

317516



1er. CERTIFICADO DE ADICION

Your ref:Pats 24/6620/22.

Memoria Descriptiva

sobre

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
PRINCIPAL N° 266.948, CONCEDIDA EL 15 DE SEPTIEMBRE
DE 1961, POR: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CUERPOS
SINTERIZADOS, DENSOS, CONSTITUIDOS POR DIOXIDO DE URA-
NIO O UNA MEZCLA DE ESTE CON DIOXIDO DE PLUTONIO".

Solicitante: UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY, entidad in-
glesa, residente en 11, Charles II Street, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a materiales com-
bustibles para reactores nucleares.

En nuestra especificación de patente n°
266948 se expone y reivindica un procedimiento para
5. producir un cuerpo sinterizado denso consistente en



dióxido de uranio o una mezcla del mismo con dióxido de plutonio, cuyo procedimiento consiste en calentar un cuerpo compacto de dióxido de uranio ó una mezcla del mismo con dióxido de plutonio a una temperatura

5. de 1300°C por lo menos en una atmósfera de dióxido de carbono ó una mezcla de éste con monóxido de carbono.

De acuerdo con uno de los aspectos del invento presente, un procedimiento para la producción de un cuerpo sinterizado denso consistente en un material combustible de dióxido de uranio mezclado con dióxido de plutonio comprende el calentar un cuerpo compacto de dióxido de uranio y dióxido de plutonio mezclados a una temperatura que oscila entre 1100°C y 1200°C

10. en una atmósfera de dióxido de carbono. De preferencia la temperatura oscila entre 1100°C y 1150°C.

Comparada con los óxidos mezclados en forma mecánica usados en los ejemplos descritos en la referida Especificación de Patente, el presente invento se refiere principalmente a un material de óxido mezclado preparado a partir de una mezcla de nitrato de uranio y nitrato de plutonio en solución y se basa en el inesperado descubrimiento de que al calentar un cuerpo compacto de dicho material de óxido mezclado en una atmósfera de dióxido de carbono, aumenta muy poco la densidad del cuerpo a poco más de 1100°C. La importante reducción de 200°C ó más comparado con la temperatura de 1400°C expuesta en el Ejemplo 2 de la Especificación de Patente mencionada anteriormente tiene una considerable importancia económica; por ejemplo, reduce el costo inicial

20.

25.

30.



y los problemas de conservación de los hornos empleados para el tratamiento de los mencionados materiales.

- Para un tratamiento al calor de un período de 5 a 8 horas, el producto tiene típicamente una proporción de oxígeno con relación a los átomos metálicos que oscila entre 2,05 a 2,09:1 y se puede obtener un producto estequiométrico con una proporción de oxígeno a átomos metálicos en el orden de $2,00 + ,01:1$ bien introduciendo monóxido de carbono en el dióxido de carbono en una proporción volumétrica de preferencia de 10 partes de CO a 1 parte de CO₂ dentro de los límites de 1:10 a 100:1 partes por volumen de monóxido de carbono a dióxido de carbono, ó de una forma alternativa, reemplazando el dióxido de carbono por argón seco, continuando en uno ú otro caso el tratamiento al calor durante dos horas más a la misma temperatura (v.g. alrededor de 1100°C) seguido de enfriamiento a una velocidad de 200-300°C/hora.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Se ha observado que la falta de una desificación adicional de importancia ligeramente por encima de los 1100°C coincide con el aumento del desarrollo de grano y la proporción de oxígeno con respecto a los átomos de metal. A pesar de que no se intenta con ello limitar el alcance del invento, una explicación posible es que estas circunstancias favorecen el aislamiento de poros entre los granos, quitándose perfectamente los poros de los contornos de los granos y tendiendo a retardar la densificación.
- 20.
 - 25.

- A continuación se describe, a título de ejemplo, un procedimiento para producir un cuerpo sinterizado denso de material combustible de dióxido de uranio y dióxido
- 30.



de plutonio mezclados que incorpora los principios del invento para su empleo como material combustible rápido para reactor nuclear que contiene típicamente un porcentaje molar de 10 a 50 PuO_2 .

5. Se somete a reacción una mezcla de soluciones de nitrato de plutonio y uranio con hidróxido de amonio para que de un coprecipitado de $\text{Pu}(\text{OH})_4$ y diuranato de amonio (A.D.U.). Se filtra, lava y seca el precipitado y después se calcina con aire a 250°C durante cinco horas. El polvo calcinado producido por este procedimiento tiene una proporción típica de oxígeno a átomos de metal en el orden de 2,7-2,9:1 y un área de superficie en el orden de 25-50 $\text{metros}^2/\text{gramo}$.
10. Después se reduce este polvo (para que de una proporción de oxígeno a átomos metálicos en el orden de 2,00-2,05:1) a $800-900^\circ\text{C}$ durante 5 horas en una atmósfera consistente en 1 parte de monóxido de carbono a 10 partes de dióxido de carbono, estando supe-
15. peditada la temperatura por el valor de área de superficie del polvo calcinado. Así, para un área de superficie de polvo calcinado de 25 $\text{metros}^2/\text{gramo}$, el área de superficie del polvo reducido será típicamente de 6 mts^2/gm y una densidad aparente del polvo del orden de 2,2 a 3,0 gm/cm^3 .
20. Aunque para la reducción de polvo calcinado se prefiere emplear una atmósfera de monóxido de carbono/dióxido de carbono, también se puede usar hidrógeno (en la forma conocida), durante un período de 5 horas a 700°C . Se ha averiguado que entonces es deseable in-
25. cluir una etapa adicional en la que el área de superfi-
30.



cie y la densidad aparente se ajustan para que queden comprendidas entre los límites preferidos de valores de 2,0 a 3,1 gms/cm^3 de densidad aparente y 7,0 a 2,0 mts^2/gm de área de superficie. Esta etapa ó fase adicional se

5. lleva a cabo con ventaja en una atmósfera de argón. De esta forma , la mezcla de polvo de óxido que contiene 15 moles por ciento de PuO_2 y que tiene un área de superficie de 21 mts^2/gm y una densidad aparente de 1,6 gm/cm^3 , cuando se calienta en argón durante 5 horas a 650°C de una superficie de 5 mts^2/gm y una cifra de densidad aparente de 2,9 gm/cm^3 .

15. En el mismo período de tiempo de calentamiento en una atmósfera de hidrógeno, se necesitó una temperatura de 1050°C para obtener los valores correspondientes de área de superficie y densidad aparente. La etapa adicional de ajuste de área de superficie y densidad aparente puede llevarse a cabo, como variante, en vacío. Así, cuando un polvo de óxido mezclado que tiene un área de superficie de 33 $\text{metros}^2/\text{gm}$ y una densidad aparente de 1,6 gm/cm^3 se calienta a 700°C durante cinco horas al vacío de menos de 1 micrón de mercurio, produce un polvo de un producto sinterizable con una superficie de 4 $\text{metros}^2/\text{gm}$ y una densidad aparente de 2,67 gm/cm^3 .

25. El material en polvo reducido se muele entonces en molino de bolas durante dos horas, por ejemplo, para desmenuzar los aglomerados y después se mezcla el polvo molido con un aglutinante tal como el conocido "Cranko" (polibutilmetacrilato en dibutil ftalato) y se granula a - 22 + 72 mallas de Especificación Británica. Después
30. de secas, se prensan los gránulos a 31,49 - 62,99 kg/mm^2



para que se formen cuerpos compactos en forma de bolitas con un peso por unidad de volúmen de $5,5 \text{ gm/cm}^3$ para una densidad aparente del polvo de $2,0 \text{ gm/cm}^3$ y de $6,4 \text{ gm/cm}^3$ para una densidad aparente del polvo de $3,1 \text{ gm/cm}^3$.

5. Entonces se sinterizan las bolitas calentándolas en un horno a 1100°C a una velocidad de $100\text{-}200^\circ\text{C/hora}$ en una atmósfera consistente en dióxido de carbono y manteniéndose a esta temperatura en la atmósfera de CO_2 durante 5 a 8 horas. Después se introduce el monóxido de carbono en la atmósfera en la proporción volumétrica preferida de diez partes de monóxido de carbono por una parte de dióxido de carbono y se calientan las bolitas durante dos horas más a 1100°C , seguido de su enfriamiento en la misma atmósfera a una velocidad de $200\text{-}300^\circ\text{C/hora}$.

10. En lugar de introducir monóxido de carbono, se puede reemplazar el dióxido de carbono por argón seco (pasado sobre virutas de uranio a 600°C antes de entrar en el horno) y se calientan dichas bolitas durante dos horas más a 1100°C , seguido de su enfriamiento en la misma atmósfera de argón a una velocidad de $200\text{-}300^\circ\text{C/hora}$.

15. Las bolitas sinterizadas tienen típicamente una densidad sinterizada $> 95\%$ teórico y una proporción de oxígeno a átomos metálicos de $2,00 \pm 0,01:1$.

20. La etapa de sinterización descrita anteriormente sirve también para quitar de una forma satisfactoria el aglutinante empleado para granular el polvo reducido, teniendo las bolitas sinterizadas un contenido de carbono del orden de $20\text{-}50 \text{ ppm}$.

A continuación se exponen algunos ejemplos:

25. (a) Se redujo un material combustible de óxido mez-



- clado conteniendo 15 moles por ciento de PuO_2 , siendo el contenido de uranio del UO_2 de enriquecimiento natural, en hidrógeno calentado en argón y compactado según se describió anteriormente formando bolitas que se sinterizaron
5. a una temperatura de 1100°C durante 3 horas en dióxido de carbono y se enfriaron en 10 partes por volumen de CO : 1 de CO_2 mezclados, siendo la velocidad de calentamiento y enfriamiento de $200^\circ\text{C}/\text{hora}$. La densidad sinterizada fué de $10,64 \text{ gm}/\text{cm}^3$, equivalente al 96,5% de densidad teórica
10. ($11,02 \text{ gm}/\text{cm}^3$). Después del sinterizado en CO_2 y antes del enfriamiento en la mezcla de CO/CO_2 la proporción de oxígeno a metal era de $2,09 \pm 0,01:1$, y después del enfriamiento en la mezcla de CO/CO_2 la proporción de oxígeno a metal fué de $2,00 \pm 0,01:1$.
15. (b) Se redujo un polvo combustible de óxido mezclado conteniendo 15 moles por ciento de PuO_2 , siendo el contenido de uranio del UO_2 de enriquecimiento total, en una mezcla de gas de 9 partes por volumen de CO :1 de CO_2 a 500°C durante 5 horas, lo que dió origen a una densidad aparente de $2,97 \text{ gm}/\text{cm}^3$, una superficie de $4 \text{ metros}^2/\text{gm}$ y una proporción de oxígeno a metal de $2,00:1$. Se granuló el polvo con $10 \text{ v}/\text{w} \%$ de "Cranko" y se prensó a $31,49 \text{ kg}/\text{mm}^2$ para que se formaran cuerpos compactos en forma de bolitas de aproximadamente un gramo de peso y de un diámetro
20. nominal de 5 mm. El peso por unidad de volumen de las bolitas fué de $6,56 \text{ gm}/\text{cm}^3$. Las bolitas se sinterizaron a 1200°C en una atmósfera de dióxido de carbono, siendo la velocidad de calentamiento de $100-120^\circ\text{C}/\text{hora}$. Entonces se reemplazó el dióxido de carbono por argón seco y se
25. mantuvo la temperatura de 1200°C durante dos horas más,
- 30.



seguido de su enfriamiento a una velocidad de 100-120°C/hora. Las bolitas sinterizadas tenían una densidad de 10,75 gm/cm³ (equivalente a 97,5% de densidad teórica) y una proporción de oxígeno a átomos de metal de 2,01:1.

5. (c) Se sinterizaron bolitas crudas como en (b) a 1150°C durante cinco horas en dióxido de carbono. Entonces se introdujo monóxido de carbono en una proporción volumétrica de 10 partes de CO a 1 parte de CO₂ y se continuó el calentamiento durante dos horas seguido de enfriamiento. Las bolitas sinterizadas tenían una proporción de oxígeno a metal de 2,00 ± 0,01:1 y una densidad sinterizada de 10,55 gm/cm³, equivalente al 95,8% de la densidad teórica.
- 10.

15. El procedimiento descrito anteriormente a título de ejemplo, además de ofrecer las ventajas mencionadas de hacer posible la reducción en el costo del proceso, ofrece también la posibilidad de llevar a cabo el calcinamiento, reducción, separación y sinterización en atmósferas libres de hidrógeno, evitando de este modo el peligro de incendios que lleva parejo el hidrógeno. En lo relativo a reducción de costos en elaboración, el orden modificado de temperaturas del invento presente permite el empleo de resistencias de "Nichrome" ó "Kanthal" en los de sinterización de caldeo eléctrico, mientras que las temperaturas más altas del procedimiento de la Especificación de Patente mencionada anteriormente exigen el empleo de resistencias de materiales tales como el platino ó la aleación de platino y rodio (que son muy costosas) ó de molibdeno,
- 20.
- 25.
30. que necesitan protección contra la oxidación y por tanto



hacen más complicado el diseño del horno.

N O T A

- 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha y número siguientes: 16 de septiembre de 1.964, n^o 37787/64, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y por lo que se solicita ler. Certificado de Adición por: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 266.948, concedida el 15 de septiembre de 1.961, por: "Procedimiento de obtención de cuerpos sinterizados, densos, constituidos por dióxido de uranio ó una mezcla de éste con dióxido de plutonio"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 266.948, concedida el 15 de septiembre de 1.961, por: "Procedimiento de obtención de cuerpos sinterizados, densos, constituidos por dióxido de uranio ó una mezcla de éste con dióxido de plutonio, caracterizadas porque comprenden el calentar un cuerpo compacto de dióxido de uranio y dióxido de plutonio mezclados a una temperatura en el orden de 1100°C a 1200°C en una atmósfera de dióxido de carbono.
25. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la temperatura oscila entre 1100°C
- 30.

317516¹⁶



a 1150°C.

5. 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque después de calentar el mencionado cuerpo compacto en una atmósfera de dióxido de carbono, el cuerpo se calienta después en una atmósfera consistente en una mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono.

10. 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la proporción volumétrica de monóxido de carbono con respecto al dióxido de carbono se halla comprendida entre 1:10 a 100:1.

5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la proporción volumétrica de monóxido de carbono a dióxido de carbono es de 10:1.

15. 6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque después de calentarlo en una atmósfera de dióxido de carbono, el cuerpo se calienta después en una atmósfera de argón seco.

20. 7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el cuerpo compacto se prepara con un polvo que tiene una superficie y densidad aparente en el orden de 2,0 a 3,1 gm/cm³ de densidad aparente y correspondientemente 7,0 a 2,0 metros²/gm de área de superficie.

25. 8.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la superficie y densidad aparentes se consiguen calentando el polvo en una atmósfera consistente en una mezcla de monóxido de carbono y dióxido de carbono.

30. 9.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 266.948, concedida el 15 de sep-

317516



tiembre de 1.961, por: "Procedimiento de obtención de cuerpos sinterizados, densos, constituidos por dióxido de uranio ó una mezcla de éste con dióxido de plutonio; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY.

por el Sr. Director A. GARCIA BRAYO