

403869

memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

General Electric Company.
- sociedad(EE.UU.) -

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

Schenectady N.Y. 12305 (EE.UU.)
1 River Road.

OBJETO

" Procedimiento para la fabricación de estructuras cerámicas de dióxido de uranio a partir de hexafluoruro de uranio gaseoso ".

INVENTOR :

William Roger Dehollander (EE.UU.).

PRIORIDAD :

Solicitud Patente EE.UU. nº 153.749 del 16 de Junio de 1971.

MC/.

1 Los productos de óxido del uranio tienen varias utilidades incluyendo una utilización preferida como combustible para reactores nucleares en la industria nuclear.

5 El rendimiento de los elementos de combustible, tradicionalmente estructuras de dióxido de uranio enriquecido, revestidas en un recipiente de metal, es crucial para el éxito práctico del reactor nuclear. La generación de energía nuclear ha impuesto severos requisitos al rendimiento del combustible en los reactores nucleares, especialmente respecto a las propiedades de tamaño de grano y densidad del combustible. Se ha demostrado que estructuras de dióxido de uranio de grano fino están más expuestas a reptación que las estructuras de dióxido de uranio de grano grande. También se ha descubierto que la densidad del dióxido de uranio es una propiedad física muy importante, que influye sobre el rendimiento del combustible. En formas fabricadas, el dióxido de uranio es un producto cerámico capaz de hacerse compacto para dar una estructura de densidad deseada con un bajo nivel de impureza.

10

15

20

 En enriquecimiento de uranio tiene lugar habitualmente por el uso del compuesto de hexafluoruro de uranio, de modo que se requiere un procedimiento para convertir el hexafluoruro de uranio enriquecido en dióxido de uranio enriquecido, en una forma que pueda ser fácilmente fabricada en estructuras, teniendo un bajo contenido de fluoruro y una deseada densidad y tamaño de grano requerido.

25

 Una práctica corriente para convertir hexafluoruro de uranio en dióxido de uranio emplea la hidrólisis de hexa-

30

1 fluoruro de uranio para dar una solución de fluoruro de ura-
nilo y de fluoruro de hidrógeno, de la que se precipita diu-
ranato de amonio por la adición de amoniaco. Después de fil-
5 tración, el diuranato de amonio, con elevado contenido de
fluoruro, es disuelto en ácido nítrico, con decontaminación
de fluoruro de la resultante solución de nitrato de uranio
realizándose por extracción de disolvente. De la resultante
10 solución purificada de nitrato de uranio se vuelve a preci-
pitar diuranato de amonio y después se calcina para dar U_3O_8
que, a su vez, se reduce con hidrógeno para dar dióxido de
uranio.

15 Se han efectuado intentos para sustituir este pro-
cedimiento de conversión de diuranato de amonio, complicado
y costoso, por reacción de fase de gas de hexafluoruro de
uranio describiéndose un método con mucho más éxito descrito
en la solicitud de patente de EE. UU, pendiente simultánea-
mente, serie núm. 77.446 titulada "Procedimiento para produ-
20 cir composiciones ricas en dióxido de uranio a partir de he-
xafluoruro de uranio", lo que se incorpora aquí como referen-
cia. La solicitud precedente fué presentada el 2 de octubre
de 1.970 a nombre de W.R. DeHollander y A.G. Dada y transfe-
rida al mismo titular de la presente solicitud.

25 Esta reacción de fase de gas, que produce un polvo
rico en dióxido de uranio, se ha encontrado adecuada para
elaboración subsiguientes de estructuras de forma, densidad
y tamaño de granos deseados comprendiendo una etapa opcional
de desfluoración del polvo, si el polvo tiene una elevada
30 impureza de fluoruro, prensando previamente y después granu-

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

lando el polvo, prensando el polvo en una estructura de forma y tamaños deseados y sinterizando la estructura bajo una atmósfera controlada, según se describe en la solicitud de patente de EE.UU. serie número 77.447 titulada "Conversión de hexafluoruro de uranio en estructuras de dióxido de uranio de densidad y tamaño de grano controlados", lo que se incorpora en la presente como referencia. La solicitud precedente fué presentada el 2 de octubre de 1.970 a nombre de W.R DeHollander y Harold H. Kepfer y transferida al mismo titular de la presente solicitud.

Resumiendo, la práctica de la técnica anterior respecto al diuranato de amonio arriba descrita para conversión de hexafluoruro de uranio en dióxido de uranio, no procura un procedimiento seguro, continuo de bajo coste para producir dióxido de uranio. Por esta razón, es deseable integrar la reacción de fase gaseosa en conversión de llama de hexafluoruro de uranio en dióxido de uranio según se describe en la solicitud de patente de EE. UU. núme. 77.446 para permitir la producción de estructuras de dióxido de uranio de grado cerámico, adecuadas para aplicaciones nucleares en más elevadas cantidades por pieza de equipo de capacidad dada y con control todavía mayor sobre las propiedades finales del polvo.

Es un objeto principal del presente invento, procurar un procedimiento para fabricar estructuras de óxido de uranio a partir de un precursor de hexafluoruro de uranio enriquecido, permitiendo el procedimiento el control de dos parámetros críticos de densidad y de tamaño de grano de las

1 resultantes estructuras de óxido de uranio.

5 Otro objeto del presente invento es procurar un procedimiento para elaborar un polvo rico en óxido de uranio activo, que comprende el prensado previo del polvo para producir una estructura que es rota y cribada a alcances de tamaño seleccionados, defluorinando el polvo bajo una atmósfera controlada, que da una sinterización parcial del polvo en una tableta, haciendo compacta la tableta en una estructura cruda y sinterizando la estructura cruda en una estructura sólida de modo que la estructura de dióxido de uranio resultante tenga una muy elevada pureza y un área de superficie que permita el control de la resultante densidad de la estructura.

10

15 Todavía otro objeto de este invento es conseguir un polvo libremente fluyente de un polvo rico en óxido de uranio activo sometiendo el polvo activo a prensado previo a una estructura dada y rompiendo la estructura para incrementar las propiedades de flujo y densidad a granel del polvo

20 Todavía otro objeto de este invento es procurar una secuencia preferida de elaboración de polvo de dióxido de uranio producido por conversión de llama de hexafluoruro de uranio con o sin fase subsiguiente de oxidación a un óxido más elevado de uranio, comprendiendo las etapas de prensado previo, granulación y defluoración del polvo, seguido de compacción del polvo de óxido de uranio a una estructura cruda de configuración deseada, que después se sinteriza en una atmósfera controlada para dar un dióxido de uranio sólido de densidad y tamaño de granos controlados.

25

30

1 En la práctica de este invento, el hexafluoruro de
uranio enriquecido se hace reaccionar con un gas reductor y
un gas portador conteniendo oxígeno, en una reacción de reduc
ción-hidrólisis en una llama activa, para producir un polvo
5 ~~de superficie de área muy elevada, rico en dióxido de uranio.~~
El polvo es separado de la atmósfera gaseosa, resultante de
la reacción y es tratado prensando previamente y granulando
para incrementar las propiedades de flujo y de densidad a
10 granel del polvo rico en dióxido de uranio. Una etapa opcio
nal puede ser incluida para cribar el polvo a un alcance de
un tamaño seleccionado con retorno del polvo, que esté fuera
del alcance de tamaño para ser prensado previamente de nuevo.
El polvo prensado, previamente -granulado, es defluorado ca
15 lentando bajo una atmósfera controlada para separar las impu
rezas de fluoruro. El polvo defluorado es entonces prensado
a una forma cruda de configuración deseada y se sinteriza
bajo a una atmósfera controlada, en una estructura cerámica
de densidad y tamaño de granos deseados. La atmósfera sinte
20 rizador está constituida de modo que controle la proporción
de oxígeno a metal de la estructura sinterizada, si el conte
nido de óxido del polvo está fuera de la especificación. La
atmósfera gaseosa de la reacción de reducción-hidrólisis, se
trata para condensar los constituyentes de fluoruro de hidró
25 geno y humedad, como ácido fluorhídrico acuoso. Los restan
tes constituyentes gaseosos se eliminan, por ejemplo, queman
do los constituyentes en una llama para asegurar oxidación
completa y liberándoles después a la atmósfera.

 En otra ejecución de este invento, el hexafluoruro

1 de uranio enriquecido se hace reaccionar, como se describe
arriba, para dar polvo rico en dióxido de uranio que después
se pone en contacto con un gas conteniendo oxígeno en o cer-
ca de la temperatura de reacción, dando por resultado la
5 oxidación subsiguiente del polvo rico en dióxido de uranio
en óxidos más elevados de uranio, según se describe en otra
solicitud de patente de EE. UU. titulada "Procedimiento de
post-oxidación para composiciones ricas en dióxido de uranio",
10 que se incorpora en la presente como referencia habiéndose
presentado esta solicitud el 6 de abril de 1971 a nombre
de A.G. Dada, W. R. DeHollander y R.J. Sloat y transferida
al mismo titular de la presente solicitud. El polvo de óxi-
do de uranio, así producido, es separado de la atmósfera ga-
seosa resultante de la secuencia de reacción y se trata de
15 acuerdo con la secuencia expuesta en el primer párrafo des-
pués del resumen del invento. La atmósfera gaseosa también
es tratada como en el párrafo inmediatamente precedente.

20 Los objetos y ventajas que preceden de este inven-
to, resultarán aparentes para una persona experta en la ma-
teria de la lectura de la siguiente descripción del inven-
to, de las reivindicaciones anexas y haciendo referencia a
los dibujos adjuntos, descritos inmediatamente a continuación.

25 La fig. 1 presenta un esquema de flujo, ilustrando
las fases del procedimiento del presente invento, que se
describirán a continuación en detalle.

30 La fig. 2 presenta un esquema de flujo ilustrando
las etapas en el procedimiento del presente invento en que
se usa un procedimiento de post-oxidación.

1 La fig. 3 muestra una representación esquemática del aparato para la puesta en práctica de las etapas en el procedimiento del presente invento.

5 En las figuras significan las letras siguientes los detalles que se citan a continuación.

10 En las figuras 1 y 2 significan: A hexafluoruro de uranio; B vaporizar y transportar UF_6 ; C gas portador conteniendo O_2 ; D, gas protector y gas reductor; E, conversión de llama de hexafluoruro de uranio, en composición rica en dióxido de uranio; F, separar la composición rica en dióxido de uranio de la corriente de gas; G, prensado previo de dióxido de uranio; H, granulación del dióxido de uranio; I, etapa opcional -cribado a distribución de tamaño seleccionada de dióxido de uranio; J, devolución al ciclo de gránulos de tamaño inferior; K, defluoración de dióxido de uranio; L, condensación de fluoruro de hidrógeno y vapor de agua como ácido fluorhídrico; M, etapa opcional -adición de lubricante; N, prensado de estructuras moldeadas de dióxido de uranio; O, eliminación de otras impurezas gaseosas; P, sinterización de UO_2 en atmósfera controlada; Q, estructura de UO_2 sinterizada; R, ácido fluorhídrico; en la fig. 2 significa S, combustión de los productos de conversión de llama.

25 En la fig. 3: significan a), al aparato para tratar gases de productos secundarios; b) etapa opcional -cribado a tamaño; c) etapa opcional -añadir lubricante; e) polvo de UO_2 ; f) prensado previo; g) granulación; h) defluoración; i) prensado; j) sinterización; k) estructura de UO_2 ;

1 El presente invento presenta un nuevo procedimien-
to para producir estructuras de dióxido de uranio de configu-
ración deseada, densidad y tamaño de grano, a partir de un
precursor de hexafluoruro de uranio enriquecido. La descrip-
5 ción del presente invento se presentará con títulos corres-
pondientes a las fases relacionadas, que se presentan en el
esquema de flujo de la fig. 1. El procedimiento alternativo,
presentado en la fig. 2, se discutirá antes de la presenta-
ción del ejemplo detallado de la práctica de este invento.

10 Vaporización y transporte de UF₆.

15 El hexafluoruro de uranio es un sólido blanco cerco-
so con una baja presión de vapor a temperatura y presión am-
bientes. El hexafluoruro de uranio se transporta normalmen-
te en cilindros cerrados a temperatura y presión ambiente y
se saca del cilindro, bien sea fundiendo y vaciando un líqui-
do o calentando para sublimar un gas. Puesto que se requie-
re una fase de gas en la práctica de este invento, en que se
usa un procedimiento de conversión de llama, cualquier hexa-
20 fluoruro de uranio sólido es calentado en el recipiente para
sublimar el hexafluoruro de uranio, después de lo cual el mis-
mo es transportado al reactor para conversión en dióxido de
uranio.

25 Conversión de llama de UF₆ en composición rica en UO₂.

30 La fase de conversión de este invento usa las eje-
cuciones de procedimiento expuestas en la solicitud de pater-
te de EE.UU. pendiente simultáneamente, arriba identificada,
serie núm. 77.446. Este procedimiento puede resumirse como
la conversión de hexafluoruro de uranio gaseoso en dióxido

1 de uranio, en presencia de una llama autógena en un reactor,
que separadamente recibe una mezcla de hexafluoruro de ura-
nio y un gas portador conteniendo oxígeno como un primer
5 reactivo gaseoso, un gas reductor, como un segundo reactivo
gaseoso, y un gas protector, que separa temporalmente los
reactivos gaseosos y evita temporalmente la mezcla sustan-
cial y la reacción entre los reactivos gaseosos. Después de
una suficiente difusión transversal de los reactivos gaseo-
10 sos a través del gas protector, resulta una reacción de reduc-
ción de llama -hidrólisis entre el hexafluoruro de uranio, el
gas portador conteniendo oxígeno y la atmósfera reductora.
La llama de reacción es eliminada o extraída, desde la admi-
sión, usada para introducir los reactivos al reactor.

15 Haciendo ahora referencia a la fig. 3, una fuente
de gas de hexafluoruro de uranio, tal como un cilindro 10;
se alimenta en la línea 11 junto con un gas portador conte-
niendo oxígeno desde el cilindro 12, de modo que se consigue
un primer reactivo, comprendiendo una mezcla de hexafluoruro
20 de uranio y del gas portador conteniendo oxígeno, en la lí-
nea 11 y se introduce al reactor 18 a través del tubo 33.
Un gas protector desde los cilindros 13 es alimentado en las
líneas 14 y se introduce al reactor 18 a través del tubo 29,
de modo que el gas protector rodea el primer reactivo, cuan-
do se va introduciendo el primer reactivo al reactor 18. Un
25 segundo reactivo, un gas reductor, es alimentado desde cilin-
dros 16 a las líneas 15 y se introduce al reactor 18 a tra-
vés de tubos 30 aquí ilustrados por duplicado con un tubo
30 a cada lado de la admisión central sobre la tapa 32 del

1 reactor.

5 Cualesquiera de las ejecuciones presentadas en la antes mencionada solicitud de patente de EE.UU. número 77. 446 para la conversión de llama de hexafluoruro de uranio en composiciones ricas en dióxido de uranio, puede utilizarse en este invento.

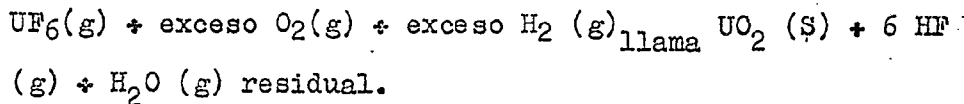
10 Esta conversión de hexafluoruro de uranio impide el establecimiento de productos de reacción, generalmente óxido de uranio sólidos, en las puntas de los tubos, que transportan la mezcla de hexafluoruro de uranio -gas portador y el gas protector, debido al hecho de que la llama de conversión es mantenida alejada de las puntas de estos tubos. La zona de reacción se calienta con preferencia inicialmente a una temperatura de por lo menos alrededor de 100° C, antes
15 de que se inicie la reacción de conversión, de modo que no se produzca condensación de vapor de agua sobre las paredes del reactor, que tenderían a producir una aglomeración de las partículas de dióxido de uranio sobre las paredes del reactor.

20 La velocidad de la mezcla gaseosa de hexafluoruro de uranio y del gas portador conteniendo oxígeno es importante en la puesta en práctica de esta fase del invento, y el régimen de flujo de esta mezcla deberá exceder del régimen de la propagación de llama, de modo que la llama se mantenga
25 alejada de este tubo. La distancia en que la llama se aleja del tubo, que introduce la mezcla de hexafluoruro de uranio -gas portador, es crítica para la forma de la llama. Si la distancia es demasiado grande, hay tendencia a que sea incompleta la conversión de hexafluoruro de uranio en óxidos y si

30

1 la distancia es demasiado pequeña, la llama tiende a quedar demasiado cerca del tubo, eventualmente produciendo una formación de productos de reacción y una obstrucción del tubo.

5 Esta etapa de conversión del presente invento se basa en la siguiente reacción aparente general de reducción -hidrólisis:



10 El reactor, usado en esta etapa del procedimiento, puede ser alguno de los reactores y alguna de las toberas de reactor descritas en la antes mencionada solicitud de patente de EE. UU. número 77.446 o en la otra solicitud de patente de EE. UU. titulada "Tobera para procedimientos de reacción química" que se incorpora por ello en la presente patente como referencia. Esta última solicitud fué presentada el 6 de abril de 1.971 a nombre de A. G. Dada y fué transferida al mismo titular de la presente solicitud.

15 Separación de composición rica en UO_2 desde la corriente de gas.

20 Haciendo referencia a la fig. 3, el polvo que es formado en el reactor 18 es muy fino y se deposita desde la fase de gas hacia el fondo del reactor 18, donde el polvo es retirado del reactor en la línea 19 hacia la cámara 40 que
25 contiene una serie de filtros 31 de Monel (marca registrada) que son periódicamente impulsados hacia atrás. Estos filtros retienen el dióxido de uranio, dejando libre la corriente de gas para salir de la cámara 40 a la línea 20.

1

polvo nuevo desde el reactor 18 y de nuevo puede prensarse previamente en nuevos compactos.

5

Lo que sigue es representativo de las etapas preliminares de elaboración de prensado previo y granulación del polvo de dióxido de uranio antes de ser prensado a las formas deseadas para sinterización. El polvo de dióxido de uranio es prensado previamente en una prensa, a presiones de de aproximadamente 500 hasta alrededor de 3.000 libras por pulgada cuadrada, preferentemente alrededor de 1.000 libras por pulgada cuadrada, a las antes mencionadas formas deseadas. Estas formas deseadas después son granuladas en un granulador y cribadas a través de una criba, teniendo aberturas en el alcance de 6 a 20 mallas aproximadamente. Esta secuencia de elaboración produce polvo de dióxido de uranio, que tiene propiedades mejoradas de fluidez y de densidad a granel.

10

15

20

25

La secuencia de este procedimiento es importante, puesto que el polvo libremente fluido, producido después de las etapas de prensado previo y granulación, da por resultado mayor eficacia en la etapa de defluoración. El polvo puede ser pasado a través de un horno ligeramente inclinado, rotativo para defluoración, de una manera que permita más plena utilización del horno y dando por resultado una cantidad incrementada de polvo pasando a través del horno.

Defluoración de UO_2 .

30

El polvo rico en dióxido de uranio contendrá una concentración de fluoruro relativamente baja, variando hasta no más de aproximadamente 50.000 partes por millón, depen

1 diendo de los parámetros seleccionados para la etapa de con-
versión de llama. Las impurezas de fluoruro en composicio-
5 nes de dióxido de uranio son indeseables, puesto que estas
impurezas interfieren con el pleno desarrollo de las propie-
dades nucleares potenciales del dióxido de uranio. Más im-
purezas de fluoruro en estructuras de dióxido de uranio pue-
den atacar el revestimiento durante el funcionamiento de _
reactores nucleares y pueden iniciar la corrosión del reves-
10 timiento conduciendo al fallo del revestimiento.

Haciendo de nuevo referencia a la figura 3, la
etapa de defluoración, utilizada en la práctica de este in-
vento, se produce sobre polvo después de completar las eta-
pas de prensado previo y granulación, (y la etapa opcional
15 de cribar al tamaño si es usada). El horno usado en la de-
fluoración está destinado a tener excelente contacto de gas
-sólidos, tal como un horno inclinado del tipo de horno ro-
tativo que circula el polvo de modo que se reduce al mínimo
la difusión del gas defluorador dentro del polvo. La atmós-
20 fera del horno está controlada para no ser oxidante y puede
ser (1) un gas reductor conteniendo vapor de agua, tal como
hidrógeno húmedo o amoníaco disociado húmedo, o, bien (2) un
vapor de alcohol con o sin gas portador, como se describe en
la solicitud de patente de EE.UU. pendiente al mismo tiempo,
25 serie número 55.744 presentada el 17 de julio de 1.970 a
nombre de L. N. Grossman y D.A. Brigham y transferida al ti-
tular de la presente solicitud, que por la presente se incor-
pora como referencia, o (3) una mezcla de alrededor de 2 a
95% de hidrógeno por volumen, siendo el resto dióxido de car

1 bono según se describe en la solicitud de patente de EE.UU.
pendiente al mismo tiempo, serie núm. 62.308, presentada el
10 de agosto de 1,970 a nombre de Yogesh Nivas y transferi-
5 da al titular de la presente solicitud, que se incorpora en
la presente como referencia.

Esta etapa de defluoración consigue la separación
de iones de fluoruro del polvo rico en dióxido de uranio a
una concentración de alrededor de 300 partes por millón o
10 menos. Cuando vapor de alcohol, con o sin gas portador, o
una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno constituyen la
atmósfera defluoradora, se ha encontrado que el polvo defluo-
rado tiene la aproximada área de superficie inicial del pol-
vo protegida a través del procedimiento de defluoración.
15 Cuando la atmósfera defluoradora es una mezcla de dióxido
de carbono e hidrógeno dentro del alcance precedente, el pol-
vo defluorado tiene una proporción controlada estequiométrica
de oxígeno a uranio dentro del alcance de $2,1 : 1 \pm 0,07$
: 1.

20 Según se aplica al procedimiento de este invento,
cuando se selecciona atmósfera conteniendo vapor de alcohol
como atmósfera defluoradora, la temperatura de esta etapa de
fluoradora está generalmente entre alrededor de 600° F. y
aproximadamente 1.600° F y preferentemente entre 600° F y
25 alrededor de 1.100° F cuando se desée tener un polvo de gran
área de superficie. Cuando la atmósfera, usada para defluo-
ración, contenga sólo alcohol vaporizado, puede utilizarse
una temperatura más alta hasta alrededor de 1.600° F, con
un alcance particularmente preferido de temperatura de alre-

1 dedor de 1.200 hasta 1.600° F. Cuando sea importante preservar el área de superficie del polvo, que se está defluorando, se practica una etapa preliminar de desecación calentando bajo una atmósfera seca, inerte (por ejemplo, nitrógeno, helio, neón, argón, aire, oxígeno y mezclas de los mismos),
5 a una temperatura en el alcance desde alrededor de 200 hasta alrededor de 750° F.

10 Cuando se seleccione como atmósfera defluoradora una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno, la etapa se realiza a una temperatura en el alcance de alrededor de 750 hasta aproximadamente 1,470° F. La atmósfera controla la presión parcial del oxígeno sobre la composición en partículas durante el calentamiento y elimina el exceso de oxígeno dando una proporción controlada de oxígeno a metal para la composición tratada.
15

20 Después de haberse defluorado a un contenido de ión de fluoruro de alrededor de 300 partes por millón de peso o menos, el dióxido de uranio existe en forma de polvo con un tamaño de partícula de menos de alrededor de 1 micra y está listo para inmediata fabricación en estructuras, tales como tabletas de varias formas, adecuadas para utilización comercial, sin técnicas ulteriores de trituración. El polvo de dióxido de uranio tiene un área de superficie desde
25 alrededor de 4 hasta aproximadamente 6 m² por gramo.

30 Se ha observado que la fase de defluoración da una sinterización parcial blanda del polvo, pero esta sinterización crea un enlace tal que el polvo se romperá a la aplicación de importes moderados de fuerza. Este polvo, parcial-

1 mente sinterizado, es mencionado como píldora, que signifi-
ca que un grupo de partículas de polvo está enlazado en bo-
las pequeñas. La píldora tiene excelentes propiedades de
5 fluidez y no necesita ulterior trituración antes de la ope-
ración de prensado descrita más abajo. Todavía más chocan-
te es que la píldora mantiene una excelente actividad sinte-
rizada.

La secuencia de este procedimiento produce mejo-
ras muy deseables en la elaboración de polvos de óxido de
10 uranio. En este procedimiento no se necesita ninguna tritu-
ración del polvo de óxido de uranio. El deseado tamaño de
partícula del óxido de uranio se consigue antes de cualquier
tratamiento térmico, y esto tiene la ventaja de que el pol-
vo rechazado fuera del alcance de tamaño de partícula dese-
15 do, puede ser devuelto al ciclo de la etapa de prensado pre-
vio. La propiedad de flujo de la píldora es muy deseable,
permitiendo la producción de un producto más uniforme desde
las etapas subsiguientes de prensado y sinterización a una
20 estructura compacta. Otra ventaja sorprendente de la píldo-
ra es la eliminación de polvo y esparcimiento de partículas
finas de óxido de uranio en el aire o separar óxido de ura-
nio del horno de defluoración y los subsiguientes pasos de
elaboración.

25 Etapa opcional-adición de lubricante.

Como etapa opcional, puede añadirse un lubrican-
te a la píldora en este punto en el procedimiento, siendo
un lubricante representativo Sterotex (marca registrada)
un estearato vegetal, que sirve para lubricar el troquel

1 durante el tiempo de prensado. El lubricante puede añ-
dirse haciendo rodar el polvo en un tambor sobre un juego
de rodillos. El tiempo de rodamiento es mantenido a un mí-
5 nimo suficiente para dar una buena distribución del lubrifi-
cante sin destruir la estructura de la píldora, que puede
romperse por atrición cuando se somete a excesivo rodamiento.

Prensado de estructuras moldeadas de UO_2 .

10 El dióxido de uranio, con o sin lubricante añ-
dido, se forma por varios métodos a las formas deseadas pa-
ra sinterización. Son representativas de estas formas cilin-
dros, cubos, paralelepípedos, etc. de varias dimensiones.
Técnicas moldeadoras representativas incluyen prensado de
extremo simple, prensado de extremo doble, prensado isoestá-
15 tico o extrusión de las formas crudas deseadas. En general,
la presión formadora en este tiempo es mayor que las presio-
nes de prensado previo, pero menor que las presiones, que
producen laminaciones. Presiones representativas, aplicadas
a los polvos cerámicos, para producir formas crudas están
20 en el alcance desde alrededor de 10.000 hasta alrededor de
40.000 libras por pulgada cuadrada. Dimensiones representa-
tivas de una forma cruda preferida de tabletas cilíndricas,
hechas según este invento capaces de utilización como combus-
tible nuclear, son tabletas de alrededor de 1/2 pulgada de
25 diámetro y una altura de alrededor de 1/2 pulgada, pesando
alrededor de 10 g.

Sinterización en atmósfera controlada de UO_2 .

30 Las formas crudas de dióxido de uranio son calen-
tadas en un horno calentado bajo una atmósfera controlada

1 para dar estructuras sinterizadas de alta densidad y tamaño
de grano controlado. Las formas crudas tienen partículas de
dióxido de uranio muy activas, de modo que puede emplearse
5 una variedad de programas de calentamiento en la sinteriza-
ción. Tal como se usa aquí, el término de "activo" signifi-
ca partículas que tienen gran área de superficie, que se sin-
terizan fácilmente en estructuras compactas. En general,
dependiendo de la atmósfera sinterizadora, las formas crudas
10 se calientan a una temperatura en el alcance desde alrededor
de 900 hasta 1.700° C, desde media hora hasta alrededor de
4 horas. Alcances de temperatura preferidos pueden seleccio-

narse del alcance precedente, para desarrollar propiedades
particulares de la cerámica sinterizada. La atmósfera mante-
nida en el horno puede ser seleccionada, bien sea (1) de un
15 gas reductor saturado con vapor de agua, tal como hidrógeno
húmedo o amoniaco disociado húmedo, o bien (2) una mezcla de
alrededor de 0,5 hasta alrededor de 90% de hidrógeno por ve-
lumen siendo el resto dióxido de carbono según se describe en
la solicitud de patente de EE. UU. pendiente al mismo tiem-
20 po, serie número 62.353, presentada el 10 de agosto de 1.970
a nombre de W.R. DeHollander y por Yogesh Nivas y transferi-
do al titular de esta solicitud.

Si se desea una estructura de grano pequeño, de al-
25 ta densidad y si se usa para sinterización un hidrógeno húme-
do o una atmósfera húmeda de amoniaco, las formas crudas son
calentadas a una temperatura en el alcance desde alrededor
de 1.650° C \pm 50° C. durante breve tiempo desde alrededor de
1 hasta alrededor de 2 horas con media hora adicional usada

1 para llevar el horno a este alcance de temperatura y usándose
se otra media hora adicional para enfriar el horno desde este
te alcance de temperatura. Otra alternativa para sinterizar
5 las formas crudas es calentar las formas a una temperatura
en el alcance desde ~~1.050° C ± 50° C~~ durante periodos más
prolongados desde alrededor de 8 a 12 horas. Este ciclo de
calentamiento también tiene periodos adicionales de media
hora cada uno para llevar el horno al alcance de temperatura
10 y para enfriar el horno desde este alcance de temperatura.
Esta elaboración térmica produce una estructura de grano pequeño,
de más alta densidad.

15 Cuando la atmósfera sinterizadora es una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno en el alcance precedente, los polvos son sinterizados a densidad muy alta calentando a una temperatura en el alcance desde alrededor de 900 hasta alrededor de 1.500° C. Esto da una estructura sinterizada de dióxido de uranio, teniendo una proporción controlada, casi estequiométrica, de átomos de oxígeno a los átomos de metal.

20 Lo que sigue es un resumen del alcance de propiedades conseguida para las estructuras sinterizadas de dióxido de uranio:

Densidad: Alrededor de 90 hasta alrededor de 99% de la densidad teórica.

25 Tamaño de grano: Desde alrededor de 1 hasta alrededor de 8 micras.

Contenido de ión de fluoruro: Menos de alrededor de 25 partes por millón.

30 Contenido de gas: Menos de alrededor de 10 microlitos/gramo.

1 La fig. 2 presenta otra ejecución del procedimiento de este invento teniendo etapas idénticas a la fig. 1, excepto la etapa adicional de oxidar los productos de conversión de llama practicado. que convierte la composición
5 rica en dióxido de uranio en un óxido de uranio más elevado, según se describe en la solicitud de patente de EE. UU., pendiente al mismo tiempo, titulada "Procedimiento de post-oxidación para polvo rico en bióxido de uranio", presentada el
10 6 de abril de 1.971 a nombre de A.G. Dada, W.R. DeHollander y R.J. Sloat.

15 El siguiente ejemplo se ofrece para demostrar un procedimiento representativo del invento, según se pone en práctica para producir estructuras de dióxido de uranio a partir de hexafluoruro de uranio. El siguiente ejemplo se ofrece como representativo de la enseñanza de este procedimiento y de ningún modo sirve para limitar la idea de este invento.

Ejemplo 1:

20 2 libras de un polvo de dióxido de uranio, producido de acuerdo con la práctica del ejemplo 54 de la solicitud de patente de EE. UU. serie número 77.446 se usa en este ejemplo como material de partida. Lo que sigue es un resumen de las propiedades de la composición rica en dióxido de uranio:
25 Contenido de ión de fluoruro de 24.000 partes por millón, un tamaño medio de partícula de 0,5 micras, una proporción de oxígeno/uranio mayor de 2.1 y una densidad a granel de 0,48 gm/cm³.

30 El polvo es prensado isocstáticamente a 1,000 li-

1
bras por pulgada cuadrada para producir pequeños cilindros
rectos de 3/4 de pulgada de diámetro y 3 pulgadas de altura
pesando alrededor de 500 g. Los cilindros son triturados
5 en pequeñas partículas usando una estampa y pasando a través
de una criba teniendo aberturas de 20 mallas.

El polvo es situado en un horno de lecho estacionario, que es calentado a 500° C. en 2 horas y mantenido a
aquella temperatura durante 4 horas bajo una atmósfera controlada, que comprende una mezcla de hidrógeno y de dióxido
10 de carbono, variando desde 3% de hidrógeno -97% de dióxido
de carbono por volumen hasta 50% de hidrógeno 50% de dióxido
de carbono por volumen. El polvo entonces es enfriado bajo
una atmósfera controlada de hidrógeno seco en 3 horas a temperatura ambiente. El polvo tiene la forma de una píldora
15 y es extraído del horno y mezclado con un lubricante de
Sterotex (un estearato vegetal). El polvo entonces es vertido en un troquel y prensado a 27.000 libras por pulgada
cuadrada para formar estructuras de cilindro recto de 0,5
20 pulgadas de diámetro y 0,7 pulgadas de altura. Las estructuras
sinterizadas a 1.650° C. durante 4 horas bajo una atmósfera controlada de hidrógeno húmedo. Las propiedades de
las estructuras resultantes de UO_2 incluyen una densidad de
95,9% de la densidad teórica, un tamaño de grano de 7 micras,
25 un contenido de ión de fluoruro de menos de 1 parte por millón y un contenido de gas de alrededor de 10 micrólitos/
gramo de cerámica.

Como resultará aparente para los expertos en la técnica, varias modificaciones y cambios pueden introducir-

1 se en el método aquí descrito. Por lo tanto, es intención
que el invento se entienda de la manera más amplia dentro
de la idea y del alcance que se exponen en las adjuntas re-
vindicaciones.

5

N O T A .

10 = = = = =

La presente patente de invención consta de las si-
guientes reivindicaciones:

15 1.- Procedimiento para la fabricación de estructu-
ras cerámicas de dióxido de uranio a partir de hexafluoruro
de uranio gaseoso, caracterizado por las etapas de: (a) pre-
parar un polvo rico en dióxido de uranio a partir de hexa-
fluoruro de uranio, en presencia de una llama activa en un
20 receptor, (i) introduciendo una mezcla de hexafluoruro de
uranio y un gas portador conteniendo oxígeno dentro de la
zona de reacción como primer reactivo gaseoso (ii) introdu-
cir separadamente un gas reductor dentro de la zona de reac-
ción como segundo reactivo gaseoso y (iii) separar temporal-
mente el primer reactivo gaseoso del segundo reactivo gaseo-
25 so, con un gas protector, para evitar temporalmente mezcla
sustancial y reacción entre el primer reactivo gaseoso y el
segundo reactivo gaseoso; (b) separar el polvo rico en dió-
xido de uranio de los productos secundarios gaseosos de _ _

1 reacción, producidos en la conversión del hexafluoruro de
uranio; (c) prensar previamente el polvo rico de dióxido de
uranio a una estructura de forma y dimensiones deseadas; (d)
5 granular la estructura de la etapa (c) para producir un pol-
vo granular libremente fluido; (e) defluorar el polvo rico
en óxido de uranio, granulado, bajo una atmósfera granulada;
(f) prensar el polvo rico en dióxido de uranio a una estructu-
10 ra de forma y dimensiones deseadas; y (g) sinterizar la es-
tructura de la etapa (f) en una atmósfera controlada para
dar una estructura de dióxido de uranio de densidad y tamaño
de grano controladas.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la atmósfera controlada en la etapa de
defluoración está constituida por hidrógeno húmedo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la atmósfera controlada en la etapa de
defluoración consiste en alcohol vaporizado.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la atmósfera controlada en la etapa de
defluoración consiste en alcohol vaporizado con un gas por-
tador.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la atmósfera controlada en la etapa de
defluoración consiste en una mezcla de dióxido de carbono e
hidrógeno.

30 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, ca-

1 racterizado porque la atmósfera controlada en la etapa de
defluoración consiste en amoniaco disociado húmedo.

5 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la atmósfera sinterizadora consiste en
hidrógeno húmedo.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la atmósfera sinterizadora consiste en
una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque los productos secundarios gaseosos de
reacción son tratados para recuperar el fluoruro de hidróge-
no y el vapor de agua como ácido fluorhídrico.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el polvo granular de la etapa (d) se cri-
ba a un alcance seleccionado de tamaño.

25 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se mezcla un lubricante con el polvo
defluorado de la etapa (e).

30 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque los productos de reacción de la etapa
(a) son oxidados en una zona rica en oxígeno en el reactor,
para convertir polvo rico en dióxido de uranio a un óxido
superior de uranio.

13.- "Procedimiento para la fabricación de estruc

1

turas cerámicas de dióxido de uranio a partir de hexafluoruro de uranio gaseoso."

5

Según se describe y reivindica en la adjunta memoria descriptiva y se ilustra en los planos anexos, constando la memoria de veintiseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10

Madrid, a

14 JUN 1972

CARLOS ROEB
P. P.

15

Fda.: Francisco del Pozo

20

25

30

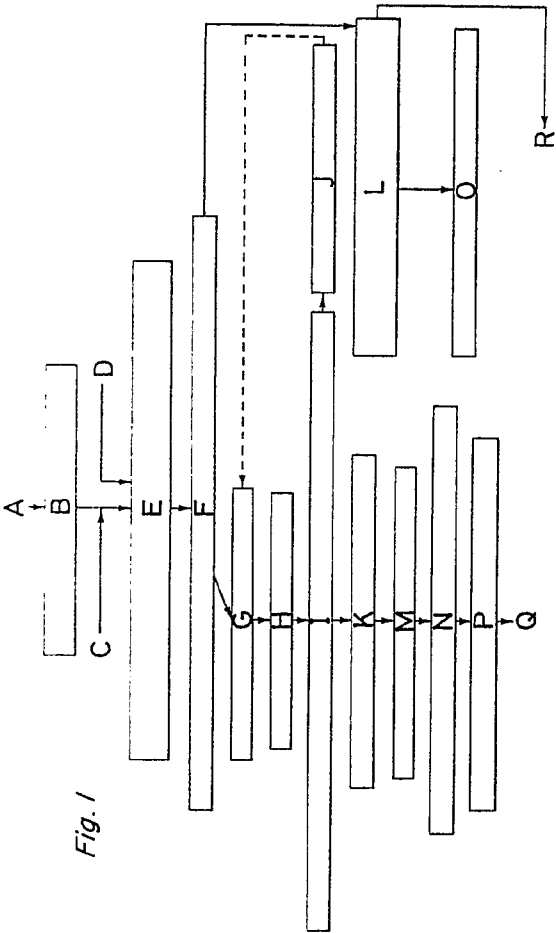


Fig. 1

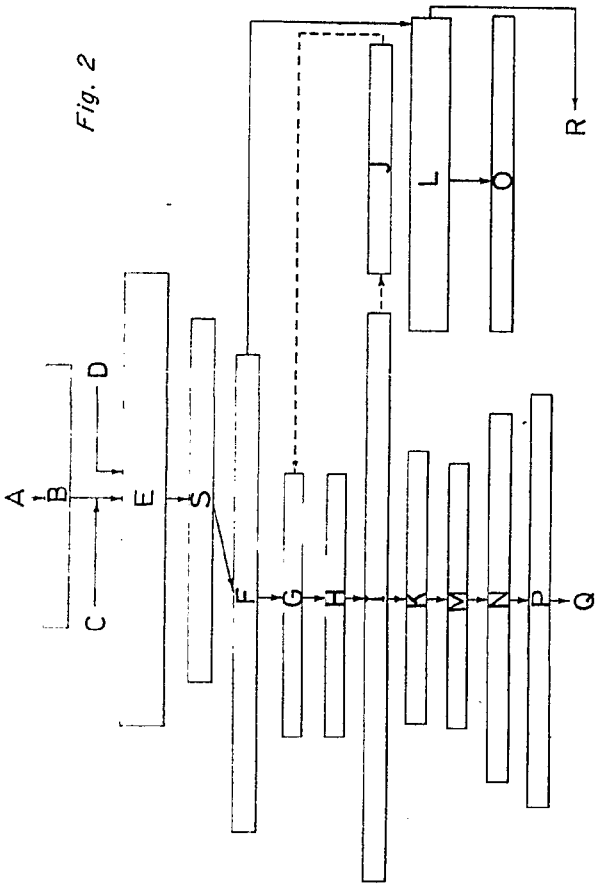


Fig. 2

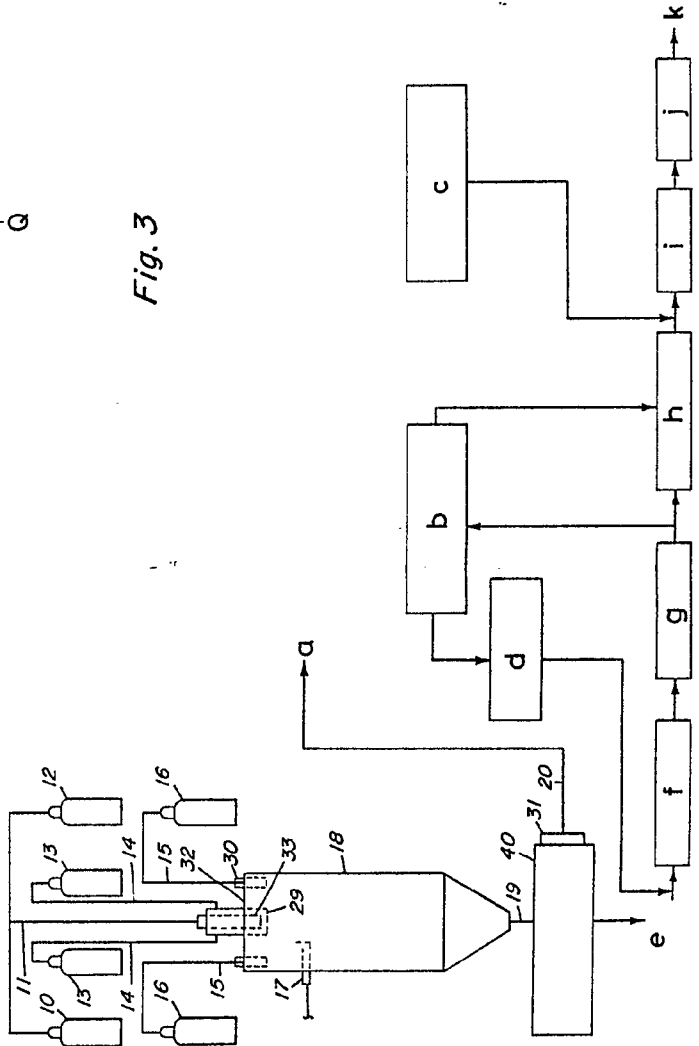


Fig. 3

ESCALA VARIABLE
CARLOS ROEB
E.B.

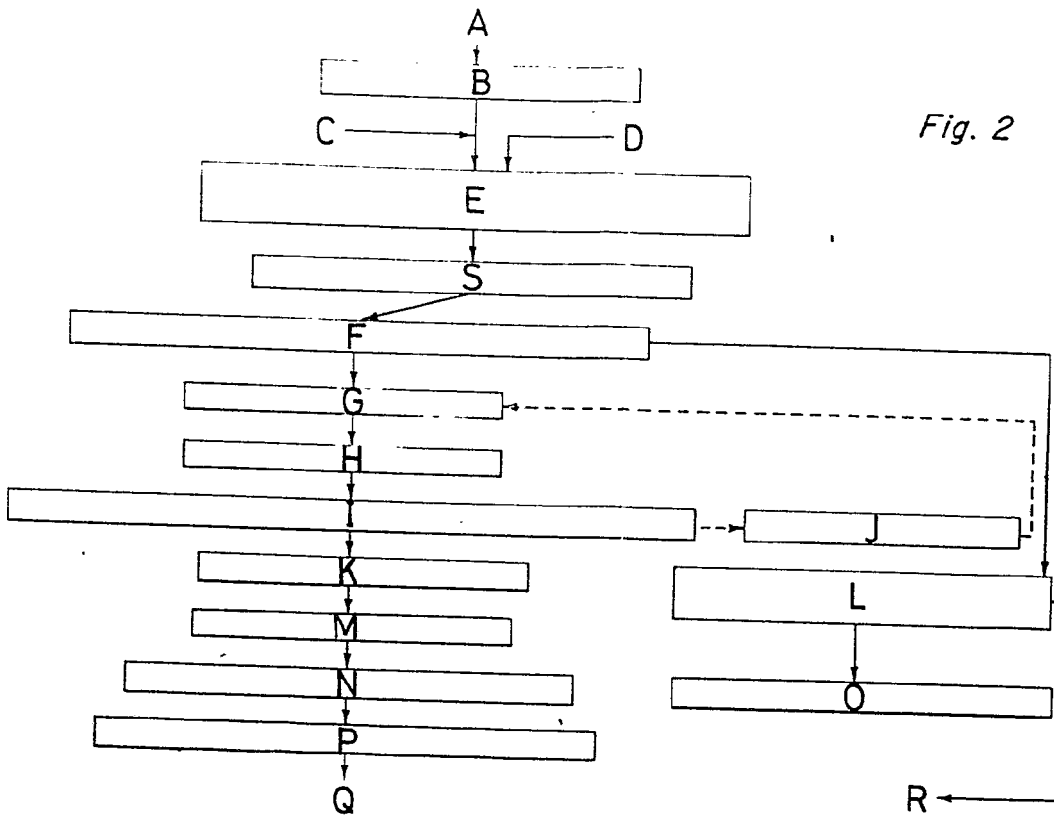
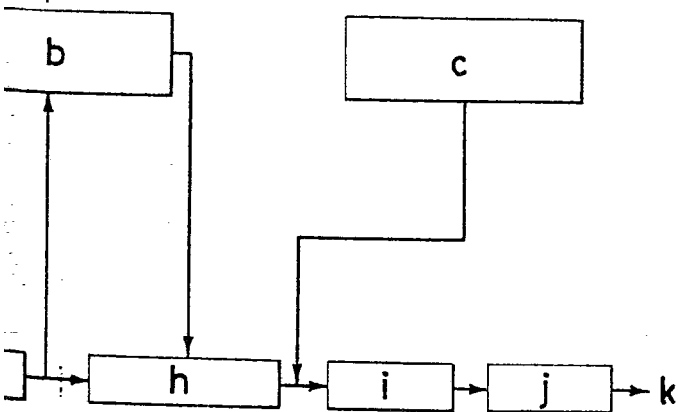


Fig. 2

Fig. 3



ESCALA VARIABLE
CARLOS ROEB
B.B.