer des pastilles de combustible
nucléaire à absorbeur consommable sans que soit utilisé
15 du gadolinium. Il existe un exemple où des composés de
bore, tels que B_4C , BN , sont ajoutés à une poudre de
dioxyde d'uranium pour former des pastilles de
combustible nucléaire à absorbeur consommable, mais les
défauts des pastilles produites sont qu'elles possèdent
20 une densité frittée basse et qu'elles gonflent à cause
du CO_2 gazeux.

Sur la base des défauts susmentionnés, l'étape a)
selon un mode de réalisation produit une matière
première pulvérulente par l'ajout d'un composé de bore
25 et d'un composé de manganèse et leur mélange.

Pendant le frittage, le composé de bore réagit
avec l'oxygène en excès se trouvant dans l' UO_2 , l'eau
ou équivalents pour ainsi former du B_2O_3 . Il est
rapporté que la température élevée habituelle du
30 frittage située dans la plage allant de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ à
 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ sous une atmosphère d'hydrogène provoque

l'accélération ultérieure de la volatilisation du bore. Il en résulte que les comprimés frittés à base d' UO_2 , auxquels un composé de bore est ajouté, possèdent une densité frittée bien plus basse que celle des pastilles frittées à base d' UO_2 qui sont frittées dans les mêmes conditions, mais sans que du bore soit ajouté. Le problème du frittage à basse température sous atmosphère légèrement oxydante, telle qu'une atmosphère de CO_2 , est qu'il n'est pas compatible avec le système actuel de production en masse.

Par conséquent, un procédé de fabrication de pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable selon un mode de réalisation propose de densifier l' UO_2 (auquel un composé de bore est ajouté) à une température basse où la volatilisation du B_2O_3 ne s'observe pas, tout en utilisant le frittage sous atmosphère d'hydrogène qui est utilisé dans le procédé classique de production en masse de pastilles frittées, pour ainsi favoriser le frittage de l' UO_2 auquel un composé de bore est ajouté plutôt que le frittage de l' UO_2 pur. En effet, en prenant en compte le fait que le B_2O_3 est en phase liquide, un frittage en phase liquide est réalisé, ce qui fournit des passages permettant une migration plus rapide de la matière et permet également la densification de l' UO_2 .

Par conséquent, le composé de bore dans l'étape a) peut être le carbure de bore (B_4C), le diborure de titane (TiB_2), le diborure de zirconium (ZrB_2) ou le nitrure de bore (BN), pouvant former du B_2O_3 par réaction avec un excès d'oxygène, de l'eau ou équivalents dans UO_2 , et est de préférence le nitrure

de bore, mais sans s'y limiter. N'importe quel composé de bore peut donc être utilisé, à condition que le composé de bore puisse former du B_2O_3 par réaction avec un excès d'oxygène de l' UO_2 lors du frittage.

5 Par ailleurs, si l'on prend en compte la température relativement très basse du frittage par rapport à celle utilisée dans l'art antérieur, un procédé de fabrication de pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable selon un
10 mode de réalisation peut ne pas être capable d'atteindre une densité frittée suffisante dépassant 90 % DT seulement avec l'effet du frittage en phase liquide du composé de bore. C'est-à-dire qu'un additif de frittage pour accélérer davantage la densification à
15 basse température sous une atmosphère d'hydrogène est nécessaire. Par conséquent, dans l'étape a) selon un mode de réalisation, un composé de manganèse est également ajouté en tant qu'additif de frittage, celui-ci favorisant davantage le frittage sous une atmosphère
20 réductrice, notamment une atmosphère d'hydrogène. En outre, en combinaison avec l'effet de frittage en phase liquide du composé de bore, il est possible de fabriquer des pastilles frittées de combustible nucléaire à base d' UO_2 dans lesquelles un composé de
25 bore est dispersé uniformément, à une densité frittée aussi élevée que 90 % DT ou plus même à une température de frittage inférieure à celle utilisée dans l'art antérieur.

Le composé de manganèse est utilisé sous la forme
30 d'un ion de manganèse dans les réseaux de l' UO_2 lors du frittage, pour ainsi introduire des défauts, tels

qu'une lacune d'U, dans la structure granulaire de l'UO₂ et augmenter par la suite la vitesse de diffusion et la migration des matières. Une migration rapide des matières du fait de la présence du manganèse peut
5 favoriser la densification et le frittage des comprimés de combustible nucléaire à base d'UO₂.

Dans l'étape a), du dioxyde d'uranium (UO₂), du dioxyde de plutonium (PuO₂) et du dioxyde de thorium (ThO₂), pouvant être utilisés comme combustible
10 nucléaire pulvérulent, sont des matières de combustible nucléaire ayant des structures de réseau identiques, et peuvent être utilisés dans un mélange approprié ou individuellement.

Dans l'étape a), le composé de manganèse peut être
15 l'oxyde de manganèse (MnO), le dioxyde de manganèse (MnO₂), le sulfure de manganèse, le fluorure de manganèse ou le chlorure de manganèse, et de manière davantage préférée l'oxyde de manganèse, mais sans s'y limiter. Par conséquent, n'importe quel composé de
20 manganèse peut être utilisé, à condition que le composé puisse fournir des ions de manganèse qui sont utilisés dans le réseau de l'UO₂ pendant le frittage.

Dans l'étape a), le composé de bore, tel que le carbure de bore (B₄C), le diborure de titane (TiB₂), le
25 diborure de zirconium (ZrB₂) ou le nitrure de bore (BN), peut être ajouté de préférence en une quantité de 0,01 % à 5 % en poids par combustible nucléaire pulvérulent. Si le composé de bore est ajouté en une quantité inférieure à 0,01 % en poids par combustible
30 nucléaire pulvérulent, la capacité d'absorption des neutrons par le bore est difficile à obtenir, et si le

composé de bore est ajouté en une quantité supérieure à 5 % en poids par combustible nucléaire pulvérulent, la quantité en excès de composé de bore peut provoquer l'augmentation de la pression interne du crayon en raison du gonflement et de la formation d'He gazeux lors de l'irradiation des pastilles frittées.

Dans l'étape a), le composé de manganèse, tel que l'oxyde de manganèse (MnO), le dioxyde de manganèse (MnO₂), le sulfure de manganèse, le fluorure de manganèse ou le chlorure de manganèse, peut être ajouté de préférence au combustible nucléaire pulvérulent en une quantité de 0,01 % à 1 % en poids. Si le composé de manganèse est ajouté en une quantité inférieure à 0,01 % en poids par combustible nucléaire pulvérulent, l'effet d'accélération du frittage par le composé de manganèse n'est pas obtenu, tandis que si le composé de manganèse est ajouté en une quantité supérieure à 1 % en poids par combustible nucléaire pulvérulent, un frittage excessif peut se produire, ce qui détériore la densité frittée des pastilles frittées.

Le mélange dans l'étape a) peut être effectué au moyen d'un appareil approprié, tel qu'un mélangeur tabulaire, un mélangeur en V, un broyeur à attrition ou un broyeur à boulets, et n'importe quel appareil approprié peut être utilisé, à condition que l'appareil fournisse une poudre mélangée de manière uniforme.

Dans un mode de réalisation, un procédé de fabrication de pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable peut comprendre une étape b) consistant à compacter le mélange pulvérulent de l'étape a) pour obtenir des comprimés, grâce à

laquelle des comprimés contenant un composé de bore et un composé de manganèse dispersés uniformément sont produits.

Le compactage peut être réalisé sous une pression de 1 tonne/cm² à 5 tonnes/cm². Si la pression pendant le compactage est inférieure à 1 tonne/cm², le mélange pulvérulent en n'est pas comprimé suffisamment, ce qui ne confère pas l'intégrité souhaitée aux comprimés et les rend difficile à manipuler. Si la pression pendant le compactage est supérieure à 5 tonnes/cm², la compression sous pression excessive aggrave l'usure du moule de compactage, et une telle compression n'a pas d'effet important sur la densité frittée finale.

Par ailleurs, un compactage classique, par exemple une compression, peut être mis en œuvre, et les comprimés peuvent avoir de préférence une forme cylindrique ou annulaire après le compactage, mais sans s'y limiter.

Dans un mode de réalisation, un procédé de fabrication de pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable peut comprendre une étape c) consistant à fritter les comprimés de l'étape b) sous une atmosphère d'hydrogène, soit en utilisant de l'hydrogène gazeux pur, soit en utilisant en plus des gaz, tels que l'argon, l'azote, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau, pour former l'atmosphère d'hydrogène.

Il est donc possible de fabriquer des pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable par le frittage des comprimés produits dans l'étape b) sous une atmosphère d'hydrogène. Un procédé

classique de fabrication de pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable par ajout de bore a comme inconvénient que le bore ajouté se volatilise car le frittage est réalisé à une
5 température supérieure à environ 1600 °C. Si la température du frittage est diminuée pour éviter la volatilisation du bore, la densité des pastilles frittées se détériore. En outre, il a été tenté d'éviter la volatilisation du bore et la détérioration
10 de la densité en synthétisant à l'avance un composé de bore ayant une faible volatilité en UB_x ou équivalents, ou d'effectuer le frittage à basse température sous une atmosphère de dioxyde de carbone. Cependant, ces tentatives présentent des inconvénients. En effet, il
15 est nécessaire d'ajouter le procédé de synthèse d' UB_x au système de production classique, ou quand le gaz de l'atmosphère est le dioxyde de carbone, le dioxyde de carbone peut être encapsulé dans les pores fermés des pastilles frittées, ce qui provoque un gonflement
20 important lors de l'irradiation du combustible nucléaire. Le procédé de fabrication selon un mode de réalisation résout ces problèmes, tout en utilisant tel quel le système de production de pastilles frittées actuellement utilisé, par le simple ajout d'un procédé
25 consistant à ajouter un composé de manganèse au combustible nucléaire pulvérulent pour ainsi accélérer le frittage, ce qui permet d'obtenir un procédé de fabrication dans lequel le frittage est mené à une température relativement basse sous une atmosphère
30 d'hydrogène, d'éviter la volatilisation du bore et d'obtenir une densité frittée élevée. De plus, comme la

taille des atomes est plus petite que celle du dioxyde de carbone, le frittage est réalisé sous une atmosphère d'hydrogène qui facilite la sortie des pastilles frittées, ce qui évite l'aggravation du gonflement lors de l'irradiation du combustible nucléaire.

Le frittage dans l'étape c) peut être réalisé à une température située dans la plage allant de 1000 °C à 1500 °C, ou de préférence de 1000 °C à 1200 °C, en fonction des quantités ajoutées de composé de bore et de composé de manganèse. Si la quantité du composé de bord est élevée, l'augmentation de la présence du composé de bore restant après la formation d'une quantité prédéterminée de B_2O_3 augmente la section et gêne la densification, ce qui nécessite l'augmentation de la température du frittage, et si la quantité de composé de manganèse est élevée, une densification suffisante peut être obtenue même à une température de frittage plus basse. La température du frittage peut être fixée de façon à être inférieure à la température de frittage classiquement appliquée, par exemple 1600 °C à 1800 °C, et il est donc possible d'éviter la volatilisation du bore lors du frittage du fait d'une température de frittage basse. Si le frittage est réalisé à une température inférieure à 1000 °C, la densité des pastilles frittées peut se détériorer, tandis que si le frittage est réalisé à une température supérieure à 1500 °C, le bore ajouté peut se volatiliser.

Si le frittage dans l'étape c) est réalisé à une température de 1000 °C à 1200 °C, un procédé de fabrication dans un mode de réalisation peut comprendre

en outre une étape supplémentaire de traitement thermique à une température située dans la plage allant de 1200 °C à 1500 °C pour permettre au composé de bore se trouvant dans les pastilles frittées de réagir dans
5 une phase plus stable (c'est-à-dire, UB_x ($x = 2, 4, 12$), mais sans s'y limiter.

Dans un mode de réalisation, les pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable fabriquées selon le procédé de fabrication
10 d'un mode de réalisation de la présente invention sont obtenues.

Les pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable selon un mode de réalisation sont fabriquées par l'intermédiaire d'un frittage sous une
15 atmosphère d'hydrogène à une température plus basse que la température habituellement utilisée, ce qui permet d'éviter la volatilisation du bore, et des composés de bore, tels que le carbure de bore (B_4C), le diborure de titane (TiB_2), le diborure de zirconium (ZrB_2) ou le
20 nitrure de bore (BN), sont dispersés uniformément dans la matière du combustible nucléaire, telle que le dioxyde d'uranium, le dioxyde de plutonium ou le dioxyde thorium, et une densité frittée élevée est assurée. En outre, le frittage sous une atmosphère
25 d'hydrogène permet une compatibilité avec le système de production de pastilles frittées actuellement utilisé.

Les pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable selon un mode de réalisation de la présente invention peuvent avoir une densité frittée supérieure
30 ou égale à 90 % DT. C'est-à-dire que les pastilles frittées de combustible nucléaire selon un mode de

réalisation peuvent avoir une densité frittée relativement plus élevée, bien qu'elles soient frittées sous une atmosphère d'hydrogène à basse température.

Un mode de réalisation de la présente invention va être expliqué en détail ci-dessous, en se référant à des exemples. Cependant, les exemples sont seulement proposés dans un but illustratif et ne doivent pas être considérés comme une limite à l'invention.

10 Exemple 1 : fabrication de pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable 1

Etape a) : un mélange de poudres a été préparé par l'ajout de nitrure de bore et d'oxyde de manganèse à une poudre de dioxyde d'uranium. Le nitrure de bore a été ajouté à la poudre de dioxyde d'uranium en une quantité de 0,1 % en poids, et l'oxyde de manganèse a été ajouté à la poudre de dioxyde d'uranium en une quantité de 0,2 % en poids, et l'ensemble a été mélangé.

Etape b) : le mélange de poudres préparé dans l'étape a) a été soumis à un compactage sous 3 tonnes/cm² de pression pour obtenir des pastilles.

Etape c) : les pastilles préparées dans l'étape b) ont été frittées sous une atmosphère d'hydrogène à 1100 °C pendant 1 à 4 heures, pour former des pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable.

Exemple comparatif 1

Les pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable ont été fabriquées selon le même procédé que celui décrit ci-dessus dans l'exemple 1, sauf que

le mélange de poudres a été préparé sans ajouter d'oxyde de manganèse dans l'étape a).

Exemple comparatif 2

5 Les pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable ont été fabriquées selon le même procédé que celui décrit ci-dessus dans l'exemple 1, sauf qu'une poudre d' UO_2 a été préparée sans ajouter d'oxyde de manganèse et de nitrure de bore dans l'étape a).

10

Exemple expérimental 1 : analyse de la densité frittée des pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable

15 La densité frittée des pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable fabriquées dans l'exemple 1 et les exemples comparatifs 1 et 2 a été analysée avec un procédé d'immersion et les résultats sont présentés sur la figure 1.

20 Comme on peut le voir sur la figure 1, les pastilles frittées de combustible nucléaire fabriquées en ajoutant seulement un composé de bore (exemple comparatif 1) présentent une densité frittée bien plus élevée que celle des pastilles frittées de combustible nucléaire à base d' UO_2 pur fabriquées dans les mêmes
25 conditions de température de frittage et de durée de frittage (exemple comparatif 2). Ceci indique qu'une partie du composé de bore dans la plage de températures de frittage de la présente invention forme une phase liquide de B_2O_3 , puis accélère le frittage du
30 combustible nucléaire. Cependant, la densité frittée reste aux alentours de 88 % DT, et est donc inférieure

à la densité cible (90 % DT) même après 4 heures de frittage.

Au contraire, les pastilles frittées de combustible nucléaire à absorbeur consommable
5 fabriquées dans l'exemple 1 selon la présente invention, auxquelles un composé de bore (c'est-à-dire, du nitrure de bore) et un additif de frittage (c'est-à-dire, de l'oxyde de manganèse) ont été ajoutés, présentent une densité frittée plus élevée que celles des pastilles
10 frittées fabriquées dans les exemples comparatifs 1 et 2. La densité frittée est environ de 94 % DT après 1 heure de frittage, laquelle augmente encore si le frittage se poursuit. L'augmentation de la densité frittée est très faible après environ 4 heures de
15 frittage.

D'après les découvertes susmentionnées, il a été confirmé que la densité frittée pouvait être encore améliorée par l'ajout d'un composé de bore et d'un composé de manganèse, en tant qu'additifs de frittage,
20 dans le procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable selon la présente invention.

Exemple expérimental 2 : analyse de la microstructure
25 des pastilles de combustible nucléaire à absorbeur
consommable

Les surfaces des pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable de l'exemple 1 et les surfaces des pastilles frittées de l'exemple comparatif
30 1 ont été examinées sous un microscope optique et les résultats sont présentés sur les figures 2 et 3.

Comme on peut le voir sur les figures 2 et 3, les pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable de l'exemple 1 présentent un nombre de porosité (points noirs) beaucoup moins important que celui des pastilles frittées fabriquées dans l'exemple comparatif 1. Ceci s'explique par le fait que les pastilles frittées de l'exemple comparatif 1 n'ont pas subi une densification correcte en raison des conditions de frittage, c'est-à-dire un frittage à basse température sans ajout d'additifs de frittage. Au contraire, les pastilles frittées de l'exemple 1 présentent une densité frittée élevée, car la densification s'est correctement déroulée, en générant un nombre inférieur de porosité même à basse température du fait de la présence de l'oxyde de manganèse.

D'après les découvertes susmentionnées, il a été confirmé que la densification des pastilles frittées peut être obtenue même à une température de frittage relativement basse, par l'ajout de l'oxyde de manganèse en tant qu'additif de frittage selon le procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable selon la présente invention. Par conséquent, des pastilles frittées possédant une densité frittée élevée peuvent être fabriquées.

Les modes de réalisation et les avantages précédemment mentionnés sont simplement des exemples et ne doivent pas être considérés comme une limite à la présente invention. Les présents enseignements peuvent être facilement appliqués à d'autres types d'appareils. En outre, la description des exemples de modes de

réalisation du concept de la présente invention a un but illustratif et ne limite pas l'étendue des revendications, et de nombreuses alternatives, modifications et variations seront apparentes à l'homme du métier.

5

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 a) l'ajout d'un composé de bore et d'un composé de manganèse à un ou plusieurs types de combustibles nucléaires pulvérulents choisis dans le groupe constitué du dioxyde d'uranium (UO_2), du dioxyde de plutonium (PuO_2) et du dioxyde de thorium (ThO_2) et leur mélange ;
- 10 b) le compactage du mélange pulvérulent de l'étape a) pour obtenir des comprimés ; et
- c) le frittage des comprimés de l'étape b) sous une atmosphère d'hydrogène.

2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, dans lequel le composé de bore de l'étape a) est un ou plusieurs types de composés choisis dans le groupe constitué du carbure de bore (B_4C), du diborure de titane (TiB_2), du diborure de zirconium (ZrB_2) et du nitrure de bore (BN).

20 3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composé de bore de l'étape a) est le nitrure de bore (BN).

4. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé de manganèse de l'étape a) est un ou plusieurs types de composés choisis dans le groupe constitué de l'oxyde de manganèse (MnO), du dioxyde de manganèse (MnO_2), du sulfure de manganèse, du fluorure de manganèse et du chlorure de manganèse.

5. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé de manganèse de l'étape a) est l'oxyde de manganèse (MnO).

5 6. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé de bore de l'étape a) est ajouté en une quantité de 0,01 % à 5 % en poids par combustible nucléaire pulvérulent, et le composé de manganèse de l'étape a)
10 est ajouté en une quantité de 0,01 % à 1 % en poids par combustible nucléaire pulvérulent, et mélangés dedans.

7. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les comprimés de l'étape b) sont formés sous une pression
15 de 1 tonne/cm² à 5 tonnes/cm².

8. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé de bore et le composé de manganèse sont dispersés uniformément dans les pastilles de l'étape b).

20 9. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le frittage de l'étape c) est réalisé à une température située dans la plage allant de 1000 °C à 1500 °C.

25 10. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le frittage de l'étape c) est réalisé à une température située dans la plage allant de 1000 °C à 1200 °C.

30 11. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'atmosphère d'hydrogène comprend en outre un ou plusieurs types de gaz choisis dans le groupe constitué

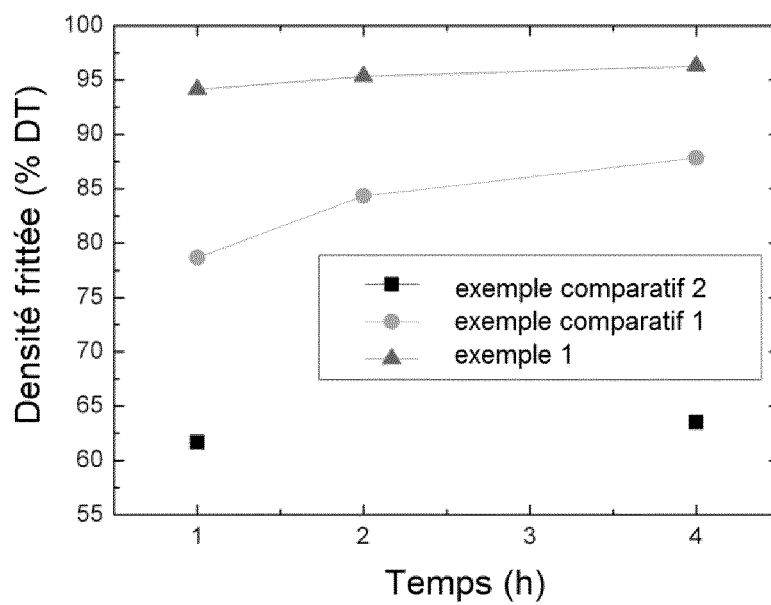
de l'argon, de l'azote, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

12. Pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable fabriquées par le procédé de fabrication
5 selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que le composé de bore est uniformément dispersé.

13. Pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable selon la revendication 12, dans lesquelles
10 les pastilles de combustible nucléaire à absorbeur consommable ont une densité supérieure ou égale à 90 % DT (densité théorique).

1/3

[Fig. 1]



2/3

[Fig. 2]



3/3

[Fig. 3]

