



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 630**

51 Int. Cl.:

G21C 3/62 (2006.01)

G21C 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06847067 .3**

96 Fecha de presentación : **19.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1971986**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.09.2008**

54

Título: **Procedimiento de fabricación de un material denso para combustible nuclear.**

30

Prioridad: **19.12.2005 FR 05 12890**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2011

73

Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et
aux Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72

Inventor/es: **Sornay, Philippe y
Bertrand, Eric**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 366 630 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

Procedimiento de fabricación de un material denso para combustible nuclear

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material denso a partir de al menos dos
 10 polvos, conteniendo cada uno al menos dióxido de uranio UO_2 , obtenidos por procedimientos de síntesis diferentes, comprendiendo dicho procedimiento la fabricación intermedia de al menos un material particulado con propiedades de compresibilidad y de fritabilidad originales. Al final de tal procedimiento, se obtiene en particular un material denso cuya masa volumétrica es constante sean cuales sean las condiciones de salida que su estado de aglomeración y de agregación de los polvos utilizados, y sea cual sea la condición de conformación aplicada al material particulado intermedio durante su compactación para la preparación de un fritado final.

La invención se aplica, más en particular, al uso de dicho material denso en la fabricación de combustible nuclear, en forma de pastillas o caramelos u otras formas.

Estado de la técnica

15 Los polvos de óxidos, en particular los polvos de óxidos de uranio (entre ellos el dióxido de uranio) aplicados para fabricar los elementos de combustible para los reactores nucleares, se presentan generalmente en forma de cristalitos cuyo diámetro medio varía de 0,08 a 0,5 μm . Estos cristalitos están más o menos fuertemente ligados con el fin de formar agregados que están a su vez fuertemente ligados entre sí para formar aglomerados. De manera general, el diámetro medio de los agregados varía desde algunos micrómetros a algunas decenas de micrómetros, por ejemplo de 2 a 60 μ , y el diámetro medio de los aglomerados varía desde algunos micrómetros a algunas
 20 centenas de micrómetros, por ejemplo de 2 a 700 μm .

Con el fin de realizar combustible nuclear en forma de pastilla o cualquier otra forma a partir de tales polvos de óxido, son necesarias varias etapas de fabricación, a saber las siguientes etapas:

- 25 i) Un polvo de óxido se introduce en un molde o matriz de prensado. Es generalmente necesario que el polvo ocupe el conjunto del volumen al que puede acceder en este molde, con el fin de favorecer la posterior obtención de un material compacto y sano (ausencia de defectos de aspecto y/o fisura(s) que desemboca o no en la superficie) y que presenta una porosidad mínima. Esta aptitud que posee un polvo para llenar completamente un molde se denomina colabilidad. Esta es muy variable de un polvo a otro. Para obtener una colabilidad suficiente, puede ser necesario un pretratamiento del polvo (por ejemplo por un procedimiento de granulación, bien por granulación por atomización o por granulación mecánica),
- 30 ii) Se aplica a continuación sobre el polvo contenido en el molde una fuerza de conformación, por ejemplo realizando una conformación por prensado uniaxial en frío, con el fin de compactar este polvo. Para los polvos de óxidos nucleares, esa fuerza es la mayoría de las veces de 200 a 600 MPa. Al final de esta etapa de compactación, se obtiene una preforma, de material compacto, del combustible nuclear, denominada preforma en bruto. La mayoría de las veces, esta preforma está en forma de pastilla, pero cualquier otra forma es posible. Esta preforma presenta una cohesión suficiente para poder ser manipulada durante posteriores operaciones de fabricación de combustible nuclear, en forma de pastillas o caramelos u otras formas. La compresibilidad del polvo, que se puede medir, es la curva que da la evolución de la masa volumétrica (en g/cm^3) del material denso en función de la fuerza aplicada (en MPa). La compresibilidad es por lo tanto una noción relativa, dependiente de las condiciones operativas, en particular si se añade lubricante al polvo o si se lubrica el molde con la ayuda de un pulverizador de lubricante por ejemplo antes de cada compactación. Se puede comparar la compresibilidad de dos polvos, en igualdad de condiciones. Se puede con este fin hacer referencia a la norma NF EN 725-10.
- 35 iii) La preforma en bruto obtenida anteriormente se densifica entonces y su cohesión aumenta mediante la aplicación de al menos un ciclo de fritado que consiste generalmente en someter la pastilla (o cualquier otra forma) a una variación de temperatura y/o de presión en función del tiempo, tal como es conocido por el experto en la técnica. Evidentemente, otros parámetros pueden intervenir en el ciclo de fritado tal como la atmósfera, la presencia de impurezas... Al final de este ciclo de fritado, se obtiene una preforma fritada, de material denso, de una densidad que es superior a la densidad de la preforma en bruto. Para los óxidos de uso nuclear, el ciclo de fritado es generalmente el siguiente: una subida de temperatura hasta la temperatura de fritado, generalmente entorno a 1.600°C, seguida de un mantenimiento de temperatura a esta temperatura de fritado, generalmente de algunas horas, la mayoría de las veces de cuatro horas. La fritabilidad de un polvo es la curva que da la evolución de la masa volumétrica de la preforma fritada en función de la masa volumétrica de la preforma en bruto. La
 40
 45
 50
 55

fritabilidad es por lo tanto una noción relativa, dependiente de las condiciones operativas. Se puede comparar la fritabilidad de dos polvos, en igualdad de condiciones. Se puede a este respecto hacer referencia a la norma B42-011.

5 iv) Finalmente queda todavía por dar a esta preforma fritada las dimensiones necesarias para su uso como pastilla (o cualquier otra forma) de combustible nuclear. Con este fin, es generalmente necesario mecanizar la preforma fritada, lo cual consiste generalmente en quitarle material con el fin de “ponerlo de lado” y de este modo obtener una partilla (o cualquier otra forma) de combustible nuclear de forma y dimensiones propias a su uso en un reactor nuclear. Las razones de los desvíos de la cota son
10 generalmente, para una pastilla que es la forma más corrientemente usada, un dominio insuficiente del diámetro respecto del intervalo especificado y un desvío de la cilindridad procedente del gradiente de fuerzas creado en la preforma en bruto durante el prensado uniaxial.

15 La solicitud de patente FR 1 407 497 tiene por objeto un procedimiento para la fabricación de comprimidos fritos en UO_2 que incluye la mezcla íntima de UO_2 con aptitud elevada para el fritado en una proporción del 1 al 10% en peso con UO_2 cocido a temperatura elevada, con escasa aptitud para el fritado, finamente dividido, la compresión de la mezcla obtenida para formar aglomeraciones a una presión de al menos 1.400 kg/cm^2 , y el fritado de los aglomerados en atmósfera reductora.

20 A partir de la solicitud de patente FR 2 861 888, se conoce un procedimiento de fabricación de pastillas de combustible nuclear que consiste en preparar, a partir de un polvo de dióxido de uranio, un material particulado con las propiedades determinadas. Es este material particulado el que se somete a continuación a las etapas de fabricación (i) a (iii) anteriormente mencionadas. El problema técnico que la invención presentada en esta solicitud de patente busca solucionar es la obtención de un material particulado que posea las propiedades de colabilidad y de densidad aparente necesarias para su introducción en el molde durante la etapa (i), a la vez que evitar para esto tener que realizar las numerosas y complejas operaciones conocidas previamente por el experto en la técnica. Con este fin, se propone en dicha solicitud de patente introducir, en una cuba que
25 contiene elementos móviles de compresión, el polvo de dióxido de uranio destinado a entrar en la composición del combustible nuclear, y a continuación someter esta cuba a una agitación con el fin de formar el material particulado apuntado. Se utiliza un solo polvo de dióxido de uranio UO_2 (componente principal del combustible nuclear), procediendo este polvo de dióxido de uranio UO_2 de un procedimiento de conversión de hexafluoruro de uranio. Uno o más aditivos, tales como otros óxidos o sustancias porogénicas se añaden a veces a dicho
30 polvo.

35 La solicitud de patente FR 2 861 888 se refiere principalmente a un polvo de dióxido de uranio procedente de un procedimiento de tipo “vía seca”. Los procedimientos de tipo “vía seca” son generalmente aquellos para los cuales el polvo procede de una conversión del hexafluoruro de uranio (UF_6) en UO_2 por reacciones sólido-gas. Los procedimientos de tipo “vía húmeda” son generalmente aquellos para los cuales el polvo procede de una conversión de UF_6 o de nitrato de uranio pasando por reacciones líquido – líquido y líquido – sólido. Por razones de gestión de la criticidad y de tratamiento de efluentes, el industrial prefiere generalmente fabricar polvos por un procedimiento de tipo “vía seca”.

40 El objetivo perseguido en esta solicitud ha sido resolver únicamente problemas relativos a la compactación de un material particulado procedente de un solo polvo de dióxido de uranio, principalmente obtenido por un procedimiento de tipo “vía seca”.

45 Los problemas encontrados habitualmente durante la etapa (iii) de fritado de las preformas en bruto no son abordados en absoluto en esta solicitud de patente. Ahora bien, la fritabilidad de un polvo plantea problemas para los polvos de dióxido de uranio, en particular para los procedentes de procedimientos de tipo “vía húmeda”, en particular a causa de características de fritabilidad inferiores a las de los polvos procedentes de procedimiento de tipo “vía seca”, aunque sus características de densidad de colabilidad sean superiores.

50 En efecto, además del hecho de que esta fritabilidad depende de la dimensión y de la forma de los cristallitos del polvo, el grado de agregación y/o de aglomeración de los cristallitos tiene igualmente una fuerte influencia. De esto se deriva que las masas volumétricas después del fritado de preformas fritadas que presentan la misma masa volumétrica como preformas en bruto antes de fritado, pero elaboradas a partir de dos polvos que contienen cristallitos de igual dimensión y de igual forma, pueden ser muy variables si los estados de aglomeración y de agregación entre estos polvos son diferentes, por ejemplo porque se han obtenido por dos procedimientos de síntesis que son diferentes. Esto puede ser el caso cuando un procedimiento es de tipo de vía húmeda y que el otro procedimiento es del tipo de vía seca; o cuando los dos procedimientos, aunque pertenecen a la misma vías “húmeda” o “seca” no son diferentes en su modo operativo.

55 Finalmente, hay que resaltar que, en general la fritabilidad de los polvos depende en gran medida de parámetros operativos tales como el valor de la fuerza de conformación aplicada sobre el material particulado durante la etapa

de compactación.

Esta variabilidad de fritabilidad de los polvos presenta en la práctica numerosos inconvenientes, a saber:

- 5 a) la no-reproducibilidad de las dimensiones de la preforma fritada que hace necesaria la rectificación de la preforma fritada con el fin de darle sus características definitivas en términos de dimensiones, lo que alarga y hace más complejo el procedimiento que permite la obtención de una pastilla (o cualquier otra forma) de combustible nuclear listo para su uso. Por otra parte, esta operación de rectificación implica la pérdida de una parte del material combustible útil que se acaba de fabricar. Finalmente, esta operación presenta un peligro puesto que produce polvos extremadamente finos de óxidos de actínidos que pueden presentar riesgos sanitarios debido a su toxicidad (tal como un polvo de PuO_2) y su radiactividad;
- 10 b) la disparidad de los comportamientos durante el fritado entre polvos que poseen un estado de aglomeración y de agregación muy variable. Esta disparidad implica ajustar constantemente los parámetros de conformación y/o de fritado.

15 Se da por lo tanto una necesidad real de nuevos procedimientos de fabricación de combustible nuclear, en forma de pastillas o caramelos u otras formas, que responden a los problemas e inconvenientes de las técnicas de la técnica anterior.

20 Uno de los objetivos de la presente invención es concretamente proporcionar un procedimiento de fabricación de un material denso por la fabricación de un material particulado a partir de al menos dos polvos que contienen cada uno dióxido de uranio UO_2 de tal manera que el material denso presenta una fritabilidad idéntica, sea cual sea el estado de aglomeración y de agregación de los polvos, y que presenta igualmente una fritabilidad muy poco dependiente de la masa volumétrica de las preformas en bruto (dicho de otro modo de la fuerza de conformación aplicada al material particulado procedente de los polvos).

Exposición de la invención

La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un material denso que contiene dióxido de uranio UO_2 , comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas sucesivas:

- 25 a) se introduce en un triturador vibratorio al menos dos polvos que incluyen cada uno dióxido de uranio UO_2 , obteniéndose al menos dos polvos por dos procedimientos de síntesis diferentes y teniendo cada polvo una superficie adyacente a la de cualquier otro polvo que contiene dióxido de uranio introducido en dicho triturador);
- 30 b) se realiza con la ayuda de dicho triturador una agitación de dichos polvos, con el fin de formar un material particulado, siendo la intensidad de trituración suficiente para fragmentar los aglomerados y los agregados presentes en los polvos sin que por ello se fragmenten los cristalitas presentes en los polvos, y siendo la energía de trituración proporcionada a los polvos tal que prácticamente todos los aglomerados y los agregados son destruidos;
- c) se introduce dicho material particulado en un molde;
- 35 d) se aplica sobre dicho material particulado una fuerza de conformación, generalmente de 200 a 1200 MPa, preferiblemente de 200 a 1000 MPa, más preferiblemente de 200 a 600 MPa, más preferiblemente todavía de 300 a 500 MPa, con el fin de obtener un material compacto;
- e) se procede al fritado de dicho material compacto para obtener el material denso.

40 En el sentido de la presente invención, se entiende por "material particulado" definir un material que contiene los cristalitas de dichos polvos, a un grado de aglomeración o de agregación disminuido en, respecto de lo que era en cada uno de los polvos. la dimensión de los cristalitas que no ha variado prácticamente. Por "material denso" se entiende generalmente según la invención un material procedente de una operación de densificación tal como un fritado. Por "material compacto" se entiende generalmente según la invención un material procedente de una operación de compactación. Por "superficie específica adyacente", se entiende según la invención que una superficie específica no difiere de cualquier otra superficie específica de más de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de 2 a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ o también más preferiblemente de 2 a $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

45

La medición de la energía de trituración proporcionada a los polvos es muy delicada, pero directamente correlacionada para una intensidad de trituración dada, con la duración de la trituración.

50 Por otra parte, la medición de los aglomerados se efectúa generalmente por tamizado en seco o granulometría láser si este análisis no conduce a su destrucción. Además, se puede tener una idea parcial de la dimensión y de la forma de los agregados observándolos al microscopio electrónico de barrido. Finalmente, no existe actualmente cuantificación

fiable del grado de agregación. Por esta razón la eficacia de la etapa b) del procedimiento según la invención se mide en la práctica de manera indirecta, por medición de parámetros del material particulado procedente de la etapa b), tal como se explicará en lo sucesivo.

- 5 De manera práctica, la agitación de la etapa b) se efectúa generalmente durante al menos una duración mínima dada para que se forme un material particulado cuya fritabilidad es sensiblemente constante, siendo, además, la compresibilidad y la fritabilidad de dicho material particulado cada una sensiblemente de un valor dado, independiente de la cantidad de aglomerados y/o agregados que contiene cada uno de dichos polvos. La duración mínima dada es por lo tanto generalmente la duración que, tal como lo ha constatado el solicitante de manera sorprendente para una intensidad de trituración dada, es necesaria para la obtención ventajosa de las propiedades del material particulado según la invención. Esta se correlaciona directamente con una energía mínima de trituración dada. La fritabilidad es "dada" en el sentido en que, para un polvo de superficie específica dada, tiene un valor dado o específico, que se constata por experimentación. Más allá de esta duración dada, la fritabilidad del material particulado es sensiblemente constante, y la compresibilidad continua aumentando. La compresibilidad es "dada" en el sentido en que, para un valor dado o específico o un valor aproximado o cercano, que se constata generalmente por experimentación. La energía de trituración, es decir en la práctica la duración de trituración para una intensidad de trituración dada, alcanza en general un valor máximo más allá del cual la compresibilidad alcanza un valor constante dado, no evolucionando ya la masa volumétrica del material compacto. Este valor máximo se asocia generalmente a la compacidad máxima (masa volumétrica del material compacto referida a la densidad teórica del compuesto considerado), que es de 0,72 si se considera en la primera aproximación que los cristalitas son esferas.
- 10
- 15
- 20 El valor dado de la compresibilidad y el valor dado de la fritabilidad dependen de parámetros propios de las características de los cristalitas (dimensión, forma, distribución en dimensión) y por lo tanto indirectamente de la superficie de los polvos, pero de manera sorprendente y ventajosa, no dependen de la cantidad de agregados y/o aglomerados del polvo.

25 Las proporciones entre los polvos de la etapa a) son variables. Por ejemplo, en el caso de dos polvos y de una contaminación, explicitada más adelante, de un polvo por otro polvo, el polvo "contaminante" está generalmente presente en una proporción del 0,1 al 1% en peso, respecto del peso total de los dos polvos. En el caso de un primer polvo procedente de un procedimiento de tipo "vía seca" y de un segundo polvo procedente de un procedimiento de tipo "vía húmeda", el primer polvo está en una proporción del 10 al 50% en peso respecto del peso total de los dos polvos.

30 Según la invención, los polvos, que comprenden cada uno dióxido de uranio UO_2 , pueden haber sido introducidos en el triturador simultáneamente, por ejemplo como mezcla, o sucesivamente, por introducción de al menos un polvo en la etapa a) y por introducción posterior durante la etapa b) de al menos otro polvo.

Uno de los puntos fundamentales en el origen de la invención es el descubrimiento sorprendente de las propiedades de materiales particulares que contienen dióxido de uranio UO_2 cuando los polvos están agitados por el triturador vibratorio con al menos una energía mínima de trituración dada, es decir en la práctica durante al menos una duración mínima dada de agitación por un triturador de intensidad de trituración dada, se han puesto de manifiesto dos propiedades sorprendentes del material particulado obtenido: i) la fritabilidad de este material particular ya no variaba, sea cual sea la duración de agitación (y de este modo la energía de trituración) a la cual se ha sometido, y ii) el valor de esta fritabilidad era "universal", en el sentido en el cual era conforme a un valor que es común a los materiales particulados obtenidos a partir de todos los polvos que, aunque presenten valores de superficie específicas adyacentes, seguían teniendo algunas características físicas diferentes, incluso distantes tal como el grado de aglomeración y el grado de agregación de los cristalitas de estos polvos. De este modo, el procedimiento según la invención permite alisar las diferencias de fritado entre al menos dos polvos de dióxido de uranio UO_2 que, aunque presenten entre sí una superficie específica adyacente, posee grados dispares de aglomeración y de agregación de sus cristalitas. Este comportamiento inédito de los polvos sometidos al procedimiento de la invención y el medio que permiten obtenerlo no se han puesto nunca anteriormente de manifiesto. Se ilustran en las figuras 4 y 5 explicitadas en lo sucesivo. Este comportamiento de los polvos presenta varias ventajas decisivas en términos industriales.

35

40

45

De este modo, durante la fabricación de combustible nuclear, en forma de pastillas o caramelos u otras formas, un polvo, antes de una etapa de compactación, es manipulado durante diversas operaciones, lo cual implica transferencias entre dos operaciones sucesivas. Los materiales de transferencia y/o de preparación del polvo, que son generalmente contenedores o medios neumáticos o de cintas transportadoras, pueden entonces retener más o menos polvo. Ahora bien, el fabricante de combustible nuclear recurre a menudo a varios proveedores o tipos de polvos (por ejemplo, un polvo obtenido por un procedimiento de tipo "vía húmeda"). Utiliza de este modo polvos que, aunque siendo de naturaleza química, tienen diferentes orígenes. Ahora bien, este origen diferente se traduce a menudo por una gran variabilidad en el estado de agregación y de aglomeración de los cristalitas que constituyen estos polvos, y por lo tanto por una gran variabilidad en las propiedades de compresibilidad y de fritabilidad de estos mismos polvos.

50

55

Con el fin de que el material denso tenga sin embargo características constantes en términos de dimensiones y de

masa volumétrica, es generalmente necesario: i) bien adaptar las condiciones operativas del procedimiento de fabricación del polvo para cada polvo, lo cual puede revelarse complejo y costoso, sabiendo que puede ser difícil evaluar a la vez el grado de contaminación de un polvo por otro polvo pero también las modificaciones de los parámetros físicos de la mezcla de al menos dos polvos así obtenidos; ii) bien evitar cualquier mezcla entre dos polvos que se utilizan sucesivamente, de ahí la necesidad de lavar los materiales que presentan una retención.

El hecho de anular, por el procedimiento según la invención, las diferencias de aglomeración y de agregación entre al menos dos polvos, encontrándose estos polvos por ejemplo en una mezcla que resulta de la contaminación de un primer polvo por un segundo polvo, conduce de este modo a poder usar de manera indistinta, en una misma instalación, varios polvos de igual naturaleza sin preocuparse de la mezcla involuntaria entre un nuevo polvo y uno antiguo que no se hubiese elaborado por el mismo procedimiento y/o que hubiese permanecido en la instalación después de una retención. Esto representa evidentemente una ganancia de productividad importante.

La invención presenta de este modo un interés muy particular para la obtención de combustible nuclear, en forma de pastillas o caramelos u otras formas, en condiciones flexibles, reproducibles e independientes de las condiciones operativas. Estas numerosas ventajas abren la vía a una estandarización durante la aplicación de condiciones industriales del procedimiento de fritado de los polvos de combustible nuclear.

Con relación al triturador vibratorio y los cuerpos móviles que contiene usados en el procedimiento de la invención, es del mismo tipo, incluso idéntico, que el aplicado en la solicitud de patente FR 2 861 888. Tal triturador vibratorio según la invención es generalmente un dispositivo que incluye una cuba que incluye medios de compresión y de mezcla, que son cuerpos móviles, en el cual la agitación de la cuba se efectúa de tal manera que el polvo que está presente en la misma se desplaza en el volumen de la cuba según tres ejes no coplanares, de manera que dicho polvo se comprima entre los cuerpos móviles y entre los cuerpos móviles y las paredes de la cuba hasta formar un material particulado de mayor densidad respecto del polvo. Hay que resaltar que el experto en la técnica puede operar en un gran intervalo de intensidad de trituración y de energía de trituración que se puede obtener con la ayuda de un triturador vibratorio. En todos los casos, el triturador vibratorio debe permitir la fragmentación de los aglomerados y de los agregados en vez de la trituración de los cristalitos. La energía de trituración desarrollada por el triturador vibratorio utilizado según la invención, puede en particular modificarse cambiando la masa de los desequilibrios, el desvío angular entre los desequilibrios inferior y superior, aumentando la masa de medios, o cambiando su forma o su naturaleza, o modificando la cantidad de polvo.

Según una disposición preferida de la invención, se obtiene al menos un polvo por un procedimiento de síntesis de tipo "vía húmeda" y se obtiene al menos otro polvo por un procedimiento de síntesis de tipo "vía seca".

Según una realización de la invención, al menos uno de los polvos contiene al menos un óxido seleccionado en el grupo constituido por óxido de uranio U_3O_8 , óxido de uranio U_3O_7 , óxido de plutonio PuO_2 y óxido de torio ThO_2 .

Este óxido también se puede añadir a dichos polvos antes y/o durante la realización del procedimiento de fabricación de la invención (etapas a) a c)). Por ejemplo, es posible en el marco de la invención añadir directamente tal óxido como polvo en el triturador.

Cuando los polvos contienen óxido de plutonio PuO_2 , un combustible de tipo MOX ("Mixed Oxyde") se puede realizar entonces ventajosamente.

Según una disposición preferida de la invención, al menos uno de los polvos contiene al menos un aditivo elegido entre óxido de gadolinio Gd_2O_3 , óxido de erbio Er_2O_3 , una sustancia porogénica, tal como por ejemplo oxalato de amonio o azodicarbonamida, un lubricante, tal como estearato de cinc o estearato de calcio, y un agente dopante del fritado, tal como óxido de cromo. Más generalmente, tal aditivo es la mayoría de las veces al menos una sustancia absorbente o moderadora de los neutrones que permite controlar los reactores nucleares o al menos una sustancia que permite fabricar (caso del lubricante), dominar la masa volumétrica (caso de la sustancia porogénica) y la microestructura (caso del agente dopante del fritado del combustible nuclear conformado, por ejemplo en pastilla).

Este aditivo se puede añadir a dichos polvos antes y/o durante la realización del procedimiento de fabricación de la invención (etapas a) a c)).

Según una disposición preferida de la invención, se continúa la agitación mediante dicho triturador de manera a aumentar la compresibilidad del material particulado hasta un valor predeterminado, siguiendo la fritabilidad sensiblemente constante.

En efecto, como se ilustrará en los siguientes ejemplos, una de las particularidades del procedimiento de la invención es que, incluso si la fritabilidad de dicho material particulado ha alcanzado para una energía mínima de trituración dada, es decir en la práctica al término de una duración de agitación mínima dada, un valor óptimo que ya no puede variar, sigue siendo sin embargo posible, en función de las necesidades, ajustar su compresibilidad continuando la agitación de este material durante la etapa b) del procedimiento de la invención. De este modo, en una realización de la

invención, la agitación de la etapa b) se efectúa por dicho triturador de manera a aumentar la compresibilidad del material particulado hasta un valor sensiblemente constante dado, siguiendo la fritabilidad sensiblemente constante.

Finalmente, la invención tiene también por objeto un producto susceptible de obtenerse por el procedimiento de la invención.

5 **Breve descripción de las figuras**

La invención incluye también once figuras 1 a 11 adjuntas, que se explicitan en los siguientes ejemplos 1 a 3.

Para todas las figuras, cada punto referido es generalmente al menos la media de seis muestras exactamente idénticas.

- 10 - La figura 1 representa, para diferentes duraciones de agitación según la etapa b) del procedimiento de la invención, la evolución de la fritabilidad de un material compacto (preforma en bruto) que contiene el material particulado obtenido según la invención a partir de un polvo de dióxido de uranio UO_2 . Esta figura permite que el experto en la técnica determine la duración mínima dada (para una densidad de trituración dada) a partir de la cual se forma el material particulado según la invención en polvos de dióxido de uranio UO_2 de igual naturaleza, sabiendo que, aunque presentan entre sí una superficie específica adyacente, poseen grados dispares de aglomeración y de agregación de sus cristalitas.
- 15 - las figuras 2 y 3 representan la compresibilidad (evolución de la masa volumétrica de un material compacto (preforma en bruto) en función de los diferentes valores de fuerza de conformación aplicados para realizar este material compacto) respectivamente para diferentes polvos y para los materiales particulados obtenidos según la invención a partir de cada uno de estos polvos.
- 20 - las figuras 4 y 5 representan la fritabilidad (evolución de la masa volumétrica de un material denso (preforma fritada) en función de la masa volumétrica del material compacto correspondiente (preforma en bruto) respectivamente para diferentes polvos y para los materiales particulados obtenidos según la invención a partir de cada uno de estos polvos.
- 25 - las figuras 6 y 7 representan la evolución de la retirada volumétrica de los materiales densos (preformas fritadas) en función de la masa volumétrica de las preformas en bruto correspondientes que contienen respectivamente al menos uno de los polvos y uno de los materiales particulados obtenidos según la invención a partir de estos mismos polvos.
- 30 - Las figuras 8 y 9 representan respectivamente la compresibilidad para dos polvos y para la mezcla de estos dos polvos y la compresibilidad para los materiales particulados obtenidos según la invención a partir de cada uno de estos dos polvos y a partir de esta mezcla.
- Las figuras 10 y 11 representan respectivamente la fritabilidad para dos polvos y para la mezcla de estos dos polvos y la fritabilidad para los materiales particulados obtenidos según la invención a partir de cada uno de estos dos polvos y a partir de esta mezcla.

35 Los ejemplos dados sirven para ilustrar la invención y no deben en ningún caso ser considerados como una limitación del objeto de la invención.

Descripción detallada de la invención

La invención se entenderá mejor con los siguientes ejemplos, que ilustran el procedimiento de fabricación de un material denso por el procedimiento de fabricación de un material particulado.

40 Los siguientes ejemplos son totalmente conformes al procedimiento de la invención, en particular cuando se han efectuado sobre un solo polvo a la vez, y no al menos dos, sabiendo que es evidente para el experto en la técnica que cada uno de estos polvos expresa las propiedades de compresibilidad y de fritabilidad según la invención, incluso en presencia de al menos otro polvo como es el caso en el procedimiento de la invención en el cual se consideran al menos dos polvos. Esto se demuestra asimismo en otros ejemplos relativos a una mezcla de dos polvos obtenidos por dos procedimientos de síntesis diferentes.

45 En todos los siguientes ejemplos de realización, las operaciones de preparación, de conformación y de fritado se han efectuado según las mismas condiciones operativas para todos los polvos (o mezclas de polvos), y para todos los materiales particulados (o mezclas de materiales particulados) obtenidos según la invención a partir de los polvos.

50 Estos ejemplos se han realizado en cada una de los polvos (o mezcla de los polvos) de dióxido de uranio UO_2 sintetizados con la ayuda de un procedimiento de tipo "vía húmeda" (polvos VH1, VH2 y VH3) (siendo cada uno de

5 estos polvos sintetizados por un procedimiento ADU (para Amonio Di Uranato de fórmula $U_2O_7(NH_4)_2$), por ejemplo explicitado en la patente US 6235223), pero procediendo cada polvo de tres instalaciones diferentes que no tienen los mismos parámetros de fabricación, lo cual explica sus diferentes características) y de un procedimiento de tipo "vía seca" (polvo VS1). Los polvos VH1, VH2, VH3 y VS1 poseen respectivamente una superficie específica cuyo valor es respectivamente de 3,8 m²/g; 3,0 m²/g; 3,3 m²/g y 2,1 m²/g. Las materias particuladas obtenidas según la invención a partir de los polvos VH1, VH2, VH3 y VS1 poseen respectivamente una superficie específica cuyo valor es respectivamente de 4,2 m²/g; 3,7 m²/g y 2,6 m²/g. El ligero aumento de la superficie específica constatado, cuando se pasa de los polvos a materiales particulados obtenidos a partir de los polvos, se debe generalmente a la aparición de las superficies generadas por la fragmentación de los agregados y de los aglomerados. Lo mismo ocurre cuando se pasa de una mezcla de polvos a una mezcla de materiales particulados obtenidos a partir de esta mezcla de polvos. Para todos los ejemplos, cada punto referido en las figuras es generalmente al menos la media de seis muestras exactamente idénticas.

10 El triturador vibratorio utilizado era un aparato comercializado con el nombre de Vibromil por la Sociedad SWECO. Estaba constituido por una cuba de poliuretano que descansa sobre resortes y que soporta un motor de desequilibrio. La cuba tenía la forma de un toro de sección semicircular.

15 El movimiento de la cuba implicaba el desplazamiento de los cuerpos trituradores móviles (medios) que tenían un triple movimiento. "Subían" contra la pared externa de la cuba y a continuación volvían a caer, se desplazaban a lo largo de la generatriz del toro y tenían un movimiento de rotación sobre si mismos. La amplitud de caída de los medios dependía del desequilibrio, la velocidad de desplazamiento de los medios a lo largo de la generatriz del toro dependía del desvío angular entre el desequilibrio superior y el desequilibrio inferior.

20 Las condiciones utilizadas para estos ejemplos han sido, de manera general, las recomendadas por la sociedad SWECO. De este modo, los parámetros de ajuste de la intensidad de las vibraciones eran la masa del desequilibrio inferior y el desvío angular entre los dos desequilibrios. El desequilibrio inferior estaba constituido por cinco placas de masa total de 575 g. El desvío angular entre el desequilibrio inferior y el desequilibrio superior era de 60°. La masa de medios utilizados era de 36 kg; la masa de polvo (o de mezcla de polvos) triturado durante los ejemplos era de 4 kg. La cuba estaba cerrada por una tapa metálica. Una abertura sobre esta tapa permitía la introducción del o de los polvos. La estanqueidad entre la cuba y la tapa estaba garantizada por juntas tóricas.

25 Antes de su conformación (operación de compactación), se efectuó una operación de preparación de los polvos: los polvos se lubricaron con adición del 0,3% en masa de estearato de cinc durante 10 minutos a 20 revoluciones por minuto con la ayuda de un mezclador suave (demarca Turbula). La mezcla así obtenida se introdujo entonces en un molde cilíndrico. El diámetro del molde era igual a 10 mm y su altura se fijo en 30 mm. El llenado del molde se realizó manualmente terminándose con un enrasamiento. Esta mezcla se compactó entonces y se conformó, a saber una fuerza que podía variar en un intervalo de preferiblemente entre 200 y 600 MPa. Como se vera en lo sucesivo, una de las ventajas del procedimiento según la invención, que lo hace particularmente robusto y reproducible, es que permite justamente alisar las diferencias de fritabilidad de polvos compactados bajo fuerzas de conformación variables. De este modo, el valor de la fuerza de conformación, mientras permanece en el intervalo mencionado anteriormente, no presenta sensiblemente ninguna influencia sobre la fritabilidad para la obtención de un material denso según la invención para los polvos ensayados.

30 La preforma en bruto obtenida al final de la etapa anterior de compactación se sometió a continuación a una etapa de fritado que consistió en calentar la preforma en bruto a partir de la temperatura ambiente hasta 1.000°C según una velocidad de 350°C/h, y a continuación en mantener esta temperatura de 1.000°C durante una hora. A continuación, esta temperatura de 1.000°C se aumentó según una velocidad de 350°C/h hasta 1.700°C, temperatura que se mantuvo durante 4 horas. Finalmente, se efectuó un enfriamiento a una velocidad de 300°C/h. La atmósfera de fritado era de hidrógeno seco. Una atmósfera ligeramente oxidante o reductora humidificada también habría sido apropiada, ya que la atmósfera al final del tratamiento permite la obtención de una fase IO₂ estequiométrica.

Ejemplo 1: Determinación de la duración mínima dada (correspondiente a una energía mínima de trituración dada) durante la cual la agitación se debe efectuar para que se forme el material particulado según la invención.

35 Con el fin de determinar según la invención, la duración mínima dada (correspondiente a una energía mínima de trituración dada) durante o más allá de la cual dicha agitación se debe efectuar para que se forme dicho material particulado, se procedió a un estudio preliminar que consistió en triturar un polvo de dióxido de uranio UO₂ durante una duración variable. Para cada duración de trituración, se tomó una muestra de polvo, y a continuación durante su conformación (operación de compactación), se calculó la masa volumétrica de la preforma en bruto a partir de la pesada y de la metrología de las preformas en bruto. A continuación, se llevó a cabo un fritado tras el cual se obtuvo una preforma fritada, de la cual se midió la masa volumétrica en las mismas condiciones. Tras estas operaciones, se llevó la evolución de la masa volumétrica de la preforma en bruto en función de la masa

volumétrica de la preforma fritada, para cada duración de trituración a una figura tal como la realizada para el polvo VH2 y que se representa a título de ejemplo en la figura 1. Con el fin de determinar la duración mínima dada según la invención, basa entonces con determinar a partir de que duración de trituración, la fritabilidad del polvo se volvía sensiblemente constante. En el marco del polvo VH2, se estimó que esta duración era de 90 minutos, no constatándose ninguna evolución significativa de la fritabilidad para una duración de 120 minutos, como se ha ilustrado en la figura 1. Evidentemente, el experto en la técnica puede, mediante un ensayo de igual naturaleza, realizar una medición de duración mínima dada (correspondiente a una energía mínima de trituración dada), para una energía mínima de trituración dada, para una intensidad de trituración dada y para un polvo dado.

Ejemplo 2: caracterización de la propiedad de compresibilidad de los materiales particulados obtenidos según la invención en los polvos VH1, VH2, VH3 y VS1.

Los polvos VH1, VH2, VH3 y VS1, y los materiales particulados obtenidos según la invención a partir de estos polvos experimentaron a continuación las operaciones de preparación y de conformación en las condiciones operativas anteriormente mencionadas con el fin de formar preformas en bruto de las cuales se midió cada masa volumétrica según el modo operativo anterior. La evolución de la masa volumétrica de estas ocho preformas en bruto en función de la fuerza de conformación aplicada se trasladó a las figuras 2 y 3.

El conjunto de las operaciones descritas en el párrafo anterior se renovó en una mezcla de polvos constituida en peso por el 50% de VH1 + el 50% de VS1, así como en el material particulado obtenido según la invención a partir de esta mezcla. La mezcla poseía una superficie específica de 2,64 m²/g y el material particulado una superficie específica de 3,21 m²/g.

Se constató (Cf. figura 2) que la masa volumétrica de la preforma en bruto que contenía los polvos aumentó con la fuerza de conformación. Su valor era prácticamente igual para los polvos VH1, VH3 y VS1, solo la del polvo VH2 era ligeramente inferior a la de los otros. Se hizo una constatación similar para la mezcla de los polvos VH1+VS1 (Cf. figura 8).

En lo referente a los materiales particulados, todos procedentes de una etapa b) para la cual la duración mínima dada era de 90 minutos, se constató en la figura 3 un aumento de la compresibilidad para todos estos materiales. Este aumento era de aproximadamente el 4% para las fuerzas bajas (200 MPa) y del 2% para las fuerzas más elevadas (600 MPa). Se hizo una constatación similar para la mezcla de los polvos VH1+VS1 (Cf. figura 9).

Hay que resaltar por lo tanto que, para una fuerza de conformación dada y para una duración dada de agitación, aquí igual a la duración mínima dada, la compresibilidad de estos diferentes materiales es sensiblemente constante después de la aplicación del procedimiento según la invención, y para todos los polvos (o mezcla de polvos) el aumento de masa volumétrica en función de la fuerza aplicada es menos importante. Esta menor dependencia de la masa volumétrica de las preformas en bruto en función de la fuerza aplicada permite ventajosamente reducir el desvío en la cilindricidad anteriormente mencionada, en el caso de conformación de combustible nuclear en pastilla sensiblemente cilíndrica.

Ejemplo 3: caracterización de la fritabilidad de los materiales particulados obtenidos según la invención a partir de los polvos VH1, VH2, VH3 y VS1.

Las catorce preformas en bruto (de las cuales dos contienen la mezcla de polvos VH1 + VS1) obtenidas en el ejemplo 2 experimentaron una operación de fritado en las condiciones operativas anteriormente mencionadas con el fin de formar preformas fritadas. La masa volumétrica de cada preforma en bruto y la masa volumétrica de cada preforma fritada se midieron según el modo operativo anterior.

La fritabilidad se trasladó a las figuras 4 y 5 para las preformas anteriormente mencionadas que contienen un solo polvo y a las figuras 10 y 11 para las preformas anteriormente mencionadas que contienen una mezcla de polvos.

Se constató en la figura 4 que los polvos, sobre los cuales no se aplicó la etapa b) del procedimiento según la invención, presentaron fritabilidades muy diferentes unas de otras mientras que sus compresibilidades eran próximas las unas de las otras. Se hizo una constatación similar para la mezcla de los polvos VH1+VS1 (Cf. figura 10).

Por otra parte, se constató en la figura 5 que la aplicación durante 90 minutos de la etapa b) del procedimiento de la invención condujo a una fritabilidad sensiblemente constante y sensiblemente idéntica, sea cual sea el material particulado considerado. Se hizo una constatación similar para la mezcla de los polvos VH1+VS1 (Cf. figura 11).

Asimismo, sea cual sea la masa volumétrica de la preforma en bruto elaborada a partir de este mismo material particulado, la masa volumétrica de las preformas fritadas correspondientes eran de 10,61 al 10,71 g/cm³, a saber una variación de menos del 1% de la masa volumétrica. Este desvío es inferior a la tolerancia en la masa volumétrica generalmente especificada para la fabricación de material combustible nuclear, en forma de pastillas o

caramelos u otras formas. Además, si se restringe el dominio de fuerza aplicada de 300 a 500 MPa, que es el dominio de fuerza generalmente utilizado industrialmente, las masas volumétricas fritadas son todas de 10,66 a 10,70 g/cm³.

5 De estos diferentes ejemplos se desprende entonces, en particular, de las figuras 3 y 5 así como de las figuras 9 y 11, que una de las particularidades del procedimiento de la invención, es que, incluso si la fritabilidad del material particulado ha alcanzado al cabo de una duración mínima dada de agitación un valor óptimo que ya no puede variar sensiblemente, sigue sin embargo siendo posible, en función de las necesidades, ajustar su compresibilidad continuando la agitación de este material.

10 A partir de ese momento se puede ajustar la compresibilidad de los polvos (o de la mezcla de los polvos) sin modificar la masa volumétrica de la preforma fritada que es generalmente un valor especificado por el conceutor. De este modo, si se cambia de polvo (o de mezcla de polvos) en el procedimiento de fabricación de material combustible, con el fin de mantener constante la masa volumétrica de la preforma fritada, bien i) se adapta la duración de trituración y no se cambia la fuerza de conformación para obtener la misma masa volumétrica de la preforma en bruto, bien ii) se mantiene la duración de trituración constante (superior o igual a la duración mínima dada según la invención) y se adapta la fuerza de conformación para obtener una densidad en bruto constante 15 (véase la figura 3). La flexibilidad y la robustez del procedimiento son por lo tanto significativas.

Esta muy baja dependencia de la masa volumétrica de las preformas fritadas en función de la masa volumétrica de las preformas en bruto permite ventajosamente dominar el aspecto dimensional sin modificar la masa volumétrica de las preformas fritadas. Asimismo, al no depender generalmente la retirada más que de la masa volumétrica en 20 crudo del polvo (o de la mezcla de polvos) considerado, basta anticipar la retirada durante el fritado en las cotas de la preforma en bruto, por ejemplo obteniendo una preforma en bruto que, respecto de la preforma fritada, tenga dimensiones superiores de un valor correspondiente a la retirada. De este modo, después del fritado, sea cual sea el origen del polvo (o los orígenes de los polvos que constituyen la mezcla de polvos), se obtiene según la invención un objeto en la cota o lo más próximo posible de la cota (reducción de las necesidades de rectificación) modificando 25 muy escasamente, y en el intervalo especificado, la masa volumétrica de las preformas fritadas. La constancia, para una masa volumétrica de preforma en bruto dada, en el valor de la retirada para diferentes polvos cuando éstos son agitados según el procedimiento de la invención, se ilustra en las figuras 6 y 7.

30 Esto representa una ventaja decisiva, en particular en términos de productividad y de seguridad, durante la aplicación de la invención para la fabricación de combustible nuclear, en forma de pastillas o caramelos u otras formas, en condiciones industriales.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de fabricación de un material denso que contiene dióxido de uranio UO_2 , comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas sucesivas:

- 5 a) se introduce en un triturador vibratorio al menos dos polvos que incluyen cada uno dióxido de uranio UO_2 , obteniéndose al menos dos polvos por dos procedimientos de síntesis diferentes;
- b) se realiza con la ayuda de dicho triturador una agitación de dichos polvos, con el fin de formar un material particulado;
- c) se introduce dicho material particulado en un molde;
- 10 d) se aplica sobre dicho material particulado una fuerza de conformación, con el fin de obtener un material compacto;
- e) se procede al fritado de dicho material compacto para obtener el material denso.

caracterizándose dicho procedimiento porque

- dicho triturador es un triturador vibratorio,
- 15 - cada polvo tiene una superficie específica adyacente a la de cualquier otro polvo que contiene dióxido de uranio introducido en dicho triturador;
- se realiza con la ayuda de dicho triturador la agitación de dichos polvos, con el fin de formar un material particulado, siendo la intensidad de trituración suficiente para fragmentar los aglomerados y los agregados presentes en los polvos sin que por ello se fragmenten los cristalitas presentes en los polvos, y siendo la energía de trituración proporcionada a los polvos tal que prácticamente todos los aglomerados y los agregados son destruidos;
- 20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se obtiene al menos un polvo por un procedimiento de síntesis de tipo "vía húmeda" y se obtiene al menos otro polvo por un procedimiento de tipo "vía seca".

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el cual al menos uno de los polvos contiene al menos un óxido elegido en el grupo constituido por óxido de uranio U_3O_8 , óxido de uranio U_3O_7 , óxido de plutonio PuO_2 y óxido de torio ThO_2 .

25

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual al menos uno de los polvos contiene al menos un aditivo elegido entre óxido de gadolinio Gd_2O_3 , óxido de erbio Er_2O_3 , una sustancia porogénica, un lubricante y un agente dopante del fritado

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la agitación de la etapa b) se efectúa durante al menos una duración mínima dada para que se forme un material particular cuya fritabilidad es sensiblemente constante, siendo, además, la compresibilidad y la fritabilidad de dicho material particulado, cada una sensiblemente un valor dado, independiente de la cantidad de aglomerados y/o de agregados que contiene cada uno de dichos polvos.

30

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la agitación de la etapa b) se efectúa por dicho triturador para aumentar la compresibilidad del material particulado hasta un valor sensiblemente constante dado, manteniéndose la fritabilidad sensiblemente constante.

35

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la etapa d) se efectúa bajo una fuerza de 200 a 1200 MPa, de preferencia de 200 a 1000 MPa, más preferencialmente de 200 a 600 MPa, más preferencialmente todavía de 300 a 500 MPa.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual cada polvo tiene una superficie específica que difiere en más de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, de preferencia de 2 a $5 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferencialmente de 2 a $3 \text{ m}^2/\text{g}$ de la de cualquier otro polvo de dióxido de uranio introducido en dicho triturador.

40

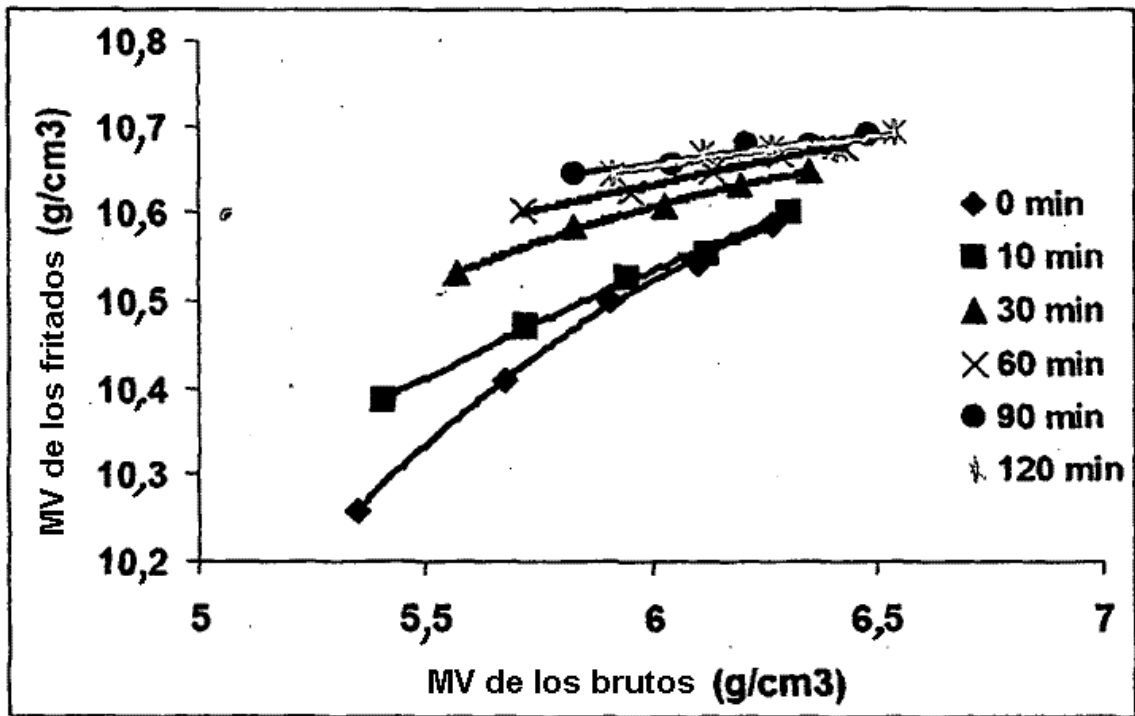


FIG. 1

FIG. 2

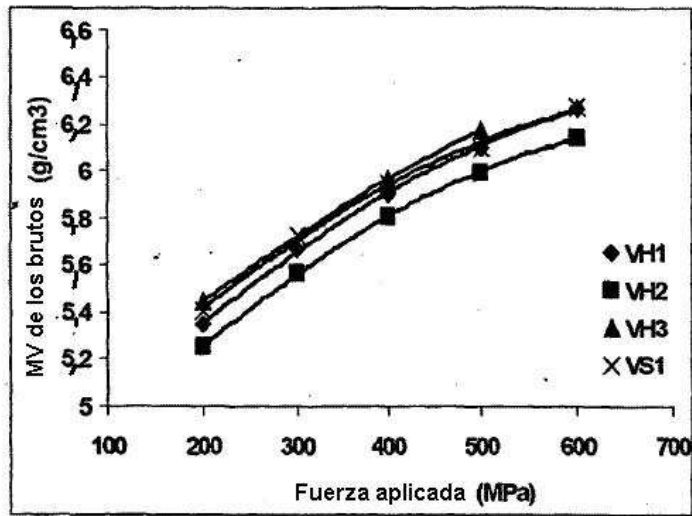


FIG. 3

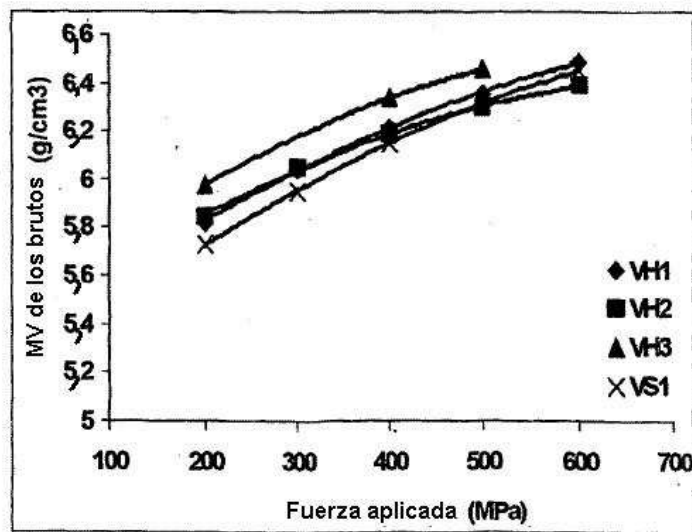


FIG. 4

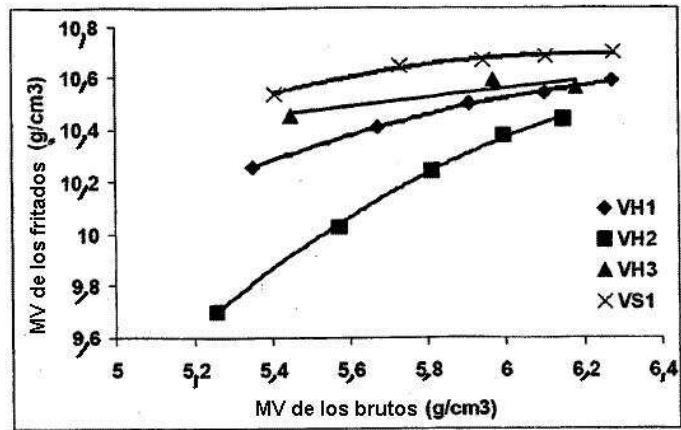


FIG. 5

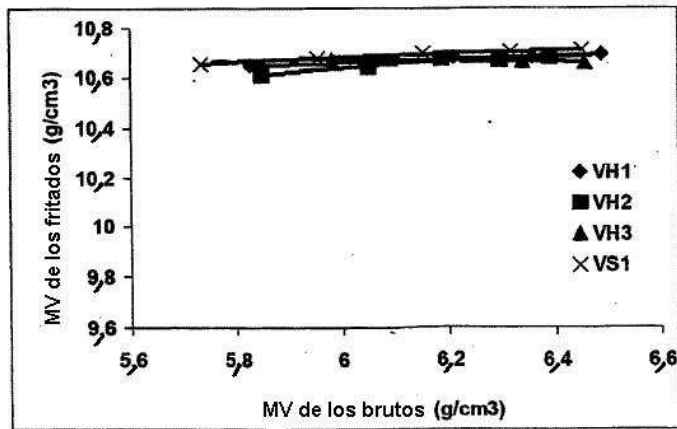


FIG. 6

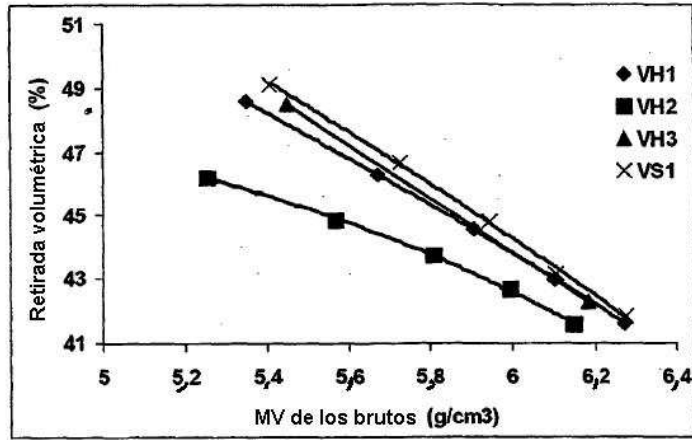


FIG. 7

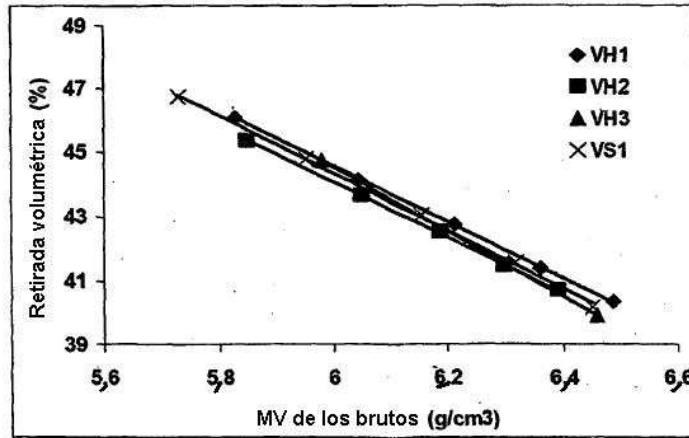


FIG. 8

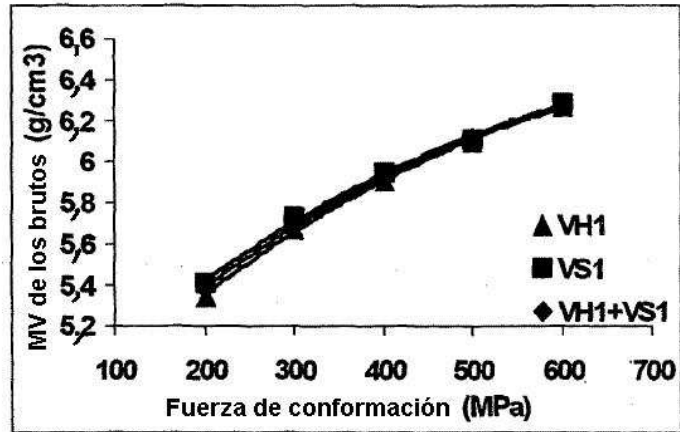


FIG. 9

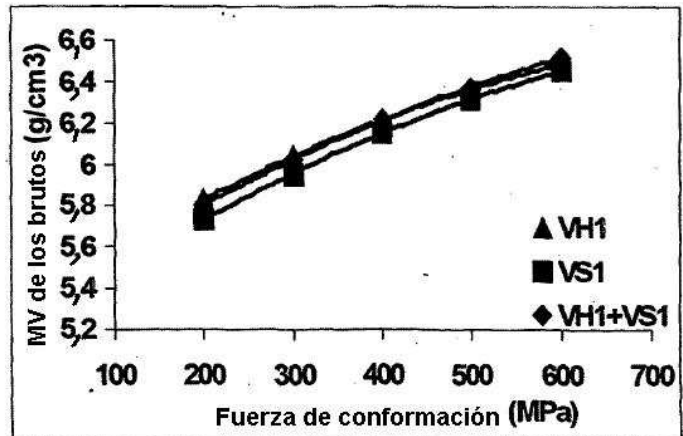


FIG. 10

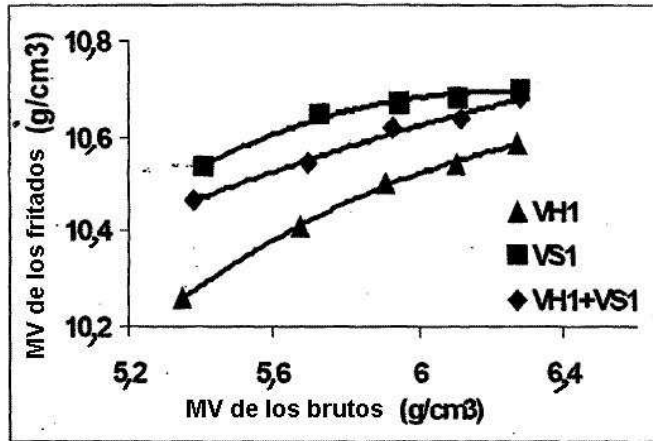


FIG. 11

