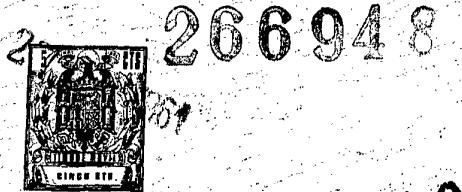


PATENTE DE INVENCION

Your Ref: Pats/24/1253/22



266948

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de cuerpos sinterizados, densos, constituidos por dióxido de uranio o una mezcla de éste con dióxido de plutonio".

---

*Solicitante:* UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY, entidad inglesa, residente en 11-12, Charles II Street, LONDRES, Inglaterra.

Este invento se refiere a la obtención de dióxido de uranio sinterizado o aglomerado, y a las mezclas sinterizadas o aglomeradas del mismo, con dióxido de plutonio

Se ha descubierto que el dióxido de uranio y sus  
5. mezclas con dióxido de plutonio, pueden sinterizarse a



5. densidades muy elevadas, calentando a una temperatura de 1.300°C. o superior en una atmósfera de dióxido de carbono, y que en el caso de mezclas que contengan de 10% a 30% de dióxido de plutonio, pueden obtenerse densidades especialmente elevadas por caldeo a dichas temperaturas, en una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono.

10. De acuerdo con este invento, un método para la obtención de un cuerpo sinterizado denso, constituido por dióxido de uranio o una mezcla del mismo con dióxido de plutonio, comprende el calentar un cuerpo compacto de dióxido de uranio o una mezcla del mismo, con dióxido de plutonio, a una temperatura de, por lo menos, 1.300°C. en una atmósfera constituida por dióxido de carbono o una mezcla de éste con monóxido de carbono.

15. También de acuerdo con este invento, un método para obtener un cuerpo sinterizado y denso, constituido por una mezcla de 10% a 30% de dióxido de plutonio y, correspondientemente, de 90% a 70% de dióxido de uranio, comprende el calentar un cuerpo compacto constituido por la mezcla citada, a una temperatura de, por lo menos, 1.300°C. en una atmósfera constituida por una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, en la que la relación de monóxido de carbono a dióxido de carbono, es del orden de 1:100 a 100:1.

25. La relación óptima de monóxido de carbono a dióxido de carbono con objeto de proporcionar la densidad más elevada, depende de la proporción de dióxido de plutonio en la mezcla, pero se halla dentro del orden de 1:100 a 1:10 para el 10% de dióxido de plutonio, y dentro del orden de 1:20 a 1:1 para dióxido de plutonio al 30%; las relaciones óptimas para

30.

27 FEB 1967



proporciones de dióxido de plutonio comprendidas entre 10% y 30%, son de orden intermedio.

5. La temperatura óptima para la sinterización en dióxido de carbono puro, varía con el periodo en la temperatura de sinterización. Las densidades máximas se obtienen sinterizando durante 3 a 6 horas a 1.300°-1.550°C, descendiendo ligeramente la densidad, despues. A 1.600°C, o por encima, sin embargo, se consigue la densidad máxima en pocos minutos, pero luego desciende rapidamente.

10. La temperatura de sinterización en mezclas de monóxido de carbono y dióxido de carbono, no es tan crítica, y con preferencia, es del orden de 1.400°C a 1.600°C.

15. Enfriando el material sinterizado en una atmosfera reductora, puede conseguirse un producto oxidado estequiométrico, o sea un producto en el que la relación de átomos de oxígeno o átomos de metal es, prácticamente, de 2,00:1. Esta atmósfera puede consistir en hidrógeno puro, en el caso de dióxido de uranio puro, pero para mezclas de dióxido de uranio y dióxido de plutonio, se prefiere hidrógeno que contenga una presión parcial de vapor, o una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, dado que el hidrogeno seco reduce parte del plutonio al estado trivalente y, por tanto, rebaja la relación oxígeno/metal, por debajo de 2:1. El uranio no se reduce, por el hidrógeno, por debajo del estado tetravalente.

20. La relación de monóxido de carbono o dióxido de carbono durante el enfriamiento, ha de estar comprendida entre 1:10 y 100:1, estableciéndose el límite superior de monóxido por la descomposición del monóxido de carbono para proporcionar carbono que se presenta a temperaturas elevadas,

25.

30.

27 ABR.



cuando el contenido de dióxido de carbono de la mezcla es inferior al 1% aproximadamente. Si la relación de monóxido de carbono a dióxido de carbono es inferior a 1:10, entonces la relación oxígeno/metal ascenderá prácticamente por encima de 2.00:1.

5.

Al mencionar una relación oxígeno/metal de prácticamente 2.00:1, se prevé una relación del orden de 1.98:1 a 2.02:1.

10.

Es posible elegir una relación de monóxido de carbono a dióxido de carbono, tal que la sinterización y el enfriamiento puedan realizarse en la misma atmosfera para lograr tanto la mayor densidad posible como una relación oxígeno/metal de 2,00:1: practicamente. Como variante, la relación puede cambiarse entre la sinterización y el enfriamiento.

15.

Una ventaja del método a que este invento se refiere, es que la necesidad de calentar a temperaturas superiores a 1.600°C., tal como es preciso para la sinterización en una atmósfera inerte o en hidrógeno, puede evitarse.

20.

Otra ventaja es la de que se evita la necesidad de calentar el material compacto lentamente, entre 100° y 450°C., lo cual es necesario para la eliminación del aglutinante, en el aire, antes de sinterizar en una atmósfera inerte, o hidrógeno, como se describe en la solicitud de patente británica nº 21.393/59.

25.

Este invento es de valor especial para la preparación de cuerpos sinterizados, densos, que contengan de 10% a 30% de dióxido de plutonio, tal como los adecuados para usarse en un reactor nuclear de neutrones rápidos. La sinterización de materiales compactos que contengan de 10% a 30% de dióxido de plutonio en una atmósfera constituida

30.



por una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, produce cuerpos que no solamente son de densidad elevada, sino que son prácticamente homogéneos, químicamente, con respecto al uranio y al plutonio, aun cuando los productos compactos primitivos estuvieran constituidos por partículas separadas de dióxido de uranio y dióxido de plutonio.

5.

La naturaleza de este invento y los métodos de aplicación del mismo, resultarán más evidentes de los ejemplos siguientes.

10.

Ejemplo 1.

Se molieron juntos 50 g. de dióxido de plutonio en polvo y 450 g. de dióxido de uranio pulverizado, en una botella de politeno que contenía bolas de porcelana, durante un periodo de 16 horas, a 100 revoluciones por minuto.

15.

Luego, como aglomerante, se añadieron 50 ml. de una solución al 60% (en peso) de metacrilato de polibutilo en tolueno, y la mezcla se hizo pasar a través de un tamiz para obtener gránulos de movimiento libre. Después de secarlos, los gránulos se comprimieron en perdigones de 9,53 mm. de

20.

diámetro, con un peso de 4,5 g. cada uno, por presión en los dos extremos, a 47,25 kg/mm<sup>2</sup>. La densidad primitiva de los perdigones era de 6,3 g/cc. Los perdigones se calentaron luego a razón de 450°C por hora hasta 1.500°C.

25.

en una atmósfera de dióxido de carbono puro, y se conservaron a 1.500°C durante 4 horas. Después de enfriarse en la atmósfera, se comprobó que los perdigones tenían una densidad sinterizados, de 10,6 g./cc. que es el 96% de la densidad técnica de una mezcla homogénea de 10% de PuO<sub>2</sub> y 90% de UO<sub>2</sub>. El material sinterizado se comprobó que estaba

30.

constituido por una solución sólida de óxidos de plutonio y

27 APR 1958



de uranio con una relación oxígeno/metal de 2,14 a 1.

Ejemplo 2.

5. Por un procedimiento análogo al descrito en el ejemplo 1, pero con una temperatura máxima de 1.400°C. en el dióxido de carbono, se obtuvieron perdigones que contenían 1% de dióxido de plutonio y 99% de dióxido de uranio. La densidad de los perdigones sinterizados se observó que era de 10,6 g./cc. que es el 96,5% de la teoría. En el material sinterizado, sin embargo, solamente el 25% del óxido de plutonio estaba en solución sólida con el óxido de uranio.

Ejemplo 3.

15. Se prepararon perdigones constituidos completamente por dióxido de uranio, mediante un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 1, y después de sinterizar en dióxido de carbono a 1.550°C., se enfriaron en hidrógeno. La densidad de los perdigones sinterizados, fué de 10,6 g/cc., que es el 96,5% de la teórica, y la relación oxígeno/metal del producto era de 2, a 1.

Ejemplo 4.

20. Por un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 1, se prepararon perdigones de 1% de dióxido de plutonio y 99% de dióxido de uranio, que después de sinterizarse en dióxido de carbono, se enfriaron en hidrógeno. La densidad de los perdigones sinterizados, se comprobó que era de 10,6 g/cc, como en el ejemplo 2.

Ejemplo 5.

30. Tal como se describe en el ejemplo 1, se prepararon perdigones constituidos por 10% de dióxido de plutonio y 90% de dióxido de uranio, que después de sinterizarse en



- dióxido de carbono, con una temperatura máxima de  $1.550^{\circ}\text{C}$ , durante 4 horas, se enfriaron en hidrógeno seco, a  $950^{\circ}\text{C}$ , conservándose a esta temperatura durante 4 horas, antes de refrigerarse a la temperatura ambiente, en hidrógeno seco.
5. El hidrógeno seco, contenía menos de 1 parte en 10.000, de vapor de agua. Los perdigones sinterizados tenían una densidad de  $10,5 \text{ g/cc}$ , que es el 95% de la teórica, estaban constituidos por una solución sólida de óxidos de plutonio y uranio y tenían una relación oxígeno/metal de 1,985 a 1.

10. Ejemplo 6.

- Tal como se describe en el Ejemplo 5, excepto que el hidrógeno seco se substituyó por hidrógeno que se había saturado con vapor de agua a la temperatura ambiente, o sea, que contenía alrededor de 1% de vapor de agua, se prepararon perdigones constituidos por 10% de dióxido de plutonio y 90% de dióxido de uranio. Los perdigones sinterizados tenían una densidad de  $10,6 \text{ g/cc}$  que es el 96% de la teórica, estaban constituidos por una solución sólida de óxidos de plutonio y uranio, y tenían una relación oxígeno/metal de 2 a 1.
- 15.
- 20.

Ejemplos 7 a 11.

- Se prepararon perdigones constituidos por 10% de dióxido de plutonio y 90% de dióxido de uranio, tal como se indica en el ejemplo 5, excepto que el hidrógeno seco se substituyó por mezclas de dióxido de carbono y monóxido de carbono que contenían proporciones variables de monóxido de carbono, como se indica en la tabla siguiente que indica además las densidades de los perdigones sinterizados y la relación oxígeno/metal para los productos de cada ejemplo.
- 25.

274



48

Ejemplo	CO/CO <sub>2</sub> duran- te refriger.	Densidad del producto.		Relación Oxígeno/me- tal en el producto
		g/cc	% del teórico	
7	1 : 100	10.7	97	2.12
8	1 : 10	10.6	96	2.005
9	1 : 1	10.6	96	1.985
10	3 : 1	10.6	96	1.985
11	100 : 1	10.6	96	1.985

5.

Con una relación CO/CO<sub>2</sub> comprendida entre 1:10 y 100:1, se consigue una relación prácticamente estequiométrica de oxígeno/metal. Los productos de los ejemplos 7 a 11 eran todos soluciones sólidas de óxidos de uranio y plutonio.

10.

Ejemplos 12 a 14.

Se prepararon perdigones constituidos por 10% de dióxido de plutonio y 90% de dióxido de uranio, del modo descrito en el ejemplo 1, pero se sinterizaron en mezclas de dióxido de carbono y monóxido de carbono, en las que

15.

las relaciones de monóxido o dióxido eran las indicadas en la tabla siguiente, con una temperatura máxima de 1.500°C, durante 4 horas, y luego se enfriaron en una atmósfera de dióxido de carbono puro. La tabla indica también las

20.

densidades de los perdigones sinterizados y las relaciones oxígeno/metal para los productos de cada ejemplo, haciéndose figurar el ejemplo 1 para la comparación.

Ejemplo	Aleación CO/CO <sub>2</sub> durante sinte- rización.	Densidad del pro- ducto.		Relación Oxíge- no/metal en el producto.
		g/cc	% de la teórica.	
1	CO puro	10.6	96	2.14
12	1 <sup>2</sup> : 100	10.9	99	"
13	1 : 10	10.9	99	"
14	1 : 1	10.85	98.5	"

25.

La densidad máxima para perdigones que contengan

30.

10% de dióxido de plutonio se logra con una relación de



monóxido de carbono a dióxido de carbono entre los límites de 1:100 a 1:10. Los productos de los ejemplos 12 a 14 estaban constituidos, todos ellos, por soluciones de óxido de plutonio y uranio.

5. Ejemplo 15.

Se prepararon perdigones constituidos por 10% de dióxido de plutonio y 90% de dióxido de uranio, por el procedimiento descrito en el ejemplo 13, excepto que la atmósfera durante el enfriamiento era igual a la mantenida durante la sinterización, o sea, una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, en la que la relación de monóxido a dióxido era de 1:10. Los perdigones sinterizados tenían una densidad de 10,7 g/cc que es el 97% de la teórica, y una relación oxígeno/metal de 2:1, mostrando así la combinación de densidad máxima y relación estequiométrica oxígeno/metal.

Ejemplos 16 a 20.

Se obtuvieron perdigones constituidos por 30% de dióxido de plutonio y 70% de dióxido de uranio, por un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1, y se sinterizaron a 1.500°C. durante 4 horas, enfriándose a continuación en atmósfera constituidas por dióxido de carbono puro o mezclas de dióxido de carbono y monóxido de carbono, en las que las relaciones de monóxido a dióxido eran las indicadas en la tabla siguiente, que además proporciona las densidades de los perdigones sinterizados y las relaciones oxígeno/metal para los productos de cada ejemplo.

27 APR 75



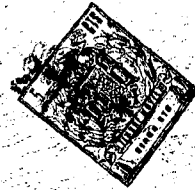
Ejemplo	Relación CO/CO <sub>2</sub> durante sinterización y enfriamiento.	Densidad del producto. g/cc.	% de la teoría.	Relación oxígeno metal en el producto.
16	puro CO <sub>2</sub>	10.4	92.5	2.14
17	1: 100	10.5	94	2.12
18	1: 20	10.6	95	2.04
19	1: 10	10.7	96.5	2.02
20	1: 1	10.65	96	2.00

10. La densidad máxima para perdigones de 30% de dióxido de plutonio, se logra con una relación de monóxido de carbono o dióxido de carbono, del orden de 1:20 a 1:1, y se consigue la combinación de densidad máxima y relación estequiométrica oxígeno/metal, sinterizando y enfriando con una relación de monóxido de carbono a dióxido de carbono, del orden de 1:10 a 1:1. Todos los productos de los ejemplos 16 a 20, estaban constituidos por soluciones sólidas de óxidos de plutonio y uranio.

N O T A A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 29 de abril de 1960, nº 15.240, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

30. "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CUERPOS SINTERIZADOS, DENSOS, CONSTITUIDOS POR DIOXIDO DE URANIO O UNA MEZCLA DE ESTE CON DIOXIDO DE PLUTONIO", caracterizándose por lo siguiente:



- 1.<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de cuerpos sinterizados, densos, constituidos por dióxido de uranio o una mezcla de éste con dióxido de plutonio, caracterizado por comprender el calentar un cuerpo compacto de dióxido de uranio o una mezcla del mismo con dióxido de uranio o una mezcla del mismo con dióxido de plutonio, a una temperatura de 1.300°C., como mínimo, en una atmósfera constituida por dióxido de carbono o una mezcla del mismo con monóxido de carbono.
5. 2.<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1.<sup>a</sup>, caracterizado porque la atmósfera es de dióxido de carbono y la temperatura de sinterización no es superior a 1.550°C.
10. 3.<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación anterior caracterizado porque el cuerpo está formado por una mezcla de 10% a 30% de dióxido de plutonio y, correspondientemente, 90% a 70% de dióxido de uranio, y la atmósfera está constituida por una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, en la que la relación de monóxido de carbono a dióxido de carbono, es del orden de 1:100 a 100:1.
15. 4.<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 3.<sup>a</sup>, caracterizado porque el cuerpo está formado por una mezcla de 10% de dióxido de plutonio y 90% de dióxido de uranio y la relación de monóxido de carbono a dióxido de carbono, es del orden de 1:100 a 1:10.
20. 5.<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 3.<sup>a</sup>, caracterizado porque el cuerpo consiste en una mezcla de 30% de dióxido de plutonio y 70% de dióxido de uranio, y la relación de monóxido de carbono a dióxido de carbono es del orden de 1:20 a 1:1.
25. 6.<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cualquiera de las
- 30.



266 048

reivindicaciones 3 a 5ª, caracterizado porque la temperatura de sinterización es del orden de 1.400°C a 1.600°C.

5. 7ª.- Procedimiento, según reivindicación anterior caracterizado porque la relación de oxígeno a átomos de metal en el cuerpo sinterizado es prácticamente de 2:1 y el cuerpo sinterizado se enfría en una atmósfera formada por una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, en la que la relación de monóxido de carbono a dióxido de carbono es del orden de 1:10 a 100:1

10. 8ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la relación de oxígeno a átomos de metal es prácticamente de 2:1, y porque el cuerpo sinterizado se enfría en una atmósfera de hidrógeno que contiene una presión parcial de vapor.

15. 9ª.- Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque el hidrógeno está saturado con vapor de agua a la temperatura ambiente.

20. 10ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CUERPOS SINTERIZADOS, DENSOS, CONSTITUIDOS POR DIOXIDO DE URANIO O UNA MEZCLA DE ESTE CON DIOXIDO DE PLUTONIO", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 27 ABR. 1964

UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODER