



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 816**

51 Int. Cl.:
G21C 3/42 (2006.01)
G21C 3/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03758024 .8**
86 Fecha de presentación : **20.10.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1554733**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54 Título: **Pastilla combustible para un reactor nuclear y método para su fabricación.**

30 Prioridad: **23.10.2002 DE 102 49 355**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

73 Titular/es: **AREVA NP GmbH**
Freyeslebenstrasse 1
91058 Erlangen, DE

72 Inventor/es: **Dörr, Wolfgang y**
Lansmann, Volker

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 283 816 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

Pastilla combustible para un reactor nuclear y método para su fabricación.

5 El presente invento hace referencia a una pastilla combustible para reactores de agua ligera y también a un método para fabricar dichas pastillas combustibles. En un reactor de agua ligera, ya sea de agua a presión o de agua en ebullición, las pastillas de combustible están dispuestas en tubos protectores. Al accionarse el reactor, se crean gases de fisión que primero se retienen en las pastillas combustibles, pero luego se difunden por la superficie externa de la pastilla penetrando en el espacio que queda entre la pastilla y el tubo protector. Por tanto es importante que los
10 tubos protectores estén diseñados de una manera que se impida que los gases de fisión salgan al exterior. Al optimizar económicamente los elementos combustibles, el objetivo consiste en aumentar el rendimiento de las barras y de la combustión nuclear de las mismas. Sin embargo, esto está ligado a una elevada liberación de gases de fisión, lo cual a su vez limita la combustión nuclear. Se sabe que el grado de retención de gases de fisión es elevado cuando las pastillas presentan gránulos sinterizados con un tamaño lo mayor posible. Para conseguir esto, puede agregarse a la
15 materia base una sustancia que fomente el crecimiento de los gránulos, como Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , etc. Asimismo, puede reducirse la liberación de gases de fisión mediante pastillas que contengan segregaciones metálicas. Las segregaciones metálicas presentan una conductividad térmica superior a la de la matriz oxídica de las pastillas. La mejora consiguiente de la derivación térmica provoca una reducción del gradiente de temperatura entre el núcleo de la pastilla y su superficie externa y una disminución de la temperatura central de la pastilla combustible. El descenso
20 de la temperatura central reduce a su vez la movilidad de los gases de fisión contenidos en la sustancia combustible y disminuye con ello su tasa de liberación. La reducción general del contenido de calor de las pastillas mediante el aumento de la conductividad térmica mejora el comportamiento del elemento combustible en caso de accidentes (LOCA = *Loss of Coolant Accident* o accidente por pérdida de refrigerante; RIA = *Reactivity-Initiated Accident* o accidente iniciado por reactividad) ampliando la duración del mismo hasta su eliminación. Descender la temperatura central, manteniendo a la vez el resto de propiedades de la sustancia combustible, también reduce el denominado efecto reloj de arena, que resulta perjudicial para el comportamiento PCI de una pastilla (PCI = *Pellet Cladding Interaction* o interacción del recubrimiento de la pastilla).

En EP 0.701.734 B1 se dan a conocer pastillas combustibles en cuya matriz oxídica se ha dispersado un metal.
30 Este metal debe cumplir la función de capturar el oxígeno que se origina durante la fisión nuclear.

El objetivo del presente invento consiste en proponer una pastilla combustible con un grado de retención elevado de gases de fisión, así como un método para su fabricación.

35 Este objetivo se resuelve mediante una pastilla combustible según la reivindicación 1 haciendo que en la matriz oxídica exista o se segregue una fase metálica preferentemente en dirección radial. Dicho de otro modo, las segregaciones se extienden preferentemente en la dirección del flujo de calor, desde el centro de la pastilla hacia su superficie externa, y en menor grado en dirección axial, en la que a falta de un gradiente de temperatura no se produce intercambio de calor. La consecuencia es que con la misma proporción de metal, y debido a la anisotropía presente según el
40 invento, la pérdida de calor de la pastilla es mayor que en el caso de una distribución isótropa. Es decir, para conseguir una conductividad térmica en dirección radial comparable a la de una pastilla según el presente invento, en el caso de pastillas con distribución isótropa de las segregaciones metálicas, debería utilizarse una proporción mayor de metal. Esto tendría como consecuencia el hecho de que esa pastilla poseería, por consiguiente, una cantidad reducida de material fisiónable y por tanto una combustión nuclear inferior.

45 Una pastilla combustible preferente contiene una fase metálica con un porcentaje en peso de entre un 0,1 y un 6%, preferentemente de más de un 2%. En principio la idea del invento es aplicable a cualquier combustible nuclear, por ejemplo basado en UO_{2+x} , UPuO_{2+x} , UGdO_{2+x} o UThO_{2+x} . Como fase metálica se utiliza, preferentemente, al menos un metal perteneciente al grupo de Ti, Cr, Nb, Mo, Wo y/o una aleación basada al menos en uno de estos metales.
50

En relación con el método para fabricar una pastilla combustible, el invento lo resuelve según la reivindicación 7 fabricando comprimidos crudos que además del combustible nuclear oxídico y, según el caso, otros ingredientes, contiene una fase previa a la fase metálica que presenta un punto de fusión inferior al de la temperatura de sinterización y que en condiciones de sinterización es convertible a la fase metálica, sinterizándose los comprimidos crudos de tal modo que el calentamiento para alcanzar la temperatura de sinterización se produce tan rápidamente que al menos una parte de la fase previa se funde antes de que se transforme completamente en la fase metálica, que se encuentra en estado sólido a las temperaturas imperantes. Con un método de estas características se obtienen pastillas en las que se precipita una fase metálica de forma intragranular o intergranular que se orienta preferentemente en dirección radial.
60 Esta anisotropía de la fase metálica se produce del modo siguiente: La compresión de la mezcla básica granulada o pulverulenta se lleva a cabo de la forma habitual en una matriz cilíndrica sobre la que se presiona un molde macho, es decir, que la mezcla básica prácticamente sólo se comprime en dirección axial. De este modo, los espacios huecos y los poros se recalcan al menos en cierto grado en dirección axial, por lo que su extensión original en dirección radial se mantiene o aumenta. Las pastillas fabricadas de este modo contienen de fábrica poros o espacios huecos que preferentemente se extienden en dirección radial. El invento se basa en la idea de rellenar estos espacios huecos orientados radialmente con una fase metálica ampliamente continua y con ello aumentar la conductividad térmica de las pastillas en la dirección mencionada. La fase fundida derivada de una partícula de la fase previa puede penetrar, por así decirlo, en los espacios huecos de la pastilla y conjugarse con la fase fundida de las partículas contiguas
65

ES 2 283 816 T3

creando zonas continuas mayores. En la pastilla dada a conocer en EP 0.701.734 B1, en cambio, se pretende obtener una distribución lo más uniforme posible de muchas partículas metálicas pequeñas con una superficie activa lo mayor posible para posibilitar la reacción con el gas de fisión, es decir, el oxígeno.

5 En una variante preferente del método, al menos se granula el combustible nuclear primero y luego se añade la fase previa de la fase metálica. Con este procedimiento se aumenta aún más la anisotropía de la fase metálica en dirección radial. En un gránulo se aglomeran de forma ya conocida partículas del polvo básico. La cohesión de las partículas de polvo en un gránulo no es lo bastante fuerte como para resistir la presión que se crea durante la compresión de un comprimido crudo. Por tanto los gránulos se unen durante el proceso de compresión y al mismo tiempo se aplanan. Así
10 pues, los límites entre gránulo y gránulo tras el proceso de compresión presentan una extensión mayor en dirección radial que en dirección axial. Al añadir la fase previa de fase metálica al granulado obtenido en lugar de al polvo combustible, los gránulos quedan, por así decirlo, recubiertos por la fase previa. En consecuencia, tras la compresión la fase previa de fase metálica queda dispuesta en los límites de los gránulos con recorrido principalmente radial. Al fundir la fase previa durante el calentamiento, en los límites de los gránulos se forman zonas metálicas continuas que
15 aumentan la conductividad térmica.

En una primera forma de realización, como fase previa se utiliza un óxido metálico cuyo punto de fusión está por debajo de la temperatura de sinterización, por lo que se sinteriza en condiciones reductoras y el calentamiento es tan rápido que al menos una parte del óxido metálico se funde antes de que el metal se reduzca. Los óxidos metálicos que
20 presentan estas características son, por ejemplo, MoO_2 y MoO_3 .

En una segunda forma de realización, también se utiliza un óxido metálico como fase previa; sin embargo, primero se sinteriza a una temperatura de presinterización inferior y con unas condiciones oxidantes hasta que al menos una parte del óxido metálico se ha fundido y, a continuación, se emplean condiciones reductoras y una temperatura más alta, es decir, se emplea la temperatura necesaria para que se dé la sinterización al menos al término de la misma. Debido a la existencia de dos fases, este proceso está ligado a un mayor coste técnico, si bien posee la ventaja de que se puede fundir no sólo una parte, sino toda la cantidad de óxido metálico añadida antes de que se inicie la reducción del metal. De este modo pueden crearse en una pastilla zonas metálicas continuas con un tamaño considerable y con una orientación radial, en particular si la fase previa se añade al granulado. En este caso también resultan adecuados como óxidos metálicos MoO_2 y MoO_3 . Al utilizar estos óxidos resulta oportuno mantener una temperatura de presinterización de entre 800 y 1.300°C. A estas temperaturas, el MoO_3 , que presenta un punto de fusión de 795°C, funde. MoO_2 se desproporciona al calentarse en el molibdeno metálico y el MoO_3 . Por último, se licua a las temperaturas imperantes.
30

35 Mientras que en la variante que se ha descrito hasta ahora se convierte una fase previa de la fase metálica en metal durante la sinterización, en otra variante del proceso se emplea otro procedimiento esencialmente distinto. Se añade a la mezcla básica un polvo metálico con partículas no esféricas, es decir, alargadas, aciculares o en forma de plaquitas. Primero las partículas se disponen sin ningún orden concreto. La compresión de la mezcla y la compresión axial del material ligada a la misma conlleva que las partículas que hasta entonces tenían una extensión axial tengan una extensión radial. Los comprimidos crudos obtenidos de este modo pueden sinterizarse del modo habitual para obtener pastillas.
40

Ejemplo 1

45 UO_2 78,85% en peso; U_3O_8 15,36% en peso; MoO_2 5,79% en peso

Ejemplo 2

50 UO_2 78,28% en peso; U_3O_8 15,25% en peso; MoO_2 6,47% en peso

Ejemplo 3

55 UO_2 92,2% en peso; U_3O_8 5,16% en peso; MoO_2 2,65% en peso

60 En primer lugar se prepara una mezcla básica homogeneizada de óxido de uranio según el ejemplo 1, 2 o 3. A continuación se procede a fabricar el granulado, donde se comprime la mezcla básica y seguidamente se presiona con un tamiz de malla 14, por ejemplo. Se obtienen gránulos con un diámetro medio de aproximadamente 1 mm. Al granulado se le añade entonces MoO_2 o MoO_3 . También es concebible agregar el óxido de molibdeno directamente al polvo combustible. En caso necesario, pueden añadirse a esta mezcla básica medios de ayuda a la compresión y/o medios adulterantes antes o después del paso de granulación. El granulado obtenido se comprime hasta obtener un
65 comprimido crudo que luego se sinteriza.

ES 2 283 816 T3

Llegados a este punto, el sinterizado puede realizarse según dos variantes distintas:

Variante 1:

5 Se sinterizan los comprimidos crudos en un horno de sinterización a temperaturas de entre 1.600 y 1.850°C en condiciones reductoras. El calentamiento se controla de tal modo que la temperatura de fusión de MoO₃ (795°C) se alcance con la mayor rapidez posible para que la parte reducida (no licuable) a molibdeno sea lo más pequeña posible. Se consiguen buenos resultados con velocidades de calentamiento situadas entre los 10 y los 20°C/min. Las condiciones reductoras se garantizan por medio de una atmósfera con contenido en H₂. Para crear el potencial de oxígeno deseado a esta atmósfera con H₂ pueden añadirse otros gases como CO₂, H₂O (vapor), N₂ o argón por separado o mezclados en cualquier composición. En el caso de los comprimidos crudos con contenido en MoO₂ primero se produce una desproporción en molibdeno metálico y en MoO₃.

Variante 2:

15 En esta segunda variante se sinteriza el comprimido crudo en dos pasos. Primero se tratan los comprimidos crudos con una temperatura de presinterización comprendida aproximadamente entre 800 y 1.300°C en una atmósfera oxidante (por ejemplo CO₂ técnico). Como no hay que temer que se produzca una reducción del óxido de molibdeno, el tratamiento calórico puede prolongarse hasta que todo el óxido de molibdeno se haya fundido. A continuación, se aplican condiciones reductoras. Para ello puede utilizarse, por ejemplo, un horno de sinterización que presente zonas distintas con atmósferas diferentes. Seguidamente se sinteriza hasta el final siguiendo el proceso anterior con una temperatura de sinterización de entre 1.100°C y 1.850°C. En el primer paso del método, en la atmósfera reductora se reduce a óxido de uranio oxidado hasta que se alcance una relación estequiométrica entre U y O de 1/2.

25 El diagrama adjunto muestra los resultados de mediciones llevadas a cabo en pastillas con una composición correspondiente a los ejemplos 1 y 2 mencionados anteriormente. Las cantidades de óxido de molibdeno contenidas en las mezclas básicas de 5,8% o 6,5% se corresponde en las pastillas a un contenido de un 4,4% de molibdeno.

En el diagrama las siglas significan:

- 30 MoIV/MoVI Mezcla básica con MoO₂ o MoO₃
G/P Adición del óxido de molibdeno al granulado o al polvo
35 H Sinterización con hidrógeno
HO Sinterización con hidrógeno/CO₂

40 Del diagrama debe concluirse unívocamente que la totalidad de las pastillas presentan una conductividad térmica superior a la conductividad térmica calculada para pastillas de UO₂ con segregaciones de Mo esféricas de distribución isotrópica (curva discontinua inferior). En el diagrama se observa que la adición del óxido de molibdeno al granulado ofrece mejores resultados que la adición al polvo. La influencia de la atmósfera de sinterización en la conductividad térmica es menos relevante.

45

50

55

60

65

ES 2 283 816 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pastilla combustible para un reactor nuclear con forma cilíndrica, una matriz de combustible nuclear y segregaciones intragranulares o intergranulares de una fase metálica, **caracterizada** por el hecho de que las segregaciones están dispuestas de tal modo que la pastilla combustible presenta una conductividad térmica mayor en dirección radial que en dirección axial.
- 10 2. Pastilla combustible según la reivindicación 1 **caracterizada** por el hecho de que las segregaciones están orientadas principalmente en dirección radial con respecto a la superficie de envoltura.
3. Pastilla combustible según la reivindicación 1 o 2 **caracterizada** por un contenido metálico con un porcentaje en peso situado entre un 0,1 y un 6%.
- 15 4. Pastilla combustible según la reivindicación 3 **caracterizada** por un contenido metálico con un porcentaje en peso superior a un 2%.
- 20 5. Pastilla combustible según cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 4 **caracterizada** por el hecho de que la fase metálica contiene al menos un metal del grupo compuesto por Ti, Cr, Mo y W y/o una aleación basada en cualquiera de estos metales.
- 25 6. Pastilla combustible según cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 5 **caracterizada** por un combustible nuclear basado en UO_{2+x} , $UPuO_{2+x}$, $UGdO_{2+x}$ o $UThO_{2+x}$.
- 30 7. Método para fabricar pastillas combustibles según cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6 en el que a) se fabrican por compresión axial de las sustancias básicas comprimidos crudos que además de combustible nuclear oxídico y otros posibles aditivos contienen una fase previa de la fase metálica, la cual presenta un punto de fusión inferior a la temperatura de sinterización y que es convertible a fase metálica en condiciones de sinterización y; b) los comprimidos crudos se sinterizan y el calentamiento de los mismos se produce a tal velocidad que al menos una parte de la fase previa se licua antes de convertirse completamente a la fase metálica, llenando así la fase previa licuada los poros o espacios huecos de la matriz oxídica formados por la compresión axial y orientados preferentemente de manera radial.
- 35 8. Método según la reivindicación 7 **caracterizado** por el hecho de que, para fabricar los comprimidos crudos, al menos se granula la sustancia combustible y luego se añade al granulado la fase metálica.
- 40 9. Método según la reivindicación 7 u 8 **caracterizado** por el hecho de que se utiliza un óxido metálico como fase previa, sinterizándolo en condiciones reductoras y calentándolo a una velocidad tal que se funde una parte del óxido metálico antes de que se reduzca a metal.
10. Método según la reivindicación 9 **caracterizado** por la utilización de MoO_2 y/o MoO_3 .
- 45 11. Método según la reivindicación 10 **caracterizado** por el hecho de que el calentamiento se lleva a cabo con una velocidad de entre 10 y 20°C/min hasta un intervalo de temperaturas de 300°C y 1.100°C.
- 50 12. Método según la reivindicación 11 **caracterizado** por el hecho de que el calentamiento se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 400°C y 1.000°C.
- 55 13. Método para fabricar pastillas combustibles según cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6 en el que a) se fabrican por compresión axial de las sustancias básicas comprimidos crudos que además del combustible nuclear oxídico y otros posibles aditivos contienen otro óxido metálico y; b) se sinterizan los comprimidos crudos, sinterizando primero a una temperatura de presinterización inferior y en condiciones oxidantes hasta que al menos una parte del óxido metálico se funde y rellene los poros y espacios huecos de la matriz oxídica orientados principalmente en dirección radial por compresión axial, y utilizando luego condiciones reductoras y temperaturas en un intervalo de entre 1.000°C y 1.850°C.
- 60 14. Método según la reivindicación 13 **caracterizado** por la utilización de MoO_2 y/o MoO_3 .
15. Método según la reivindicación 13 o 14 **caracterizado** por una temperatura de presinterización de entre 800 y 1.300°C.
- 65 16. Método según cualquiera de las reivindicaciones de la 13 a la 15 **caracterizado** por el hecho de que para la fabricación de los comprimidos crudos se granula al menos el combustible nuclear y luego se le añade al granulado el otro óxido metálico.
17. Método para la fabricación de pastillas combustibles según cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6 en el que a un polvo combustible oxídico se le añaden partículas metálicas esféricas y otros posibles aditivos y, a partir de esta mezcla básica, se comprimen y sinterizan los comprimidos crudos.

ES 2 283 816 T3

18. Método según cualquiera de las reivindicaciones de la 6 a la 16 **caracterizado** por el hecho de que para la fabricación de los comprimidos crudos se emplean mezclas con UO_2 con un porcentaje en peso de entre un 70 y 95% y U_3O_8 con un porcentaje en peso de entre un 4 y un 25%.

5 19. Método según cualquiera de las reivindicaciones de la 7 a la 18 **caracterizado** por el hecho de que se añade una sustancia que fomenta el crecimiento de gránulos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

