



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101983900000519
Data Deposito	24/08/1983
Data Pubblicazione	24/02/1985

Priorità	410.974
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	24-AUG-82

Titolo

PERFEZIONATO METODO PER LA PREPARAZIONE DI PRODOTTI DI COMBUSTIBILI
NUCLEARI

DIPARTIMENTO DEL COMMERCIO DEGLI STATI UNITI

UFFICIO BREVETTI E MARCHI DEGLI STATI UNITI

1 luglio 1983

(data)

Si certifica che l'allegato è una copia veritiera tratta dalle registrazioni di questo ufficio della domanda di John Donald Connolly, Jr., Timothy Joseph Gallivan e Richard Ingwald Larson, come depositata originariamente, il 24 agosto 1982, Numero di Serie 410.974, per Perfezionato metodo per la preparazione di prodotti di combustibili nucleari.

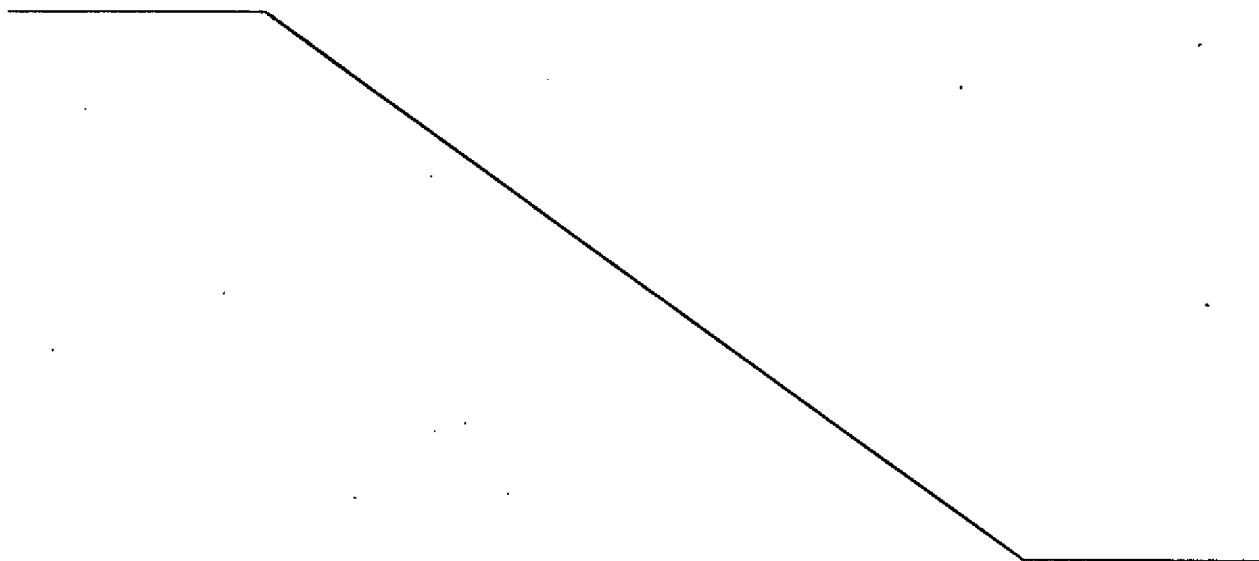
Per autorità del

COMMISSARIO DEI BREVETTI E MARCHI

(firmato)

Funzionario Certificante

PERFEZIONATO METODO PER LA PREPARAZIONE DI PRODOTTI DI COMBUSTIBILI NUCLEARI



RIASSUNTO

Metodo per stampaggio per compressione di materiali ceramici tipicamente fragili che comprendono ossidi di uranio in compatti coerenti, nel quale la velocità del processo globale è aumentata e inoltre viene migliorata la compattazione e le proprietà di coerenza di tali materiali in particelle nella fabbricazione di prodotti di combustibile nucleare.

~~TESTO DELLA DESCRIZIONE~~ CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione riguarda generalmente l'arte ceramica e la formazione di corpi sinterizzati da materiali di ossidi in particelle. L'invenzione riguarda in particolare un processo per la produzione di unità consolidate di materiali ceramici in particelle che comprende la compressione di tali

particelle in compatti coerenti e maneggevoli per la successiva sinterizzazione in corpi integrati. L'invenzione è diretta in modo specifico alla fabbricazione di prodotti di combustibile nucleare da materiali in particelle che contengono biossido di uranio.

RIMANDI A DOMANDE DI BREVETTO PERTINENTI

Questa invenzione è attinente a quella descritta e rivendicata nelle Domande di Brevetto ^{U.S.A. No. 331.492} ~~Italiane No. 24.806 A/82~~ depositata il ¹⁷ ~~16~~ dicembre ¹⁹⁸¹ ~~1982~~ avente come autori George L. Gaines, Jr., Patricia A. Piacente, William J. Ward III, Peter C. Smith, Timothy J. Gallivan, e Harry M. Laska; e ^{No. 273.900} ~~No. 21.856~~ A/82, depositata il 15 giugno ¹⁹⁸¹ ~~1982~~ avente come autori George L. Gaines, Jr., e William J. Ward III. Entrambe queste domande sono cedute allo stesso titolare di questa invenzione e si considerano qui incorporate per riferimento.

PREMESSE RELATIVE ALL'INVENZIONE

Il combustibile nucleare fissile per reattori nucleari comprende una gamma di composizioni e forme di materiali fissili che comprendono composti ceramici di uranio, di plutonio e di torio. I composti di combustibili per reattori commerciali di generazione di potenza comprendono tipicamente ossidi di uranio, di plutonio e di torio e rispettive miscele. Il combustibile generalmente più adatto e usato comunemente per questi reattori nucleari commerciali è il biossido di uranio, che può essere combinato con piccole quantità di altri materiali

combustibili che comprendono additivi di controllo del flusso dei neutroni, come gadolinio.

Il biossido di uranio prodotto commercialmente è una polvere fine abbastanza porosa, che non è adatta come tale per uso come combustibile nei reattori commerciali. Per trasformare il biossido di uranio in polvere in una forma adatta per uso come combustibile per i reattori nucleari di generazione di potenza sono stati sviluppati e usati diversi mezzi. Una tecnica comunemente usata è di sinterizzare dei corpi di dimensioni adatte di materiale di biossido di uranio in polvere ad alte temperature per sviluppare forti legami di diffusione tra particelle individuali di polvere.

Tuttavia, la tecnica della sinterizzazione richiede una formazione preliminare della polvere sciolta in un corpo di particelle, sagomato e conservante la sua forma, di resistenza e integrità sufficienti per resistere alle procedure di manipolazione e di sinterizzazione. L'operazione di consolidamento di particelle fini in un corpo o compatto coerente con livelli di scarto ragionevolmente bassi, e con resistenza e uniformità da resistere alla successiva manipolazione e cottura è stata oggetto di molto interesse e ricerca nell'industria del combustibile nucleare.

I leganti organici o plastici convenzionali usati comunemente nella fabbricazione della polvere sono stati considerati inadatti nelle operazioni di lavorazione del combustibile

nucleare. Il trattenimento di qualsiasi residuo di legante, come carbonio, nel prodotto di combustibile nucleare sinterizzato è inaccettabile nel servizio del reattore. Inoltre, la presenza di qualsiasi legante organico tra le particelle inibisce la formazione durante la sinterizzazione di forti legami di diffusione tra le particelle, e influisce negativamente sulla densità del prodotto sinterizzato. La rimozione completa dei leganti, o dei loro prodotti di decomposizione, prima della sinterizzazione, è particolarmente difficile e in genere richiede un'ulteriore operazione costosa nella fabbricazione del combustibile.

In conformità, un metodo comune era di pressare allo stampo la polvere di biossido di uranio per formarla in compatti "crudi" (non cotti) di dimensioni adatte senza l'assistenza di leganti. Questo sistema comporta tuttavia degli alti tassi molto costosi di scarti e di riciclo del materiale di scarto data la debolezza dei compatti di polvere crudi senza legante.

Il brevetto U.S.A. N° 4.061.700, concesso il 6 dicembre 1977 a nome di Gallivan e ceduto al titolare della presente invenzione, descrive un gruppo distinto di leganti dissipabili che migliorano la produzione di pastiglie sinterizzate di combustibile nucleare in particelle per reattori nucleari. I leganti dissipabili di questa invenzione funzionano senza contaminare i prodotti di combustibile risultanti, e permettono la formazione di forti legami tra particelle sinterizzate durante

la cottura senza influenzare negativamente la porosità voluta della pastiglia sinterizzata.

Le descrizioni dei detti Brevetti U.S.A. N°4.061.700, e Brevetti U.S.A. N° 3.803.273, N° 3.923.933 e N° 3.927.154 pure ceduti al titolare della presente invenzione, e relativi agli aspetti principali del campo relativo alla produzione di pastiglie di combustibile nucleare da materiale ceramico fissile in particelle per servizio nei reattori, si considerano tutte qui incorporate per riferimento.

Le tecniche anteriori descritte nel Brevetto U.S.A. N° 4.061.700, sono risultate carenti in certe condizioni e circostanze. Per esempio, si è osservato che i leganti dissipabili del succitato brevetto non provvedono dei risultati consistenti in merito alla forza e alla integrità della pastiglia, indipendentemente dalle condizioni di miscelazione e dalle caratteristiche delle particelle della polvere di biossido di uranio. In modo specifico, la rigorosità dell'agitazione nella miscelazione, l'umidità e temperatura relativa, e la durata dell'immagazzinaggio, come pure le proprietà della polvere di biossido di uranio come le dimensioni, l'area di superficie e il tenore in umidità sono tutti fattori che apparentemente possono influenzare negativamente l'uniformità degli attributi fisici provvisti da tali leganti dissipabili.

Il legante dissipabile di tipo amminadelle succitate domandate italiane N° ^{334.492 e 273.900} ~~24.806 A/82 e N° 21.856 A/82~~ è risultato utile

nel provvedere dei miglioramenti notevoli nella caratteristica di lavorazione dei materiali ceramici in particelle che comprendono il biossido di uranio e nelle proprietà fisiche dei compatti formati con essi.

Tuttavia, le misure della tecnica anteriore non hanno vinto in modo sufficiente l'inerente natura fragile di alcuni materiali ceramici che comprendono la polvere di biossido di uranio e conferito agli stessi un grado di plasticità da permettere la loro consistenza e il loro rapido consolidamento in compatti coerenti che hanno un'alta resistenza a frattura.

La presente invenzione tratta la natura tipicamente fragile dei materiali ceramici ed i problemi imposti ad essi durante lo stampaggio per compressione come nei materiali a forma di particelle e che si verificano anche nel prodotto stampato. Come è ben noto, i materiali ceramici sono generalmente di una consistenza relativamente fragile rispetto a una consistenza conformabile plastica. Pertanto, piuttosto di deformarsi durante un periodo di sollecitazione a compressione applicata in modo crescente progressivamente al raggiungimento del limite di rottura come è nel caso di una materia plastica, i materiali ceramici tendono a resistere rigidamente sostanzialmente a tutta la deformazione fino al raggiungimento del limite di rottura e in seguito si fratturano bruscamente con la fessurazione o fessurazioni che progrediscono istantaneamente attraverso alla massa frammentandola. Una illustrazione adatta

di questa proprietà di fragilità e delle caratteristiche di frattura di un prodotto ceramico è la frantumazione di un blocco di vetro. D'altra parte, una materia plastica cede gradualmente e si deforma con sollecitazione a compressione crescente progressivamente fino a raggiungere il suo livello di rottura e la rottura, e comunemente la propagazione della risultante frattura è meno veloce e non continua fino ad arrivare a frammentare la massa. Pertanto, un materiale di tipo plastico è più assoggettabile alle operazioni di stampaggio per compressione e nelle proprietà dei prodotti stampati.

DESCRIZIONE SOMMARIA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione comprende un metodo per la produzione di compatti coerenti di materiali ceramici in particelle, nel quale il tempo globale del processo viene ridotto e la massa del materiale viene resa più plastica, o meno fragile, mentre assoggettata allo stampaggio per compressione. Il metodo comprende la preparazione del materiale ceramico per lo stampaggio per compressione racchiuso in un ambiente chiuso come la camera di un apparato di lavorazione e mentre il materiale è contenuto in esso, viene fatta la regolazione del tenore in acqua per lo stampaggio. Pertanto, l'invenzione riguarda un processo che comprende una combinazione di operazioni che agiscono su ingredienti specifici, comprese le fasi essenziali di confinamento degli ingredienti in una camera di chiusura mentre viene fatta la miscelazione e la regolazio-

ne del tenore in acqua, preparatorie allo stampaggio per compressione del materiale con tenore in acqua specifico.

SCOPI DELL'INVENZIONE

Uno degli scopi principali della presente invenzione è di provvedere un metodo per aumentare la velocità di preparazione e di stampaggio per compressione di materiale ceramico, in particelle che comprenda l'operazione di rendere tali materiali più assoggettabili all'operazione di stampaggio.

Un altro scopo della presente invenzione è di provvedere un mezzo per vincere più rapidamente la natura fragile delle particelle ceramiche e conferire plasticità a tale materiale per cui esso può essere stampato per compressione sostanzialmente sotto tutte le condizioni di compattazione e ad alte velocità con un più basso possibile livello di scarti.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è di provvedere un metodo per migliorare un processo di stampaggio per compressione di materiali ceramici in particelle che comprendono la polvere di biossido di uranio, in compatti coerenti, e aumentare la resistenza di tali compatti di materiali ceramici a frattura e propagazione della frattura durante lo stampaggio per compressione e in seguito, comprendente i prodotti sinterizzati del materiale stampato.

Un altro scopo della presente invenzione è di provvedere un metodo per produrre più rapidamente pastiglie di combustibile nucleare che comprendono biossido d'uranio da materiale ce-

ramico in particelle, nel quale il materiale ceramico in particelle viene stampato per compressione in un compatto coerente a velocità più rapide con scarti minimi dovuti a frattura sia nel compatto coerente non cotto sia nel suo prodotto sinterizzato.

DESCRIZIONE DEL DISEGNO

Il disegno comprende un diagramma del ciclo di lavorazione che illustra le fasi del metodo della presente invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione comprende un metodo per la produzione di un prodotto di combustibile nucleare fissile a forma di pastiglia di materiale ceramico in particelle utilizzando un legante dissipabile che successivamente viene rimosso durante l'operazione di sinterizzazione. Il metodo forma il processo di stampaggio per compressione di materiale ceramico in particelle comprendente polvere di biossido di uranio combinata con un legante dissipabile come un materiale comprendente un composto di ammonio e bicarbonato di ammonio, in compatti a forma coerente di dimensioni adatte, e in seguito la sinterizzazione dei compatti per produrre corpi integrati di combustibile nucleare fissile adatto per uso in reattori nucleari.

I materiali in particelle di combustibile nucleare fissile per uso in questa invenzione comprendono vari materiali usati come combustibili nucleari in reattori nucleari, compresi i composti ceramici come ossidi di uranio, di plutonio e di torio.

I composti di combustibile preferiti sono l'ossido di uranio, l'ossido di plutonio, l'ossido di torio, e rispettive miscele.

Il materiale in particelle di combustibile nucleare nella attuazione della presente invenzione può anche comprendere vari additivi, come materiali alti assorbitori di neutroni che comprendono gadolinio per rallentare la densità del flusso dei neutroni.

I leganti dissipabili adatti per uso nell'attuazione della presente invenzione comprendono i composti contenenti ammine descritti e rivendicati nelle succitate domande di brevetto N. ~~24.806 A/82~~ ^{331.492 e 273-900} e N° ~~21.856 A/82~~, combinati con un composto scelto dalle composizioni di legante descritte nel succitato Brevetto U.S.A. N° 4.061.700. L'acqua viene inclusa dopo la aggiunta degli ingredienti di combinazione di legante per accelerare la reazione di formazione del legame.

Il componente di composto di ammina della combinazione che costituisce il legante comprende almeno un composto scelto dal gruppo consistente di carbonati di ammine e di carbammati di ammine come i carbonati ed i carbammati di etilendiammina, monometilene, 3,3 diamminodipropilammina, 1,3 diamminopropano, 1,6 diamminoesano, n butilammina, dietilentriammina, e 1,7 diamminoheptano.

I componenti della combinazione che costituiscono il legante dal Brevetto U.S.A. N° 4.061.700, comprendono almeno un composto o suo prodotto di idratazione dei contenenti cationi

e anioni scelti dal gruppo consistente di anioni di carbonato, anioni di bicarbonato, anioni di carbammato e rispettive miscele. Degli esempi di questi comprendono i carbonati di ammonio, i bicarbonati di ammonio, i carbammati di bicarbonato di ammonio, i sesquicarbonati di ammonio e carbammati di ammonio.

Le percentuali tra componente di tipo ammina e componente contenente ammonio della combinazione che provvede il legante sono preferibilmente parti uguali in peso, ma il rapporto dei detti ingredienti di legante può arrivare tra circa una a due parti in peso e due a una parte in peso.

Il componente combinato tipo ammina e componente contenente ammonio che provvede il legante per l'attuazione della presente invenzione vengono impiegati in quantità da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso basato sul peso del materiale di combustibile nucleare. Quantità superiori a circa il 7% non provvedono generalmente un beneficio proporzionale nella capacità legante, e possono introdurre degli effetti indesiderati che compromettono qualsiasi vantaggio o i costi dell'inclusione di maggiori quantità di agente legante.

La combinazione di composto di ammina col composto di ammonio può mostrare inizialmente un basso effetto di formazione che viene dissipato al completamento della reazione di formazione del legame tra gli ingredienti. L'aggiunta dell'acqua aumenta questa velocità di reazione e pertanto riduce sostanzialmente la durata di formazione di pori e lo sviluppo di un reale

meccanismo di legame e adatta consistenza dei composti miscelati.

Secondo la presente invenzione, il materiale ceramico in particelle di combustibile che comprende la polvere di biossido di uranio viene depositato in un ambiente chiuso, come la camera di un adatto apparato di lavorazione, che può essere chiusa all'atmosfera ambiente col suo interno e relativo contenuto isolato o a tenuta ermetica rispetto alle condizioni esterne. Un apparato tipico comprende un dispositivo di miscelazione munito di una camera di miscelazione chiusa che ha un mezzo per regolare l'acqua nel suo contenuto. Il legante dissipabile combinato viene aggiunto al materiale ceramico in particelle di combustibile insieme all'acqua e miscelato sostanzialmente in modo uniforme.

In seguito viene aggiunto un tenore in acqua nella miscela di materiale in particelle e legante aggiunto preparata, inferiore a circa 5000 parti in peso d'acqua per milione di parti in peso della miscela, aggiunta che viene fatta con qualsiasi mezzo adatto per ottenere il livello prescritto o regolazione, come l'evaporazione di qualsiasi eccesso oltre a quello specificato. Un tenore in acqua preferito comprende circa 1500 ± 200 ppm, e una gamma adatta comprende da circa 1000 a 2000 ppm. In seguito, e mentre si conserva il tenore in acqua specificato secondo la presente invenzione di almeno meno di 5000 ppm, la miscela di materiale ceramico in particelle e legante aggiunto viene rimossa dal contenitore dell'unità e compressa

in un compatto coerente di dimensioni adatte secondo le procedure ed i mezzi della tecnica. Il metodo della presente invenzione permette la rapida preparazione e uso efficace di tali miscele in dispositivi e operazioni alla pressa rotante ad alta velocità e produzione continua.

I compatti coerenti "verdi" (non cotti) così formati vengono quindi sinterizzati secondo le pratiche e le procedure della tecnica per espellere il materiale legante e per integrare le particelle ceramiche in un corpo uniforme e continuo. Il prodotto sinterizzato, tipicamente a forma di una pastiglia, viene in seguito rettificato a dimensioni specificate per il suo servizio previsto.

L'acqua introdotta nel materiale ceramico in particelle, sia da sola sia col legante dissipabile, ha preferibilmente una quantità minima in modo da ridurre al minimo qualsiasi sua quantità richiesta che deve essere rimossa per soddisfare ai requisiti dell'invenzione. L'acqua aggiunta permette al legante di disperdersi più efficacemente e rapidamente nella massa di materiale in particelle e di svolgere il suo compito di legame come descritto nella tecnica anteriore.

Inoltre, una certa quantità di acqua può essere già intrappolata nel materiale ceramico in particelle prima della introduzione di acqua e del legante. In ogni caso, il tenore in acqua prescritto inferiore a circa 5000 ppm deve essere ottenuto e mantenuto nella miscela di materiale ceramico in particelle

e legante durante il suo stampaggio per compressione.

La mescolazione del legante aggiunto e regolazione del tenore in acqua può essere fatta in qualsiasi apparato di lavorazione adatto come un involucro di chiusura per il contenimento del materiale ceramico in particelle, del legante e della acqua, e contenente in esso un attrezzo o mezzo di miscelazione di tipo "a secco". Tali apparati comprendono le mescolatrici chiuse a basso taglio, come letto fluidizzato, mescolatrici a lastra o nastro, e le mescolatrici chiuse ad alto taglio o a taglio intensivo come i mulini vibratori, i mulini a palle ed i mulini centrifughi.

Un apparato di lavorazione preferito comprende le mescolatrici a letto fluidizzato del tipo descritto nei Brevetti U.S.A. N° 4.168.914 e N° 4.172.667, ceduti alla titolare della presente invenzione.

Il tenore in acqua richiesto inferiore a circa 5000 ppm nella miscela di materiale ceramico in particelle e legante aggiunto; nell'involucro può essere ottenuto con qualsiasi mezzo adatto per controllare la quantità di acqua trattenuta in esso. Per esempio, l'acqua può essere rimossa mediante evaporazione indotta applicando temperature aumentate alla miscela, regolando l'umidità ambiente, oppure facendo passare un gas relativamente secco attraverso alla miscela, oppure con qualsiasi combinazione di tali misure. Una realizzazione preferita per l'attuazione della presente invenzione comprende la combinazio-

ne e la miscelazione degli ingredienti e la regolazione del tenore in acqua della miscela di particelle in un mescolatore a letto fluidizzato dove il gas fluidizzante viene utilizzato per indurre qualsiasi evaporazione per ottenere il tenore in acqua richiesto della miscela.

La miscelazione del materiale in particelle col legante in presenza di acqua e la regolazione dell'acqua contenuta nella miscela alle condizioni richieste secondo la presente invenzione, il tutto nel contenitore dell'apparato, può essere ottenuta efficacemente in un tempo di sosta relativamente breve e tipicamente di 120 minuti o meno. Questo breve periodo di sosta permette al legante dissipabile di produrre un meccanismo reale di legame e anche la modifica della natura fragile delle particelle ceramiche a una condizione più plastica e assogettabile allo stampaggio per compressione.

Provvedendo il tenore in acqua richiesto secondo la presente invenzione, e mantenendolo nel materiale in particelle e legante aggiunto, la rispettiva miscela può essere stampata per compressione in compatti coerenti sostanzialmente con qualsiasi mezzo adatto secondo la tecnologia di questo campo come descritta nella tecnica anteriore, compresi i succitati brevetti e domande in corso.

I compatti coerenti del materiale ceramico in particelle contenente legante e stampati per compressione vengono quindi sinterizzati per espellere il materiale legante contenuto e per

integrare le particelle ceramiche in un corpo sostanzialmente continuo di consistenza sostanzialmente uniforme e resistenza relativamente alta e buona resistenza a frattura.

Seguono degli esempi di procedure preferite per l'attuazione del metodo della presente invenzione.

ESEMPIO 1

Una carica di 120 Kg di polvere di biossido di uranio arricchito, granulata a una granulometria sostanzialmente uniforme, viene depositata nel contenitore di miscelazione chiuso di una mescolatrice a letto fluidizzato come quella descritta nel brevetto U.S.A. N° 4.168.914. Una miscela fine omogenea del 50% in peso di carbammato di etilendiammina e 50% in peso di bicarbonato di ammonio venne aggiunta nella mescolatrice in una quantità di 3600 grammi che è il 3% in peso della polvere di biossido di uranio. La mescolatrice venne messa in funzione per un periodo sufficiente a ottenere una miscela omogenea degli ingredienti. In seguito, 6250 parti per milione di acqua (0,625% in peso del biossido di uranio) furono aggiunte lentamente attraverso un polverizzatore sonico disposto sotto alla superficie del contenuto della mescolatrice, mentre il contenuto veniva fluidizzato nell'operazione di formazione di miscela. Dopo l'aggiunta dell'acqua, la polvere venne imbibita per un'ora nella condizione umida allo scopo di promuovere la reazione tra carbammato di etilendiammina e bicarbonato d'ammonio per formare il legante. Il gas fluidizzante venne quindi riat-

tivato col riscaldatore in posizione per riscaldare il gas a 65° C(150°F) per aumentare la rimozione dell'acqua. Dopo un'ora di miscelazione nel letto fluidizzato col gas caldo la polvere venne scaricata e furono misurate le proprietà meccaniche a compressione diametrale.

Legante di ECM + ABC con H₂O

	TEMPO, GIORNI			
	<u>Giorno 0</u>	<u>Giorno 3</u>	<u>Giorno 5</u>	<u>Giorno 12</u>
Resistenza alla trazione	241KPa (35psi)	338KPa (49psi)	358KPa (52psi)	406KPa (59psi)
Deformazione plastica	23 micron	26 micron	22 mic.	38 micron
Deformazione totale	46 "	55 "	55 "	73 "
F ³ o rottura	1,0 "	0,75 "	0,4 "	3,3 "

Senza legante - solo UO₂

Resistenza alla trazione	207 KPa (30psi)	Nessun cambiamento
--------------------------	--------------------	--------------------

ESEMPIO 2

Miscele multiple di 120 chilogrammi ciascuna di polvere di biossido di uranio arricchito furono miscelate in un letto fluidizzato usando il 3% in peso su una base di uranio della miscela, il 50% in peso di carbammato di etilendiammina e il 50% in peso di bicarbonato d'ammonio. Venne aggiunta come indicato sotto una gamma di tenori in acqua. La mescolazione e la aggiunta dell'acqua furono identiche a quelle dell'Esempio 1. La risultante diminuzione del tempo per rimuovere l'effetto residuo del formatore di pori è mostrato nella tabella che segue. La densità sinterizzata preferita è dal 95,5 al 96,5%

della densità teorica. Valori inferiori indicano l'effetto del formatore di pori.

<u>Acqua aggiunta (ppm)</u>	<u>Densità sinterizzato, % teorica</u>		
0 ppm	92,3(3 giorni)	93,7(8 giorni)	95,5(20 giorni)
6250 ppm	92,7 (1 giorno)	94,2(4 giorni)	95,1(12 giorni)
9167 ppm	95,9(1 giorno)	95,9(2 giorni)	95,8(5 giorni)

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare che comprende biossido di uranio, in un contenitore;

b) aggiunta di un legante dissipabile e di acqua alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare nel detto contenitore e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore di acqua nella miscela comprendente il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore inferiore a circa 5000 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela;

d) compressione della miscela risultante che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua inferiore a circa 5000 ppm in un compatto coerente.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il tenore in acqua della miscela inferiore a circa 5000 ppm è provvisto in essa entro un periodo inferiore a circa 2 ore dall'aggiunta dell'acqua.
3. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il legante dissipabile comprende una combinazione di un composto di ammine e un composto d'ammonio.
4. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il legante dissipabile comprende almeno un composto di ammine scelto dal gruppo consistente di carbonato di ammine e carbammato di ammine.
5. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il legante dissipabile comprende etilendiammina e bicarbonato d'ammonio.
6. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il legante dissipabile comprende da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso di un composto di ammine basato sul peso del materiale in particelle di combustibile nucleare.
7. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il legante dissipabile comprende un composto o suo prodotto di idratazione contenente cationi e anioni d'ammonio scelti dal gruppo consistente di anioni di carbonato, anioni di bicarbonato, anioni di carbammato e miscele di tali anioni, e un composto di ammina.
8. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare, nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile

alla lavorazione che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare comprendente biossido di uranio in un contenitore di una mescolatrice;

b) aggiunta di un legante dissipabile e acqua alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare nel detto contenitore e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela comprendente il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore inferiore a circa 5000 parti

in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela entro in periodo inferiore alle 2 ore dall'aggiunta dell'acqua;

d) compressione della miscela risultante comprendente il materiale ceramico in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua inferiore a 5000 ppm, in un compatto coerente.

9. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il legante dissipabile comprende una soluzione acquosa del composto di ammina ed un composto d'ammonio.

10. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il legante dissipabile comprende almeno una ammina scelta dal gruppo consistente di carbonati di ammina e carbammati di ammina, e un composto di ammonio.

11. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina e bicarbonato

di ammonio. . . .

12. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il legante dissipabile comprende da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso di un composto di ammine basato sul peso del materiale in particelle di combustibile nucleare.

13. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il tenore in acqua della miscela inferiore a circa 5000 ppm viene provvisto in essa entro un periodo inferiore a circa un'ora dall'aggiunta dell'acqua.

14. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il legante dissipabile comprende almeno un composto d'ammonio scelto dal gruppo consistente di carbonati d'ammonio, bicarbonati d'ammonio, carbammati di bicarbonato d'ammonio, sesquicarbonati d'ammonio, e carbammati d'ammonio, e un composto d'ammina.

15. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare, nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare comprendente biossido di uranio in una camera di chiusura di una mescolatrice;

b) aggiunta di un legante dissipabile che comprende almeno un composto di ammine scelto dai gruppi consistenti di carbonati di ammine, carbammati di ammine e acqua, alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare dentro al detto

contenitore e mescolazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore inferiore a circa 5000 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela entro un periodo inferiore alle 2 ore dall'aggiunta dell'acqua;

d) compressione della miscela risultante comprendente il materiale in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua inferiore a circa 5000 ppm in un compatto coerente.

16. Metodo secondo la rivendicazione 15, nel quale il legante dissipabile comprende una combinazione di un composto di ammine e un composto d'ammonio.

17. Metodo secondo la rivendicazione 15, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina.

18. Metodo secondo la rivendicazione 15, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina e bicarbonato d'ammonio.

19. Metodo secondo la rivendicazione 15, nel quale il legante dissipabile comprende da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso di un composto d'ammina basato sul peso del materiale in particelle di combustibile nucleare.

20. Metodo secondo la rivendicazione 15, nel quale il tenore in acqua della miscela inferiore a circa 5000 ppm viene provveduto in essa entro un periodo inferiore a circa un'ora dalla

aggiunta dell'acqua.

21. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare, nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare che comprende biossido di uranio in una camera di chiusura di una mescolatrice;

b) aggiunta di un legante dissipabile che comprende almeno una ammina scelta dal gruppo consistente di carbonato di ammine e carbammato di ammine combinati con un composto d'ammonio in quantità da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso del totale basato sul peso del materiale di combustibile, e acqua alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare nel detto contenitore e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela che comprende il materiale in particelle di combustibile e il legante nel detto contenitore inferiore a circa 5000 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela entro un periodo inferiore a circa 2 ore dall'aggiunta dell'acqua;

d) compressione della miscela risultante che comprende i materiali in particelle di combustibile nucleare e legante che ha un tenore in acqua inferiore a circa 5000 ppm in un compatto coerente.

22. Metodo secondo la rivendicazione 21, nel quale il legante

dissipabile comprende una soluzione acquosa di carbammato di ammine.

23. Metodo secondo la rivendicazione 21, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina ed un composto d'ammonio.

24. Metodo secondo la rivendicazione 21, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina e bicarbonato d'ammonio.

25. Metodo secondo la rivendicazione 21, nel quale il tenore in acqua della miscela inferiore a circa 5000 ppm è provvisto in essa entro un periodo inferiore a circa un'ora dall'aggiunta dell'acqua.

26. Metodo secondo la rivendicazione 21, nel quale il contenitore della mescolatrice comprende una mescolatrice a letto fluidizzato.

27. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare comprendente biossido di uranio in una camera di chiusura di una mescolatrice;

b) aggiunta di un legante dissipabile che comprende una soluzione acquosa di almeno un'ammina scelta dal gruppo consistente di carbonato di ammine e carbammato di ammine combinato

con un composto d'ammonio in una quantità totale da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso basato sul peso del materiale di combustibile alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare dentro al detto contenitore della mescolatrice e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore della mescolatrice a circa 1000 a circa 2000 parti in peso dell'acqua milione di parti in peso della miscela in un periodo inferiore a circa un'ora dall'aggiunta dell'acqua ;

d) compressione della miscela risultante che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua da circa 1000 a circa 2000 ppm in un compatto coerente;

e) sinterizzazione del compatto della miscela per espellere il materiale legante e integrare il materiale in particelle di combustibile in un corpo uniforme.

28. Metodo secondo la rivendicazione 27, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina.

29. Metodo secondo la rivendicazione 27, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina e bicarbonato d'ammonio.

30. Metodo secondo la rivendicazione 27, nel quale il tenore in acqua della miscela che comprende il materiale in particel-

le di combustibile e legante viene portato a circa 1500 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela.

31. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare comprendente biossido di uranio in un contenitore di una mescolatrice a letto fluidizzato;

b) aggiunta di un legante dissipabile che comprende almeno un'ammina scelta dal gruppo consistente di carbonato di ammine e carbammato di ammine combinato con un composto d'ammonio in una quantità totale da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso basato sul peso del materiale di combustibile, e acqua alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare nel detto contenitore e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore inferiore a circa 5000 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela in un periodo inferiore a circa 2 ore dall'aggiunta dell'acqua;

d) compressione della miscela risultante che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua inferiore a circa 5000 ppm in un compatto coerente.

32. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale

ceramico in particelle di combustibile nucleare nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità del materiale in particelle di combustibile nucleare che comprende biossido di uranio in un contenitore di una mescolatrice a letto fluidizzato;

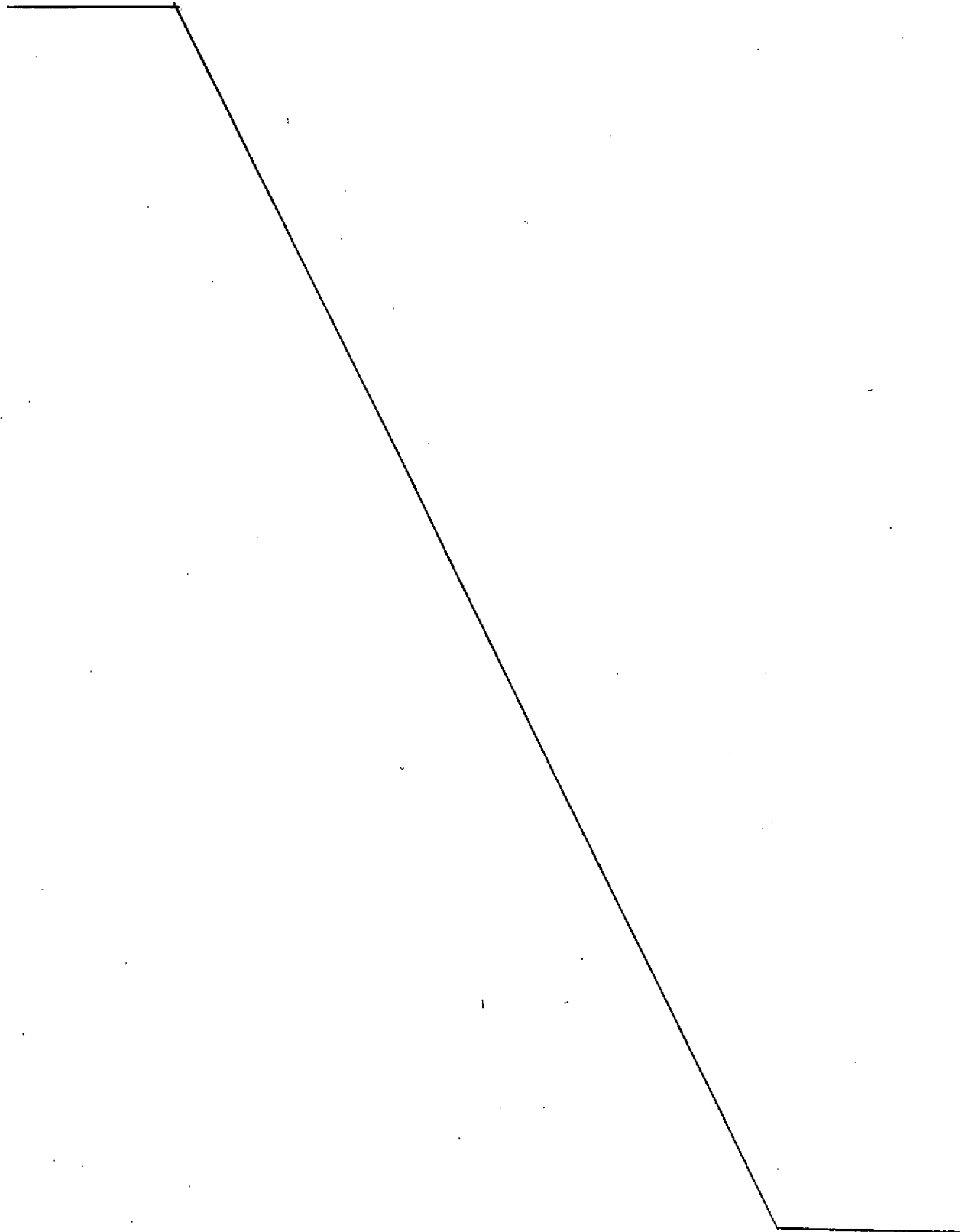
b) aggiunta di un legante dissipabile che comprende una soluzione acquosa di almeno un'ammina scelta dal gruppo consistente di carbonato di ammine e carbammato di ammine combinati con un composto d'ammonio in una quantità totale da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso basato sul peso del materiale di combustibile alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare nel detto contenitore della mescolatrice e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore della mescolatrice inferiore a circa 5000 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela in un periodo inferiore a circa un'ora dall'aggiunta della acqua;

d) compressione della miscela risultante che comprende materiale ceramico in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua inferiore a circa 5000 ppm in un compatto coerente;

e) sinterizzazione del compatto della miscela per espel-

lere il materiale legante e integrare il materiale in particelle di combustibile in un corpo uniforme.



D E S C R I Z I O N E

(GE-2573)

dell'invenzione industriale dal titolo:

"Perfezionato metodo per la preparazione di prodotti di combustibili nucleari"

della società GENERAL ELECTRIC COMPANY di nazionalità statunitense elettivamente domiciliata presso il dr. Giuliano MICHELOTTI c/o CGE Casella Postale N° 1786, Milano.

Depositata il:

24. AGO 1983

22626A/83

Inventori designati: Richard Ingwald LARSON

Timothy Joseph GALLIVAN

John Donald CONNOLLY

RIASSUNTO

Metodo per stampaggio per compressione di materiali ceramici tipicamente fragili che comprendono ossidi di uranio in compatti coerenti, nel quale la velocità del processo globale è aumentata e inoltre viene migliorata la compattazione e le proprietà di coerenza di tali materiali in particelle nella fabbricazione di prodotti di combustibile nucleare.

TESTO DELLA DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda generalmente l'arte ceramica e la formazione di corpi sinterizzati da materiali di ossidi in particelle. L'invenzione riguarda in particolare un processo per la produzione di unità consolidate di materiali ceramici in particelle che comprende la compressione di tali

particelle in compatti coerenti e maneggevoli per la successiva sinterizzazione in corpi integrati. L'invenzione è diretta in modo specifico alla fabbricazione di prodotti di combustibile nucleare da materiali in particelle che contengono biossido di uranio.

RIMANDI A DOMANDE DI BREVETTO PERTINENTI

Questa invenzione è attinente a quella descritta e rivendicata nelle Domande di Brevetto Italiane N° 24.806 A/82 depositata il 16 dicembre 1982 avente come autori George L. Gaines, Jr., Patricia A. Piacente, William J. Ward III, Peter C. Smith, Timothy J. Gallivan, e Harry M. Laska; e N° 21.856 A/82, depositata il 15 giugno 1982 avente come autori George L. Gaines, Jr., e William J. Ward III. Entrambe queste domande sono cedute allo stesso titolare di questa invenzione e si considerano qui incorporate per riferimento.

PREMESSE RELATIVE ALL'INVENZIONE

Il combustibile nucleare fissile per reattori nucleari comprende una gamma di composizioni e forme di materiali fissili che comprendono composti ceramici di uranio, di plutonio e di torio. I composti di combustibili per reattori commerciali di generazione di potenza comprendono tipicamente ossidi di uranio, di plutonio e di torio e rispettive miscele. Il combustibile generalmente più adatto e usato comunemente per questi reattori nucleari commerciali è il biossido di uranio, che può essere combinato con piccole quantità di altri materiali

combustibili che comprendono additivi di controllo del flusso dei neutroni, come gadolinio.

Il biossido di uranio prodotto commercialmente è una polvere fine abbastanza porosa, che non è adatta come tale per uso come combustibile nei reattori commerciali. Per trasformare il biossido di uranio in polvere in una forma adatta per uso come combustibile per i reattori nucleari di generazione di potenza sono stati sviluppati e usati diversi mezzi. Una tecnica comunemente usata è di sinterizzare dei corpi di dimensioni adatte di materiale di biossido di uranio in polvere ad alte temperature per sviluppare forti legami di diffusione tra particelle individuali di polvere.

Tuttavia, la tecnica della sinterizzazione richiede una formazione preliminare della polvere sciolta in un corpo di particelle, sagomato e conservante la sua forma, di resistenza e integrità sufficienti per resistere alle procedure di manipolazione e di sinterizzazione. L'operazione di consolidamento di particelle fini in un corpo o compatto coerente con livelli di scarto ragionevolmente bassi, e con resistenza e uniformità da resistere alla successiva manipolazione e cottura è stata oggetto di molto interesse e ricerca nell'industria del combustibile nucleare.

I leganti organici o plastici convenzionali usati comunemente nella fabbricazione della polvere sono stati considerati inadatti nelle operazioni di lavorazione del combustibile

nucleare. Il trattenimento di qualsiasi residuo di legante, come carbonio, nel prodotto di combustibile nucleare sinterizzato è inaccettabile nel servizio del reattore. Inoltre, la presenza di qualsiasi legante organico tra le particelle inibisce la formazione durante la sinterizzazione di forti legami di diffusione tra le particelle, e influisce negativamente sulla densità del prodotto sinterizzato. La rimozione completa dei leganti, o dei loro prodotti di decomposizione, prima della sinterizzazione, è particolarmente difficile e in genere richiede un'ulteriore operazione costosa nella fabbricazione del combustibile.

In conformità, un metodo comune era di pressare allo stampo la polvere di biossido di uranio per formarla in compatti "crudi" (non cotti) di dimensioni adatte senza l'assistenza di leganti. Questo sistema comporta tuttavia degli alti tassi molto costosi di scarti e di riciclo del materiale di scarto data la debolezza dei compatti di polvere crudi senza legante.

Il brevetto U.S.A. N° 4.061.700, concesso il 6 dicembre 1977 a nome di Gallivan e ceduto al titolare della presente invenzione, descrive un gruppo distinto di leganti dissipabili che migliorano la produzione di pastiglie sinterizzate di combustibile nucleare in particelle per reattori nucleari. I leganti dissipabili di questa invenzione funzionano senza contaminare i prodotti di combustibile risultanti, e permettono la formazione di forti legami tra particelle sinterizzate durante

la cottura senza influenzare negativamente la porosità voluta della pastiglia sinterizzata.

Le descrizioni dei detti Brevetti U.S.A. N° 4.061.700, e Brevetti U.S.A. N° 3.803.273, N° 3.923.933 e N° 3.927.154 pure ceduti al titolare della presente invenzione, e relativi agli aspetti principali del campo relativo alla produzione di pastiglie di combustibile nucleare da materiale ceramico fissile in particelle per servizio nei reattori, si considerano tutte qui incorporate per riferimento.

Le tecniche anteriori descritte nel Brevetto U.S.A. N° 4.061.700, sono risultate carenti in certe condizioni e circostanze. Per esempio, si è osservato che i leganti dissipabili del succitato brevetto non provvedono dei risultati consistenti in merito alla forza e alla integrità della pastiglia, indipendentemente dalle condizioni di miscelazione e dalle caratteristiche delle particelle della polvere di biossido di uranio. In modo specifico, la rigorosità dell'agitazione nella miscelazione, l'umidità e temperatura relativa, e la durata dell'immagazzinaggio, come pure le proprietà della polvere di biossido di uranio come le dimensioni, l'area di superficie e il tenore in umidità sono tutti fattori che apparentemente possono influenzare negativamente l'uniformità degli attributi fisici provvisti da tali leganti dissipabili.

Il legante dissipabile di tipo amminadelle succitate domande italiane N° 24.806 A/82 e N° 21.856 A/82 è risultato utile

nel provvedere dei miglioramenti notevoli nella caratteristica di lavorazione dei materiali ceramici in particelle che comprendono il biossido di uranio e nelle proprietà fisiche dei compatti formati con essi.

Tuttavia, le misure della tecnica anteriore non hanno vinto in modo sufficiente l'inerente natura fragile di alcuni materiali ceramici che comprendono la polvere di biossido di uranio e conferito agli stessi un grado di plasticità da permettere la loro consistenza e il loro rapido consolidamento in compatti coerenti che hanno un'alta resistenza a frattura.

La presente invenzione tratta la natura tipicamente fragile dei materiali ceramici ed i problemi imposti ad essi durante lo stampaggio per compressione come nei materiali a forma di particelle e che si verificano anche nel prodotto stampato. Come è ben noto, i materiali ceramici sono generalmente di una consistenza relativamente fragile rispetto a una consistenza conformabile plastica. Pertanto, piuttosto di deformarsi durante un periodo di sollecitazione a compressione applicata in modo crescente progressivamente al raggiungimento del limite di rottura come è nel caso di una materia plastica, i materiali ceramici tendono a resistere rigidamente sostanzialmente a tutta la deformazione fino al raggiungimento del limite di rottura e in seguito si fratturano bruscamente con la fessurazione o fessurazioni che progrediscono istantaneamente attraverso alla massa frammentandola. Una illustrazione adatta

di questa proprietà di fragilità e delle caratteristiche di frattura di un prodotto ceramico è la frantumazione di un blocco di vetro. D'altra parte, una materia plastica cede gradualmente e si deforma con sollecitazione a compressione crescente progressivamente fino a raggiungere il suo livello di rottura e la rottura, e comunemente la propagazione della risultante frattura è meno veloce e non continua fino ad arrivare a frammentare la massa. Pertanto, un materiale di tipo plastico è più assoggettabile alle operazioni di stampaggio per compressione e nelle proprietà dei prodotti stampati.

DESCRIZIONE SOMMARIA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione comprende un metodo per la produzione di compatti coerenti di materiali ceramici in particelle, nel quale il tempo globale del processo viene ridotto e la massa del materiale viene resa più plastica, o meno fragile, mentre assoggettata allo stampaggio per compressione. Il metodo comprende la preparazione del materiale ceramico per lo stampaggio per compressione racchiuso in un ambiente chiuso come la camera di un apparato di lavorazione e mentre il materiale è contenuto in esso, viene fatta la regolazione del tenore in acqua per lo stampaggio. Pertanto, l'invenzione riguarda un processo che comprende una combinazione di operazioni che agiscono su ingredienti specifici, comprese le fasi essenziali di confinamento degli ingredienti in una camera di chiusura mentre viene fatta la miscelazione e la regolazio-

ne del tenore in acqua, preparatorie allo stampaggio per compressione del materiale con tenore in acqua specifico.

SCOPI DELL'INVENZIONE

Uno degli scopi principali della presente invenzione è di provvedere un metodo per aumentare la velocità di preparazione e di stampaggio per compressione di materiale ceramico, in particelle che comprenda l'operazione di rendere tali materiali più assoggettabili all'operazione di stampaggio.

Un altro scopo della presente invenzione è di provvedere un mezzo per vincere più rapidamente la natura fragile delle particelle ceramiche e conferire plasticità a tale materiale per cui esso può essere stampato per compressione sostanzialmente sotto tutte le condizioni di compattazione e ad alte velocità con un più basso possibile livello di scarti.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è di provvedere un metodo per migliorare un processo di stampaggio per compressione di materiali ceramici in particelle che comprendono la polvere di biossido di uranio, in compatti coerenti, e aumentare la resistenza di tali compatti di materiali ceramici a frattura e propagazione della frattura durante lo stampaggio per compressione e in seguito, comprendente i prodotti sinterizzati del materiale stampato.

Un altro scopo della presente invenzione è di provvedere un metodo per produrre più rapidamente pastiglie di combustibile nucleare che comprendono biossido d'uranio da materiale ce-

ramico in particelle, nel quale il materiale ceramico in particelle viene stampato per compressione in un compatto coerente a velocità più rapide con scarti minimi dovuti a frattura sia nel compatto coerente non cotto sia nel suo prodotto sinterizzato.

DESCRIZIONE DEL DISEGNO

Il disegno comprende un diagramma del ciclo di lavorazione che illustra le fasi del metodo della presente invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione comprende un metodo per la produzione di un prodotto di combustibile nucleare fissile a forma di pastiglia di materiale ceramico in particelle utilizzando un legante dissipabile che successivamente viene rimosso durante l'operazione di sinterizzazione. Il metodo forma il processo di stampaggio per compressione di materiale ceramico in particelle comprendente polvere di biossido di uranio combinata con un legante dissipabile come un materiale comprendente un composto di ammonio e bicarbonato di ammonio, in compatti a forma coerente di dimensioni adatte, e in seguito la sinterizzazione dei compatti per produrre corpi integrati di combustibile nucleare fissile adatto per uso in reattori nucleari.

I materiali in particelle di combustibile nucleare fissile per uso in questa invenzione comprendono vari materiali usati come combustibili nucleari in reattori nucleari, compresi i composti ceramici come ossidi di uranio, di plutonio e di torio.

I composti di combustibile preferiti sono l'ossido di uranio, l'ossido di plutonio, l'ossido di torio, e rispettive miscele.

Il materiale in particelle di combustibile nucleare nella attuazione della presente invenzione può anche comprendere vari additivi, come materiali alti assorbitori di neutroni che comprendono gadolinio per rallentare la densità del flusso dei neutroni.

I leganti dissipabili adatti per uso nell'attuazione della presente invenzione comprendono i composti contenenti ammine descritti e rivendicati nelle succitate domande di brevetto N. 24.806 A/82 e N° 21.856 A/82, combinati con un composto scelto dalle composizioni di legante descritte nel succitato Brevetto U.S.A. N° 4.061.700. L'acqua viene inclusa dopo la aggiunta degli ingredienti di combinazione di legante per accelerare la reazione di formazione del legame.

Il componente di composto di ammina della combinazione che costituisce il legante comprende almeno un composto scelto dal gruppo consistente di carbonati di ammine e di carbammati di ammine come i carbonati ed i carbammati di etilendiammina, monometilene, 3,3 diamminodipropilammina, 1,3 diamminopropano, 1,6 diamminoesano, n butilammina, dietilentriammina, e 1,7 diamminoheptano.

I componenti della combinazione che costituiscono il legante dal Brevetto U.S.A. N° 4.061.700, comprendono almeno un composto o suo prodotto di idratazione dei contenenti cationi

e anioni scelti dal gruppo consistente di anioni di carbonato, anioni di bicarbonato, anioni di carbammato e rispettive miscele. Degli esempi di questi comprendono i carbonati di ammonio, i bicarbonati di ammonio, i carbammati di bicarbonato di ammonio, i sesquicarbonati di ammonio e carbammati di ammonio.

Le percentuali tra componente di tipo ammina e componente contenente ammonio della combinazione che provvede il legante sono preferibilmente parti uguali in peso, ma il rapporto dei detti ingredienti di legante può arrivare tra circa una a due parti in peso e due a una parte in peso.

Il componente combinato tipo ammina e componente contenente ammonio che provvede il legante per l'attuazione della presente invenzione vengono impiegati in quantità da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso basato sul peso del materiale di combustibile nucleare. Quantità superiori a circa il 7% non provvedono generalmente un beneficio proporzionale nella capacità legante, e possono introdurre degli effetti indesiderati che compromettono qualsiasi vantaggio o i costi dell'inclusione di maggiori quantità di agente legante.

La combinazione di composto di ammina col composto di ammonio può mostrare inizialmente un basso effetto di formazione che viene dissipato al completamento della reazione di formazione del legame tra gli ingredienti. L'aggiunta dell'acqua aumenta questa velocità di reazione e pertanto riduce sostanzialmente la durata di formazione di pori e lo sviluppo di un reale

meccanismo di legame e adatta consistenza dei composti miscelati.

Secondo la presente invenzione, il materiale ceramico in particelle di combustibile che comprende la polvere di biossido di uranio viene depositato in un ambiente chiuso, come la camera di un adatto apparato di lavorazione, che può essere chiusa all'atmosfera ambiente col suo interno e relativo contenuto isolato o a tenuta ermetica rispetto alle condizioni esterne. Un apparato tipico comprende un dispositivo di miscelazione munito di una camera di miscelazione chiusa che ha un mezzo per regolare l'acqua nel suo contenuto. Il legante dissipabile combinato viene aggiunto al materiale ceramico in particelle di combustibile insieme all'acqua e miscelato sostanzialmente in modo uniforme.

In seguito viene aggiunto un tenore in acqua nella miscela di materiale in particelle e legante aggiunto preparata, inferiore a circa 5000 parti in peso d'acqua per milione di parti in peso della miscela, aggiunta che viene fatta con qualsiasi mezzo adatto per ottenere il livello prescritto o regolazione, come l'evaporazione di qualsiasi eccesso oltre a quello specificato. Un tenore in acqua preferito comprende circa 1500 ± 200 ppm, e una gamma adatta comprende da circa 1000 a 2000 ppm. In seguito, e mentre si conserva il tenore in acqua specificato secondo la presente invenzione di almeno meno di 5000 ppm, la miscela di materiale ceramico in particelle e legante aggiunto viene rimossa dal contenitore dell'unità e compressa

in un compatto coerente di dimensioni adatte secondo le procedure ed i mezzi della tecnica. Il metodo della presente invenzione permette la rapida preparazione e uso efficace di tali miscele in dispositivi e operazioni alla pressa rotante ad alta velocità e produzione continua.

I compatti coerenti "verdi" (non cotti) così formati vengono quindi sinterizzati secondo le pratiche e le procedure della tecnica per espellere il materiale legante e per integrare le particelle ceramiche in un corpo uniforme e continuo. Il prodotto sinterizzato, tipicamente a forma di una pastiglia, viene in seguito rettificato a dimensioni specificate per il suo servizio previsto.

L'acqua introdotta nel materiale ceramico in particelle, sia da sola sia col legante dissipabile, ha preferibilmente una quantità minima in modo da ridurre al minimo qualsiasi sua quantità richiesta che deve essere rimossa per soddisfare ai requisiti dell'invenzione. L'acqua aggiunta permette al legante di disperdersi più efficacemente e rapidamente nella massa di materiale in particelle e di svolgere il suo compito di legame come descritto nella tecnica anteriore.

Inoltre, una certa quantità di acqua può essere già intrappolata nel materiale ceramico in particelle prima della introduzione di acqua e del legante. In ogni caso, il tenore in acqua prescritto inferiore a circa 5000 ppm deve essere ottenuto e mantenuto nella miscela di materiale ceramico in particelle

e legante durante il suo stampaggio per compressione.

La mescolazione del legante aggiunto e regolazione del tenore in acqua può essere fatta in qualsiasi apparato di lavorazione adatto come un involucro di chiusura per il contenimento del materiale ceramico in particelle, del legante e della acqua, e contenente in esso un attrezzo o mezzo di miscelazione di tipo "a secco". Tali apparati comprendono le mescolatrici chiuse a basso taglio, come letto fluidizzato, mescolatrici a lastra o nastro, e le mescolatrici chiuse ad alto taglio o a taglio intensivo come i mulini vibratori, i mulini a palle ed i mulini centrifughi.

Un apparato di lavorazione preferito comprende le mescolatrici a letto fluidizzato del tipo descritto nei Brevetti U.S.A. N° 4.168.914 e N° 4.172.667, ceduti alla titolare della presente invenzione.

Il tenore in acqua richiesto inferiore a circa 5000 ppm nella miscela di materiale ceramico in particelle e legante aggiunto, nell'involucro può essere ottenuto con qualsiasi mezzo adatto per controllare la quantità di acqua trattenuta in esso. Per esempio, l'acqua può essere rimossa mediante evaporazione indotta applicando temperature aumentate alla miscela, regolando l'umidità ambiente, oppure facendo passare un gas relativamente secco attraverso alla miscela, oppure con qualsiasi combinazione di tali misure. Una realizzazione preferita per l'attuazione della presente invenzione comprende la combinazio-

ne e la miscelazione degli ingredienti e la regolazione del tenore in acqua della miscela di particelle in un mescolatore a letto fluidizzato dove il gas fluidizzante viene utilizzato per indurre qualsiasi evaporazione per ottenere il tenore in acqua richiesto della miscela.

La miscelazione del materiale in particelle col legante in presenza di acqua e la regolazione dell'acqua contenuta nella miscela alle condizioni richieste secondo la presente invenzione, il tutto nel contenitore dell'apparato, può essere ottenuta efficacemente in un tempo di sosta relativamente breve e tipicamente di 120 minuti o meno. Questo breve periodo di sosta permette al legante dissipabile di produrre un meccanismo reale di legame e anche la modifica della natura fragile delle particelle ceramiche a una condizione più plastica e assogettabile allo stampaggio per compressione.

Provvedendo il tenore in acqua richiesto secondo la presente invenzione, e mantenendolo nel materiale in particelle e legante aggiunto, la rispettiva miscela può essere stampata per compressione in compatti coerenti sostanzialmente con qualsiasi mezzo adatto secondo la tecnologia di questo campo come descritta nella tecnica anteriore, compresi i succitati brevetti e domande in corso.

I compatti coerenti del materiale ceramico in particelle contenente legante e stampati per compressione vengono quindi sinterizzati per espellere il materiale legante contenuto e per

integrare le particelle ceramiche in un corpo sostanzialmente continuo di consistenza sostanzialmente uniforme e resistenza relativamente alta e buona resistenza a frattura.

Seguono degli esempi di procedure preferite per l'attuazione del metodo della presente invenzione.

ESEMPIO 1

Una carica di 120 Kg di polvere di biossido di uranio arricchito, granulata a una granulometria sostanzialmente uniforme, viene depositata nel contenitore di miscelazione chiuso di una mescolatrice a letto fluidizzato come quella descritta nel brevetto U.S.A. N° 4.168.914. Una miscela fine omogenea del 50% in peso di carbammato di etilendiammina e 50% in peso di bicarbonato di ammonio venne aggiunta nella mescolatrice in una quantità di 3600 grammi che è il 3% in peso della polvere di biossido di uranio. La mescolatrice venne messa in funzione per un periodo sufficiente a ottenere una miscela omogenea degli ingredienti. In seguito, 6250 parti per milione di acqua (0,625% in peso del biossido di uranio) furono aggiunte lentamente attraverso un polverizzatore sonico disposto sotto alla superficie del contenuto della mescolatrice, mentre il contenuto veniva fluidizzato nell'operazione di formazione di miscela. Dopo l'aggiunta dell'acqua, la polvere venne imbibita per un'ora nella condizione umida allo scopo di promuovere la reazione tra carbammato di etilendiammina e bicarbonato d'ammonio per formare il legante. Il gas fluidizzante venne quindi riat-

tivato col riscaldatore in posizione per riscaldare il gas a 65° C(150°F) per aumentare la rimozione dell'acqua. Dopo un'ora di miscelazione nel letto fluidizzato col gas caldo la polvere venne scaricata e furono misurate le proprietà meccaniche a compressione diametrale.

Legante di ECM + ABC con H₂O

	TEMPO, GIORNI			
	<u>Giorno 0</u>	<u>Giorno 3</u>	<u>Giorno 5</u>	<u>Giorno 12</u>
Resistenza alla trazione	241KPa (35psi)	338KPa (49psi)	358KPa (52psi)	406KPa (59psi)
Deformazione plastica	23 micron	26 micron	22 mic.	38 micron
Deformazione totale	46 "	55 "	55 "	73 "
F ³ o rottura	1,0 "	0,75 "	0,4 "	3,3 "

Senza legante - solo UO₂

Resistenza alla trazione	207 KPa (30psi)	Nessun cambiamento
--------------------------	--------------------	--------------------

ESEMPIO 2

Miscela multiple di 120 chilogrammi ciascuna di polvere di biossido di uranio arricchito furono miscelate in un letto fluidizzato usando il 3% in peso su una base di uranio della miscela, il 50% in peso di carbammato di etilendiammina e il 50% in peso di bicarbonato d'ammonio. Venne aggiunta come indicato sotto una gamma di tenori in acqua. La mescolazione e la aggiunta dell'acqua furono identiche a quelle dell'Esempio 1. La risultante diminuzione del tempo per rimuovere l'effetto residuo del formatore di pori è mostrato nella tabella che segue. La densità sinterizzata preferita è dal 95,5 al 96,5%

della densità teorica. Valori inferiori indicano l'effetto del formatore di pori.

<u>Acqua aggiunta(ppm)</u>	<u>Densità sinterizzato, % teorica</u>
0 ppm	92,3(3 giorni) 93,7(8 giorni) 95,5(20 giorni)
6250 ppm	92,7 (1 giorno)94,2(4 giorni) 95,1(12 giorni)
9167 ppm	95,9(1 giorno) 95,9(2 giorni) 95,8(5 giorni)

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare che comprende biossido di uranio, in un contenitore;

b) aggiunta di un legante dissipabile e di acqua alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare nel detto contenitore e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore di acqua nella miscela comprendente il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore inferiore a circa 5000 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela;

d) compressione della miscela risultante che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua inferiore a circa 5000 ppm in un compatto coerente.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il tenore in acqua della miscela inferiore a circa 5000 ppm. è provvisto in essa entro un periodo inferiore a circa 2 ore dall'aggiunta dell'acqua.
3. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il legante dissipabile comprende una combinazione di un composto di ammine e un composto d'ammonio.
4. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il legante dissipabile comprende almeno un composto di ammine scelto dal gruppo consistente di carbonato di ammine e carbammato di ammine.
5. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il legante dissipabile comprende etilendiammina e bicarbonato d'ammonio.
6. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il legante dissipabile comprende da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso di un composto di ammine basato sul peso del materiale in particelle di combustibile nucleare.
7. Metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il legante dissipabile comprende un composto o suo prodotto di idratazione contenente cationi e anioni d'ammonio scelti dal gruppo consistente di anioni di carbonato, anioni di bicarbonato, anioni di carbammato e miscele di tali anioni, e un composto di ammina.
8. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare, nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile

alla lavorazione che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare comprendente biossido di uranio in un contenitore di una mescolatrice;

b) aggiunta di un legante dissipabile e acqua alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare nel detto contenitore e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela comprendente il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore inferiore a circa 5000 parti

in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela entro in periodo inferiore alle 2 ore dall'aggiunta dell'acqua;

d) compressione della miscela risultante comprendente il materiale ceramico in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua inferiore a 5000 ppm, in un compatto coerente.

9. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il legante dissipabile comprende una soluzione acquosa del composto di ammina ed un composto d'ammonio.

10. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il legante dissipabile comprende almeno una ammina scelta dal gruppo consistente di carbonati di ammina e carbammati di ammina, e un composto di ammonio.

11. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina e bicarbonato

di ammonio.

12. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il legante dissipabile comprende da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso di un composto di ammine basato sul peso del materiale in particelle di combustibile nucleare.

13. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il tenore in acqua della miscela inferiore a circa 5000 ppm viene provvisto in essa entro un periodo inferiore a circa un'ora dall'aggiunta dell'acqua.

14. Metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale il legante dissipabile comprende almeno un composto d'ammonio scelto dal gruppo consistente di carbonati d'ammonio, bicarbonati d'ammonio, carbammati di bicarbonato d'ammonio, sesquicarbonati d'ammonio, e carbammati d'ammonio, e un composto d'ammina.

15. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare, nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare comprendente biossido di uranio in una camera di chiusura di una mescolatrice;

b) aggiunta di un legante dissipabile che comprende almeno un composto di ammine scelto dai gruppi consistenti di carbonati di ammine, carbammati di ammine e acqua, alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare dentro al detto

contenitore e mescolazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore inferiore a circa 5000 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela entro un periodo inferiore alle 2 ore dall'aggiunta dell'acqua;

d) compressione della miscela risultante comprendente il materiale in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua inferiore a circa 5000 ppm in un compatto coerente.

16. Metodo secondo la rivendicazione 15, nel quale il legante dissipabile comprende una combinazione di un composto di ammine e un composto d'ammonio.

17. Metodo secondo la rivendicazione 15, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina.

18. Metodo secondo la rivendicazione 15, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina e bicarbonato d'ammonio.

19. Metodo secondo la rivendicazione 15, nel quale il legante dissipabile comprende da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso di un composto d'ammina basato sul peso del materiale in particelle di combustibile nucleare.

20. Metodo secondo la rivendicazione 15, nel quale il tenore in acqua della miscela inferiore a circa 5000 ppm viene provveduto in essa entro un periodo inferiore a circa un'ora dalla

aggiunta dell'acqua.

21. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare, nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare che comprende biossido di uranio in una camera di chiusura di una mescolatrice;

b) aggiunta di un legante dissipabile che comprende almeno una ammina scelta dal gruppo consistente di carbonato di ammine e carbammato di ammine combinati con un composto d'ammonio in quantità da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso del totale basato sul peso del materiale di combustibile, e acqua alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare nel detto contenitore e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela che comprende il materiale in particelle di combustibile e il legante nel detto contenitore inferiore a circa 5000 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela entro un periodo inferiore a circa 2 ore dall'aggiunta dell'acqua;

d) compressione della miscela risultante che comprende i materiali in particelle di combustibile nucleare e legante che ha un tenore in acqua inferiore a circa 5000 ppm in un compatto coerente.

22. Metodo secondo la rivendicazione 21, nel quale il legante

dissipabile comprende una soluzione acquosa di carbammato di ammine.

23. Metodo secondo la rivendicazione 21, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina ed un composto d'ammonio.

24. Metodo secondo la rivendicazione 21, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina e bicarbonato d'ammonio.

25. Metodo secondo la rivendicazione 21, nel quale il tenore in acqua della miscela inferiore a circa 5000 ppm è provvisto in essa entro un periodo inferiore a circa un'ora dall'aggiunta dell'acqua.

26. Metodo secondo la rivendicazione 21, nel quale il contenitore della mescolatrice comprende una mescolatrice a letto fluidizzato.

27. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare comprendente biossido di uranio in una camera di chiusura di una mescolatrice;

b) aggiunta di un legante dissipabile che comprende una soluzione acquosa di almeno un'ammina scelta dal gruppo consistente di carbonato di ammine e carbammato di ammine combinato

con un composto d'ammonio in una quantità totale da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso basato sul peso del materiale di combustibile alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare dentro al detto contenitore della mescolatrice e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore della mescolatrice a circa 1000 a circa 2000 parti in peso dell'acqua milione di parti in peso della miscela in un periodo inferiore a circa un'ora dall'aggiunta dell'acqua ;

d) compressione della miscela risultante che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua da circa 1000 a circa 2000 ppm in un compatto coerente;

e) sinterizzazione del compatto della miscela per espellere il materiale legante e integrare il materiale in particelle di combustibile in un corpo uniforme.

28. Metodo secondo la rivendicazione 27, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina.

29. Metodo secondo la rivendicazione 27, nel quale il legante dissipabile comprende carbammato di etilendiammina e bicarbonato d'ammonio.

30. Metodo secondo la rivendicazione 27, nel quale il tenore in acqua della miscela che comprende il materiale in particel-

le di combustibile e legante viene portato a circa 1500 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela.

31. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale ceramico in particelle di combustibile nucleare nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare comprendente biossido di uranio in un contenitore di una mescolatrice a letto fluidizzato;

b) aggiunta di un legante dissipabile che comprende almeno un'ammina scelta dal gruppo consistente di carbonato di ammine e carbammato di ammine combinato con un composto d'ammonio in una quantità totale da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso basato sul peso del materiale di combustibile, e acqua alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare nel detto contenitore e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore inferiore a circa 5000 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela in un periodo inferiore a circa 2 ore dall'aggiunta dell'acqua;

d) compressione della miscela risultante che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua inferiore a circa 5000 ppm in un compatto coerente.

32. Metodo per la produzione di compatti coerenti di materiale

ceramico in particelle di combustibile nucleare nel quale il materiale ceramico viene reso più plastico e assoggettabile alla lavorazione, che comprende le fasi seguenti:

a) deposito di una quantità del materiale in particelle di combustibile nucleare che comprende biossido di uranio in un contenitore di una mescolatrice a letto fluidizzato;

b) aggiunta di un legante dissipabile che comprende una soluzione acquosa di almeno un'ammina scelta dal gruppo consistente di carbonato di ammine e carbammato di ammine combinati con un composto d'ammonio in una quantità totale da circa lo 0,5% a circa il 7% in peso basato sul peso del materiale di combustibile alla quantità di materiale in particelle di combustibile nucleare nel detto contenitore della mescolatrice e miscelazione del legante in esso;

c) provvista di un tenore in acqua nella miscela che comprende il materiale in particelle di combustibile e legante nel detto contenitore della mescolatrice inferiore a circa 5000 parti in peso di acqua per milione di parti in peso della miscela in un periodo inferiore a circa un'ora dall'aggiunta della acqua;

d) compressione della miscela risultante che comprende materiale ceramico in particelle di combustibile e legante che ha un tenore in acqua inferiore a circa 5000 ppm in un compatto coerente;

e) sinterizzazione del compatto della miscela per espel-

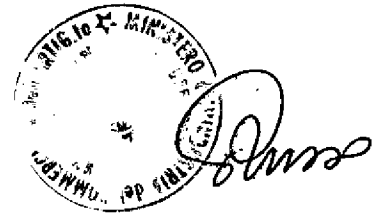
lere il materiale legante e integrare il materiale in particelle di combustibile in un corpo uniforme.

IL MANDATARIO

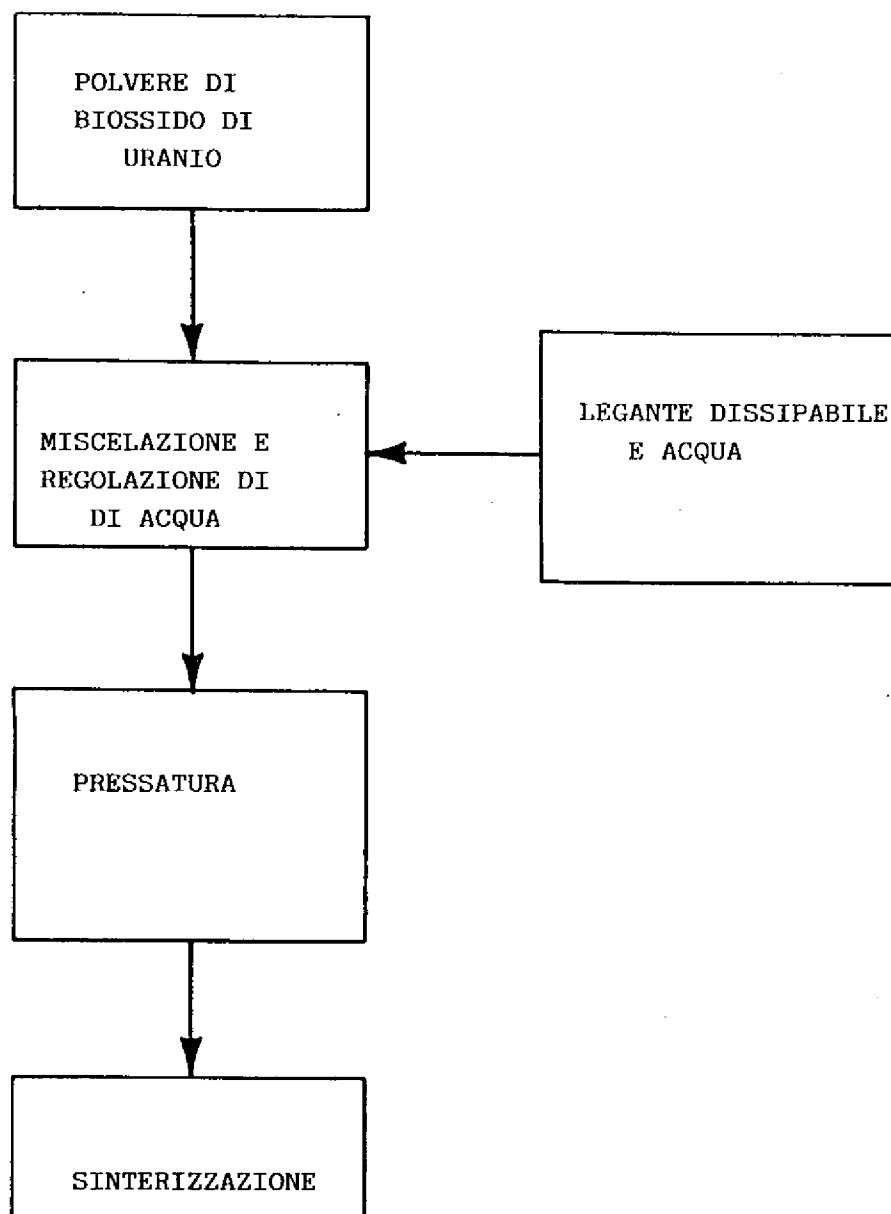
dr. Giuliano Michelotti

c/o CGE - Casella Postale 1786 - Milano

Giuliano Michelotti



DOCUMENTAZIONE RILEGATA

**IL MANDATARIO**

dr. Giuliano Michelotti

c/o CGE - Casella Postale 1786 - Milano

Giuliano Michelotti*Amor*