

307696

PATENTE DE INVENCION 30 D



Your Ref: Pats 24/6272/22.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento de obtención de esferoides  
de carburo de uranio".

=====

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

=====

Este invento se refiere a elementos combus-  
tibles para reactores nucleares y, especialmente  
a elementos combustibles para reactores nucleares  
del tipo constituido por cuerpos moldeados de mate-  
rial refractario, cada uno de los cuales tiene dis-  
5.

3,676,96



persados en el mismo un gran número de esferoides de carburo de uranio revestidos con una envoltura de retención de los productos de fisión, tal como carburo de silicio o carbono pirolíticamente depositado.

5. Cuando los esferoides de monocarburo de uranio de densidad superior al 50% de la teórica se revisten con carburo de silicio o carbono pirolíticamente depositado, es ventajoso mantener el espesor del revestimiento lo mas delgado posible, teniendo en cuenta que
10. ha de reunir las condiciones necesarias contra el desprendimiento de productos de fisión, de tal modo que la relación combustible/volumen de aglomerante, puede mantenerse suficientemente elevada para evitar la necesidad del indebido enriquecimiento del uranio. A causa
15. de la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica del carburo de uranio y del carburo de silicio, o del carbono pirolítico, a las temperaturas de funcionamiento del reactor (el del carburo de uranio es mucho mayor), resulta normalmente preciso, para conseguir un revestimiento de las condiciones necesarias
20. (dado que el desprendimiento de productos de fisión del monocarburo de uranio será considerable), proporcionar capas de un espesor tal que dicha relación de volumen sea tan baja que requiera un grado de enriquecimiento
25. que pueda ser inaceptable en el terreno económico.

- Constituye un objeto de este invento, el proporcionar un método para obtener esferoides revestidos, de carburo de uranio, en el que el espesor del revestimiento pueda mantenerse en un mínimo, conservando
30. sin embargo la integridad suficiente para el funciona-



miento satisfactorio en un reactor nuclear, cuando los esferoides revestidos se dispersan en cuerpos moldeados, empleados como material combustible en elementos combustibles.

5. De acuerdo con este invento, un procedimiento para obtener esferoides de carburo de uranio, de elevada integridad, provistos de un revestimiento exterior de material refractario para la retención de los productos de fisión, comprende las etapas de aplicar
10. una capa inicial delgada de carbón pirolítico a los esferoides de monocarburo de uranio, a una temperatura de depósito del orden de 1200 a 1400°C, tal que no se realice la reacción entre la capa aplicada de carbón pirolítico y los esferoides de monocarburo de
15. uranio, seguida por la aplicación de una cubierta exterior de material refractario de retención del producto de fisión, sobre los esferoides de monocarburo de uranio revestidos de carbón pirolítico, a una temperatura superior a 1500°C, tal que se desarrolle la
20. reacción entre el revestimiento de carbono pirolítico inicial y los esferoides de monocarburo de uranio, por cuyo medio se forme dicarburo de uranio en los esferoides de monocarburo de uranio y, debido a la reacción de los revestimientos primitivos de carbono pirolítico con los esferoides de monocarburo de uranio, se ob
25. tenga un vaciado en forma de separación entre los esferoides y el revestimiento exterior de material refractario de retención del producto de fisión.

30. En un método especial de acuerdo con este invento, el revestimiento inicial de carbono pirolítico

3,07696



- se aplica a los esferoides de monocarburo de uranio, a una temperatura de depósito del orden de 1200°C a 1400°C, y la capa exterior de material refractario de retención del producto de fisión, en forma de una capa de carbono pirolítico, se aplica a una temperatura de depósito mas elevada, del orden de 1500 a 1800°C.
- 5.

- En el caso anterior, se ha comprobado que las capas de carbono pirolítico de 15-150 micrones de espesor, sobre esferoides de un diámetro primitivo de 400-500 micrones por ejemplo, tiene un elevada integridad, a condición de que se produzca el vaciado para aplicar el método.
- 10.

- En otro método, de acuerdo con este invento, el revestimiento inicial de carbono pirolítico, se aplica a los esferoides de monocarburo de uranio, a una temperatura del orden de 1200 a 1400°C; luego se aplica una capa intermedia de carburo de silicio, a una temperatura análoga a la de aplicación de la capa inicial de carbono pirolítico y, finalmente, se aplica un revestimiento de carburo de silicio a una temperatura mas elevada, del orden de 1500 a 1600°C.
- 15.
- 20.

- En el último caso, se comprueba que los revestimientos de carburo de silicio de 30 a 100 micrones de espesor, sobre esferoides de un diámetro primitivo de 400 a 500 micrones por ejemplo, poseen una elevada integridad y que se produce el vaciado al aplicar este método. En la actualidad se cree que 1600°C para la temperatura final de revestimiento, constituye un límite superior adecuado, ya que si se emplean temperaturas superiores, parece que proporcionan una capa
- 25.
- 30.



- porosa de carburo de silicio. Sin embargo una vez aplicado el revestimiento, las temperaturas del orden de  $1750^{\circ}\text{C}$  (que pueda ser preciso emplear para una fase ulterior, relacionada con la densificación del cuerpo moldeado en el que se dispersan los gránulos revestidos, en un proceso total) se ha comprobado que no afectan apreciablemente la integridad del revestimiento habiéndose observado proporciones de fallo inferiores a  $1/10^4$ .
- 5.
10. Un método de acuerdo con este invento aplicado a la producción de esferoides de carburo de uranio con un revestimiento de carbono pirolíticamente depositado, se describe a continuación por vía de ejemplo.
15. Los esferoides de monocarburo de uranio se preparan por el método descrito en la Solicitud de Patente Británica nº 9538/63 de los mismos solicitantes, análoga a la Solicitud de Patente Británica nº 12,368/63 que se segregó de la solicitud de Patente Británica nº 14475/62. El método descrito, comprende las
20. etapas de formación de esferoides de una mezcla de dióxido de uranio, carbón y aglomerante y una reacción para sinterizar los esferoides así formados con objeto de obtener esferoides de carburo de uranio. En este caso, las cantidades de dióxido de uranio y de carbono utilizadas con tales que se produzcan esferoides
25. de monocarburo de uranio.
30. Los esferoides así producidos, se gradúan por tamizado para separar los de un tamaño comprendido, por ejemplo, entre 400 y 500 micrones de diámetro.
- El revestimiento de los esferoides de monocloruro de



- uranio con carbono pirolítico, se lleva a cabo a continuación en un reactor de capa fluidizada tal como el descrito en la Solicitud de Patente Británica pendiente nº 9,538/63, análoga a la divisionaria nº 12368
5. /63. Una capa de los esferoides se mantiene en condición fluidizada en el reactor, utilizando argón de pureza elevada, como gas fluidificador. Para el depósito de las capas de carbón pirolítico, se utiliza un hidrocarburo gaseoso tal como el metano. El metano se
10. mezcla con la corriente de argon gas de fluidización.
- Sobre los esferoides de monocarburo de uranio, se deposita una capa inicial de carbono pirolítico, a una temperatura de depósito del orden de 1200 a 1400
15. °C. El revestimiento inicial de carbono pirolítico es delgado, por ejemplo de 5 a 20 micrones de espesor. Como revestimiento exterior de carbono pirolítico de 50 a 150 micrones de espesor, se deposita a continuación sobre los esferoides a una temperatura de depósito del orden de 1500 a 1800°C.
20. Se sobreentiende que al revestir los esferoides de monocarburo de uranio con la capa exterior de carbono pirolítico, a las temperaturas mas altas de depósito, el revestimiento primitivo de carbón pirolítico, reaccionará con el monocarburo de uranio de los esfe-
25. roides para formar un carburo superior, generalmente el dicarburo. La reacción del carbón pirolítico inicial del revestimiento con los esferoides de monocarburo de uranio durante el depósito del revestimiento exterior de carbón pirolítico, da por resultado la
30. formación de una separación entre los esferoides de



- monocarburo de uranio y el revestimiento exterior de carbón pirolítico. En el caso de esferoides de monocarburo de uranio de 400 a 500 micrones de diámetro, con un revestimiento inicial de carbón pirolítico de 5 a 20 micrones de espesor y una capa exterior de carbón pirolítico de 50 a 150 micrones de espesor, se produce una separación de, aproximadamente, 15 micrones de espesor. La formación de esta separación relativamente grande, es también atribuible a la contracción de sinterización y a la reducción de porosidad que se presenta en la formación del dicarburo de uranio de densidad inferior a partir del monocarburo de uranio, por reacción con la capa inicial de carbón pirolítico.
- 5.
- 10.
15. Los detalles experimentales de las condiciones de revestimiento para las técnicas de las capas primitiva y exterior, antes descritas, figuran en las Tablas siguientes:
20. Diámetro de los esferoides, 422-500 micrones.  
Densidad 80-90% de la teórica.

307696

- 8 -



Ca so.	Circu- lación de argón/ litros/ minuto	Circula- ción de CH <sub>4</sub> / litros/ minuto.	Capa ini- cial		Capa ex- terior		Condición de los esferoides des- pués del reves- timiento.
			Tem- pera- tura °C	Tiem- po, ho- ras	Tem- pera- tura °C	Tiem- po, ho- ras	
(1)	4.7	0.32	1200	9	-	-	Los 10 micrones exteriores de es- feroides, se con- virtieron en UC <sub>2</sub>
(2)	4.7	0.32	1300	4	-	-	Muy poco UC <sub>2</sub>
(3)	5.4	0.32	1300	3	1500	4,75	Agujas de UC <sub>2</sub> /UC, U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> UC en el centro del esfe- roide.
(4)	5.4	0.32	1300	2	1500	9.25	Completamente UC <sub>2</sub> con algo de agujas de UC.
(5)	4.7	0.65	1400	1	1650	2.8	" " "
(6)	4.7	0.65	1400	1	1750	2.0	" " "
(7)	4.7	0.65	1400	1	1750	1.5	" " "

Los casos (1) y (2) de la Tabla anterior co-  
rresponden a la aplicación de la capa inicial de carbón  
pirolítico a una temperatura de depósito de entre 1200  
°C y 400°C, y antes de la aplicación de la capa exte-  
rior de carbón pirolítico. Puede verse que se presenta  
5. una reacción muy pequeña para la formación de dicarbu-  
no de uranio, durante la aplicación del revestimiento



inicial.

5. En los casos (3) a (6), después de la aplicación del revestimiento inicial de carbón pirolítico a una temperatura de depósito comprendida entre 1200 °C y 1400°C, se aplicó la capa exterior de carbón pirolítico, a una temperatura del orden de 1500 a 1800 °C. En estos casos, la reacción de la capa de carbón pirolítico, con los esferoides de monocarburo de uranio para formar dicarburo de uranio, dió por resultado la producción de una separación de, aproximadamente, 15 micrones, entre los esferoides y la capa exterior de carbón pirolítico.

10. Se comprenderá que la temperatura de depósito de la capa exterior de carbón pirolítico, el tiempo de depósito cualquier periodo de "impregnación" (o sea mientras los esferoides se mantienen fluidizados a una temperatura sin introducir en el lecho de fluidización ningún gas de revestimiento) y el diámetro y la densidad de los esferoides primitivos de monocarburo de uranio, constituyen parámetros cuya variación afectará al grado de reacción del revestimiento inicial de carbón pirolítico con los esferoides de monocarburo de uranio.

15. En general puede aceptarse que de acuerdo con la temperatura de depósito del revestimiento exterior del carbón pirolítico, se requiere un tiempo mínimo para conseguir una reacción suficiente para producir la separación entre el revestimiento pirolítico exterior y los esferoides. Puede conseguirse esto, eligiendo condiciones de trabajo (o sea tamaño de la

20.

25.

30.



- capa o lecho, ritmo de suministro de metano a la capa) tales que se requiera un tiempo superior al mínimo para revestir los esferoides con una capa exterior de espesor requerido. Como variante, si
5. las condiciones de revestimiento empleados son tales que el espesor requerido de la capa de carbón pirolítico exterior se consigue antes del tiempo mínimo preciso para la reacción los esferoides se mantienen "impregnándose" a temperatura durante
10. el resto del tiempo requerido para la reacción, sin introducir nuevo gas de revestimiento en el lecho fluidizado.

- Los esferoides de carburo de uranio pirolíticamente revestidos, obtenidos por el método a que
15. este invento se refiere, se comprueba que tienen fallos fraccionales en ácido nítrico al arrastrar menos de 1 en  $10^5$  partículas. La baja fracción de fallos en el arrastre o extracción con ácido, está relacionado con la reacción del monocarburo de uranio primitivo de los esferoides con la capa inicial
20. de carbón pirolítico para formar dicarburo de uranio, y la formación consiguiente de la separación entre los esferoides y la capa exterior de carbón pirolítico. Por ejemplo, en la Tabla anterior puede verse
25. que los tiempos mínimos a  $1500^{\circ}\text{C}$ ,  $1650^{\circ}\text{C}$  y  $1750^{\circ}\text{C}$ , son 4,75, 3 y 1,5 horas respectivamente. La presencia de la separación entre los esferoides y la capa exterior de carbón pirolítico permite el enfriamiento de la temperatura de revestimiento sin inducir
30. grietas radiales en el revestimiento a causa de la





- revestidos de los esferoides y finalmente se presenta la desfluidización completa de la capa de esferoide en el lecho fluidizado. El depósito a la temperatura de partida de unos 1700°C, hace también que la
5. capa fluidizada de esferoides se desfluidice cuando los esferoides de carburo tienden a sinterizarse entre si. Estos efectos se evitan mediante el empleo del método de este invento. Después de la aplicación de la capa inicial delgada de carbón pirolítico, de
10. 1200 a 1400°C, se consigue el depósito uniforme de la capa pirolítica exterior de carbón pirolítico, a temperaturas de hasta 1800°C.

- El procedimiento de este invento es también aplicable a la producción de esferoides de carburo
15. de uranio revestidos con una capa densa de carburo de silicio. Los esferoides de monocarburo de uranio producidos por el método descrito en la Solicitud de Patente Británica nº 9,538/63, pendiente de resolución y en su análoga 12,368/63, se revisten en un
20. lecho fluidizado con una capa inicial de carbón pirolítico de 5 a 20 micrones de espesor. El depósito del revestimiento de carbón pirolítico inicial, se lleva a cabo a una temperatura de depósito del orden de 1200 a 1400°C, de tal modo que, como se indica en
25. los casos (1) y (2) de la Tabla anterior no se realice reacción alguna entre la capa de carbón pirolítico inicial y los esferoides de monocarburo de uranio. Luego se aplica a los esferoides un delgado revestimiento de carburo de silicio a la misma temperatura
30. de depósito a que se aplicó el revestimiento inicial



se aplica por la pirólisis de metiltriclorosilano en presencia de hidrógeno en una capa fluidizada de los esferoides de monocarburo de uranio revestido de carbón, las capas inicial y final de carburo de silicio pueden aplicarse en una operación que implica la elevación de la temperatura del lecho desde la inicial por ejemplo 1200-1300°C a, por ejemplo, 1550°C en un momento dado durante el proceso de revestimiento.

5. El método a que este invento se refiere, aplicado a la producción de partículas de carburo de uranio revestidas con carburo de silicio, es adicionalmente ventajoso ya que la aplicación de la capa delgada de carbón pirolítico sirve para proteger el núcleo de monocarburo de uranio contra la reacción con el ácido clorhídrico producido al depositar carburo de silicio por pirólisis del metiltriclorosilano.

10. Otra ventaja adicional del método en general, consiste en el hecho de que la producción de esferoides de dicarburo de uranio revestido, de densidad superior al 80% de la teórica, queda impedida. Se ha comprobado que aunque pueden obtenerse esferoides de monocarburo de uranio de 85 a 90% de la densidad teórica, por el método descrito en la Solicitud de Patente pendiente nº 9,538/63, y en su análoga nº 12,368/63, los esferoides de dicarburo de uranio cuando se obtienen por el mismo método solo pueden conseguirse con densidades del 50 al 70% de la teórica. El método de este invento empezando con los esferoides de monocarburo de uranio de 85 a 90% de la densidad teórica, da por resultado la producción final de un esferoide de

15.  
20.  
25.  
30.



dicarburo de uranio revestido con una densidad correspondiente al 85-90% de la teórica y superior.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del
5. 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
10. refiere a unas Solicitudes de Patentes presentadas en Inglaterra con fechas 31 de diciembre 1963, nº 51258/63, y 19 de marzo 1964, nº 11780/64; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se
15. solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ESFEROIDES DE CARBURO DE URANIO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º.- "Procedimiento de obtención de esferoides
20. de carburo de uranio", con un revestimiento exterior de material refractario de retención de los productos de fisión, caracterizado por comprender las etapas de aplicar una capa inicial delgada de carbón pirolítico a los esferoides de monocarburo de uranio, a una temperatura de depósito del orden de 1200°C a 1400°C tal
25. que la reacción entre el revestimiento aplicado y el carbón pirolítico y los esferoides de monocarburo de uranio no se realice, seguida por la aplicación de una capa exterior de material refractario de retención
30. del producto de fisión, sobre los esferoides de mono-

- 307696

30 DIC



5. carburo de uranio revestidos de carbón pirolítico, a una temperatura superior a 1500°C, de tal modo que se realice la reacción entre los revestimientos iniciales de carbón pirolítico y los esferoides de monocarburo de uranio y, a causa de la reacción de los revestimientos iniciales de carbón pirolítico con los esferoides de monocarburo de uranio, se produce un vaciado en forma de separación entre los esferoides y la capa exterior de material refractario de retención del producto de fisión.

10.

2ª.- Procedimiento de obtención de esferoides de elevadas cualidades de carburo de uranio, con un revestimiento exterior de material refractario de retención de los productos de fisión, según reivindicación 1, en el que el revestimiento inicial de carbón pirolítico se aplica al esferoide de monocarburo de uranio a una temperatura del orden de 1200 a 1400°C, y se aplica un revestimiento exterior de material de retención del producto de fisión, en forma de una capa de carbón pirolítico, a una temperatura de depósito mas elevada, del orden de 1500 a 1800°C.

15.

20.

3ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento inicial de carbón pirolítico se aplica a los esferoides de monocarburo de uranio a una temperatura de depósito del orden de 1200 a 1400°C; luego se aplica un revestimiento intermedio de carburo de silicio a una temperatura de depósito análoga a la en que se aplicó el revestimiento inicial de carbón pirolítico, y finalmente se aplica una capa exterior de carburo de silicio, a una tempera-

25.

30.

307696



tura de depósito de orden superior a 1500-1600°C.

4a.-"Procedimiento de obtención de esferoides de carburo de uranio" tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,

5.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY

J. GOMEZ ACEBO Y MODER

30 DIC. 1954

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name and extending upwards into the text area.