



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112016004477-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 21/11/2014

**(45) Data de Concessão:** 03/03/2022

**(54) Título:** PASTILHA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR COM CONDUTIVIDADE TÉRMICA ENRIQUECIDA E O SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO

**(51) Int.Cl.:** G21C 3/58.

**(30) Prioridade Unionista:** 26/11/2013 RU 2013152247.

**(73) Titular(es):** JOINT STOCK COMPANY AKME ENGINEERING.

**(72) Inventor(es):** KURINA, IRINA SEMYONOVNA; POPOV, VJACHESLAV VASILYEVICH; RUMYANTSEV, VLADIMIR NIKOLAEVICH; RUSANOV, ALEXANDER EVGENIEVICH; ROGOV, STEPAN SERGEEVICH; SHARIKPULOV, SAID MIRFAISOVICH.

**(86) Pedido PCT:** PCT RU2014000882 de 21/11/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/080626 de 04/06/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 29/02/2016

**(57) Resumo:** PASTILHA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR COM CONDUTIVIDADE TÉRMICA ENRIQUECIDA E O SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO. A invenção refere-se à física nuclear e especificamente a elementos de combustível do reator e suas respectivas unidades, e particularmente à composição de elementos cerâmicos de combustível sólido com base em dióxido de urânio, projetados e com características para serem usados em reatores nucleares com diversas finalidades. O resultado consiste em uma estrutura especial, mais confiável e uma composição simples de dióxido de urânio sem aditivos heterogêneos de pastilha de combustível, abordando as características de um monocristal enriquecido, e especificamente excedendo dados de referência, condutividade térmica conforme o aumento de temperatura e o seu método simples de produção. O resultado é alcançado em poros com tamanho entre 1 e 5 micra que são distribuídos ao longo dos perímetros dos grãos na microestrutura de cada agregado (cluster) metálico em uma pastilha de combustível nuclear e dentro dos grãos estão localizados poros que são predominantemente nanométricos. Além disso, os agregados metálicos compreendem entre 0,01% e 1,0% em massa. A invenção apresenta um método de preparação de pastilha de combustível nuclear, incluindo a precipitação de hidróxidos metálicos, em duas fases, com níveis diferentes de pH. O metal de Urânio é derretido a (...).

**“PASTILHA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR COM CONDUTIVIDADE TÉRMICA ENRIQUECIDA E O SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO”.**

**DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO**

**[001]** A invenção refere-se à física nuclear e especificamente a elementos de combustível do reator e suas respectivas unidades, em particular à composição de elementos cerâmicos de combustível sólido com base em dióxido de urânio, projetados e com características para serem aplicados em reatores nucleares com diversas finalidades.

**[002]** Uma pastilha de combustível nuclear nano-estruturado (suas incorporações) é conhecida por conter pó sinterizado de uma mistura de partículas de um composto de U e nanodiamante uniforme em tamanho e densidade efetivos, além disso, pode conter pó prensado e sinterizado de uma mistura de partículas do composto (U, Pu) e nanodiamante (Patente no. 2467411RU. Publicada em 20/11/2012).

**[003]** No entanto, não obstante a força melhorada e a resistência ao calor da pastilha conhecida, ela tem baixa condutividade térmica, além disso, a introdução de mais de 1% de nanodiamante em  $\text{UO}_2$  ou  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  resulta em uma diminuição da densidade efetiva do combustível nuclear e pode causar um acidente durante a operação do reator conforme o diamante reage ao formar grafite de forma espontânea e estoura pequenos fragmentos ao ser aquecido a 2000 °C sem abertura de ar.

**[004]** Uma pastilha de combustível nuclear com elevada taxa de combustão e o seu método de preparação (incorporações) são conhecidos, onde uma pastilha com base em dióxido de urânio contém alumínio e óxidos de silício uniformemente distribuídos dentro do volume da pastilha, em que, com relação ao urânio, o conteúdo do alumínio corresponde entre 0,005 e 0,03% em peso, do silício está entre 0,003 e 0,02% em peso, a proporção de peso do alumínio para o silício fica entre 1,5 e 4, o tamanho de ~~grão~~ partícula do dióxido de urânio varia entre 20 e 45  $\mu\text{m}$ . Além disso, a pastilha pode conter óxido de gadolínio uniformemente distribuído no volume da pastilha como uma solução sólida com dióxido de urânio, no qual o conteúdo do óxido de gadolínio em relação ao urânio está entre 0,3 e 10,0% em peso, ou contém óxido de érbio uniformemente distribuído no volume da pastilha como uma solução sólida com dióxido de urânio, no

qual o conteúdo do óxido de érbio em relação ao urânio está entre 0,3 e 0,8% em peso (Patente no 2376665RU. Publicada em 20/12/2009).

**[005]** No entanto, não obstante o fato de que a pastilha conhecida resulta em uma queima de combustível elevada durante o seu funcionamento de até 70 a 100 MW dia/kg U, não possui uma estrutura simples, composição ou maior condutividade térmica. Além disso, não se destina para carga após operação do reator. Seu método de preparação é caracterizado pela produção de alto custo.

**[006]** Uma pastilha de combustível nuclear com base em dióxido de urânio é conhecida por conter pó prensado e sinterizado de uma mistura de dióxido de urânio com óxido de érbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), cujo conteúdo em combustível nuclear está entre 0,46 e 0,64% em peso de érbio no percentual de peso nominal do U-235 em combustível nuclear entre 2,6 e 2,8% em peso. A porosidade eficaz da mistura prensada e sinterizada de dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ) com óxido de érbio não excede 1% (Patente no. 2157568RU. Publicada em 10/10/2000).

**[007]** Enquanto a queima de combustível é aumentada pela adição de óxido de érbio, isso resulta na diminuição da condutividade térmica do combustível e, portanto, no aumento na variação de temperatura radial da pastilha e não contribui para a carga estável após operação do reator.

**[008]** Uma composição de combustível de 40% em peso de  $\text{UO}_2$ +60% em peso de MgO é conhecida por ter uma condutividade térmica de 5,7 W/m·graus. a 1000 °C (~1,5 vezes maior do que a condutividade térmica de projeto) (I.S. Kurina, V.N. Lopatinsky, N.P. Yermolayev, N.N. Shevchenko. Pesquisa e Desenvolvimento de MgO com base em combustível de matriz. – Procedimentos da Reunião do Comitê Técnico realizada em Moscou, 1-4 de outubro de 1996. IAEA-TECDOC-970, 1997, p. 169-181).

**[009]** No entanto, a composição conhecida do combustível de  $\text{UO}_2$  + MgO é composta por uma quantidade significativa de um diluente: MgO (60% em peso). O carregamento completo de reatores existentes com combustível de tal composição não é possível. Para o uso em reatores rápidos ou térmicos existentes, deve ser aumentada a concentração de  $^{235}\text{U}$  no combustível  $\text{UO}_2$  + MgO. Isso exigiria custos consideráveis em relação ao

maior enriquecimento de combustível em 235U e modificação da instrumentação do processo de produção do combustível com base na segurança nuclear.

**[010]** Uma pastilha de combustível nuclear é conhecida por ser uma matriz composta de dióxido de urânio com uma fase condutora de calor localizada dentro de uma forma específica. A direção do fluxo de calor do combustível coincide com a orientação da fase condutora de calor. O calor é transferido através de partículas monocristalinas de óxido de berílio em forma acicular ou de plaquetas, com 40 a 200 µm de tamanho, opticamente transparente, dispersas na matriz de dióxido de urânio (Patente nº 2481657. Publicada em 10/5/2013).

**[011]** No entanto, enquanto a pastilha conhecida permite a melhora na condutividade térmica do seu material devido à estrutura composta de combustível, ela não possui uma estrutura especial com nanoporos dentro de partículas e agregados metálicos de urânio.

**[012]** Uma pastilha de combustível nuclear (incorporações) é conhecida por conter pó prensado e sinterizado de uma mistura de partículas de um composto de urânio e estruturas de carbono uniformes na densidade e tamanho de partícula eficaz. Uma incorporação disso é uma pastilha zoneada, onde a zona central cilíndrica da pastilha tem estruturas de carbono com baixo teor volumétrico, enquanto a zona exterior anular tem um alto teor volumétrico. Em casos particulares, o conteúdo das estruturas de carbono (fulerenos, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono) na mistura em pó está entre 1,5 e 12,5% em volume para uma mistura com  $\text{UO}_2$  e 1,2 a 10,4% em volume para uma mistura com UN. (Patente nº 2469427RU. Publicada em 10/12/2012).

**[013]** No entanto, enquanto a pastilha conhecida melhorou a força, resistência ao calor, desaceleração da ocorrência e desenvolvimento de fissuras, diminuição da probabilidade de sua destruição, ela não apresenta condutividade térmica suficiente em temperaturas elevadas resultante da sua estrutura especial confiável e composição simples de dióxido de urânio.

**[014]** Uma pastilha de combustível nuclear composta modelada é conhecida com até 3% em peso de partículas de grafite ordenadas ou carboneto de silício com alta condutividade térmica, o que permite melhorar a sua condutividade térmica. Na solução

técnica conhecida, uma partícula composto de combustível nuclear contém um corpo composto com uma matriz de  $\text{UO}_2$  e muitas partículas de grandes proporções dispersadas na mesma, onde estas partículas de grandes proporções tem uma condutividade térmica mais elevada comparada com a da matriz de  $\text{UO}_2$  (Pedido nº PCT/US2010/043307; Número de Publicação Internacional WO/2011/014476. Publicado em 3/2/2011).

**[015]** No entanto, as partículas de alta condutividade térmica na pastilha conhecida são fibras entre 0,25 e 1,25 cm de comprimento e entre 5 e 15  $\mu\text{m}$  de largura (diâmetro) que são destruídas (quebradas, torcidas, etc.) quando misturadas e pressionadas, perdendo assim a sua função de melhoria de condutividade térmica da pastilha. Além disso, a introdução de até 3% do grafite ordenado ou carboneto de silício em  $\text{UO}_2$  resulta em capacidade de urânio diminuída de combustível nuclear e a adição de grafite pode causar uma emergência durante a operação do reator.

**[016]** Um método de produção de pastilhas de combustível, conjuntos de combustível e pó de urânio aplicado para os mesmos é conhecido. Entre as hastes de combustível (13, 14, 15, 16, 17, 18, 19) em que os conjuntos de combustível estão compreendidos, as hastes de combustível (16, 17, 18) são adicionadas contendo óxido de urânio com uma taxa de condensação de mais de 5%, e contém um óxido composto de Gd.

**[017]** O óxido composto de Gd é um óxido contendo gadolínio e um elemento terra raro B diferente do gadolínio e representado pela fórmula química  $\text{A1-XGdXO}_{2-0,5\text{X}}$  ou  $\text{Al-XGdXO}_{1.5}$ . O elemento terra raro pode ser cério (Ce), lantânio (La), érbio (Er) (Número Internacional de Registro: Número Internacional de Registro: (PCT/JP2009/001708), Data do Depósito Internacional: 14/4/2009; Número Internacional da Publicação: WO/2009/128250, Data de Publicação: 22/10/2009).

**[018]** Um método de preparação de uma composição de combustível para reatores rápidos de nêutrons é conhecido por consistir na preparação de soluções de material físsil de matérias físseis, deposição com amônio, tratamento térmico do pó para óxidos materiais físseis, seguido da prensagem e sinterização da pastilha, em que soluções de magnésio e ferro são adicionadas na fase de preparação da solução, e o ferro é restaurado ao estado metálico (Patente nº 2098870RU. Publicada em 10/12/1997).

**[019]** No entanto, o método conhecido não produz uma estrutura especial mais confiável e uma composição simples do dióxido de urânio da pastilha de combustível com condutividade térmica enriquecida do combustível, ou seja, acima dos dados de referência, no aumento da temperatura.

**[020]** Um método de fabricação de produtos cerâmicos é conhecido, incluindo as operações de deposição de metal carbonato, hidróxido, oxalato, etc., a partir de uma solução, tratamento térmico de resíduos, prensagem e sinterização, em que o limite inferior da temperatura de tratamento térmico de resíduos é a temperatura de recristalização, ou seja, a da mudança morfológica da forma das partículas (Patente nº 2135429 RU. Publicada em 27/8/1999).

**[021]** No entanto, o método conhecido não produz uma estrutura especial mais confiável e uma composição simples do dióxido de urânio da pastilha de combustível com condutividade térmica enriquecida do combustível, ou seja, acima dos dados de referência, no aumento da temperatura.

**[022]** Um método de produção de pastilhas de combustível nuclear com base em dióxido de urânio é conhecido por consistir na adição de hidreto de urânio nanodisperso ao dióxido de urânio inicial altamente disperso, através da mistura completa dos componentes, secagem a vácuo da mistura em temperatura de 300 a 330°C, onde se decompõe o hidreto de urânio ao metal, prensando as pastilhas a partir do produto seco e a sua sinterização a vácuo dinâmica em temperatura de 1500 a 1550°C (Patente nº 2459289RU. Publicada em 20/8/2012).

**[023]** No entanto, o método conhecido não produz uma estrutura especial mais confiável e uma composição simples do dióxido de urânio resultando em uma condutividade térmica enriquecida do combustível, ou seja, acima dos dados de referência, no aumento da temperatura.

**[024]** Uma modificação das pastilhas de combustível de dióxido de urânio é conhecida, incluindo a adição de aditivos contendo amoníaco no pó de  $\text{UO}_2$  padrão e a melhoria do seu processo de produção, preparação de materiais cerâmicos de óxido, incluindo a obtenção de um resíduo contendo simultaneamente partículas de vários tamanhos, incluindo as nanopartículas, seguido por incineração na temperatura ideal (Kurina I.S.

Melhoramento da Tecnologia para Preparação de Combustível de Dióxido de Urânio para Melhorar o Desempenho // Compilação do 1º Seminário de Graduação da Rússia, Alunos de Pós-Graduação, Jovens Pesquisadores em Áreas Temáticas de Atividades de Nanomateriais Funcionais para a Rede Nacional de Energia de Nanotecnologia. Moscou, Universidade Nacional de Pesquisa Nuclear MEPhI, 2011. PP. 117-146).

**[025]** A referida publicação descreve abordagens gerais para a modificação de pastilhas de combustível de dióxido de urânio que não permitirão a obtenção de uma estrutura especial confiável de uma pastilha de combustível e uma composição simples de dióxido de urânio com condutividade térmica enriquecida do combustível, ou seja, acima dos dados de referência, com o aumento da temperatura sem a sua elaboração construtiva.

**[026]** A solução técnica análoga mais próxima é baseada nas propriedades de uma pastilha de combustível nuclear que é uma matriz de dióxido de urânio composto com a sua fase de condução de calor BeO localizada no interior de uma forma específica. A direção do fluxo de calor do combustível coincide com a orientação da fase condutora de calor. O calor é transferido através de partículas monocristalinas transparentes de óxido de berílio em forma acicular ou de plaquetas dispersas em matriz de dióxido de urânio, com 40 a 200 µm de tamanho, o seu teor em combustível entre 1 e 10% em peso. O cálculo mostra que o aumento de condutividade térmica a 1000 °C e o conteúdo BeO de 3% em peso, em comparação com o combustível sob a forma de UO<sub>2</sub> será inferior a 21%. (Patente nº 2481657. Publicada em 10/5/2013).

**[027]** No entanto, a condutividade enriquecida na pastilha conhecida é alcançada apenas se o fluxo térmico coincidir com a orientação da fase de condução de calor, que é praticamente inatingível durante a preparação da pastilha (mistura, prensagem). Além disso, a preparação de uma fase termicamente condutora do óxido de berílio de cristal único é um processo de produção complicado e pesado que aumenta significativamente o custo da produção do combustível nuclear, ao passo que a introdução de uma quantidade suficientemente grande de BeO em UO<sub>2</sub> leva à diminuição da capacidade de urânio combustível. Além disso, o óxido de berílio é um refletor e moderador de nêutrons e sua adição modificará a física de reatores.

**[028]** O método de fabricação da pastilha de combustível nuclear mais próximo ao proposto é o método de fabricação de produtos cerâmicos de óxido com condutividade térmica enriquecida, incluindo as operações de preparação de uma solução ácida contendo pelo menos um cátion de metal, um físsil, sedimentação de sais ou hidróxido de pelo menos um metal a partir da solução, o tratamento térmico do resíduo a uma temperatura pelo menos igual à da modificação morfológica da forma da partícula residual, a prensagem e sinterização do produto, em que o hidróxido de metal é diminuído com amoníaco em duas fases, em que na primeira fase o valor do pH é inferior ao pH da sedimentação de metal completa em pelo menos 0,5, e a segunda fase em que o pH está entre 9,5 e 10,5, o sal sob a forma de um oxalato de metal é diminuído com uma solução concentrada de ácido oxálico com uma estequiometria excedente de pelo menos 20%, em que partículas grandes de pelo menos 0,1  $\mu\text{m}$  e 0,05 a 2,0% em peso de nanopartículas com o tamanho de até 30 nm, são geradas no resíduo (Patente nº 2323912RU. Publicada em 10/5/2008).

**[029]** No entanto, o método conhecido não produz uma pastilha de combustível nuclear de estrutura especial mais confiável e uma composição simples do dióxido de urânio com condutividade térmica enriquecida do combustível, ou seja, acima dos dados de referência, no aumento da temperatura.

**[030]** O objetivo da presente invenção é desenvolver uma estrutura mais confiável e uma composição simples de dióxido de urânio sem aditivos heterogêneos em uma pastilha de combustível e o seu método simples de preparação, ambos resultando na abordagem de propriedades monocristalinas e maior condutividade térmica do combustível, ou seja, acima dos dados de referência, no aumento da temperatura.

**[031]** A implementação da invenção produz os seguintes resultados técnicos:

- A pastilha e o seu método de preparação propostos são simples e de baixo custo;
- A pastilha proposta tem uma estrutura especial mais confiável e uma composição simples do dióxido de urânio sem aditivos heterogêneos;
- A pastilha proposta preparada usando o método proposto está próxima das propriedades monocristalinas e quase não apresenta porosidade. Além disso, tem



melhorado a condutividade térmica, ou seja, acima os dados de referência, no aumento da temperatura;

- A pastilha proposta tem melhorado a plasticidade devido à formação de agregados metálicos e fornece carga estável após a operação do reator; e
- Além disso, o método de sua preparação é bastante econômico, quando as condições de formação de metal de urânio são fornecidas.

**[032]** As seguintes características essenciais influenciam na realização dos resultados técnicos acima. A solução para o conjunto de problemas consiste em que uma pastilha de combustível nuclear com condutividade térmica enriquecida contendo uma estrutura de pó de dióxido de urânio prensado e sinterizado tem a sua estrutura composta por poros uniformemente distribuídos ao longo dos perímetros da partícula e dentro das partículas, no qual nanoporos e agregados metálicos de compostos químicos de urânio com uma valência de 0 e 2+ estão localizados no interior das partículas, e os nanoporos têm entre 1 e 200 nm de tamanho e compõem pelo menos 50% de porosidade total, e os agregados metálicos de uma mistura de compostos químicos de urânio com uma valência de 0 e 2+ são cercados por  $\text{UO}_2$ , além disso, o teor total dos agregados metálicos sob a forma de uma mistura de compostos químicos de urânio com uma valência de 0 e 2+ está entre 0,01 e 2% em peso de urânio. Para produzir uma pastilha de combustível nuclear com condutividade térmica enriquecida, um método de preparação é aplicado incluindo deposição de hidróxidos metálicos com pH em duas fases, incineração, sinterização de um pó de mistura de dióxido de urânio e prensagem, a aplicação de um espectrômetro de fóton de raio-x, onde a deposição é executada por drenagem simultânea de soluções de nitrato de urânio e amônia para o buffer em  $55 - 60 \pm 2^\circ\text{C}$  em duas fases: na primeira fase, o pH é mantido entre 6,5 e 6,7, na segunda fase, a deposição final de poliuretano de amônio (PUA) é realizada com nível de pH entre 9,0 e 10,5, a incineração é realizada em temperaturas entre 600 e 680 °C até a redução de  $\text{UO}_2$ , o metal urânio é derretido a uma temperatura acima de 1150 °C, a sinterização é executada em uma pequena quantidade de fase líquida em um agente de hidrogênio-nitrogênio, a temperaturas entre 1600 e 2200 °C até agregados metálicos serem formados.

**[033]** Em uma incorporação com uma grande variação do método de aplicação, a deposição é realizada através de drenagem simultânea da solução de ácido nítrico com urânio e adição de metal e amoníaco ao buffer em  $60^{\pm 2}$  - 55 °C em duas fases: na primeira fase, o pH é mantido entre 7,0 e 7,2, na segunda fase, a deposição final de poliuretano de amônio (PUA) é realizada com nível de pH entre 8,0 e 8,5, em que o crômio, estanho, titânio, alumínio, etc., são usados como metais adicionados.

**[034]** Ao aplicar a tecnologia padrão, é razoável agitar mecanicamente um aditivo contendo amoníaco, na quantidade de 0,01 a 0,5% no pó de  $\text{UO}_2$ , em que é utilizado como o referido aditivo contendo amoníaco: carbonato ou bicarbonato de amoníaco, parafenilenodiamina, triazol, etc.

**[035]** Esta invenção é ilustrada pela descrição detalhada, exemplos de implementação e ilustrações onde:

Fig. 1 mostra a microestrutura da pastilha de combustível nuclear proposta de acordo com a invenção;

Fig. 2 mostra a microestrutura da pastilha de combustível nuclear proposta do dióxido de urânio com poros com medida entre 1 e 200 nm que compõem 50% da porosidade total da pastilha;

Fig. 3 mostra a microestrutura da pastilha de combustível nuclear de dióxido de urânio padrão;

Fig. 4 mostra o gráfico da dependência da temperatura da condutividade térmica da pastilha de combustível nuclear de dióxido de urânio; os dados de referencia 1UO policristalino encontra-se de acordo de acordo com J.H. Fink e M.C. Petry. Thermophysical Properties of Uranium Dioxide. ANL/Re-97/2; 2UO monocristalino encontra-se de acordo de acordo com V.B. Shevchenko, B.N. Sudarikov. Uranium Technology. Moscou. Gosatomizdat, 1961, 368 p.; 3 Pastilha de UO padrão; 4 Pastilha de UO proposta de com acordo com a invenção.

Fig. 5 mostra a tabela da dependência da temperatura da condutividade térmica de diferentes pastilhas de dióxido de urânio; os dados de referencia policristalino (\*) encontra-se de acordo com J.H. Fink e M.C. Petry. Thermophysical Properties of Uranium Dioxide. ANL/Re.-97/2 e o monocristalino (\*\*) encontra-se de acordo

com V.B. Shevchenko, B.N. Sudarikov. Uranium Technology. Moscou.

Gosatomizdat, 1961, 368 p.

**[036]** A pastilha de combustível nuclear com condutividade térmica enriquecida (doravante referida como “pastilha”) tem uma estrutura do pó de dióxido de urânio prensado e sinterizado (Figura 1). A estrutura da pastilha é composta de poros de 1 a 5  $\mu\text{m}$  de tamanho distribuídos uniformemente ao longo dos perímetros da partícula, e nanoporos medidos entre 1 e 200 nm de tamanho situados dentro das partículas (Fig. 2). Este último compõe pelo menos 50% de porosidade total. Os agregados metálicos de compostos químicos de urânio com uma valência de 0 e 2+ são cercados por  $\text{UO}_2$ . O teor total dos agregados metálicos (agregados) sob a forma de uma mistura de compostos químicos de urânio com uma valência de 0 e 2+ está entre 0,01 e 2% em peso e representam cátions de urânio quimicamente ligados (ligação química U-U). A microdureza destes agregados metálicos é pelo menos 1,5 vezes menor do que os dados de referência. Devido aos aglomerados metálicos, a relação O/U é reduzida para 1,996 - 1,999 no interior das partículas, e a razão O/U situa-se entre 2,000 e 2,002 ao longo dos perímetros das partículas, devido à oxidação durante o armazenamento ao ar livre. Isto melhora a condutividade térmica da pastilha. A Figura 3 mostra a estrutura da pastilha de combustível nuclear de dióxido de urânio padrão sem agregados metálicos para comparação.

**[037]** A condutividade térmica da pastilha aumenta conforme a temperatura aumenta acima de 500 – 600 °C e excede os dados de referência e de projeto de 1,5 a 3 vezes em 1000 °C (Fig. 4, 5). É atribuível ao seguinte. A natureza da dependência da temperatura de condutividade térmica medida com o uso do método de fluxo térmico axial convencional para a pastilha de  $\text{UO}_2$  proposta é muito semelhante à natureza da dependência da temperatura de condutividade térmica para o  $\text{UO}_2$  monocristalino. Para um monocristal, a condutividade térmica não depende do seu tamanho ou orientação. Em 700 °C, a condutividade térmica do monocristal é 60% maior do que a condutividade térmica média do  $\text{UO}_2$  policristalino sinterizado. Em 1000 °C, a condutividade térmica do monocristal é 5.9 W/m. graus, que é 2,4 vezes maior do que a condutividade térmica do dióxido de urânio de policristalino sinterizado.

**[038]** Para produzir uma pastilha de combustível nuclear com condutividade térmica enriquecida, um método é aplicado incluindo deposição de hidróxidos metálicos com pH em duas fases, incineração, sinterização de um pó de mistura de dióxido de urânio e prensagem, e aplicação de um espectrômetro de fóton de raio-x. Para a implementação do método, a deposição é realizada através de drenagem simultânea de soluções de nitrato de urânio e amônia para o buffer em  $55 - 60^{\pm 2}^{\circ}\text{C}$  em duas fases. Na primeira fase, o pH é mantido entre 6,5 e 6,7, na segunda fase, a deposição final de poliuretano de amônio (PUA) é realizada com nível de pH entre 9,0 e 10,5. A incineração é realizada em temperaturas entre 600 e 680 °C até a redução de  $\text{UO}_2$ . O metal de Urânio é derretido a uma temperatura superior a 1150 °C, a sinterização é feita em uma quantidade insignificante de fase líquida a uma temperatura variando entre 1600 e 2200 °C em um agente de hidrogênio e nitrogênio até os agregados metálicos serem formados. A sinterização em fase líquida resulta na estrutura da pastilha e porosidade necessária. Os poros com o tamanho de 1 a 5  $\mu\text{m}$  são formados ao longo dos perímetros da partícula, e os nanoporos com o tamanho de  $\leq 1$  a 200 nm são formados dentro das partículas que compõem pelo menos 50% da porosidade total. A relação O/U reduz a 1,996 - 1,999 no sistema  $\text{UO}_2\text{-U}$ . O dióxido de urânio é formado com os agregados metálicos dispersos de compostos químicos de urânio com uma valência de 0 - 2+ cercados por  $\text{UO}_2$ . A nova estrutura da pastilha de  $\text{UO}_2$  e uma ligação química U-U adicional são identificadas através de um espectrômetro de fóton de raio-x mostrando que os agregados metálicos correspondem de 0,01 a 2% em peso na pastilha.

**[039]** Em uma incorporação com uma grande variação do método de aplicação e preparação de catalisadores, a deposição foi realizada através de drenagem simultânea da solução de ácido nítrico com urânio e adição de metal e amoníaco ao buffer em  $55 - 60^{\pm 2}^{\circ}\text{C}$  em duas fases, assim como: Na primeira fase, o pH é mantido entre 7,0 e 7,2, na segunda fase, a deposição final de poliuretano de amônio (PUA) é realizada com nível de pH entre 8,0 e 8,5, em que o cromo, estanho, titânio, alumínio, etc., são usados como metais adicionados. Os aditivos são catalisadores contribuindo para redução parcial, nas áreas próximas aos aditivos, de nanopartículas de dióxido de urânio no urânio metálico durante a sinterização da pastilha.

**[040]** Ao aplicar a tecnologia padrão, um aditivo contendo amoníaco na quantidade de 0,01 a 0,5% é agitado mecanicamente no pó de  $\text{UO}_2$ , em que é utilizado como o referido aditivo contendo amoníaco: carbonato ou bicarbonato de amoníaco, parafenilenodiamina, triazol, etc.

#### **EXEMPLO 1**

**[041]** A pastilha de combustível nuclear com condutividade térmica enriquecida foi preparada como segue.

**[042]** A deposição foi realizada através de drenagem simultânea de soluções de nitrato de urânio e amônia para o buffer em  $55 - 60^{\pm 2} \text{ }^\circ\text{C}$  em duas fases. A solução de amônio foi produzida em uma tigela de sedimentos de poliuretano de amônio. Na primeira fase, o pH foi mantido entre 6,5 e 6,7, na segunda fase, a deposição final de poliuretano de amônio (PUA) foi realizada com nível de pH entre 9,0 e 10,5. A incineração foi realizada em temperaturas entre 600 e 680  $^\circ\text{C}$  até a redução de  $\text{UO}_2$ . O metal de Urânio foi derretido a uma temperatura superior a 1150  $^\circ\text{C}$ , a sinterização foi feita em uma quantidade insignificante de fase líquida a uma temperatura de 1750  $^\circ\text{C}$  em um agente de hidrogênio e nitrogênio até que os agregados metálicos foram formados. A sinterização em fase líquida resultou na estrutura da pastilha e porosidade necessária. A nova estrutura da pastilha de  $\text{UO}_2$  e uma ligação química U-U adicional foram identificadas utilizando um espectroscópio de fóton de raio-x. A estrutura da pastilha tem poros distribuídos uniformemente ao longo dos perímetros da partícula e no interior das partículas. Os poros com o tamanho de 1 a 5  $\mu\text{m}$  foram formados ao longo dos perímetros da partícula, e os nanoporos com o tamanho de  $\leq 1$  a 200 nm foram formados dentro das partículas que compõem pelo menos 50% da porosidade total. Além disso, observou-se que o tamanho dos nanoporos é ainda menor do que a resolução do microscópio, ou seja, menor que 1 nm. Ao mesmo tempo, as pastilhas sinterizadas no sistema de  $\text{UO}_2$ -U tiveram uma composição da fase  $\text{UO}_2$  e uma relação de O/U de 2,002 nos perímetros da partícula e 1,998 dentro das partículas. Os agregados metálicos dispersos de compostos químicos de urânio com uma valência de 0 - 2+ cercados de  $\text{UO}_2$  foram identificados na estrutura do dióxido de urânio. Os agregados

metálicos de uma mistura de compostos químicos de urânio com uma valência de 0 e 2+ corresponderam a 0,01 - 2% em peso da pastilha.

## **EXEMPLO 2**

**[043]** A pastilha de combustível nuclear com condutividade térmica enriquecida foi preparada como segue.

**[044]** A deposição foi realizada através de drenagem simultânea da solução de ácido nítrico com urânio e adição de metal e amônia ao buffer em  $55 - 60^{\pm 2} \text{ }^{\circ}\text{C}$  em duas fases, assim como: Na primeira fase, o pH foi mantido entre 7,0 e 7,2, na segunda fase, a deposição final de poliuretano de amônio (PUA) foi realizada com nível de pH entre 8,0 e 8,5. O crômio foi usado como aditivo ao metal. Os aditivos contribuíram para a redução parcial, nas áreas próximas aos aditivos, de nanopartículas de dióxido de urânio no urânio metálico durante a sinterização da pastilha. Então, o metal de urânio foi derretido a uma temperatura superior a  $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , e a sinterização foi feita em uma quantidade insignificante de fase líquida a uma temperatura de  $1750 \text{ }^{\circ}\text{C}$  em um agente de hidrogênio e nitrogênio até que os agregados metálicos foram formados. A sinterização em fase líquida resultou na estrutura da pastilha e porosidade necessária. A nova estrutura da pastilha de  $\text{UO}_2$  e uma ligação química U-U adicional foram identificadas utilizando um espectroscópio de fóton de raio-x. A estrutura da pastilha tem poros distribuídos uniformemente ao longo dos perímetros da partícula e no interior das partículas. Os poros com o tamanho de 1 a  $5 \text{ }\mu\text{m}$  foram formados ao longo dos perímetros da partícula, e os nanoporos com o tamanho de  $\leq 1$  a  $200 \text{ nm}$  foram formados dentro das partículas que compõem pelo menos 50% da porosidade total. Além disso, observou-se que o tamanho dos nanoporos é ainda menor do que a resolução do microscópio, ou seja, menor que  $1 \text{ nm}$ . Ao mesmo tempo, as pastilhas sinterizadas no sistema de  $\text{UO}_2$ -U tiveram uma composição da fase  $\text{UO}_2$  e uma relação de O/U de 2,002 nos perímetros da partícula e 1,998 dentro das partículas. Os agregados metálicos dispersos de compostos químicos de urânio com uma valência de 0-2+ cercados de  $\text{UO}_2$  foram identificados na estrutura do dióxido de urânio. Os agregados metálicos de uma mistura de compostos químicos de urânio com uma valência de 0 e 2+ corresponderam a 0,01-2% em peso da pastilha.

**EXEMPLO 3**

**[045]** Em um pó de dióxido de urânio elaborado pelo método padrão, 0,5% em peso de pó de 4-amino-1,2,4-triazol (o triazol) foi adicionado através de agitação mecânica. As pastilhas foram prensadas e sinterizadas em um agente do hidrogênio em 1750°C. Durante a sinterização, o íon radical triazol contendo amônio se decompôs emitindo hidrogênio que contribuiu com a redução de áreas adjacentes do dióxido de urânio dentro do volume da pastilha. Por consequência, os agregados metálicos e a composição subestequiométrica foram formados na parte interna das pastilhas.

**[046]** Então, o metal de urânio foi derretido a uma temperatura superior a 1150 °C, e a sinterização foi feita em uma quantidade insignificante de fase líquida a uma temperatura de 1750 °C em um agente de hidrogênio e nitrogênio até que os agregados metálicos foram formados. A sinterização em fase líquida resultou na estrutura da pastilha e porosidade necessária. A nova estrutura da pastilha de  $\text{UO}_2$  e uma ligação química U-U adicional foram identificadas utilizando um espectroscópio de fóton de raio-x. A estrutura da pastilha tem poros distribuídos uniformemente ao longo dos perímetros da partícula e no interior das partículas. Os poros com o tamanho de 1 a 5  $\mu\text{m}$  foram formados ao longo dos perímetros das partículas que compõem pelo menos 50% da porosidade total. Além disso, observou-se que o tamanho dos nanoporos é ainda menor do que a resolução do microscópio, ou seja, menor que 1 nm. Ao mesmo tempo, as pastilhas sinterizadas no sistema de  $\text{UO}_2$ -U tiveram uma composição da fase  $\text{UO}_2$  e uma relação de O/U de 2,001 nos perímetros da partícula e 1,999 dentro das partículas. Os agregados metálicos dispersos de compostos químicos de urânio com uma valência de 0-2+ cercados de  $\text{UO}_2$  foram identificados na estrutura do dióxido de urânio. Os agregados metálicos de uma mistura de compostos químicos de urânio com uma valência de 0 e 2+ corresponderam a 0,01-2% em peso da pastilha.

## REIVINDICAÇÕES

1) **“PASTILHA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR COM CONDUTIVIDADE TÉRMICA ENRIQUECIDA”**, caracterizado por compreender uma estrutura de partículas de pó de dióxido de urânio sinterizado e prensado, no qual a estrutura da pastilha é composta de poros de 1 a 5  $\mu\text{m}$ , distribuídos uniformemente ao longo dos perímetros da partícula e nanoporos localizados dentro das referidas partículas, além de agregados metálicos de  $\text{U}_2$  e  $\text{U}_2^{2+}$  com os referidos nanoporos ocupando pelo menos 50% da porosidade total, e os referidos aglomerados de metal sendo 0,01 a 2% em peso e rodeados por  $\text{UO}_2$  e a razão O/U é de 1,996 a 1,999 da partícula e 2,000 a 2,002 na região ao longo do limite da partícula das pastilhas de combustível nuclear.

2) **“MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PASTILHA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR COM CONDUTIVIDADE TÉRMICA ENRIQUECIDA”** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por incluir as etapas de: deposição de hidróxidos metálicos com pH em duas fases, incineração, sinterização de um pó de mistura de dióxido de urânio e prensagem, onde a deposição de vapor é executada por drenagem simultânea de soluções de nitrato de urânio e solução de amônia para o buffer em  $55-60 \pm 2^\circ\text{C}$  em duas fases; na primeira fase o pH é mantido entre 6,5 e 6,7, na segunda fase, a evaporação final do ácido de poliuretano de amônio (PUA) é realizada com nível de pH entre 9,0 e 10,5, a incineração é realizada em temperaturas entre 600 e 680  $^\circ\text{C}$  até a redução de  $\text{UO}_2$  a temperaturas entre 1600 e 2200  $^\circ\text{C}$ , a sinterização é executada em uma pequena quantidade de fase líquida em um agente de hidrogênio-nitrogênio e o metal urânio é derretido a uma temperatura acima de 1150  $^\circ\text{C}$ , para formar agregados e nanoporos de metal e  $\text{U}_2$  e  $\text{U}$  nas partículas de pó de dióxido de urânio do grânulo, onde ocorre a formação de agregados metálicos.

3) **“MÉTODO”** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender as seguintes etapas: a deposição de vapor ser realizada através de drenagem simultânea da solução de ácido nítrico com urânio e adição de metal e amônio ao buffer em  $55$  a  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  em duas fases: na primeira fase, o pH é mantido entre 7,0 e 7,2, na segunda fase, a deposição final de poliuretano de amônio (PUA) é realizada com nível de pH entre 8,0 e 8,5.



4) “**MÉTODO**” de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por um aditivo contendo amoníaco na quantidade de 0,01 a 0,5% é mecanicamente adicionado à mistura de pó de  $\text{UO}_2$  e agitado.

5) “**MÉTODO**” de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por utilizar como aditivo contendo amoníaco, carbonato ou bicarbonato de amoníaco, parafenilenodiamina e triazol.

FIG.1

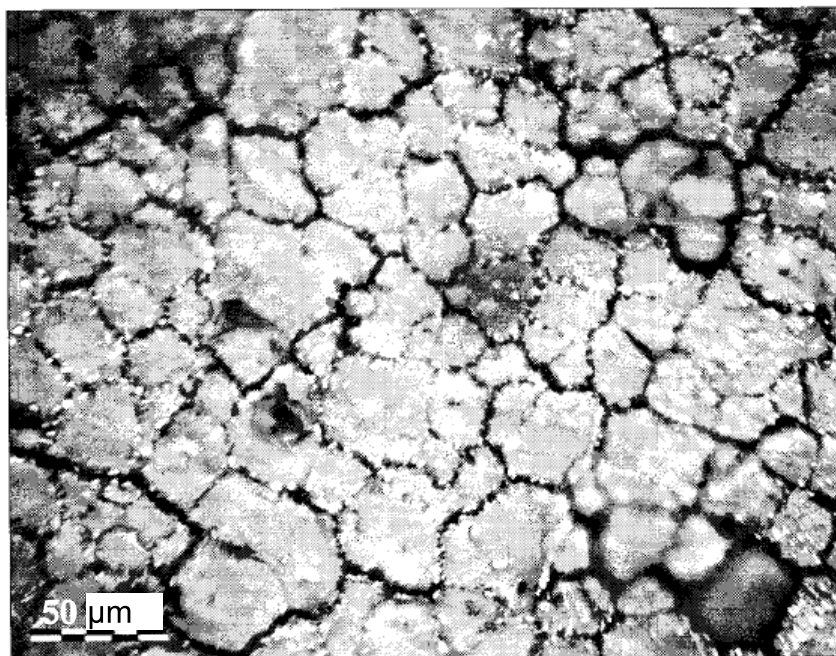


FIG.2

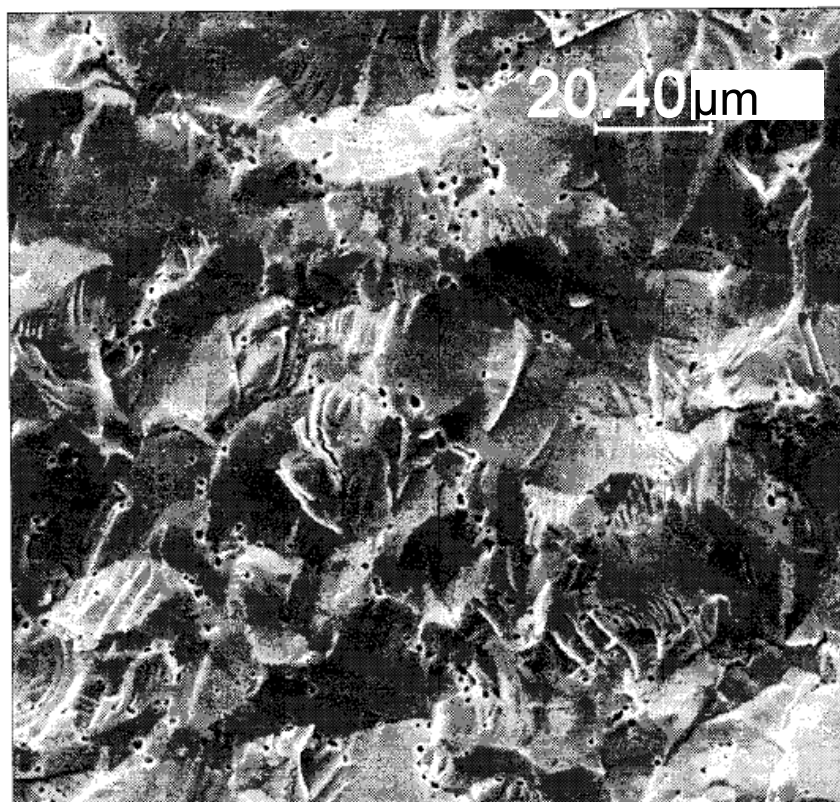


FIG.3

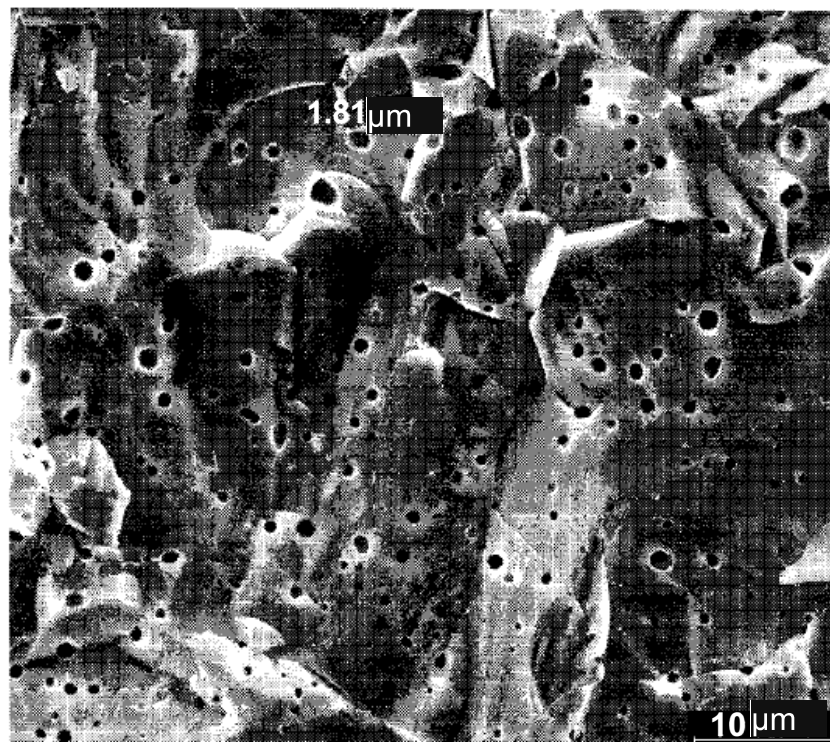


FIG.4

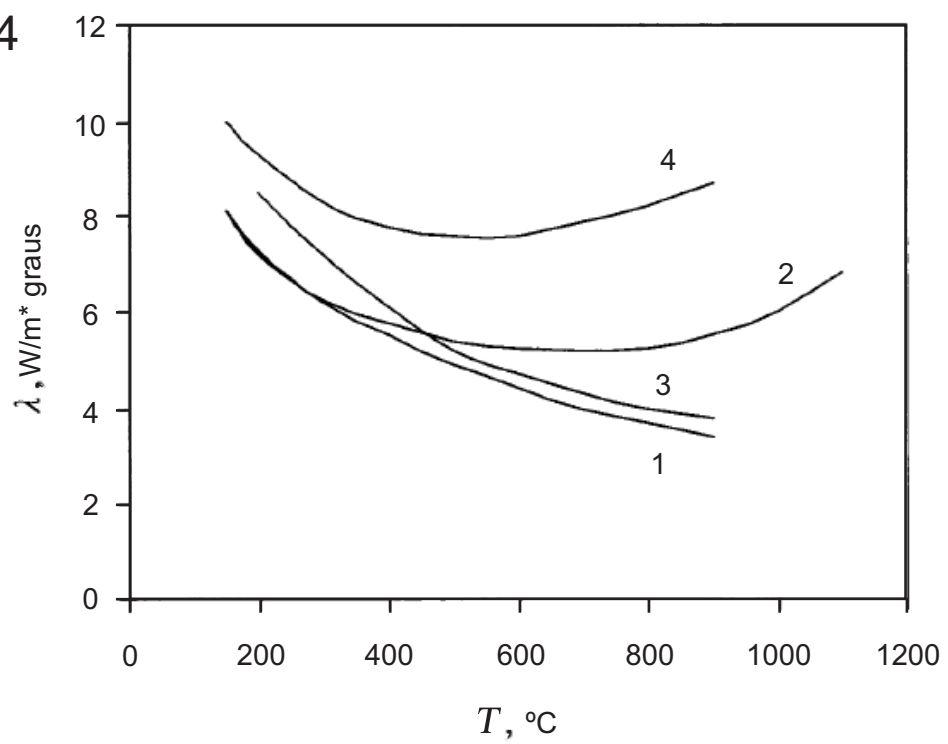


FIG.5

Temperatura, , °C	Fator de condutividade térmica, W/m·graus, pastilhas de UO <sub>2</sub>			
	Dados de referência			
	policristalino *)	monocristalino**)		
150	8,1	8,1		10
200	7,3	7,2	8,5	9,3
300	6,2	6,25	7,2	8,3
400	5,5	5,75	6,1	7,8
500	4,9	5,4	5,2	7,6
600	4,4	5,25	4,7	7,6
700	4	5,2	4,3	7,85
800	3,7	5,25	4	8,2
900	3,4	5,5	3,8	8,7
1000		6		