

PATENTE DE INVENCION

=====  
Ptas. 24/30050/22.



Int. Cl.<sup>2</sup>: G 21 C

422210

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PERFECCIONAMIENTOS EN PELLETS SINTERIZADOS DE COMBUSTIBLE  
NUCLEAR.

=====

*Solicitante:* BRITISH NUCLEAR FUELS LIMITED, entidad inglesa, residen-  
te en Risley, Warrington, Lancashire, Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con pellets cerámicos  
de combustible nuclear.

La vida de servicio de un elemento combustible  
para reactores nucleares depende de las interacciones entre  
5. el blindaje del elemento combustible y el combustible nu-



clear alojado dentro del mismo. Estas interacciones pueden ser químicas (tal como la corrosión de los blindajes de aleación de zirconio por la humedad del combustible) o mecánicas (hinchamiento del combustible o densificación del mismo).

5. Los pellets sinterizados de combustible de dióxido de uranio, que se utilizan como combustible nuclear, sufren cambios dimensionales como consecuencia del hinchamiento y densificación. Estos cambios dimensionales han demostrado poseer efectos indeseables sobre la integridad de los blindajes de elementos combustibles y por lo tanto sobre el rendimiento de dicho elemento combustible. En consecuencia, se han llevado a cabo diversos esfuerzos para reducir la inestabilidad dimensional resultante de los dos mecanismos principales que existen, como son:

- 10.
15. 1. Densificación de los pellets debido a la separación de porosidad de sinterización, fina, residual, por procesos de irradiación y térmicos.
2. Hinchamiento de los pellets debido a la acumulación de productos de fisión sólidos y gaseosos como inclusiones y burbujas.
- 20.

25. Tales esfuerzos para producir pellets de dióxido de uranio dimensionalmente estables han sido dirigidos anteriormente hacia la estabilización de los poros de los pellets (de modo que los poros no se separen por una sinterización prolongada) equilibrando la presión del gas contenido en los poros contra las fuerzas de tensión superficial que de otro modo conducirían a la disminución de los poros. Sin embargo, estos pellets, fabricados por prensado y sinterizado de polvo cerámico de dióxido de uranio, son generalmente de alta densidad (normalmente superior al 95 % de la densidad teórica o

30.



10,40 g/cm<sup>3</sup>) mientras que las especificaciones de combustible requieren con frecuencia un vacío de hasta 10 % para reducir al mínimo el hinchamiento debido al alojamiento de productos de fisión. Para esta última finalidad, los pellets de dióxido de uranio son sinterizados a una densidad inferior a la del valor de equilibrio térmico. Este procedimiento produce un combustible que tras el ulterior tratamiento térmico se densificará hasta alcanzar el equilibrio, causando con ello la contracción. Además, bajo irradiación dicha contracción puede extenderse más allá del valor de equilibrio térmico. Esto se debe, en un pellets de dióxido de uranio sinterizado en equilibrio, a que la mayor parte del volumen de los poros está contenido en poros inferiores a unas cuantas micras de diámetro, que (al objeto de ser estables) deberán contener gas a presiones superiores a 10 atmósferas, habiéndose demostrado que estos pequeños poros son fácilmente eliminados o separados durante la irradiación. Por lo tanto, un pellets que densifique en las condiciones del reactor no alcanzará simplemente el valor de equilibrio térmico sino que continuará aproximándose a la densidad teórica a menos que se evite por otros mecanismos, por ejemplo, por hinchamiento inducido por los productos de fisión. Por lo tanto, se puede decir que la porosidad incorporada en un pellet convencional de combustible de dióxido de uranio es inestable, obteniéndose cambios dimensionales durante la operación del reactor. La presente invención intenta proporcionar pellets combustibles de dióxido de uranio en los cuales se reduce la inestabilidad dimensional.

Según un aspecto de la presente invención, un pellet sinterizado de combustible nuclear, de dióxido de uranio o dióxido de titanio, o de ambos, tiene un vacío en forma de



5. poros distribuidos al azar, producidos por una técnica de control de la porosidad que incrementa el tamaño medio de los poros sustancialmente por encima del observado normalmente después de la sinterización sin emplear control de la porosidad, siendo tal dicha técnica de control que la totalidad de los poros están próximos a su estado de equilibrio en la densidad del combustible designada y cada punto del pellet de combustible está como máximo solo a unos cuantos diámetros de granos de un poro.

10. Por medio de la invención, puede reducirse al mínimo los cambios dimensionales debidos a un tratamiento térmico adicional. Igualmente, el tamaño de poro incrementado hace que los poros sean menos disponibles a su separación por irradiación y el hinchamiento de los productos de fisión pueden ser alibiados incluso después de largos tiempos de irradiación, puesto que todavía hay disponible un vacío por todo el pellet.

15. A pesar de que los poros son estables al tratamiento térmico, los mismos son inestables en presencia de fuerzas de compresión creadas por el hinchamiento de los productos de fisión, por lo cual dichos poros se contraen hasta alcanzar de nuevo el equilibrio. Con ello, el hinchamiento es alojado sin un cambio dimensional grosero en los pellets de combustible.

20. Sin embargo, la eficacia de este mecanismo no solo depende de la existencia de los poros sino de su espaciamiento, que debe ser lo suficientemente pequeño para permitir un fácil alojamiento del hinchamiento. Idealmente, cada gramo de dióxido tiene por lo tanto como mínimo una cara adyacente a un poro.

25. Según un segundo aspecto de la invención, un pellet sinterizado de combustible nuclear, de dióxido de uranio o dióxido de zirconio, o de ambos, tiene un vacío con un tamaño

30.



medio de poro del orden de 6-100 milimicras no existiendo practicamente porosidad interconectada.

La presencia de porosidad interconectada puede ser ensayada midiendo las densidades en inmersión y geométricas de los pellets. En el caso de que estas dos densidades no estén de acuerdo, es indicativo de que existe porosidad conectada.

Los tamaños de poro que satisfacen los criterios tanto de una buena resistencia a la densificación como de un buen alojamiento de hinchamiento, para las densidades de combustible comunmente especificadas, residen en la gama de 6 - 100 milimicras para los tamaños de granos observados normalmente durante la irradiación y una distribución al azar de poros. La ausencia de porosidad interconectada se traduce, después de molturar a las dimensiones finales, en pellets que tienen un área superficial que depende solo de sus dimensiones físicas externas. Los pellets convencionalmente producidos, de densidad inferior a la densidad teórica de 93 %, contienen normalmente cantidades de porosidad interconectada, con un rápido incremento en esta porosidad interconectada a medida que disminuye la densidad. El pellet molturado ofrece entonces un área superficial mucho más grande a 1 atmósfera y la absorción de humedad incrementa notablemente a medida que disminuye la densidad, haciendo necesario con frecuencia el empleo de procedimientos de secado rigurosos. Con pellets según el segundo aspecto de la invención, la absorción de humedad es sin embargo pequeña y casi independiente de la densidad. Por ejemplo en aire de una humedad relativa del 40 %, los niveles de humedad, determinados por extracción gaseosa in vacuo a 1000°C, pueden mantenerse facilmente por debajo de 5  $\mu\text{g/g}$   $\text{UO}_2$  incluso a densidades tan pequeñas como del 70 % de la densidad teórica y



para un 90 % de la densidad teórica se consiguen niveles de humedad tan pequeños como de  $2 \mu\text{g}/\text{gUO}_2$ . De este modo, los procesos de secado elementales, que ayudan solamente a eliminar el agua superficial después de la molturación en húmedo, son

5. adecuados sobre toda la gama de densidades de los pellets combustibles. La ausencia de porosidad interconectada en los pellets según la invención, incrementa también su resistencia y tenacidad mecánicas puesto que los poros esencialmente redondeados generan menores concentraciones de tensión que la cantidad correspondiente de porosidad interconectada. Esto conduce a una deslaminación menos severa de los pellets durante su

10. manipulación y molienda, observándose una reducción tanto en la severidad como en la frecuencia de la deslaminación.

La inestabilidad dimensional de los pellets de combustible nuclear según la invención, puede reducirse además

15. reduciendo la cantidad de porosidad por debajo de unas 5 milimicras hasta un 2,5 % o menos del volumen de los pellets y teniendo la mayoría de los poros un tamaño de aproximadamente 20 milimicras o superior.

Como ejemplo, se fabricaron elementos combustibles

20. con pellets de dióxido de uranio de densidad controlada de una densidad teórica del 92,5 %, en un blindaje del tipo que permitió el movimiento de los pellets dentro del mismo. Los pellets poseían poros introducidos en la gama de 6 - 25 milimicras siendo el 99 % de las separaciones vecinas más cercanas

25. poro/poro menores a 15 milimicras. Estos elementos combustibles no proporcionaron una contracción diametral significativamente medible después de una irradiación a una proporción máxima de 28 waticos/gramo para 186 efpd "días de potencia total eficaz" (= 5.200 MW D/Te U). Esta irradiación se aproxima

30.



5. a aquella en la cual se calcula que se presenta la contrac-  
ción máxima y sin porosidad controlada de acuerdo con la in-  
vención pueden esperarse contracciones máximas isotrópicas de  
hasta 2,5 % lineal. En las regiones centrales de alta tempe-  
ratura de los pellets combustibles, en donde el dióxido de  
uranio era más plástico y había tenido lugar el crecimiento  
equiaxiado de los granos, existió una evidencia significativa  
de extrusión de granos adyacentes en el interior de los poros  
grandes para alojar el hinchamiento de los productos de  
fisión. La densidad de la región exterior del combustible  
10. fué medida por pignometría de mercurio obteniéndose una den-  
sificación media de 0,03 g/cm<sup>3</sup>. Esto corresponde a una con-  
tracción lineal isotrópica inferior a 0,1 %.

15. Se han desarrollado procedimientos que producen la  
estructura requerida por la invención, por medio de aditivos  
orgánicos separables, por ejemplo dextrina, oxalato de amonio,  
carbonato de amonio, almidón, azúcar, naftaleno y alcohol  
polivinílico, los cuales se mezclan con polvo de dióxido de  
un tamaño de partícula inferior al del aditivo, para producir  
20. una mezcla homogénea.

A continuación se proporcionan ejemplos del empleo  
de dichos aditivos.

EJEMPLO 1

25. Se fabricaron pellets de combustible de una densi-  
dad teórica del 92,5 % y un vacío de tamaño medio de poros de  
6 - 25 milimicras, para el experimento de irradiación descri-  
to anteriormente, por la adición de 1,2 % en peso de dextrina  
con un tamaño medio de partícula de 15 milimicras a un polvo  
de UO<sub>2</sub> standard que sin el aditivo produciría pellets de una  
30. densidad teórica aproximada del 97,5 %. La densidad obtenida



5. sinterizando el polvo de dióxido sin un aditivo, se denomina como la densidad de matriz. La mezcla de dióxido de uranio y dextrina fué homogeneizada en un mezclador, granulada empleando un aglutinante y prensada para formar pellets. Los pellets fueron craqueados y sinterizados entonces en hidrógeno a una temperatura de 1.600-1.700°C.

Alternativamente, los pellets pueden fabricarse sin emplear un aglutinante.

#### EJEMPLO 2

10. Se fabricaron pellets con una densidad del 75 % de la teórica mediante la técnica sin aglutinante, empleando óxido que sinterizaba normalmente a una densidad teórica del 98 %, y 6,7 % en peso de oxalato de amonio con una gama de tamaños de 60 - 75 milimicras. Se obtienen resultados de densidad idénticos cuando el tamaño de partícula del oxalato es variado en la gama de 10 - 300 milimicras, permitiendo de este modo la consecución de cualquier separación deseada poro/poro. En cada caso, el tamaño medio de los poros no fué inferior al 80 % del valor del tamaño medio de partícula del aditivo inicial.

15.

20.

#### EJEMPLO 3

25. Pellets de un óxido que dió una densidad de 10,81 g/cm<sup>3</sup> después de sinterizar durante 4 horas a 1.625°C, proporcionaron una densidad de 9,97 g/cm<sup>3</sup> cuando se procesaron bajo condiciones idénticas pero conteniendo 2 % en peso de oxalato de amonio con un tamaño de partícula de 8 - 30 milimicras. Después de molturar en húmedo y secar mediante el paso a través de un horno de aire a 125°C, estos pellets poseían niveles de humedad de 1,5 µg/g UO<sub>2</sub> medidos después de alcanzar el equilibrio en aire a 20°C y una humedad relativa

30.



5. del 40 %. Después de otras 90 horas a 1.625°C, las densidades de las mezclas fueron de 10,85 g/cm<sup>3</sup> y 10,01 g/cm<sup>3</sup> respectivamente, lo que corresponde a una contracción lineal isotrópica del 0,12 % aproximadamente. Otros pellets de óxido sin control de porosidad y sinterizados bajo las mismas condiciones a 9,97 g/cm<sup>3</sup>, proporcionaron un nivel de humedad, determinado del mismo modo, de 50 µg/gUO<sub>2</sub>. Estos pellets se densificaron a 10,61 g/cm<sup>3</sup> después de solo otras 13 horas a temperatura, lo que corresponde a una contracción lineal isotrópica del 2 % aproximadamente.
- 10.

EJEMPLO 4

15. Se prepararon pellets con una densidad del 93 % de la teórica, por la adición de 1,9 % en peso de sucrosa de un tamaño medio de partícula de unas 30 milimicras a dióxido de uranio que sinteriza normalmente a una densidad teórica del 98 %, siendo de 25 milimicras el tamaño medio de poro después de sinterizar durante 4 horas.

EJEMPLO 5

20. Se prepararon pellets con una densidad del 94 % de la teórica, por adición de 1 % en peso de almidón de tamaño medio de partícula de 40 milimicras a dióxido de uranio que sinteriza normalmente a una densidad teórica del 98 %. El tamaño medio de los poros de los pellets sinterizados fué de 32 milimicras.

EJEMPLO 6

25. Se prepararon pellets con una densidad del 91,5 % de la teórica, por adición de 1,6 % en peso de alcohol polivinílico de tamaño medio de partícula de 120 milimicras, a dióxido de uranio que sinteriza normalmente a una densidad teórica del 97,5 %. El tamaño medio de los poros de los pe-
- 30.



llets sinterizados fué de 100 milimicras.

Pueden obtenerse del mismo modo pellets de combustible nuclear, de densidad controlada, reemplazando la totalidad o parte del dióxido de uranio por dióxido de zirconio.

EJEMPLO 7

Se molturó óxido mixto de uranio-zirconio

$[(U_{0,7} Pu_{0,3})O_2]$  con 3 % en peso de dextrina de un tamaño de partícula de 8-20 milimicras, y a continuación se granuló con un aglutinante. Los gránulos fueron prensados para formar pellets anulares con densidades comprendidas entre 5,6 y 6,8 g/cm<sup>3</sup>, tras lo cual se craquearon a 750°C en dióxido de carbono y se sinterizaron a 1.550°C en una mezcla de 4 % de hidrógeno/96 % de argón. La densidad de los pellets fué de 9,44 g/cm<sup>3</sup> (86 % de la densidad teórica) y el tamaño medio de los poros fué de unas 15 milimicras. Se consiguieron densidades inferiores, de 9,18 g/cm<sup>3</sup>, por la adición de 4 % en peso de dextrina en experimentos repetidos. El tamaño de partícula de la dextrina y el tamaño de poro de los pellets producidos eran idénticos a los obtenidos con el experimento empleando 3 % de dextrina.

EJEMPLO 8

En un molino de bolas se mezclaron en seco polvo de dióxido de uranio y polvo de dióxido de zirconio con 0,4 % en peso de almidón de un tamaño de partícula de 20 - 40 milimicras, tras lo cual se granuló con un aglutinante y se compactó para formar pellets. Los pellets fueron craqueados en dióxido de carbono a 800°C y sinterizados a 1.650°C en una mezcla de 4 % de hidrógeno/argón. La densidad de los pellets sinterizados fué del 94 % de la densidad teórica y el tamaño medio de los poros fué de 30 milimicras



aproximadamente.

EJEMPLO 9

5. En un molino de bolas, se mezclaron en seco polvo de dióxido de uranio y polvo de dióxido de plutonio. La mezcla resultante fué mezclada a mano con 1,7 % en peso de oxalato de amonio de un tamaño de 20 - 50 milimicras, y se granuló entonces con un aglutinante y se compactó a pellets. Los pellets fueron craqueados en dióxido de carbono a 800°C y sinterizados a 1.650°C en una mezcla de 4 % de hidrógeno/argon.

10. La densidad de los pellets sinterizados fué del 91,5 % de la densidad teórica y el tamaño medio de los poros fué de 30 milimicras aproximadamente.

15. Pellets de porosidad controlada, preparados de acuerdo con todos los ejemplos, fueron examinados con respecto a una porosidad interconectada sustancial. No existió evidencia alguna de existir dicha porosidad interconectada. Por otra parte, se observó que los poros estaban distribuidos al azar y si cada punto de los pellets estaban como máximo a solo unos cuantos diámetros de granos de un poro (es decir, separados a una distancia no mayor a 5 de dichos diámetros). Se cree que estos resultados se obtienen seleccionando un tamaño de partícula de dióxido que sea inferior, y con preferencia inferior a un quinto, del tamaño del aditivo, y homogeneizando completamente la mezcla mezclada de dióxido y aditivo.

20.

25.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el



invento corresponde a tres solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los nos. y fechas siguientes: 1.665/73 de 12 de enero de 1.973; 23.795/73 de 18 de mayo de 1.973 y 23.796/73 de 18 de mayo de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN PELLETS SINTERIZADOS DE COMBUSTIBLE NUCLEAR; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

15.

20.

25.

30.

1.- Perfeccionamientos en pellets sinterizados de combustible nuclear, de dióxido de uranio o de dióxido de plutonio, o de ambos, caracterizados porque comprenden disponer un vacío en forma de poros distribuidos al azar producidos mediante una técnica de control de la porosidad que incrementa el tamaño medio de los poros sustancialmente por encima del observado normalmente después de sinterizar sin el empleo de un control de porosidad, estando todos los poros próximos a su estado de equilibrio en la densidad del combustible designada y estando cada punto del pellet combustible a como máximo solo unos cuantos diámetros de grano de un poro.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque cada grano de dióxido tiene por lo menos una cara adyacente a un poro.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se dispone un vacío con un tamaño medio de poro del orden de 6 - 100 micras y practicamente ninguna porosidad interconectada.

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque la mayoría de los poros tienen un tamaño de por lo menos 20 micras.

5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque se dispone como máximo solo 2,5 % del volumen del pellet como poros con un diámetro inferior a 5 milimicras.

5.

6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque los pellets se producen a partir de un polvo de dióxido que tiene una densidad de matriz no inferior al 97,5 % de la densidad teórica.

10.

7.- Perfeccionamientos en pellets sinterizados de combustible nuclear, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 ENE. 1974

BRITISH NUCLEAR FUELS LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

