

AÑO 1958

Expediente núm.

240832



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por veinte años, en España

a favor de

UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, de nacionalidad
norteamericana domiciliado en Washington, District of
Columbia, Estados Unidos de América.

por:

UN MÉTODO DE PRODUCIR UN CORPO DE CRISTAL DE URANIO DENSADO.

Nº 6597

Agente Sr. ELZABURU



1958

MEMORIA DESCRIPTIVA **240632**

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, entidad norteamericana, establecida en Washington, District of Columbia, Estados Unidos de América, por:

"UN MÉTODO DE PRODUCIR UN CUERPO DE OXIDO DE URANIO DENSO".

Este invento se refiere a la producción de cuerpos o agregados de óxido de uranio denso que son especialmente adecuados para ser empleados como elementos combustibles en los reactores u hornos atómicos.

5 En el funcionamiento de tales reactores, los elementos combustibles generan considerable cantidad de calor que se acostumbra a disipar mediante enfriamiento por agua. Sin embargo, a las elevadas temperaturas empleadas, el vapor de agua presenta una fuerte tendencia a corroer y desintegrar tales elementos
10 combustibles, los cuales, por lo tanto, tienen que se proyectados para resistir a estos efectos. Como los cuerpos porosos son penetrados con mayor facilidad y están por tanto más expuestos a tales influencias deteriorantes, desde este punto de vista

240632



1958

son altamente deseables una elevada densidad y, consecuentemente, una baja porosidad. De acuerdo con esto, la densidad real mínima de los elementos de óxido de uranio, en comparación con la densidad teórica de este material, debe ser del orden del 90 % y, por lo general, se especifica una proporción de densidad del 95 % o mayor.

Otro factor más a tener en cuenta al proyectar elementos atómicos combustibles, es la capacidad de retención de los gases de fisión engendrados dentro de los elementos combustibles durante el funcionamiento del reactor. Hay datos que indican que la capacidad de un elemento combustible para retener dichos gases, aumenta con su densidad y, por esta razón, son también de desear agregados extremadamente densos.

Hasta ahora, los elementos combustibles de óxido de uranio han sido moldeados en forma de bolitas y tales bolitas han sido deresificadas mediante sinterización en una atmósfera de hidrógeno, a una temperatura aproximada de 1.750 ° C durante un periodo de tiempo que llega hasta 10 horas. Esto consume una cantidad considerable de hidrógeno que es un material relativamente costoso. Además, el alcanzar tales temperaturas suele exigir hornos especiales construidos con elementos de calefacción de molibdeno o tungsteno. Tales hornos son de construcción cara y tienen limitaciones en lo que se refiere a capacidad de calefacción. Asimismo, tienen que funcionar en una atmósfera especial, no reactiva, tal como la de hidrógeno, helio o argon para la protección de los elementos de calefacción. Como resultado de ello, la operación de calcinar en hidrógeno, si bien es muy eficaz para el fin buscado, es extremadamente costosa.

Es por lo tanto una finalidad primordial del presente

240632



7. 1956

invento, solucionar la necesidad de un procedimiento más económico para sinterizar agregados de óxido de uranio, dándoles una elevada densidad. Otra finalidad más, es la de proporcionar tal procedimiento de sinterización capaz de poder ser llevado a cabo a temperaturas más bajas, del orden de 1.300°C, que se consiguen en un horno de tipo corriente, tal como un horno de mufla, con elementos de calefacción por resistencia, de carburo de silicio. Otra finalidad es la de reducir a un mínimo el consumo de hidrógeno, sustituyendolo por una atmósfera de sinterización menos costosa.

Estas y otras finalidades buscadas pueden ser logradas con la práctica del presente invento, que representa un procedimiento para producir densos agregados de óxido de uranio, que comprende la sinterización, en una atmósfera de vapor de agua, de un agregado de óxido de uranio que tenga una proporción atómica oxígeno-uranio que no exceda de 2,04, aproximadamente. De preferencia, la proporción es inferior a 2,02 y la temperatura de sinterización es del orden de 1.300°C - 1400°C.

El óxido de uranio, en estado de reducción, o estado de oxidación más bajo, contiene teóricamente átomos de oxígeno y uranio en la proporción de 2 a 1, como se indica por la fórmula UO_2 . Sin embargo, absorbe con facilidad oxígeno adicional y el material de que se dispone comercialmente tiene por lo general una proporción algo más elevada.

Antes de que tal material comercial sea moldeado y calcinado para formar elementos combustibles u otros agregados, es granulado para comunicarle propiedades aptas para el moldeo. En esta operación, el óxido de uranio es mezclado con líquidos, aglutinantes y lubricantes para obtener una masa húmeda adecuada para su conversión en gránulos que tengan un campo de

240632



tamaños de partículas especialmente adecuado para obtener por moldeo un agregado uniforme.

Si el óxido de uranio contiene granos gruesos o grandes agregados, es necesario fragmentar estos de modo que los granos finales tengan un diámetro medio inferior a una micra. Se acostumbra a pasar el óxido de uranio por un molino de bolas para conseguir esta reducción de tamaño y/o de desagregación; pero, sin embargo, son igualmente adecuados otros procedimientos físicos o químicos que conduzcan al mismo resultado.

Hemos encontrado que, durante la acostumbrada operación con el molino de bolas, la proporción de átomos de oxígeno a los de uranio (que en lo sucesivo se llamara proporción O/U) aumenta hasta un valor de 2,10 a 2,20 aproximadamente, dependiendo de la duración del tiempo invertido. Hemos encontrado, además, que en este cambio en la proporción O/U interfiere sustancialmente con la sinterización de este material en el vapor de agua, de acuerdo con el presente invento, anulando con ello la finalidad del invento. No se conoce de un modo definitivo de qué manera están ligados los átomos de oxígeno adicionales. Sin embargo, los análisis por difracción de rayos X, indican que no se trata de una nueva estructura cristalina sino que, más bien, tiene lugar un tipo de quimisorción, con el oxígeno retenido a lo largo de los límites de las cristalitas y que, aparentemente, produce fracturas en las cristalitas y, por consiguiente, una reducción en el tamaño de estas.

De cualquier modo, para el fin que se propone, es esencial que sea eliminado el exceso de oxígeno de manera que el óxido de uranio, antes de la sinterización en vapor, tenga una proporción O/U de 2,04 o menos, aproximadamente. Si bien un material con una proporción de hasta 2,04 puede ser sinteriza-

240632



do para dar un agregado relativamente denso, las densidades ópticas requieren una proporción por bajo de 2,02 y se prefiere esta proporción inferior.

5 La reducción se consigue de un modo conveniente, con una fase de calcinación con hidrógeno preliminar a la sinterización en vapor. Hemos encontrado que pueden obtenerse resultados satisfactorios calcinando agregados de óxido de uranio en una atmósfera de hidrógeno, durante un periodo de unas dos horas, a 1,200°C. justamente antes de la fase de sinterización en vapor. A temperaturas más altas, se inicia la sinterización en tal medida que las cristalitas resultantes no responden, como se desea, al proceso de sinterización en vapor.

15 Los agregados también pueden ser llevados a la temperatura de 1.200°C en una atmósfera de hidrógeno pero esto ni es necesario ni económico, puesto que resultados igualmente buenos pueden ser logrados con otros tipos de atmósferas de calcinación en este periodo inicial de calentamiento. Si bien puede emplearse en este calentamiento inicial una atmósfera de vapor, en general es recomendable emplear una atmósfera neutra o reductora, tal como de nitrógeno, amoniaco de cracking o sustancias análogas de las que se disponga fácilmente.

20 En una operación típica de calcinación, los agregados moldeados son introducidos en un horno frío y se empieza a pasar una corriente de gas, tal como de nitrógeno o vapor, en el horno o mufla de calcinación y se mantiene mientras la temperatura es elevada a 1.200°C. El horno es mantenido a esta temperatura durante dos horas, reemplazando el nitrógeno por una corriente de hidrógeno. Al cabo de este tiempo, la atmósfera de hidrógeno es sustituida por una atmósfera de vapor y

240632



se eleva la temperatura a 1.300°C y se mantiene a esta temperatura durante dos horas, aproximadamente.

Si bien es más conveniente, en general, efectuar la reducción justamente antes de la sinterización en vapor y después sinterizar en situ, esto no es esencial. Así pues, la reducción hasta puede ser llevada a cabo antes del granulado y del prensado o en una fase intermedia, con tal de que se mantenga en el material, la requerida baja proporción O/U hasta que llegue el momento de la sinterización en vapor.

Con gran sorpresa hemos encontrado que la proporción O/U aumenta durante el transcurso de la calcinación en vapor, hasta 2,19 aproximadamente. En vista de esta circunstancia, parece algo anómalo reducir la proporción en el material del molino de bolas antes de la sinterización en vapor. Sin embargo, repetidos experimentos han confirmado que semejante reducción es requisito previo para una eficaz sinterización en vapor.

La temperatura real de sinterización requerida para una finalidad específica, dependerá de la densidad que se desea para el material y variará también con la duración de la sinterización. El cuadro que sigue, indica las densidades obtenidas con tiempos y temperaturas de sinterización escalonados y servirá de guía en la práctica del invento.

Temperatura en °C.	Tiempo en horas.	Densidad en gm/cc.	Densidad en %.
1.200	8	10,39	94,8
1.300	1	10,06	91,8
1.300	2	10,32	94,2
1.300	4	10,60	96,7
1.400	1	10,48	95,6

2 1 103
240632

	Temperatura en °C.	Tiempo en horas.	Densidad en gm/cc.	Densidad en %
L	1.400	2	10,57	96,4
	1.500	1	10,60	96,7

Los datos de la última columna representan las relaciones porcentuales entre las densidades verdaderas de la columna anterior y una densidad teórica de 10,96 gm/cc.

Por bajo de los 1.200°C, aproximadamente, la sinterización tiene lugar con tanta lentitud, si es que tiene lugar, como para que sea despreciable. Hasta una duración de 8 horas a 1.200°C es en general demasiado larga para ser práctica. Por otra parte, es difícil conseguir temperaturas superiores a 1.400°C sin disponer de hornos especiales de calcinación que impliquen elementos de calefacción sensibles a la oxidación. Por estas razones, se prefiere en general, emplear una temperatura de sinterización del orden de los 1.300-1400°C.

Hemos encontrado, además, que la naturaleza del material sinterizado depende del tratamiento posterior a la sinterización o de enfriamiento. Si el agregado sinterizado es enfriado en una atmósfera de vapor, los ensayos por difracción de rayos X indican que la estructura de cristal mixto resultante, está compuesta de cristales de dos fases cúbicas, UO_2 y $UO_{2,25}$ en la proporción aproximada de 1:3. Sin embargo, si la atmósfera de vapor es reemplada a la terminación de la sinterización y el material sinterizado es enfriado en una atmósfera reductora, tal como de hidrógeno, se obtiene una estructura cristalina de una sola fase cúbica que da el diagrama de difracción del UO_2 y que tiene una proporción O/U de unos 2,03 o menos.

Esta Solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 9 de Abril de 1957, bajo el número 651.599 se acoge a los beneficios del artículo 51 del



vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

240632

NOTA

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

10 1º.- Un método para producir un cuerpo de óxido de uranio denso que comprende la sinterización en una atmósfera de vapor de agua de un agregado de óxido de uranio que tenga una proporción atómica oxígeno-uranio que no exceda de 2,04 aproximadamente.

2º.- El método de la reivindicación 1, en el cual la proporción atómica oxígeno-uranio es menor de 2,02 aproximadamente.

15 3º.- El método de la reivindicación 1, en el cual, la temperatura de sinterización es del orden de los 1.300-1.400°C.

20 4º.- El método de la reivindicación 1, en el cual, el agregado es calcinado a una temperatura de 1.200°C. aproximadamente, durante un periodo de dos horas, aproximadamente, en una atmósfera de hidrógeno para reducir la proporción de los átomos de oxígeno y del uranio a un valor que no sea mayor de 2,04, antes de la sinterización en vapor.

25 5º.- El método de la reivindicación 1, en el cual, el óxido de uranio con el que se produce el agregado es sometido inicialmente a una operación de reducción de tamaño, en la cual la proporción oxígeno-uranio es aumentada y, antes de la fase de sinterización, la proporción es reducida a un valor que no exceda de 2,04, aproximadamente.

30 6º.- El método de la reivindicación 1, en el cual, el producto sinterizado es enfriado en una atmósfera de vapor.

7º.- El método de la reivindicación 1, en el cual el pro-

21



240632

ducto sinterizado es enfriado en una atmósfera de hidrógeno.

8º.- El método para sinterizar un agregado moldeado de óxido de uranio que comprende llevar el agregado a una temperatura por lo menos de 1.200°C, con una proporción oxígeno-uranio, sobre base atómica, que no exceda de 2,04, aproximadamente, e introducir y mantener una atmósfera de vapor sobre el agregado, mientras este está mantenido a la temperatura de sinterización.

9º.- Un método de producir un cuerpo de óxido de uranio denso.

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

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

21 MAR. 1958

P. A.

[Handwritten signature]
ALBERTO GONZALEZ

MLM/.