

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta. - 5 ENE. 1979

(19) ES

(11)

NUMERO

458.864

(10) A 1

(21)

(22)

FECHA DE PRESENTACION

17-5-1977

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
687.838	19-5-76	EE.UU.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G 21 C	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"UNA PASTILLA DE COMBUSTIBLE NUCLEAR"		
(71) SOLICITANTE (S)		
WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION		(W.E. Case No. 45.640)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Westinghouse Building, Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania 15222, Estados Unidos de América		
(72) INVENTOR (ES)		
Walston Chubb		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DCN FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P-65.688)

1 La invención descrita aquí se refiere a combus-
tible nuclear y, más en particular, a un diseño mejorado
de la pastilla de combustible nuclear, que no experimenta
variaciones sustanciales de volumen durante el procedimien-
5 to de fisión en un reactor nuclear.

La típica barra de combustible utilizada en los
reactores nucleares comerciales, mide de aproximadamente
2,4 a 4,2 metros de longitud y contiene múltiples pasti-
llas de combustible, siendo cada una de ellas de aproxima-
10 damente 1,5 cm de longitud y 1 cm de diámetro. Tal como
se manufacturan, estas pastillas son porosas. Durante el
funcionamiento del reactor, las pastillas de combustible
son irradiadas y producen productos de fisión que hacen
que se hinchen las pastillas. En algunos casos, tal hin-
15 chamiento puede determinar deformaciones suficientemente
grandes sobre las paredes de la barra de combustible, que
provocan el que la barra de combustible se rompa o falle
y desprenda partículas radiactivas en el refrigerante del
reactor. Por otra parte, las pastillas del combustible
20 pueden también densificarse como resultado de la disper-
sión de los poros individuales por el procedimiento de fi-
sión, y como resultado de la emigración de productos de
dispersión (vacantes) a los límites de la pastilla. Esta
acción crea huecos en la columna de pastillas de combus-
25 tible, que pueden provocar variaciones de reactividad, --
problemas de transferencia de calor o un aplastamiento ra-
dial de la barra de combustible, todo lo cual afecta per-
judicialmente al funcionamiento del reactor.

Se ha supuesto que toda la porosidad de una pas-
30 tilla de combustible nuclear cerámico, se utiliza para re-

1 ducir el hinchamiento, y que el hinchamiento reticular no
es posible hasta que se ha consumido toda la porosidad. ---
Esta creencia es evidente en los cálculos de hinchamiento
del combustible efectuados por otros que trabajan en la --
5 técnica. También se ha supuesto, generalmente, que la sus-
titución del volumen de poro por el volumen del producto
de fisión, tiene lugar por algún mecanismo desconocido so-
bre la base de uno a uno. Como consecuencia lógica, se ha
supuesto que todo lo que es necesario para aumentar el con-
10 sumo de combustible o rendimiento, es decir el número de
casos de fisión que pueden acumularse antes de que la pas-
tilla de combustible empiece a hincharse y, por lo tanto,
a aumentar sus dimensiones exteriores, es aumentar su po-
rosidad inicial. Esta creencia extendida en general, con-
15 duce a diseños de pastillas de combustible de una densidad
cada vez menor, hasta que hace poco se descubrió que las
pastillas de combustible de baja densidad se densificaban
en los reactores para rendimientos bajos y a temperaturas
bajas. Los estudios demostraron que se elimina prontamen-
20 te la porosidad suficiente, en la historia de irradiación
de una pastilla de combustible de baja densidad, para aumen-
tar su densidad. Este comportamiento demuestra que la sus-
titución del volumen de poro por el hinchamiento, no tie-
ne lugar sobre una base de uno a uno y, a menos que exis-
25 ta un razonable equilibrio entre volumen de poro e hincha-
miento, el hinchamiento predominará más en la vida del com-
bustible y hará que las barras de combustible fallen es-
tructuralmente y afecten de manera perjudicial al funcio-
namiento del reactor. Estos estudios condujeron, además,
30 a la comprobación de que los poros no interaccionan mecá-

1 nica, directa e instantáneamente con los átomos de los --
productos de fisión. Cualquier interacción que tenga lu-
gar, ha de ser el resultado de una compleja secuencia de
sucesos. Tales consideraciones condujeron a estudios más
5 extensos de los procedimientos de eliminación de poros y
del hinchamiento, como dos procedimientos independientes
y diferentes.

Dicho de un modo breve, las anteriores desventa-
jas de la técnica anterior se superan disponiendo de un --
10 combustible nuclear mejorado.

El principal objeto de la presente invención es
proporcionar una pastilla de combustible en la que los pro-
cedimientos de densificación y de hinchamiento se contra-
rresten de tal manera que el tamaño de la pastilla no varíe
15 esencialmente durante la vida de una barra de combustible.

Con este objeto en perspectiva, la presente in-
vención se basa en una pastilla de combustible nuclear pa-
ra ser utilizada en un reactor nuclear, consistiendo dicha
pastilla de combustible esencialmente de dióxido de uranio
20 y dióxido de plutonio, y teniendo poros de diversos tama-
ños distribuidos por la totalidad de dicha pastilla, carac-
terizada porque la pastilla tiene poros de tamaños de has-
ta por lo menos 20 micras, y porque dichos poros de tama-
ños de hasta 20 micras representan hasta el 6% del volumen
25 de la pastilla, y porque los poros de tamaños de poro in-
feriores a dos micras representan menos del 1% del volumen
de la pastilla.

La invención se hará más fácilmente evidente a
partir de la siguiente descripción de una realización pre-
30 ferida de la misma, explicada, a título de ejemplo solamen-

1 te, en relación con el dibujo que se acompaña, en el que los datos sobre la resolución de poros se ilustran en función del diámetro de poro.

5 En dicha figura, en el eje vertical de la izquierda se representa el tiempo necesario para la redisolución de huecos en segundos. En el de la derecha el consumo de combustible a 10^{13} f/cm³-seg, fisión/cm³. En el eje horizontal se representa el diámetro máximo del hueco en micras.

10 Durante la irradiación de las pastillas de combustible que experimentan la fisión en un reactor nuclear, el procedimiento de la eliminación del poro tiende a disminuir las dimensiones exteriores de una pastilla de combustible. Al mismo tiempo, el procedimiento independiente de hinchamiento, tiende a aumentar las dimensiones exteriores de una pastilla de combustible. Si predomina el procedimiento de eliminación del poro, la pastilla se densifica. Si predomina el procedimiento de hinchamiento, la pastilla se hincha. Las pastillas preparadas por las técnicas normalizadas de prensado y sinterización que se usan
15 en la industria nuclear hoy día, contienen cantidades y distribuciones de tamaños de poro que hacen que la densificación sea temprana en la vida de la barra, seguida por un hinchamiento tardío en la vida de la barra.

25 Se ha encontrado que el control de las variaciones dimensionales puede conseguirse mediante un ajuste -- apropiado de la cantidad de cada uno de los tamaños de poro para obtener un equilibrio entre la eliminación del volumen de poro y el aumento de volumen provocado por la acumulación de átomos de productos de fisión. Este concepto
30 representa una desviación del entendimiento común sobre la

1 sustitución uno a uno de cualesquiera de los poros y la to-
talidad de ellos, por un hinchamiento, señalando que los
poros se eliminan a diferentes velocidades de acuerdo con
sus tamaños, tal como se indica en la figura 1. Entonces,
5 mediante un ajuste apropiado del volumen de los poros de
cada uno de los tamaños, se ajusta la velocidad de elimina-
ción de poro con la velocidad de aumento de volumen provo-
cado por la acumulación de átomos de productos de fisión.

El concepto básico de esta invención puede apli-
10 carse a combustibles nucleares sólidos de todos los tipos,
a todas las temperaturas, a excepción de los compuestos co-
munes de óxido, nitruro y carburo de uranio y plutonio, a
temperaturas superficiales del combustible de más de ----
1.000°C. A temperaturas por encima de los 1.000°C, el hin-
15 chamiento del gas de fisión empieza a influir sobre el com-
portamiento dimensional externo, aumentando la velocidad
de hinchamiento como una función de la temperatura. Por de-
bajo de las temperaturas superficiales del combustible de
aproximadamente 1.000°C, el procedimiento de hinchamiento
20 que debe equilibrarse por la eliminación de poros es esen-
cialmente independiente de la temperatura y está regulado
por la acumulación en estado sólido de átomos de productos
de fisión. Este procedimiento de hinchamiento en estado
sólido y los valores de su magnitud son bien conocidos en
25 la técnica. Los valores de la magnitud de la velocidad de
hinchamiento en estado sólido, determinados experimental-
mente, oscilan alrededor del valor teóricamente determina-
do de aproximadamente 0,4 % en volumen por cada 10^{20} fisio-
nes por cm^3 de cualquier combustible nuclear sólido (o --
30 aproximadamente 1% en volumen por porcentaje atómico consu-

1 mido de cualquier combustible de óxido). Esta velocidad de hinchamiento en estado sólido es suficientemente precisa para los fines de esta memoria y se utilizará en la exposición ulterior del concepto.

5 La velocidad de hinchamiento en estado sólido de 0,4 % en volumen por cada 10^{20} fisiones por cm^3 , es aplicable a los compuestos comunes de óxido, nitruro y carburo de uranio y de plutonio, a temperaturas inferiores a unos 1.000°C, independientemente de todos los demás factores, 10 tales como tamaño, configuración, tamaño de grano, material de vaina, etc. Es una constante de velocidad fundamental. Esta constante es una función lineal del consumo de combustible, debido a que representa la acumulación de un átomo extra por cada fisión ocurrida.

15 La velocidad de eliminación de poros en combustibles nucleares menos que completamente densos, no es uniforme y puede ser regulada. De un combustible nuclear completamente denso no puede eliminarse ningún poro; de tal modo, que se obtiene evidentemente un grado de regulación, 20 mediante la adición de porosidad. Esta simple aproximación es la aproximación tradicional para regular el hinchamiento que se ha mencionado antes. Sin embargo, se consigue un segundo grado de regulación, que comprende la base de esta memoria, proporcionando la apropiada distribución de 25 tamaño de los poros en los combustibles nucleares.

La teoría de la eliminación de poros es que los poros vacíos en un sólido pueden ser considerados como "partículas" de una segunda fase, las cuales son aglomerados de los huecos unidad en los sólidos, conocidos como "vacantes". Una "vacante" se comprende fácilmente como un punto 30

1 en la red cristalina de un sólido, en el que falta un átomo, es decir un lugar vacante. El concepto de que un poro es una agregación o aglomerado de vacantes, no debe provocar ningún problema. Es fundamental para una comprensión
5 de esta invención. El concepto podría establecerse de manera diferente, señalando que cada poro podría estar lleno de un número de átomos fijo del sólido, en una disposición cristalina apropiada. Este número fijo es igual al número de vacantes que constituyen la "partícula" de la fase se-
10 gunda o poro.

Entendiendo este concepto de un poro como una segunda fase, el desarrollo ulterior del concepto de eliminación de poros requiere una modificación bastante radical de la teoría de la "homogeneización" de segundas fases bajo la influencia del bombardeo de fragmentos de fisión. El
15 fenómeno de la "homogeneización" se descubrió en 1956 y ha sido modelado con considerable detalle recientemente, como el fenómeno conocido como "resolución". La teoría de la "homogeneización" o "resolución" está basada en la interacción cinética de los átomos de fragmentos de fisión con los
20 átomos del sólido o gas de la segunda fase. Tal interacción es probablemente el efecto de primer orden responsable de la homogeneización de segundas fases sólidas y gaseosas; pero no es posible que una interacción cinética tenga lugar
25 entre un fragmento de fisión y una vacante (la cual no tiene masa).

Se contempla que la resolución de los poros tiene lugar de la siguiente manera. Cuando se crea un fragmento de fisión, éste entra en el sólido que rodea al átomo que
30 se fisiona, con una energía cinética de aproximadamente 80

1 Mev. Esta energía cinética se traslada a los átomos del
sólido, eventualmente vaporizando de manera eficaz la tota-
lidad de los átomos en un volumen cilíndrico de 0,007 mi-
cras (1 micra = 10^{-6} metros) de diámetro y 10 micras de lon-
5 gitud. Los átomos son impulsados en la dirección del movi-
miento del fragmento de fisión, dejando un número de puntos
de red vacantes (vacantes) desconocido pero grande, cerca
de la posición del átomo que se fisiona. Si en la trayec-
toria de este fragmento de fisión se encuentra un poro o
10 partícula de segunda fase, ésta se mezcla parcial o comple-
tamente con los átomos de vapor de la matriz y tiene lugar
una homogeneización parcial o completa. Cuando finalmente
el fragmento de fisión llega a un estado de reposo, llegan
también a un estado de reposo un gran número de átomos de
15 la matriz en exceso, que han sido trasladados con el frag-
mento de fisión, debido a la transferencia de energía ciné-
tica. Cuando la región vaporizada vuelve a adoptar la for-
ma de sólido, se restaura en gran parte la red cristalina,
a excepción de que la red contiene un exceso de vacantes
20 en el punto de que ha partido el fragmento de fisión, y un
exceso de átomos de matriz intersticiales en el punto en
que éste llegó al estado de reposo; y el poro de la segun-
da fase o partícula de la segunda fase en la trayectoria
del fragmento de fisión, está parcial o completamente homo-
25 geneizado.

A temperaturas inferiores a unos 1.000°C, en los
combustibles nucleares sólidos del tipo cerámico, las par-
tículas de la segunda fase, sólidas, que han sido homogenei-
zadas, no pueden reconstituirse o reformarse por si mismas,
30 debido a que las velocidades de difusión de los átomos de

1 las impurezas son demasiado lentas. Sin embargo, existe una adecuada evidencia de que las vacantes pueden difundirse a lo largo de grandes distancias en los combustibles nucleares cerámicos, a temperaturas tan bajas como de 200°C.

5 Por lo tanto, las vacantes que han sido homogeneizadas a partir de los poros, poseen una fuerte tendencia a reunirse para volver a formar uno o más poros. Se sospecha que para velocidades de fisión muy bajas, este proceso de nueva formación de poros podría ser predominante; pero de --

10 acuerdo con los datos conocidos, resulta que para una exposición de 10^{16} fisiones por cm^3 , cada átomo de un combustible sólido que se fisiona ha intervenido en el volumen de combustible vaporizado con un fragmento de fisión, por lo menos una vez. Por lo tanto, para velocidades de fisión

15 típicas del orden de 10^{13} fisiones por cm^3 por segundo, el tiempo de que disponen los poros para volver a formarse es de 10^3 segundos o aproximadamente 17 minutos.

Por lo tanto, para poros de tamaños próximos a las 0,007 micras de diámetro, sería de esperar que al cabo

20 de una hora o dos, las vacantes que constituyen tales poros estarían completamente dispersadas, al haberse mezclado varias veces con los vapores de la matriz creados tras varios fragmentos de fisión. Para poros de tamaños mucho mayores de 0,007 micras, al cabo de un período de varias horas, se-

25 ría de esperar que se hubiera creado alrededor de cada poro residual, una zona de 10 a 20 micras de espesor, en la que hubiera un gradiente de concentración de vacantes que aumentara hacia el poro residual. Los límites exteriores de esta zona están definidos por el ámbito de los átomos

30 que se fisioan, que ocasionalmente impulsan átomos extra-

1 hacia el poro residual, dejando vacantes detrás y tendiendo
a llenar el poro. Por lo tanto, los poros mucho más gran-
des de 0,007 micras son llenados por átomos de la matriz a
velocidades proporcionales al número de fisiones por cm^3 ;
5 y aquellos están siendo reconstituidos por el flujo de va-
cantes hacia ellos, en proporción a su área superficial.

Como los poros de tamaños mayores de aproximada-
mente 0,1 micras constituyen la mayor parte del volumen de
poros en los combustibles cerámicos tal como son fabrica-
dos, y como tales poros se encuentran usualmente a distan-
cias de separación inferiores a 1 micra, resulta evidente
que al cabo de algunas horas de irradiación, la matriz de
un combustible que originalmente contenía una diversidad
de tamaños de poro, contendrá una sobresaturación de vacan-
tes bastante uniforme. Todos los poros de tamaños próximos
15 a 0,007 micras desaparecerán, los poros de tamaños mayores
irán desapareciendo a velocidades relacionadas inversamen-
te con su área superficial, y las vacantes fluirán hacia
las superficies exteriores, así como hacia otros sumideros
de vacantes, para reducir el tamaño de la totalidad de los
20 poros. Este procedimiento provocará la densificación de la
pastilla de combustible, en la medida en que las vacantes
alcancen a las superficies exteriores.

La Tabla 1 presenta datos sobre la resolución de
25 poros como una función del diámetro de poro y del consumo
de combustible o rendimiento. Para los fines de esta memo-
ria, se supone que el tiempo de eliminación del volumen de
un poro, es idéntico al tiempo necesario para la resolución,
para todos los fines prácticos. Estos datos están represen-
30 tados gráficamente en la figura 1. Los tiempos y las orde-

1 nadas utilizadas en la figura 1, están basadas sobre una
velocidad de fisión típica de 10^{13} fisiones por cm^3 por se-
gundo.

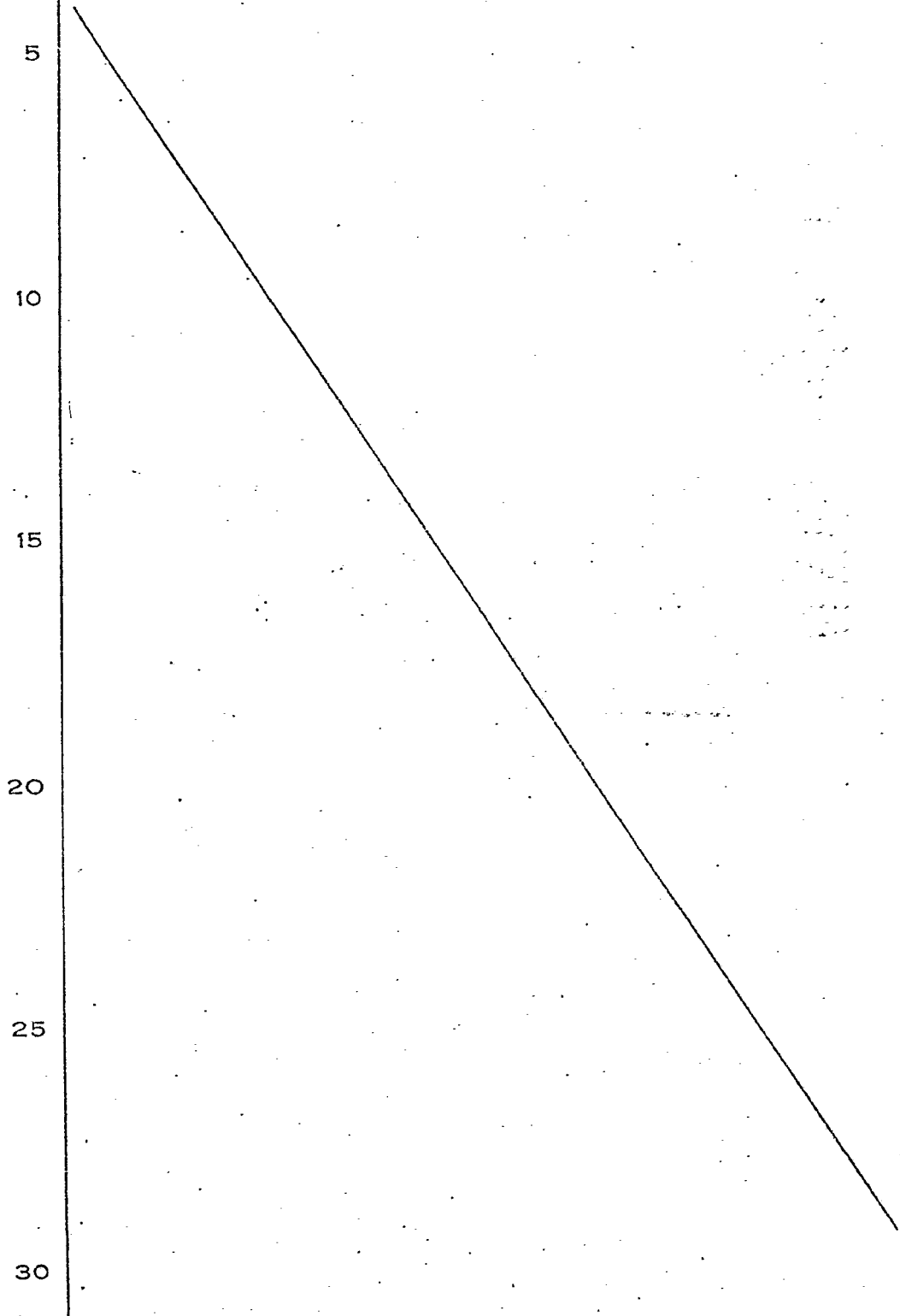


TABLA I

DATOS DE RESOLUCION DE POROS

Diámetro de poro, micras	Exposición asociada con la eliminación de poros, fisiones por cm ³	Tiempo asociado con la exposición para la eliminación de poros, para una velocidad de fisión de 10 ¹³ f/cm ³ -segundos, segundos
<10 ⁻²	8 x 10 ¹⁵	8 x 10 ²
0,3	2 x 10 ¹⁸	2 x 10 ⁵
0,5	2 x 10 ¹⁹	2 x 10 ⁶
1,0	2 x 10 ²⁰	2 x 10 ⁷
0,3	4,6 x 10 ¹⁹	4,6 x 10 ⁶
3,0	2,3 x 10 ²⁰	2,3 x 10 ⁷
5,0	6,8 x 10 ²⁰	6,8 x 10 ⁷
2,0	5 x 10 ¹⁹	5 x 10 ⁶
5,0	1,2 x 10 ²⁰	1,2 x 10 ⁷
10	4 x 10 ²⁰	4 x 10 ⁷

1 Cuando se fabrica una pastilla de combustible me-
diante técnicas convencionales de prensado y sinterización,
hasta una densidad final típica de aproximadamente 95% de
5 la densidad teórica, las distribuciones de tamaños de poro
expresadas en incrementos volumétricos, podrían ser aproxi-
madamente las que se muestran en la Tabla 2. Debe enten-
derse que los aumentos o disminuciones de la porosidad to-
tal, provocarán correspondientes aumentos o disminuciones
10 del volumen de poro de cada margen de tamaños. La natura-
leza de los procedimientos convencionales es tal que las
variaciones de los métodos de sinterización tienden a afec-
tar a los poros de tamaño más pequeño, más que a los poros
de tamaño más grande, mientras que las variaciones de los
15 tamaños y de las partículas de polvo y las variaciones en
los métodos de prensado, tienden a afectar a los poros de
tamaño mayor, más que a los poros más pequeños. Tales va-
riaciones del procedimiento son posibles, pero se efectúan
principalmente para dar como resultado costes de producción
20 del gránulo mínimos, en vez de para regular la distribución
de los tamaños de poro en el producto.

 Utilizando la Tabla 2 y la figura 1, se ve que el
0,46% en volumen de poros de un tamaño inferior a 0,7 mi-
cra, quedará eliminado por resolución, en el espacio de
150 a 300 horas.

25

30

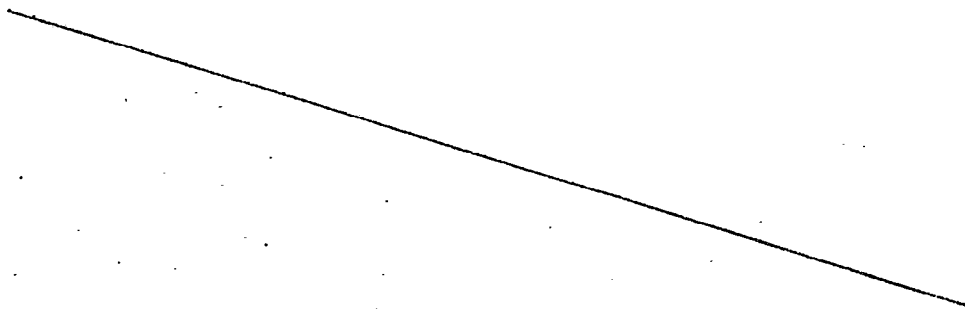


TABLA 2

DISTRIBUCIONES DE PORO EXPRESADAS COMO PORCENTAJE DEL VOLUMEN TOTAL EN UNA PAS-
ELLA TIPICA PENSADA Y SINTERIZADA, PREPARADA MEDIANTE TECNICAS CONVENCIONALES

Margen de tamaños de poro, micras	Volumen de poro en porcentaje de margen de tamaños del volumen total
0,3 - 0,7	0,46
0,7 - 1,0	0,74
1 - 2	0,69
2 - 3	0,29
3 - 4	0,24
4 - 5	0,17
5 - 10	0,49
10 - 15	0,19
15 - 240	1,63
0 - 240	4,9

1 El 2,18% en volumen de poros inferiores a un tamaño de 3 micras, quedarán eliminados en el espacio de --
1.500 a 3.000 horas. Y el 1,63% en volumen de los poros
mayores de 15 micras, solamente será ligeramente afectado
5 en tiempos inferiores a aproximadamente 10.000 horas.

La velocidad de hinchamiento del sólido de 0,4 %
en volumen por cada 10^{20} fisiones por cm^3 , puede ser utili
zada directamente para deducir las columnas 1, 2 y 3 de la
Tabla 3. La columna 4 de la Tabla 3, se obtiene mediante
10 el uso de la columna 3 y de la figura 1.

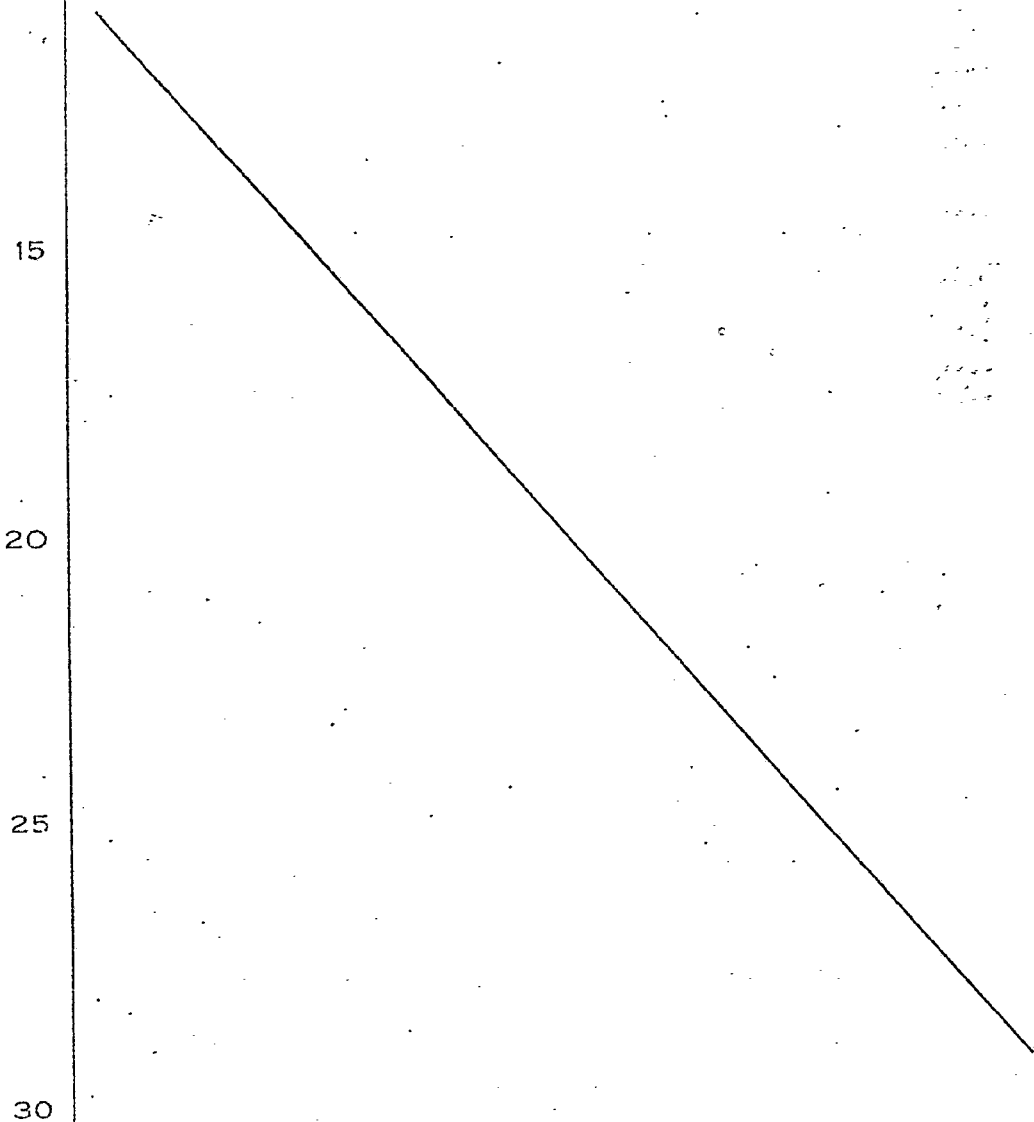


TABLA 3.
DATOS DERIVADOS DE LA VELOCIDAD DE HINCHAMIENTO Y DE LA FIGURA 1

Consumo de combusti- ble asociado a la eliminación de poros, 10 ²⁰ fisiones por cm ³	Hinchamiento del sólido asociado con el con- sumo de combustible, sumo de combustible, % en volumen	Tiempo asociado con el consumo de combustible para 10 ¹³ fisiones/cm ³ - segundo, segundo	Máximo tamaño de poro eliminado para el con- sumo de combustible y tiempo, micras
0,025	0,01	2,5 x 10 ⁵	0,25 a 0,4
0,25	0,1	2,5 x 10 ⁶	1,0 a 2,0
1,0	0,4	10 ⁷	2,5 a 4,0
2,5	1,0	2,5 x 10 ⁷	5 a 7
5,0	2,0	5 x 10 ⁷	7 a 12
7,5	3,0	7,5 x 10 ⁷	10 a 15
10,0	4,0	10 ⁸	15 a 18
12,5	5,0	1,25 x 10 ⁸	18 a 20

Los datos de la Tabla 3 pueden ser utilizados para deducir las especificaciones ideales para el contenido de poros de un combustible nuclear que conducirá a un equilibrio entre la velocidad de hinchamiento del sólido de 0,4 % en volumen por cada 10^{20} fisiones por cm^3 , y el volumen de porosidad que se eliminará durante cada aumento del consumo de combustible. Tal especificación ideal se da en la Tabla 4. Una comparación de la Tabla 2 con la Tabla 4 demuestra que la nueva especificación no contiene prácticamente ningún poro inferior al tamaño de 2 micras, mientras que una pastilla sinterizada, con densidad del 95%, típica, contiene aproximadamente un 2% en volumen de poros inferiores al tamaño de 2 micras. La nueva especificación requiere un 3% en volumen de porosidad, distribuido principalmente en los tamaños de poro mayores, comprendidos entre un tamaño de 2 y 15 micras, mientras que una pastilla sinterizada, con densidad del 95%, típica, contiene menos del 2% en volumen de poros distribuidos principalmente entre los tamaños de poro inferiores. Una especificación recomendada requiere un 2% en volumen de porosidad en el margen de tamaños de poro de 15 a 20 micras. Esto es aproximadamente un aumento décuple de la porosidad encontrada en las pastillas sinterizadas típicas, en este margen de tamaños.

25

30

TABLA 4

DISTRIBUCIONES DE PORO EMERSEADAS COMO PORCENTAJE DEL VOLUMEN TOTAL EN UN COM-
 BUSTIBLE NUCLEAR QUE DARA COMO RESULTADO UN EQUILIBRIO ENTRE HINCHAMIENTO Y
ELIMINACION DE POROS A TEMPERATURAS INFERIORES A 1.000°C APROXIMADAMENTE

<u>Margen de tamaño de poros, micras</u>	<u>Volumen de poros en el margen de tamaños, porcentaje del volumen total</u>
0 - 2	Inferior a 0,1
2 - 7	≈ 1
7 - 12	≈ 1
12 - 15	≈ 1
15 - 18	≈ 1
18 - 20	≈ 1
20 - 40	Hasta 5
Más de 40	No especificado

1 Los procedimientos requeridos para producir los
productos descritos en esta invención, pueden ser similares
a los utilizados en la producción de tamices moleculares,
a excepción de que mientras los tamices moleculares se pro-
5 ducen con un volumen fijo de un tamaño de poro o una clase
de tamaño de poro (siendo una clase un pequeño margen de
tamaños de poro), los productos descritos aquí se producen
de tal modo que están regulados los volúmenes finales de
más de una clase de tamaños de poro. Esta variación desde
10 regular el volumen de solamente una clase de tamaños de po-
ro, a regular los volúmenes de varias clases de tamaños de
poro simultáneamente, implica la fabricación de materiales
por sinterización.

15 El método a utilizar para producir materiales sin-
terizados con las distribuciones de tamaños de poro espe-
cificadas, dependerá algo de la naturaleza de la materia
prima; pero un ejemplo de un método para producir pastillas
de combustible nuclear con menos del 0,1% de porosidad, con
20 tamaños de poro inferiores a 2 micras de diámetro, con un
1% de porosidad en cada uno de los cinco grupos de tamaños
de poro de 2 a 7 micras, de 7 a 12 micras, de 12 a 15 mi-
cras, de 15 a 18 micras, y de 18 a 20 micras, y hasta un
5% de porosidad en el grupo de tamaños de 20 a 40 micras,
a partir de una materia prima consistente en un polvo pre-
25 cipitado químicamente, muy fino, es el siguiente:

Operación 1.

Aglomeración del polvo en agregados que tienen
un diámetro medio de agregado de aproximadamente 250 micras
(malla 60). Selección y recirculación de todos los agrega-
30 dos menores de las 90 micras (malla -170), o mayores de --

1 400 micras¹ (malla +40). La aglomeración puede efectuarse
haciendo pasar el polvo a través de un molino tubular rota-
torio, inclinado en un pequeño ángulo. Pueden ser neces-
arias trazas de un aglomerante, tal como parafina, para pro-
5 ducir tales agregados grandes. Un método alternativo es
consolidar el polvo, haciéndolo pasar a través de cilin-
dros, para producir una torta prensada en crudo, cruda, que
puede ser triturada y tamizada.

Operación 2.

10 Consolidación de los agregados mediante fusión o
sinterización en forma de partículas de una densidad esen-
cialmente del 100% y probablemente casi esféricas. Esta
operación puede efectuarse dejando caer los agregados a --
través de un plasma de gas inerte, a una temperatura de --
15 2.000 a 2.600°C. El tiempo de permanencia a esta tempera-
tura, debe ajustarse de manera que se eliminen esencialmen-
te todos los poros inferiores a las 5 micras de diámetro,
desde el producto. Se pueden obtener plasmas de este tipo
en bobinas de inducción, en arcos eléctricos, y en cañones
20 electrónicos.

Operación 3.

Selección o tamizado de las partículas de combus-
tible obtenidas en la operación anterior. Rechazo y recir-
culación de todas las partículas menores de 70 micras (ma-
25 lla -200) o mayores de 500 micras (malla +35). Separación
de las partículas en 6 fracciones correspondientes a tama-
ños comprendidos entre 70 y 125 micras, 125 micras y 170 --
micras, 170 micras y 210 micras, 210 micras y 250 micras,
250 micras y 300 micras, y 300 y 500 micras.

Operación 4.

1 Si se desea un producto con una densidad de 95%,
la especificación anterior permitirá solamente el 5% de po-
rosidad en las fracciones de tamaños comprendidos entre po-
ros de 2 micras de diámetro y 20 micras. Para obtener un
5 producto como éste de un 95% de densidad, se combinan pesos
iguales de polvos de las cinco fracciones de tamaños meno-
res, procedentes de la operación anterior. (Si se desea un
producto con un 94% de densidad, se añade un peso de la --
fracción de tamaños mayores, igual al peso de una de las
10 fracciones de tamaños menores, etc.).

Operación 5.

Mezclado a fondo de los polvos anteriores con --
aproximadamente 1 a 2% de un aglomerante, prensado en frío
a una presión del orden de los 2.800 kg/cm², para producir
15 una pastilla prensada en crudo de la configuración deseada,
y sinterización (si hay UO₂) en hidrógeno seco, durante 8
horas a 1.750°C. Si el producto no es denso en un 95%, se
sinteriza a temperaturas inferiores, para disminuir la den-
sidad, y a temperaturas superiores, para aumentar la densi-
20 dad. Si el producto contiene poros que son demasiado peque-
ños, entonces deben aumentarse los tamaños de partícula de
las fracciones apropiadas de los aglomerados, y deben aumen-
tarse las partículas densas, y viceversa.

El producto descrito anteriormente, no contendrá
25 menos de 3 y hasta 9 constituyentes o aditivos de aleación,
independientes. Debido a que la mayor parte de estos cons-
tituyentes son poros que no tienen masa, las cantidades de
los constituyentes se especifican a continuación, en porcen-
taje en volumen.

Constituyentes Nº	Descripción del constituyente	Margen permisible de porcentaje en volumen
1	Poros cuyos diámetros están en el margen de 0 a 2 micras	0 a 1
2	Poros cuyos diámetros están en el margen de 2 a 7 micras	0 a 2
1 más 2	Poros cuyos diámetros están en el margen de 0 a 7 micras	0 a 2
3	Poros cuyos diámetros están en el margen de 7 a 12 micras	0 a 2
1 más 2 más 3	Poros cuyos diámetros están en el margen de 0 a 12 micras	1 a 3
4	Poros cuyos diámetros están en el margen de 12 a 15 micras	0 a 2
1, 2, 3 y 4	Poros cuyos diámetros están en el margen de 0 a 15 micras	2 a 4
5	Poros cuyos diámetros están en el margen de 15 a 18 micras	0 a 2
1, 2, 3, 4 y 5	Poros cuyos diámetros están en el margen de 0 a 18 micras	3 a 5
6	Poros cuyos diámetros están en el margen de 18 a 20 micras	0 a 2
1, 2, 3, 4, 5 y 6	Poros cuyos diámetros están en el margen de 0 a 20 micras	4 a 6
7	Poros cuyos diámetros están en el margen de 20 a 40 micras	0 a 5
8	Poros cuyos diámetros son mayores de 40 micras	no especificado
9	Dióxido de uranio y plutonio	equilibrio

1 Los volúmenes ideales de estos constituyentes es-
tán enumerados en la Tabla 4 anterior. Los constituyentes
más críticos desde el punto de vista de conseguir el equi-
librio deseado entre la velocidad de emigración de poros y
5 la velocidad de hinchamiento, son, en orden de importancia,
los constituyentes 1, 2 y 3.

A continuación se relacionan ejemplos de produc-
tos descritos por esta invención. Estos ejemplos ilustran
numerosas características de la invención, y no pretenden
10 limitar el alcance de la invención. Una característica --
esencial referente al alcance de la invención, es que cada
uno de los productos abarcados implica una especificación
del volumen de más de una clase de tamaños de poro. Dicho
de manera diferente, cada producto marcado por esta inven-
15 ción, debe consistir en el constituyente número 9 más por
lo menos otros dos constituyentes, que empiezan con el cons-
tituyente número 1 y siguen por la lista, en orden, hasta
el constituyente número 7, al tiempo que permanecen dentro
de los límites permisibles. El constituyente número 8 pue-
20 de no contarse como uno de los otros dos constituyentes,
sino que su función es principalmente reducir el porcenta-
je en volumen del Constituyente número 9.

EJEMPLO 1: Una aleación que tiene una densidad
de 10,73 g por cm^3 (98% de la densidad teórica máxima) con-
25 sistente en dióxido de uranio (Constituyente Nº 9) más 1 %
en volumen de poros inferiores a las 7 micras de diámetro
(Constituyentes números 1 y 2 combinados) más 1% en volumen
de poros cuyos diámetros están comprendidos entre 7 y 15 --
micras (Constituyentes 1, 2, 3 y 4 combinados).

30 EJEMPLO 2: Una aleación que tiene una densidad

1 de 10,62 g por cm^3 (97% de la densidad teórica máxima) con-
sistente en dióxido de uranio (Constituyente número 9) más
0,1 % en volumen de poros inferiores a las 2 micras de diá-
metro (Constituyente número 1) más 1,0 % en volumen de po-
5 ros comprendidos entre 2 y 7 micras de diámetro (Constitu-
yente Nº 2) más 1,2% en volumen de poros comprendidos en-
tre 7 y 12 micras de diámetro (Constituyente Nº 3) más 0,7
% en volumen de poros comprendidos entre 12 y 18 micras de
diámetro (Constituyentes Nº 1, 2, 3, 4 y 5 combinados).

10 EJEMPLO 3: Una aleación que tiene una densidad
de 10,40 gramos por centímetro cúbico (95% de la densidad
teórica máxima) consistente en dióxido de uranio (Constitu-
yente Nº 9) más 0,2 % en volumen de poros inferiores a 2
micras de diámetro (Constituyente Nº 1) más 1,0 por ciento
15 en volumen de poros comprendidos entre 2 y 7 micras de diá-
metro (Constituyente Nº 2) más 1,5% en volumen de poros --
comprendidos entre 7 y 12 micras de diámetro (Constituyen-
te Nº 3) más 1,0% en volumen de poros comprendidos entre
12 y 15 micras de diámetro (Constituyente Nº 4) más 0,5 ---
20 por ciento en volumen de poros comprendidos entre 15 y 18
micras de diámetro (Constituyente Nº 5) más 0,3% en volu-
men de poros comprendidos entre 18 y 20 micras de diámetro
(Constituyente Nº 6) más 0,2% en volumen de poros compren-
didos entre 20 y 40 micras (Constituyente Nº 7) más 0,3 ---
25 por ciento en volumen de poros mayores de 40 micras (Cons-
tituyente Nº 8).

EJEMPLO 4: Una aleación que tiene una densidad
de 10,07 gramos por centímetro cúbico (92 por ciento de la
densidad teórica máxima) consistente en dióxido de uranio
30 (Constituyente Nº 9) más 0,2 por ciento en volumen de poros

1 inferiores a 2 micras de diámetro (Constituyente Nº 1) más
1,5 por ciento en volumen de poros comprendidos entre 2 y
7 micras de diámetro (Constituyente Nº 2) más 1,2% en volu-
5 men de poros comprendidos entre 7 y 12 micras de diámetro
(Constituyente Nº 3) más 1,0 por ciento en volumen de po-
ros comprendidos entre 12 y 15 micras de diámetro (Consti-
tuyente Nº 4) más 1,0 por ciento en volumen de poros com-
10 prendidos entre 15 y 18 micras de diámetro (Constituyente
Nº 5) más 0,8 por ciento en volumen de poros comprendidos
entre 18 y 20 micras de diámetro (Constituyente Nº 6) más
1,0 por ciento en volumen de poros comprendidos entre 20
y 40 micras de diámetro (Constituyente Nº 7) más 1,5 por
ciento en volumen de poros mayores de 40 micras (Constitu-
yente Nº 8).

15 La Tabla 4 muestra la distribución de tamaños de
poro que dará como resultado un equilibrio óptimo entre --
hinchamiento y eliminación de poros. Como esta distribu-
ción representa una distribución ideal, es posible variar
los porcentajes dados y permanecer todavía dentro de lími-
20 tes razonables y no perjudiciales, en lo que respecta a la
eliminación de poros y al hinchamiento.

Una base razonable para estas variaciones es el
hecho de que usualmente puede tolerarse una desviación de
aproximadamente 1 por ciento en volumen, tanto del hincha-
25 miento como de la densificación. Por lo tanto, es básica
la especificación de la Tabla 4, más cualquier distribución
de tamaños de poro en la que el volumen de poros de cual-
quier grupo sea tanto como 1 por ciento en volumen, más o
menos, de la especificación dada en la Tabla 4, siempre --
30 que la suma de los volúmenes de poro de todos los grupos

1 hasta las 7 micras, no sea más del 2 por ciento en volumen,
y siempre que la suma de los volúmenes de poro de todos --
los grupos hasta las 12 micras, no sea más del 3 por cien-
to en volumen ni menos del 1 por ciento en volumen, y siem-
5 pre que la suma de los volúmenes de poro de todos los gru-
pos hasta las 15 micras, no sea más del 4 por ciento en vo-
lumen ni menos del 2% en volumen, y siempre que la suma de
los volúmenes de poro de todos los grupos hasta las 18 mi-
cras, no sea más del 5 por ciento en volumen ni menos del
10 3 por ciento en volumen, y siempre que la suma de los volú-
menes de poro de todos los grupos hasta las 20 micras no
sea más del 6 por ciento en volumen ni menos del 4 por cien-
to en volumen.

Se utilizan métodos de fabricación no normaliza-
15 dos, para la preparación de pastillas de combustible que
satisfacen las especificaciones anteriores. En particular,
pueden satisfacerse las especificaciones anteriores, sinte-
rizando pastillas a partir de partículas de polvo que por
si mismas no contienen ningún poro menor de las dos micras
20 de diámetro. Tales polvos podrían consistir en partículas
en un margen de tamaños desde aproximadamente 2 micras de
diámetro hasta aproximadamente 50 micras de diámetro. Tales
partículas densas pueden obtenerse, haciendo pasar aglome-
rados de partículas menores, a través de un plasma o de --
25 otro dispositivo de calentamiento, a una temperatura de --
2.000 a 2.600°C. La consolidación y la sinterización de
estas partículas densas podría efectuarse mediante técnicas
comunes en la industria; sin embargo, podría ser necesario
eliminar adicionalmente los poros finos atrapados, aumen-
30 tando los tiempos de sinterización y las temperaturas.

1 Las ventajas de un combustible nuclear que ni --
aumenta ni disminuye sus dimensiones exteriores por hincha-
miento o densificación, en un reactor nuclear, son eviden-
tes para cualquiera que esté familiarizado con el diseño
5 de dispositivos nucleares. El hinchamiento produce defor-
maciones en la funda, que puede provocar la rotura de la
funda, y después la descarga de radiactividad en el refri-
gerante. La densificación produce huecos en la columna de
combustible, los cuales pueden producir variaciones de --
10 reactividad, problemas de transferencia de calor, o arlas-
tamientos de la funda; todo lo cual tiene efectos perjudi-
ciales sobre las operaciones del reactor. Una pastilla de
combustible fabricada de acuerdo con esta invención, mos-
trará variaciones de volumen inferiores a más o menos un
15 l por ciento, lo que representa un avance importante en la
técnica.

20

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que se --
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los que se
recogen en las reivindicaciones siguientes:

30 1ª.- Una pastilla de combustible nuclear, para
ser utilizada en un reactor nuclear, consistiendo dicha --
pastilla de combustible esencialmente de dióxido de uranio

1 y dióxido de plutonio, y teniendo poros de diversos tama-
ños distribuidos por toda la pastilla mencionada, caracte-
rizada porque la pastilla tiene poros de tamaños de hasta
5 20 micras representan hasta el 6 por ciento del volumen de
la pastilla y porque los poros de tamaños de poro inferio-
res a las dos micras representan menos del 1 por ciento del
volumen de la pastilla.

2^a.- Una pastilla como se reivindica en la rei-
10 vindicación 1^a, caracterizada porque los poros de la pasti-
lla cuyos diámetros están en el margen de 2 a 7 micras, --
constituyen del 0 al 2 por ciento del volumen total de la
pastilla, los poros de la pastilla con diámetros en el mar-
gen de 7 a 12 micras, constituyen del 0 al 2 por ciento --
15 del volumen total de la pastilla, y los poros de la pasti-
lla con diámetros en el margen de 2 a 12 micras, constitu-
yen del 1 al 3 por ciento del volumen total.

3^a.- Una pastilla como se reivindica en la rei-
vindicación 1^a ó 2^a, caracterizada porque los poros de la
20 pastilla con diámetros en el margen de 2 a 15 micras, cons-
tituyen del 2 al 4 por ciento del volumen total de la pas-
tilla.

4^a.- Una pastilla como se reivindica en la rei-
vindicación 3^a, caracterizada porque los poros de la pasti-
25 lla cuyos diámetros están en el margen de 15 a 20 micras,
constituyen del 1 al 3 por ciento del volumen total de la
pastilla.

5^a.- Una pastilla como se reivindica en cualquier
ra de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizada porque
30 los poros de la pastilla cuyos diámetros están por encima

1 de las 20 micras, constituyen no más del 5 por ciento del
volumen total de la pastilla.

5 6ª.- Una pastilla como se reivindica en cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizada por-
que el volumen de poro combinado de la totalidad de los po-
ros de la pastilla, constituye por lo menos el 4 por cien-
to del volumen de la pastilla.

7ª.- "UNA PASTILLA DE COMBUSTIBLE NUCLEAR".

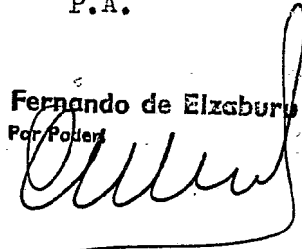
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y con
los fines que se han especificado.

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

Madrid, 11.MAY 1978

15 P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder

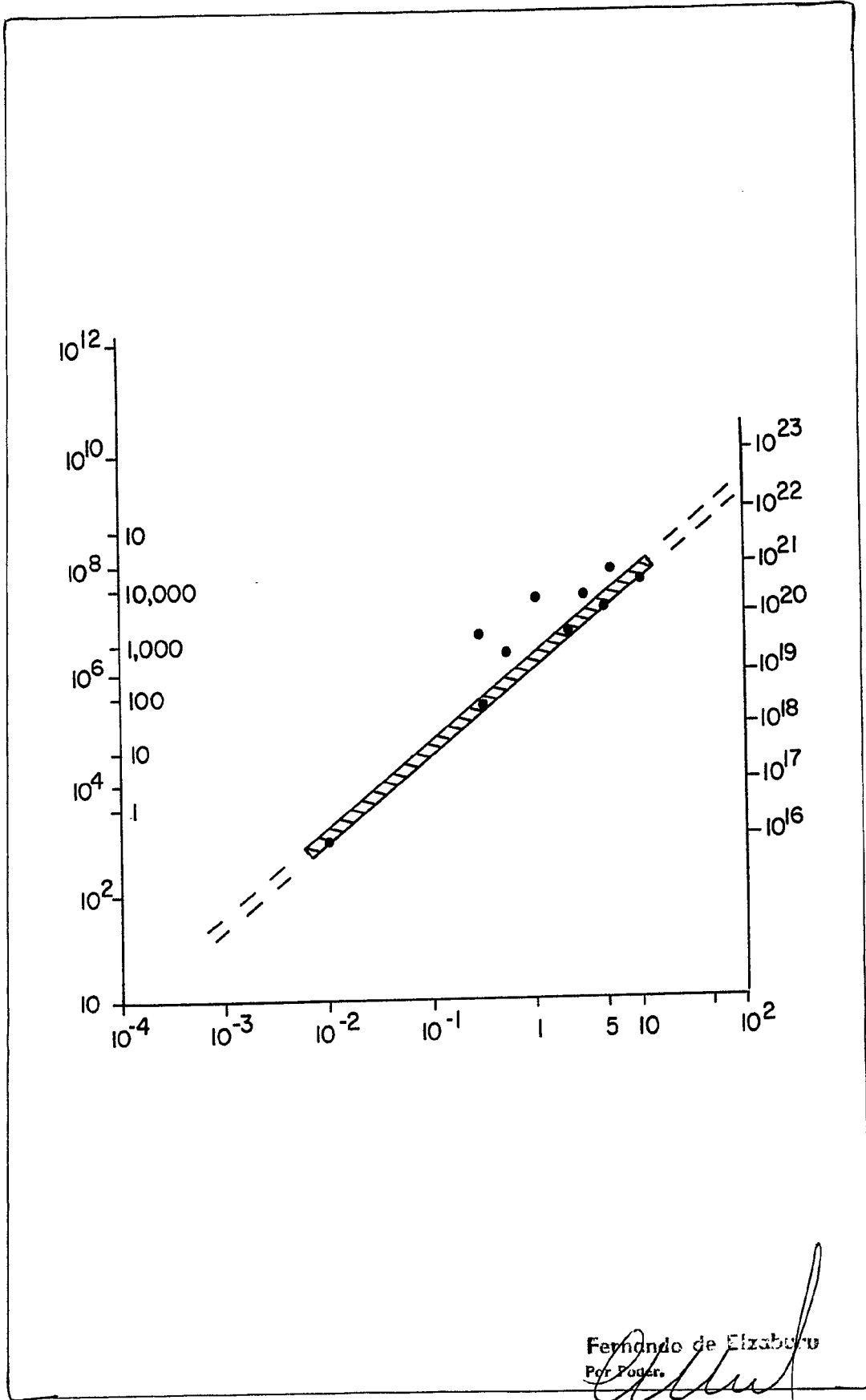


20

25

JAC.

30



Fernando de Elizaburu
Per Poder.