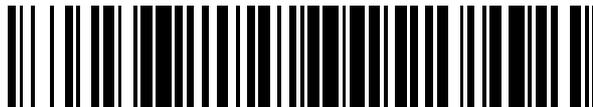


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 990**

51 Int. Cl.:

C01G 43/00 (2006.01)

G21C 3/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2014 PCT/IB2014/060971**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14177980**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2014 E 14722782 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2991932**

54 Título: **Nuevo material a base de uranio, de gadolinio y de oxígeno, y su utilización como veneno neutrónico consumible**

30 Prioridad:

29.04.2013 FR 1353910

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.07.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D", 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**PIECK, DARIO;
DESGRANGES, LIONEL;
MATHERON, PIERRE y
PONTILLON, YVES**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 626 990 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

Nuevo material a base de uranio, de gadolinio y de oxígeno, y su utilización como veneno neutrónico consumible

5 La presente invención se refiere a un nuevo material a base de uranio, de gadolinio y de oxígeno, que presenta una fase cristalina enriquecida en gadolinio.

Tal material es particularmente ventajoso en el ámbito de su utilización como veneno neutrónico consumible en un elemento combustible nuclear, utilizado por ejemplo en reactores nucleares de agua ligera.

10 Como en cualquier tipo de industria, la producción de nucleoelectricidad debe responder a las realidades económicas. Para unas centrales nucleares sin recarga de combustible en línea, como es el caso de los reactores nucleares de agua ligera (REL), como por ejemplo unos reactores de agua presurizada (REP), la reducción de los costes de producción pasa por un alargamiento de las campañas de funcionamiento del reactor. Así, el efecto económicamente perjudicial de las paradas para recarga de combustible y tiempo para el mantenimiento de las centrales puede ser limitado.

15 El alargamiento de la duración de funcionamiento, dicho de otra manera la realización de ciclos largos, necesita sin embargo una reserva de reactividad suplementaria del combustible, es decir un incremento del enriquecimiento del combustible inicial. Sin embargo, es imperativo poder compensar este aumento de la reactividad del combustible con un exceso de anti-reactividad al principio del ciclo.

20 Actualmente, esta necesidad incrementada de anti-reactividad, en particular en los reactores de agua presurizada, está asegurada esencialmente por la presencia de boro en forma de ácido bórico, disuelto en concentraciones variables en el refrigerante o moderador del circuito primario. El boro actúa como veneno para los neutrones. La distribución homogénea del boro en el núcleo presenta la ventaja de no perturbar la distribución de potencia del reactor nuclear.

25 Por otro lado, el aumento del contenido en boro solubilizado en el circuito primario es susceptible de generar ciertos problemas, en particular en términos de degradación del coeficiente de reactividad del moderador, de corrosión y de seguridad de la instalación, como se expone en el documento FR 2 789 404, y de aumento de la producción de tritio.

30 De hecho, el boro solubilizado es susceptible de dilatarse durante un aumento de temperatura induciendo así una contribución positiva al coeficiente de reactividad del reactor (α_m). La cantidad de boro disuelto debe por lo tanto ser imperativamente mantenida por debajo de un límite máximo, para respetar el criterio de un coeficiente de reactividad del moderador negativo ($\alpha_m < 0$) en todas las condiciones de funcionamiento del reactor.

35 Por otro lado, la introducción de cantidades suplementarias de ácido bórico H_3BO_3 puede inducir unos problemas de corrosión directa, pero también, como se explica en el documento FR 2 789 404, de corrosión indirecta inducida por ejemplo por el litio, introducido como agente de control de pH para compensar la cantidad de ácido bórico.

40 Por otro lado, el riesgo de dilución intempestiva del boro se considera como uno de los iniciadores principales del accidente de tipo inserción de reactividad o "RIA" durante estudios de seguridad de los reactores.

45 Finalmente, las reacciones de activación neutrónica sobre el boro constituyen la fuente principal de producción, en el circuito primario, de tritio ($B^{10} + n \rightarrow H_3 + 2He^4$), elemento radionucleido indeseable, y del cual se busca reducir los residuos en el medioambiente por razones de seguridad y de radioprotección.

50 En consecuencia, para reducir la cantidad de boro necesaria para el control de la reactividad, en particular al principio del ciclo, se han considerado diversos venenos consumibles, diferentes del boro soluble, o utilizados en conjunción con éste.

55 Por "veneno neutrónico" se entiende un elemento dotado de un poder elevado de captura de los neutrones y utilizado para compensar, por lo menos en parte, el excedente de reactividad de los medios fisibles. Se habla de veneno neutrónico "consumible", también denominado "absorbente o capturante neutrónico temporal" para designar un veneno que desaparece progresivamente durante el funcionamiento del reactor nuclear. Estos venenos son generalmente a base de gadolinio, de erbio, de samario, de europio u otro isótopo que, tras una captura neutrónica, produce un isótopo de baja sección eficaz de absorción.

60 Entre los venenos consumibles, el gadolinio en estado sólido es el más utilizado. De manera ventajosa, la densidad del gadolinio varía sólo débilmente con la temperatura, no induce una contribución positiva al coeficiente de reactividad del moderador α_m . De los 25 isótopos conocidos del gadolinio (de ^{142}Gd a ^{164}Gd), sólo siete son estables. Entre ellos, los más absorbentes son ^{155}Gd y ^{157}Gd , representando estos dos isótopos casi el 100% de la absorción relacionada con el gadolinio natural. Tras la captura neutrónica, los isótopos 155 y 157 del gadolinio se transmutan en isótopos 156 y 158 respectivamente, siendo estos dos isótopos sin embargo de secciones eficaces muy bajas. Esta propiedad hace del gadolinio un veneno consumible de los más elegidos.

65

Por otra parte, a la diferencia del boro, la concentración en gadolinio en estado sólido en el combustible no puede ser controlada por un sistema externo. El gadolinio disminuye y desaparece con el consumo del combustible.

5 En la actualidad, el gadolinio se utiliza generalmente en forma de óxido, Gd_2O_3 , mezclado en proporción adecuada con el óxido de uranio UO_2 , o una mezcla de materiales fisibles, para formar unas pastillas de combustible de un cierto número de barras en un ensamblaje combustible nuclear.

10 Se distinguen dos grandes formas de inclusión del gadolinio en las cerámicas nucleares: las inclusiones homogéneas y las inclusiones heterogéneas.

15 En el ámbito de las inclusiones homogéneas, se puede mencionar en particular unas pastillas homogéneas constituidas de una solución sólida de $(U,Gd)O_2$. Sin embargo, los contenidos en Gd_2O_3 de estas pastillas no exceden del 20% en peso, con el fin de permanecer en el campo de la solución sólida FCC (cúbico con caras centradas) del sistema $UO_2-Gd_2O_3$. A título de ejemplo, el documento FR 2 536 571 describe la utilización, en pastillas de óxido uranio, de óxido de gadolinio Gd_2O_3 como absorbente neutrónico, en un porcentaje ponderal inferior al 12%. Las soluciones sólidas del sistema $UO_2-Gd_2O_3$ muestran no obstante una disminución importante de la conductividad térmica con respecto a UO_2 , lo que obliga a disminuir la generación de potencia reduciendo el enriquecimiento de ^{235}U y por lo tanto aumenta la penalización sobre la generación de energía durante el ciclo de combustible.

En lo que se refiere a las formas de inclusiones heterogéneas, el gadolinio puede ser distribuido en las pastillas de combustible nuclear, en forma de macro-masas, o también estar presentar según una distribución radial específica.

25 Una distribución de tipo macro-masas de Gd_2O_3 tal como se considera por Balestrieri [1], presenta la ventaja de una conductividad térmica más elevada que la obtenida con una solución sólida $UO_2-Gd_2O_3$ mencionada anteriormente. Sin embargo, el óxido de gadolinio Gd_2O_3 es susceptible de plantear unos problemas de incompatibilidad con el UO_2 (en particular en términos de dilatación anisotrópica) y de solubilidad en agua (en condiciones típicas de operación de un reactor de agua presurizada, por ejemplo), lo que dificulta su utilización en pastillas de UO_2 .

30 Por otro lado, ya se han propuesto varias variantes de distribución radial de gadolinio de pastillas de combustible, en asociación o no con otros venenos consumibles.

35 Así, el documento US 4,671,927 describe la utilización, en pastillas para barras de combustible nuclear, de una mezcla híbrida de Gd_2O_3 (del 1 al 20% en peso) y de partículas de carburo de boro.

40 El documento US 4,587,087 propone unas pastillas de combustible nuclear que comprende un núcleo de material fisible, por ejemplo de óxido de uranio, recubierto de una primera capa que comprende principalmente boro, eventualmente en asociación con otros venenos consumibles, y de una segunda capa de material hidrófobo formada principalmente de niobio.

El documento US 3,122,484 utiliza una capa de cadmio, gadolinio o samario en superficie de placas de UO_2 (tipo MTR).

45 Asimismo, el documento US 4,668,468 propone la utilización, en algunas barras del ensamblaje, de pastillas que presentan un envenenamiento radial según diferentes variantes de distribución, con el fin de minimizar la cantidad de veneno neutrónico necesaria para el control de la reactividad. Describe más particularmente unas pastillas que comprenden, o bien a nivel de su zona interna, o bien a nivel de su zona externa, una mezcla homogénea de gadolinio y de uranio enriquecido. Asimismo, en el documento US 4,678,629 se proponen unas pastillas que presentan una parte interna cilíndrica que comprende del 4 al 8% en peso de Gd_2O_3 mezclado con uranio natural o empobrecido, y una parte externa anular formada de UO_2 enriquecida en ^{235}U .

50 Finalmente, el conjunto de las variantes de realización presentadas en estos documentos utiliza Gd_2O_3 sin combinación química con el UO_2 (macro-masas de Gd_2O_3 , por ejemplo) o una mezcla de UO_2 y de Gd_2O_3 en la que el óxido de gadolinio Gd_2O_3 no excede del 20% en peso de la mezcla.

Estas formas de inclusión se vuelven unos materiales conocidos del diagrama de fase U-Gd-O: UO_2 , soluciones sólidas $(U, Gd)O_2$ y Gd_2O_3 .

60 Existe otra fase clasificada en la bibliografía [2][3] del sistema U-Gd-O, enriquecido en gadolinio. Esta fase Gd_6UO_{12} , más conocida bajo la denominación fase "Delta" es de estructura cristalográfica de tipo romboédrico y pertenece al grupo de simetría R3 (puede también ser indexada en una estructura hexagonal).

65 Se detallan en la bibliografía dos tipos de métodos de obtención de la fase Gd_6UO_{12} a escala de laboratorio: a partir de polvos co-triturados de UO_2 , y de Gd_2O_3 [2], o a partir de U_3O_8 [3]-

Desafortunadamente, la fase Delta resulta inestable en condiciones de sinterizado a alta temperatura, típicamente utilizadas para la elaboración de pastillas de UO_2 . Por lo tanto, no es posible considerar su utilización como veneno consumible de pastillas de combustible nuclear.

5 Actualmente, se considera un aumento del enriquecimiento de los combustibles por los principales diseñadores/construtores/explotadores de reactores nucleares así como la limitación/reducción de la utilización de boro. En consecuencia, para este aumento del enriquecimiento y de las problemáticas anteriores de las técnicas
10 actuales de aportación de antirreactividad, sigue habiendo una necesidad de optimizar el envenenamiento de las cerámicas de UO_2 , de los ensamblajes nucleares con gadolinio, con el fin de permitir un control de la reactividad en condiciones normales de explotación de un reactor nuclear, reduciendo, incluso suprimiendo, la utilización del boro en el reactor.

La presente invención tiene como objetivo precisamente proponer un nuevo material U-O-Gd que presenta una fase
15 cristalina enriquecida en gadolinio y compatible con su utilización como veneno neutrónico consumible de un elemento combustible nuclear, por ejemplo para unas pastillas.

Así, la presente invención se refiere, según un primer aspecto, a un material a base de uranio (U), de gadolinio (Gd)
20 y de oxígeno (O) que presenta una fase cristalina de estructura cristalográfica de tipo cúbico, con una relación atómica $\text{Gd}/[\text{Gd}+\text{U}]$ que va de 0,6 a 0,93, estando el uranio presente en el grado de oxidación +IV y/o +V.

De manera sorprendente, los inventores han descubierto que era posible acceder a un material U-O-Gd que
25 presenta una fase cristalina rica en gadolinio y estable en las condiciones de sinterizado de una pastilla de combustible.

Como se detalla a continuación en el texto, los inventores han puesto en evidencia más particularmente dos fases
30 cristalinas diferentes, que se denominarán a continuación en el documento, "fase C1" y "fase C2", así como un dominio bifásico, mezcla de estas dos fases cristalinas.

El material según la invención se puede utilizar ventajosamente como veneno neutrónico consumible de un elemento
35 combustible nuclear.

De este modo, como se detalla a continuación en el texto, se produce en las mismas condiciones de sinterizado que
40 el óxido de uranio; es co-sinterizable con el UO_2 , lo que permite su utilización en pastillas de combustible nuclear.

Así, según otro de sus aspectos, la presente invención tiene como objetivo la utilización de un material tal como se
45 ha definido anteriormente, como veneno neutrónico consumible de un elemento combustible nuclear, por ejemplo para un reactor nuclear de agua ligera o de agua pesada.

El material según la invención se puede utilizar así en pastillas utilizadas para unas barras de ensamblaje de
50 combustible nuclear, o también en combustibles nucleares de tipo placas.

Como se ilustra en los ejemplos siguientes, resulta posible, ajustando el número de barras según la invención, la
55 proporción de veneno consumible según la invención de las pastillas que lo constituyen, y/o el vector isotópico de gadolinio, diseñar unos ensamblajes de combustible nuclear que permitan acercarse al comportamiento de un reactor "ideal", dicho de otra manera de maniobrar de manera óptima el reactor.

En particular, la evolución de la reactividad del reactor se puede controlar mejor con la utilización de pastillas
60 conformes a la invención que con pastillas homogéneas clásicas constituidas de una solución sólida de (U, Gd) O_2 .

Por otro lado, de manera ventajosa, la utilización del material según la invención permite reducir, incluso librarse
65 totalmente, del uso de otros venenos absorbentes/neutrónicos. En particular, permite reducir, incluso suprimir totalmente el uso de boro disuelto en el circuito primario de refrigeración del reactor y/o disuelto en el moderador. La utilización del material según la invención como veneno neutrónico consumible permite así paliar los inconvenientes, discutidos anteriormente, inducidos por recurrir a cantidades importantes de boro, en particular reducir los problemas de corrosión, de producción de tritio y de riesgo de accidente de reactividad.

Otras características, ventajas y modos de aplicación del material según la invención resaltarán mejor a partir de la
60 lectura de la descripción detallada siguiente, de los ejemplos de realización de la invención y con el examen de los dibujos anexos.

A continuación en el texto, las expresiones "comprendido entre...y...", "que va de ...a..." y "que varía de ...a..." son
65 equivalentes y pretenden significar que los límites están incluidos, salvo que se mencione lo contrario.

Salvo que se indique lo contrario, la expresión "que comprende/ que comprende un(a)" debe ser entendida como
"que comprende/que comprende al menos un(a)".

Material de la invención

5 Como se ha evocado anteriormente, el material a base de uranio (U), de gadolinio (Gd) y de oxígeno (O) según la invención, se caracteriza por una fase cristalina de estructura cristalográfica de tipo cúbico, con una relación atómica Gd/[Gd+U] que va de 0,6 a 0,93, estando el uranio presente en un grado de oxidación +IV y/o +V.

Según una primera variante de realización, el material según la invención presenta una fase cristalina, denominada a continuación fase "cúbica 1" o "C1", cuya relación atómica Gd/[Gd+U] está comprendida entre 0,79 y 0,93.

10 Esta fase C1 presenta más particularmente una estructura cristalográfica de tipo cúbico de parámetro de malla (a_1), similar a la de c-Gd₂O₃ (parámetro de malla de aproximadamente 10,83 Å), comprendido entre 10,8 y 10,9 Å.

Según una segunda variante de realización, el material según la invención presenta una fase cristalina, denominada a continuación fase "cúbica 2" o "C2", cuya relación atómica Gd/[Gd+U] está comprendida entre 0,6 y 0,71.

15 Esta fase C2 presenta más particularmente una estructura cristalográfica de tipo cúbico de parámetro de malla (a_2) similar a la del UO₂ (parámetro de malla de aproximadamente 5,47 Å), comprendido entre 5,3 y 5,5 Å.

20 Según otra variante de realización, el material según la invención es de tipo bifásico, que presenta al mismo tiempo una fase cúbica 1 y una fase cúbica 2 tales como se han definido anteriormente.

Dicho de otra manera, el material según esta tercera variante, presenta una fase cristalina con una relación atómica Gd/[Gd+U] global estrictamente superior a 0,71 y estrictamente inferior a 0,79.

25 El uranio presente en un material de la invención, según una u otra de las variantes antes citadas, puede ser el uranio natural (mezcla de ²³⁴U, ²³⁵U y ²³⁸U).

Según un modo de realización particular, puede tratarse de uranio cuya composición isotópica natural está modificada, en particular uranio isotópicamente enriquecido en ²³⁵U o uranio isotópicamente empobrecido en ²³⁵U.

30 Asimismo, el gadolinio presente en un material según la invención puede ser un gadolinio natural (mezcla de ¹⁵²Gd/¹⁵⁴Gd/¹⁵⁵Gd/¹⁵⁶Gd/¹⁵⁷Gd/¹⁵⁸Gd/¹⁶⁰Gd).

35 Según otro modo de realización particular, puede tratarse de gadolinio cuya composición isotópica natural está modificada en su relación ¹⁵⁵Gd/Gd_{total} y/o en su relación ¹⁵⁷Gd/Gd_{total}, en particular con un contenido en ¹⁵⁵Gd y/o ¹⁵⁷Gd incrementado en comparación con el gadolinio natural.

A título de ejemplo, el gadolinio del material según la invención puede presentar los vectores isotópicos siguientes: 100% ¹⁵⁵Gd; 50 % ¹⁵⁵Gd + 50% ¹⁵⁷Gd.

40 Como se ilustra en el ejemplo 4 siguiente y en las figuras 7.a. y 8, es posible, haciendo variar el vector isotópico en gadolinio, más precisamente las relaciones isotópicas ¹⁵⁵Gd/Gd_{total} y/o ¹⁵⁷Gd/Gd_{total}, obtener una cinética de agotamiento del gadolinio controlada.

45 *Preparación del material según la invención*

Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material tal como se ha definido anteriormente, que comprende una etapa de sinterizado a una temperatura que va de 1200 a 2200°C, y bajo atmósfera reductora, de un polvo formado de una mezcla de óxido de uranio y de óxido de gadolinio (Gd₂O₃), en proporciones tales que el gadolinio está presente en el polvo final en una relación atómica Gd/[Gd+U] que va de 0,6 a 0,93.

50 El óxido de uranio puede ser más particularmente el dióxido de uranio (UO₂) o un óxido superior tal como U₃O₈ (octaóxido de triuranio).

55 Según un modo de realización particular, el polvo está formado por mezclado de un primer polvo de dióxido de uranio UO₂, y de un segundo polvo de óxido de gadolinio Gd₂O₃, en una relación ponderal Gd₂O₃/(UO₂ + Gd₂O₃) superior o igual al 40% en peso.

60 Por supuesto, pertenece al experto en la materia adaptar las proporciones utilizadas en óxido de uranio y en óxido de gadolinio, para obtener la proporción deseada en gadolinio en el polvo final.

La etapa de sinterizado puede ser realizada sobre el polvo, previamente a su utilización en un elemento combustible nuclear, por ejemplo para una pastilla.

65 Alternativamente, esta etapa de sinterizado se puede efectuar durante la elaboración del elemento combustible

nuclear. En particular, en el caso de la elaboración de una pastilla según la invención, como se detalla a continuación en el texto, el sinterizado puede ser realizado a nivel del polvo depositado en forma de una barbotina en la superficie de una pastilla que comprende al menos un material fisible, incluso fértil (pastilla cruda simplemente prensada por compactación, o pre-sinterizado), por sinterizado global de la pastilla. El material de la invención se forma entonces directamente sobre la pastilla, al final del sinterizado.

La etapa de sinterizado bajo atmósfera reductora se puede efectuar mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia.

Se puede realizar por calentamiento del polvo a una temperatura que va de 1200 a 2200°C, en particular de 1600 a 1800°C.

Por "atmósfera reductora" se entiende una atmósfera que presenta un potencial de oxígeno, pO_2 , inferior a -300 kJ/mol, en particular comprendido entre -550 kJ/mol y -300 kJ/mol durante la sinterización.

La atmósfera reductora puede ser más particularmente una atmósfera que incorpora hidrógeno, por ejemplo una atmósfera de argón (con potencialmente algunos ppm de impureza de O_2) adicionada al 5% molar de hidrógeno.

De manera general, la duración de la sinterización puede ser superior o igual a 1 hora, en particular va de 3 a 8 horas.

Aplicaciones del material como veneno consumible

Como se indica precisamente, el material según la invención encuentra una aplicación particularmente ventajosa como veneno neutrónico consumible de un elemento combustible nuclear.

Puede por ejemplo ser utilizado para controlar la reactividad en el ámbito del funcionamiento de reactores nucleares de agua ligera (REL), por ejemplo para unos reactores de agua presurizada o unos reactores de agua hirviendo, o también para unos reactores de agua pesada (protóxido de deuterio D_2O).

De manera general, se entiende por "reactor nuclear" el sentido habitual del término actualmente, a saber unas centrales de producción de energía a partir de reacciones de fisión nucleares que utiliza unos elementos combustibles en los que se producen las fisiones que liberan la potencia calorífica, siendo esta última extraída de los elementos por intercambio térmico con un fluido termoportador que asegura su enfriamiento.

El material puede así ser realizado en unos elementos combustibles nucleares, clásicamente encontrados en las instalaciones nucleares, de tipo barras formadas de una pluralidad de pastillas apiladas las unas sobre las otras, o también de tipo placas, como se describe más precisamente a continuación en el texto.

Por supuesto, la invención no está limitada a las variantes específicas de realización descritas a continuación.

Pastilla de combustible nuclear

La presente invención se refiere, según otro de sus aspectos, a una pastilla de combustible nuclear que comprende un material tal como se ha definido anteriormente.

Como se ha evocado anteriormente, las pastillas designan unos elementos combustibles de cerámica de forma cilíndrica, y cuyo apilamiento en un tubo de recubrimiento constituye una barra de un ensamblaje nuclear.

Según un modo de realización particularmente preferido, una pastilla según la invención es una pastilla heterogénea, como se representa en la figura 1, formada de al menos una parte interior, en particular cilíndrica (1), que comprende al menos un material fisible, incluso fértil; y recubierta de una parte externa anular (2) formada en todo o en parte de un material según la invención.

Preferentemente, la pastilla de la invención es de forma cilíndrica, a semejanza de las pastillas clásicamente encontradas en las barras de combustible nuclear. Otras formas pueden por supuesto ser consideradas, por ejemplo una forma globalmente elíptica, como se describe en la solicitud FR 2 953 637.

Una pastilla de la invención puede presentar las dimensiones de pastillas convencionales. Por ejemplo, puede ser de radio comprendido entre 3,8 mm y 4,4 mm (por ejemplo: 4,05 a 4,25 mm); y de altura comprendida entre 3 y 20 mm, típicamente entre 12 y 16 mm.

Según un modo de realización particular, la parte exterior anular (2) presenta un grosor (e) que va del 0,05 al 7,5% del radio total (R) de dicha pastilla, en particular que va del 1 al 3,5%.

La parte exterior anular puede así presentar un grosor (e), medido según el eje de radio de la pastilla, comprendido

entre 2 y 300 μm , en particular entre 30 y 250 μm .

Como se ilustra en el ejemplo 4, y en las figuras 7.a. y 8, el grosor de la parte exterior anular (2), y por lo tanto la proporción en veneno neutrónico consumible según la invención de la pastilla, puede ser ventajosamente ajustada para controlar lo mejor posible la evolución de la reactividad del reactor, y acercarse a una evolución óptima.

Por material "fértil" se entiende un material constituido de átomos fértiles, dicho de otra manera de átomos cuyo núcleo puede ser transformado, directa o indirectamente, en un núcleo fisible, por captura de neutrones. Un material fértil puede ser por ejemplo U^{238} .

Por material "fisible" se entiende un material cuyos núcleos son susceptibles de sufrir una fisión por absorción de neutrones, como por ejemplo U^{235} .

La parte interior cilíndrica (1), también denominado "núcleo" de las pastillas según la invención puede estar formada en todo o en parte de óxido de uranio (UO_2), de óxido de plutonio (PuO_2), de óxido de torio (ThO_2) o una mezcla de estos materiales fisibles, como por ejemplo $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$.

Según un modo de realización particular, el núcleo de las pastillas está formado de óxido de uranio.

Al igual que se ha descrito anteriormente, el uranio puede ser el uranio natural o el uranio cuyo vector isotópico está modificado, por ejemplo uranio isotópicamente enriquecido en U^{235} .

Preparación de una pastilla conforme a la invención

Según un primer modo de realización, una pastilla heterogénea según la invención puede ser formada por prensado de los polvos.

Más particularmente, una pastilla según la invención puede ser moldeada según la estructura representada en la figura 1, por compresión de un primer polvo que comprende al menos un material fisible y dedicado a formar el núcleo de la pastilla, y de un segundo polvo formado en todo o en parte de un material según la invención y dedicado a formar la parte externa anular.

La pastilla así moldeada se sinteriza después según unas técnicas conocidas por el experto en la materia, bajo condiciones reductoras, por ejemplo bajo atmósfera de argón (o de nitrógeno) adicionada de hidrógeno.

La sinterización se realiza más preferiblemente a una temperatura que va de 1200 a 2200°C, en particular de 1600 a 1800°C.

Este modo de realización es particularmente ventajoso para formar unas pastillas con una capa anular exterior de grosor, según el eje de radio, de al menos 50 μm .

Según otro modo de realización particular, la parte externa anular (2) puede ser formada por depósito de una barbotina en la superficie de una pastilla dedicada a formar el núcleo de la pastilla final según la invención.

Así, según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una pastilla heterogénea (10) de combustible nuclear según la invención, que comprende al menos las etapas que consisten en:

(i) disponer de un polvo que comprende un material según la invención; o de un polvo formado de una mezcla de óxido de uranio tal como UO_2 o un óxido superior tal como U_3O_8 , y de óxido de gadolinio Gd_2O_3 , en proporciones tales que el gadolinio está presente en una relación atómica $\text{Gd}/[\text{Gd} + \text{U}]$ que va de 0,6 a 0,93;

(ii) realizar una barbotina a partir del polvo de la etapa (i);

(iii) depositar el polvo en forma de una barbotina sobre la superficie de una pastilla (1), que comprende al menos un material fisible, incluso fértil; y

(iv) sinterizar la pastilla obtenida al final de la etapa (iii) bajo atmósfera reductora y a una temperatura comprendida entre 1200°C y 2200°C.

Así, una pastilla (10) según la invención, puede ser preparada a partir de un polvo de material según la invención, formada previamente a su realización en la etapa (i) del procedimiento de la invención.

Alternativamente, el material según la invención se puede producir directamente a nivel de la pastilla, durante la sinterización global en la etapa (iv) de la pastilla bajo condiciones reductoras.

La barbotina en la etapa (ii) se puede formar, de manera clásica, mezclando el polvo de la etapa (i) con un medio

líquido susceptible de poder ser eliminado fácilmente por calentamiento o evaporación natural, en particular del etanol.

5 La pastilla (1), en la superficie de la cual está depositada la barbotina y que está dedicada a formar el núcleo de la pastilla heterogénea (10) de la invención, es preferiblemente una pastilla prensada. Puede ser realizada mediante cualquier método convencional, conocido por el experto en la materia para la elaboración de pastillas de combustible nuclear.

10 Por ejemplo, la pastilla (1) se puede formar mediante las etapas siguientes:

- 10 - preparación del polvo de combustible, por ejemplo de óxido de uranio, denominada etapa de fabricación de pastilla;
- 15 - compactación del polvo de combustible en forma de pastilla, por prensado en frío o cualquier otro medio, eventualmente utilizando un lubricante tal como el estearato de zinc, estearato de amonio, biesteraoiletilendiamida (compuesto del 76,8% C + 13,3% H + 5,1% O + 4,8% N, comercializado por la compañía HOECHSCT bajo el nombre de CERIDUST.

La pastilla (1) puede estar no sinterizada, sinterizada o pre-sinterizada.

20 La sinterización puede ser más particularmente realizada por calentamiento de la pastilla prensada, a alta temperatura, en particular a una temperatura superior a 1200°C, en particular bajo atmósfera reductora.

25 Se entiende por pastilla "pre-sinterizada" una pastilla que ha sido sometida a un tratamiento térmico por debajo de las condiciones de sinterización, por ejemplo a una temperatura que va de 1000 a 1500°C, en particular de alrededor de 1200°C, en particular bajo atmósfera reductora. La pre-sinterización permite ventajosamente mejorar la cohesión de la pastilla, sin alcanzar una densificación completa.

30 La barbotina obtenida al final de la etapa (ii) puede ser depositada en la superficie de la pastilla (1) de núcleo, sumergiendo la pastilla en la barbotina.

La etapa (iii) puede incluir el secado de la capa de barbotina depositada en superficie de la pastilla, por ejemplo dejando la pastilla en la superficie de la cual se deposita la barbotina, al aire libre, durante un tiempo que va de 5 a 30 minutos y, eventualmente, calentando entre 40 y 90°C, típicamente entre 50 y 60°C.

35 La sinterización en la etapa (iv) puede ser realizada bajo atmósfera de argón adicionada de hidrógeno, por ejemplo bajo una atmósfera de argón adicionada con el 5% molar de hidrógeno.

40 Preferentemente, esta etapa de sinterización se efectúa a una temperatura que va de 1200°C a 2200°C, en particular de 1600 a 1800°C.

Según un modo de realización particular, esta etapa de sinterización se realiza durante un tiempo superior o igual a 1 hora, en particular que va de 3 a 8 horas.

45 Barra y ensamblaje de combustible nuclear

Las pastillas según la invención, tales como se han descrito anteriormente, pueden ser utilizadas en unas barras de combustible nuclear.

50 Por "barra de combustible nuclear" se entiende designar, de manera convencional, un elemento combustible tubular, de bajo diámetro, cerrado en sus dos extremos, constituyente del núcleo de un reactor nuclear, y que contiene una materia fisible o fértil.

55 Una barra está más particularmente formada de una pluralidad de pastillas de combustible apiladas las unas sobre las otras, y de una funda que rodea el apilamiento de pastillas. Por ejemplo, la funda de una barra prevista para un reactor de agua presurizada (REP) puede ser de aleación de circonio o de aleación M5 (ZrNbO). Varias barras forman un ensamblaje; y varios ensamblajes forman el núcleo de un reactor nuclear.

60 La invención se refiere así, según otro de sus aspectos, a una barra de combustible nuclear que comprende unas pastillas de combustible tales como se han definido anteriormente.

Una barra según la invención puede estar constituida exclusivamente de pastillas conformes a la invención, idénticas o diferentes.

65 Según otro modo de realización particular, puede comprender, además de las pastillas conformes a la invención, otras pastillas no envenenadas con el material de la invención, por ejemplo unas pastillas homogéneas de UO₂.

La invención se refiere también a un ensamblaje de combustible nuclear, por ejemplo utilizado para un reactor de agua ligera, que comprende unas barras de combustible según la invención, tales como se han definido anteriormente.

5 El número y el posicionamiento de las barras según la invención, en un ensamblaje convencional formado de una red de barras, se pueden ajustar con el fin de llevar a un control óptimo del reactor, como se ilustra en el ejemplo 4 siguiente y en las figuras 7.a. y 8.

10 Preferentemente, las barras enriquecidas de gadolinio según la invención se distribuyen de manera regular en el ensamblaje de combustible. Una distribución apropiada de los ensamblajes combustibles que contienen gadolinio según la invención en el núcleo del reactor nuclear permite alcanzar una distribución radial más regular de la potencia, y esto durante todo un ciclo de funcionamiento del núcleo antes de la recarga.

15 A título de ejemplo, un ensamblaje clásico formado de una red 17x17 puede incorporar de 4 a 64 barras según la invención, pudiendo las demás barras estar formadas de pastillas clásicas no envenenadas, por ejemplos unas pastillas homogéneas de UO_2 enriquecidas en U^{235} .

20 La figura 3 representa, a título de ejemplo, de manera esquemática, un ensamblaje combustible formado de una red 17x17, compuesto de 265 barras de combustible de las cuales 25 barras (GD) formadas de pastillas conformes a la invención, estando las demás barras (U) formadas de pastillas homogéneas de UO_2 . Las barras combustibles se mantienen por una estructura que comprende 24 tubos-guías (TG).

25 Por supuesto, el material según la invención puede ser utilizado como veneno neutrónico consumible en unos elementos de combustible nuclear, diferentes de las barras.

El desarrollo siguiente describe, a título de ejemplo, la utilización del material de la invención en unos combustibles nucleares de geometría de tipo placas.

30 Combustible nuclear de geometría de tipo placas

Según también otra variante de realización, la invención se refiere a un elemento combustible nuclear de geometría de tipo placas, que comprende una o varias zonas fisibles, incluso fértiles, revestida(s), al menos en parte, de un material según la invención.

35 Estos combustibles nucleares de geometría de tipo placas son generalmente utilizados en unos reactores de baja potencia.

40 La figura 9.a representa, de manera esquemática, una vista de conjunto de tal ensamblaje de combustible nuclear (100) que comprende un apilamiento de placas con fundas (figura 9.b), que contiene un material fisible. La funda está constituida generalmente de una aleación de aluminio.

45 Como se representa en la figura 9.c, el ensamblaje puede comprender una o varias placas (103) que comprende una zona fisible (101), por ejemplo de UO_2 , revestida al menos en parte de una capa (102) de material enriquecido en gadolinio según la invención. Las otras placas (104) pueden ser unas placas estándar no envenenadas.

50 Según un modo de realización particular, como se representa en la figura 10.a, una placa (103) puede estar más particularmente constituida de una red de pastillas (111) de combustible nuclear, por ejemplo unas pastillas de UO_2 , localizadas en una red de alvéolos (6), intercalada entre dos placas (7, 8). Tal estructura de elemento combustible de tipo placa se describe más en detalles en el documento FR 2 889 765.

En el ámbito de esta variante de realización, algunas pastillas, incluso la totalidad de las pastillas (111) incorporadas en el elemento combustible de tipo placa, pueden estar revestidas, al menos en parte, de una capa (112) formada de un material según la invención, como se puede ver, en vista de sección, en la figura 10.b.

55 La invención se describirá ahora mediante los ejemplos y las figuras siguientes, dados a título ilustrativo y no limitativo de la invención.

Figuras

60 Figura 1: Representación esquemática de una pastilla heterogénea según un modo particular de la invención.

Con fines de claridad, los diferentes elementos en la figura 1 se representan en escala libre, no respetándose las dimensiones reales de las diferentes partes.

65 Figura 2: Imagen obtenida con microscopio óptico de la observación en sección de una pastilla heterogénea que presenta un núcleo fisible (1) de UO_2 , recubierta de una capa periférica (2) rica en gadolinio de fase C1, obtenida

según el ejemplo 4;

Figura 3: Representación esquemática de una sección de ensamblaje modelizado 17x17 barras, que integra 52 barras (anotadas "GD") formadas de pastillas conformes a la invención; siendo las barras designadas "U" constituidas de pastillas homogéneas de UO_2 enriquecida al 4,9% en U^{235} , y designando "TG" unos tubos guías. La imagen de la izquierda es simplemente un ejemplo ilustrativo de tal ensamblaje.

Figura 4: Evolución del factor de multiplicación infinita (K_{inf}) de un reactor en función del porcentaje de combustión medio (modelización con la ayuda del código de cálculo APOLLO2), para:

- un reactor ficticio con un ensamblaje constituido de pastillas homogéneas de UO_2 enriquecidas al 4,9% en U^{235} (curva 1);

- un reactor denominado "crítico" tal como se define en el ejemplo 4.i., para el cual $K_{real}=1,00$ (curva 7);

- un reactor denominado "ideal" tal como se define en el ejemplo 4.i., para el cual la reactividad real, ρ_{real} , es de +2000 pcm (curva 2), hasta alcanzar el final del ciclo (comprendido entre los puntos de funcionamiento (3) u (4));

- un reactor ficticio con un ensamblaje constituido de pastillas homogéneas de UO_2 enriquecidas al 4,9% en U^{235} , y tomando en cuenta el efecto de una concentración de 2000 pcm de boro disuelto en el termoportador (curva 5).

Figura 5: Evolución del factor de multiplicación K_{inf} de un ensamblaje ficticio 17x17 en función del porcentaje de combustible medio para un ensamblaje constituido de pastillas homogéneas de UO_2 enriquecidas al 4,9% en U^{235} (modelización con la ayuda del código de cálculo APOLLO2).

Figura 6: Evolución del factor de multiplicación K_{inf} de un ensamblaje de UO_2 estándar al 4,9% U^{235} , de un ensamblaje "ideal" y de un ensamblaje "crítico" tal como se define en el ejemplo 4;

Figura 7: Evolución del factor de multiplicación K_{inf} de ensamblajes ficticios en función del porcentaje de combustible medio (modelización con la ayuda del código de cálculo APOLLO2) para:

figura 7.a: diferentes ensamblajes que emplean 40 o 52 barras formadas de pastillas heterogéneas conformes a la invención y cuyo recubrimiento anular presenta un grosor de 50, 60 o 150 μm , y diferentes vectores isotópicos de Gd; y

figura 7.b: diferentes ensamblajes que emplean de 8 a 40 barras formadas de pastillas homogéneas constituidas de una solución sólida de Gd_2O_3 , UO_2 , al 8% en peso de Gd_2O_3 ;

Figura 8: Evolución del factor de multiplicación infinito de un reactor ficticio que emplea una gestión por cuarto y los ensamblajes ilustrados en la figura 7.a y comparación (modelización con la ayuda del código de cálculo APOLLO2);

Figura 9: Representación esquemática de un ensamblaje de combustible de tipo placas (figura 9.a), y vistas según diferentes secciones (figuras 9.b y 9.c), pudiendo las placas ser ligeramente curvadas, y siendo el número de placas sólo un ejemplo;

Figura 10: Representación esquemática de un elemento combustible nuclear de tipo placa (figura 10.a), y vista en sección (figura 10.b).

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de un material según la invención

Diferentes polvos mixtos formados de una mezcla de UO_2 y de Gd_2O_3 , con un contenido másico en Gd_2O_3 que varía del 50% al 90% (por ejemplo: 55%, 65%, 69%, 80%, 82,4%) son compactados y después sinterizados bajo atmósfera reductiva de Ar, H_2 5% a 1700°C, durante 4 horas para dar unas pastillas densas.

Los resultados de los análisis de las pastillas así obtenidas por difracción de R-X, MEB y análisis dispersiva en energía (EDS) son presentados en la tabla 1 siguiente.

Unas fases cristalinas de estructura cristalográfica de tipo cúbico son detectadas en las pastillas así obtenidas, y más particularmente:

- una estructura cristalográfica de tipo cúbico de parámetro de malla de aproximadamente 5,43 Å, titulada fase cúbica 2 (C2), para una relación atómica Gd/[Gd+U] comprendida entre 0,5 y 0,71;

- una estructura cristalográfica de tipo cúbico de parámetro de malla de aproximadamente 10,8 Å, titulada fase cúbica 1 (C1), para una relación atómica Gd/[Gd+U] comprendida entre 0,79 y 0,93; y

5 - una zona de segregación de estas dos fases para una relación atómica Gd/[Gd+U] comprendida entre 0,71 y 0,79.

Tabla 1

Polvos	1	2	3	4	5
Contenido másico (%) del polvo inicial Gd ₂ O ₃ / (Gd ₂ O ₃ + UO ₂)	55	65	69	80	82,4
Z (relación atómica Gd/(Gd+ U)) del polvo inicial.	0,66	0,74	0,75	0,85	0,87
Estructura cristalográfica	Cúbico C2	Cúbico C2 y C1 bifásico	Cúbico C2 y C1 bifásico	Cúbico C1	Cúbico C1
Parámetro de malla (Å) ⁽¹⁾	~ 5,43	mixta	mixta	~ 10,86	~ 10,85
Grado de oxidación del uranio	+4/+5	+4/+5	+4/+5	+4/+5	+4/+5
Estado	sólido	sólido	sólido	sólido	sólido

10 ⁽¹⁾ obtenido por análisis DRX

Ejemplo 2

Preparación de una pastilla de combustible según la invención por prensado de los polvos

15

(i) polvo de material según la invención

Se prepara un polvo de material según la invención, como se describe en el ejemplo 1, por sinterización de una mezcla de UO₂ y de Gd₂O₃, en una relación másica Gd₂O₃/(UO₂+Gd₂O₃) de 80%, a 1700°C y bajo atmósfera reductora de Ar, H₂ 5% durante 4 horas.

20

(ii) Preparación de la pastilla heterogénea

Una pastilla se moldea según la estructura presentada en la figura 1 con una parte interna cilíndrica formada a partir de un polvo de óxido de uranio y una parte exterior anular formada a partir del polvo enriquecido en Gd obtenido anteriormente. A fin de distribuir los polvos según la figura 1, es posible utilizar una pared delgada, realizada con dos coronas concéntricas. Una vez terminado el relleno, se retira la pared delgada y se realiza el prensado.

25

El núcleo cilíndrico presenta un radio (R₁) de aproximadamente 4 mm; la parte externa anular presenta un grosor (e) de aproximadamente 50 a 250 μm en función de la aportación de anti-reactividad deseada.

30

La pastilla se sinteriza después bajo condiciones reductoras con una atmósfera de Ar H₂ 5% durante 4 horas.

Ejemplo 3

35

Preparación de una pastilla de combustible según la invención por depósito de una capa formada de un polvo con fuerte contenido en Gd

(i) Polvo de material

40

Se eligen dos posibilidades:

A – se prepara un polvo de material según la invención, como se describe en el ejemplo 1, por sinterización de una mezcla de UO₂ (incluso de U₃O₈) y de Gd₂O₃, en una relación másica Gd₂O₃/(UO₂+Gd₂O₃) del 80%

45

B – se prepara un polvo, por mezclado del UO₂ (incluso de U₃O₈) y de Gd₂O₃, en una relación másica Gd₂O₃/(UO₂+Gd₂O₃) del 80%

(ii) Preparación de la pastilla heterogénea

50

Se moldea una pastilla constituida de materiales fisibles (1) por compactación con una geometría cilíndrica.

A fin de dar cohesión al polvo, se puede realizar una pre-sinterización de esta pastilla.

55 Una parte exterior anular formada a partir del polvo enriquecido en gadolinio, obtenido en la etapa (i) según el modo

A- o B-, se deposita, por ejemplo en forma de barbotina (formada a partir del polvo y del etanol), sobre la superficie cilíndrica, después se seca la barbotina.

5 La pastilla se sinteriza después bajo condiciones reductoras con una atmósfera de Ar H₂ 5% (molar) durante 4 horas.

El núcleo cilíndrico, con unos elementos fisibles/fértiles, presenta un radio de aproximadamente 4 mm; la parte exterior anular, con el gadolinio, presenta un grosor de aproximadamente 30 a 250 μm en función de la aportación de anti-reactividad deseada.

10 La figura 2 muestra la pastilla observada en sección por microscopía óptica.

Ejemplo 4

15 Utilización de un material según la invención como veneno consumible en unos reactores nucleares para la aportación de anti-reactividad y/o para la reducción/supresión de las necesidades en boro y otros venenos/absorbentes neutrónicos

20 El rendimiento neutrónico de diferentes ensamblajes 17x17 de combustible nuclear se modeliza con la ayuda del código de cálculo APOLLO2.

i. Principios y definiciones de las nociones utilizadas

- $K_{infinito}$: factor de multiplicación de los neutrones en medio infinito (sin tomar en cuenta las fugas);

25 - K_{real} : factor de multiplicación de los neutrones en medio terminado (denominado real).

La diferencia entre $K_{infinito}$ y K_{real} está por lo tanto relacionada con la cantidad de neutrones que se escapan del reactor, sin multiplicarse, dicho de otra manera: $K_{infinito} = K_{real} \times factor_{geométrico}$ (Ec. 1)

30 Dependiendo el $factor_{geométrico}$ principalmente de la geometría del núcleo, pero también de la naturaleza de los materiales.

35 - la reactividad ρ , expresada en pcm (porcentaje por mil), es otra manera de expresar el factor de multiplicación (infinito o real), matemáticamente,

$$\rho = \frac{K - 1}{K} \times 1 \cdot 10^5 \quad (Ec. 2)$$

Así, la ecuación 1 puede expresarse como:

40 $\rho_{inf} = \rho_{real} + \rho_{fugas} \quad (Ec. 3)$

Reactor crítico

45 Un reactor denominado "crítico" es un reactor en el que la población de neutrones es constante, y diferente de cero (sin tener en cuenta unas fuentes externas), dicho de otra manera un reactor para el cual $K_{real} = 1,00$, o expresado en términos de reactividad, empleando la ecuación 2, $\rho = 0$ pcm.

50 Los cálculos realizados con el código de cálculo mencionado anteriormente, dan el $K_{infinito}$. Parece ser que para el reactor ficticio, el término ρ_{fugas} es de aproximadamente -2500 pcm.

Así, un reactor "crítico" en el sentido de las modelizaciones efectuadas, presenta: $\rho_{real} = 0$ pcm y $\rho_{infinito} = 2\ 500$ pcm; lo que se traduce, en factor de multiplicación, por: $K_{real} = 1,00$ y $K_{infinito} = 1,025$ (curva 7 en la figura 4).

55 - a título de ejemplo, la figura 4 representa la evolución del factor de multiplicación ($K_{infinito}$) de un reactor ficticio, para un ensamblaje constituido de pastillas homogéneas de UO₂ enriquecidas al 4,9% en U²³⁵, con una gestión por 1/4 (4 ciclos de funcionamiento, dicho de otra manera, a cada ciclo, un cuarto de los ensamblajes [los más utilizados] se cambian por unos ensamblajes frescos), modelizada con la ayuda del código de cálculo (curva 1).

60 Esta se compara con la reactividad del mismo reactor utilizando boro (curva 5) como veneno neutrónico (2000 ppm de boro diluido en agua de termoportador). En el caso de la utilización de boro, el reactor puede quedarse crítico a partir del punto de funcionamiento (6) por disminución de la concentración en boro en el termoportador (modo de operación denominado "en boro crítico").

Factor de multiplicación de un reactor ideal

La curva 2 en el gráfico de la figura 4 representa la evolución del factor de multiplicación infinito de un reactor denominado "ideal". Este núcleo "ideal" es un reactor sin penalización neutrónica, con una sobre-reactividad inicial de 2000 pcm (por lo tanto con $K_{infinito} = 1,050$), y sin penalización en la longitud del ciclo (punto de funcionamiento (4)).

Así, como se representa en la figura 4, un reactor "ideal" en el sentido de las modelizaciones efectuadas, es un reactor que posee una reactividad real, ρ_{real} , de +2000 pcm hasta el punto de funcionamiento (3). Esta sobre-reactividad permite maniobrar el reactor (por ejemplo, para subir en potencia).

Factor de multiplicación de un ensamblaje ideal

La figura 5 presenta la evolución del factor de multiplicación en medio infinito, $K_{infinito}$ en condición caliente (es decir considerando el efecto de la temperatura), de un ensamblaje combustible a base de UO_2 ficticio en función del porcentaje de combustión medio del ensamblaje, para unos ensamblajes 17x17.

La relación entre la evolución de $K_{infinito}$ de un ensamblaje ($K_{ensamblaje}^{inf}$) con la evolución de $K_{infinito}$ de un reactor ($K_{núcleo}^{inf}$), con una gestión de N ciclos, se da por la aproximación siguiente:

$$(K_{núcleo}^{inf}(x)) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} [K_{ensamblaje}^{inf}(x + L_{ciclo} \times i)] \quad (ec. 4)$$

Con:

x, el porcentaje de combustión de los ensamblajes en 1º ciclo,

N, el número total de ciclos que los ensamblajes son utilizados en el reactor.

$K_{núcleo}^{inf}(x)$, el $K_{infinito}$ de un reactor, con una gestión a N ciclos, en función del porcentaje de combustión, x,

$K_{ensamblaje}^{inf}(x + L_{ciclo} \times i)$, el $K_{infinito}$ de un ensamblaje, en función de un porcentaje de combustión,

L_{ciclo} , la longitud de un ciclo (en unidades de porcentaje de combustión). En particular, L_{ciclo} verifica que $K_{núcleo}^{inf}(L_{ciclo}) = 1,025$, a fin de que el reactor sea crítico al final del ciclo.

Empleando la ecuación 4, es posible trazar (figura 6) la evolución de $K_{infinito}$ de un ensamblaje denominado "ideal" y de un ensamblaje denominado "crítico", de manera que empleados en un reactor (con una gestión por cuarto, por lo tanto $N = 4$), dan respectivamente un comportamiento de "reactor ideal" y de "reactor crítico", como se ha definido anteriormente.

ii. Efecto neutrónico obtenido para diferentes ensamblajes

La figura 7.a presenta la evolución de $K_{infinito}$ para diversos ensamblajes 17x17:

- ensamblaje combustible a base de UO_2 ficticio (curva 1);

- unos ensamblajes que emplean 40 o 52 barras formadas de pastillas heterogéneas conformes a la invención y cuyo recubrimiento anular presenta un grosor de 50, 60 o 150 μm , y diversos vectores isotópicos de Gd. Las otras barras del ensamblaje están formadas de pastillas homogéneas de UO_2 enriquecidas con el 4,9% de U^{235} (curvas 2 a 5); y

- ensamblajes "ideal" y "crítico" como se define en el punto i. anterior (curvas 6 y 7).

El conjunto de estas curvas considera un reactor ficticio sin boro, es decir una concentración de 0,0 ppm de boro en el termoportador/moderador.

Con fines de comparación, la figura 7.b presenta el efecto neutrónico obtenido para unos ensamblajes que integran unas barras de pastillas homogéneas clásicas constituidas de una solución sólida de (U, Gd) O_2 al 8% en peso de Gd_2O_3 .

Destaca de la figura 7.a que es posible, ajustando el número de barras conformes a la invención, el grosor de la capa de veneno consumible de las pastillas que lo constituyen y el vector isotópico del gadolinio, controlar la evolución de la reactividad del reactor con el fin de acercarse a una evolución óptima.

Asimismo, la comparación de las figuras 7.a y 7.b muestra que la evolución de la reactividad del ensamblaje puede ser controlada mejor con unas pastillas conformes a la invención que con unas pastillas homogéneas clásicas, ya que la curva de reactividad para un ensamblaje según la invención se acerca más a la curva denominada "ideal" al final del ciclo.

5

iii. Reactividad del reactor

El comportamiento de un reactor que emplea los ensamblajes de la invención se muestra en la figura 8.

10 Destaca de la figura 8 que el efecto sobre la reactividad permite reducir, incluso suprimir el uso de boro en el reactor.

Referencias

- 15 [1] Tesis de Balestrieri, 1995;
- [2] Tang *et al.*, Order-to-disorder phase transformation in ion irradiated uranium-bearing delta-phase oxides $RE_6U_1O_{12}$ (RE=Y, Gd, Ho, Yb, and Lu), *Journal of Solid State Chemistry*, 183(4), 844-848;
- 20 [3] Tang *et al.*, Microstructural evolution in irradiated uranium-bearing delta-phase oxides $A_6U_1O_{12}$ (A=Y, Gd, Ho, Yb, and Lu), *Journal of Nuclear Materials*, 407(1), 44-47.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material a base de uranio (U), de gadolinio (Gd) y de oxígeno (O) que presenta una fase cristalina de estructura cristalográfica de tipo cúbico, con una relación atómica Gd/[Gd+U] comprendida entre 0,6 y 0,93, estando el uranio presente en el grado de oxidación +IV y/o +V.
- 10 2. Material según la reivindicación 1, que presenta una fase cristalina, denominada fase cúbica 1, cuya relación atómica Gd/[Gd+U] está comprendida entre 0,79 y 0,93, presentando la estructura cristalográfica de tipo cúbico preferentemente un parámetro de malla (a_1) comprendido entre 10,8 y 10,9 Å.
- 15 3. Material según la reivindicación 1, que presenta una fase cristalina, denominada fase cúbica 2, cuya relación atómica Gd/[Gd+U] está comprendida entre 0,6 y 0,71, presentando la estructura cristalográfica de tipo cúbico preferentemente un parámetro de malla (a_2) comprendido entre 5,3 y 5,5 Å.
- 20 4. Material según la reivindicación 1, de tipo bifásico, que presenta una fase cúbica 1 tal como se define según la reivindicación 2 y una fase cúbica 2 tal como se define según la reivindicación 3.
- 25 5. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el uranio es el uranio isotópicamente enriquecido en U^{235} , el uranio isotópicamente empobrecido en U^{235} o el uranio natural, y/o el gadolinio es el gadolinio natural o el gadolinio isotópicamente modificado en su relación $^{155}\text{Gd}/\text{Gd}_{\text{total}}$ y/o $^{157}\text{Gd}/\text{Gd}_{\text{total}}$.
- 30 6. Procedimiento de preparación de un material definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una etapa de sinterización a una temperatura que va de 1200 a 2200°C, y bajo atmósfera reductora, de un polvo formado de una mezcla de óxido de uranio tal como UO_2 o un óxido superior tal como U_3O_8 , y de óxido de gadolinio Gd_2O_3 en unas proporciones tales que el gadolinio está presente en una relación atómica Gd/[Gd+U] que va de 0,6 a 0,93.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el sinterizado se realiza bajo atmósfera de argón adicionada con el 5% molar de hidrógeno, y/o durante un tiempo superior o igual a 1 hora, en particular que va de 3 a 8 horas.
- 40 8. Utilización de un material tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como veneno neutrónico consumible de un elemento combustible nuclear.
- 45 9. Pastilla de combustible nuclear, que comprende un material tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 50 10. Pastilla según la reivindicación anterior, siendo dicha pastilla una pastilla heterogénea (10), formada de al menos una parte interior, en particular cilíndrica (1), que comprende al menos un material fisible, incluso fértil, recubierta de una parte exterior anular (2) formada en todo o en parte de un material tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 55 11. Pastilla según la reivindicación 10, en la que dicha parte exterior anular (2) presenta un grosor (e) que va del 0,05 al 7,5% del radio (R) de dicha pastilla y/o dicha parte interior cilíndrica (1) está formada en todo o en parte de óxido de uranio, de óxido de plutonio, de óxido de torio o sus mezclas, en particular está formada de óxido de uranio.
- 60 12. Procedimiento de fabricación de una pastilla de combustible nuclear definida según una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, que comprende al menos las etapas que consisten en:
- (i) disponer de un polvo que comprende un material tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
- o de un polvo formado de una mezcla de óxido de uranio tal como UO_2 o un óxido superior tal como U_3O_8 y de óxido de gadolinio Gd_2O_3 , en proporciones tales que el gadolinio está presente en una relación atómica Gd/[Gd+U] que va de 0,6 a 0,93;
- (ii) realizar una barbotina a partir del polvo de la etapa (i);
- (iii) depositar el polvo en forma de barbotina en la superficie de una pastilla, preferentemente prensada, que comprende al menos un material fisible, incluso fértil; y
- (iv) sinterizar la pastilla obtenida al final de la etapa (iii) bajo atmósfera reductora y a una temperatura comprendida entre 1200°C y 2200°C,
- 65 incluyendo la etapa (iii) preferentemente el secado de la capa de barbotina depositada en superficie de la pastilla.

13. Barra de combustible nuclear que comprende unas pastillas de combustible tales como se definen según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.

5 14. Ensamblaje de combustible nuclear, que comprende unas barras de combustible tales como se definen en la reivindicación 13.

10 15. Elemento combustible nuclear de geometría de tipo placas, que comprende una o varias zonas fisibles, incluso fértiles, revestida(s), al menos en parte, de un material tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

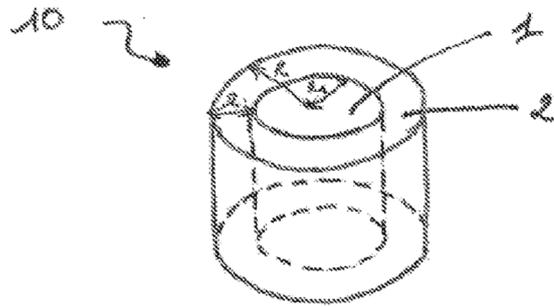


Figura 1

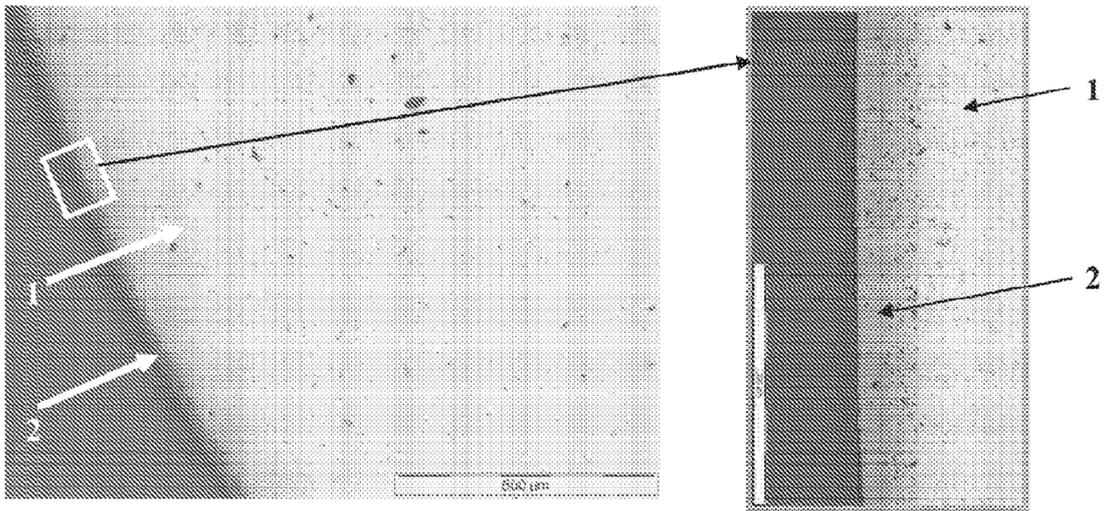


Figura 2

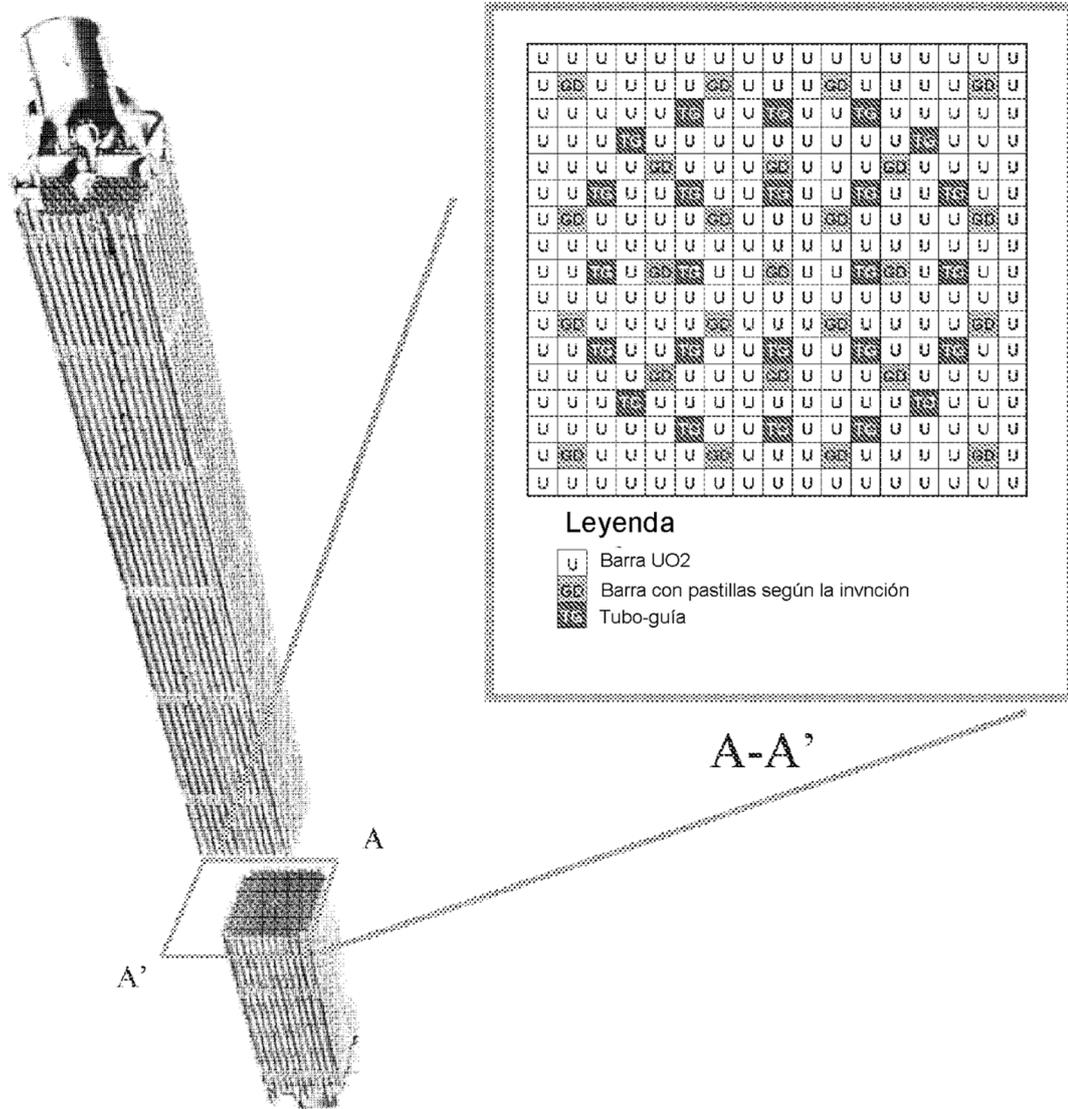


Figura 3

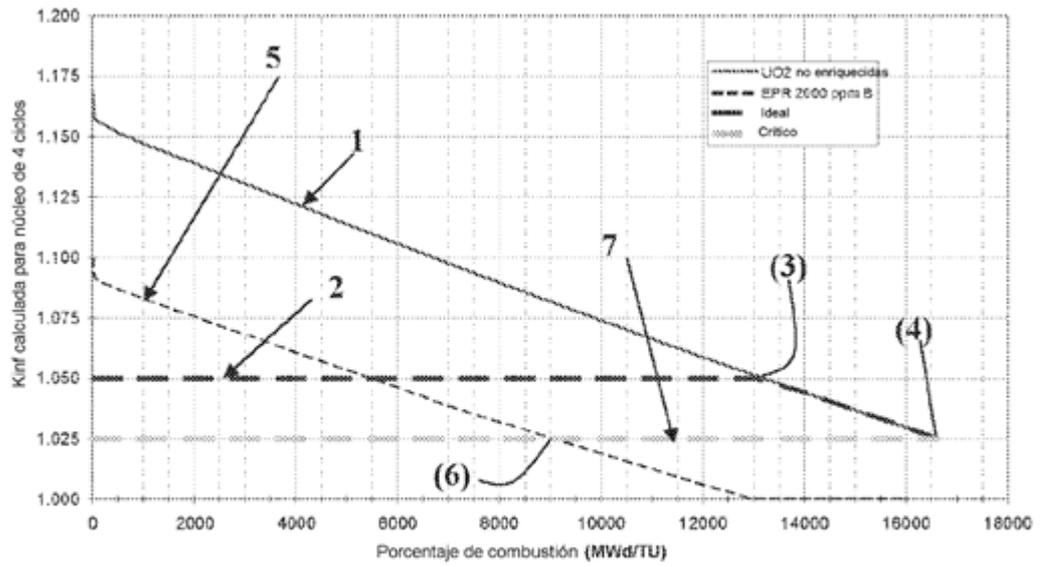


Figura 4

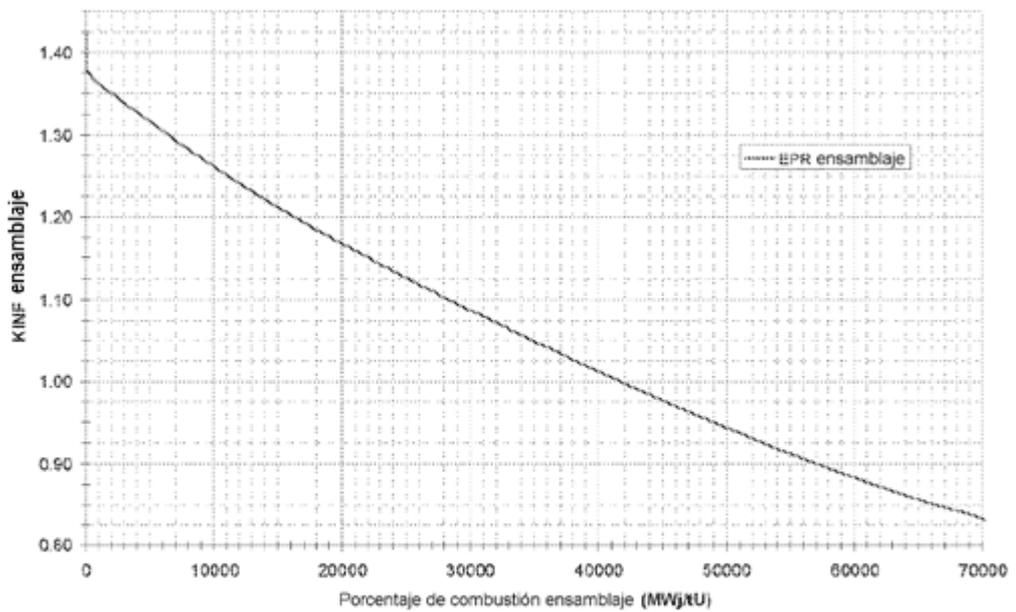


Figura 5

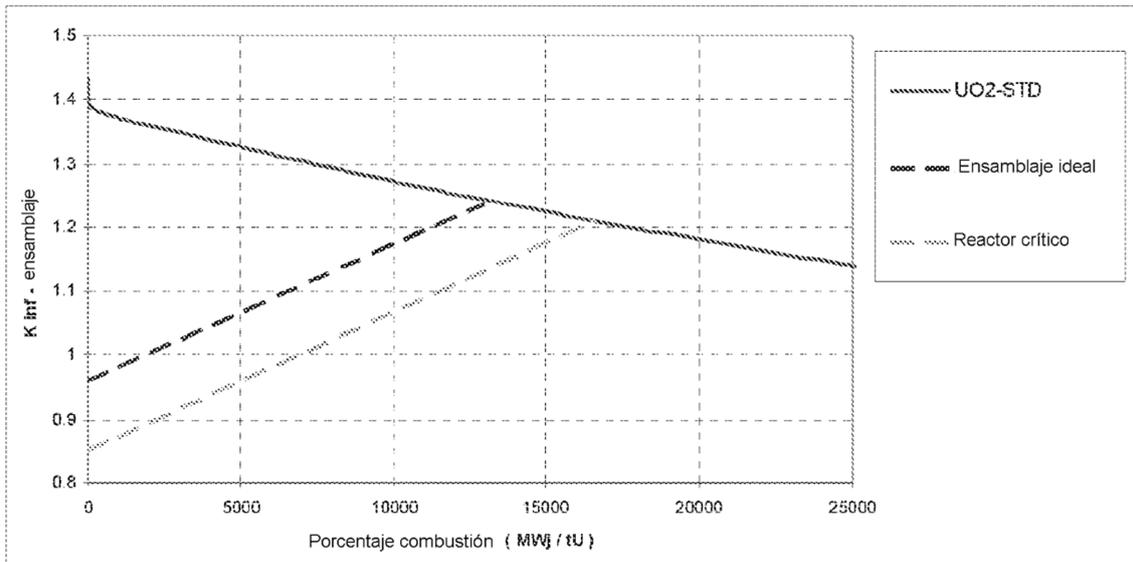


Figura 6

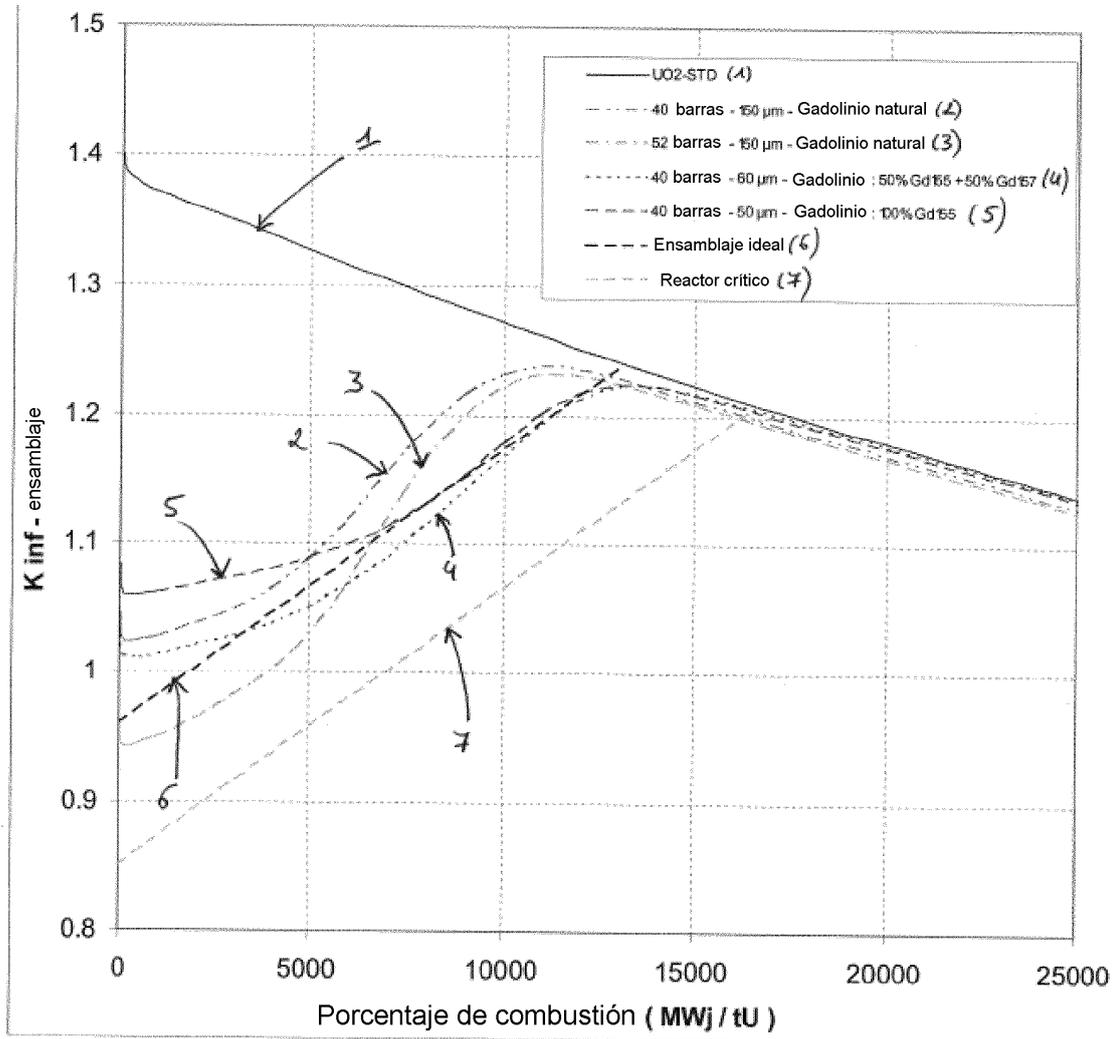


Figura 7.a.

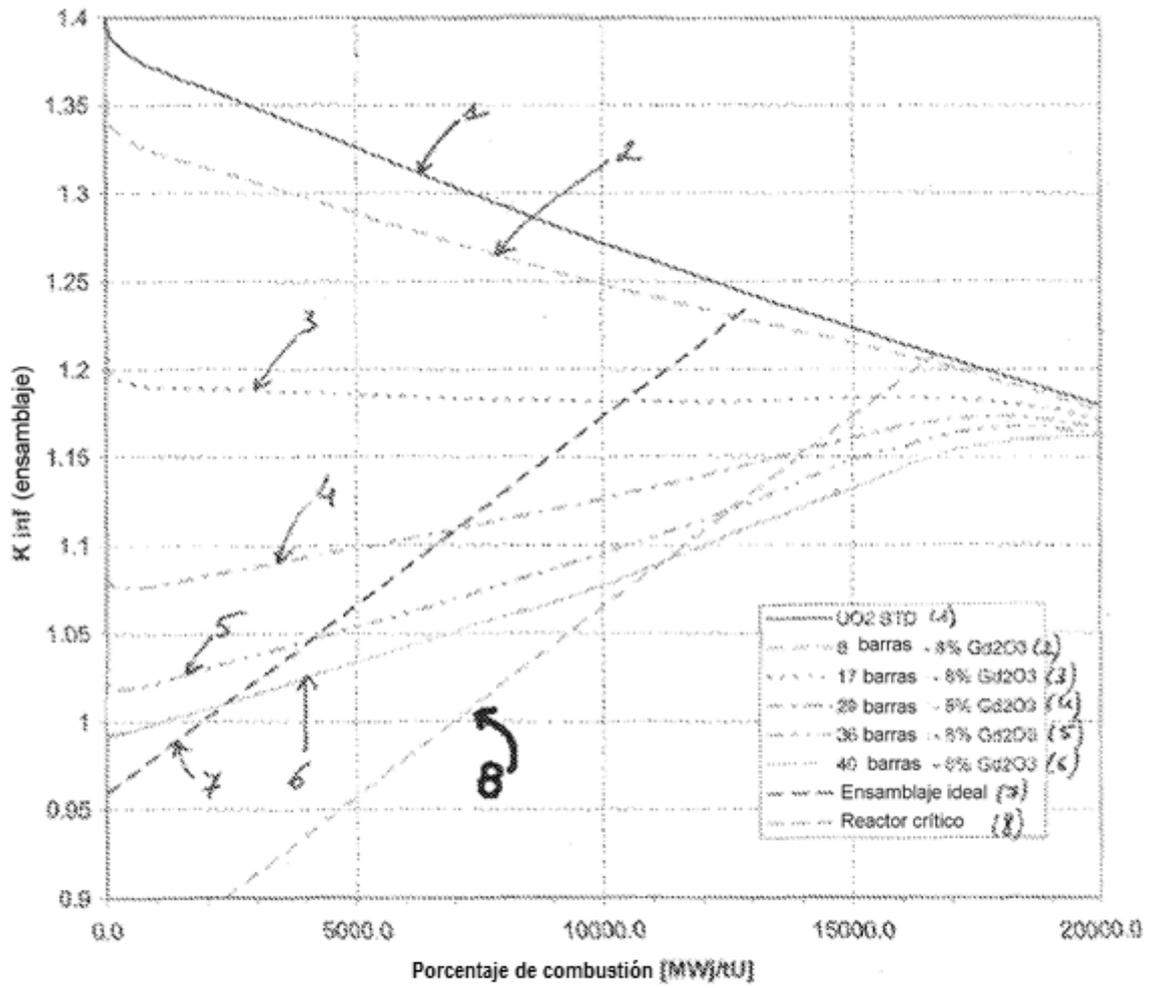


Figura 7.b.

Figura 7

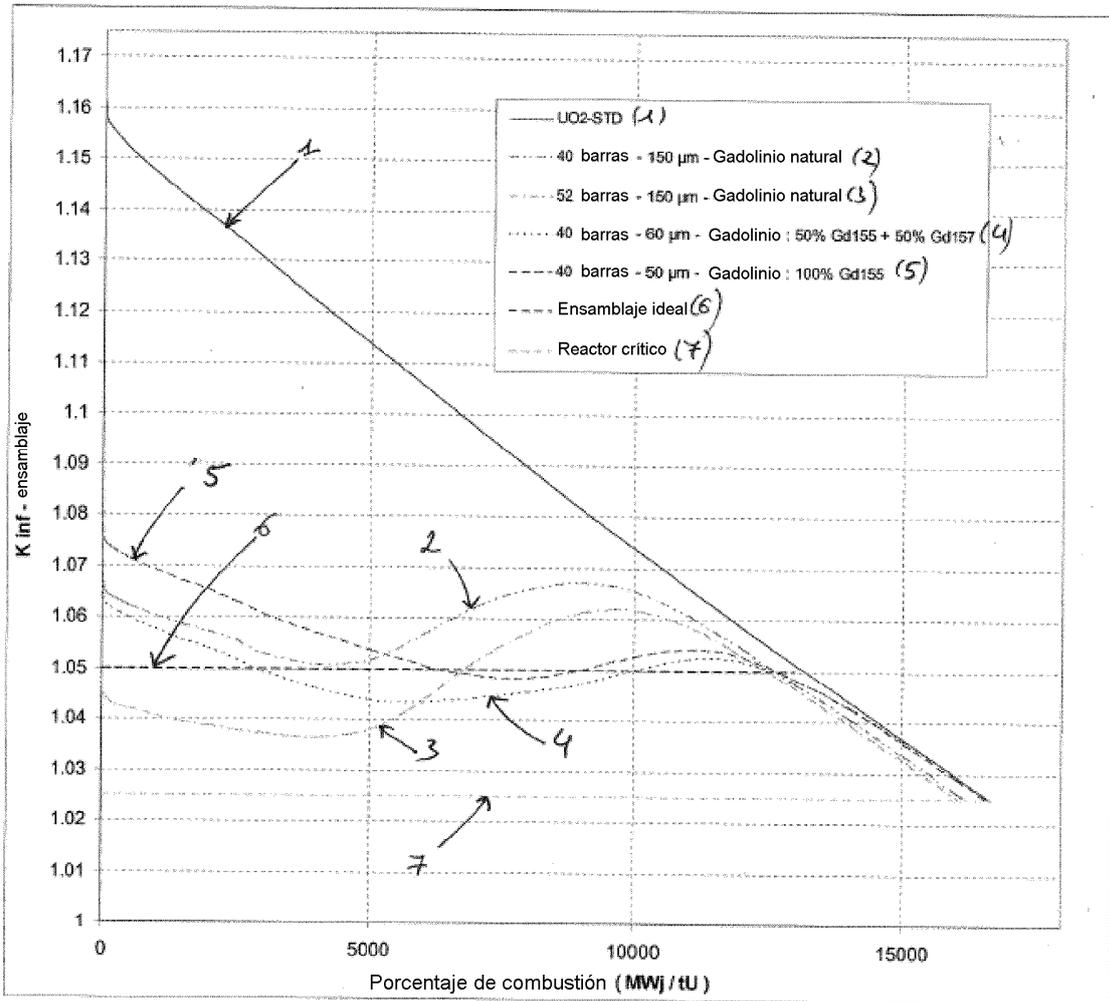


Figura 8

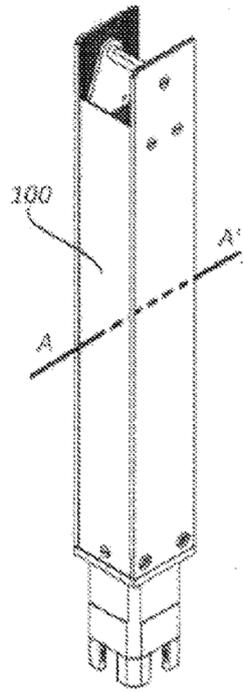


Figura 9.a

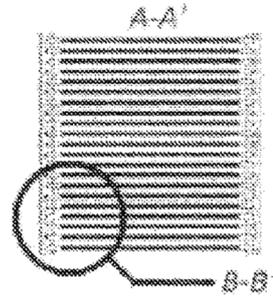
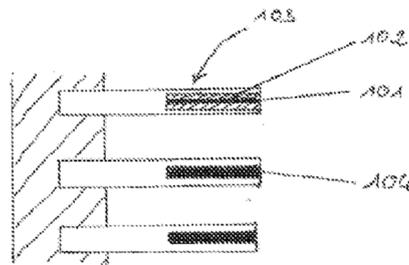


Figura 9.b



B-B'

Figura 9.c

Figura 9

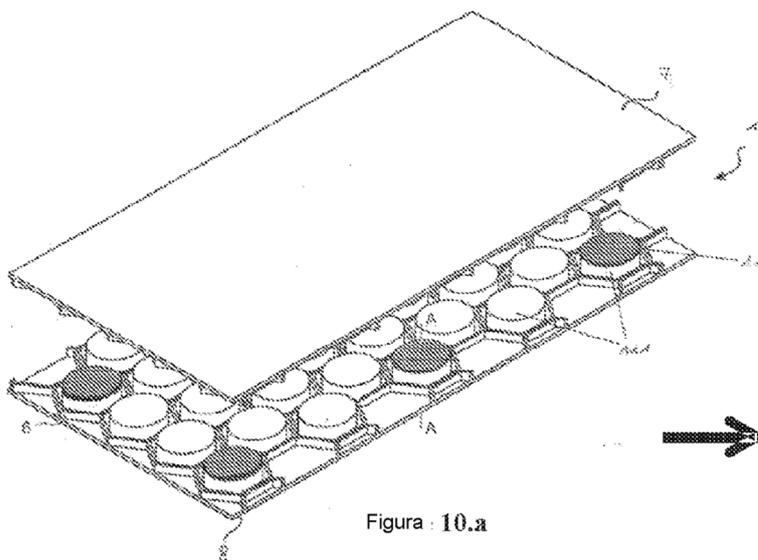


Figura 10.a

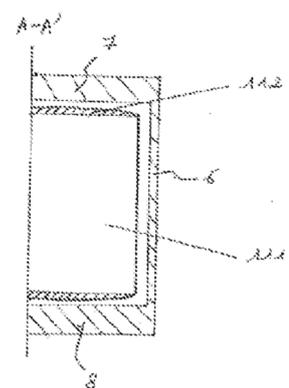


Figura 10.b

Figura 10