

356811

SECRETARIA DE ECONOMIA
COMISION NACIONAL DE PATENTES
CLAS. G21
NUMERO 356811



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la producción de pastillas sinterizadas de dióxido de uranio sin terizado.

=====

*Solicitante:* COMITATO NAZIONALE PER L'ENERGIA NUCLEARE - C N E N, entidad italiana, residente en Via Velisario 15, ROMA, Italia.

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para producir pastillas sinterizadas de materiales ce rámicos, usados como combustibles nucleares y en particular de óxidos de U.Th, Pu y óxidos mixtos correspondientes.

5.

- 356811



Las pastillas de los precitados óxidos se utilizan ampliamente como combustibles en los reactores nucleares y como tales deben responder a determinadas características de dimensiones, densidad, pureza, microestructura y de costo de producción.

5.

El proceso de fabricación de dichas pastillas que se usan normalmente, como por ejemplo en el caso de bióxido de U, comprende la mezcla del polvo con un aglutinante orgánico en una solución acuosa de disolvente apropiado, y en consecuencia con el secado parcial, granulación y por último la mezcla con un lubricante en una solución y en el secado final.

10.

El producto secado se transforma luego en pastillas, lo que se hace generalmente a presión, según las características del polvo, entre 2 y 6 ton/cm<sup>2</sup>.

15.

Las pastillas no pueden ser sometidas al tratamiento térmico de sinterización, que determina la densidad final sin antes soportar un tratamiento térmico preliminar a 450 - 600°C que remueve el aglutinante sin comprometer la integridad de las pastillas; sigue el tratamiento térmico de sinterización efectuado en atmósfera de H<sub>2</sub> a temperaturas comprendidas entre 1500 y 1700°C. Un procedimiento similar se utiliza en la preparación de pastillas de óxido de torio, de plutonio y de óxidos mixtos de Uranio-torio, uranio-plutonio y torio-plutonio.

20.

Los inconvenientes propios de este procedimiento consisten en la necesidad de tener que efectuar numerosas fases de elaboración intermedias y en la necesidad de tener que utilizar un material de iniciación con características del tipo cerámico y de costo elevado.

25.

La finalidad del presente invento consiste en evitar dichos inconvenientes eliminando del proceso de las pastillas

30.

356811



- 3 -

sinterizadas varias fases de trabajo o la utilización de materiales auxiliares, partiendo además de polvos de costo más reducido en comparación con el bióxido de uranio.

5. La primera ventaja del presente invento, consiste en particular en la eliminación del aglutinante mezclado con el polvo.

Una segunda ventaja consiste en la eliminación del uso del lubricante mezclado con el polvo.

10. Una tercera ventaja, como consecuencia de las que anteceden, consiste en la eliminación de las operaciones de mezcla, secado, granulación, con una reducción sensible (más del 50%) en los tiempos de producción de las pastillas que se pueden obtener con el prensado directo del polvo.

15. Una cuarta ventaja consiste en la posibilidad de poder utilizar como material de partida inicial para la preparación de las pastillas a sinterizar, compuestos de bióxido de uranio o conteniendo  $UO_2$ , óxido de U no estequiométrico y en particular  $U_3O_8$  al 100%.

20. Una quinta ventaja proviene del hecho que, si bien se utilizan materiales básicos de costo inferior, como por ejemplo el  $U_3O_8$  y relativos óxidos mixtos, el proceso de sinterización implica un tratamiento térmico a temperaturas inferiores a las empleadas hasta ahora y en consecuencia aparatos menos caros con consumos de energía más reducidos.

25. Un sexto punto a favor viene del hecho que se pueden utilizar no solamente las atmósferas de  $H_2$  normalmente usadas sino también atmósferas neutras o bien el vacío.

30. Este método tiene además la ventaja de no limitarse necesariamente al solo  $UO_2$ , sino que puede ser utilizado también para la obtención de pastillas de bióxido de torio de plu



tonio y de los relativos óxidos mixtos y en general para obtener pastillas de óxidos de actínidos.

5. El proceso de fabricación de pastillas sinterizadas objeto del presente invento, consiste en forma esencial en la preparación a base de prensado directo de pastillas de polvos, que en el caso del Uranio, pueden ser de  $UO_2$ ,  $UO_2$  no estequiométrico y  $U_3O_8$  sin previo agregado de ningún aglutinante o lubricante; las pastillas son luego sinterizadas sin necesidad de presinterización en atmósferas de Hidrógeno, gas inerte (nitrógeno, argón) y en algunos casos bajo vacío dinámico.
- 10.

15. Para el prensado del polvo se utilizan las prensas de uso corriente. El método adoptado en el prensado a que se refiere repetidamente la presente descripción consiste en la alimentación directa del polvo en la prensa. Los medios necesarios para la lubricación de las partes móviles de la prensa que están en contacto con el polvo, son incorporados en la misma prensa.

20. Si se usa bióxido de uranio, este se obtiene del uranato amoniacal para calcinación en aire, primeramente a  $UO_3$ , y luego por reducción con hidrógeno de dicho  $UO_3$  a temperaturas alrededor de los  $700^\circ C$ . El bióxido de uranio que así se obtiene presenta algunas veces aglomerados que pueden ser eliminados fácilmente con una molidora o con homogeneización mecánica del polvo.

25. El polvo de bióxido de uranio que se obtiene presenta una superficie específica menor de  $4 m^2/gr.$  o dimensiones de las partículas menores de  $40 \mu$ .

30. Dicho polvo es prensado directamente a presiones comprendidas entre  $1,5 - 7 ton/cm^2$ . Las pastillas que se obtienen son luego sinterizadas en atmósfera de hidrógeno o de nitrógeno.

356811



- 5 -

no o de argón ó al vacío a temperaturas de 1400 - 1600°C por el término de 1-6 horas y con gradientes térmicos hasta 600°C/h.

5. De tal modo, se obtienen pastillas de  $UO_2$  de densidad mayor de la teórica. En general, se pueden obtener pastillas de  $UO_2$  aún con temperaturas comprendidas entre 1150 y 1400°C aplicadas por un tiempo superior a las seis horas, aunque en estas condiciones se obtengan densidades de las pastillas más bajas que las anteriores.

10. En caso de emplear el  $U_3O_8$ , este se obtiene del uranio amoniacal por calcinación al aire a temperaturas de 600 - 800°C.

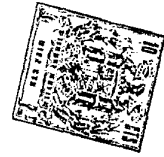
El  $U_3O_8$  puede como en el caso del bióxido de uranio presenta aglomerados que se eliminan con procesos iguales que los previstos para el bióxido.

15. El  $U_3O_8$  así obtenido y teniendo características granulométricas ó de superficie específica similares a las del bióxido se prensa directamente a presiones comprendidas entre 1,5 - 7 ton/cm<sup>2</sup>. Las pastillas son luego sinterizadas en atmósfera inerte de nitrógeno o argón o al vacío a temperaturas de 1150 - 1300°C por la duración de 2 - 8 horas y con gradientes térmicos hasta 400°C/h.

El contenido de oxígeno en el nitrógeno o en el argón no tiene que superar algunos cientos de P.P.M.

25. El contenido de  $H_2$  en los mismos gases no tiene que superar algunos cientos de P.P.M.

30. Con dicho procedimiento se obtienen pastillas de  $UO_2$  de densidad mayor del 15% de la densidad teórica. Si el mismo procedimiento fuese efectuado a temperaturas superiores a 1300°C se obtendrían aún pastillas de  $UO_2$  partiendo siempre de  $U_3O_8$ ; sin embargo, las características físicas de dichas



pastillas serían distintas de las obtenibles con temperaturas comprendidas entre 1150 y 1300°C ya que las características físicas dependen del valor de la temperatura de sinterización.

- En general, se puede afirmar que operando a una temperatura comprendida entre 1150 y 1600°C y con duración del tratamiento de sinterización comprendida entre 1 y 8 horas y utilizando siempre como materiales de partida polvos de óxidos de uranio con relación O/U comprendida entre 2,00 y 2,67 (ambos incluidos), se obtienen siempre pastillas de  $UO_2$  con cualquier combinación de temperatura de sinterización y de duración de la sinterización comprendidas dentro de los límites antes indicados.
5. 10.

- Para aclarar mejor las ventajas del proceso de fabricación de pastillas sinterizadas objeto del presente invento, se indican a continuación algunos ejemplos de aplicación práctica del procedimiento mismo. Los mismos se comunican sin ninguna limitación en la aplicación práctica del método.
- 15.

- El siguiente ejemplo debe ser considerado como parte integrante pero no limitativa del presente invento siendo natural que otras soluciones equivalentes podrían igualmente ser utilizadas sin alejarse del invento en sí.
- 20.

#### Ejemplo

- En el siguiente ejemplo se demuestra la posibilidad de obtener pastillas de bióxido de uranio prensando directamente el polvo de  $U_3O_8$  sin la mezcla de aglutinantes y lubricantes; eliminando por lo tanto, las operaciones de mezcla, secado y granulación, sinterizando en atmósfera de nitrógeno.
- 25.

- Un polvo de  $U_3O_8$  obtenido por calcinación en aire de uranato amoniacal a la temperatura de 700°C, con una superficie específica de 3 m<sup>2</sup>/gr. ha sido prensado con una presión de 2 ton/cm<sup>2</sup>. Las pastillas resultantes tenían una densidad al verde de 5 gr/cm<sup>3</sup>.
- 30.

356811

- 7 -



La sinterización ha sido efectuada en atmósfera de nitrógeno ( $H_2$  no superior a 300 p.p.m. oxígeno no superior a 100 p.p.m.) con el siguiente ciclo térmico-gradiente térmico de salida de  $200^\circ C/h$ , demora de 6 h. a  $1250^\circ C$ .

5. Se han obtenido pastillas de bióxido de uranio estequiométrico, con una densidad de 10,57 gr/cm<sup>3</sup>. igual al 96,4% de la densidad teórica.

10. El ejemplo indicado puede ser utilizado también para óxidos de torio, plutonio, óxidos mixtos de uranio, torio y plutonio, u otros productos sinterizables utilizados particularmente como combustibles en los reactores nucleares.

N O T A

15. 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
20. corresponde a una solicitud de patente presentada en Italia con fecha 4 de Agosto de 1967, bajo el número 38625A/67, acciéndose por 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 Inven
25. ción por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PASTILLAS SINTERIZADAS DE DIOXIDO DE URANIO SINTERIZADO, caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para la producción de pastillas sinterizadas de dióxido de uranio sinterizado, caracterizado porque comprende las etapas de: proporcionar un polvo de óxido de



- uranio con una proporción O/U igual a 2,67 que es un polvo de  $U_3O_8$  con una superficie específica no superior a  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  y un tamaño de partícula inferior a 40 micras; prensar dicho polvo sin ninguna mezcla preliminar con ligantes o lubricantes para
5. obtener pastillas a partir del mismo; sinterizar dichas pastillas en una atmósfera neutra a una temperatura de una gama de 1150 a 1300°C por un período de 2 a 8 horas siendo el gradiente de temperatura no superior a 600°C/hora.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polvo se comprime a 1,5-7 ton/cm<sup>2</sup>.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de sinterización se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno o argón, o bien bajo vacío.
15. 4.- Procedimiento para la producción de pastillas sinterizadas de dióxido de uranio sinterizado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

COMITATO NAZIONALE PER L'ENERGIA NUCLEARE -  
C N E N.

R. GÓMEZ AGUILO Y MUÑOZ  
R. de S. Med. de L. Gaeta Ferrández

