



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 450.826	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 19.8.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 612.084	32 FECHA 10.9.75	33 PAIS Estados Unidos
---	---------------------	---------------------------

- 3 ENE. 1978

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G.2.1 C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA SINTERIZAR UN CUERPO DE MATERIAS COMBUSTIBLE NUCLEAR.
--

71 SOLICITANTE (S) GENERAL ELECTRIC COMPANY
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1 River Road, Schenectady, New York 12303, Estados Unidos
--

72 INVENTOR (ES) Timothi Joseph Gallivan, estadounidense.
--

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

POOR  
QUALITY

1                   El invento se refiere generalmente a la técnica  
que consiste en formar y sinterizar polvos de cerámica y se  
refiere más particularmente a un método para sinterizar un  
cuerpo de combustible nuclear a base de dióxido de carbono  
5 que incluye un aglomerante de acción transitoria.

En los reactores nucleares se utilizan como com-  
bustible nuclear varios materiales que incluyen compuestos  
cerámicos de uranio, plutonio y torio, siendo los compuestos  
particularmente preferidos el óxido de uranio, el óxido de  
10 plutonio, el óxido de torio y mezclas de éstos. Un combusti-  
ble nuclear especialmente preferido en los reactores nuclea-  
res es el dióxido de uranio.

El dióxido de uranio se obtiene comercialmente ba-  
jo la forma de un fino polvo bastante poroso que no puede  
15 usarse directamente como combustible nuclear. No se trata de  
un polvo que puede fluir libremente sino que se aglutina y se  
aglomera, haciendo que sea difícil envasarlo en los tubos del  
reactor con la densidad deseada.

La composición específica de un polvo de dióxido  
20 de uranio comercial dado puede impedir igualmente su utiliza-  
ción directa como combustible nuclear. El dióxido de uranio  
constituye una excepción a la ley de las proporciones defi-  
nidas ya que "UO<sub>2</sub>" indica realmente una fase estable única  
cuya composición puede variar desde UO<sub>1,7</sub> a UO<sub>2,25</sub>. Debi-  
25 do a que la conductividad térmica disminuye cuando se aumen-  
ta la relación O/U, es preferible utilizar un dióxido de  
uranio que tiene una relación O/U tan reducida como sea po-  
sible. Sin embargo, ya que el polvo del dióxido de uranio  
se oxida rápidamente en el aire y absorbe fácilmente la hu-  
30 medad, la relación O/U de este polvo es notablemente superior

1 a la que puede ser admitida para un combustible.

Se han utilizado un cierto número de métodos para hacer que el polvo de dióxido de uranio pueda ser empleado como combustible nuclear. Actualmente, el método más corriente consiste en comprimir en un troquel el polvo para formar cuerpos no cocidos de forma cilíndrica y de tamaño de terminado sin el auxilio de aglomerantes de acción transitoria ya que la eliminación completa de estos aglomerantes y de sus productos de descomposición es difícil de conseguir después de la operación de sinterización. El arrastre de los productos residuales del aglomerante es inaceptable en los combustibles nucleares sinterizados. Las temperaturas de las atmósferas de sinterización pueden variar entre 1000° C y 2400° C, aproximadamente, y la temperatura de sinterización particular depende ampliamente de la atmósfera de sinterización. Por ejemplo, cuando se utiliza gas hidrógeno húmedo como atmósfera de sinterización, su vapor de agua acelera la velocidad de sinterización lo que permite utilizar temperaturas de sinterización correspondientemente más bajas, por ejemplo una temperatura de 1700° C aproximadamente. La operación de sinterización está prevista para aumentar la densidad de los cuerpos y para reducir su relación O/U hasta el valor deseado o hasta un valor próximo al valor deseado.

Aunque un dióxido de uranio adecuado como combustible nuclear puede presentar una relación O/U variable entre 1,7 y 2,015, en la práctica, se ha utilizado una relación de 2,00 y de hasta 2,015 ya que puede obtenerse de manera uniforme en las operaciones de sinterización comerciales. En algunos casos, puede ser conveniente mantener la relación O/U del dióxido de uranio a un nivel superior a 2,00 a la tempe-

1 ratura de sinterización. Por ejemplo, podría ser más adecua-  
do, durante el proceso de fabricación particular, producir  
un combustible nuclear con una relación O/U de hasta 2,195  
y tratar a continuación el producto sinterizado en una at-  
5 mósfera reductora para obtener la relación O/U deseada.

Una de las principales especificaciones previstas para los cuerpos sinterizados de dióxido de uranio destina- dos a ser empleados en un reactor nuclear es su densidad. El valor real puede variar pero en general se especifican  
10 cuerpos sinterizados de dióxido de uranio con densidades del orden de 90 % a 95 % de la densidad teórica, y eventualmente una densidad no superior al 85% de su valor teórico. Sin em- bargo, la mayor parte del polvo de dióxido de uranio compri- mido se sinteriza a densidades finales de aproximadamente  
15 96 a 98% del valor teórico. Por consiguiente, para obtener cuerpos sinterizados con densidades más bajas, es preciso controlar cuidadosamente el tiempo y la temperatura para que el encogimiento del cuerpo se efectue tan sólo hasta el valor deseado. Esto es inherentemente más difícil que uti-  
20 lizar un proceso que se deja llegar hasta su final. En par- ticular, unas pequeñas variaciones durante la sinterización pueden producir grandes variaciones o variaciones insignifi- cantes en el cuerpo sinterizado del polvo comprimido según un cierto número de factores tales como la química del polvo,  
25 el tamaño de las partículas y la aglomeración de las mismas. Sin embargo, de manera general, un cambio en el tiempo de sinterización tal como por ejemplo una hora o dos horas, no cambia notablemente la densidad del producto sinterizado final. Igualmente, cuando se han obtenido cuerpos sinterizados que  
30 tienen la deseada baja densidad mediante un control cuidadoso del tiempo y de la temperatura de sinterización, se comprueba

1 que estos cuerpos sinterizados, cuando están situados en el reactor, están sometidos frecuentemente a una sinterización suplementaria en el interior del reactor, lo que interfiere con el funcionamiento adecuado del reactor.

5 En el pasado se han utilizado un cierto número de técnicas para reducir la densidad del cuerpo sinterizado sin hacer variar el tiempo y la temperatura. Por ejemplo, una técnica consiste en comprimir el polvo de dióxido de uranio, dividirlo y comprimirlo de nuevo. El problema que se plantea  
10 con esta técnica es que el cuerpo sinterizado resultante incluye poros de interconexión de gran tamaño en toda su extensión hasta la superficie, dando lugar a una importante zona superficial descubierta capaz de facilitar la penetración en el cuerpo de cantidades importantes de gases, y en particular  
15 de agua en forma de vapor de agua. Durante el funcionamiento del reactor, estos gases son liberados y constituyen una fuente posible de corrosión para la vaina del combustible. Otro método consiste en añadir un plástico de tamaño de partículas determinado al polvo de dióxido de uranio. La mezcla de  
20 polvo se comprime y se sinteriza a continuación, pero sin embargo la descomposición del plástico durante la sinterización da lugar generalmente a la formación de residuos de carbono que contaminan el combustible nuclear.

25 Como se ha indicado anteriormente, los aglomerantes orgánicos o plásticos convencionales no son adecuados para ser empleados en la fabricación del polvo ya que tienden a contaminar el interior del cuerpo sinterizado con impurezas tales como hidruros. Estos aglomerantes se transforman normalmente en gases durante la fase de sinterización y estos  
30 gases han de ser eliminados, lo que necesita un aparato o un

1 proceso especial. Además, al descomponerse, estos materiales  
aglomerantes de la técnica anterior dejan a menudo depósitos  
de materiales orgánicos en el equipo utilizado para sinteri-  
zar el artículo, complicando así las operaciones de manteni-  
5 miento del equipo.

En el proceso de sinterización, es conveniente  
desarrollar unas fuertes uniones por difusión entre las par-  
tículas individuales sin reducir notablemente la porosidad  
de interconexión del cuerpo. La utilización de aglomerantes  
10 orgánicos conjuntamente con presiones de compresión y tempe-  
ratura de sinterización normales inhibe la formación de es-  
tas uniones fuertes. Las presiones de compresión más eleva-  
das y las temperaturas de sinterización más altas que se ne-  
cesitan para obtener estas uniones disminuyen mucho la poro-  
sidad deseada.  
15

Por tanto, existe en la técnica de preparación de  
cuerpos sinterizados para reactores nucleares mediante téc-  
nicas de cerámica de polvos una necesidad particular de un  
aglomerante capaz de impartir un grado adecuado de resisten-  
20 cia en estado no cocido sin contaminar el interior de dichos  
cuerpos y capaz de permitir, mediante la sinterización, la  
formación de uniones fuertes entre las partículas sin aumentar  
la porosidad de manera perjudicial.

El invento aporta la mejora que consiste en utili-  
25 zar un aglomerante de un compuesto o de sus productos de hidra-  
tación que contiene cationes de amonio y aniones elegidos en  
el grupo que consiste en aniones de carbonato, aniones de bi-  
carbonato, aniones de carbamato y mezclas de estos aniones,  
preferentemente un aglomerante elegido en el grupo que consis-  
30 te en bicarbonato de amonio, carbonato de amonio, carbamato

1 de bicarbonato de amonio, sesquicarbonato de amonio, carba-  
mato de amonio y mezclas de éstos, en un proceso de cerámi-  
ca de los polvos para impartir una resistencia en estado no  
5 cocido a los artículos comprimidos en frio partiendo de pol-  
vos de combustible nuclear con varios tamaños de partículas  
y con la forma y configuración particular, para los cuales  
se desea mantener un cierto grado de porosidad, de uniformi-  
dad de tamaño de los poros, una ausencia de interconexiones  
entre los poros, y la forma o la configuración de las partí-  
10 culas del material de base utilizado en el artículo final  
después de la sinterización. Los aglomerantes descritos en  
este invento son aglomerantes eficaces para ser utilizados  
en combustibles nucleares, y además estos aglomerantes per-  
miten obtener cuerpos comprimidos exentos de defectos de ma-  
15 teriales de combustible nuclear con una resistencia a la trac-  
ción comparable a las resistencias obtenidas con aglomerantes  
de hidrocarburos de cadena larga. Además, los aglomerantes  
según el invento no dejan prácticamente ninguna impureza en  
el material del combustible nuclear ya que estos aglomerantes  
20 se descomponen durante su calentamiento en amoniaco (  $NH_3$  ),  
dióxido de carbono (  $CO_2$  ) y agua (  $H_2O$  ) ( o vapor de agua ),  
a temperaturas no superiores a  $30^{\circ} C$ .

La adición de aglomerante al material de combus-  
tible nuclear según el invento permite llevar a la práctica  
25 un proceso de formación y de sinterización de un cuerpo de  
combustible nuclear que incluye las fases que consisten en  
mezclar el material combustible nuclear en forma de partícu-  
las con el aglomerante, dar a la mezcla resultante la forma  
de un cuerpo no cocido que tiene una densidad incluida entre  
30 30% y 70 % aproximadamente, de la densidad teórica del mate-

1 rial combustible nuclear, calentar dicho cuerpo no cocido  
para descomponer sustancialmente todo el aglomerante en ga-  
ses, calentar todavía más el cuerpo para producir un cuerpo  
sinterizado, y enfriar el cuerpo sinterizado en una atmós-  
5 fera controlada.

El invento proporciona igualmente una composición  
de materia adecuada para la sinterización en forma de estruc-  
tura comprimida, que incluye una mezcla de material combus-  
tible nuclear y de un aglomerante de un compuesto o de sus  
10 productos de hidratación que contiene cationes y aniones de  
amonio elegidos en el grupo que consiste en aniones de car-  
bonato, aniones de bicarbonato, aniones de carbamato y mez-  
clas de estos aniones y preferentemente un aglomerante elegi-  
do en el grupo que consiste en bicarbonato de amonio, carbo-  
15 nato de amonio y mezclas de los mismos.

La Figura 1 representa un gráfico de la resisten-  
cia a la tracción en función de la presión de compresión en  
un troquel que corresponde a un grupo de pastillas no coci-  
das sin aglomerante y a un grupo de pastillas no cocidas con  
20 un aglomerante según el invento.

Los gráficos A y B representan fotomicrografías  
(con una ampliación de 25 y 100 veces respectivamente) de  
pastillas de dióxido de uranio producidas según las ense-  
ñanzas del ejemplo 2.

25 La Figura 2 representa un gráfico de la resisten-  
cia a la tracción en función de la presión de compresión que  
corresponde a un grupo de pastillas no sinterizadas sin aglo-  
merante y a un grupo de pastillas no sinterizadas con un aglo-  
merante según el invento.

30 Se ha descubierto ahora que un proceso de sinteri-

1 zación de un cuerpo no cocido de material combustible nuclear  
que presenta una elevada fiabilidad puede realizarse mezclan-  
do un aglomerante de acción transitoria hecho de un compuesto  
o de sus productos de hidratación que contiene cationes y anio-  
5 nes de amonio elegido en el grupo que consiste en aniones de  
carbonato, aniones de bicarbonato, aniones de carbamato y mez-  
clas de estos aniones con un material combustible nuclear en  
forma de polvo. Más detalladamente, el proceso puede reali-  
zarse mediante las operaciones que consisten en preparar un  
10 polvo del material combustible nuclear, mezclar el material  
combustible nuclear con un aglomerante de un compuesto o de  
sus productos de hidratación que contienen cationes y aniones  
de amonio elegido en el grupo que consiste en aniones de car-  
bonato, aniones de bicarbonato, aniones de carbamato y mezclas  
15 de estos aniones, dando a la mezcla resultante la forma de  
cuerpo no cocido con una densidad incluida entre 30 y 70 %  
aproximadamente de su densidad teórica, calentar el cuerpo  
no cocido en grado suficiente para descomponer el aglomeran-  
te en gases y a continuación calentar el cuerpo para producir  
20 un cuerpo sinterizado dotado de una porosidad y de una densi-  
dad controlada.

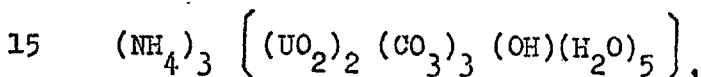
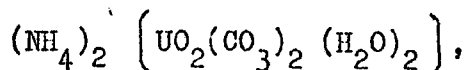
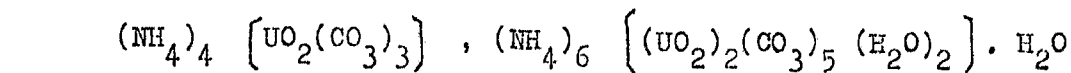
La práctica del proceso descrito más arriba da lu-  
gar a la obtención de una composición de material bajo la for-  
ma de una estructura comprimida adecuada para su sinteriza-  
25 ción y que está constituida por una mezcla de material com-  
bustible nuclear y de un aglomerante de un compuesto o de sus  
productos de hidratación que contiene cationes y aniones de  
amonio elegido en el grupo que consiste en aniones de carbo-  
nato, aniones de bicarbonato, aniones de carbamato y mezclas  
30 de estos aniones.

1                   Tal y como se utiliza aquí, el material combusti-  
ble nuclear se refiere a los varios materiales utilizados co-  
mo combustibles nucleares en reactores nucleares que inclu-  
yen compuestos cerámicos tales como óxido de uranio, plutonio  
5                   y torio, siendo los compuestos particularmente preferidos  
el óxido de uranio, el óxido de plutonio, el óxido de torio  
y las mezclas de éstos. Un combustible nuclear especialmen-  
te preferido para ser utilizado en este invento es el óxido  
de uranio, en particular el dióxido de uranio. Además la  
10                   expresión " combustible nuclear" que se utiliza aquí cubre  
una mezcla de los óxidos de plutonio y de uranio y la adición  
de uno o varios aditivos al material combustible nuclear, ta-  
les como el óxido de gadolinio ( $Gd_2O_3$ ).

                  Para llevar a la práctica el presente proceso que  
15                   se describirá con relación a la utilización preferida del dióxi-  
do de uranio, el polvo de dióxido de uranio ( o las particu-  
las de dióxido de uranio ) que se utiliza generalmente tiene  
una relación atómica entre óxido y uranio superior a 2,00 y  
se puede alcanzar 2,25 . El tamaño del polvo o de las parti-  
20                   culas de dióxido de uranio puede llegar hasta aproximadamen-  
te 10 micrones y no existe ningún límite en el tamaño infe-  
rior de las partículas. Estos tamaños de las partículas per-  
miten realizar la sinterización en un tiempo razonable y a  
temperaturas prácticas para aplicaciones industriales.

25                   En la mayoría de las aplicaciones, para obtener  
una rápida sinterización, el polvo de dióxido de uranio tie-  
ne un tamaño del orden de 1 micrón aproximadamente. Se pre-  
fieren los polvos de dióxido de uranio comerciales y éstos  
tienen partículas de tamaño reducido, generalmente inferior  
30                   a 1 micrón y variable generalmente entre 0,02 micrón y 0,5  
micrón.

1 Las composiciones adecuadas para ser utilizadas  
como aglomerantes en la práctica del invento, bien solas o  
bien en mezclas, incluyen el bicarbonato de amonio, el carbo-  
nato de amonio, el carbamato de bicarbonato de amonio, el  
5 sesquicarbonato de amonio, el carbamato de amonio y mezclas  
de éstos. Se supone que cuando están mezclados con los mate-  
riales combustibles nucleares, estos aglomerantes y el mate-  
rial combustible nuclear sufren un fenómeno de adhesión que  
forma un derivado de amonio de las series de carbonatos ta-  
les como:



$\text{NH}_4 \left[ \text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3 \right]$  y  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , o mezclas de es-  
tos productos.

20 En el presente invento, el aglomerante debe pre-  
sentar determinadas características. Debe estar constituido  
sustancialmente por un compuesto o por sus productos de hi-  
dratación que contienen cationes y aniones de amonio, elegido  
en el grupo que consiste en aniones de carbonato, aniones de  
bicarbonato, aniones de carbamato y mezclas de estos aniones  
25 y debe estar exento de impurezas de modo que pueda ser mezcla-  
do con el polvo de dióxido de uranio y ser comprimido y sin-  
terizado sin dejar ninguna impureza indeseable después de ha-  
ber sido calentado, siendo los aglomerantes particularmente  
preferidos el bicarbonato de amonio y el carbonato de amonio  
30 así como las mezclas de éstos. Se ha comprobado que el bicar-

1 bonato de amonio disponible en el comercio no contiene vir-  
tualmente ninguna impureza y que el carbonato de amonio dis-  
ponible en el comercio tampoco contiene virtualmente ninguna  
5 impureza, contrariamente a los demás compuestos de amonio  
indicados en el párrafo anterior. El análisis termogravimé-  
trico confirma que se produce una volatilización completa  
del bicarbonato de amonio y del carbonato de amonio con los  
grados de calentamiento utilizados típicamente para la siste-  
rización del  $UO_2$  en atmósfera reductora. El bicarbonato de  
10 amonio y el carbonato de amonio al ser calentados hasta la  
gama de temperatura de descomposición, se descomponen y for-  
man amoniaco, dióxido de carbono y agua en cantidades signi-  
ficantes dejando sustancialmente ningún elemento contaminan-  
te ( impurezas) en el combustible y ningún residuo indesea-  
15 ble en el horno de sinterización. Además, el bicarbonato de  
amonio y el carbonato de amonio se utilizan bajo la forma de  
partículas de tamaño reducido del orden de la malla 400, o  
más pequeñas, para conseguir la máxima circulación plástica  
del aglomerante en los intersticios del material combusti-  
20 ble nuclear. Se utiliza carbonato de amonio como aglomerante  
cuando se desea en el combustible nuclear obtener al mismo  
tiempo la aglomeración y la formación de poros de reducción  
de densidad. Se utiliza bicarbonato de amonio como aglomeran-  
te cuando se desea evitar la formación de poros de reducción  
25 de densidad en el material combustible nuclear. La plastici-  
dad del bicarbonato de amonio y del carbonato de amonio pue-  
den demostrarse por el hecho de que estos compuestos pueden  
comprimirse en un troquel con densidades en estado no cocido  
de hasta 90 % de la densidad teórica con presiones moderadas.  
30 La cantidad de aglomerante añadido al material

1 combustible nuclear varia generalmente entre 0,5 y 7,0 %  
del peso según la capacidad de moldeabilidad del material,  
combustible nuclear. Por ejemplo los polvos de dióxido de  
5 uranio moldeables exigen una menor adición de aglomerante  
mientras que los polvos menos fácilmente moldeables exigen  
mayores cantidades de aglomerante. Cuando el aglomerante ele-  
gido es carbonato de amonio, la cantidad de aglomerante que  
se añade depende de la densidad del material combustible nu-  
clear sinterizado que se desea obtener. La mezcla homogénea  
10 del aglomerante con el combustible nuclear sirve para desa-  
rrollar completamente la acción aglutinante del aglomerante  
en el material combustible nuclear. Cuando no se desea obte-  
ner porosidad o densidad más baja, la mezcla homogénea del  
aglomerante con el material combustible nuclear evita la for-  
15 mación de grumos de aglomerante ya que estos grumos pueden  
volatilizarse durante la sinterización dejando unos poros en  
el material combustible nuclear sinterizado, teniendo dichos  
poros el efecto de reducir la densidad del material combus-  
tible nuclear de los cuerpos sinterizados. Cuando se piensa  
20 que existen grumos en el aglomerante del material combus-  
tible nuclear después de mezclado, se efectúa un proceso de  
trituración por ejemplo una trituración por chorro o con mar-  
tillos para destruir los grumos. El polvo mezclado y tritu-  
rado puede a continuación ser pre-densificado mediante una  
25 compresión en troquel bajo presión reducida después de lo cual  
se efectúa una granulación a través de un tamiz de clasifi-  
cación para facilitar la fluidez de la mezcla.

Con el objeto de controlar la densidad de los cuer-  
pos sinterizados de material combustible nuclear, pueden aña-  
30 dirse elementos de formación de poros tales como oxalato de

1 amonio o precursor de uranio al material combustible nuclear  
conjuntamente con los aglomerantes según el invento. El agente  
te de formación de poros puede mezclarse, bien al mismo tiempo  
que los aglomerantes mencionados en el invento, o durante una  
5 fase de mezclado ulterior. En el caso de que el material combustible nuclear, el aglomerante y el agente de formación del  
poro se mezclen y a continuación se trituren para obtener una  
buena homogeneidad, la operación se realiza de modo que se  
obtenga un tamaño de partículas aceptable después de la tri-  
10 turación, para asegurar la formación de los poros durante la  
sinterización.

La mezcla resultante de material combustible nuclear  
con los aglomerantes del invento, con o sin agente de forma-  
ción de poros, puede recibir la forma del cuerpo no cocido,  
15 generalmente una pastilla cilíndrica, utilizando un cierto  
número de técnicas tales como prensado (en particular prensa-  
do en troquel). Particularmente, la mezcla se comprime en  
una forma en la cual presenta la resistencia mecánica desea-  
da para su manipulación y la cual, después de la sinteriza-  
20 ción, tiene el tamaño adecuado para las especificaciones del  
reactor. La presencia de los aglomerantes según el invento  
en el material combustible nuclear mejora notablemente tanto  
la resistencia como la integridad del cuerpo no cocido resul-  
tante. El cuerpo no cocido puede tener una densidad variable  
25 entre 30 y 70 % del valor teórico, pero presenta usualmente  
una densidad que varía entre el 40 y el 60% del valor teóri-  
co y preferentemente una densidad igual aproximadamente al  
50 % del valor teórico.

El cuerpo no cocido se sinteriza en una atmósfera  
30 que depende del proceso de fabricación particular que se uti-

1 liza. Más especialmente, es una atmósfera que puede ser em-  
pleada para sinterizar el dióxido de uranio solo en la pro-  
ducción de combustible nuclear a base de dióxido de uranio  
y también debe ser una atmósfera compatible con los gases  
5 resultantes de la descomposición del bicarbonato de amonio.  
Por ejemplo, pueden utilizarse un cierto número de atmósfe-  
ras tales como una atmósfera inerte, una atmósfera reducto-  
ra ( por ejemplo hidrógeno seco), o una atmósfera controla-  
da constituida por una mezcla de gases (por ejemplo una mez-  
10 cla de hidrógeno y de dióxido de carbono como se indica en  
la Patente de los Estados Unidos nº. 3.872.022) la cual, en  
estado de equilibrio produce una presión parcial de oxígeno  
suficiente para mantener el dióxido de uranio con la relación  
deseada entre oxígeno y uranio.

15 La velocidad de calentamiento hasta la temperatu-  
ra de sinterización está limitada en gran parte por la velo-  
cidad a la cual se extraen los sub-productos gaseosos antes  
de conseguir la temperatura de sinterización, y esta veloci-  
dad depende generalmente del caudal de gas a través del hor-  
20 no y de su uniformidad en él así como de la cantidad de mate-  
rial contenida en el horno. Específicamente, es caudal de gas  
a través del horno, el cual es normalmente sustancialmente  
idéntico al caudal de gas utilizado en la atmósfera de sin-  
terización, a de ser suficiente para eliminar los gases re-  
25 sultantes de la descomposición del bicarbonato de amonio an-  
tes de que se alcance la temperatura de sinterización. De ma-  
nera general, se obtienen los mejores resultados cuando la  
velocidad de calentamiento para descomponer el aglomerante  
varia entre 50°C por hora hasta aproximadamente 300°C por hora.  
30 Después de terminarse la descomposición del aglomerante y

1 después de haber sido extraídos sustancialmente los sub-pro-  
ductos gaseosos del horno, es posible aumentar la velocidad  
de calentamiento si se desea hasta una gama incluida entre  
300°C y 500°C por hora, pudiendo alcanzar hasta 800°C por  
5 hora sin que llegue a ser rápida hasta el punto de formar grie-  
tas en los cuerpos.

Después de realizarse la sinterización, el cuer-  
po sinterizado se enfría usualmente a la temperatura ambien-  
to. La velocidad de enfriamiento del cuerpo sinterizado no  
10 es crítica en el presente proceso pero no debe ser rápida  
hasta el punto de formar grietas en el cuerpo sinterizado.  
En particular, la velocidad de enfriamiento puede ser idénti-  
ca a la velocidad de enfriamiento normalmente utilizada en  
los hornos comerciales de sinterización. Estas velocidades  
15 de enfriamiento pueden variar desde 100°C hasta 800°C por  
hora y, de manera general desde aproximadamente 400°C por ho-  
ra hasta 600°C por hora. Los cuerpos de dióxido de uranio sin-  
terizados se enfrían preferentemente en la misma atmósfera  
donde han sido sinterizados.

20 El invento proporciona varias ventajas en la sin-  
terización de materiales de combustible nuclear y en las pas-  
tillas sinterizadas resultantes. La adición de los aglomeran-  
tes según el invento, en particular el bicarbonato de amonio  
el carbonato de amonio, o la mezcla de estos productos, no  
25 deja ningún residuo indeseable en las pastillas sinterizadas.  
El análisis termogravimétrico ha demostrado que el bicarbona-  
to de amonio y el carbonato de amonio se descomponen comple-  
tamente en amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y vapor  
de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). La descomposición temprana del bicarbonato  
30 de amonio y del carbonato de amonio impide que unos gases in-

1       deseados queden aprisionados en la microestructura del mate-  
      rial combustible nuclear durante la aoperación de sinteriza-  
      ción. Las pastillas que incorporan bicarbonato de amonio o car-  
5       bonato de amonio según las enseñanzas del invento, pueden ser  
      sinterizadas utilizando hidrógeno húmedo convencional como  
      gas de sinterización o pueden sinterizarse en atmósfera con-  
      trolada que incluye una mezcla de hidrógeno y de dióxido de  
      carbono. La operación se efectua de tal manera que los gases  
10       procedentes de la descomposición del bicarbonato de amonio  
      o del carbonato de amonio sean excluidos de la atmósfera de  
      sinterización utilizando por ejemplo una circulación a contra  
      corriente de la atmósfera de sinterización en un horno de  
      sinterización.

15       El invento se ilustrará más detalladamente por me-  
      dio de los siguientes ejemplos.

E J E M P L O I

      Se trituró con martillos bicarbonato de amonio has-  
      ta obtener un tamaño medio de partículas de 20 micrones apro-  
      ximadamente.

20       Se mezcló dióxido de uranio con una relación entre  
      oxígeno y uranio de aproximadamente 2,05 y con un tamaño me-  
      dio de partículas de 0,7 micrones, con el bicarbonato de amo-  
      nio a razón de 1,3 gramos de bicarbonato de amonio por 98,7  
      gramos de dióxido de uranio.

25       Se preparó de esta manera una cantidad de 3.000 gra-  
      mos de polvo mezclado.

      La mezcla de polvos se trituró con martillos para  
      destruir cualquier grumo de dióxido de uranio con el fin de  
      asegurar una distribución homogénea del bicarbonato de amo-  
30       nio en el polvo de dióxido de uranio.

1                    El polvo triturado con martillos se comprimió en  
un troquel a 469 Kg/cm<sup>2</sup> (6.700 libras/pulgada cuadrada), con  
el fin de aumentar su densidad a granel y las estructuras  
resultantes se machacaron a través de una malla de tamaño  
5                    12 para facilitar al mismo tiempo su fluidez y controlar el  
tamaño de los aglomerados.

                  El polvo resultante se comprimió en un troquel  
bajo la forma de pastillas de combustible cilíndricas utili-  
zando presiones variables entre 1820 Kg/cm<sup>2</sup> y 3.780 Kg/cm<sup>2</sup>  
10                    (26.000 y 54.000 libras/pulgada cuadrada). A título de re-  
ferencia, se comprimieron también en troquel dos grupos de  
pastillas de combustible con las mismas presiones a partir  
de la misma tanda original de polvo de dióxido de uranio.  
Un grupo de referencia ( llamado a continuación Grupo 1)  
15                    no contenía ningún aglomerante y no se sometió a ningún  
otro tratamiento antes de su compresión. El otro grupo de  
referencia ( llamado a continuación Grupo 2) tampoco conte-  
nía aglomerante pero había sido triturado con martillos,  
comprimido en troquel y machacado a través de una malla de  
20                    clasificación antes de su compresión en troquel.

                  Se midieron las resistencias a la tracción median-  
te pruebas de compresión diametral realizadas en las pasti-  
llas de aglomerante y en los dos grupos de referencia. Las  
pastillas de referencia exentas de aglomerante del Grupo 2  
25                    eran demasiado débiles para que se pudieran efectuar medicio-  
nes de resistencia a la tracción. En la Figura 1 se represen-  
tan unas curvas que indican la resistencia a la tracción en  
función de la presión de prensado de las demás pastillas.  
Las pastillas que contienen aglomerante presentan una resis-  
30                    tencia a la tracción netamente superior para todas las pre-

1 siones de prensado.

E J E M P L O 2

5 Se mezclaron 360 Kg de polvo de dióxido de uranio con una relación O/U de 2,04 y un tamaño medio de partículas de 0,6 micrones con un aglomerante a base de bicarbonato de amonio de acuerdo con el proceso del ejemplo 1. Se comprimieron en troquel los polvos para formar pastillas de combustible cilíndricas con una densidad en estado no cocido variable entre 4,9 y 5,1 g/cm<sup>3</sup> utilizando útiles de 3,61 mm de diámetro (0,536 pulgadas). Las pastillas de combustible no cocidas se cargaron de manera aleatoria en botes de sinterización de molibdeno de 88,9 mm de profundidad (3,5 pulgadas).

15 Los botes de sinterización se almacenaron en un horno continuo con una atmósfera de amoníaco disociado utilizando una velocidad de desplazamiento de 1.143 mm/hora (45 pulgadas/hora) y una elevación de temperatura de 8°C/minuto.

20 El horno tenía una longitud suficiente para asegurar un tiempo de permanencia de 4 horas a la temperatura de sinterización máxima de 1.720°C de las pastillas. La atmósfera estaba constituida por amoníaco disociado con un punto de rocío de 67°C. Se introdujeron en un punto situado a la tercera parte de la longitud del horno, 5,32 m<sup>3</sup>/hora (190 pies cúbicos/hora) de amoníaco disociado a partir de la extremidad de entrada de las pastillas para eliminar las impurezas y otra cantidad de 6,3 m<sup>3</sup>/hora (225 pies cúbicos/hora) en la extremidad de extracción de las pastillas del horno para obtener una atmósfera de sinterización limpia. Los gases se extrajeron en la extremidad de entrada de las pastillas del horno de modo que la circulación del gas se haga  
30 a contracorriente respecto al paso de los botes a través del

1       horno.

          Para las pastillas sinterizadas, la relación media entre oxígeno y uranio era de 2,003, la cantidad media de carbono era de 7,50 ppm, la cantidad media de hidrógeno era de 0,131 ppm, la cantidad media de nitrógeno era de 12,89 ppm, y la cantidad total media del gas a la salida era de 3,41 microlitros/gramo.

          En los gráficos A y B respectivamente, se representan fotomicrografías típicas de una pastilla seccionada con una ampliación de 25 y de 100 veces. La estructura representa una distribución uniforme de los poros finos en la matriz de dióxido de uranio. Los tamaños de los poros son similares a los que se observan en pastillas de dióxido de uranio fabricadas sin la ayuda de un aglomerante. No se observó la formación de ningún poro suplementario debido a la cantidad de aglomerante a base de bicarbonato de amonio utilizado en este ejemplo.

          Las pastillas fabricadas a partir del dióxido de uranio conteniendo aglomerante se rectificaron hasta un diámetro deseado y se obtuvo un rendimiento de 96,6 % de pastillas de buena calidad. Por el contrario otra tanda de pastillas de dióxido de uranio fabricadas con el mismo procedimiento pero sin aglomerante, permitió obtener solamente un rendimiento de 77 % de pastillas de buena calidad.

25       E J E M P L O 3

          5000 g de polvo de dióxido de uranio con una relación de oxígeno/uranio de 2,04 se situaron en una trituradora de bolas recubierta de caucho de 6,3 litros (2,5 galones) llena hasta la mitad con bolas de acero de 9,52 mm (3/8 pulgadas). El polvo se trituró en seco durante 6 horas.

1                    Un aglomerante constituido por carbonato de amonio  
de calidad reactiva se trituro con martillos hasta obtener  
un tamaño de partículas de 20 micrones aproximadamente. Se  
añadió el aglomerante al dióxido de uranio en la triturado-  
5                    ra de bolas y se trituro durante 15 minutos. A continuación  
de vació la trituradora de bolas y se separaron las bolas del  
aglomerante conteniendo polvo por medio de un tamiz.

                  Se realizaron pastillas de combustible cilíndricas  
mediante compresión del polvo a presiones variables entre  
10                    1.050 kg/cm<sup>2</sup> y 2.030 kg/cm<sup>2</sup> (15.000 y 29.000 libras/pulgada cua-  
drada). Ya que el polvo no se comprimió en troquel para aumen-  
tar su densidad a granel y que las estructuras resultantes  
se hicieron pasar a través de un tamaño de clasificación, se  
obtuvo una mediocre fluidez del polvo, lo que dificultó el  
15                    prensado en troquel. Sin embargo se obtuvieron buenas pasti-  
llas de combustible durante la compresión en troquel. A títu-  
lo de referencia, otra parte de la misma tanda de polvo de  
dióxido de uranio se sometió a tratamiento durante 6 horas  
en una trituradora de bolas sin añadir aglomerante, y se for-  
20                    maron pastillas mediante compresión en troquel. Esta tanda  
de polvo tenía también una fluidez mediocre.

                  Se efectuaron pruebas de resistencia a la tracción  
mediante compresión diametral en las pastillas conteniendo  
carbonato de amonio y en las pastillas de referencia. Los re-  
25                    sultados demostraron que la utilización del carbonato de amo-  
nio como aglomerante aumenta notablemente las resistencias  
a la tracción a todas las presiones de compresión.

                  El resto de ambos grupos de pastillas se sinteri-  
zaron en el horno de acuerdo con el procedimiento descrito  
30                    en el ejemplo 2. Las pastillas sinterizadas, fabricadas con

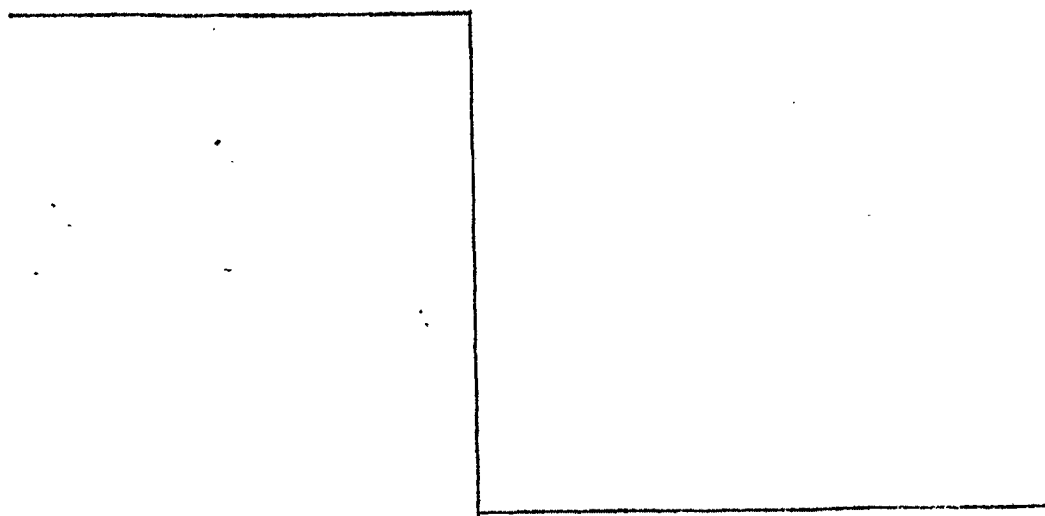
1 el aglomerante de carbonato de amonio permitieron obtener cur-  
vas de densidad teórica en estado sinterizado aproximadamente  
2,6 % más bajas que las pastillas de referencia sin aglomerante  
de carbonato de amonio. Por tanto, el carbonato de amonio pue-  
5 de ser utilizado para obtener una combinación de acción de  
aglomeración y de acción de poros en las pastillas sinteriza-  
das.

El análisis del carbono, del gas de salida total,  
y las mediciones de la relación O/U efectuadas en las pasti-  
10 llas fabricadas con el auxilio del carbonato de amonio per-  
mitieron obtener respectivamente las cifras de 5 ppm, 3 micro-  
litros/gramo, y 2,003. El grupo de referencia de pastillas  
sin aglomerante a base de carbonato de amonio tenía un conte-  
nido de carbono de 6 ppm, un contenido total de gas de sali-  
15 da de 3 microlitros/gramo, y una relación O/U de 2,004. To-  
dos los análisis se realizaron de la misma manera para ambas  
series de pastillas.

20

25

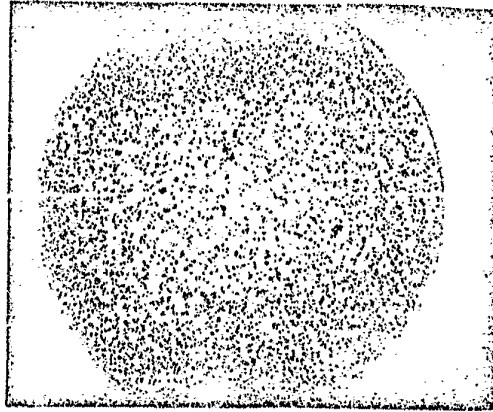
30



1

EJEMPLOS GRAFICOS

5

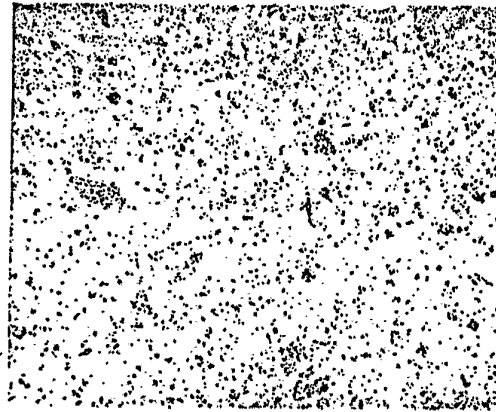


16

A

15

20



25

B

30

1            TRADUCCION DE LAS INSCRIPCIONES DE LOS DIBUJOS ORIGINALES

Figura 1

                 1.- Resistencia a la tracción( libras/pulgadas  
cuadradas.

                 2.- Bicarbonato de amonio + dióxido de uranio.

5                3.- Presión de prensado x 1000 libras /pulgada  
cuadrada.

                 4.- 100% de dióxido de uranio.

Figura 2

10              5.- Resistencia a la tracción en libras/pulgada  
cuadrada.

                 6.- Carbonato de amonio + dióxido de uranio

                 7.- Presión de prensado x 1000 libras/pulgada  
cuadrada.

                 8.- 100% de dióxido de uranio.

15              En resumen, la presente Patente de Invención que  
se solicita deberá recaer en las siguientes

R E I V I N D I C A C I O N E S

20              1. Un procedimiento para sinterizar un cuerpo de  
material combustible nuclear que incluye las operaciones que  
consisten en:

                 a) mezclar el material combustible nuclear en  
forma de partículas con un aglomerante que tiene un tamaño de  
25              partícula menor que una malla de 400 a fin de obtener una dis  
persión uniforme de dicho aglomerante en el material combusti  
ble nuclear de forma que se efectúe una adhesión entre dicho  
aglomerante y dicho material combustible nuclear, estando di  
30              cho aglomerante compuesto por bicarbonato de amonio, carbama  
to de bicarbonato de amonio sesquicarbonato de amonio, carbo

1 nato de amonio y mezclas de los mismos,

b) dar forma a la mezcla resultante mediante presión en un cuerpo no cocido que tiene una densidad que oscila entre 30% y 70% aproximadamente de densidad teórica.

5 c) calentar dicho cuerpo no cocido a una temperatura suficiente como para descomponer sustancialmente todo el aglomerante en gases que penetran en la atmósfera mantenida por encima de dicho cuerpo no cocido.

10 d) calentar el cuerpo a una temperatura suficiente como para producir un cuerpo sinterizado y posteriormente descomponer cualquier residuo de aglomerante que penetre en la atmósfera mantenida encima de dicho cuerpo y

15 e) enfriar el cuerpo sinterizado en la atmósfera mantenida encima de dicho cuerpo.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de mezcla se dirige para dar desde alrededor de 0,5 a 7,0 por ciento en peso de aglomerante en la mezcla con el material de combustible nuclear.

25 3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque el material de combustible nuclear está compuesto por óxido de uranio, dióxido de uranio, una mezcla de dióxido de uranio y dióxido de plutonio o una mezcla de dióxido de uranio y óxido de gadolinio.

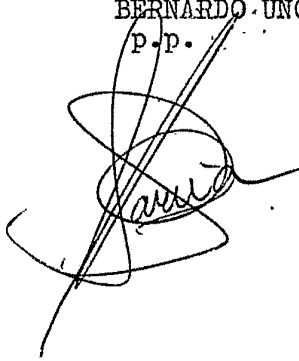
30 4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA SINTERIZAR UN CUERPO DE MATERIAL COMBUSTIBLE NUCLEAR.

1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas  
mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 19 agosto de 1976

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Bernardo Ungria', is written over the typed name and initials. The signature is stylized and somewhat illegible due to overlapping loops.

5  
  
10  
  
15  
  
20  
  
25  
  
30

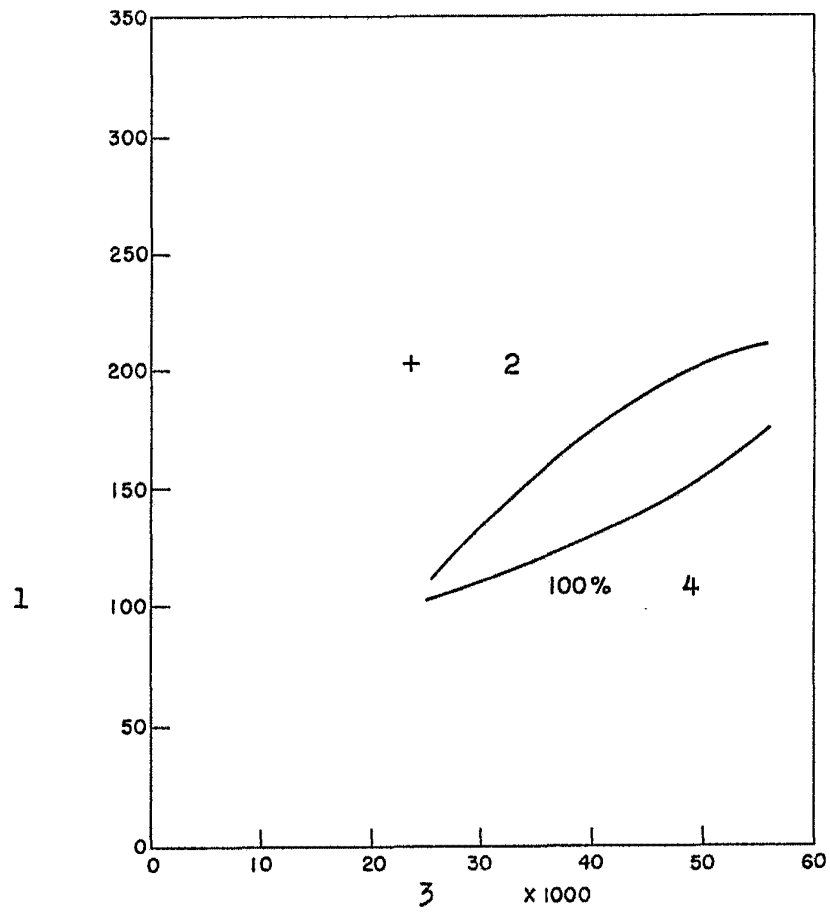


Fig. 1

ESCALA VARIABLE  
Madrid 19 de agosto de 1976  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

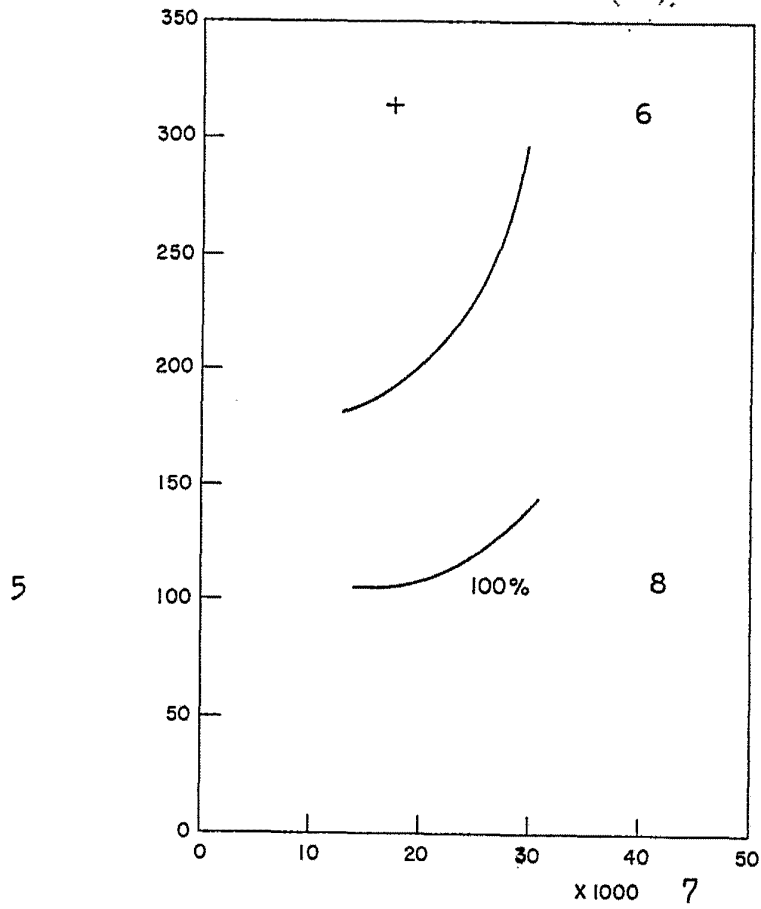


Fig. 2

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 19 Agosto de 1.976  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.