

11 AGO. 1963

Nº 61.275  
U.S. Serial Nº 184.516



286661

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 1 de Abril de 1963, con el número 286.661

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GREAT LAKES CARBON CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 18 East 48th Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN DISPOSITIVO REFLECTOR DE NEUTRONES ADECUADO PARA SU EMPLEO EN PILAS ATOMICAS"

Esta invención se refiere a la producción de cuerpos de carbono o grafito que contienen berilio o compuestos de berilio, que son adecuados para utilizarlos como reflectores de neutrones en los núcleos de reactores atómicos.

5

En una realización de tipo general, se dispersa o distribuye uniformemente berilio metálico o un compuesto de berilio, por ejemplo óxido, carburo, nitrato, etc. de berilio, a través de ciertas materias primas utilizadas en la fabricación de carbono o grafito de calidad para

10



reactores. La cantidad de berilio empleada (expresada como metal) puede variar crecientemente desde unas pocas d<sup>e</sup> cimas por ciento hasta aproximadamente algo menos de un cincuenta por ciento de la matriz final de grafito o carbono; siendo la cantidad seleccionada o empleada dependien  
5 te de varios factores tales como coste, resistencia mecánica y otras características del cuerpo requeridas, temperaturas que han de ser encontradas, etc.

Esta invención trata de cubrir cuerpos de carbono  
10 o grafito que contienen berilio, independientemente de la forma del material de berilio. Puede estar en forma de berilio metálico. O puede estar en forma de un compuesto de berilio. O puede estar en forma transitoria, tal como de metal a carburo, o de nitrato a óxido y de éste a carburo, etc.  
15

Si en la mezcla inicial se emplea el óxido o el nitrato, debe ser utilizado en cantidades relativamente pequeñas si las mezclas preparadas han de ser grafitadas, porque a temperaturas elevadas el oxígeno contenido en es  
20 tos compuestos reaccionará con el carbono para liberar cantidades excesivas de monóxido de carbono. En el cuerpo formado desaparecerá una cantidad importante del carbono, lo que le perjudicará estructuralmente. Sin embargo, este ataque no tendrá lugar en ninguna proporción grande a  
25 temperaturas inferiores a aquellas a las cuales reacciona el óxido de berilio con el carbono (alrededor de 1.900°C) y, por lo tanto, si los cuerpos que están siendo producidos han de calentarse únicamente hasta temperaturas inferiores a ésta en su producción o en su uso, esta restricción no es aplicable entonces, y se pueden emplear en la  
30



mezcla inicial elevados porcentajes del óxido o del nitrato de berilio.

Si se emplea berilio metálico reaccionará con el carbono a temperaturas elevadas (alrededor de  $1.300^{\circ}\text{C}$ ), pero esto no irá acompañado de desprendimiento de gas y las características estructurales del cuerpo formado permanecerán sustancialmente constantes.

Si se emplea carburo de berilio ( $\text{Be}_2\text{C}$ ), éste permanecerá sustancialmente constante durante las operaciones de tratamiento por calor.

En todos los casos los productos finales se prepararán a partir de mezclas de un material carbonoso que puede ser ligado autógenamente o por adición de un aglomerante carbonizable, y berilio metálico o un compuesto de berilio.

El porcentaje de berilio en el producto final está basado estrictamente en la cantidad de berilio presente. Por ejemplo, si una mezcla contiene 60 partes de carburo de berilio entonces contiene solamente 36 partes de berilio, siendo las otras 24 partes carbono del carburo. Para las finalidades de esta invención se interpretan también como carbono estas 24 partes de carbono combinado en el carburo, como sería el caso si se realizara con el cuerpo final un análisis final para determinar C y Be.

Existen varias ventajas para utilizar estos cuerpos de carbono o grafito que contienen berilio, como reflectores de neutrones en los núcleos de reactores atómicos. El coste de un cuerpo de carbono o grafito que contenga un 5 por ciento de berilio sería insignificante en comparación con el coste de un reflector hecho solo o sus



tancialmente solo de berilio metálico. Estos nuevos mate-  
riales hacen que sea práctico también emplear berilio a  
temperaturas elevadas para reflejar neutrones, en los ca-  
sos en que si se utilizara solo berilio no sería satisfac-  
torio. La facilidad con que se fabrican estos cuerpos es  
una ventaja adicional.

El berilio o el compuesto del mismo puede ser in-  
corporado a las partículas de coque calcinadas que se pre-  
paran originalmente con pureza suficiente para las finali-  
dades del reactor, o a una mezcla de partículas de coque  
calcinadas y purificadas y brea que está exenta de impure-  
zas perjudiciales o nocivas para los procesos del reactor.  
En lugar del coque calcinado se pueden utilizar partícu-  
las o harina de grafito purificado. Métodos adecuados pa-  
ra purificar las materias primas de carbono o grafito de  
calidad para pilas atómicas emplean cloración a temperatu-  
ra elevada (2.500°C), utilizando hidrocarburos clorados  
tales como tetracloruro de carbono a temperaturas eleva-  
das, y utilizando gas Freón (dicloro-difluoro metano) y  
similares.

En otra realización de la invención, se aglomera  
un árido de carbono, o bien partículas de coque de petró-  
leo calcinadas o partículas de grafito, con un aglomeran-  
te carbonoso tal como un aglomerante a base de brea de al-  
quitrán de hulla o de una resina carbonosa, en el cual se  
ha dispersado coloidalmente un compuesto de berilio (en  
un molino de colíodes) en concentraciones compatibles con  
el uso final. Seguidamente, se elabora esta mezcla hasta  
obtener una matriz o artículo adecuados de carbono o grafi-  
to por los métodos usuales para la fabricación de electro



dos de carbono y grafito. Si se desea, se puede añadir también al aglomerante o a las partículas de coque calcinado o partículas de grafito, un carbono finamente dividido tal como el Thermax. Thermax es una marca registrada de la R.T. Vanderbilt Company para un carbono blando y finamente dividido obtenido por descomposición o cracking de gas natural. El mezclado puede ser efectuado de manera continua o discontinua.

Todavía en otras realizaciones de la invención, se pueden aglomerar también partículas de grafito o partículas de coque de petróleo calcinadas impregnadas de compuesto de berilio, con un aglomerante tal como un aglomerante a base de brea de alquitrán de hulla o a base de resina, en el cual se ha dispersado coloidalmente berilio o un compuesto de berilio en concentraciones compatibles con el uso final. Seguidamente, se siguen elaborando estas mezclas hasta obtener artículos adecuados de carbono o grafito por los métodos usuales para la fabricación de electrodos de grafito.

El berilio puede ser incorporado también a un coque de petróleo crudo que se prepara originalmente con suficiente pureza para las finales de la pila atómica.

En una realización específica la invención comprende la impregnación de harina de coque calcinada y purificada (50-60% por el tamiz Tyler de malla 200) con una solución de berilio, tal como nitrato de berilio en agua, y la evaporación de la solución para dejar un residuo de un compuesto de berilio dispersado por todas las partículas de la harina. A continuación, esta harina se utiliza junto con un aglomerante carbonoso adecuado para preparar



los cuerpos formados y tratados por calor que pueden ser de cualquier forma y tamaño deseados.

En otra realización específica la invención comprende la impregnación de harina de grafito purificada, es decir de 50-60% por el tamiz Tyler de malla 200, con una solución de berilio, tal como nitrato de berilio en agua, y, seguidamente, continuación del tratamiento de la misma manera que cuando se emplea harina de coque calcinada.

Todavía en otra realización específica la invención comprende la adición al coque petrolífero crudo y molido de un agente plastificante a base de hidrocarburos de alto punto de ebullición, tal como aceite de creosota, y plastificación del coque por mezclado intensivo a la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, y la incorporación del berilio por medio del mezclador intensivo. Seguidamente, esta mezcla se prensa en frío o en caliente, a algunos miles de kilos por  $\text{cm}^2$  hasta obtener una forma conveniente, seguida por la cocción y grafitación mediante técnicas conocidas. El artículo puede ser también impregnado con brea para aumentar la densidad aparente desde aproximadamente 1,50 hasta aproximadamente 1,75 gramos por centímetro cúbico y más alta, dependiendo del número de impregnaciones empleadas. Otros plastificantes adecuados son destilados pesados, tales como aceite de antraceno de alquitrán de hulla y fracciones de alto punto de ebullición de alquitranes procedentes de la fabricación de gas de aceite o de gas de agua.

La cocción puede ser ejecutada tanto en hornos discontinuos como continuos, dependiendo del tamaño y forma del artículo fabricado. Cuando se practica la grafitación

286661



- 1 AG

ción se ejecuta también de manera continua o discontinua y, típicamente, hasta una temperatura suficientemente elevada para reducir el contenido de hidrógeno hasta niveles convenientes y alcanzar simultáneamente la máxima resistencia estructural del producto final. Las temperaturas empleadas en cualquiera de estas operaciones serán compatibles con la naturaleza de las propiedades deseadas en los productos finales, con su uso propuesto y con los materiales contenidos en los mismos, todo ello de una manera que será evidente para los expertos en la técnica. La temperatura de descomposición en el carburo de berilio (alrededor de los 2.000°C) restringe también las temperaturas a las que se calientan las mezclas formadas.

Como es natural, se apreciará que si la mezcla original está compuesta en gran parte por partículas de grafito, el cuerpo final será entonces de naturaleza grafitica, incluso después de tratar el mismo por simple calor hasta las temperaturas de cocción o hasta temperaturas suficientemente elevadas para carbonizar el aglomerante. Por lo tanto, en algunos casos puede no ser necesario pasar más allá o por encima de las temperaturas de cocción cuando se emplea este tipo de partículas, pudiendo ser desventajoso el hacerlo así por el tratamiento adicional implicado. Como es natural, las máximas temperaturas de tratamiento empleadas deben exceder o por lo menos igualar a la temperatura máxima esperada durante el uso de los artículos. Sin embargo, no será este el caso cuando se empleen mezclas compuestas en gran parte por coque de petróleo crudo o coque de petróleo calcinado y, a fin de obtener cuerpos grafiticos o de tipo grafitico, se emplearán

286861



generalmente temperaturas elevadas de hasta 2.000°C para preparar cuerpos que tengan las propiedades preferidas. Sin embargo, en muchos casos, incluso cuando se emplea este tipo de partículas, se obtendrán cuerpos útiles tratados por calor sin someter los cuerpos formados a temperaturas tan altas como las temperaturas de grafitación y, por lo tanto, puede no desearse realizar una operación de grafitación. Por lo tanto, la invención tiene la intención de cubrir también estas posibilidades.

En cualquiera de estas realizaciones, los productos finales son "esencialmente" de naturaleza grafitica o carbonosa, dependiendo del tiempo y temperatura del tratamiento por calor. Con el término "esencialmente" se tiene la intención de significar que el cuerpo tiene una matriz de carbono o de grafito que proporciona asiento o sustentación al berilio metálico o compuesto de berilio incluido o embebido en ella. Se tiene la intención de significar también que el cuerpo es predominantemente de carbono o predominantemente de grafito; que el berilio contenido en dicho cuerpo no está nunca presente más que en un porcentaje menor; que, por lo general, no hay nada más presente en el producto a excepción del adherente carbono o del coque aglomerante que se produce durante las operaciones de cocción o de cocción y grafitación; y que si alguna otra cosa hay presente en el producto final, se encuentra solo en cantidades muy pequeñas o cantidades traza, que no alteran materialmente la naturaleza del producto definido en lo que antecede.

Para la función aglomerante son adecuadas muchas sustancias carbonizables. Son típicas las breas de alqui-



trán usuales que han sido apropiadamente purificadas. También pueden utilizarse materiales aglomerantes apropiadamente purificados, tales como los que se exponen en las páginas 225-229 del libro "Industrial Carbon" de Mantell, Segunda Edición, 1946. Alternativamente, se pueden emplear aglomerantes resinosos, tales como resinas termoendurecibles de fenol-formaldehído, fenol-benzaldehído, furfural y epóxido. Los índices de coquización de estos aglomerantes varían del mismo modo que lo hacen sus viscosidades y sus puntos de fusión, etc. Sin embargo, todos ellos están caracterizados por el hecho de que se descomponen por calentamiento, o experimentan descomposición térmica, dejando uniones de carbón que sujetan unas a otras las partículas finamente trituradas de los materiales del cuerpo.

Cuando se emplean como materiales de partida partículas de coque de petróleo crudo, no se requieren tales materiales aglomerantes extraños (aunque como es natural se pueden utilizar estos materiales aglomerantes), puesto que el desarrollo de uniones carbonosas puede tener lugar de manera autógena debido a la materia volátil contenida en el coque petrolífero crudo. En cualquier caso, debido al mezclado muy íntimo de los materiales de partida, a las etapas de tratamiento por calor y formación que concurren, y a la acción de cracking por destilación mediante la cual se convierte en coque el aglomerante o la materia volátil inherente, toda la masa del artículo tratado por calor es mantenida muy fuertemente unida y cada partícula pequeña que ha estado cubierta por una película de aglomerante está unida a las partículas adyacentes por una delgada capa de coque o, en el caso del coque petrolífero crudo, cada



pequeña partícula produce una unión carbonosa autógena con las partículas adyacentes. El tipo de enlace que se está describiendo aquí, se expone también con detalle en la página 249 del volumen de Mantell citado arriba.

5            Cuando se necesita un aglomerante extraño, la cantidad empleada variará dependiendo de su rendimiento en coque, del tamaño de las partículas que componen la mezcla, de lo completo de la operación de mezclado, y de la resistencia mecánica deseada o necesaria en los productos  
10            finales cocidos o grafitados. En general, aproximadamente 15 partes de brea por 115 partes de una mezcla es aproximadamente un mínimo que podría emplearse, mientras que lo típico sería de aproximadamente 30 a 35 partes de brea. Como es natural, se puede emplear más aglomerante carboni-  
15            zable que éste.

            Como resultado del mezclado completo precedente de las partículas de partida y de su formación y tratamiento por calor, el berilio o el compuesto de berilio es  
20            tá unido mediante una redícula de carbono en el artículo final cocido o cocido y grafitado, estando también muy uniformemente dispersado en dicho artículo. No está simplemente contenido en los poros de un artículo preformado y tratado por calor, como sería el caso si se hubieran se-  
25            guido prácticas de impregnación usuales; tampoco es la estructura final el resultado de una técnica metalúrgica, tal como sinterización, en la que la unión resulta a partir de una combinación de calor y presión más bien que  
del cracking térmico, etc., tal como se ha descrito arriba.

30            Los siguientes ejemplos ilustran más la invención.



### EJEMPLO 1

Cien partes en peso de harina de coque petrolífero calcinado (55% - malla 200) se cargaron a un triturador-mezclador precalentado, y se calentaron a 160°C durante unos 20 minutos. Quince partes en peso de aglomerante de brea se mezclaron con 24 partes en peso de una mezcla consistente en óxido de berilio y brea. La composición resultante de óxido de berilio y brea se machacó hasta un tamaño de aproximadamente malla -4, y se añadió a la harina en el triturador-mezclador, continuándose el mezclado durante 15 minutos a 160°C. La mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente, se machacó y se hizo pasar a través de un micro-pulverizador. El material pulverizado se prensó en frío en un molde de 12,7 cm. de diámetro, a la temperatura ambiente y a 350 kg/cm<sup>2</sup> de presión. La pieza resultante se calentó en una estufa durante 18 horas a 1100°C. Seguidamente, se volvió a cargar el material en el molde que había sido calentado hasta 1120°C, y se prensó en caliente a 105 Kg/cm<sup>2</sup> de presión. A continuación, se sometió la pieza a cocción durante 9 días, hasta una temperatura final de unos 1.000°C, según las prácticas normales o usuales de cocción de electrodos.

### EJEMPLO 2

Se repitió el ejemplo 1, pero la etapa de cocción fue seguida por grafitación durante un período de 48 horas, hasta una temperatura final de unos 2.000°C, según las prácticas normales o usuales de grafitación de electrodos.

### EJEMPLO 3

30      Quinientos gramos (500) de coque petrolífero cru-

286661



do (62%—malla Tyler 200) con un contenido de materia vola  
 til de 14,1% y un 5% en peso de óxido de berilio, fueron  
 triturados y mezclados durante 10 minutos a 100°C; segui-  
 damente, se añadió un 11% en peso de aceite de antraceno,  
 5 y se mezclaron el coque, el aceite y el óxido de berilio  
 durante 15 minutos adicionales a 100°C. La mezcla se en-  
 frió hasta la temperatura ambiente y se trituró para des-  
 hacer los aglomerados. El material se prensó en un molde  
 de 12,7 cms. de diámetro, a una temperatura de 25°C y a  
 10 una presión de 273 Kg/cm<sup>2</sup>. La pieza resultante se sometió  
 a cocción a una velocidad de 10°C por hora, hasta una tem-  
 peratura final de 600°C, seguida por grafitación hasta  
 2.000°C, utilizando una velocidad de 10°C por minuto has-  
 ta los 1.000°C, seguida por una velocidad de 3,5°C. por  
 15 minuto hasta los 2.000°C.

EJEMPLO 4

Sesenta (60) partes en peso de harina de grafito  
 se cargaron en un triturador-mezclador precalentado, y  
 20 se calentaron durante unos 20 minutos a 16°C. Treinta (30)  
 partes en peso de aglomerante de brea se mezclaron con 40  
 partes de polvo de berilio metálico. Esta mezcla se macha-  
 có hasta un tamaño de malla -4, y se añadió a la harina  
 de grafito en el triturador-mezclador, continuándose el  
 25 mezclado durante 15 minutos a unos 160°C. La mezcla se en-  
 frió hasta la temperatura ambiente, se machacó y se hizo  
 pasar a través de un micro-pulverizador. El material pul-  
 verizado se prensó en frío en un molde de 12,7 centímetros  
 de diámetro, a la temperatura ambiente y a una presión de  
 30 350 Kg/cm<sup>2</sup>. La pieza resultante se calentó en un horno du



5 rante 18 horas a 110°C. Seguidamente, se volvió a cargar el material en el molde, el cual había sido calentado hasta 112°C, y se prensó en caliente a 105 Kg/cm<sup>2</sup>. Seguidamente, se sometió la pieza a cocción durante 9 días hasta una temperatura de 1.000°C. aproximadamente, según las prácticas normales o usuales de cocción.

#### EJEMPLO 5

10 Se repitió el ejemplo 4 pero la etapa de cocción fue seguida por grafiticación durante un período de 48 horas hasta una temperatura final de 2.000°C, según las prácticas normales o usuales de grafiticación de electrodos.

15 Los porcentajes de berilio metálico y de carbono total en los productos finales de los ejemplos 4 ó 5, fueron de aproximadamente 33,6% y 66,4%, respectivamente.

#### EJEMPLO 6

20 Sesenta (60) partes en peso de harina de grafito se cargaron en un triturador-mezclador precalentado, y se calentaron a 160°C. durante unos 20 minutos. Treinta (30) partes en peso de aglomerante de brea pulverizado se mezclaron con 40 partes de polvo de carburo de berilio y se añadieron a la harina de grafito en el triturador-mezclador, continuándose el mezclado durante 15 minutos a unos 25 160°C. La mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente, se machacó, y se hizo pasar a través de un micropulverizador. El material pulverizado se prensó en frío en un molde de 12,7 cms. de diámetro, a la temperatura ambiente y 30 a 350 Kg/cm<sup>2</sup> de presión. La pieza resultante se calentó en

**286661**



un horno durante 18 horas a 110°C. Seguidamente, se volvió a cargar el material en el molde, el cual había sido calentado hasta 112°C, y se prensó en caliente a 105 Kg/cm<sup>2</sup>. Seguidamente, se sometió la pieza a cocción durante 9 días hasta una temperatura de 1.000°C. aproximadamente, según las prácticas de cocción normales, o usuales.

EJEMPLO 7

Se repitió el ejemplo 6, pero la etapa de cocción fue seguida por grafitación durante un período de 48 horas hasta una temperatura final de 2.000°C, según las prácticas normales o usuales de grafitación de electrodos.

El porcentaje de berilio metálico y de carbono total en los productos finales de los ejemplos 6 ó 7 fue aproximadamente de 20,2% y de 79,8%, respectivamente.

En la etapa de mezclado todos los materiales deben estar exentos de cualquier impureza perjudicial para el proceso del reactor nuclear.

Utilizando los procedimientos expuestos arriba en líneas generales es posible producir económica y eficazmente una distribución altamente uniforme del berilio por todas las estructuras finales de carbón o grafito, cuyas estructuras son adecuadas para utilizarlas como reflectores de neutrones en reactores atómicos.

Estos nuevos procedimientos permiten también la producción de artículos de carbón o grafito que contienen berilio, de diversos grados de dureza, que dependen de varios factores, tales como la forma especificada, las presiones de formación empleadas, etc. También es comprobada

286661



ble la relación de carbón o grafito a berilio, así como la densidad aparente del carbón o del grafito.

El procedimiento es adaptable a las operaciones continuas o discontinuas de mezclado, cocción y grafitación.

5

#### N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un dispositivo reflector de neutrones adecuado para su empleo en pilas atómicas, que comprende un cuerpo formado o moldeado, predominantemente de carbono en el cual hay una proporción secundaria y al menos unas pocas décimas de tanto por ciento de berilio uniformemente disperso en la matriz carbonosa, estando dicho berilio ligado en el cuerpo carbonoso por una retícula de carbono formado por la descomposición térmica de un aglomerante carbonoso.

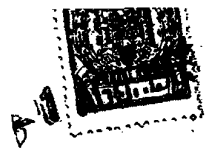
20

25

2.- Un dispositivo reflector de neutrones adecuado para su empleo en pilas atómicas, que comprende un cuerpo formado o moldeado, predominantemente de carbono en el cual hay una proporción secundaria y al menos unas pocas décimas de tanto por ciento de berilio uniformemente disperso en la matriz carbonosa, habiéndose dicho berilio incorporado a las materias primas a partir de las cuales se hace el

30

286661



cuerpo de carbono formado, antes de esta formación, y hallándose dicho berilio enlazado o ligado en el cuerpo de carbono por una unión carbonosa que se desarrolla mediante una operación de cocción realizada en el cuerpo después de formado éste.

5

3.- Un dispositivo reflector de neutrones adecuado para su empleo en pilas atómicas, que comprende un cuerpo formado o moldeado, predominantemente grafitico, en el cual hay una proporción secundaria y al menos unas pocas décimas de tanto por ciento de berilio uniformemente disperso en la matriz de grafito, estando dicho berilio ligado en el cuerpo grafitico por una retícula de carbono obtenido por descomposición térmica de un aglomerante carbonoso.

10

4.- Un dispositivo reflector de neutrones adecuado para su empleo en pilas atómicas, que comprende un cuerpo formado o moldeado, predominantemente grafitico, en el cual hay una proporción secundaria y al menos unas pocas décimas de tanto por ciento de berilio, en forma de carburo de berilio uniformemente disperso en la matriz de grafito, habiendo sido incorporado dicho berilio a las materias primas con las cuales se hizo el cuerpo de grafito formado, antes de la formación de éste, y hallándose dicho berilio ligado en el cuerpo grafitico por una unión carbonosa que se desarrolla mediante operaciones de cocción y grafitación realizadas en el cuerpo, después de formado éste.

15

20

25

5.- Un dispositivo reflector de neutrones adecuado para su empleo en pilas atómicas.

30

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

**286661**



cede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

12 AGO. 1933

~~Ministerio de Estado~~  
*[Handwritten signature]*

286661