

309178

10



PATENTE DE INVENCION

=====

B.1513.3

Memoria Descriptiva

sobre :

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
OXIDOS MIXTOS DE ACTINIDOS"

- - - - -

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE,
entidad francesa, residente en
29, rue de la Fédération,
Paris XV^e, Francia.

- - - - -

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de óxidos mixtos de actínidos utilizables o bien directamente como combustibles nucleares o bien como intermediarios para la preparación de otros productos tales como carburos mixtos;

5.

3 091 78



-2-

más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento de fabricación de óxidos mixtos de uranio por una parte y de plutonio o de torio por otra.

- Los procedimientos conocidos de preparación de óxidos mixtos UO_2 - PuO_2 (el contenido ponderal en PuO_2 está en general comprendido entre 0 y 50%) exigen partir o bien de un coprecipitado de diuranato de amonio $(NH_4)_2 UO_2$ y de tetraóxido de plutonio, que proporciona por calcinación y reducción la mezcla UO_2 - PuO_2 o bien de una mezcla de polvo de UO_2 y de PuO_2 que se presionan en presencia de un aglutinante y de un lubricante (los cuales pueden ser diversos, pero siempre de origen orgánico, como por ejemplo el alcanfor, las resinas y el estearato de cinc, con un contenido ponderal comprendido entre 0,5 y 5%) y son después cofritadas con una graduación de temperatura necesaria para eliminar el lubricante.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si el polvo de PuO_2 es estable, el de UO_2 no lo es; la fabricación de UO_2 por reducción de los óxidos superiores UO_3 y U_3O_8 debe ser seguida, hasta su empleo, de un almacenamiento en atmósfera reductora, lo que eleva el precio de fabricación de los combustibles refractarios que emplean este material.
- 20.

- El presente invento tiene principalmente por objeto un procedimiento de fabricación de óxidos mixtos que palia estos inconvenientes.
- 25.

- El invento propone, a este respecto, un procedimiento que comprende la preparación de una mezcla pulverulenta de óxidos XO_2 , donde X es un cuerpo del grupo constituido por el plutonio y el torio, y U_3O_x ,
- 30.

3 0 9 1 7 8



-3-

- donde x está comprendido entre 8 y 9, la compresión de la mezcla en pastillas sin adición de aglutinante y una operación de tratamiento térmico único en atmósfera reductora, constituida por un calentamiento hasta una temperatura comprendida entre 250 y 450°C, por un mantenimiento a esta temperatura durante un tiempo suficiente para reducir el óxido U_3O_x a UO_2 , por medio de un nuevo calentamiento hasta una temperatura comprendida entre 1550 y 1700°C y por un mantenimiento de esta temperatura hasta la obtención de una solución sólida $(U, X)O_2$ fritada.
- 5.
- 10.

Se comprenderá mejor el invento mediante la lectura de la descripción que sigue de dos formas de realización, facilitadas a título no limitativo.

- 15.
- I.- Una primera forma de realización del invento tiende a la obtención de un producto constituido por un óxido mixto de actínidos $(U, Pu)O_2$ o $(U, Th)O_2$, constituyendo los dos óxidos una solución sólida del tipo $(U_y, X_{1-y})O_2$, designando X el plutonio o el torio y estando la relación $\frac{1-y}{y}$ (que puede ser cualquiera) ventajosamente comprendida entre un valor próximo a cero y $\frac{1}{2}$.
- 20.

- El procedimiento utiliza dos productos de partida: uno está constituido por un óxido superior estable de uranio: UO_3 , U_3O_8 , ó una mezcla de estos dos óxidos; este producto será designado por la fórmula U_3O_x (x comprendido entre 8 y 9); el otro es el bióxido PuO_2 o ThO_2 . Los datos que siguen corresponden al caso de PuO_2 .
- 25.

- 30.
- Se mezclan íntimamente, en proporción co-

3 091 78



-4-

- responsidente a la composición que se trata de obtener, los óxidos Pu O_2 y $\text{U}_3 \text{O}_x$ por trituración en un molino de bolas de uranio. La mezcla pulverulenta obtenida, que como consecuencia se designará bajo el
5. término de "polvo crudo", se transforma en pastillas por compresión, sin adición alguna de aglutinado o de lubricante; esta operación conviene efectuarla bajo una presión comprendida entre 5000 y 8000 bares. Las pastillas obtenidas se cargan en un horno
10. de fritado donde se efectúa, en una sola operación de tratamiento térmico, la reducción de $\text{U}_3 \text{O}_x$ en U O_2 y la formación de la solución sólida.

- El tratamiento térmico comprende una subida de temperatura hasta un valor comprendido entre 250°C
15. y 450°C (es conveniente del orden de 300°C), un mantenimiento de la temperatura a este valor durante una duración variable según la carga, pero suficiente para asegurar una reducción completa del óxido superior de uranio en UO_2 , a continuación una nueva subida de
20. temperatura hasta un valor comprendido entre 1600°C y 1650°C a una velocidad del orden de 200°C por hora, y un mantenimiento a este valor durante una duración del orden de cuatro horas. La atmósfera del horno evidentemente debe reducirse: puede utilizarse
25. principalmente el hidrógeno puro o diluido en el argón o incluso en el nitrógeno.

- Las pastillas fritadas obtenidas consisten en una solución sólida $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ efectiva, siendo la difusión completa como se comprueba según el perfil
30. de las rayas X, y el parámetro reticular de la solu-

309178

-5-



ción sólida corresponde al parámetro teórico, deducido de la ley de Végard.

5. Se hace constar que las densidades son homogéneas y comparables a las que se obtienen por el procedimiento clásico citado anteriormente (superiores al 97%) cuando se efectúa la fabricación con hidrógeno puro.

10. La retracción a lo largo del tratamiento térmico es considerable, al menos de un 20%, y origina defectos: conicidad importante, fisuras o incluso destrucción. Pero los defectos son pronunciados sobre todo cuando el óxido de partida es UO_3 , como consecuencia de la retracción más elevada; cuando se parte de U_3O_8 , son mejores los resultados: alrededor de un 60% de las pastillas están exentas de fisuras y podrían utilizarse directamente, a condición, bien entendido, de ser rectificadas.

15. Según los casos, se utilizan directamente las pastillas fritadas obtenidas o se las tritura.

20. En el primer caso, la retracción a lo largo del fritado impone una rectificación previa, toda vez que no permite una reproductibilidad dimensional aceptable para la utilización directa en las envolturas para formar un combustible nuclear. En este caso, es

25. evidentemente preferible partir de U_3O_8 estando entonces las pastillas obtenidas exentas de fisuras. Por el contrario, si el óxido de origen es UO_3 , la retracción provoca frecuentes fisuraciones, aun cuando el material fritado queda exento de poros.

30. En el segundo caso, las pastillas trituradas

309178

-6-



5. a una fina granulometría proporciona un "polvo cocido" denso; las fisuras no influyen con tal de que los poros residuales sean poco numerosos y que sea grande su distancia media en comparación con el grano medio de polvo final (por lo menos igual a 5 micrones en general). Ahora bien, el producto obtenido reúne estas dos condiciones.

10. El polvo cocido puede utilizarse por ejemplo para la fabricación de elementos combustibles por vibrocompactado del polvo en una envoltura; puede servir igualmente para la fabricación de carburos mixtos (U,Pu) C obtenidos por reducción del polvo de (U,Pu) O₂ por el carbono según procedimientos conocidos; se sabe por otra parte que la reducción de los óxidos mixtos por el carbono es preferible a la reducción de una simple mezcla de los óxidos.

15. II.- Una segunda forma de realización, que constituye una variante de la precedente, permite librarse del trabajo para la realización de pastillas fritadas de dimensiones regulares; esta variante comprende dos ciclos sucesivos. El primer ciclo es idéntico al procedimiento I. Pero en lugar de utilizarse directamente las pastillas obtenidas, se utilizan para constituir una "chamota" destinada a reducir la retracción a lo largo del segundo ciclo, que conduce a pastillas fritadas definitivas, de medidas precisas.

20. Las pastillas fritadas de solución sólida (U,Pu)O₂ son trituradas a una granulometría tal que el polvo cocido obtenido pasa por el tamiz de 300

30.

3 0 9 1 7 8

-7-



- El polvo cocido es después adicionado por un porcentaje variable de "polvo crudo" (mezcla U_3O_x , $Pu O_2$) y el conjunto se tritura finamente en triturador de bolas durante 5 horas aproximadamente. La proporción de polvo crudo es inferior a un 20% en peso y convenientemente comprendida entre 3 y 10%, presentando la mezcla fresca un contenido en $Pu O_2$ antes de dar finalmente la misma composición $(U, Pu)O_2$ que el polvo cocido; evidentemente se toma en general como polvo crudo el mismo producto $U_3 O_x$ que ha servido para el primer ciclo; la utilización de $U O_2$ en el polvo fresco sería desde luego posible, pero más costosa.

- La relación ponderal polvo cocido polvo crudo está determinada por consideraciones a la vez técnicas y prácticas: Debe ser lo más elevada posible, de manera que reduzca la heterogeneidad que forzosamente resulta de la utilización de dos polvos de naturaleza diferente y disminuya la retracción del polvo fresco. La eventual utilización de los desechos de fabricación del segundo ciclo como polvo cocido, que implica una leve inversión de materia prima suplementaria, conduce a tomar una relación polvo cocido/polvo fresco superior a cuatro.

- La mezcla del polvo cocido y del polvo crudo se efectúa por trituración hasta que el polvo pasa por entero por un tamiz de 30 . El producto que proviene de la trituración se convierte a continuación en pastillas sin ningún fraccionamiento granulométrico previo a una presión comprendida entre 5.000 y 8.000 bares. Las pastillas son después fri-

309178



-8-

- tadas en las mismas condiciones que en el primer ciclo (la graduación de reducción a 400°C puede sin embargo acortarse o incluso suprimirse como consecuencia de la débil proporción de U_3Ox . El fritado se efectúa de nuevo entre 1550°C y 1700°C, bajo una corriente de hidrógeno puro o diluido del orden de 3l/mn.
- 5.

- Hasta ahora el polvo cocido que provenía de la trituración de las pastillas de solución sólida (U,Pu) O_2 se consideraba no fritable. Ahora bien, el invento muestra que este polvo se convierte en fritable después de añadirle cierta proporción de polvo crudo (mezcla Pu O_2 - U_3Ox) sin adición de aglutinante o de lubricante orgánico; la ausencia de estos aditivos aporta numerosas ventajas al suprimir la necesidad de recogerlos en el curso del fritado, evitando la formación de carburos por reacción entre el carbono de estos aditivos y los óxidos. Parece que sea el polvo fresco el que desempeña la misión de aglutinante; es por esto por lo que las densidades en crudo, obtenidas sobre las pastillas prensadas, son muy elevadas, 8,5 gr/cm³ por ejemplo en el caso de una mezcla a 5% de polvo fresco, siendo el contenido en Pu O_2 de un 20% en peso; en cuanto a la densidad final de las pastillas, aumenta con la temperatura de fritado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Las pastillas obtenidas, que ofrecen una reproductibilidad dimensional comparable a la de las pastillas que se consiguen por procedimientos clásicos y que están exentas de fisuras, pueden utilizarse previa fabricación.
- 30.

309178



-9-

- A continuación se facilitan diversos ejemplos cifrados de realización del invento, ejemplos relativos a la fabricación de pastillas fritadas de óxidos mixtos (U, Pu) O₂, cuyo contenido ponderal en Pu O₂ es de un 20%.

EJEMPLO I

Este primer ejemplo se refiere al caso I de realización del procedimiento según el invento.

- Los productos de partida son U₃ O₈ y Pu O₂ mezclados en un triturador a bolas de uranio, durante 5 horas, siendo tal la granulometría resultante que la superficie específica sea del orden de 1m²/g.

- Este polvo ha sido prensado en pastillas en una matriz de 7,0 mm de diámetro, a una presión de 8000 bares.

- El fritado de las pastillas se ha efectuado por mantenimiento durante 2 horas a 375°C, y la reducción por mantenimiento a la temperatura máxima de 1600°C durante 4 horas en atmósfera de hidrógeno. La subida, así como el descenso de temperatura, han sido limitadas a 200°C. por hora.

Los ensayos efectuados sobre lotes de 15 pastillas por término medio han facilitado los resultados siguientes:

25. Lote	densidad del fritado en % de la densidad teórica	diámetro del fritado	retracción sobre el diámetro en %
1	96,6	5,75	19,1
2	96,7	5,37	23,9
3	96,8	5,57	21,3
4	97,0	5,64	20,3
5	97,0	5,61	20,8
6	97,4	5,61	20,8

3 091 78



-10-

La retracción importante ha provocado una fuerte conicidad de las pastillas de aproximadamente $\frac{6}{100}$ mm por cm.

EJEMPLO II

5. Este ejemplo se refiere al caso II: se ha aplicado un segundo ciclo a una mezcla de 95% (U,Pu) O₂ obtenida en el ejemplo I y de 5% de polvo fresco empleado en el ejemplo I. La mezcla ha sido efectuada como en el ejemplo I, en un triturador de bolas.
10. Las condiciones de prensado y de fritado han sido por tanto las mismas que en el ejemplo I, a excepción de la temperatura de fritado, que ha sido de 1650°C.

Los resultados obtenidos han sido los si-

15. guientes:

Lote	densidad del fritado en % de la densidad teórica	diámetro del fritado	retracción sobre el diámetro en %
1	97,1	6,46	8,2
2	97,1	6,47	8,2
3	96,5	6,47	8,2
4	96,6	6,45	8,2
5	96,8	6,47	8,2

20. Si se admite una proporción de 3% sobre el diámetro y 0,3 sobre la densidad, la totalidad de la producción es aceptable.

EJEMPLO III

25. Este ejemplo es idéntico al ejemplo II, pero el polvo cocido se obtuvo por trituración de desechos de fabricación de (U, Pu) O₂. Estos desechos, de procedencias muy diversas y cuyo almacenamiento había durado de algunos días a varios meses, pero
30. cuya dosificación en Pu O₂ era siempre igual a 20%

309178



10

-11-

en peso, han sido mezclados en una proporción de 95% en peso de desechos con 5% de polvo fresco (mezcla de U_3O_8 y PuO_2); la mezcla ha sido tratada como en el ejemplo II.

5. Se han obtenido los resultados siguientes:

Lote	densidad del fritado en % de la densidad teórica	diámetro del fritado	retracción sobre el diámetro en %
1	96,6	6,39	9,4
2	96,8	6,36	9,9
3	96,6	6,39	9,4

10. Los resultados que anteceden muestran las ventajas del invento; además de las indicadas anteriormente, pueden anotarse las siguientes:

- Economía, debida no solamente a la simplicidad de realización, sino sobre todo a la posibilidad de par-

15. tir de productos brutos industriales como UO_3 , U_3O_8 y PuO_2 y no de un producto caro, el UO_2 fritable;

- Posibilidad de almacenar y manipular al aire libre los productos brutos industriales de partida;

20. - Obtención, por la segunda forma de realización del procedimiento, de pastillas fritadas con una excelente reproductibilidad dimensional, pudiendo ser las tolerancias inferiores a 1% sobre el diámetro y sobre la altura, lo que hace inútil el proceso de fabricación alterior;

25. - Excelente difusión de PuO_2 en UO_2 , siendo el producto final la solución sólida $(U,Pu)O_2$, sea cual fuere la variante de procedimiento adoptada;

- Por último, reciclado que permite utilizar nuevamente los desechos de fabricación sea cual sea su

30. origen, mientras que antiguamente estos desechos se

3 0 9 1 7 8

-12-



perdían y no podían ser reciclados sino después de un tratamiento complejo de redisolución y de nueva elaboración.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
10. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia No. PV.963.453 de fecha 12 de febrero de 1964, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por
15. 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE OXIDOS MIXTOS DE ACTINIDOS", caracterizándose por lo siguiente:
20. 1º.- Procedimiento de preparación de óxidos mixtos de actínidos, que comprende la preparación de una mezcla pulverulenta de óxidos XO_2 , donde X es un cuerpo del grupo constituido por el plutonio y el torio, y U_3O_x , donde x está comprendido entre
25. 8 y 9, la compresión de la mezcla en pastillas sin adición de aglutinante, y una operación de tratamiento térmico único en atmósfera reductora, constituido por un calentamiento hasta una temperatura comprendida entre 250 y 450°C. por un mantenimiento a
30. esta temperatura durante un tiempo suficiente para



reducir el óxido U_3O_x en UO_2 , por medio de un nuevo calentamiento hasta una temperatura comprendida entre 1550 y 1700°C y por un mantenimiento de esta temperatura hasta la obtención de una solución sólida (U, X) O_2 fritada.

5.

2º.- Procedimiento según reivindicación No. 1, caracterizado por el hecho de que las referidas pastillas son preparadas por compresión entre 5000 y 8000 bares.

10.

3º.- Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la mezcla de los óxidos XO_2 y U_3O_x se realiza por trituración en un triturador de uranio a bolas.

15.

4º.- Procedimiento según reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que dichas pastillas fritadas de solución sólida son trituradas en polvo y mezcladas en una proporción de la citada mezcla pulverulenta inferior a un 20% en peso, y que el producto obtenido es convertido en pastillas y sometido a un segundo tratamiento térmico de reducción a UO_2 del óxido de uranio U_3O_x contenido en la referida mezcla añadida y de fritado en atmósfera de hidrógeno.

20.

5º.- Procedimiento según reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la proporción de dicha mezcla pulverulenta está comprendida entre 3 y 10% en peso.

25.

6º.- Procedimiento según reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que las pastillas fritadas son trituradas y que el polvo que

30.

309178

10



-14-

proviene de la trituración es reducido por el carbono en (U, X) C.

5. 7^a.- Procedimiento de preparación de óxidos mixtos de actínidos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

10 FEB 1965

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ