

336340

P.- 34.165
B.1852.3 AT/MD



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, establecida en 29, rue de la Fédération, París, Francia, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN ELEMENTO COMBUSTIBLE PARA REACTOR NUCLEAR"

5 El presente invento conjunto de Henri Bailly, Bernard François y Lucienne Meny, de soltera Prospero, tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un elemento combustible para reactor nuclear o de cualquier elemento análogo. Se refiere más particularmente a los elementos que incluyen un material combustible cerámico a base de óxido de actínido con contenido en una funda de circonio o de aleación de circonio.

El material combustible constituido de óxido de uranio UO₂, por ejemplo, se presenta casi siempre en forma de -



un apilamiento de pastillas dispuestas en el interior de la funda, pero puede estar constituido igualmente, por ejemplo, de una barra única. Las barras o pastillas se preparan, en general por fritado a partir de un polvo de óxido.

5

En el empleo de estos elementos combustibles, se ha observado, en el curso de la subida de temperatura, una difusión del oxígeno, que emigra del material combustible en la funda de circonio o de aleación de circonio y que origina una fragilización de ésta. A título de ejemplo, el porcentaje en átomos de oxígeno en la red de una aleación de circonio podría llegar a cerca de 30%.

10

El presente invento tiene por objeto evitar esta emigración del oxígeno fuera del combustible impidiendo el contacto entre el combustible y la funda de circonio.

15

Concierne a un elemento combustible que incluye un material combustible cerámico a base de óxido de actínido contenido en una funda de circonio o de aleación de circonio, que incluye además, entre el material combustible y la funda, una capa intermedia continua constituida por un nitruro metálico.

20

Según un primer modo de realización del invento, esta capa intermedia está constituida de nitruro de titanio. Una capa del orden de 2 micras es ya eficaz contra la emigración del oxígeno. Ahora bien, un grosor inferior a 12 micras aproximadamente es suficientemente pequeño para no entorpecer de una manera prohibitiva el funcionamiento del elemento en un reactor nuclear.

25

Según otro modo de realización del invento, la capa intermedia continua entre el material combustible y la fun

30



da, está constituida de nitruro de niobio. Su espesor es ventajosamente por lo menos igual a dos micras.

5 El nitruro de niobio presenta, sobre el nitruro de titanio, la ventaja de una menor sección de captura, frente a neutrones: 1,5 barns para el nitruro de niobio, en lugar de 3,4 barns, en el caso del nitruro de titanio. La incidencia de la capa intermedia de nitruro metálico, durante la utilización del elemento combustible en un reactor - nuclear, es, pues, todavía reducida.

10 Según todavía otro modo de realización del elemento según el presente invento, que permite asegurar más fácilmente la adherencia de la capa de nitruro metálico sobre el material combustible, dicha capa está constituida de un nitruro mixto de niobio y de titanio, en el cual la proporción de nitruro de titanio es, de preferencia, por lo menos igual a 15%.

20 El presente invento concierne igualmente a un procedimiento de fabricación de elemento combustible, que supone la preparación de un material combustible a base de óxido de actínido, el enfundado de dicho material por circonio o una aleación de circonio, y, además, previamente al enfundado, la aplicación sobre el material combustible de al menos un metal tal como el titanio y/o el niobio, o de un compuesto de dicho metal, y el caldeo del elemento obtenido en una atmósfera de nitrógeno y de hidrógeno, a una temperatura y durante un tiempo suficientes para provocar la nitruración del metal. En el caso, por ejemplo, en que el metal utilizado es titanio, la temperatura está comprendida entre 1000 y 1500°C y, de preferencia, es del orden de 1200°C.

30 En el caso más frecuente en que el material combusti



ble se prepara por fritado de un polvo de óxido (UO_2 , por ejemplo) por caldeo hasta una temperatura entre 1300 y - 1700°C, es particularmente interesante, conforme a una característica secundaria del procedimiento objeto del -
5 invento, realizar en una misma operación la nitruración que da origen al revestimiento y el fritado del combusti- ble.

El procedimiento según el invento supone entonces el prensado en frío de un polvo de material combustible
10 a base de óxido de actínido en forma de artículos compac- tos, la aplicación sobre dichos artículos de un metal tal como el titanio y/o el niobio, o de un compuesto de dicho metal, y el caldeo de dichos artículos revestidos, en at- mósfera de nitrógeno y de hidrógeno hasta una temperatura
15 comprendida entre 1300 y 1700°C. El caldeo se prosigue du- rante un tiempo suficiente para provocar la nitruración del metal de revestimiento y el fritado del material com- bustible.

La aplicación sobre el material combustible del me-
20 tal, eventualmente en forma de un compuesto tal como un ha- logenuro o, de preferencia, un óxido, puede realizarse, - por ejemplo, por proyección a pistola, por esmaltado, por pintura, por inmersión o por cualquier otro procedimiento clásico.

25 La atmósfera de nitrógeno o de hidrógeno en la cual se efectúa el fritado, puede ser, por ejemplo, amoníaco - craqueado.

Se describen a continuación, a título de ejemplo no
30 limitativo, ejemplos de puesta en práctica del procedimien- to según el invento.



Ejemplo 1

Un polvo de UO_2 se comprime bajo una presión de 4 t/cm² para obtener pastillas de UO_2 a 55% de la densidad teórica. Bióxido de titanio TiO_2 finamente pulverizado (di-
5 mensiones de los granos inferiores a una micra) se proyecta a pistola sobre estas pastillas. La cantidad de TiO_2 es, por ejemplo, de 0,70 mg para un cm² de superficie.

Las pastillas revestidas de TiO_2 se introducen luego en un horno de fritado y se calientan bajo una atmósfe-
10 ra de nitrógeno que contiene 40% en volumen de hidrógeno. La subida de temperatura se efectúa, por ejemplo, al ritmo de 400°C por hora, observando una parada de una hora a - 1200°C y otra parada de cuatro horas a 1600°C. Se deja - luego enfriar el horno.

15 Se obtienen pastillas de UO_2 a 94% aproximadamente de la densidad teórica, revestidas de una capa de nitruro de titanio uniforme que se adhiere muy bien al combustible UO_2 a consecuencia de una difusión en la parte superficial del óxido de uranio.

20 Para que la capa de nitruro de titanio sea continua y adherente, basta, generalmente, que su espesor sea superior a 2 micras aproximadamente. Espesores netamente superiores siguen siendo, sin embargo, suficientemente pequeños para no originar perturbaciones en la utilización de los ele-
25 mentos combustibles en un reactor nuclear.

Las pastillas de combustible así revestidas se colo- can luego en su sitio en una funda de circonio, o de una aleación circonio-cobre, por ejemplo, según la técnica clá- sica.

30 Naturalmente, la realización de revestimiento de ni



truro metálico sobre el material combustible puede efectuarse después del fritado del combustible y mecanización eventual de las pastillas obtenidas por fritado.

Ejemplo 2

5 Un polvo de UO_2 se comprime bajo una presión de 4 t/cm^2 para obtener pastillas de UO_2 a 55% de la densidad teórica. Oxido de niobio Nb_2O_5 , finamente pulverizado (dimensiones de los granos inferiores a una micra) se proyecta a pistola sobre estas pastillas. La cantidad de Nb_2O_5 es, por ejemplo,
10 1 mg por un cm^2 de superficie.

Las pastillas revestidas de Nb_2O_5 se introducen luego en un horno de fritado y se calientan bajo una atmósfera de nitrógeno que contiene 40% en volumen de hidrógeno. La subida de temperatura se efectúa, por ejemplo, al ritmo de 400°C por hora, observando un nivel de una hora a 1200°C y otro nivel de 4 horas a 1600°C . Se deja luego enfriar el horno.
15

Se obtienen así pastillas de UO_2 a 94% aproximadamente de la densidad teórica, revestidas de una capa de nitruro de niobio uniforme que se adhiere al combustible UO_2 .

20 Cuando las pastillas obtenidas se introducen luego en una funda de aleación de circonio, por ejemplo de aleación circonio-cobre, para constituir un elemento combustible, el espesor de la capa de nitruro de niobio, así formada, que es del orden de 4 micras, basta para evitar el ataque de la
25 funda por el combustible, incluso a las temperaturas elevadas que reinan en los reactores.

En una variante, se puede mejorar todavía la adherencia del depósito finalmente obtenido efectuando el fritado en dos etapas sucesivas. En el curso de una primera etapa,
30 las pastillas revestidas de óxido de niobio se calientan en



una atmósfera de hidrógeno, elevándose la temperatura desde la temperatura ordinaria hasta 1400°C al ritmo de 400°C por hora.

5 Se observa luego una parada de una hora a 1400°C en el curso del cual se efectúa un cambio progresivo de la atmósfera de fritado, siendo sustituida una parte del hidrógeno por nitrógeno. La segunda etapa del fritado se efectúa en una atmósfera de nitrógeno que contiene 40% de hidrógeno en volumen. Se eleva la temperatura desde 1400°C hasta 10 1600°C y se observa una parada de 4 horas a 1600°C.

Ejemplo 3

Un polvo de bióxido de uranio se comprime bajo una presión de 4 t/cm² para obtener muestras a 55% de la densidad teórica. Una mezcla a 50% en peso, por ejemplo, de TiO₂ 15 y de Nb₂O₅, finamente pulverizados (dimensiones de los granos inferiores a una micra) se proyecta a pistola sobre estas muestras; la cantidad de óxido es, por ejemplo, de 1 mg por cm² de superficie.

20 Las pastillas así revestidas de TiO₂ + Nb₂O₅ son fritadas bajo una atmósfera de nitrógeno, que contiene 40% en volumen de H₂. Se efectúa, por ejemplo, un ciclo de temperatura que comprende una subida de 400°C/h, una detención de una hora a 1200°C, una nueva subida de temperatura y una segunda parada de 4 horas a 1600°C. La refrigeración se obtiene 25 aproximadamente en dos horas. Estas paradas no son indispensables y, si la subida de temperatura es más lenta, no son respetados generalmente.

Se obtienen pastillas de UO₂ a 94% de la densidad teórica, revestidas de una capa de (Ti + Nb) N adherente 30 al combustible UO₂ a consecuencia de una difusión en la -



2 DIC 1966

parte superficial del UO_2 .

El grosor de la capa de nitruro es de dos a tres micras; es tal que esta barrera de $(Nb + Ti)N$ es eficaz para impedir la reacción UO_2-ErCu .

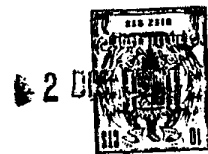
5
10
En una variante, la realización del revestimiento de nitruro sobre el material combustible puede efectuarse después de fritado del combustible y mecanización eventual de las pastillas obtenidas por fritado. Para obtener la nitruración de un revestimiento de óxido de niobio, con, eventualmente, óxido de titanio, basta entonces calentar el elemento a una temperatura comprendida entre $1000^{\circ}C$ y $1500^{\circ}C$, y, de preferencia, del orden de $1400^{\circ}C$, en atmósfera nitrada.

15
Por otra parte, el revestimiento de nitruro puede ser obtenido igualmente por pirólisis entre 600 y $1200^{\circ}C$ de un cloruro del metal en presencia de una mezcla NH_3 o $N_2 + H_2$.

20
La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 2 de Febrero de 1.966, Nº PV 48.174 y 21 de Diciembre de 1.966 con el Nº PV 88.412, se acogen a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:



- 5 1.- Un procedimiento de fabricación de un elemento combustible para reactor nuclear, que comprende la preparación de un material combustible a base de óxido de actínido y el enfundado de dicho material por circonio o una aleación de circonio, caracterizado porque comprende, además, la interposición, entre el material combustible y la funda, de una capa intermedia constituida por nitruro metálico.
- 10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha capa intermedia está constituida de nitruro de titanio.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha capa intermedia está constituida de nitruro de niobio.
- 15 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha capa intermedia está constituida por un nitruro mixto de titanio y de niobio.
- 20 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual dicha capa intermedia - presenta un espesor de por lo menos dos micras.
- 25 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, que incluye además, previamente al enfundado, la aplicación sobre el material combustible de al menos un metal tal como el titanio y/o el niobio o de un compuesto de dicho metal y el caldeo del elemento obtenido en una atmósfera de nitrógeno y de hidrógeno a una temperatura suficiente y durante un tiempo suficiente para provocar la nitruración del metal.
- 30 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el cual el caldeo se efectúa a una temperatura comprendida entre 1000 y 1500°C.

2 DIC



5 8.- Un procedimiento según la reivindicación 6 que incluye el prensado en frío de un polvo de un material combustible a base de óxido de actínido en forma de artículos compactos, la aplicación sobre dichos artículos de un metal tal como el titanio o el niobio, o de un compuesto de dicho metal y el caldeo de dichos artículos revestidos, en atmósfera de nitrógeno y de hidrógeno hasta una temperatura comprendida entre 1300 y 1700°C para provocar el fritado del material combustible y la nitruración de dicho metal.

10

9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el cual dicho compuesto es un óxido.

15 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el cual dicho compuesto es un halogenuro.

11.- Un procedimiento de fabricación de un elemento combustible para reactor nuclear.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid. 2 DIC. 1964

P.A.

Alberto de Alarcón