

1 OCT. 1962

P - 22.892

B 656 - 3 E



278334

278334

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad
francesa, establecida en 69, Rue de Varenne, Paris (Sena),
Francia, por:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN PRODUCTO REFRACTARIO"

5 El presente invento tiene por objeto nuevos productos refractarios que se pueden designar con una de las dos fórmulas siguientes: XO_2/XN , o bien XO_2/YN , que representan el eutéctico formado entre el óxido y el nitruro de un mismo elemento X, o bien entre el óxido de un elemento X y el nitruro de un elemento Y, formando parte los elementos X e Y del grupo de los actínidos o del de los lan-tánidos.



Según una realización preferida del invento, el eutéctico está constituido por elementos fisibles, tales como el uranio natural, el uranio 233, el plutonio o elementos fértiles tales como el torio.

5 Se obtienen así nuevos combustibles nucleares del tipo refractario y aptos por consiguiente para soportar temperaturas de servicio elevadas. Estos nuevos combustibles presentan sobre los combustibles refractarios empleados hasta ahora importantes ventajas debidas a sus
10 notables propiedades físicas y químicas.

Es así especialmente como su conductibilidad térmica y eléctrica es superior a la de los óxidos correspondientes. Por ejemplo, el eutéctico UO_2/UN (cuya composición corresponde a una molécula de UO_2 por una molécula
15 de UN) tiene una mejor conductibilidad térmica que el óxido UO_2 . De esto resulta, por una parte, que el cambio térmico entre el combustible y el fluido refrigerante se producirá en mejores condiciones y, por otra parte, que el combustible ofrecerá una resistencia mucho mejor al
20 choque térmico, en caso de variaciones de régimen o de pareda del reactor nuclear.

Estos nuevos combustibles presentan igualmente, en muchos casos, una resistencia elevada a la oxidación y a la corrosión química. Es así como el eutéctico UO_2/UN resiste mejor a la oxidación que el carburo de uranio UC .
25 Su buena estabilidad química, incluso a temperatura elevada, le hace capaz, en caso de ruptura accidental de fundida, de no deteriorarse bruscamente al contacto con el fluido refrigerante, tal como por ejemplo el gas carbónico o
30 el sodio fundido.

278334



Los nuevos combustibles, como se verá más adelante, son obtenidos fácilmente en forma de piezas macizas y, por consiguiente, no contienen en su estructura poros numerosos, los cuales son perjudiciales a la vez para la resistencia mecánica del combustible y para la estabilidad del régimen neutrónico.

El conjunto de estas cualidades, hasta ahora incompatibles, hace resaltar el gran interés de estos nuevos combustibles refractarios con relación a los combustibles refractarios utilizados corrientemente hasta ahora, tales como especialmente los óxidos y los carburos.

Frente a los nitruros, los nuevos combustibles presentan especialmente la ventaja de una sección más pequeña de captura neutrónica.

Conviene señalar sin embargo que siendo la sección de captura neutrónica de estos nuevos combustibles más elevada que la de los óxidos correspondientes (a causa de la cantidad de nitruro contenido en el eutéctico), habrá que considerar, o bien utilizar los nuevos combustibles en reactores de neutrones rápidos, o bien prever su enriquecimiento en el caso de reactores de neutrones lentos.

Por ejemplo, en este último caso, si el combustible utilizado está constituido por el eutéctico UO_2/UN , conviene enriquecer el uranio hasta un contenido ponderal en U^{235} comprendido entre 1 y 5%, según las características previstas para el reactor.

Otra solución, igualmente posible para reactores de neutrones lentos, consiste en utilizar un combustible que contenga a la vez uranio y plutonio, de fórmula



UO₂/PuN que tenga una composición próxima al eutéctico, en la cual el porcentaje molecular en UO₂ es de 65 a 75%.

Se comprueba, en efecto, que estos nuevos productos refractarios pueden ser obtenidos a partir de composiciones que no corresponden rigurosamente al eutéctico, pero que están próximas a él y tienen propiedades análogas, especialmente a las que acaban de ser mencionadas.

Fuera de las aplicaciones nucleares más especialmente consideradas más arriba, el invento se refiere igualmente a nuevos productos refractarios, que presentan las propiedades anteriormente señaladas (buena conductibilidad, resistencia a la oxidación), y constituidos por un eutéctico que comprende un elemento elegido en el grupo de los lantánidos, por ejemplo el lantano o el praseodimio.

De una manera general, el eutéctico formado a partir de dos constituyentes XO₂, por una parte, y XN o YN, por otra parte, contiene n₁ molécula de XO₂ y n₂ moléculas de XN o de YN. Esta relación n₁/n₂ es específica de la naturaleza de los constituyentes considerados (es decir, el óxido y el nitruro), pero difiere cuando se cambia de óxido o de nitruro; puede ser igual a 1, como por ejemplo en el caso del eutéctico UO₂/UN que está constituido por una molécula de UO₂ por una molécula de UN.

En cada caso particular, el examen micrográfico de la fase sólida obtenida por refrigeración de un baño fundido de los dos constituyentes y el análisis ulterior de la zona que contiene el eutéctico, permiten determinar fácilmente la composición eutéctica exacta.

Si se quiere obtener un eutéctico formado a par-



tir de dos metales diferentes, es decir, que responda a la fórmula XO_2/YN , se puede prever cual será, en el eutéctico obtenido, el metal presente en forma de óxido y el metal presente en forma de nitruro, basándose en los calores de formación de los óxidos y de los nitruros de estos dos metales, correspondiendo siempre el eutéctico formado al mayor calor de formación posible. Esta teoría está confirmada por la experiencia, y es así como se obtiene siempre el eutéctico ThO_2/UN (que contiene 0,25 moléculas de ThO_2 y 0,75 moléculas de UN), pero no es posible obtener el eutéctico UO_2/ThN , proviniendo esto del hecho de que es el eutéctico ThO_2/UN el que corresponde al calor de formación máximo.

A consecuencia de su composición eutéctica, los nuevos productos refractarios tienen un punto de fusión neto, como el de los cuerpos puros, e inferior a los puntos de fusión de sus constituyentes. Es así como el eutéctico UO_2/UN tiene un punto de fusión del orden de $2.200^{\circ}C$, mientras que el punto de fusión de UO_2 es del orden de $2.850^{\circ}C$, y el de UN del orden de $2.600^{\circ}C$. Pero es importante señalar que la fusión de UO_2 va acompañada de una vaporización importante, y que la fusión de UN provoca una disociación de este compuesto; en cambio, en el curso de la fusión del eutéctico UO_2/UN , no se produce ninguna descomposición de este eutéctico, si se toma la precaución de operar en atmósfera de nitrógeno. Esta propiedad muy importante permite obtener los nuevos productos refractarios en forma maciza y con la densidad teórica, lo que presenta un interés cierto para numerosas aplicaciones. Mientras que los combustibles refractarios utilizados hasta ahora debían ser prepa-

278334



raños por los procedimientos costosos de la metalurgia de los polvos (a causa de la casi imposibilidad de obtenerlos en estado fundido), se hace posible efectuar la preparación de piezas refractarias con cualquier forma deseada, operando simplemente por colada en un molde apropiado y en atmósfera de nitrógeno. Esta simplificación representa un progreso técnico muy importante, y permite aumentar considerablemente la cadencia de producción, disminuyendo a la vez sensiblemente el precio de coste.

El invento tiene por objeto igualmente un procedimiento de fabricación de los nuevos productos refractarios anteriormente definidos, caracterizado por que se parte de una mezcla que contiene un óxido metálico XO_2 , y un metal X o Y, correspondiendo sensiblemente el porcentaje molecular de óxido y de metal en dicha mezcla al porcentaje molecular de este mismo óxido y de nitruro de dicho metal en el eutéctico correspondiente, y se efectúa la fusión de esta mezcla así como la nitruración del metal por caldeo a elevada temperatura en atmósfera de nitrógeno, dando lugar luego el enfriamiento del baño líquido obtenido, por solidificación, a la composición eutéctica XO_2/XN o XO_2/YN .

Según una variante de puesta en práctica, para preparar un eutéctico XO_2/XN , se parte de una mezcla que contiene un óxido metálico XO_2 y carbono, siendo el porcentaje molecular de carbono en dicha mezcla sensiblemente doble del porcentaje molecular de nitruro en el eutéctico correspondiente, y se efectúa la fusión de esta mezcla, así como la reducción al estado metálico de una parte del óxido y la nitruración del metal obtenido por re-



1932

metálicos. La composición de este baño líquido está de-
terminada por la de la mezcla de las materias primas de
partida, la cual debe ser elegida convenientemente en ca-
da caso, de manera que la composición de la fase líquida
5 sea sensiblemente idéntica a la composición del eutéctico
obtenido en estado sólido por enfriamiento del baño. En
estas condiciones, la composición de la fase sólida será
idéntica en todos los puntos e igualmente será en todo mo-
mento idéntica a la de la fase líquida que está sobre la
10 parte solidificada. En otros términos, el sólido será per-
fectamente homogéneo, y su composición invariable.

Si se quiere realizar una fabricación continua, es
ventajoso introducir las materias primas en forma de peque-
ños aglomerados o pastillas que tienen la composición de-
15 seada, siendo esto particularmente interesante cuando se
parte de una mezcla óxido metálico-carbono. Si se parte
de una mezcla óxido metálico-metal, se puede introducir el
óxido en forma de pequeños granos, que tienen por ejemplo
algunos mm, y el metal en pequeñas virutas. De todas mane-
20 ras, a consecuencia de la formación de la fase líquida, se
obtendrá rápidamente una mezcla íntima de los constitu-
yentes.

En todos los casos en que uno se encuentra en pre-
sencia de un óxido metálico que puede ser fácilmente re-
25 ducido por el carbono con liberación del metal, es parti-
cularmente ventajoso producir así el metal in situ, porque
la preparación del óxido metálico se efectúa generalmente
en condiciones mucho más económicas que la del metal co-
rrespondiente.

30 Es así, por ejemplo, como se tendrá interés en fa-



bricar el eutéctico UO_2/UN partiendo de una mezcla equimolecular de bióxido de uranio y de carbono.

El caldeo destinado a asegurar la fusión puede ser realizado, o bien por medio de un arco, o bien por inducción, lo que en los dos casos presenta la ventaja de dar lugar a una agitación interna, que mejora todavía la homogeneización.

Si se efectúa una fusión al arco, se opera con un electrodo no consumible, cuya parte activa está constituida de un material que no reacciona con el nitrógeno a elevada temperatura, tal como por ejemplo el tungsteno. Se hace funcionar el arco utilizando, por ejemplo, una intensidad del orden de 500 a 2.000 amperios y una tensión en carga del orden de 15 a 20 voltios, dependiendo estos dos factores principalmente de la cantidad de materias primas empleadas.

El recinto de reacción se llena de nitrógeno antes del caldeo, pudiendo ser diluido este nitrógeno eventualmente por medio de un gas inerte, tal como el argón o el helio. La presión de nitrógeno ha de ser, de preferencia, superior a 50 mm. de mercurio; por razones de comodidad que se refieren al funcionamiento del arco, es preferible que la presión gaseosa total (nitrógeno solo, o bien nitrógeno más gas inerte) sea inferior a 760 mm. de mercurio. En este intervalo de presiones, la presión parcial del nitrógeno no tiene influencia sensible sobre la reacción de nitruración que, una vez que el metal está fundido, se efectúa muy rápidamente. A causa de esta reacción de nitruración, se produce descenso de la presión de nitrógeno, y es necesario por consiguiente reintrodu-



cir nitrógeno fresco, a todo lo largo de la operación.

En el caso en que se produce el metal in situ por reducción de un óxido metálico por carbono, hay formación de óxido de carbono, y se prevé, por consiguiente, además de la canalización de llegada de nitrógeno, una canalización por la cual se evacua el óxido de carbono a medida de su formación.

La puesta en práctica del procedimiento de fabricación de los nuevos productos refractarios se puede hacer en discontinuo por medio de cualquier dispositivo conocido, por ejemplo introduciendo la carga de materias primas en un crisol, provisto de un sistema de refrigeración, y colocado bajo atmósfera de nitrógeno en un recinto.

Según una realización preferida del invento, se puede realizar igualmente la puesta en práctica de este procedimiento de una manera continua, utilizando un dispositivo que será descrito a continuación.

Este dispositivo se caracteriza esencialmente porque tiene un horno de arco, medios de carga continua de la mezcla en este horno, un conducto de admisión de nitrógeno, un conducto de salida del nitrógeno, medios de regulación del caudal de este gas en función de la presión en este horno, un crisol que tiene una prolongación inferior cilíndrica, medios de refrigeración de este crisol, un pistón móvil en el interior de esta prolongación y medios de mando del desplazamiento del pistón a medida de la formación del lingote.

Según un modo de realización preferido, incluye igualmente medios para conjugar la velocidad de introducción progresiva de la carga y la velocidad de descenso,



igualmente progresiva, del pistón, para mantener fijo el nivel de la superficie del baño fundido.

Este dispositivo está representado en corte vertical esquemático en la figura.

5 Se ve en esta figura un electrodo no consumible 1 de cobre, que penetra en el interior de un horno estanco 2; este electrodo 1 está hueco, y es refrigerado por agua, por medio de una llegada 3 y de una salida 4; está prolongado en su extremo inferior por un dedo de tungsteno 5.

10 Debajo del electrodo 1 está colocado un crisol 6, por ejemplo de cobre, refrigerado por agua en 7, efectuándose la llegada de agua en 8 y la salida en 9. El crisol 6 y el electrodo 1 están unidos respectivamente a la llegada y a la salida de la corriente, estando previstos además medios (no representados en la figura) para asegurar su aislamiento. El crisol 6 está prolongado en su parte inferior por un cilindro 10 abierto en su base. En este cilindro 10 puede desplazarse a frotamiento suave un pistón de cobre 11, refrigerado por agua en 12, consiguiéndose el descenso de este pistón por cualesquiera medios apropiados tales como los representados esquemáticamente en 13 (piñón y cremallera), con una velocidad de descenso regulable a voluntad.

25 Se combinan por otra parte con este conjunto medios para asegurar una carga sustancialmente continua de la mezcla de reacción llevada, por ejemplo en forma de pastillas 14. Es así como estas pastillas pueden ser introducidas previamente en un alojamiento 15, de donde son extraídas progresivamente del interior hacia el crisol 6 por medios tales como un pistón 16.

30



Se puede prever una instalación especial para asegurar de manera automática el pesaje de las materias primas, y luego su mezcla y la compresión en forma de pastillas.

5 La admisión en el interior del horno 2 de nitrógeno, sólo o diluido por un gas inerte, se hace por medio de una tubuladura 17; la atmósfera gaseosa puede ser evacuada, con un caudal regulable a voluntad, por medio de una tubuladura 18, provista de una válvula 19, y unida a una bomba no representada en la figura. Un manómetro 20 indica en todo momento la presión que reina en el recinto. La tubuladura 17 está unida a un depósito (no representado en la figura) que contiene bajo presión el nitrógeno, sólo o mezclado con un gas inerte; esta tubuladura 17 está provista de una válvula 21 que puede estar provista de un sistema de regulación automático (como es bien conocido en la práctica) que permite regular la introducción del nitrógeno o de la mezcla gaseosa, en función de la presión que reina en el recinto, con objeto de mantener esta presión a un valor constante y determinado previamente.

15 Como se ha dicho más arriba, la presión del nitrógeno no tiene en sí misma una influencia sensible sobre la reacción de nitruración, pero en la práctica se tiene interés en mantener la presión constante para no modificar el régimen de funcionamiento del arco, y para poder conducir así la operación en condiciones sensiblemente constantes y reproducibles. Igualmente con objeto de facilitar el funcionamiento del arco, se mantendrá de preferencia una presión total inferior o igual a 760 mm. de mercurio.

30



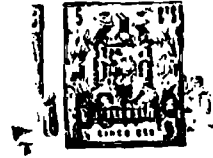
Encontrándose el mando de translación del pistón a la presión atmosférica, se pueden prever si se opera bajo presión reducida, medios tales como un resorte 22 (o cualesquiera otros medios análogos) para equilibrar automáticamente la presión.

Siendo llevadas las primeras pastillas 14 a la fusión en 23 por la acción del arco, la reacción de nitración se efectúa rápidamente, y se obtiene así una fase líquida que contiene un eutéctico óxido-nitruro metálicos; este eutéctico se solidifica en 24 por encima del pistón enfriado 11. Si se conjuga entonces la velocidad de descenso del pistón 11 con la velocidad de introducción de las pastillas 14, de manera que la superficie del baño fundido permanezca a un nivel sensiblemente fijo, se llega así a mantener la tensión de arco entre el electrodo y el baño a un valor constante, y se obtiene simultáneamente un lingote que puede ser extraído del horno de una manera continua.

Se pueden prever medios para asegurar automáticamente el corte del arco, la detención de la carga y el descenso del pistón, cuando se haya alcanzado una longitud del lingote deseada en el cilindro 10.

Es posible así obtener a voluntad y en una sola operación un lingote que tenga el diámetro y la longitud deseados; además, si el diámetro exterior ha de ser obtenido con una precisión de cota muy grande, será posible efectuar la mecanización del lingote según los métodos utilizados corrientemente para los materiales cerámicos.

Se describirán a continuación diversos ejemplos, dados a título no limitativo, de puesta en práctica del pro-



cedimiento de fabricación de nuevos productos refractarios objeto del invento. Las disposiciones de realización que serán descritas a propósito de estos ejemplos, deberán ser consideradas como formando parte del invento, entendiéndose que cualesquiera disposiciones equivalentes podrán ser utilizadas igualmente sin salir del marco de éste.

EJEMPLO 1

- Este ejemplo se refiere a la fabricación de un combustible refractario constituido por un eutéctico UO_2/UN . Se efectúa esta fabricación en un aparato análogo al descrito en la figura. Se introducen las materias primas en forma de pastillas que contienen una mezcla equimolecular de bióxido de uranio y de carbono.

El horno de arco se llena de nitrógeno bajo una presión de 200 mm. de mercurio que se mantiene durante toda la operación, y se hace pasar una corriente de 800 amperios bajo una tensión de 15 voltios. Se obtiene así el eutéctico UO_2/UN en forma de lingotes de 30 mm de diámetro y de 200 mm. de longitud.

EJEMPLO 2

Este ejemplo se refiere a la fabricación de un combustible refractario constituido por un eutéctico ThO_2/UN ; la composición de este eutéctico corresponde a 0,25 moléculas de ThO_2 por 0,75 moléculas de UN. Se introduce en el horno de arco, utilizado para el ejemplo 1, una mezcla cuya composición corresponde a 0,25 moléculas de ThO_2 por 0,75 moléculas de uranio. Se utiliza una mezcla



de nitrógeno y de argón, y se mantiene en el recinto, durante toda la operación, una presión total de 600 mm de mercurio, siendo la presión parcial de nitrógeno igual a 200 mm de mercurio. Se hace pasar una corriente de 1000 amperios bajo una tensión de 15 voltios. Se obtiene el eutéctico ThO_2/UN en forma de lingotes de 40 mm de diámetro y de 300 mm de longitud.

EJEMPLO 3

Este ejemplo se refiere a la fabricación de un combustible refractario constituido por un eutéctico ThO_2/ThN , cuya composición corresponde a 1 moléculas de ThO_2 por 0,85 moléculas de ThN . Se introducen en el horno de arco utilizado en los ejemplos anteriores pastillas que contienen una mezcla de bióxido de torio y de carbono; la composición de esta mezcla corresponde a 0,15 moléculas de ThO_2 por 1,7 moléculas de C. El horno de arco se llena de nitrógeno bajo una presión de 500 mm de mercurio, que se mantiene durante toda la operación. Se hace pasar una corriente de 800 amperios bajo una tensión de 15 voltios. Se obtiene el eutéctico ThO_2/ThN en forma de lingotes de 15 mm de diámetro y de 150 mm de longitud.

Como es evidente y como ya resulta de lo que precede, otros modos de aplicación y de realización podrían ser considerados sin salir del marco del invento. Es así en particular como el invento puede aplicarse para la preparación de eutécticos XO_2/XN ó XO_2/YN , en los cuales X y/o Y pueden designar, no ya un sólo metal elegido en el grupo de los actínidos o de los lantánidos, sino dos o más metales de estos grupos que tengan óxidos o nitruros



isomorfos y susceptibles de formar soluciones sólidas.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 21 de Junio de 1961, bajo el Núm. IV. 865.561, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

1ª. - Procedimiento de preparación de un producto refractario constituido por un eutéctico que forma parte del grupo de los que tienen por fórmulas XO_2/XN y XO_2/YN , en las que X é Y designan elementos que forman parte del grupo de los actínidos o del de los lantánidos, que comprende la mezcla de un óxido metálico y de un metal en proporción tal que el porcentaje molecular de óxido y de metal de esta mezcla sea igual al porcentaje molecular de este mismo óxido y del nitruro del metal en el eutéctico correspondiente, la fusión de esta mezcla así como la nitruración del metal por caldeo a alta temperatura bajo atmósfera de nitrógeno y solidificación de la composición eutéctica por enfriamiento del baño líquido obtenido.

2ª. - Procedimiento de preparación de un producto refractario constituido por un eutéctico del grupo de los que tienen por fórmula XO_2/XN , en la que X designa elementos que forman parte del grupo de los actínidos o del de



los lantánidos, que comprende la mezcla de un óxido metálico y de carbono en una proporción tal que el porcentaje molecular de carbono en esta mezcla sea sensiblemente el doble del porcentaje molecular de nitruro en el eutéctico correspondiente, la fusión de esta mezcla, la reducción al estado metálico de una parte del óxido y la nitruración del metal obtenido por reducción de dicha parte del óxido por medio de un caldeo a alta temperatura bajo atmósfera de nitrógeno y la solidificación de la composición eutéctica por enfriamiento del baño líquido obtenido.

3º. - Procedimiento según la reivindicación 1 ó la 2, en el cual la presión de nitrógeno está comprendida entre 50 y 760 mm de mercurio.

4º. - Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el nitrógeno es diluido por un gas inerte, permaneciendo la presión total de los gases inferior o igual a 760 mm de mercurio.

5º. - Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el cual el caldeo es efectuado por inducción.

6º. - Procedimiento de preparación de un producto refractario.

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

278334

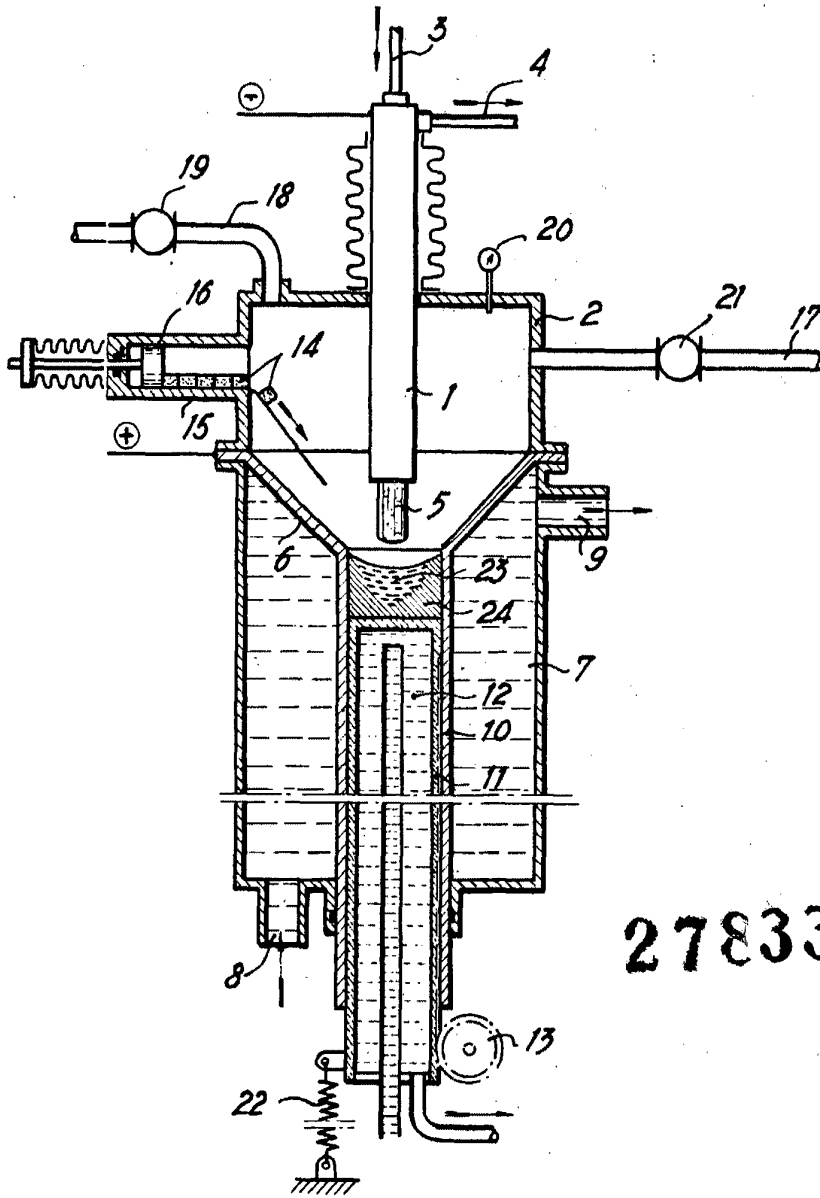


Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 OCT. 1962

F. A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder

278334



278334

Alberto de...
(Por Fourn)